



Bryan Bliewert

Studien zur wasserstoffgetriebenen Segregation im FeW-System

IPP 2023-04
Juni 2023

Abschlussarbeit im Studiengang Physik B. Sc.
Studien zur wasserstoffgetriebenen Segregation im
FeW-System

Bryan Bliewert

05.10.2020



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN



Max-Planck-Institut
für Plasmaphysik

Themensteller & Erstgutachter: Prof. Rudolf Neu
Zweitgutachter: Prof. Ulrich Stroth
Supervisor: Dr. Martin Balden

Studien zur wasserstoffgetriebenen Segregation im FeW-System

Zusammenfassung

Experimente mit Beschuss von niederenergetischen (ca. 40 eV) Deuterium-Ionen an dem „Reduced-Activation Ferritic Martensitic“ (RAFM) Stahl EUROFER97 zeigen eine temperaturabhängige Morphologiebildung (Art und laterale Ausdehnung der gebildeten Strukturen sind temperaturabhängig) und eine bisher ungeklärte Anreicherung von Wolfram (W) an den neuen Oberflächenstrukturen. Analog können Versuche an Schichten des zweikomponentigen Modellsystems Eisen-Wolfram (Fe-W) durchgeführt werden. Durch anschließende Messungen mit Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie lassen sich die infrage kommenden Mechanismen zur W-Anreicherung separieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zuerst die produzierten Schichten charakterisiert und danach der Einfluss von Heizen bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten sowie Ionenbeschuss mit Deuterium bei verschiedenen Flüssen diskutiert werden. Hierbei soll der Beitrag unterschiedlicher Anreicherungsmechanismen und die Frage diskutiert werden, inwiefern zu einer Erklärung der W-Anreicherung ein Effekt der wasserstoffgetriebenen Segregation notwendig ist. Abschließend werden weitere Experimente zur Klärung der Fragestellung präsentiert.

Abstract

Experiments with bombardment of low-energy (approx. 40 eV) deuterium ions on the reduced-activation ferritic martensitic (RAFM) steel EUROFER97 show a temperature-dependent morphology formation (type and lateral extension of the formed structures are temperature-dependent) and a so far unexplained enrichment of tungsten (W) at the new surface structures. Analogous experiments can be performed on layers of the two-component model system iron-tungsten (Fe-W). Subsequent measurements with Rutherford backscattering spectrometry (RBS) allow separating the possible mechanisms for W enrichment. In this work, first the produced layers will be characterized and then the influence of heating at different temperatures and times as well as ion bombardment with deuterium at different fluxes will be discussed. The contribution of different enrichment mechanisms and the question whether an effect of hydrogen enhanced segregation is necessary to explain W-enrichment will be discussed. Finally, further experiments will be presented to clarify the question.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Elementare Prozesse beim Teilchenbeschuss von Festkörpern	2
2.1.1	Wechselwirkungspotenziale und Streuquerschnitte	2
2.1.2	Stoppen von Ionen und Atomen in Materie	4
2.1.3	Verschiebungen und Verschiebungskaskaden	5
2.1.4	Entstehung von Punktdefekten	7
2.1.5	Diffusion und Reaktionen von Punktdefekten in Festkörpern	9
2.2	Kathodenzerstäubung (<i>Sputtern</i>)	10
2.3	Kurzreichweitige Transportmechanismen	11
2.3.1	Präferentielles Zerstäuben	11
2.3.2	Gibbssche Adsorption	12
2.4	Langreichweitige Anreicherungsmechanismen	12
2.4.1	Bestrahlungsgetriebene Diffusion (<i>RED</i>)	13
2.4.2	Bestrahlungsinduzierte Segregation (<i>RIS</i>)	13
2.5	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (<i>RBS</i>)	14
2.5.1	Funktionsweise	14
2.5.2	Messung & Detektorkalibrierung	16
2.5.3	Auswertung	17
2.5.4	Vergleich von Spektren	17
2.6	Rastelektronenmikroskopie (<i>SEM</i>) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>EDX</i>)	18
2.7	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (<i>CLSM</i>)	19
2.8	Die Hochstromquelle <i>SIESTA</i>	20
3	Das Modellsystem FeW	20
3.1	Phasen des FeW-Systems	20
3.2	Herstellung von Schichten durch Magnetronsputterdeposition	21
3.3	Charakterisierung der Schichten	25
3.3.1	Bestimmung der Schichtdickenvariation	28
3.3.2	Bestimmung des Konzentrationsprofils	30
4	Qualitative Abschätzung der Anreicherungsmechanismen	33
4.1	Effekte durch Heizen	33
4.2	Effekte durch Deuterium-Beschuss	37
4.3	Zukünftige Analysemöglichkeiten	44
4.3.1	Deuteriumbeschuss bei reduzierter Energie	45
4.3.2	Exponierung mit atomarem Wasserstoff	45
4.3.3	Heizen in Wasserstoffatmosphäre	45
5	Zusammenfassung	46
A	Anhang	47
A.1	Chemische Zusammensetzung von EUROFER97	47
A.2	Ausgewählte <i>RBS</i> -Spektren	47
A.3	Workflow-Automatisierung mit OLE-Objekten, SQL und JavaScript	49
A.4	Beam-Wobbling bei der <i>SIESTA</i>	51
A.5	Weitere <i>SEM</i> - und <i>EDX</i> -Messung am Querschnitt einer <i>normalFlux</i> -Probe	51
A.6	Literatur	52

1 Einleitung

Bei Fusionskraftwerken wie dem im Bau befindlichen ITER stellen Leistungsdichten von mehreren MW m^{-2} aufgeteilt auf ein breites Spektrum an Teilchenenergien (eV bis mehrere hundert keV) - und Spezies (geladene und neutrale Teilchen, Helium, Deuterium, Neutronen etc.) hohe Anforderungen an die Materialien der ersten Wand. Diese dient dem Schutz etwa der Magneten sowie der Aufnahme von Wärme zum Abtransport ans Kühlsystem.

In bereits existierenden Testanlagen wie etwa dem in Garching bei München befindlichen ASDEX Upgrade oder dem Joint European Torus in Culham (UK) wurde bereits eine Reihe an Materialien wie Wolfram sowie Graphit und Beryllium auf ihre Eignung als plasmabelastetes (genauer *plasma facing material*) Material getestet [1]. Für den Betrieb unter Fusionsbedingungen müssen die Materialien auf mechanische Beanspruchbarkeit, Sprödhheit und Aktivierung durch Bestrahlung geprüft sein. Ferner wird an Stellen maximaler Bestrahlung auf sogenannte Opferelemente gesetzt, da noch keine sinnvoll einsetzbaren Materialien verfügbar sind, die den Flüssen dauerhaft standhalten würden [2].

Als aussichtsreiche Materialien der ersten Wand (*first wall*) gelten die sogenannten "Reduced activation ferritic martensitic" (RAFM, zu deutsch: niedrigaktivierbare ferritische/martensitische) Stähle [3]. Bei solchen Legierungen gelten vergleichsweise sehr niedrige Höchstwerte für den Anteil aktivierbarer Materialien wie Molybdän, um Betrieb und Rückbau der Wandelemente möglichst nicht unnötig zu verteuern. Beispiele für RAFM-Stähle sind etwa die europäische Entwicklung EUROFER97, F82H aus Japan und CLAM aus China [4]. Zu den bei EUROFER97 ungewollten Elementen gelten neben Molybdän Niob, Nickel, Kupfer, Aluminium, Titan, Silizium und Cobalt (zur Zusammensetzung, siehe Abbildung (43)) [5].

Um die Lebensdauer solcher Elemente der ersten Wand abschätzen zu können, ist ein Exponieren gegenüber hochenergetischen Teilchen sinnvoll. Bisherige Experimente an EUROFER97 deuten dabei auf temperaturabhängige Morphologieänderungen an der Oberfläche hin [6]. Diese Prozesse gehen mit einer Anreicherung von Wolfram an der Oberfläche einher [7] [8]. Eine Selbstanreicherung von Wolfram auf Oberflächen von RAFM-Stählen unter Bestrahlung ist insofern relevant, als dies die Resistenz der Komponenten gegenüber Bestrahlung erhöhen könnte (vorausgesetzt, sonstige Eigenschaften des Stahls werden nicht in Mitleidenschaft gezogen) [9].

Für die beschriebene Selbstanreicherung kommt eine Reihe von Mechanismen infrage. Diese werden eingangs vorgestellt und können durch verschiedene Experimente unterschieden werden. Zur Vereinfachung der Auswertung und unter Vernachlässigung möglicher Einflüsse der restlichen Legierungselemente werden Eisen-Wolfram-(FeW)-Schichten statt EUROFER97-Proben verwendet. Diese werden durch Magnetronputtern hergestellt und im ersten Teil der Arbeit mittels *RBS* charakterisiert. Zur Analyse der Morphologie wird zudem auf optische Mikroskopie sowie Elektronenmikroskopie zurückgegriffen.

Im zweiten Teil werden die hergestellten Proben verschiedenen Bedingungen wie etwa Heizen bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten (800 K@2 h bis 1200 K@60 h) sowie Deuteriumbeschuss bei unterschiedlichen Flüssen ausgesetzt. Mittels *RBS* können Rückschlüsse auf die Änderungen der Konzentrationsprofile gezogen werden, wie etwa Wolfram-Anreicherungen auf der Oberfläche oder Änderungen der Schichtdicke und -rauigkeit. Auch hier wird die Morphologie mittels Mikroskopieverfahren untersucht.

Bei der Diskussion der Ergebnisse soll einerseits auf die Bedeutung der Herstellung möglichst homogener FeW-Beschichtungen und andererseits auf die möglichen Anreicherungsmechanismen des Wolfram auf der Oberfläche eingegangen werden. Hierbei sollen Segregations- und Diffusionsprozesse sowie Kathodenzerstäubung diskutiert werden. Abschließend werden weitere Experimente vorgeschlagen, die einen Beitrag zur Klärung der Frage liefern sollen, in welcher Weise die Präsenz des Wasserstoff die oberflächennahe Wolframanreicherung beeinflusst oder hervorruft.

2 Grundlagen

Zuerst werden Grundlagen zum Beschuss von Ionen an Festkörpergittern eingeführt. Hierzu muss zunächst geklärt werden, wie der Energieübertrag elementar stattfindet. Dafür werden die relevanten inelastischen und elastischen Streuprozesse sowie der Einfluss der entstehenden Teilchenkaskaden auf das Gitter und seine Eigenschaften beschrieben.

Als nächstes wird die Bedeutung der entstehenden Gitterdefekte für die Zusammensetzung des untersuchten FeW-Systems behandelt. Dies ist insbesondere bei Bestrahlung relevant, da hier Ströme aus Punktdefekten die Zusammensetzung über breite Längenskalen hinweg stark modifizieren können. Mechanismen, die entweder hierdurch oder durch weitere Prozesse beim Teilchenbeschuss zu einer Anreicherung führen können, werden anschließend eingeführt.

Weiterhin werden die experimentellen Werkzeuge samt Limitationen vorgestellt. Hierzu gehören Ionenstrahlanalyse (*Ion-Beam-Analysis, IBA*) sowie optische- und elektronenmikroskopische Verfahren zum Einsatz.

2.1 Elementare Prozesse beim Teilchenbeschuss von Festkörpern

Wird ein kristalliner Festkörper mit Ionen beschossen, so geben die Projektile ihre Energie im Wesentlichen durch elastische Stöße an Atomkerne des Targets sowie durch inelastische Stöße an Hüllenelektronen ab (hierdurch Anregung oder Ionisation, siehe 2.5.1).

Der Prozess des Energieübertrags eines Projektils auf Teilchen eines Festkörpers wird *radiation damage event (RDE)* genannt und in diesem Unterkapitel behandelt. Das getroffene Atom wird als *Primary Knock-On Atom (PKA)* bezeichnet und kann je nach Energieübertrag aus seiner Gitterposition springen. Ist seine verbleibende Energie hoch genug, können weitere Atome aus ihrer Gitterposition entfernt werden, sodass eine Teilchenkaskade (*damage cascade*) entsteht. Der Ablauf einer solchen Kaskade ist von elementarer Bedeutung für die Analyse von Materie unter Strahlungseinfluss und wird im Folgenden behandelt.

2.1.1 Wechselwirkungspotenziale und Streuquerschnitte

Die dem Energieübertrag zugrundeliegenden Wechselwirkungen lassen sich je nach Masse und Ladungsverteilung der Teilchen sowie je nach ihrer Energie mit unterschiedlichen Potenzialen beschreiben. Beispielsweise lassen sich Kollisionen zwischen Neutronen und Kernen aufgrund der wegfallenden Coulomb-Interaktion mit einem Modell harter Kugeln beschreiben (1).

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \geq r_0 \\ \infty & r < r_0 \end{cases} \quad (1)$$

Für den Fall elastischer Streuung von Neutronen als Projektil erhält man unter Verwendung der Erhaltungssätze für Impuls sowie kinetische Energie für die Energie T des PKA

$$\gamma = \frac{4mM}{(M+m)^2} \quad (2)$$

$$T = \frac{\gamma}{2} E_i (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

Dabei sind θ der Streuwinkel, E_i die kinetische Energie des Projektils und m sowie M die Massen von Projektil respektive Target. Dargestellt ist dieser Fall der elastischen Streuung in Abbildung (1).

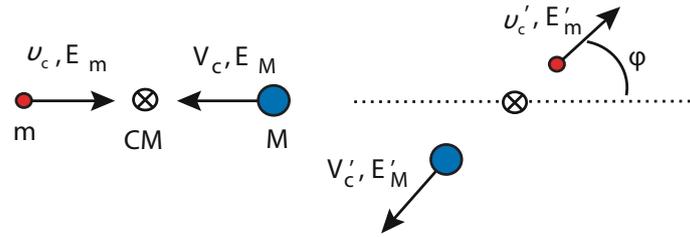


Abbildung 1: Geometrie bei elastischer Zwei-Teilchen-Streuung im CM -System [10]

Würde man hier inelastische Streuung betrachten, so wäre die Gesamtenergie, nicht aber die kinetische Energie erhalten; die Energiedifferenz kann etwa zu Kernanregungen (z.B. $(n, 2n)$, (n, γ)) geführt haben.

Betrachtet man nun allgemeiner Stöße von Ionen an Atomen, so wird deutlich, dass eine exakte Beschreibung der Potentiale nicht möglich ist [11]. Insbesondere muss hier der Einfluss der Elektronenwolken berücksichtigt werden. Zwischen den Gitteratomen im kristallinen Festkörper führt dies etwa zu dem in Abbildung (2) dargestellten Potentialverlauf.

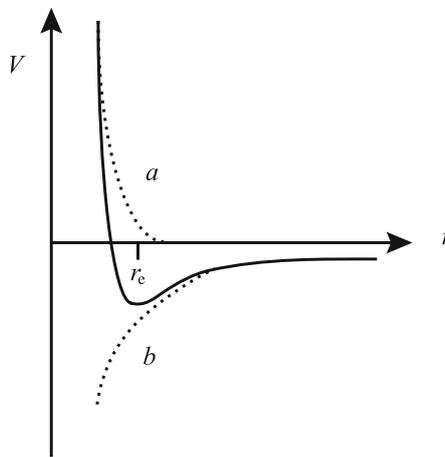


Abbildung 2: Abstandsabhängiger Potentialverlauf $V(r)$ zwischen Gitteratomen mit den Extremen a und b sowie Gleichgewichtsabstand r_e [12]

In Abbildung (2) sind der Übergang zwischen den Extremen a und b sowie das Minimum des Potentials am Gleichgewichtsabstand r_e erkennbar. Dieses gibt den Abstand nächster Nachbarn im Gitter an.

Der erste Beitrag a ist dabei dem Pauli-Prinzip geschuldet, also der Tatsache, dass sich zwei Fermionen nicht im selben Quantenzustand befinden dürfen. Für größeren Überlapp zweier Elektronenwellenfunktionen ($a_0 < r < r_e$, mit a_0 dem Bohrschen Radius) weichen die Elektronen daher auf höhere Zustände aus. Dieser Bereich wird mit dem Born-Mayer-Potenzial beschrieben (4)

$$V(r) = A \exp(-r/B) \quad (4)$$

wobei die A und B aus den Elastizitäts- und Kompressibilitätsmodulen ermittelt werden. Der attraktive Anteil b für $r > r_e$ resultiert aus der Coulomb-Wechselwirkung (5)

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (5)$$

zwischen zwei Ladungen $Z_1 e$ und $Z_2 e$ bei einem Abstand r und mit der Elementarladung e . Für größere Abstände muss die Abschirmung der Kernladungen durch die inneren Hüllenelektronen berücksichtigt werden. Dies führt zum geschirmten Coulomb-Potenzial (6)

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp(-r/a) \quad (6)$$

mit dem Abschirmradius a . Je nach Energiebereich und verwendeten Teilchen können andere Wechselwirkungspotenziale zutreffender sein, etwa die nach Brinkmann, Firsov oder Thomas, Fermi und Dirac [11].

Durch Kenntniss des zugrundeliegenden Potenzial lässt sich unter Verwendung von Energie- und Impulserhaltungssätzen der doppelt-differentielle Streuquerschnitt $\sigma(E_i, T)$ für Projektile der Energie E_i und PKAs der Energie T nach Gleichungen (3) sowie (7) bis (8) bestimmen. Zur ausführlichen Herleitung sei auf [11] verwiesen.

$$\phi = \pi - 2 \int_0^{1/\rho} \left[\frac{1}{b^2} \left(1 - \frac{V(x)}{\eta E_i} \right) - x^2 \right]^{-1/2} dx \quad (7)$$

$$\sigma_s(E_i, T) = 2\pi b \frac{db}{d\phi} \frac{d\phi}{dT} \quad (8)$$

Betrachtet man die Streuung leichter Ionen hoher Energie ($E \sim MeV$) an Gitteratomen, so kann man vollständige Ionisation (für Eisen beträgt) voraussetzen und daher das Coulomb-Potenzial (5) für die Wechselwirkung der Kerne verwenden. Damit erhält man aus den angegebenen Gleichungen den Streuquerschnitt für Rutherford-Streuung (11)

$$\eta = \frac{M}{m + M} \quad (9)$$

$$b_0 = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\eta E_i} \quad (10)$$

$$\sigma_s(E_i, \phi) = \left(\frac{b_0}{4} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \phi/2} \quad (11)$$

$$\sigma_s(E_i, T) = \frac{\pi b_0^2 \gamma E_i}{4 T^2} \quad (12)$$

wobei γ mit Gleichung (2) aus Projektil- und Targetmasse berechnet wird. Gleichung (12) gibt ferner den Streuquerschnitt in Abhängigkeit von der Ausgangsenergie T statt des Streuwinkels θ an und kann verwendet werden, um mithilfe von Gleichung (13)

$$\sigma(E_i) = \int_{T_{low}}^{\gamma E_i} \sigma_s(E_i, T) dT \quad (13)$$

den gesamten Streuquerschnitt für Reaktionen zu berechnen, die zu PKAs der Energie $T_{low} < T < \gamma E_i$ führen.

2.1.2 Stoppen von Ionen und Atomen in Materie

Bewegen sich Projektile oder KAs durch einen Festkörper, so geben diese ihre Energie nicht nur durch elastische Streuung an andere Atomen des Gitters ab, sondern auch durch Anregung von Elektronenschalen sowie durch Bremsstrahlung. Diese Prozesse werden statistisch beschrieben und allgemein als *Stopping* bezeichnet [13].

Die drei Effekte lassen sich gemäß Gleichung (14) zusammenfassen zu

$$S = \left(-\frac{dE}{dx} \right)_{total} = \left(-\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(-\frac{dE}{dx} \right)_e + \left(-\frac{dE}{dx} \right)_r = NS_n + NS_e + NS_r \quad (14)$$

wobei S das sogenannte Bremsvermögen (*stopping power*) beschreibt und N die Dichte der stoppenden Atome ist. Die Indizes n , e und r beschreiben die Streuung an Kernen (n), die Anregung von Elektronen (e) respektive die Abgabe von Photonen durch beschleunigte Ladungen (r). Da zur Berechnung des Stoppens in Materie weitere statistische Korrekturen erforderlich sind, sollen im Folgenden nur die wichtigsten Beiträge vorgestellt werden [14].

Der Beitrag aus der Streuung an Kernen kann für hohe Projektilenergien durch Rutherford-Streuung beschrieben werden (12), während für geringere Projektilenergien die nächste Annäherung ρ an der Kern größer ist. Daher muss für diesen Fall zusätzlich die Abschirmung kernnaher Elektronenschalen durch ein modifiziertes Coulomb-Potenzial berücksichtigt werden (analog zu 6).

Für den Beitrag aus elektronischer Abbremsung kann die Formel (15) nach Bethe und Bloch verwendet werden

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{2N\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{E_i} \frac{M}{m_e} \left\{ \ln\left(\frac{\gamma_e E_i}{\bar{I}}\right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right\} \quad (15)$$

$$\gamma_e = \frac{4m_e M}{(m_e + M)^2} \quad (16)$$

wobei m_e die Elektronenmasse, $\bar{I} = 11.5 \text{ eV} \cdot Z_2$ das mittlere Anregungspotenzial, Z_1 sowie Z_2 wieder Projektil- respektive Targetladungszahlen sind und $\beta = v/c$ mit c der Lichtgeschwindigkeit ist. Aus Experimenten ergeben sich empirische Korrekturen zu dieser störungstheoretisch hergeleiteten Formel, etwa nach Barkas und Andersen für Z_2^3 sowie nach Bloch für Z_2^4 [15].

Zur Berechnung der Reichweite von Ionen und Atomen in Materie kann unter Vernachlässigung von Bremsstrahlung Gleichung (17)

$$R = \frac{1}{N} \int_0^{E_i} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)} \quad (17)$$

verwendet werden. Die Energieskalen, in denen die beiden Prozesse jeweils dominant sind, sind in Abbildung (3) dargestellt.

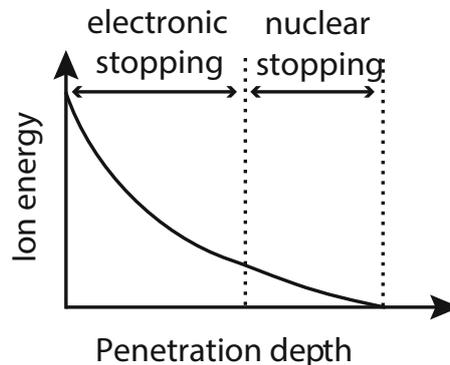


Abbildung 3: Abnahme der Energie des Projektil-Ions durch elektronisches und nukleares Bremsvermögen nach Durchgang durch einen kristallinen Festkörper Was [16]

Aus Abbildung (3) wird die Energieabnahme bis zum Schwellenwert E_c deutlich, ab dem das nukleare Bremsvermögen dominant wird.

Zur tatsächlichen Abschätzung der Reichweite von Strahlung in Materie wird hier das Programm *SRIM* (*Stopping power and ranges of ions in matter*) verwendet, da dieses ein einheitliches Modell für Schichtanordnungen beliebiger Elemente, beliebige Projektile sowie Energien zur Verfügung stellt.

2.1.3 Verschiebungen und Verschiebungskaskaden

Allgemein lässt sich für ein Kristallgitter eine Schwellenergie E_d (*threshold displacement energy*) definieren, ab deren Aufnahme ein Atom aus dem Gitter gelöst werden kann. Solche Annahmen sind notwendig, um den Ionenbeschuss an Festkörpern in Computersoftware wie dem später verwendeten *SIMNRA* (siehe Abschnitt 2.5.3) modellieren zu können. Das einfachste Modell für die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung besteht nun darin, Verschiebungen eines *Knock-On Atoms (KA)* direkt aus Überschreitung

dieser Schwellenergie $T > E_d$ zu fordern.

Kinchin und Pease haben davon ausgehend ein Modell (*KP-Modell*) zur Entwicklung von Verschiebungen und Verschiebungskaskaden entwickelt [17]. Dabei wird von mehreren nacheinander folgenden Zwei-Körper-Stößen ausgegangen (*binary collision approximation*) und eine Grenzenergie E_c definiert, über der ein KA elektronisch stoppen muss, um andere Atome aus dem Gitter lösen zu können (darüber wird elektronisches Stoppen gegenüber dem Stoppen durch Streuung an Kernen als dominant angenommen).

Aus den beschriebenen Annahmen des *KP-Modells* ergibt sich für die Anzahl ν der verschobenen Atome pro eintreffendem Atom (*displacements per atom, dpa*) der in Diagramm (4) gezeigte Zusammenhang.

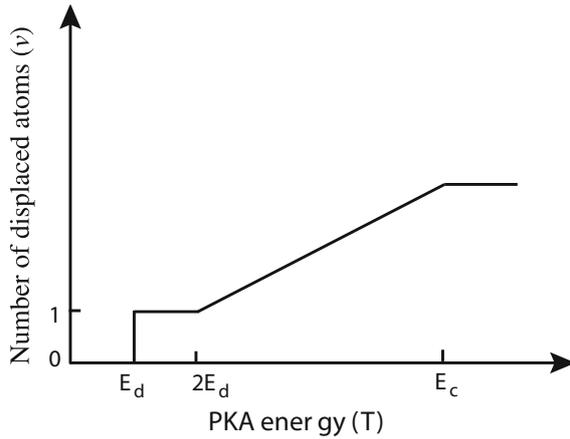


Abbildung 4: Anzahl verschobener Atome für verschiedene Energien T eines PKA $\nu(T)$ [16]

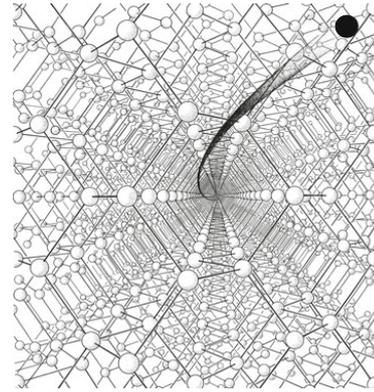


Abbildung 5: Schema zum *Channeling* bei Bestrahlung von Kristallen [18]

Weitere Beiträge zum *KP-Modell* verwenden zur Beschreibung des Energieübertrags statt des Modells harter Kugeln ein Potenzial der Form r^{-s} und berücksichtigen die Schwellenergie E_d als Fehlbetrag bei der Anregung von Hüllenelektronen verschobener (*displaced*) Atome [19]. Ferner kann man statt einer festen Grenzenergie E_c die Prozesse des Stoppens getrennt statistisch betrachten [20]. Außerdem können mit Erweiterungen des Modells Effekte beschrieben werden, die aus Periodizität der Gitters folgen, darunter beispielsweise das *Channeling*. Dieses meint allgemein den Transport eines energetischen Teilchens entlang einer Vorzugsrichtung (eines Kanals, *channels*), wodurch ein Transport um ein Vielfaches der ansonsten erwarteten Weglänge möglich ist. Die Stärke des Effekts nimmt insbesondere für große Energien sowie leichte Atome zu und ist schematisch für eine Diamantstruktur in Abbildung (5) dargestellt. Channeling kann sich auch beim später in Abschnitt 2.5.1 eingeführten RBS an Silizium-Proben bemerkbar machen.

Mithilfe des *KP-Modells* können nun für jeden Streuprozess entsprechende Verschiebungsquerschnitte σ_{dpa} und mit deren Hilfe Verschiebungsraten R_d nach den Gleichungen (19) und (20) berechnet werden [16].

$$E' = E'(x) \quad (18)$$

$$\sigma_{dpa}(E', \hat{T}) = \int_{E_d}^{\hat{T}} \nu(T) \sigma(E', T) dT \quad (19)$$

$$R_d(x) = NI \sigma_{dpa}(E'(x), \gamma E'(x)) \quad (20)$$

Hierbei sind $E'(x)$ die Energie des Ions nach Stoppen auf der Länge x , $E_d < T < \hat{T}$ das betrachtete Intervall des Energieübertrags und I der eintreffende Ionenfluss (in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Unter Annahme Rutherford'scher Streuung und der Korrektur nach Lindhard kann zur Abschätzung Gleichung (21) verwendet werden [20].

$$\frac{R_d}{NI} = \frac{\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 m}{4E_i E_d M} \ln \left\{ \gamma \frac{E_i}{E_d} \right\} \quad (21)$$

Da Berechnungen bereits für binäre Kristallsysteme eine Vielzahl an Verschiebungsquerschnitten, Daten zum Bremsvermögen sowie weitere Korrekturen erfordern, soll hier zur weiteren quantitativen Abhandlung auf Was [16] verwiesen werden. Hier sollen nun die qualitativen Entwicklungen beschrieben werden.

Für Nickel sind die erwarteten dpa für eine Reihe unterschiedlicher Projektile und Energien in Abbildung (6) dargestellt.

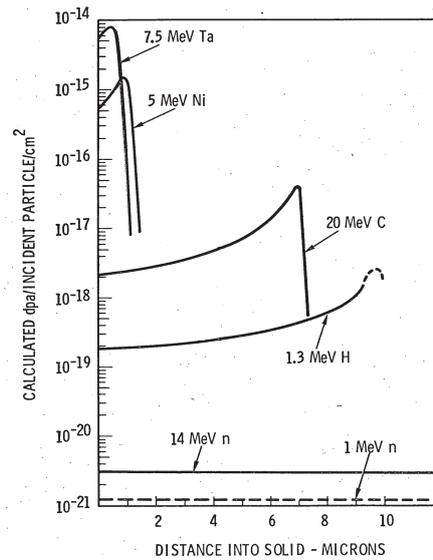


Abbildung 6: Tiefenabhängige Anzahl an Verschiebungen pro Atom ($\nu(x)$ [dpa]) in Nickel für mehrere Ionen aus [21]

Deutlich erkennbar ist in Abbildung (6), dass schwerere Ionen ihre Energie deutlich schneller (auf kürzerem Weg) abgeben als leichtere Ionen. Dies führt zu signifikant mehr Verschiebungen in Oberflächennähe.

Neben der Anzahl an verschobenen Atomen spielt auch ihre räumliche Verteilung eine große Rolle. Dies ist insbesondere bei höheren Projektilenergien wichtig, wenn es zur mehreren Verschiebungen hintereinander kommen kann. Solche Verschiebungskaskaden (*displacement cascade*) werden als linear bezeichnet, wenn die Anzahl ν verschobener Gitteratome linear mit der deponierten Energie zunimmt.

In einem nächsten Schritt geben diese ihre Energie an die umgebenden Atome des Gitters ab, wodurch es hier kurzzeitig (≈ 0.1 ps) zu einer starken Anregung (*thermal spike*) kommt, vergleichbar etwa dem Schmelzen der Materie [17].

Nach weiteren etwa 10 ps wurde die Energie so weit verteilt, dass wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt. Während dieses Abschnitts, der als *Quenchen* bezeichnet wird, entstehen weitere Punktdefekte und *Defektcluster*. Als letztes setzt das (Aus-)glühen (*Annealing*) ein, bei dem eine weitere Umordnung von Defekten und ihre Diffusion aus der betroffenen Zone stattfinden, bis etwa eine nächste Kaskade eintritt. Abhängig von Temperatur und Bestrahlung läuft dieser Prozess auf Zeitskalen von ns bis Monaten.

2.1.4 Entstehung von Punktdefekten

Unter Ionenbeschuss spielen im Festkörper Punktdefekte eine wichtige Rolle, da sie unter diesen Bedingungen um Größenordnungen häufiger vorkommen können als im thermodynamischen Gleichgewicht.

Weiterhin wird durch sie eine Reihe von Transportmechanismen (siehe 2.4) ermöglicht, weshalb hier ein Überblick über die verschiedenen Punktdefekte folgen soll.

Wird ein Atom aus seiner Position im Gitter gestoßen, so wird die entstandene freie Gitterposition als Leerstelle (*vacancy*, **V**) bezeichnet. Dieser Gitterdefekt wird Schottky-Defekt genannt. Thermalisiert ein *KA*, so kann es eine sonst nicht besetzte Position des Gitters einnehmen und wird in diesem Fall Zwischengitteratom *I*-ion (*interstitial*, **I**) genannt. Dies wird als Frenkel-Defekt bezeichnet. Werden durch einen Prozess eine Zwischengitterstelle und eine Leerstelle produziert, so spricht man auch von Frenkel-Paaren. Beispielhaft sind jeweils für ein flächen- und ein raumzentriertes Gitter (*fcc* bzw. *bcc*) in den Diagrammen (7b) und (7a) günstige Positionen für Zwischenstellen dargestellt.

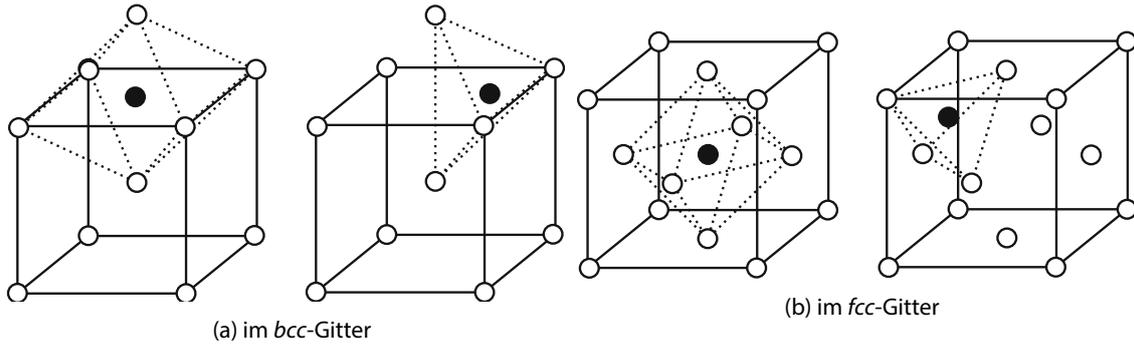


Abbildung 7: Energetisch günstige Zwischengitterpositionen [22]

Tatsächlich sind statt einfacher Zwischengitteratomen in Metallen sogenannte Selbst-Zwischenstellen (*self-interstitial atoms*, **SIA**) anzutreffen. Hierbei teilen sich zwei Atome eine Gitterposition und ordnen sich dabei entsprechend geringstmöglicher Energie hantelförmig entlang diskreter Richtungen an, wodurch die restlichen Atome der Gitterzelle leicht verschoben werden. **SIAs** führen zu starken Gitterdeformationen und wechselwirken stark mit anderen Gitterdefekten [22].

Leerstellen und *SIA*s können bei hohen Temperaturen sogenannte *Cluster* bilden, welche erst bei weiter erhöhten Temperaturen $k_B T > 2 \text{ eV}$ wieder dissoziieren. Im Vergleich zu *SIA*s besitzen Leerstellen jedoch eine höhere Migrationsenergie (*migration energy*) $E_m^V > E_m^I$ und sind damit weniger mobil als *SIA*s. Ebenso ist die Bildung von Komplexen mit Fremdatomen möglich. Fremdatome geringerer Größe als die eigentlichen Gitteratome stellen dabei begünstigte Partner für *SIA*s dar, während für größere Fremdatome ein geringeres Binden (*trapping*) von *SIA*s beobachtet wird.

Ausgehend von der Freien Energie F eines Kristalls in Gleichung (22) mit der inneren Energie U , dem Druck p und dem Volumen V , der Gesamtenthalpie H und der Entropie S sowie der Temperatur T

$$F \cong G = U + pV - TS = H - TS \quad (22)$$

und dem Einsteinschen Modell der Gitterschwingungen kann mit den Gleichungen (23) und (24) die Konzentration von Zwischengitteratomen (I) und Leerstellen (V) im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden.

$$C_V = \exp\left(\frac{S_f^V}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_f^V}{k_B T}\right) \quad (23)$$

$$C_I = \exp\left(\frac{S_f^I}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_f^I}{k_B T}\right) \quad (24)$$

Hierbei ist S_f die Änderung der Entropie durch Einbringen (*formation*) von I respektive V und E_f die entsprechende Energieänderung. Typischerweise ist $E_f^V > E_f^I$, weshalb man im Gleichgewicht eine signifikant höhere Konzentration an Leerstellen erwartet $C_V \gg C_I$.

2.1.5 Diffusion und Reaktionen von Punktdefekten in Festkörpern

Allgemein kann Diffusion als Prozess definiert werden, der durch einen räumlichen Unterschied chemischer Potenziale (beispielsweise durch elektrische Felder, mechanische Spannung, Temperatur etc.) getrieben ist [22]. Davon zu unterscheiden ist die Selbstdiffusion, welche aus Schwingungen für Temperaturen $T > 0\text{ K}$ und den damit verbundenen, zufälligen Bewegungen (*random walk*) der Atome im thermischen Gleichgewicht resultiert. Dieser Prozess strebt nach dem Ausgleich lokaler Konzentrationsunterschiede.

Für die Diffusion von Punktdefekten ist eine Vielzahl an Mechanismen möglich. Von diesen sind einige in Abbildung (8) gezeigt.

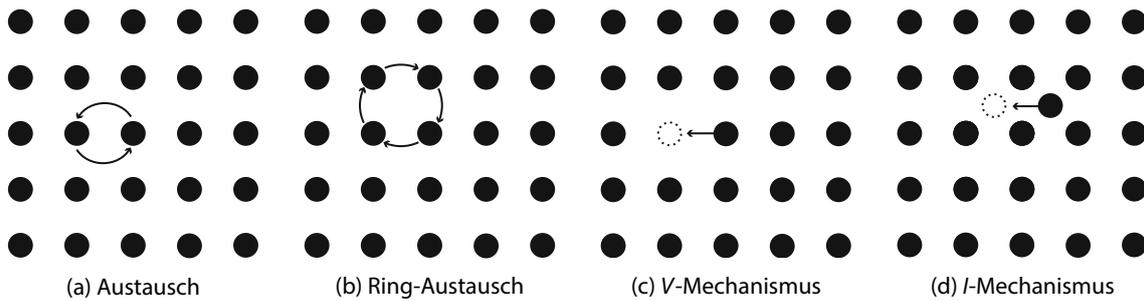


Abbildung 8: Mechanismen zur Diffusion von Punktdefekten [22]

Bei der Diskussion von Transportmechanismen in Abschnitt (2.4) werden insbesondere der V-Mechanismus sowie der I-Mechanismus relevant werden. Ersterer bezeichnet dabei den Sprung eines Atoms in eine Leerstelle und letzterer den Sprung einer Zwischengitterstelle in eine andere Zwischengitterposition (siehe hierzu Abbildung (7)).

Ergänzend zu den Diffusionsmechanismen in Abbildung (8) ist etwa der Tausch von Gitterstellen für SIAs mit anderen Positionen im Gitter möglich.

Diffusion kann makroskopisch mit den Fickschen Gleichungen (25) und (26) beschrieben werden

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (25)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\vec{\nabla} \cdot D\vec{\nabla}C \quad (26)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, C die Konzentration und \vec{J} der Teilchenfluss ist. Das „-“ Zeichen in Gleichung (25) trägt der Tatsache Rechnung, dass der resultierende Teilchenstrom dem Ungleichgewicht entgegengerichtet ist. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten können Diffusion und Selbstdiffusion etwa für Zwischengitteratomen und Leerstellen separat betrachtet werden. Bei Kristallsystemen aus zwei und mehr Elementen müssen für den Diffusionskoeffizienten zusätzlich die molaren Dichten der Konstituenten berücksichtigt werden. Weiterhin kann der Diffusionskoeffizient starken lokalen Schwankungen unterliegen. Beispielsweise sind die Diffusionskonstanten bei Korngrenzen allgemein richtungsabhängig und können entlang von Korngrenzen deutlich erhöht sein, da hier die Atome weniger dicht gepackt sind [22].

Neben der in 2.1.4 vorgestellten *Clusterbildung* von SIAs und Vs sind zur folgenden Erklärung von Anreicherungsmechanismen insbesondere solche Reaktionen wichtig, bei denen sich Punktdefekte an bereits vorhandene, größere Defekte binden. Man spricht in diesem Zusammenhang von *defect sinks*. Zu unterscheiden sind diese danach, ob sie SIAs und Vs gleichermaßen stark einfangen (*neutral sink*) oder ob der Einfach präferiert stattfindet (*biased sink*).

Zu den *neutral sinks* werden Korngrenzen und sogenannte inkohärente Präzipitate gezählt. Präzipitate sind kristalline Strukturen, die aus einer Übersättigung (*supersaturation*) an einer Oberfläche oder

Grenzfläche eines Festkörpers hervorgehen und sich in ihrer Zusammensetzung vom restlichen Festkörper unterscheiden [23].

Dagegen werden kohärente Präzipitate, Versetzungen (*dislocation*) zu den *biased sinks* gezählt, die die Defekte unterschiedlich stark einfangen. Versetzungen etwa fangen verstärkt SIAs ein.

2.2 Kathodenzerstäubung (*Sputtern*)

Wird durch sukzessive Streuung der Projektile an Atomen des Targets respektive durch eine Verschiebungskaskade eine Richtungsumkehrung erreicht, so entsteht ein Teilchenfluss aus Targetatomen vom Target weg. Besitzen diese Atome bei Erreichen der Oberfläche eine Energie $E > E_{sb}$, die der Oberflächenbindungsenergie überwiegt, und einen weiterhin weggerichteten Impuls, so können die Atome den Festkörper verlassen. Dieser Prozess wird als *Sputtern* bezeichnet und ist schematisch in Abbildung (9) dargestellt.

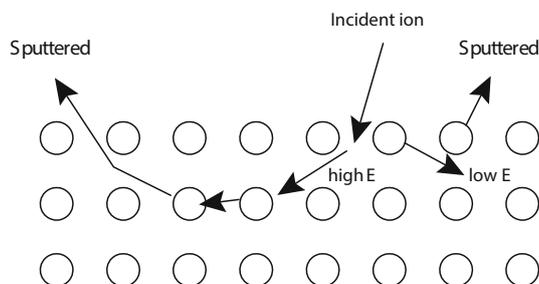
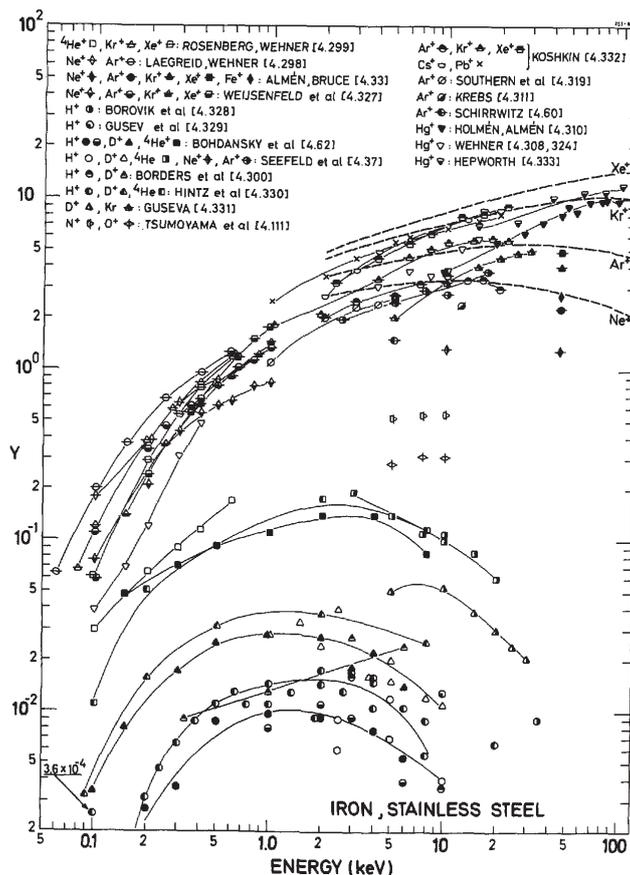


Abbildung 9: Schema zum Ablauf des Sputterns [24]

Erkennbar sind in Abbildung (9) hoch- und niederenergetische Kollisionskaskaden, die zum Herauslösen (*Sputtern*) oberflächennaher Atome führen. Ein Maß für die Stärke, mit dem ein Projektil A der Energie E das Targetmaterial B *sputtert* ist die Sputterausbeute Y . Diese ist definiert als die Anzahl der gesputterten Atome pro einlaufender Projektillanzahl und energieabhängig $Y(E)$. Exemplarisch ist ein solcher Verlauf $Y(E)$ für Eisen als Targetmaterial und eine ganze Reihe an Projektilen in Abbildung (10) dargestellt.

Abbildung 10: Sputterausbeute $Y(E)$ für Eisen [25]

Aus Abbildung (10) wird deutlich, dass die *Sputterausbeute* allgemein bis zu einem Maximum zunimmt und für höhere Energien wieder abfällt. Die maximale *Sputterausbeute* bei Eisen liegt etwa für Deuterium im Bereich $E \approx 1$ keV und beträgt dort etwa $Y \approx 3e - 2$.

2.3 Kurzreichweitige Transportmechanismen

Zur Erklärung der Wolfram-(W)-Anreicherung unter Ionen-Beschuss kommt eine Reihe möglicher Mechanismen infrage. Allgemein werden diese hier als Transportmechanismen bezeichnet und können grob nach ihrer Reichweite unterschieden werden. Als kurzreichweitige Mechanismen werden hier jene bezeichnet, deren beeinflusste Tiefe durch die Eindringtiefe der verwendeten Strahlung gegeben ist.

2.3.1 Präferentielles Zerstäuben

Wird eine zweikomponentige Legierung *gesputtert* (siehe 2.2), so geschieht dieser Wegtransport von Atomen aufgrund allgemein unterschiedlicher *Sputterausbeuten* Y für beide Konstituenten unterschiedlich stark. Für eine Komponente A , die stärker *gesputtert* wird als Komponente B , kommt es daher etwa bis zur Eindringtiefe der *sputternden* Teilchen zu einer Anreicherung von B . Beschrieben wird dies mit den Gleichungen (27) und (28)

$$\frac{dN_A}{dt} = \phi Y_A C_A^S \quad (27)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \phi Y_B (1 - C_A^S) \quad (28)$$

wobei C_A die Konzentration des Konstituenten A und ϕ der Fluss *sputternder* Teilchen ist. Für niedrige Projektilenergien sind die *Sputterausbeuten* Y für mittelschwere (*mid-z*) Elemente signifikant höher als

für schwere (*high-z*) Elemente, weshalb präferentielles Zerstäuben hier besonders stark auftritt. Dies trifft ebenfalls auf das in Abschnitt 3 betrachtete FeW-System zu.

2.3.2 Gibbsche Adsorption

Unter Gibbscher Adsorption (*thermal (surface) segregation*) versteht man einen Segregationsprozess, der durch die Reduktion der Freien Energie (22) der Oberfläche oder der Grenzfläche (*interface*) verursacht wird [26]. Hierbei bezeichnet Segregation allgemein einen Prozess, der nicht-lokale Konzentrationsunterschiede zur Folge hat [27]. Die Gibbsche Adsorption führt dabei zu unterschiedlichen Konzentrationen zwischen Grenzflächen und Volumen des Festkörpers, wobei die Längenskala üblicherweise bei wenigen Atomschichten respektive im Bereich von nm liegt.

Betrachtet man die Oberfläche *s* und das Volumen *b* (*bulk*) eines Festkörpers, so erhält man mit Gleichung (29)

$$\frac{C_A^s}{C_B^s} = \frac{C_A^b}{C_B^b} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{k_B T}\right) \quad (29)$$

einen Zusammenhang für das Verhältnis der Konstituenten an der Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht. Hierbei beschreibt die Adsorptionswärme ΔH_a die Enthalpieänderung unter Tausch eines Atoms aus dem Volumen mit einem Atom aus der Oberfläche.

2.4 Langreichweitige Anreicherungsmechanismen

Das unter (2.1) beschriebene *radiation damage event* und die daraus resultierende Verschiebungskaskade führen Punktdefekte in großer Menge in den Festkörper ein und modifizieren durch ihre Präsenz die Mobilität der Konstituenten. Elementar zur Unterscheidung der Transportmechanismen ist die Tatsache, dass jene in diesem Unterkapitel mitunter deutlich reichweitiger sind als die in 2.3 vorgestellten.

Ein Beispiel für solche langreichweitigen Veränderungen ist in Abbildung (11) gezeigt.

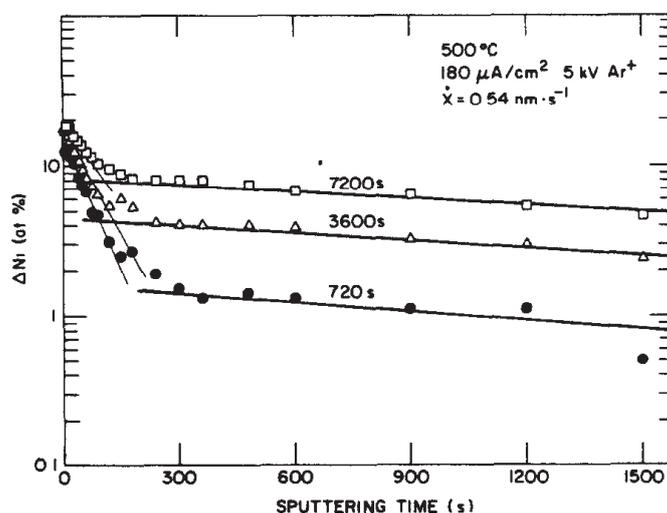


Abbildung 11: Durch abwechselnde Auger-Elektron-Spektroskopie und *Sputtern* beobachtete Ni-Anreicherung nach Argon-Ionenbeschuss mit 5 keV bei 500 °C und $180 \mu\text{A cm}^{-2}$. Eingezeichnet sind Kurven für unterschiedliche Exponierungsdauern. [28].

Für Argon-Beschuss bei 5 keV auf eine Cu-Ni-Legierung wurden die in Abbildung (11) beschriebenen Änderungen der Zusammensetzung auf etwa dem 10- bis 100-fachen der Eindringtiefe der Argon-Ionen festgestellt. Durch *Sputtern* der Schicht erlangt man hier Tiefeninformationen, weshalb die Sputterzeit auf der Abszisse gegeben ist.

Grob kann man die Anreicherung in eine Region (I) bis etwa 300 s mit stark erhöhter, jedoch exponentiell fallender Nickelkonzentration, sowie eine Region (II) mit erneut exponentiell, jedoch langsamer abfallender Nickelkonzentration unterscheiden.

Als Ursache wird für Region (I) der Prozess der bestrahlungsgetriebenen Diffusion (*Radiation-Enhanced Diffusion, RED*) verantwortlich gemacht, während man für Region (II) bestrahlungsinduzierte Segregation (*Radiation-Induced Segregation, RIS*) betrachtet.

2.4.1 Bestrahlungsgetriebene Diffusion (RED)

Die in 2.1.4 und 2.1.5 beschriebenen Punktdefekte sind zentral bei der Untersuchung von Transportmechanismen unter Strahlungseinfluss, da diese Defekte die Mobilität von Konstituenten einer Legierung unterschiedlich stark beeinflussen können.

So kann RED das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts unter bestimmten Bedingungen signifikant beschleunigen [29]. Beispielsweise wurde für die Selbstdiffusion von Kupfer bei Bestrahlung (10^{-6} dpa/s) ein um etwa 10^6 erhöhter Diffusionskoeffizient festgestellt [30].

Bei einer binären Legierung aus Atomen A und B müssen die konstituentenabhängigen Diffusionskoeffizienten d gemäß Gleichung (30) und (31)

$$D_A = D_{AV}C_V + D_{AI}C_I \quad (30)$$

$$D_B = D_{BV}C_V + D_{BI}C_I \quad (31)$$

berücksichtigt werden [26]. Hierbei sind C_V und C_I die Konzentrationen von Leerstellen respektive Zwischengitteratomen, die nach Gleichung (23) und (24) berechnet werden können. Die Diffusionskoeffizienten d_{XY} beschreiben das Koppeln der Diffusion der Legierungskomponente $X = A, B$ an die Diffusion des Punktdefekts $Y = I, V$, wobei diese erneut Zwischenstellen (**I**) respektive Leerstellen (**V**) darstellen.

2.4.2 Bestrahlungsinduzierte Segregation (RIS)

Strahlungsinduzierte Segregation (RIS) bezeichnet einen Segregationsmechanismus, der durch ein unterschiedlich starkes Koppeln von Strömen der Konstituenten etwa einer Legierung an strahlungsinduzierte Punktdefekte zustandekommt [30]. In erster Linie ist dieser Effekt von den Größenverhältnissen der beteiligten Atome abhängig.

Beispielhaft sei eine binäre Legierung aus Atomen A und B gegeben. Wird diese mit Ionen beschossen, sodass Verschiebungskaskaden entstehen, so geht aus diesen eine hohe Zahl an **Vs** und **Is** hervor. Wie in Abschnitt (2.1.4) und (2.1.5) beschrieben, verteilen sich die Defekte entsprechend möglichst niedriger Freier Energie im Festkörper, wobei Vs vorwiegend zu *defect sinks* migrieren. Nimmt man an, dass die Bewegung von Vs und Is ausschließlich durch Sprünge wie in Abbildung (8c) und (8d) stattfindet, so erhält man die Gleichungen (32) und (33)

$$\frac{d_{AV}}{d_{BV}} \approx \exp\left(\frac{E_m^{BV} - E_m^{AV}}{k_B T}\right) \quad (32)$$

$$\frac{d_{AI}}{d_{BI}} \approx \exp\left(\frac{E_m^{BI} - E_m^{AI}}{k_B T}\right) \quad (33)$$

$$(34)$$

wobei E_m^{XY} die Migrationsenergie des Legierungselements X über den Punktdefekt Y beschreibt [30].

Wird ein Atom A beispielsweise stärker über Is als Vs transportiert (d.h. $d_{AI}/d_{BI} > d_{AV}/d_{BV}$), so kommt es an den *defect sinks* wie etwa der Oberfläche zu einer Anreicherung an A , da die Konzentration an Vs

in Richtung der *defect sinks* abnimmt.

Dieser Prozess verschiebt die Konzentrationen der Elemente *A* und *B* so weit, bis der entstandene Gradient eine Rückdiffusion hervorruft und sich ein statisches Gleichgewicht zwischen Segregation und Diffusion einstellt. Häufig ist die Segregation allerdings so stark, dass die maximale Löslichkeit überschritten wird und es zur Bildung von Präzipitaten kommt [29].

Wie angesprochen, hängen Stärke und Richtung dieses Prozesses unmittelbar von den Größerverhältnissen der beteiligten Atome ab. Bei Legierungen segregieren etwa kleinere (*undersize*) gelöste Atome in Richtung der *Is* und größere gelöste Atome in Richtung der *Vs*, um die Dehnungsenergie (*strain energy*) zu reduzieren. So sorgt *RIS* insbesondere an effizienten *defect sinks* wie Oberflächen zu einer Anreicherung kleinerer gelöster Atome.

Weiterhin ist *RIS* davon abhängig, dass *Is* und *Vs* ausreichend mobil sind, um nach Verschiebungskaskaden (siehe Abschnitt 2.1.3) nicht sofort zu rekombinieren. Um Atome über lange Distanzen neu zu verteilen, sind Temperaturen *T* im Bereich $0.3T_m < T < 0.6T_m$ erforderlich, wobei T_m die absolute Schmelztemperatur ist [29].

2.5 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)

Zur Charakterisierung der hergestellten Beschichtung und Analyse der behandelten Proben wird Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (*Rutherford-Backscattering-Spectroscopy, RBS*) verwendet.

2.5.1 Funktionsweise

Bei *RBS* nutzt man Rutherfordsche Streutheorie und Erkenntnisse zum Stoppen von Projektilen-Ionen in Targetmaterie, um aus gemessenen Spektren Informationen zur Tiefenzusammensetzung über ein Target zu erlangen.

Geht man zunächst von Streuung der Projektile *P* mit Energie E_0 an oberflächennahen Kernen *A* und *B* aus, so lässt sich ein Energieübertrag ΔE von *P* an *A* und *B* in Form von Rückstreuenergie nach Gleichung (35) feststellen.

$$E_1 = KE_0 \quad (35)$$

Die dem Projektil verbleibende Energie E_1 lässt sich mithilfe des kinematischen Faktor *K* berechnen, der mit der jeweiligen Targetmasse \bar{M} und der Projektilmasse *m* nach Gleichung (36) bestimmt wird.

$$K = \frac{m^2}{(m + M)^2} \left(\cos \theta \pm \left[\left(\frac{M}{m} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right)^2 \quad (36)$$

Die relativ zur Projektilmasse *m* unterschiedlichen Massen M_A und M_B der Targetkerne führen bei festem Streuwinkel θ zu einem unterschiedlich starken Energieübertrag. Schematisch ist dies mit ^4He als Projektil und einer Beschichtung eines schweren Elements *A* auf leichten Atomen *B* in der folgenden Abbildung (12) dargestellt.

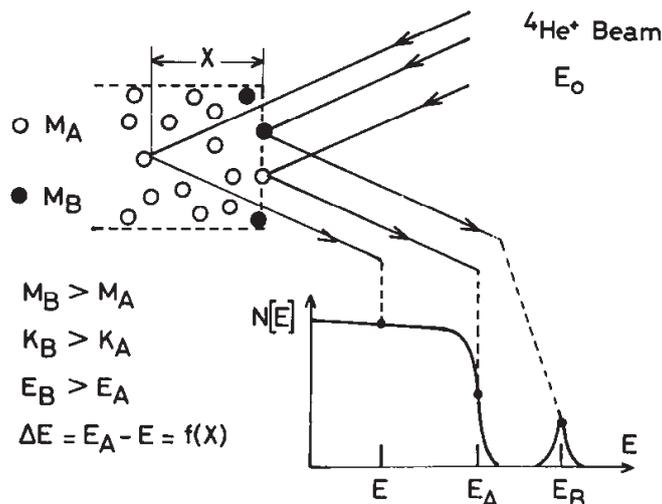


Abbildung 12: Schematische Funktionsweise zur RBS. Im Spektrum $N[E]$ erkennbar sind die Massenseparation durch elastische Stöße sowie der Energieverlust durch Stoppen. [31]

Man geht dabei von Projektil-Ionen der Energie E_0 und Ladungszahl Z_1 aus, die an Targetkernen der Ladung Z_2 gestreut werden. Je nach gewähltem Energiebereich sowie Art von Projektil- und Targetkern kann elastische oder inelastische Streuung stattfinden, wobei für erstere die Erhaltung von Impuls und kinetischer Energie gilt. Der Streuquerschnitt wurde in Gleichung (11) angegeben. Bemerkenswert ist die quadratische Abhängigkeit des Streuquerschnitts $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto Z_2^2$ von der Ladung der Targetkerne. Durch die damit verbundene hohe Sensitivität für schwere (sogenannte *high Z*) Elemente ist dieses Verfahren somit prädestiniert zur späteren Untersuchung der Wolfram-Anreicherung an Oberflächen.

Im Gegensatz zu elastischer Streuung tritt inelastische Streuung für Fälle auf, bei denen die kinetische Energie nicht erhalten ist. Dies ist beispielsweise bei Kernreaktionen der Fall. Wenn etwa beide Teilchen genügend kinetische Energie besitzen, um den Coulomb-Wall und damit die langreichweitige, aber schwächere Coulomb-Wechselwirkung zu überwinden, ermöglicht die starke Kernkraft zusammen mit dem Tunneleffekt eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Fusion zweier Kerne. Die Wirkungsquerschnitte für Kernreaktionen müssen zusätzlich zum Streuquerschnitt berücksichtigt werden und besitzen im Allgemeinen charakteristische Verläufe. Dies macht eine genaue Abstimmung der Projektilteilchen auf die zu erwartenden Targets sowie den Energiebereich nötig.

Ein zweiter inelastischer Prozess ist das in 2.1.2 beschriebene (*Stoppen*), tritt beim Durchgang durch Materie bei Anregung von Elektronen der Targetatome durch die Projektilteilchen auf. Trifft das Projektil nach Durchgang einer gewissen Strecke durch das Targetmaterial auf einen Kern und wird rückgestreut, so muss auch hier das Stoppen (*stopping*) berücksichtigt werden. Da es sich hierbei um statistische Prozesse handelt, kommt es beim Stoppen zu einem Auffächern des Energiespektrums. [32]

Um von einem RBS-Spektrum Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe zu schließen, macht man sich nun die element-spezifischen Streuquerschnitte und *Stoppings* zunutze. So sorgt eine Schicht eines schweren Elements aufgrund des höheren Streuquerschnitts nach Gleichung (11) für einen höheren Peak als eine ebenso dicke Schicht eines leichteren Materials. Weiterhin führen oberflächennahe Schichten im Spektrum durch weniger starkes Stoppen zu höheren Energien als etwa in unteren Schichten gleicher Zusammensetzung. [33]

Tiefeninformationen lassen sich dabei solange gewinnen, wie die Projektile genügend Energie besitzen, um nach Durchgang durch das Targetmaterial und Streuung den Detektor erreichen können. Durch ausreichend hohe Energie der Projektilteilchen lassen sich so etwa mit ^4He Informationen bis zu Probentiefen von einigen μm gewinnen. Die Tiefenauslösung sinkt dabei mit steigender Energie [31]. Daher wird zur genaueren Bestimmung von Dicken und Konzentrationen bei oberflächennahen Schichten auf RBS

mit 1 MeV zusätzlich zu Messungen mit 4 MeV zurückgegriffen.

2.5.2 Messung & Detektorkalibrierung

Die Messung der RBS-Spektren erfolgte beim Tandem-Beschleuniger des IPP in Garching. Als Streuwinkel wurden dabei $\theta = 165^\circ$ verwendet. Als Detektor kam ein PIPS-Detektor (*passivated implanted planar silicon*) zum Einsatz, wobei eine Energieauflösung von $\Delta E = 15$ keV angenommen wurde. Dieser Detektor nimmt die Winkelverteilung der rückgestreuten Projektile (hier ^4He) auf.

Zur Aufzeichnung der Daten wurde ein Mehrkanalanalysator mit linearer Kalibrierung verwendet. Hier sei angemerkt, dass für genauere Messungen etwa leichter Elemente auf leichten Substraten eine quadratische Kalibrierung ebenfalls in SIMNRA vorgenommen werden könnte. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit jedoch auf der Tiefenverteilung des Wolframs liegt, wurde hier stattdessen eine lineare Kalibrierung gemäß Gleichung (37) gewählt

$$E(\text{Channel}) = a_{\text{calib}} \cdot \text{Channel} + b_{\text{calib}} \quad (37)$$

wobei a_{calib} und b_{calib} die Kalibrationsparameter sind.

Da die Energiekalibrierung des Detektors zeitlich variiert, mussten eingangs zu jedem neuen Messtag RBS-Spektren zur Kalibrierung aufgenommen werden. Hierfür wurden aus Spektren eines Silizium-Kristall sowie einer Goldfolie die Kanalnummern der Silizium- respektive Goldkanten ermittelt.

Während nur ein stabiles Gold-Isotop existiert (^{197}Au), sind für Silizium drei stabile Isotope (^{28}Si , ^{29}Si und ^{30}Si) bekannt, die entsprechend ihrer unterschiedlichen Massen zu verschiedenen Kanten im RBS-Spektrum führen. Hier wird wegen der weitaus größten Häufigkeit (92%) das Isotop ^{28}Si angenommen.

Für die Streuung von ^4He an ^{28}Si bei den verwendeten Energien $E = 1$ MeV und $E = 4$ MeV erwartet man gemäß Rutherford-Streuung (11) die in Tabelle (1) angegebenen Rückstreuenergien.

Energie E_{in}	^{197}Au	^{28}Si
4 MeV	3.693 MeV	2.270 MeV
1 MeV	0.9232 MeV	0.5675 MeV

Tabelle 1: Rückstreuenergien bei Rutherford-Streuung von ^4He an ^{197}Au und ^{28}Si bei $E = 1$ MeV und $E = 4$ MeV

Aus den Kalibrationsspektren wurden bei den einzelnen Messkampagnen für die Kanten von ^{197}Au sowie ^{28}Si die in Tabelle (2) abgebildeten Kanalnummern ermittelt.

Messkampagne	4 MeV		1 MeV	
	^{197}Au	^{28}Si	^{197}Au	^{28}Si
March	690	423	491	290
JuneA	688	422	495	295
JuneB	687	421	488	285
August	687.5	420		

Tabelle 2: Gemessene Silizium- und Goldkanten zur Eichung bei den Messkampagnen, jeweils für $E = 1$ MeV und $E = 4$ MeV

Durch Abgleich der ermittelten Kanalnummern mit den erwarteten Rückstreuenergien wird die lineare Energieeichung nach Gleichung (37) bestimmt. Die Ergebnisse für die einzelnen Messreihen sind in der folgenden Tabelle (3) dargestellt.

Messkampagne	4 MeV		1 MeV	
	a_{calib} [keV channel ⁻¹]	b_{calib} [keV]	a_{calib} [keV channel ⁻¹]	b_{calib} [keV]
March	5.328	16.16	1.770	54.30
JuneA	5.348	13.04	1.779	42.84
JuneB	5.348	18.39	1.752	68.12
August	5.318	36.33		

Tabelle 3: Die bei den unterschiedlichen Messkampagnen ermittelten Energieeichungen, jeweils für $E = 1$ MeV und $E = 4$ MeV

2.5.3 Auswertung

Zur Auswertung der gemessenen RBS-Spektren wird das am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP) entwickelte SIMNRA (*Simulation of Nuclear Reaction Analysis*) verwendet. Hier lassen sich nach Eingabe der experimentellen Parameter (Geometrie des Aufbaus, Streuwinkel θ , Projektilteilchen und -energie, Energieeichung und Channelbreite) RBS-Spektren mithilfe eines Schichtmodells fiten. Für das Target können dabei N Schichten der Dicke d_n bestehend aus m_n Elementen der atomaren Konzentration $c_{n,m}$ definiert werden [34].

SIMNRA übernimmt die Berechnung des *Stopping* und *energy loss stragglings* sowie der Streuquerschnitte und der jeweiligen Korrekturen. Das Programm unterteilt das Energiespektrum dabei in Abschnitte variabler Breite und nimmt an, dass Streuung näherungsweise nur einfach stattfindet [34]. Die Ergebnisse erhält man prinzipbedingt in Einheiten von at./cm² für Schichtdicken und at.% für Konzentrationen.

Ferner unterstützt das Programm die Definition rauer Schichten unter Annahme einer bestimmten Verteilung. Im Fall von SIMNRA ist dies standardmäßig eine Gammaverteilung, wobei der Mittelwert durch die Schichtdicke gegeben ist und die Halbwertsbreite Γ_{FWHM} über $FWHM = 2.35482\sigma$ mit der Standardabweichung verknüpft ist. Ein größeres Γ_{FWHM} geht daher mit größerer Rauigkeit einher.

Für sämtliche folgenden Auswertungen werden weiterhin die Standardisotopenzusammensetzung sowie ein konstanter Raumwinkel des Detektors angenommen. Exemplarisch wird die Auswertung von RBS-Spektren in (3.3.1) erklärt.

2.5.4 Vergleich von Spektren

Zum Vergleich von Spektren, die zu unterschiedlichen Tagen oder bei unterschiedlicher aufgetragener Ladung q aufgezeichnet wurden, müssen die Energien sowie die *Counts* vergleichbar sein. Für ersteres ist es ausreichend, die unterschiedliche Energieeichungen zu berücksichtigen.

Zur Anpassung der *Counts* müssen die Spektren auf Basis der eintreffenden Teilchen normalisiert werden. Intern nutzt SIMNRA zum Modellieren der Spektren den Parameter $Particles \cdot sr$. Dieser gibt die Anzahl der eintreffenden Projektile multipliziert mit dem Raumwinkel des Detektors an. Bei den gemessenen Spektren wiederum hängt die Zahl der insgesamt eintreffenden Teilchen linear mit der durch die Ionen aufgebrauchten Ladung q zusammen. Zum Vergleich mehrerer Spektren müssen daher die *Counts* der Spektren auf Basis der Ladung q normalisiert werden. Hierzu wurde der Wert $q = 15 \mu C$ gewählt, da RBS-Spektren mit Ladungen $5 \mu C < q < 50 \mu C$ aufgezeichnet wurden.

Werden mehrere Spektren derselben Probe aufgezeichnet und bei gleichem Fluss an Projektilteilchen nur die Dauer der Messung variiert, sollte man nun unter Berücksichtigung der geänderten Ladung ein bis auf Rauschen identisches Spektrum erhalten.

Dargestellt ist dies im folgenden Diagramm (13). Hier werden für jede Messkampagne RBS-Spektren miteinander verglichen. Ausgewählt wurden dabei Spektren an FeW-*initial*-Proben beziehungsweise für Messkampagne *JuneB* eine geheizte Probe mit sehr ähnlichem Spektrum, da hier kein Spektrum für eine *initial*-Probe aufgenommen wurde.

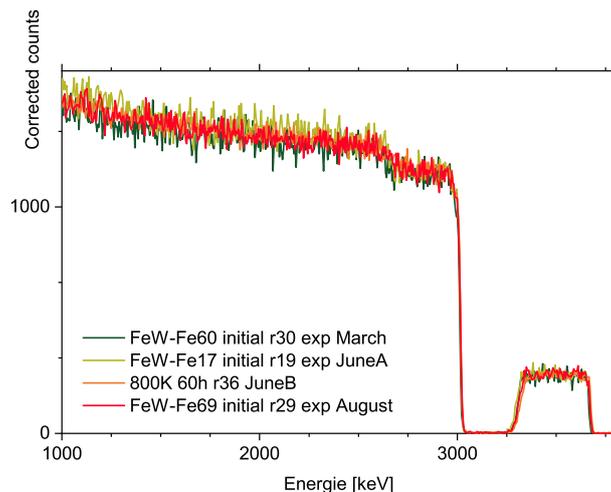


Abbildung 13: Vergleich einiger Spektren aus RBS (^4He bei 4 MeV) an FeW-beschichteten Proben auf Eisensubstrat, aufgezeichnet bei unterschiedlichen Messkampagnen (für *JuneB* keine FeW-Fe *initial*-Probe verfügbar; dargestellt ist hierfür das Spektrum einer geheizten Probe, die die geringsten Änderungen der Zusammensetzung aufweist).

Mögliche Schwankungen der Ladungsmessung per Faraday-Cub sollten im Folgenden als hinreichend gering angenommen werden, da Abweichungen der Peakhöhen sowie charakteristischer Bereiche bei Spektren an FeW-*initial*-Proben auf Fe-, Si- und C-Substrat wie etwa in Abbildung (13) unter 1% liegen.

2.6 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (*scanning electron microscopy*) verwendet man Informationen aus Produkten der Streuung von Elektronen an einer Probe, um Informationen über deren Zusammensetzung zu erlangen. Die Tiefenauflösung der Information hängt dabei vom untersuchten Prozess und der Energie der einfallenden Elektronen (Primärelektronen) ab.

Experimentell geht man dabei so vor, dass eine Elektronenkanone einen Elektronenstrahl erzeugt und dieser durch ein System aus Blenden und elektrischen Feldern (*Linsen*) fokussiert wird. Die Energie der Primärelektronen ist dabei durch die angelegte Beschleunigungsspannung gegeben und liegt häufig im Bereich zwischen 10 keV und 30 keV. Man misst nun die Energie der Produkte in Abbildung (14) aus Streuprozessen mit den Primärelektronen. Durch Variation der angelegten elektrischen Felder kann mit dem Elektronenstrahl die Probe gerastert werden und man erhält mithilfe verschiedener Detektoren und nach Analyse der Prozesse ein orts aufgelöstes Bild.

Ein Überblick über die betrachteten Streuprodukte ist in Abbildung (14) dargestellt.

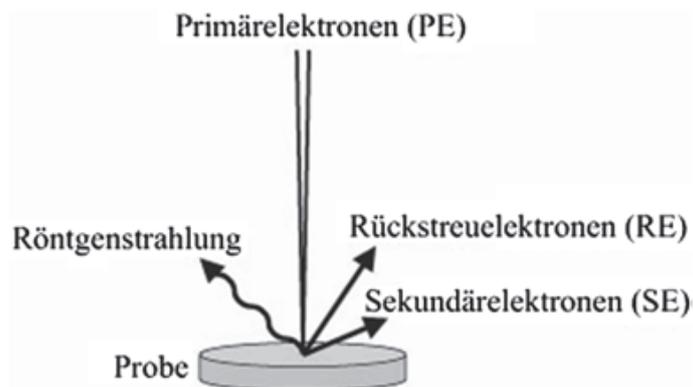


Abbildung 14: Betrachtete Produkte aus Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probenoberfläche [35]

Wie in Abbildung (14) dargestellt, können beim Auftreffen der Primärelektronen auf die Probe verschiedene Produkte erzeugt werden: Neben Rückstreuerelektronen (*RE*) und Sekundärelektronen (*SE*) aus Atomen der Probe ist auch die Emission von Röntgenstrahlung möglich, wenn ein Elektron aus einer inneren Schale eines Probenatoms herausgelöst wird und ein Elektron aus einem höheren Energiezustand in diesen Zustand relaxiert. Zur Detektion der Elektronen verwendet man spezielle Szintillationszähler. Die Unterscheidung zwischen *RE* und *SE* ist dabei mithilfe der Energieskala möglich, da *SE* typischerweise Energien E eV besitzen, während *RE* energiereicher sind E keV. Photonen dagegen können mit Halbleiterdetektoren gemessen werden.

Im Folgenden werden die Signalarten aus den später verwendeten *SEM*-Bildern kurz vorgestellt.

Aufgrund ihrer niedrigen Energie erreichen nur *SE* aus den obersten Nanometern der Probe den Detektor, weshalb man durch Analyse der *SE* Informationen über die Topografie der Probe erhält. Der Kontrast im entstehenden Bild ist dabei durch die relative Neigung der Probenstelle zu den Primärelektronen gegeben, da bei senkrechtem Einfall weniger Elektronen emittiert werden als bei schräger Inzidenz. Dies wird auch als Sekundärelektronenkontrast oder Topografiekontrast bezeichnet.

Durch Analyse der *RE* kann man zusätzlich zur Topografie auch Informationen über die Elementzusammensetzung der Probe gewinnen, da die Intensität dieses Signals im Wesentlichen durch die mittlere Ordnungszahl an der untersuchten Probenposition gegeben ist. Bei Interpretation der Daten muss jedoch auf die Unterscheidung von Topografie und Zusammensetzung geachtet werden. Weiterhin wird dieses Signal als Rückstreu- oder Materialkontrast bezeichnet.

Beim Beschuss mit Elektronen genügend hoher Energie können Atome der Probe zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden. Diese lässt den Schluss auf die elementare Zusammensetzung zu. Als auflösbar gelten hier sämtliche Elemente ab Bor. Dieses Verfahren wird auch energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX*) genannt [35].

2.7 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)

Im Gegensatz zum *SEM* handelt es sich beim *CLSM* (*confocal laser scanning microscope*) um ein optisches Mikroskop. Konfokal heißt hier, dass Belichtung und Aufnahme des Signals immer fokussiert erfolgen [36]. Experimentell wird hierbei ein Laser zusammen mit Mikroobjektiv sowie ein Detektor mit Mikroobjektiv verwendet, die beide auf die selbe Probenebene fokussiert sind.

Dies macht die Aufnahme einer großen Zahl an Einzelaufnahmen an Punkten der Probe nötig, die später zusammengesetzt werden, wodurch Aufnahmen einerseits langwieriger werden. Andererseits können durch das konfokale Prinzip und die Nutzung eines Lasers Bilder mit hohem Kontrast erstellt werden.

2.8 Die Hochstromquelle SIESTA

Am IPP in Garching befindet sich die Hochstromquelle *SIESTA*, mit der Exponierungen mit Ionen aus verschiedenen Plasmen (etwa Deuterium, Helium, Neon etc.) bei unterschiedlichen Flüssen und Temperaturen möglich sind. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung (15) dargestellt.

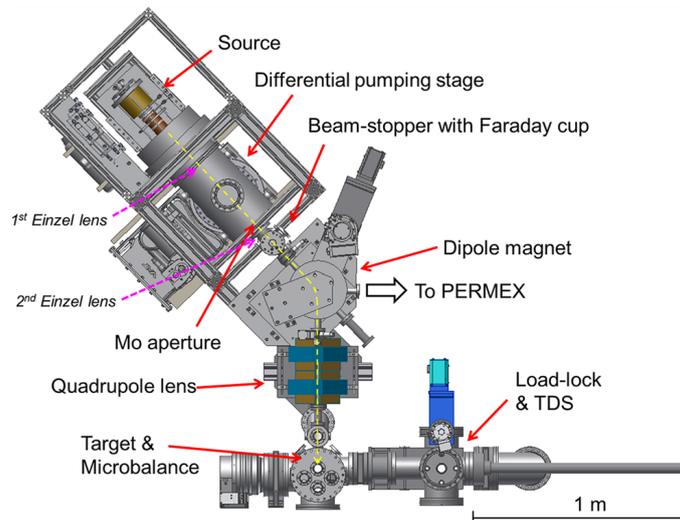


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der Hochstromquelle *SIESTA* [37]

Dabei sind die Erzeugung des Plasmas und Beschleunigung der Ionen räumlich durch ein Gitter getrennt. Durch Elektronenstoßionisation wird das Plasma erzeugt und aufrechterhalten. Diffundieren Ionen durch das Gitter, so werden sie durch eine angelegte Spannung auf die gewünschte Energie beschleunigt und der Strahl durch Raumladungskompensation (*space charge compensation*) sowie einen Quadrupolmagneten fokussiert. Weiterhin werden die gewünschten Ionen aus dem Strahl nach ihrer Masse durch das Magnetfeld selektiert.

Durch Anlegen eines Potentials an den Targetprobenhalter können positiv geladene Ionen gestoppt und auf Energien $E < \text{keV}$ abgebremst werden. Außerdem kann das Target durch Elektronenstöße geheizt werden. Die dadurch erzeugte Wärmeverteilung soll im Folgenden als homogen angenommen werden.

Weiterhin können Ionen nach ihrer Beschleunigung durch Austausch von Ladungen zu Neutralteilchen übergehen. Diese werden etwa durch ein Potential am Target nicht mehr gestoppt, sondern treffen mit der vollen kinetischen Energie auf das Target. Für den Anteil an Neutralteilchen soll hier entsprechend der Dokumentation von weniger als 2% angenommen werden Arredondo et al. [37].

Das Profil des Ionenstrahls ist im Anhang unter Abschnitt A.4 beschrieben.

3 Das Modellsystem FeW

Vereinfachend wird die Wolfram-Anreicherung am binären System FeW untersucht. Hierzu werden FeW-Schichten durch Magnetronspütern auf unterschiedliche Substrate aufgetragen. Zur Charakterisierung der Beschichtung werden ihre Schichtdicke und Tiefenzusammensetzung sowie deren polare und radiale Homogenität über den Probenteller bestimmt.

3.1 Phasen des FeW-Systems

Ein Phasendiagramm des FeW-Systems ist in Abbildung (16) gezeigt.

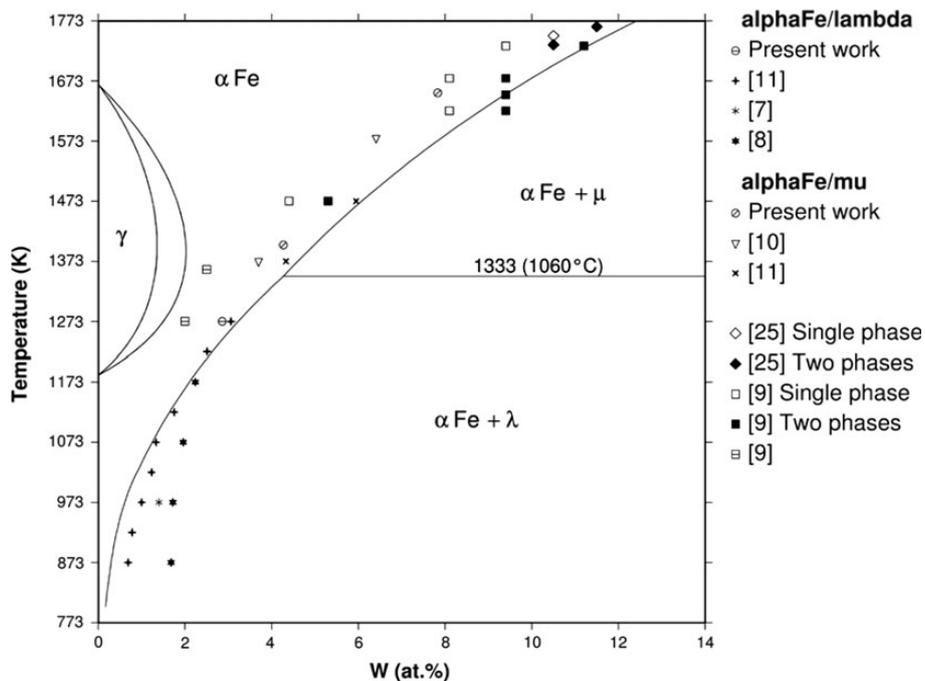


Abbildung 16: FeW-Phasendiagramm Antoni-Zdziobek [38]

Aus Abbildung (16) wird deutlich, dass es sich bei Wolfram in Eisen um einen sogenannten α -Stabilizer handelt, Wolfram also in einem binären System mit Eisen die α -Phase (*Ferrit*) gegenüber der γ -Phase (*Austenit*) begünstigt. Im Diagramm führt dies bei Temperaturen $T \gtrsim 1200$ K zum γ -Loop.

Im hier näher untersuchten Bereich von $800 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$ besitzt Wolfram in Eisen eine geringe Löslichkeit von unter 0.2%, welche mit steigender Temperatur auf etwa 0.4% bei 900 K, etwa 1% bei 1040 K und etwa 2.4% bei 1200 K zunimmt.

3.2 Herstellung von Schichten durch Magnetronsputterdeposition

Das in 2.2 beschriebene *Sputtern* kann verwendet werden, um hochreine Beschichtungen beliebiger Zusammensetzung zu produzieren. Technisch lässt sich dies etwa durch das Magnetronspütern umsetzen. Dabei werden Gasatome einem elektrischen Feld und einem Magnetfeld ausgesetzt. Ein beispielhafter Aufbau ist im folgenden Diagramm (17) dargestellt.

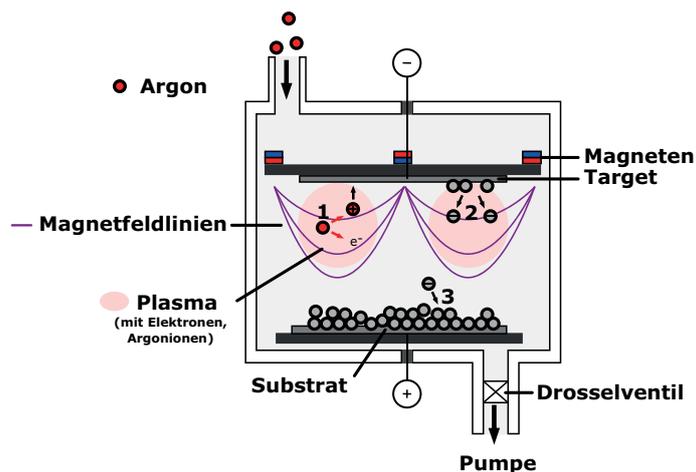


Abbildung 17: Schematischer Aufbau bei Magnetrosputterdeposition mit Argon als Inertgas: 1. Ionisation, 2. Herauslösen von Atomen aus Target, 3. Deposition von Target-Atomen auf Substrat [39]

Durch Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Felds kommt es zur Ionisation der Gasatome und Ausbildung eines Plasmas. Durch die auf sie wirkende Lorentzkraft werden die Elektronen auf Spiralbahnen gelenkt, wodurch ihr Laufweg verlängert und damit der Ionisationsgrad erhöht wird. Um die Bildung von Oxidschichten zu vermeiden, werden üblicherweise Inertgase wie Argon verwendet. Diese Ionen werden mithilfe eines überlagerten, statischen Feldes auf das *Sputtertarget* beschleunigt und lösen dort Atome aus der Oberfläche, welche sich auf dem Substrat absetzen [40].

Zur Beschichtung wurde auf eine Beschichtungsmaschine (Leybold UNIVEX 450) am IPP in Garching zurückgegriffen. Folgende Abbildung (18) zeigt den zur Schicht-Deposition verwendeten Aufbau.

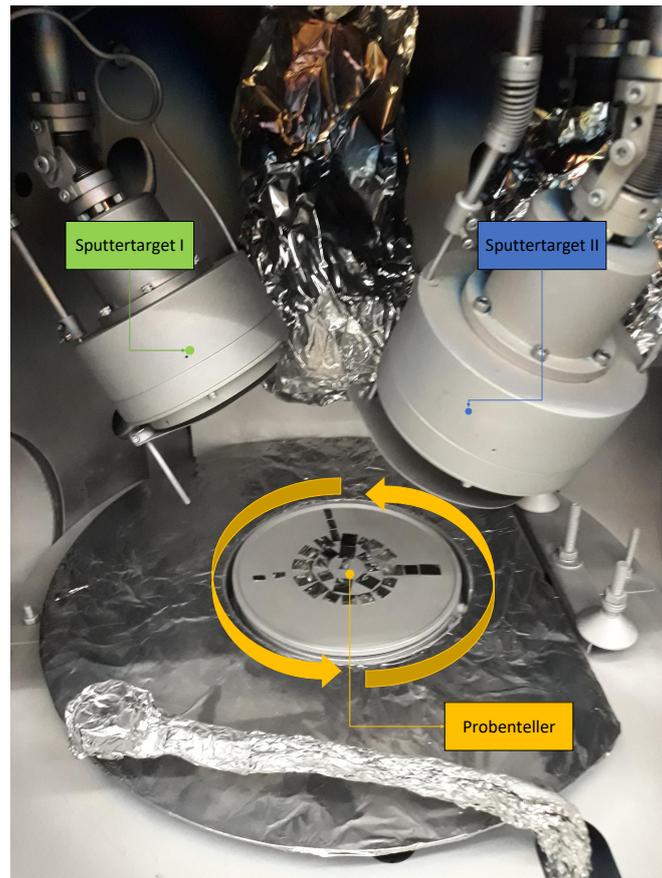


Abbildung 18: Blick in die Beschichtungsmaschine: Dargestellt sind der rotierende Probenteller sowie die Eisen- und Wolfram-Sputtertargets.

Für die Schichtcharakterisierung soll die bei der Beschichtung vorgegebene Geometrie berücksichtigt werden. Hierzu wird ein radiales Koordinatensystem verwendet. Zusammen mit den ursprünglichen Eisen-, Silizium- und Kohlenstoff-Substraten ist dies in Abbildung (19) dargestellt.

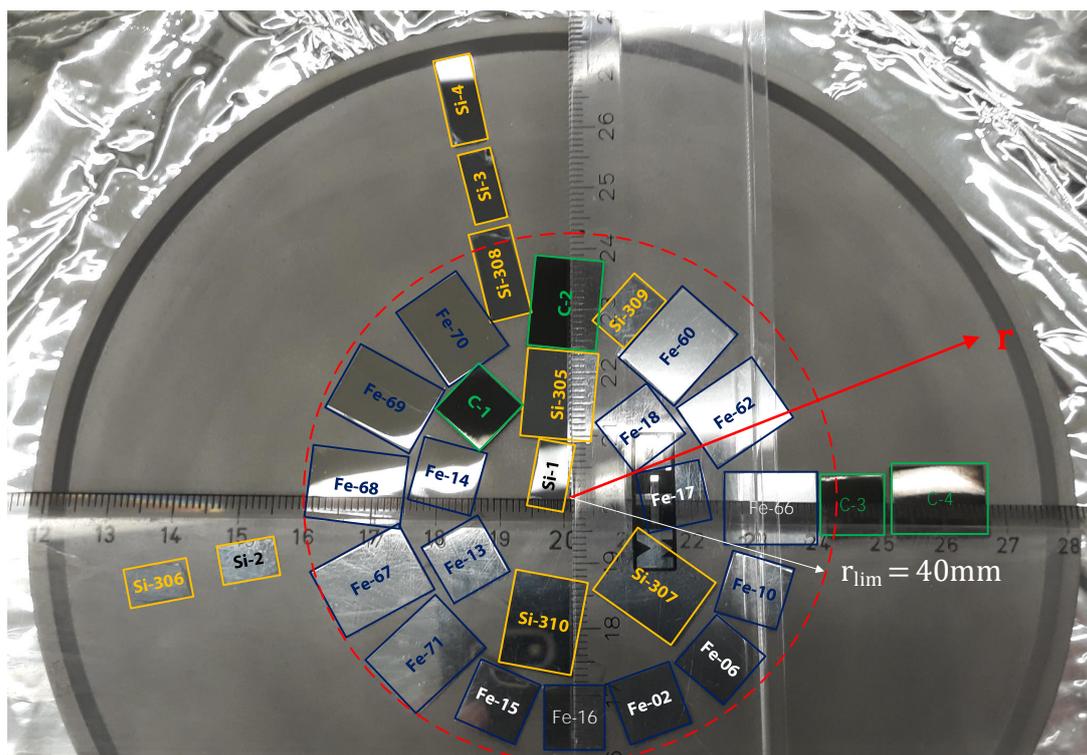


Abbildung 19: Substrate auf dem Probenteller in der Beschichtungsmaschine. Eingezeichnet ist der Radius r , der den Abstand zur Rotationsachse des Probentellers beschreibt, sowie die Markierung für $r = r_{lim} = 40\text{ mm}$. Substrate: Fe (dunkelblau umrandet), C (grün umrandet), Si (orange umrandet)

Bei der Positionierung der Proben ist zu berücksichtigen, dass die später weiter bearbeiteten Proben diejenigen auf Eisensubstrat sind. Diese befinden sich innerhalb eines Radius $r_{lim} = 40\text{ mm}$ um die Rotationsachse des Probentellers.

Zu berücksichtigen ist die Tatsache, dass die produzierten FeW-Schichten sich nach dem *Sputtern* nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dies rührt aus der Tatsache, dass die Schichten unter großem Energieaufwand produziert wurden und dabei die stöchiometrischen Verhältnisse aus Aufbau und Parametern des *Sputterns* folgen. Zum Erreichen des kinetischen Gleichgewichts ist vielmehr eine Umordnung entsprechend dem Phasendiagramm in Abbildung (16) nötig. Beschrieben wird dies im folgenden Kapitel 4.1.

Die Eisensubstrate wurden vor Beauftragung der FeW-Beschichtung zuerst durch Polieren und UPM-Ätzen gesäubert und anschließend in drei Läufen bei $T_{halten} = 580\text{ °C}$ für $t_{halten} = 1\text{ h}$ (aus-)geglüht (*annealed*). Hierbei wurde wie folgt vorgegangen:

1. Auspumpen des Ofens auf etwa 10^{-7} mbar bis 10^{-8} mbar
2. Heizen auf 200 °C bei 10 K min^{-1}
3. Heizen auf T_{halten} bei 60 K min^{-1} und Temperatur für Zeitdauer t_{halten} aufrechterhalten
4. Abkühlen

Das langsame Vorlaufen hat hierbei den Zweck, dass die Turbopumpen mit Gasdrücken aus der Probe (etwa Sauerstoff) schritthalten können, sodass die Proben gleichmäßig ausgegast werden. Die gleiche Vorgehensweise wird später bei den in Abschnitt (4.1) beschriebenen Proben verwendet, bei denen der Einfluss des Heizens bei Temperaturen $T \geq 800\text{ K}$ untersucht werden soll.

3.3 Charakterisierung der Schichten

Zur Charakterisierung wurde RBS mit ^4He bei 4 MeV respektive 1 MeV an FeW-beschichteten Proben auf Fe-, Si- und C-Substraten durchgeführt (Benennung: *FeW-Substratinitial*). Die in [Unterunterabschnitt 2.5.3](#) eingeführte Analyse-Software SIMNRA wird hier zur Auswertung der Spektren verwendet und die Vorgehensweise dabei erläutert.

Als Substratmaterialien wurden zur Charakterisierung der FeW-Beschichtungen Kohlenstoff und Silizium verwendet. Für Kohlenstoff hat dies den Hintergrund, dass Sauerstoff als mögliche Verunreinigung innerhalb der Schicht besser im *RBS*-Spektrum detektiert werden kann, da Sauerstoffatome schwerer sind als Kohlenstoffatome. Da schwere Elemente nach Gleichung (36) zu einer Kante bei höheren Energien führen, verbessert oder ermöglicht ein leichteres Substratmaterial also gar erst die Auflösbarkeit sonst schwererer Elemente. Diese Auswertungen wurden zuerst durchgeführt, um über einen Richtwert für die Sauerstoffkonzentration beim Fitten von Spektren anderer Proben in *SIMNRA* zu verfügen. Jedoch ist hier bei Kohlenstoff als Substratmaterial eine höhere Rauigkeit nachteilig gewesen. Weiterhin wurde Silizium als Substratmaterial verwendet, da dies eine sehr glatte Oberfläche aufweist und gut zu bearbeiten ist.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Energieeichungen und der Reskalierung auf $q = 15 \mu\text{C}$ wurden mit einer Energie von $E = 4 \text{ MeV}$ an den FeW-Beschichtungen auf Silizium- und Kohlenstoff-Substraten die RBS-Spektren in [Abbildung \(20\)](#) und [\(21\)](#) gemessen.

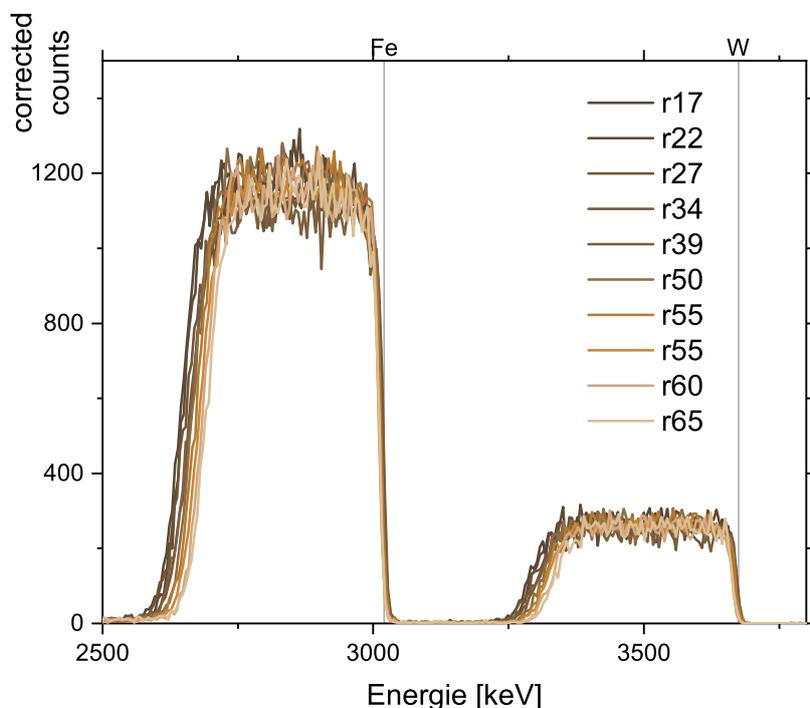


Abbildung 20: RBS-Spektren (^4He bei 4 MeV) an FeW-C *initial*-Proben für verschiedene Abstände r

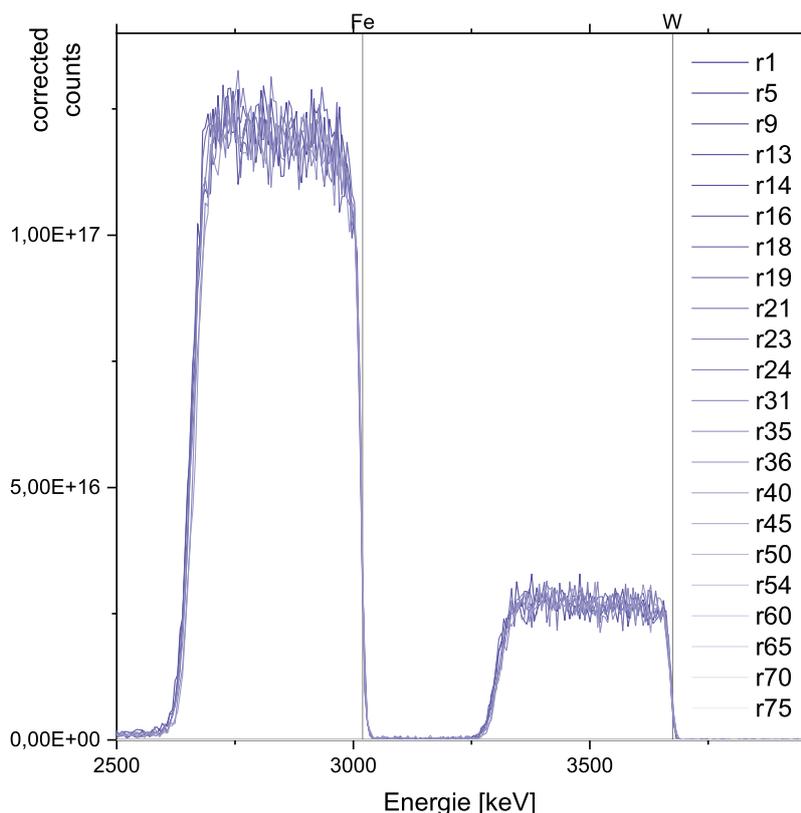


Abbildung 21: RBS-Spektren (^4He bei 4 MeV) an FeW-Si *initial*-Proben für verschiedene Abstände r mit eingezeichneten Fe- und W-Kanten

Erkennbar sind in den Spektren in Abbildung (20) und (21) jeweils zwei Peaks, die für Messungen bei festem Abstand r etwa die gleiche Breite (das gleiche Energieintervall) besitzen. Diese Peaks rühren aus der oberflächennahen FeW-Beschichtung, wie sich an den eingezeichneten Oberflächenkanten für RBS erkennen lässt. Zur Berechnung sei auf Gleichung (35) und (36) oder etwa das Feature *Calculate > Kinematics* aus SIMNRA verwiesen. Die Breite der Peaks kommen durch das Stoppen der Projektile in der FeW-Schicht zustande (siehe [Unterunterabschnitt 2.5.1](#)).

Mit zunehmendem Abstand r vom Zentrum des Probenhalters nimmt die Breite der Peaks ab. Dies hängt mit der abnehmenden Schichtdicke zusammen: Erreichen Projektile nach Durchqueren der Schicht das Substratmaterial, müssen Masse und Ladung der hier befindlichen Atome berücksichtigt werden. Die Projektile werden im Silizium nach Gleichung (36) mit weniger Energie zurückgestreut (dieser Bereich ist außerhalb des gezeigten Spektrums).

Die Betrachtung mit RBS bei niedrigeren Energien wie etwa 1 MeV läuft im Wesentlichen identisch ab und ist beispielhaft im Anhang in Abbildung (46) dargestellt.

Zur quantitativen Analyse lassen sich in SIMNRA nun gemäß (2.5.3) schichtweise Targets definieren. Für die zur Charakterisierung verwendeten FeW-*initial* Proben wurden die Schicht-(*Layer*)-Konfiguration nach Tabelle (4) und (5) angenommen.

Tabelle 4: Layer 1 (FeW-Beschichtung)

Element	$c [1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}]$
Fe	c_{Fe}
W	c_W
O	c_O

Tabelle 5: Layer 2 (Substrat)

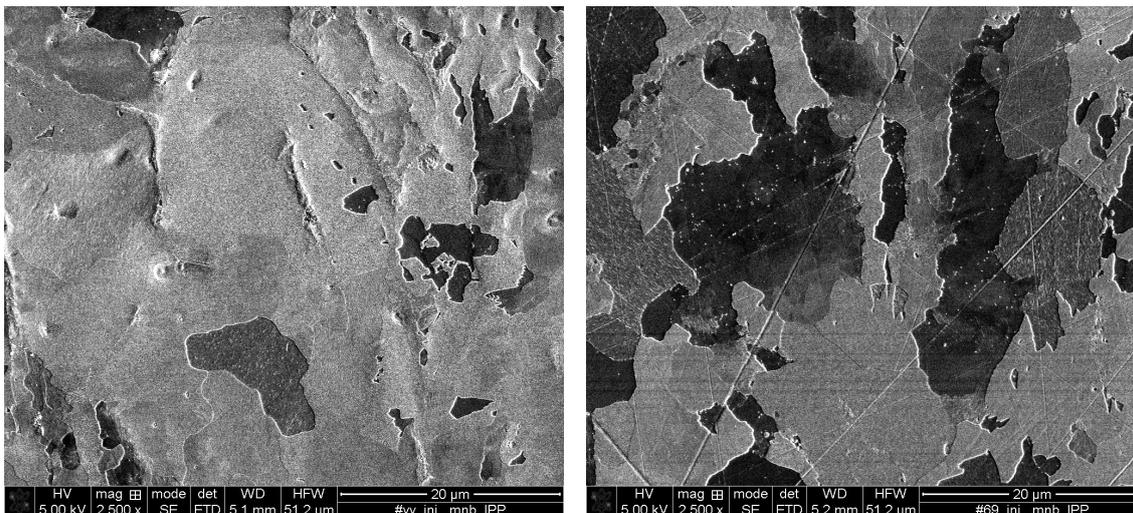
Element	$c [1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}]$
Fe / W / Si	0.999 83
Au	1.7×10^{-4}

Der in Tabelle (5) angegebene Anteil Gold im Substratmaterial wurde verwendet, um ein geringfügiges Grundrauschen des Detektors auszugleichen (entspricht einer Anhebung des Spektrums um einen festen Wert). Weiterhin wurde Sauerstoff in der FeW-Beschichtung als mögliches Störelement berücksichtigt, während Kohlenstoff aufgrund einer Konzentration um etwa 1 at.% vernachlässigt wurde.

Durch Anpassen der in *SIMNRA* definierten Schichtparameter an das gemessene Spektrum können nun die Dicke d der einzelnen Schichten sowie die Konzentrationen c der Elemente darin bestimmt werden. Um mögliche systematische Fehler durch händisches Fitten zu vermeiden, wurde die in *SIMNRA* integrierte Fit-Automatik verwendet. Der zu fittende Bereich wurde dabei für FeW-Proben bei *RBS*-Messungen gleichen Energiebereichs und Substratmaterials gleich gewählt.

Da sich das *Fitten* als iterationslastiger Prozess erweisen sollte, sei an dieser Stelle auf die zum Zweck dieser Arbeit programmierten Werkzeuge zur Automatisierung des Prozesses von Fitten bis Diagramm-erstellung verwiesen (A.3).

SEM-Aufnahmen zweier beschichteter FeW-Fe-Proben sind in Abbildung (22) dargestellt.



(a) FeW-Fe 66 Probe

(b) FeW-Fe 69 Probe

Abbildung 22: *SEM*-Aufnahmen zweier FeW-Fe-Proben mit Größenskala 10 μm (Dr. Martin Bal-den)

Aus den Abbildungen (22a) und (22b) ist die Korn- und Korngrenzstruktur des Eisensubstrats erkennbar, auf dem sich die sputterdeponierte FeW-Beschichtung befindet. Ebenfalls ist erkennbar, dass sich die Kornstrukturen der beiden Proben unterscheiden.

Wie in Abbildung (19) dargestellt, wurden Eisensubstrate verschiedener Größe (12 mm * 15 mm sowie 10 mm * 10 mm) gewählt. Obwohl die Eisensubstrate vor der Beschichtung denselben Annealing-Parameters unterzogen wurden, konnten geringe Variatonen des Kornwachstums zwischen den drei *Annealing*-Läufen nicht vermieden werden.

3.3.1 Bestimmung der Schichtdickenvariation

Zuerst soll hier die radiale sowie polare Abhängigkeit der Schichtdicke $d(r, \theta)$ ermittelt werden. Hierzu wurden 42 RBS-Spektren an FeW-*initial*-Schichten auf Fe, Si und C mit SIMNRA ausgewertet und die Ergebnisse in Diagramm (23) zusammengefasst. Verwendet wurden hierfür die Messungen an sämtlichen FeW-Si-Proben, an FeW-C-3 und -4 sowie FeW-Fe-66, -67, -69, -14, -17 und -02.

Dabei ist der Radius r aus der Probenmontage und Messungen bekannt, während der Polarwinkel θ aus Abbildung (19) entnommen wurde. Die im SIMNRA ermittelte Schichtdicke ρ wurde von der in (2.5.3) eingeführten Einheit at/cm^2 näherungsweise unter Annahme des molaren Volumens von Eisen $M_{Fe} = 7.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in nm umgerechnet. Die Ergebnisse wurden innerhalb des restlichen Messbereichs interpoliert.

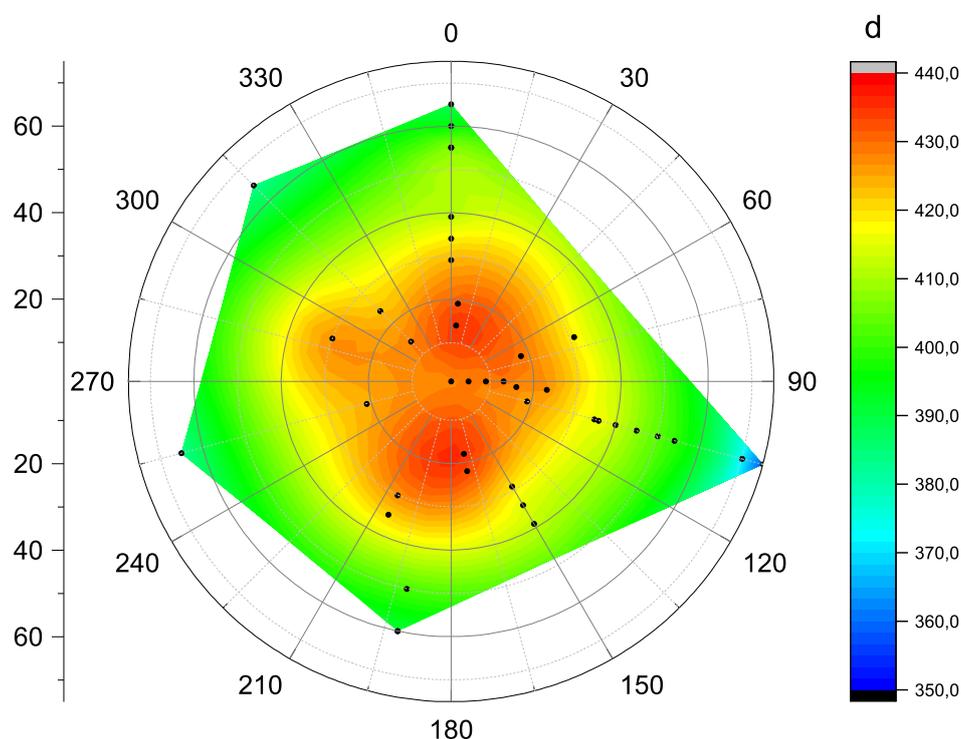


Abbildung 23: Interpoliertes Schichtdickenprofil, ermittelt aus RBS-Spektren bei $E = 4 \text{ MeV}$ und $E = 1 \text{ MeV}$ der FeW-*initial*-Proben auf Eisen-, Silizium- und Kohlenstoffsubstrat

Aus Diagramm (23) wird deutlich, dass die Beschichtung in polarer Richtung ausreichend homogen verlaufen ist, um in den nachfolgenden Experimenten eine polare Abhängigkeit vernachlässigen zu können. Für die FeW-Proben auf Eisensubstrat innerhalb von $r_{lim} = 40 \text{ mm}$ ergibt sich etwa eine Variation von unter 2% bei einer mittleren Schichtdicke von $\bar{\rho} = (3600 \pm 60) \text{ at}/\text{cm}^2$ respektive $\bar{d} = (420 \pm 8) \text{ nm}$.

Aufgrund der Rotation des Probentellers beim Beschichten der Substrate wurde nur eine geringe Variation der Schichtdicke im Winkel θ erwartet. Dies deckt sich mit der Beobachtung.

Weiterhin nimmt die Schichtdicke von innen nach außen ab. Gemessen wurden Werte zwischen $380 \text{ nm} < d < 430 \text{ nm}$ innerhalb von $(1 \pm 1) \text{ mm} < r < (65 \pm 1) \text{ mm}$, was einer Variation von etwa 12% entspricht. Innerhalb von r_{lim} wurde in radialer Richtung eine Schichtdickenvariation von unter 7% gemessen.

Die radiale Abnahme der Schichtdicke wurde unter der Annahme eines $\frac{1}{r^2}$ -Gesetzes untersucht. Dies ist in Abbildung (24) dargestellt.

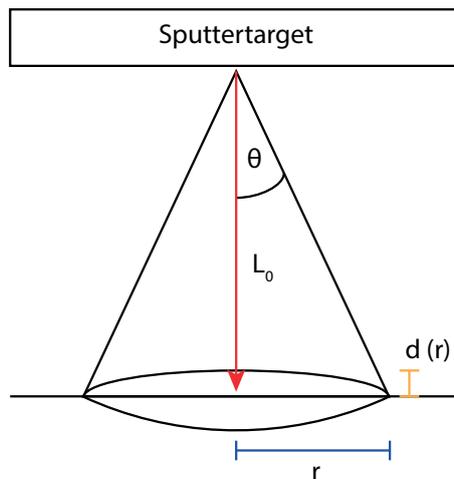


Abbildung 24: Vereinfachtes Modell zum Fitten der radialen Schichtdickenänderung.

In Abbildung (24) ist die Näherung erkennbar, dass der Abstand der beiden *Sputtertargets* zueinander gegen den Abstand L_0 zum Probeneller klein ist und beide *Sputtertargets* als ein großes *Target* genähert werden können. Hierzu muss man ebenfalls annehmen, dass beide *Sputtertargets* auf das Zentrum des Probenellers ausgerichtet sind.

Nimmt man weiter an, dass der Fluss an *Sputterteilchen* konstant ist und pro Zeiteinheit jeweils gleiche Mengen an Eisen respektive Wolfram deponiert werden, so gelangt man zu Gleichung (38).

$$d(r, \theta) = d(r) = A \cdot \frac{1}{L_0^2 + r^2} \quad (38)$$

Hierbei ist A ein Parameter zum Berücksichtigen der Teilchenflüsse sowie der Deponierzeit. Legt man nun Gleichung (38) zugrunde, um die gemessene radiale Schichtdickenvariation zu fitten, so gelangt man zu Diagramm (25). Hierfür wurden die Messungen an den FeW-Si-Proben verwendet.

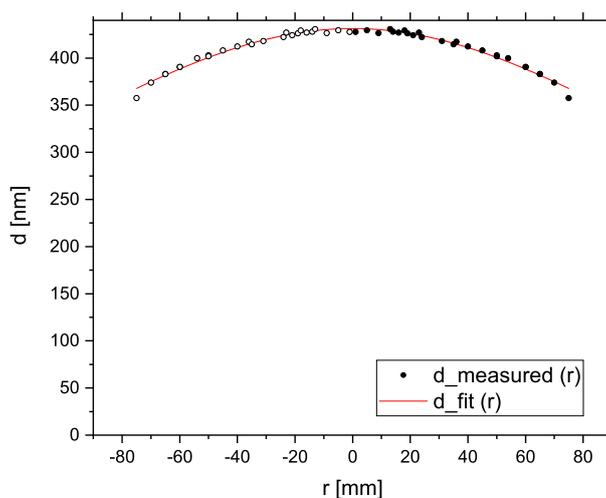


Abbildung 25: Aus den Spektren ermittelte und mithilfe von Gleichung (38) gefittete Schichtdicken in Abhängigkeit vom Abstand r der Messposition zum Zentrum des Probenellers (Daten gespiegelt an $r = 0$)

In Abbildung (25) ist eine gute Übereinstimmung der Messungen an das Modell erkennbar. Auch zeigt sich, dass die Näherung durch ein *Sputtertarget* gerechtfertigt ist; wäre dies nicht der Fall, so würde sich dies auch in Abbildung (23) bemerkbar machen. Wären etwa die Abstrahlglocken der Spütertargets nicht auf denselben Punkt (das Zentrum des Probenellers) fokussiert, so müsste man im Schichtdickenprofil systematische Abweichungen auf Kreisbögen erwarten. Auch dies wurde jedoch nicht beobachtet.

Aus dem Fit ließen sich die folgenden Parameter (39) und (40) ableiten.

$$L_0 = (180 \pm 2) \text{ mm} \quad (39)$$

$$A = (1.4 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ mm}^3 \quad (40)$$

Der Abstand L_0 entspricht dabei trotz der Vereinfachungen gut der Erwartung.

3.3.2 Bestimmung des Konzentrationsprofils

Um die Konzentrationen an Eisen, Wolfram und Sauerstoff in den FeW-*initial*-Proben zu bestimmen, wurde analog zur Analyse der Schichtdickenvariation *SIMNRA* verwendet. Hierbei sei daran erinnert, dass mit *RBS* prinzipbedingt bereits geringe Mengen schwerer Elemente wie Wolfram deutlich genauer aufgelöst werden können als ähnlich große Mengen leichter Elemente wie Sauerstoff. Im Gegensatz zur Schichtdicke lassen sich die Konzentration jedoch dadurch schwieriger bestimmen, da hierfür die relativen Peakhöhen entscheidend sind und diese einem stärkeren Rauschen unterliegen als die Peakbreite.

Die Ergebnisse der interpolierten c_W Wolframkonzentration sind in Diagramm (26) dargestellt. Hierfür wurden analog zum Profil zur Schichtdickenvariation in Abbildung (23) die RBS-Messungen mit 4 MeV ^4He an den FeW-Si, -C und -Fe-Proben verwendet.

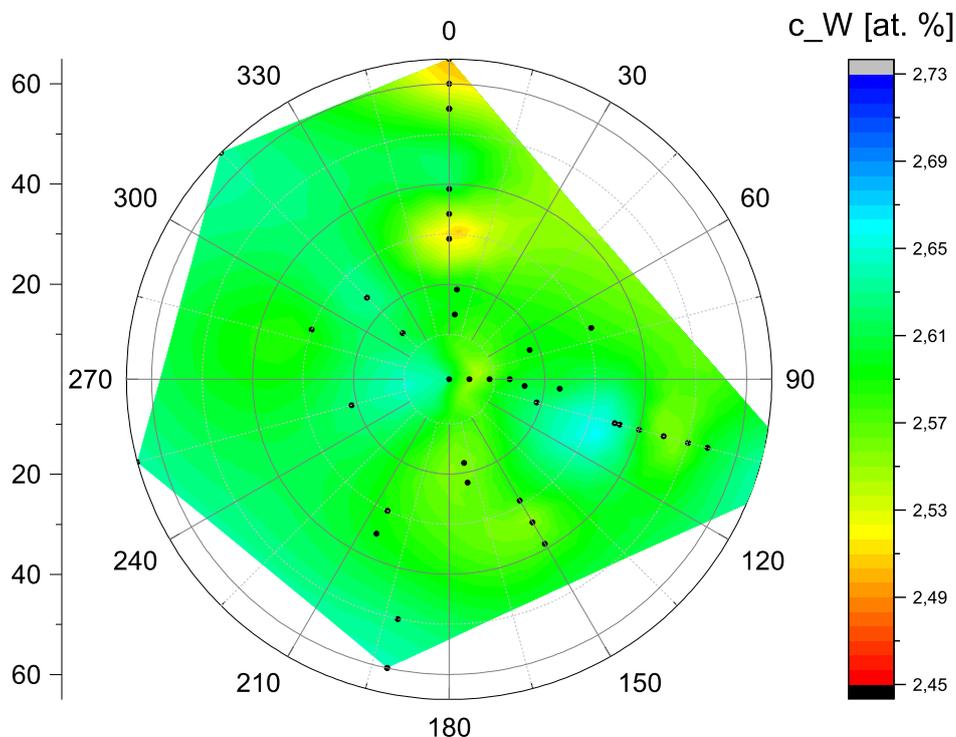
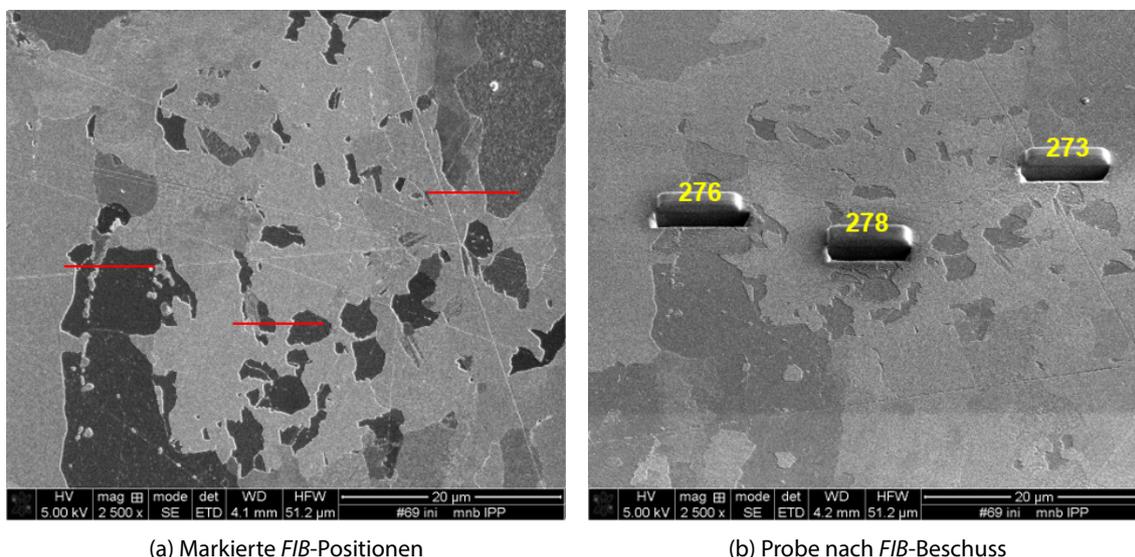


Abbildung 26: Interpoliertes Konzentrationsprofil für Wolfram in den FeW-*initial*-Proben

Wie aus Diagramm (26) ersichtlich ist, wurden für $r < r_{lim} = 40$ mm Konzentrationen $2.5 \text{ at} \% < c_w < 2.65 \text{ at} \%$ gemessen. Dies entspricht einer Variation von knapp 5% im Bereich der später weiter untersuchten FeW-Fe-Proben. In den ausgewerteten RBS-Spektren kommt eine solch geringe Variation der Wolframkonzentration ($q = 15 \mu\text{C}$) einer Variation der *Counts* um 280 ± 10 gleich.

Insgesamt ist die radiale Variation der Wolframkonzentration innerhalb r_{lim} ausreichend gering, um hier eine radiale Abhängigkeit für die nachfolgenden Untersuchungen vernachlässigen zu können. Eine hohe Homogenität der Wolframverteilung innerhalb der FeW-Beschichtung ist ebenso durch (EDX) sichtbar. Zuerst wurde hierzu gemäß Abbildung (27) mithilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (*Focused Ion Beam, FIB*) ein Marker in die Probe gesetzt.



(a) Markierte *FIB*-Positionen

(b) Probe nach *FIB*-Beschuss

Abbildung 27: SEM-Aufnahmen der FeW-Fe-Probe 69 vor und nach *FIB*-Beschuss (Dr. Martin Balden)

Abbildung (27a) zeigt die Positionen, an denen mit der *FIB* operiert wurde. Zuerst wurde mit der *FIB* und einem Gas eine Bedeckung aufgetragen (*ion beam induced deposition*). Anschließend wurde der Strom an der *FIB* erhöht und diese senkrecht zur Probe eingestellt, wodurch verstärktes *Sputtern* auftritt und in der Probe ein "Schacht" ausgehoben wird (*rough cut*). Anschließend erfolgte eine Politur mithilfe der *FIB*. Das Ergebnis ist in Abbildung (27b) dargestellt.

Nach dem *FIB*-Beschuss konnten bei gekippter Ausrichtung elementspezifische Querschnittsaufnahmen mittels *EDX* erstellt werden. Diese sind in Abbildung (28) dargestellt.

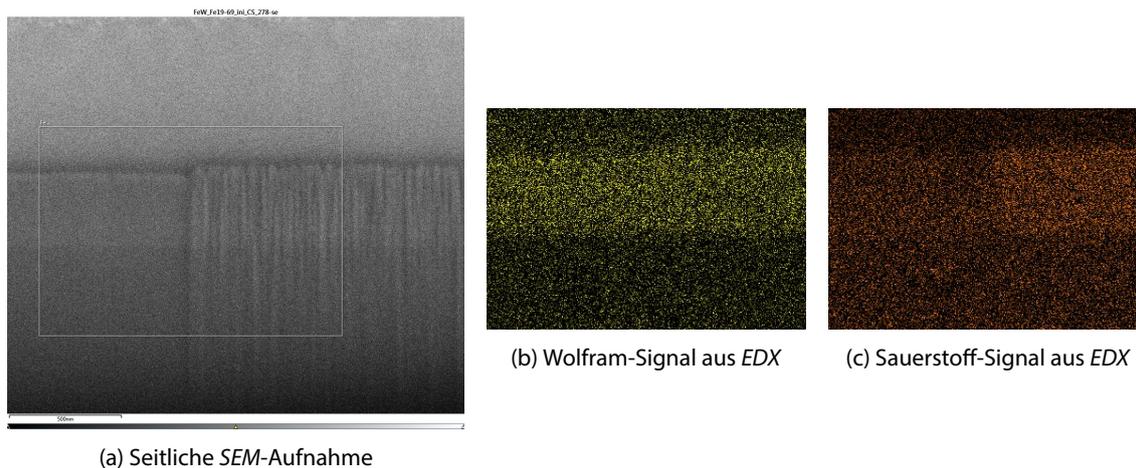


Abbildung 28: SEM- und EDX-Aufnahmen an der FIB-markierten Probe 69 (Dr. Martin Balden)

Aus Abbildung (28b) wird die hohe Homogenität der W-Verteilung innerhalb der Probe deutlich. Die Verteilung von Sauerstoff innerhalb des beschriebenen Querschnitts ist in Abbildung (28c) gezeigt und ist ähnlich homogen. Bei einigen rauen beziehungsweise kantigen Körnern ist jedoch auf einen leicht erhöhten Sauerstoffanteil auszugehen.

Für die Konzentrationsprofile von Eisen und Sauerstoff ergeben sich die zu Wolfram ähnlichen Profile in Diagramm (29a) und (29b). Es sei angemerkt, dass die Interpolation für einige Bereiche höhere Schwankungen annimmt, als angesichts der Messungen zu erwarten wäre; beispielsweise gilt dies beim Profil für die Eisenkonzentration in Abbildung (29a) für den orangenen Fleck im zweiten Quadranten.

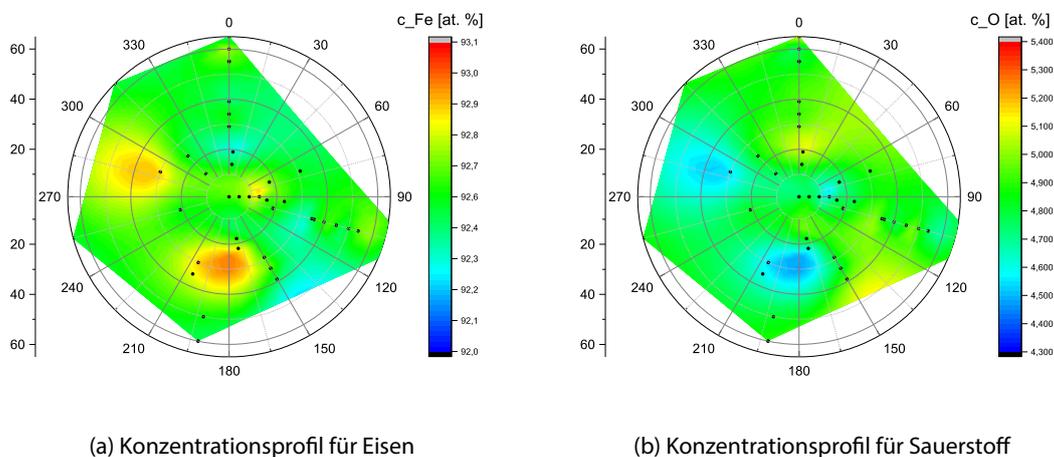


Abbildung 29: Interpolierte Konzentrationsprofile für Eisen und Sauerstoff in den FeW-initial-Proben

Wie bereits beim Wolfram ergeben sich auch für die Konzentrationen von Eisen und Sauerstoff in den FeW-Beschichtungen innerhalb des Bereichs von $r < r_{lim}$ nur geringe Variationen um das Mittel. Diese betragen weniger als 1% für Eisen respektive Sauerstoff. Da über den gesamten Probeneller weitere Verunreinigungen wie etwa durch Kohlenstoff vernachlässigt wurden, sind die in Abbildung (29) dargestellten Ergebnisse für die im Vergleich zu Wolfram leichten Elemente Eisen und Sauerstoff mit derselben Ungenauigkeit versehen.

Gemittelt ergeben sich für den Bereich $r < r_{lim}$ damit die Angaben aus Tabelle (6). Für \bar{c} ist dabei die mittlere Konzentration angegeben.

Element	\bar{c} [at %]	c_{min} [at %]	c_{max} [at %]
Fe	92.7	92.3	93.0
W	2.59	2.48	2.66
O	4.76	4.36	5.00

Tabelle 6: Über den Bereich des Radius $r_{lim} = 40$ mm gemittelte, minimale sowie maximale Konzentrationen von Eisen, Wolfram und Sauerstoff auf den sputterdeponierten FeW-Schichten.

4 Qualitative Abschätzung der Anreicherungsmechanismen

Zweites Ziel dieser Arbeit ist es, die oberflächennahe Wolframanreicherung im FeW-System bei unterschiedlichen Exponierungen zu untersuchen und damit abzuschätzen, wie die Präsenz von Wasserstoff das Segregationsverhalten von Wolfram unter Deuteriumbeschuss beeinflusst.

Hierzu sollen die beitragenden Transportmechanismen aus 2.3 und 2.4 möglichst separiert werden. Als erstes wird das Verhalten der in 3 hergestellten FeW-Fe Proben unter Heizen bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten betrachtet, wodurch Erkenntnisse über das thermisch getriebene Segregationsverhalten erlangt werden sollen.

Danach wird der Einfluss von Deuterium-Beschuss bei unterschiedlichen Flüssen und Fluenzen untersucht. Jeweils zum Einsatz kommen dabei SEM, EDX, sowie erneut das in 2.5.1 eingeführte RBS.

4.1 Effekte durch Heizen

Ausgewählte FeW-Fe-Proben wurden bei den in Tabelle (7) dargestellten Bedingungen geheizt.

Probe	Temperatur [K]	Zeit [h]
Fe18	800	3
Fe15	800	60
Fe10	830	3
Fe13	900	3
Fe14	1200	2

Tabelle 7: Übersicht über die geheizten Proben und die jeweiligen Heizparameter.

Als Ausgangspunkt aller in dieser Arbeit betrachteten Exponierungen sollen die Basisparameter (41) gelten.

$$T = 800 \text{ K}, t = 3 \text{ h} \quad (41)$$

Zur Analyse möglicher Konzentrationsänderungen wurde erneut RBS mit ^4He bei 4 MeV und 1 MeV durchgeführt. Für 4 MeV wurden die in Abbildung (30) dargestellten Spektren aufgezeichnet.

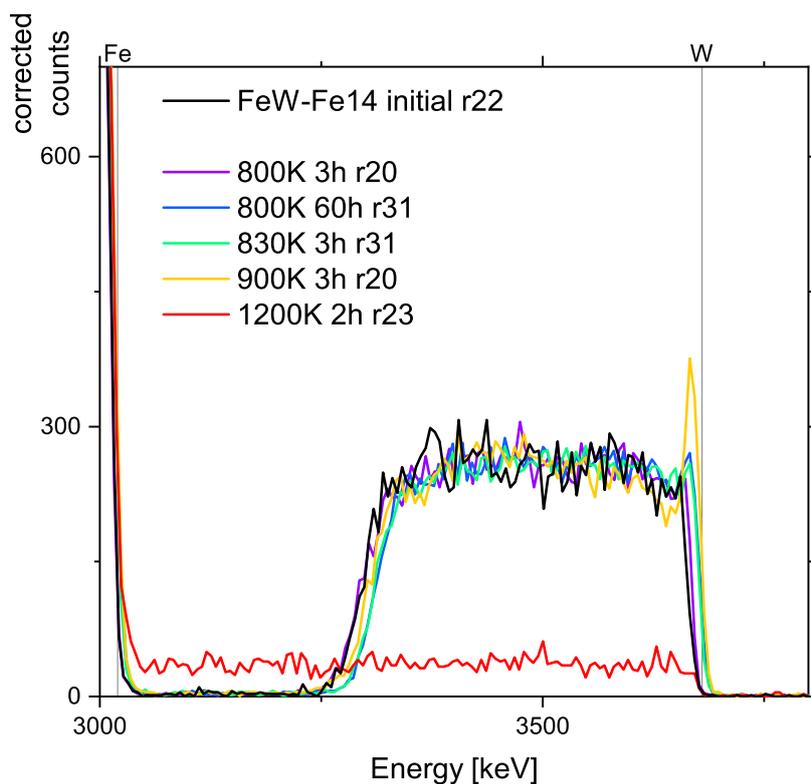


Abbildung 30: RBS-Spektren (^4He bei 4 MeV) für die geheizten Proben sowie eine *initial*-Probe mit eingezeichneter Eisen- und Wolfram-Kante, gezeigt ist hier der Bereich um die Wolframkante. Angegeben sind jeweils die Heizparameter sowie der Abstand r zum Zentrum des Probenhalters bei der ursprünglichen Beschichtung.

In Abbildung (30) ist erkennbar, dass die Spektren aller geheizten Proben dem Spektrum der *initial*-Probe ähneln, bis auf die bei 1200 K geheizte Probe 14. Darüber hinaus stellt man fest, dass der Oberflächenwolframpeaks nur eine geringe Breite besitzt, im Kanalbild eine Breite von circa 4 Kanälen. Hier ist es sinnvoller, auf RBS-Messungen bei niedrigeren Energien überzugehen. Dies ist in Abbildung (31) für eine Energie von 1 MeV dargestellt, während ^4He als Projektil beibehalten wurde.

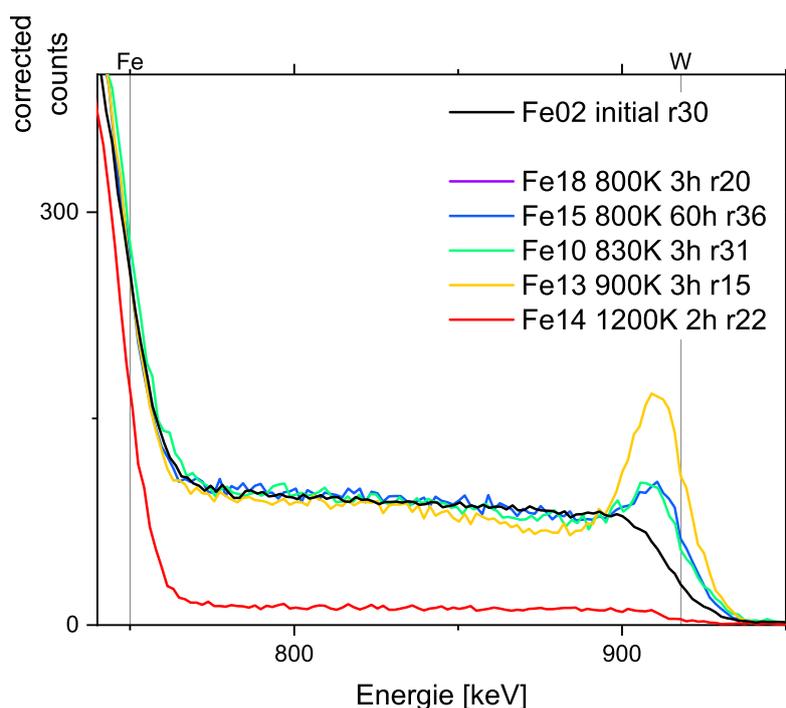


Abbildung 31: RBS-Spektren (^4He bei 1 MeV) für die geheizten Proben sowie eine *initial*-Probe mit eingezeichneter Eisen- und Wolfram-Kante, gezeigt ist hier der Bereich um die Wolframkante. Angegeben sind jeweils die Heizparameter sowie der Abstand r zum Zentrum des Probenhalters bei der ursprünglichen Beschichtung.

Vergleicht man Abbildungen (31) und (30), so zeigt sich in der Tat eine deutlich verbesserte Auflösung im RBS-Spektrum. Dies ermöglicht es, die Tiefe sowie die Stärke (Konzentration) einer oberflächennahen Anreicherung genauer zu untersuchen.

Hier sollen nun zuerst alle Messungen geheizter Proben diskutiert werden, wobei die bei 1200 K geheizte Probe anschließend separat betrachtet wird.

Die Breite des Wolframpeaks, und damit die Dicke der FeW-Beschichtung, ist nach dem Heizen weitestgehend konstant geblieben. Abweichungen hierzu liegen im Bereich der Unregelmäßigkeiten der FeW-Beschichtung (siehe 3.3.1).

Der wesentliche Unterschied liegt in der Ausbildung eines zusätzlichen Wolfram-Peaks nahe der eingezeichneten Wolframkante. Dies lässt sich als oberflächennahe Wolfram-Anreicherung interpretieren. Es ist erkennbar, dass diese Anreicherung mit steigender Heiztemperatur und -zeit zunimmt. Die stärkste Wolfranreicherung ist für die gelb eingezeichnete Probe 19 mit den Parameter $T = 900\text{ K}$, $t = 3\text{ h}$ gemessen worden. Verlängert man ausgehend von den *Basisparametern* die Heizzeit t und hält die Temperatur $T = 800\text{ K}$ konstant, so stellt man relativ zur Temperaturerhöhung eine weniger stärkere Anreicherung fest.

Die Analyse in SIMNRA wurde unter Annahme einer Anreicherung reinen Wolframs auf der Oberfläche durchgeführt. Hierbei ist zu bemerken, dass die Auswertung insbesondere für die weniger stark ausgeprägten Peaks (etwa für $T = 800\text{ K}$, $t = 3\text{ h}$) bei 4 MeV zu weniger genauen Ergebnissen führen würde, weshalb hier die RBS-Messungen bei 1 MeV verwendet wurden.

Als Maß der Stärke der Wolfranreicherung soll hier die *Prävalenz* p_W nach Gleichung (42) definiert werden. Diese wird in Einheiten von at/cm^2 angegeben und gibt die bis zu einer Tiefe x vorhandene Gesamtmenge an Wolframatomen pro Flächeneinheit an.

$$p(x) = \int_0^x c(x') dx' \quad (42)$$

Hierbei gibt $c(x)$ die atomare Konzentration in der Schichttiefe x an. Gemäß der oben beschriebenen Analyse ist $c_W(x)$ eine Stufenfunktion mit der Konzentration $c = 1$ am Oberflächenpeak auf einer Breite d_{enrich} sowie den Parametern $d_{coating}$ und $c_{coating}$ der restlichen Beschichtung.

$$c_W(x) = \begin{cases} 1 & x \leq d_{enrich} \\ c_{coating} & d_{enrich} < x \leq d_{coating} \end{cases} \quad (43)$$

Zum Vergleich der Stärke der oberflächennahen Wolframanreicherung wurde die Prävalenz des Wolfram in den ersten (oberflächennächsten) 5% der FeW-Fe Proben berechnet. Hierbei wurde die im vorigen Kapitel 3.3.2 ermittelte mittlere Schichtdicke $\bar{p} = (3600 \pm 60)$ at/cm² zugrundegelegt.

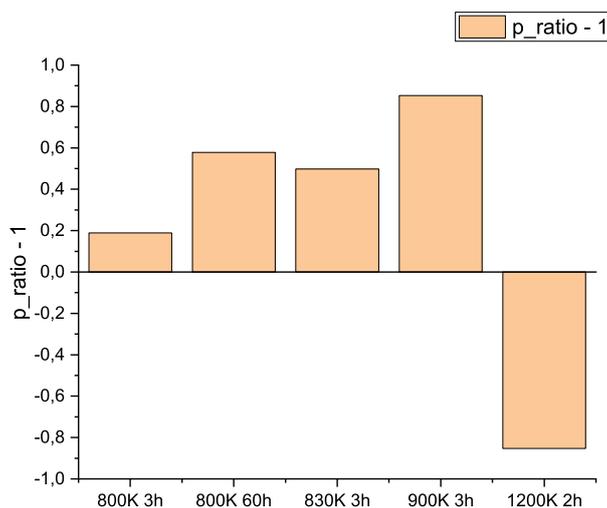


Abbildung 32: Vergleich der Zunahme der Wolframprävalenz in den ersten 5% der geheizten FeW-Fe-Proben relativ zur *initial*-Probe 67

Aus Abbildung (32) wird deutlich, dass die Zunahme bei $T = 900$ K, $t = 3$ h mit fast 100% mehr Wolfram in den ersten 5% am stärksten ist. Ursache der Anreicherung ist dabei die in Abschnitt 2.3 beschriebene Oberflächensegregation.

Ebenfalls erkennt man in den *RBS*-Spektren, dass die Rauigkeit der geheizten Proben in etwa unverändert ist. Dies wird klar, wenn man die Steigung an der niederenergetischen Flanke des breiten Wolfram-Peaks der Beschichtung betrachtet: Besitzt die Beschichtung eine hohe Rauigkeit, so stoppen die rückgestreuten Teilchen in einem breiteren Energieintervall und die Abnahme des Peaks im Spektrum wird breiter. Genau diese Abnahme des Peaks ist für geheizte sowie nicht geheizte Proben nahezu identisch. Man kann auch sagen, dass die Energieverteilung der rückgestreuten Teilchen zusätzlich mit der Rauigkeitsverteilung gefaltert wird und es somit zur Verbreiterung kommt.

CLSM-Aufnahmen einiger geheizter Proben sind Abbildung (33) dargestellt.

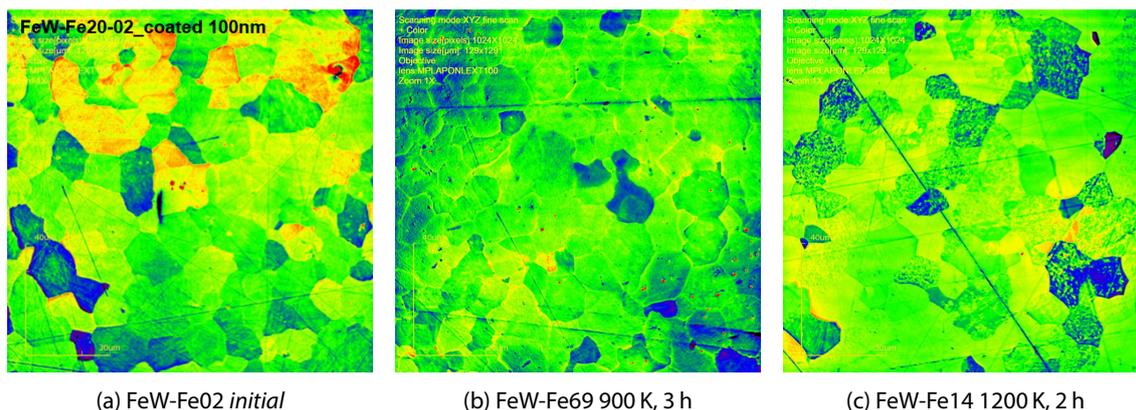


Abbildung 33: CLSM-Aufnahmen einer *initial* und zweier bei unterschiedlichen Temperaturen geheizten FeW-Fe-Proben mit z -Skala 100 nm und abgerasteter Fläche $129 \mu\text{m} \times 129 \mu\text{m}$ (Dr. Martin Balden)

In Abbildung (33) ist sichtbar, dass sich die Morphologie der geheizten Proben nicht wesentlich von derjenigen der *initial*-Probe unterscheidet.

Für die bei 1200 K geheizte Probe 14 ist im RBS-Spektrum in Abbildung (30) eine Diffusion des Wolframs in das Eisensubstrat zu feststellbar. Dies lässt sich aus den ab der Wolframkante etwa unveränderten *Counts* (in Richtung niedrigerer Energien) schließen und ist gut in Abbildung (44) im Anhang erkennbar. Nimmt man an, dass die hier stattgefunden Diffusion auch in höheren Tiefen zu der hier ermittelten Konzentration von etwa $c_W = 0.3 \text{ at}\%$ geführt hat, so erhält man mit Annahme einer konstanten Gesamtmenge an Wolfram eine Diffusionstiefe von insgesamt etwa $3 \mu\text{m}$. Dies entspräche der etwa zehnfachen Dicke der ursprünglichen FeW Beschichtung.

Das Diffusionsverhalten des Wolfram bei etwa $T = 1200 \text{ K}$ erklärt sich aus dem Phasendiagramm (16) für das FeW-System durch die deutlich höhere Löslichkeit des Wolframs im Eisen. Bei $T = 1200 \text{ K}$ ist diese mit etwa 2.4% ähnlich groß wie die ursprüngliche Konzentration des Wolframs in der FeW-Beschichtung.

4.2 Effekte durch Deuterium-Beschuss

Der zweite Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wolfram-Segregation unter Deuteriumbeschuss. Hierzu wurden in der Hochstromquelle SIESTA (siehe 2.8) die FeW-Fe Proben 65 und 67 bei Basisparametern (41) mit Deuterium der Energie 200 eV beschossen. Hierbei wurden zwei verschiedene Flüsse gewählt: Die Exponierung mit normalem Fluss (*normalFlux*) lief mit $(6.0 \pm 0.2) \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ an der Probe 65, während der Fluss bei einer weiteren Exponierung auf $(5.0 \pm 0.1) \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ reduziert wurde (Probe 67).

Die Energie von 200 eV ist deswegen für eine Exponierung interessant, da sie genügend hoch ist, damit Eisen *gesputtert* wird, Wolfram jedoch nicht. Mithilfe des Programms SRIM wurde für Deuterium bei Energien von 200 eV eine Reichweite von etwa 4 nm berechnet. Weiterhin deuten Berechnungen mit dem Code SDTrim-SP für die *normalFlux*-Exponierung auf ein Erodieren von bis zu 310 nm hin. Berücksichtigt man einen Fehler von 30%, so erscheint selbst ein komplettes Erodieren der Schichten nicht unmöglich. Für die *reducedFlux*-Probe wird ein solches Verhalten nicht erwartet [41].

Zuerst soll hier die *reducedFlux*-Probe FeW-Fe67 in Abbildung (34) beschrieben werden.

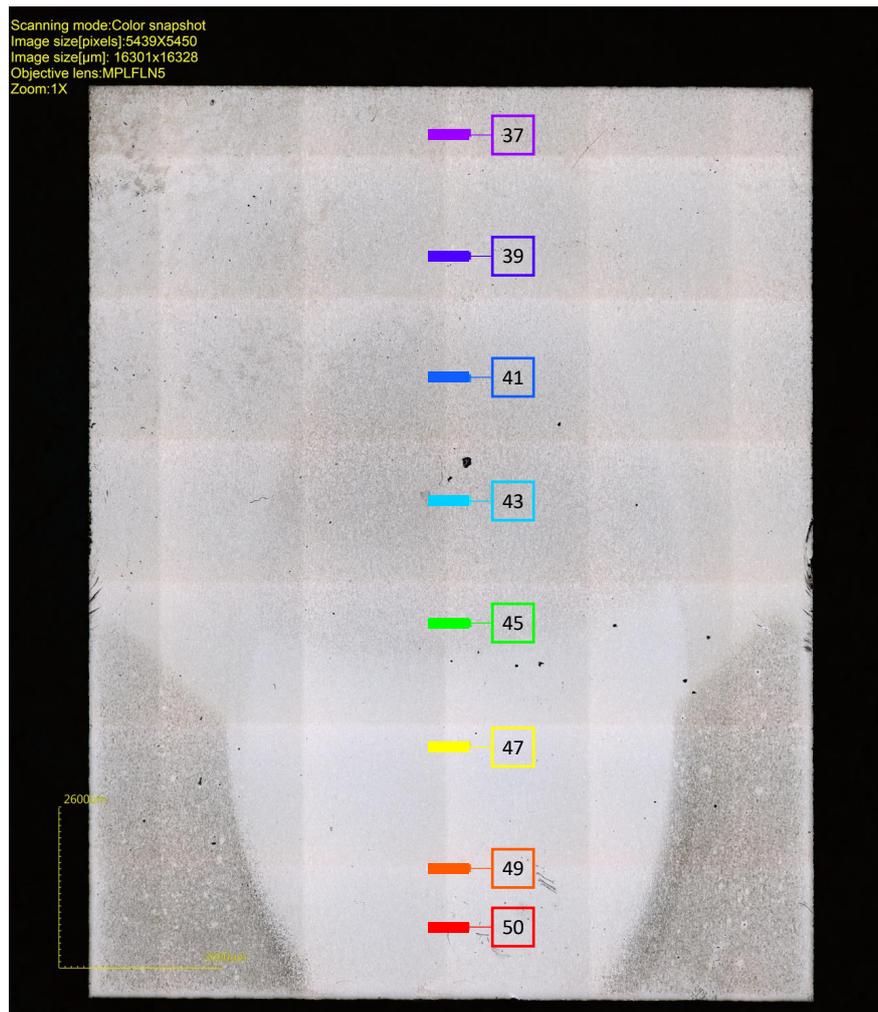
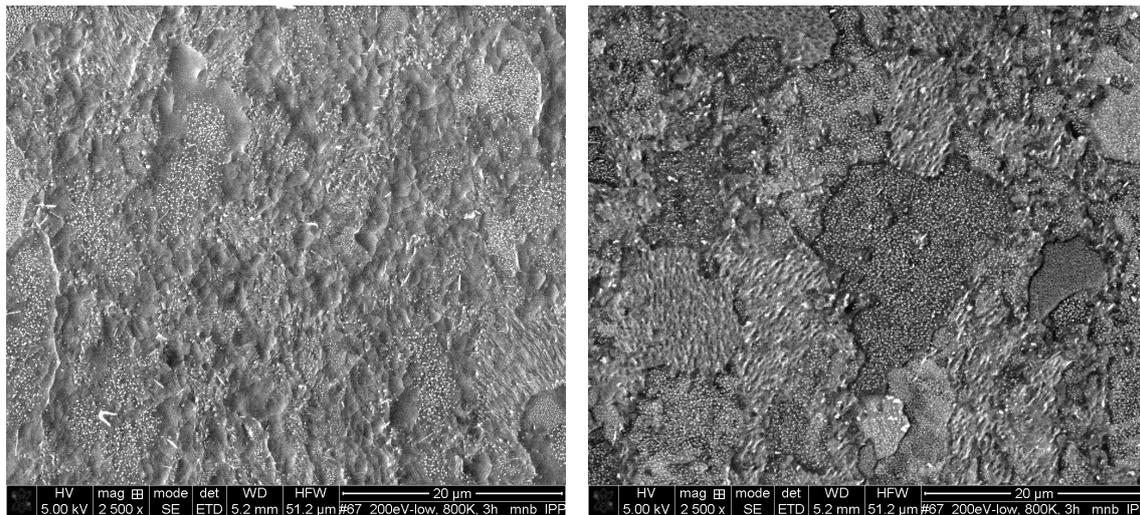


Abbildung 34: Probe FeW-Fe67 nach Deuterium-Beschuss mit 200 eV für 3 h bei 800 K und *reducedFlux*; eingezeichnet sind Messpositionen für RBS

In Abbildung (34) ist die Überlagerung eines horizontalen sowie eines vertikalen *Beschussflecks* (siehe hierzu A.4) sichtbar. Gerade zu den unteren Ecken hin ist eine vom Zentrum verschiedene Struktur der Oberfläche erkennbar, die sich auf der optischen Aufnahme als feine Körnung beschreiben lässt. Ähnliches beobachtet man auch für den zentralen Bereich, etwa oberhalb der Messposition 45 in Abbildung (34).

SEM-Aufnahmen einzelner Punkte der *reducedFlux*-Probe bei höherer Vergrößerung sind in Abbildung (35) dargestellt.



(a) Aufnahme an Position 43, türkis in Abbildung (34) (b) Aufnahme an Position 49, orange in Abbildung (34)

Abbildung 35: SEM-Aufnahmen der mit 200 eV-Deuterium für 3 h bei 800 K und *reducedFlux* beschossenen FeW-Fe67 Probe. (Dr. Martin Balden)

Aus Abbildung (35) werden sofort Unterschiede zu SEM-Aufnahmen unbeschossener (*initial*) Proben wie etwa in Abbildung (27a) deutlich. Hierzu gehören beispielsweise die Bildung von Regionen sehr feiner Körnung oder das Erodieren der FeW-Schicht entlang von Korngrenzen des darunterliegenden Eisensubstrats.

Für ersteres kann die in (2.1.4) beschriebene *Clusterbildung* eine Rolle spielen. Ein Beispiel für solch einen *Wolframcluster* ist in Abbildung (36) dargestellt.

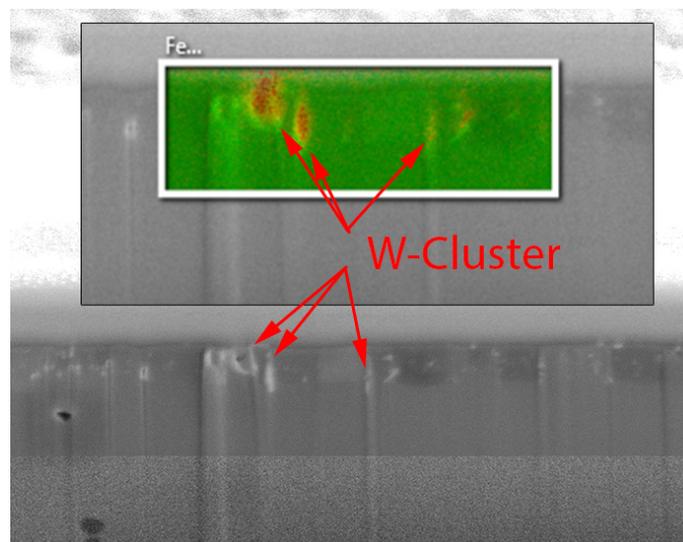


Abbildung 36: *Wolframcluster* im Querschnitt der *reducedFlux*-Probe an Position 50 (rot in (34)), identifiziert durch Abgleich mit EDX-Aufnahme, Dr. Martin Balden)

Die in Abbildung (36) dargestellten *W*-Präzipitate konnten über den gesamten zentralen Bereich (dort, wo auch *RBS*-Messungen durchgeführt wurden) der Probe in Abbildung (34) gefunden werden.

Als nächstes wird die *normalFlux*-Probe in Abbildung (37) beschrieben.

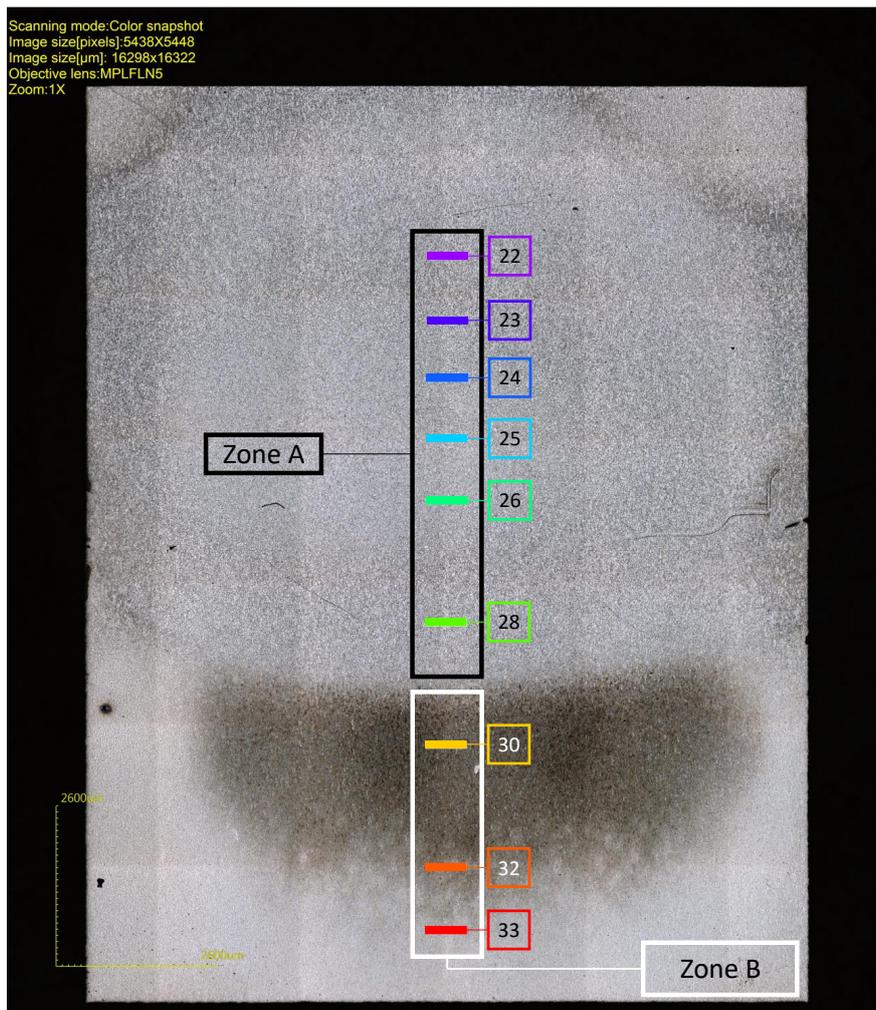


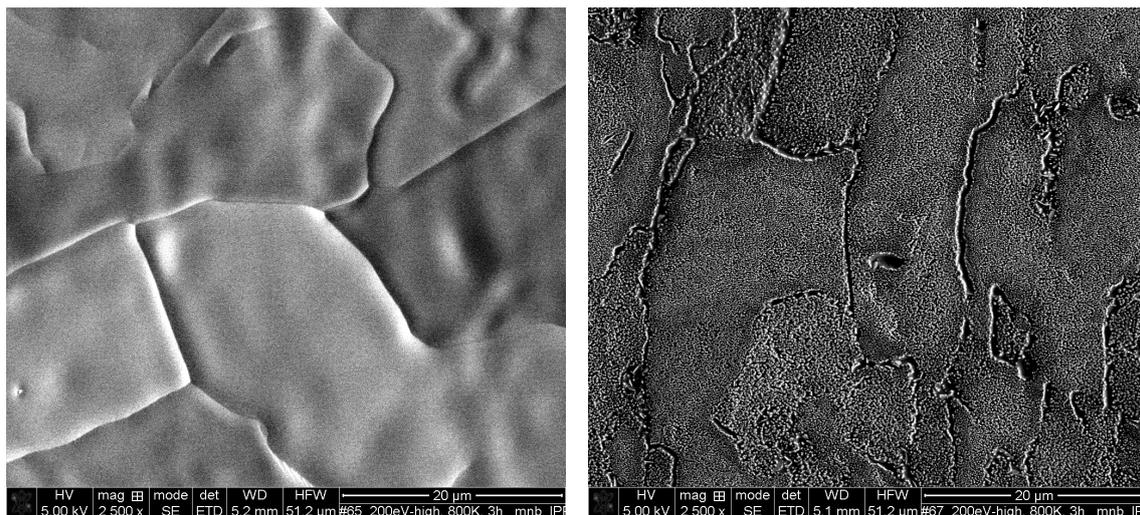
Abbildung 37: Probe FeW-Fe65 nach Deuterium-Beschuss mit 200 eV für 3 h bei 800 K und *normalFlux*; eingezeichnet sind Messpositionen für RBS und die Einteilung in die Zonen A und B

Die in Abbildung (37) gezeigte *normalFlux*-Probe 65 weist bereits ohne weitere Vergrößerung signifikante morphologische Veränderungen unter Deuterium-Beschuss auf. Dies ist einerseits an den oberen Ecken sowie andererseits an der dunklen, nach unten hin "geflechtartigen" Struktur (leicht unterhalb der Mitte) erkennbar.

Die Begrenzung dieses "dunklen Flecks" (*dark spot*) wird bei Blick auf die bei *reducedFlux*-beschossene Probe in Abbildung (34) deutlich: Hier fehlt zwar der eben angesprochene *dark spot*, jedoch ist die Abgrenzung des *Beschussflecks* nach unten links und rechts sowie leicht oberhalb der Mitte ähnlich.

Zur Untersuchung der exponierten Proben soll die Unterscheidung weitergeführt werden: Die *normalFlux*-Probe 65 wird entlang der oberen Begrenzung des *dark spot* (leicht oberhalb der hellgelben Markierung in Abbildung 37) in die Zonen A (mit Messpositionen 22 bis 28) und B (Messpositionen 30 bis 33) geteilt, wobei Zone A den *dark spot* und die Umgebung unterhalb davon umfasst. An der *reducedFlux*-Probe 67 soll eine solche Unterscheidung nicht getroffen werden.

SEM-Aufnahmen der *normalFlux*-Probe sind in Abbildung (38) dargestellt.



(a) Aufnahme an Position 26 (neongrün in 37)

(b) Aufnahme an Position 32 (orange in 37)

Abbildung 38: SEM-Aufnahmen der mit 200 eV-Deuterium für 3 h bei 800 K und *normalFlux* beschossenen FeW-Fe65 Probe. (Dr. Martin Balden)

Ähnlich wie auch schon bei der *reducedFlux*-Probe zeigt auch die SEM-Aufnahme in Abbildung (38b) die Bildung feinkörniger Strukturen, hier für Messposition 32 (Zone A). In Abbildung (38a) ist eine SEM-Aufnahme für Messposition 26 (Zone A) dargestellt, für die solche Strukturen dagegen nicht respektive nicht auf derselben Längenskala erkennbar sind.

Um einen besseren Eindruck von den Proben zu erhalten, wurden auch für die *normalFlux*-Proben Querschnittsaufnahmen mithilfe von SEM aufgenommen. Diese sind in Abbildung (39) und (40) dargestellt.

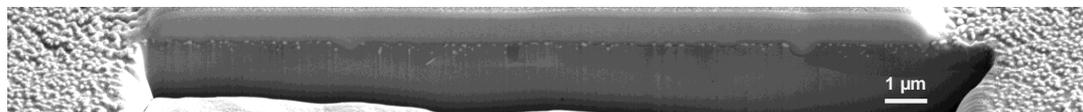


Abbildung 39: SEM-Aufnahme für den Querschnitt der Probe FeW-Fe65 (*normalFlux*) an Messposition 32 (Zone B)

In Abbildung (39) ist der Querschnitt an einer Messposition in Zone B dargestellt. Analog zur *reducedFlux*-Probe ist auch hier *Clusterbildung* in Oberflächennähe zu beobachten. Da eine weitere Messung mithilfe von EDX am Rand von Zone B in Abbildung (49) die Existenz von *Wolfram-Clustern* auch auf der *normalFlux*-Probe bestätigt, ist es wahrscheinlich, dass es sich auch bei den *Clustern* in Abbildung (39) um *Wolfram-Cluster* handelt.

Für eine Messposition in Zone A ist ein solcher Querschnitt in Abbildung (40) abgebildet.

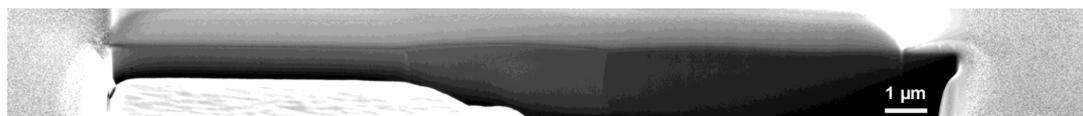
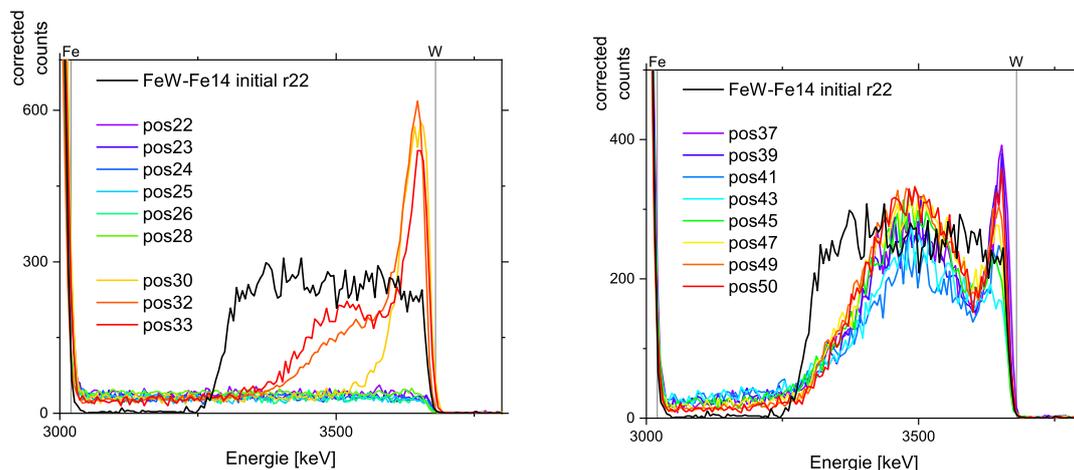


Abbildung 40: SEM-Aufnahme für den Querschnitt der Probe FeW-Fe65 (*normalFlux*) an Messposition 24 (Zone A)

Im Gegensatz zur eben beschriebenen Aufnahme bei der Messposition 32 in Zone A zeigt Abbildung (40) keine *Clusterbildung* in Oberflächennähe. Auf beiden Abbildungen (39) und (40) ist jedoch erkennbar,

dass die Oberfläche des Eisensubstrat (unter der FeW-Beschichtung) nicht "gerade", sondern vielmehr "gewellt" ist. Weitere Querschnittsaufnahmen auf anderen Messpositionen bestätigen diese Morphologieveränderung für beide beschossenen Proben.

Zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung wurde erneut auf *RBS* bei 4 MeV zurückgegriffen. Die hierbei für *normalFlux*- und *reducedFlux*-Probe aufgezeichneten Spektren sind in Abbildung (41) dargestellt.



(a) *RBS*-Spektren der *normalFlux*-Probe FeW-Fe65 (siehe 37). Die unteren drei Spektren gehören zu Zone *B*, die sechs Spektren darüber zu Zone *A*.

(b) *RBS*-Spektren der *reducedFlux*-Probe FeW-Fe67 (siehe 34)

Abbildung 41: *RBS*-Spektren (^4He bei 4 MeV) an *normalFlux*- und *reducedFlux*-Probe. Zu beachten ist die unterschiedlich skalierte *Count*-Achse. Für beide Abbildungen ist zur Referenz das Spektrum einer *initial*-Probe angegeben.

Aus Abbildung (41a) wird die Notwendigkeit der getrennten Behandlung der zuvor definierten Zonen *A* und *B* für die *normalFlux*-Proben quantitativ motiviert: Während für die Spektren von *pos22* bis einschließlich *pos28* (Zone *B*) ein stark abgesenkter Verlauf gemessen wird, wird für die Messungen an den Positionen 30 bis 33 eine starke Wolframanreicherung an der Oberfläche gemessen. Bei der *normalFlux*-Probe ist die oberflächennahe Wolframanreicherung für die in der Legende unteren Spektren am stärksten, bei der *reducedFlux*-Probe schwankt das Spektrum bei Energien von etwa 3500 keV stärker als beim eigentlichen Oberflächenpeak.

Die Stärke der Anreicherung ist bei der *normalFlux*-Probe an der Position 32 am größten und lässt sich aus dem Konzentrationsprofil in Abbildung (42a) ablesen. Innerhalb der ersten 15% der Schichtdicke werden etwa 40% der ursprünglichen *W*-Prävalenz erreicht. Insgesamt ermittelt man aus dem *RBS*-Spektrum eine Prävalenz von etwa 80% der ursprünglichen Wolframprävalenz. Für eine solch signifikante oberflächennahe Anreicherung kommen zuerst präferenzielles Zerstäuben und *RIS* (2.4) infrage. Führt man den den Fehlbetrag an Wolfram auf *Sputtern* zurück, so liegt der Fehlbetrag mit etwa 20% deutlich niedriger als das, was die eingangs erwähnte Simulation in *SDTrim-SP* erwarten lässt.

Weiterhin ist eine Migration von Wolfram in das Substrat zu beobachten, wobei für diesen Bereich (bis zur Eisenkante) eine Konzentration $c_W \approx 0.3\text{at.}\%$ ermittelt wurde. Bei der *reducedFlux*-Probe ist diese Diffusion weniger stark abgelaufen, da hierfür eine Konzentration $c_W \approx 0.25\text{at.}\%$ bestimmt wurde.

Gleichzeitig deutet das 'Verwaschen' der *W*-Kanten in den Spektren der Messungen der Zone *B* auf eine Zunahme der Rauigkeit hin, die bereits in den *SEM*-Aufnahmen (38) beschrieben wurde.

Bemerkenswert ist, dass der Übergang zwischen Zone *A* und *B* auf weniger als 2 mm eintritt. Die bereits angesprochenen Spektren aus Messungen in der Zone *A* ähneln dem Spektrum der bei 1200 K geheiz-

ten Probe (siehe 4.1) stark. Auch hier lässt sich der Verlauf dahingehend interpretieren, dass Wolfram aus der Beschichtung ins Substrat diffundiert sein muss, da zwar das Niveau (die *Counts*) niedriger ist als für die *initial*-Probe, dieses sich jedoch ab der Wolframkante ohne Unterbrechung bis in die Eisenkante fortsetzt. Die Konzentration des Wolframs ist daher auf mindestens der doppelten Tiefe der ursprünglichen Schicht etwa konstant bei $c_W = 0.46$ at % und damit um etwa einen Faktor 5 geringer als in der *initial*-Probe.

Bevor der signifikante Unterschied zwischen Zone *A* und *B* auf engstem Raum diskutiert wird, soll hier an zwei Kerneigenschaften von *RBS* erinnert werden: Erstens mittelt dieses Verfahren die Probe über eine Fläche von der Größe des Strahlquerschnitts (hier 1 mm^2) und zweitens, dass auch die Auswertung (Berechnung) durch das Schichtsystem prinzipiell eindimensional abläuft. In diesem Übergangsbereich wären weitere Messungen hilfreich.

Im Gegensatz zu den Messungen der *normalFlux*-Probe sind die Spektren an der *reducedFlux* in Abbildung (41b) konsistenter. Auch hier treten eine ausgeprägtere Rauigkeit sowie eine oberflächennahe Wolframanreicherung auf. Die Stärke dieser Anreicherung ist jedoch geringer, weshalb der Zusammenhang vermutet wird, dass die Anreicherung des Wolframs mit sinkendem Deuterium-Fluss abnehmen könnte.

Ein weiterer Unterschied zwischen den *RBS*-Spektren für *reducedFlux* in Abbildung (41b) und *normalFlux* liegt im Verlauf bis etwa 3500 keV: Nach dem Oberflächenpeak folgt in Richtung geringerer Energien ein Abfall der *Counts* unter das Niveau der *initial*-Probe. Im Gegensatz zur *normalFlux*-Probe schließt sich hier jedoch eine erneute Zunahme der *Counts* an. Die in Abbildung (36) gezeigten *W-Cluster* sind ebenso in der Lage, die Anreicherung unterhalb der Oberfläche zu erklären.

Mithilfe der Spektren in Abbildung (41) und *SIMNRA* kann man nun erneut die Konzentrationen, Schichtdicken sowie Rauigkeiten *fit*ten. Für die Positionen 32 auf der *normalFlux*-Probe und 49 auf der *reducedFlux*-Probe wurden analog zu Gleichung (43) die in Abbildung (42) dargestellten Konzentrationsfunktionen ermittelt. Die Positionen wurden dabei nach stärkster Wolframanreicherung in Oberflächennähe gewählt.

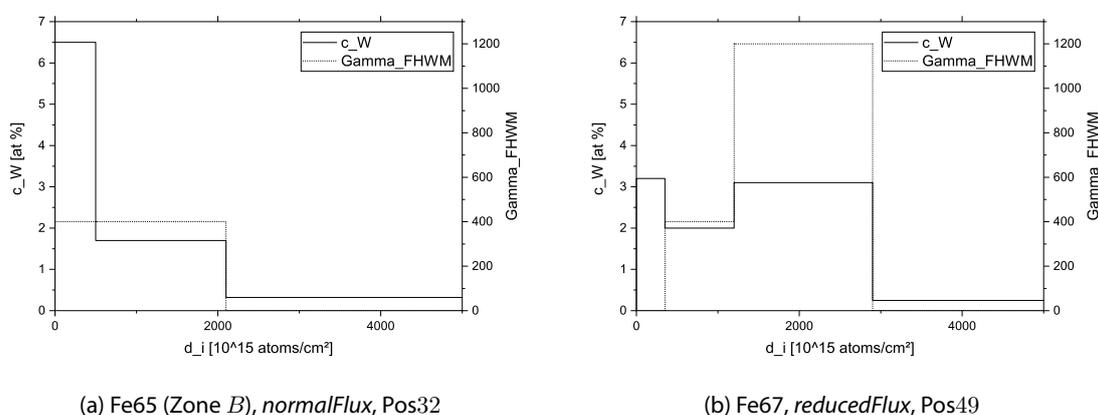


Abbildung 42: Stufenweise Konzentrationsprofile für ausgewählte Positionen auf der *normal-Flux*- und *reducedFlux*-Probe

Bei den Stufenfunktionen der Wolframkonzentration in Abbildung (42) steht d_i für die Tiefe. Insbesondere die *normalFlux*-Messungen (Profil 41a) der Zone *B* weisen hier auf eine signifikante Wolframsegregation hin.

In Abbildung (42) ist außerdem Gamma_FHWM angegeben, die Halbwertsbreite der zugrundegelegten Gammafunktion, mit der in *SIMNRA* Rauigkeit modelliert wird (siehe auch 2.5.3). Aus den Diagrammen (42a) und (42b) wird deutlich, dass der Deuteriumbeschuss die Rauigkeit der Schicht bis in hohe Tiefen (bis zu 75% der ursprünglichen Schichtdicke) stark erhöht hat.

Möchte man nun die einzelnen Beiträge, die zu der oberflächennahen Wolframanreicherung geführt haben, separieren, so kann man die möglichen Mechanismen gemäß (2.3) und (2.4) in lang- und kurzreichweitige Transportmechanismen unterteilen.

Hier fällt auf, dass bei beiden beschossenen Proben eine Migration des oberflächennahen Wolframs ins Substrat stattgefunden hat. Dies ist bei derselben Temperatur $T = 800$ K aufgetreten, für die zuvor beim reinen *Annealing* kein solcher Wolfram-Transport festgestellt werden konnte, was zeigt, dass die Tiefenanreicherung durch die Bestrahlung induziert sein muss.

Für die Anreicherung in die Tiefe kommt einerseits *RIS* (siehe Abschnitt 2.4.2) infrage. Da Wolfram als *oversize* Atom zu Eisen gesehen werden kann, ist davon auszugehen, dass *RIS* bei genügend hohen Temperaturen dazu führt, dass Wolfram durch diesen Effekt an der Oberfläche nicht an-, sondern dort abgereichert wird. Auch ist bei den mithilfe von *SEM* und *EDX* nur wenige nm unter der Oberfläche gefundenen Wolfram-Präzipitaten die Entstehungsursache noch nicht geklärt. Zwar bieten die Präzipitate prinzipiell eine Erklärung der Wolframanreicherung in mittleren Tiefen zwischen der Oberfläche der Beschichtung und der Grenzfläche (dem Interface) mit dem Substrat.

Weiterhin ist jedoch fraglich, wie genau die oberflächennahe Wolframanreicherung zustandekommt. Sollte die in Abschnitt (29) eingeführte Gibbsche Adsorption hierzu einen Beitrag leisten, so kann er aufgrund der maximalen Reichweite des Effekts von nur wenigen Atomlagen jedoch keinesfalls die beobachtete Wolframanreicherung allein erklären, da diese auf einer Tiefe von mehr als 60 nm stattfindet. Ferner sieht auch das Phasendiagramm in Abbildung (16) keine derartige Wolframanreicherung vor, weshalb die in Abschnitt 2.4.1 vorgestellte *RED* ebenfalls nicht in Frage kommt.

In Oberflächennähe könnte dagegen das präferenzielle Zerstäuben einen signifikanten Beitrag zur Wolframanreicherung liefern. Da die Energie der Deuterium-Ionen derart gewählt wurde, dass Wolfram nicht *gesputtert* wird, entspricht eine erhöhte Konzentration von Wolfram in Oberflächennähe der Erwartung. Ebenfalls würde das präferenzielle Zerstäuben erklären, warum bei höherer Fluenz in Oberflächennähe eine stärkere Anreicherung erfolgt. Gleichzeitig entstehen durch den höheren Fluss im Festkörper mehr Punktdefekte, die etwa das langreichweitige *RIS* treiben könnten. Dies wäre eine potenzielle Erklärung dafür, dass auch der Transport des Wolframs in tiefere Schichten bei höherer Fluenz stärker ausgeprägt ist (sprich für größere Tiefen eine höhere Wolframkonzentration bestimmt wurde).

Gleichzeitig soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass die Aufteilung der *normalFlux*-Probe in zwei Zonen *A* und *B* auf ein mögliches Problem beim Exponieren hinweisen könnte. Potenzielle Ursachen sind die Fokussierung (hierzu siehe auch Abschnitt A.4), Neutralteilchen (hierzu siehe 2.8) oder aber eine extrem inhomogene Wärmeverteilung auf dem Target. Hierzu sei an die Ähnlichkeit (siehe Abbildung 41a respektive 30) der Zone *A* auf der *normalFlux*-Probe mit der bei $T = 1200$ K geheizten Probe erinnert.

Eine weitere Möglichkeit, um die oberflächennahe Anreicherung des Wolframs zu erklären, ist die Annahme eines dreifachen (*ternary*) Phasendiagramms aus Fe-W-H mit bisher unbekanntem Löslichkeiten, beziehungsweise die Hypothese, dass der Wasserstoff, der im Festkörper nach kurzem Beschuss bereits übersättigt vorhanden ist, das Migrationsverhalten der Konstituenten verändert. Diese Hypothese der *wasserstoffgetriebenen Segregation* könnte dabei beispielsweise auf der *RIS* aufbauen, da Wasserstoff als im Vergleich zu Eisen kleinere, Atom gemäß Abschnitt 2.4.2 vorwiegend zu *defect sinks* wie etwa die Oberfläche segregieren sollte. Diese Arbeitshypothese konnte im Rahmen der Bachelor-Arbeit nicht beantwortet werden, jedoch wird hier eine Reihe an Experimenten vorgeschlagen, mit denen die Mechanismen der oberflächennahen Wolfram-Anreicherung genauer untersucht werden können.

4.3 Zukünftige Analysemöglichkeiten

Neben den hier durchgeführten Exponierungen erscheinen weitere Exponierungen bei anderen Flüßsen, Energien und Projektilen an der *SIESTA* als günstig. Besonders im Hinblick auf die Hypothese der wasserstoffgetriebenen Segregation wäre der Rückgriff auf ein anderes Projektil wie etwa Neon sinnvoll. Selbstverständlich müsste hierbei mit höherer *Sputterausbeuten* gerechnet werden.

Über die *SIESTA* hinaus bieten sich weitere Möglichkeiten an, um das Segregationsverhalten des Wolf-

ram im FeW-System zu untersuchen.

Allgemein kann man dabei mehrere Exponierungsreihen mit verschiedenen Flüssen, Fluenzen, Temperaturen und Teilchen durchführen. Wie etwa in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, hängen Stärke und Richtung von *RIS* von der Temperatur sowie der Größe des betrachteten, gelösten Atoms relativ zu den Gitteratomen ab. Durch gezielte Anpassung der einzelnen Parameter kann so der Einfluss der beschriebenen Transportmechanismen (sowie einiger weiterer, etwa *displacement mixing*) bestmöglich separat betrachtet werden.

Hier sollen nun einige Experimente beschrieben werden, die auf den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen aufbauen können.

4.3.1 Deuteriumbeschuss bei reduzierter Energie

Mit der Plasmaquelle *PlaQ* steht am IPP eine experimentelle Möglichkeit zur Verfügung, um den Einfluss von Deuteriumbeschuss bei niedrigen Energien mit einem *floating potential* zu untersuchen.

Hiermit ist es möglich, den Einfluss von Deuteriumionen bei Energien bis etwa $E \approx 10$ eV zu untersuchen. Bei Energien bis $E = 30$ eV nimmt die Sputterausbeute Y von Deuterium an Eisen stark ab (nach Abbildung 10 etwa um mindestens eine Größenordnung niedriger), darunter reicht die Energie zum Sputtern von Eisen nicht mehr aus. Dieser Bereich ist für weitere Untersuchungen interessant, da hier auch präferenzielles Zerstäuben keine Rolle mehr spielt.

4.3.2 Exponierung mit atomarem Wasserstoff

Zum Exponieren mit atomarem Wasserstoff macht man sich die Dissoziation molekularen Wasserstoffs an Oberflächen bei hohen Temperaturen $T > 2000$ K zunutze. Hierzu werden Kapillare verwendet, die auf hohen Temperaturen gehalten werden und durch die Wasserstoff geleitet wird.

Beim Auftreffen der Wasserstoffatome auf die FeW-Proben können die Atome in die Oberfläche diffundieren. Zwar ist ihre Energie zum *Sputtern* zu niedrig, jedoch kann auch hier untersucht werden, inwiefern Wasserstoff im FeW-System mit Punkt- und Gitterdefekten wechselwirkt.

Da die Temperaturen deutlich höher sind als etwa beim Heizen der FeW-Schichten in Wasserstoffatmosphäre, ist hier bei sonst ähnlichen Bedingungen von einer größeren Menge Wasserstoff auszugehen, die in den Festkörper diffundiert.

4.3.3 Heizen in Wasserstoffatmosphäre

Aufbauend auf der hier erfolgten *Annealing*-Testreihen kann der Hochtemperatur-Ofen auch genutzt werden, um FeW-Beschichtungen in Wasserstoffatmosphäre zu heizen. Dabei kann man für 1200 K Energien von $E > 100$ meV erwarten. Ferner bestimmt die gewählte Temperatur die Löslichkeit des Wasserstoff im FeW-System. Ergebnisse hierzu sind schon seit längerem für das Fe-H-System bekannt [42]. Andere Quellen haben für das FeW-System als Fe-H-System mit Wolframzusatz bereits den Einfluss des Wolframs auf die maximale Löslichkeit des Wasserstoff in der Matrix untersucht [43].

Diese Löslichkeit zu untersuchen ist auch für Beschusseexperimente mit Wasserstoff respektive Deuterium relevant, da durch Kenntniss der Anzahl der Wasserstoffatome im Festkörper ein möglicher Einfluss auf andere Konstituenten abgeschätzt werden kann.

Darüber hinaus erlaubt das Heizen in Wasserstoffatmosphäre die Betrachtung möglicher Änderungen der Oberflächenmorphologien. Neben einer Verringerung des oberflächlichen Sauerstoffgehalts kann etwa die chemische Absorption des Wasserstoff an Korngrenzen sowie die elementare Wechselwirkung des Wasserstoff mit Gitterdefekten untersucht werden [43].

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Beantwortung der Frage zu leisten, ob und inwiefern ein Mechanismus der "wasserstoffgetriebenen Segregation" nötig ist, um die oberflächennahe Anreicherung von Wolfram im FeW-System unter Deuterium-Beschuss zu erklären. Dass im Rahmen dieser Bachelor-Arbeit keine finale Beantwortung der Frage gelang, dürfte dabei nicht überraschend sein; viel eher stehen die neuen Erkenntnisse im Vordergrund.

Hierzu gehören:

1. Die Eignung der FeW-Modellschichten

Magnetrongesputterte Schichten lassen sich zuverlässig produzieren und sind ein nützliches Werkzeug, um den Einfluss von Deuterium-Beschuss auf das FeW-System zu studieren. Dies ist die Hauptaussage des ersten Teils dieser Arbeit. Mithilfe von *RBS*, *SEM*, *CLSM* und *EDX* ist eine umfangreiche Charakterisierung der hergestellten FeW-Beschichtungen möglich gewesen.

Hierbei wurde die Homogenität der Schichtdicke (3.3.1) und -zusammensetzung (3.3.2) sowie der Rauigkeit überprüft und es wurden für diese Größen Sicherheitsbereiche (6) für die vorliegenden Proben definiert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass Proben innerhalb eines engeren Bereichs r_{lim} im Laufe weiterer Exponierungen (4.1, 4.2) keinerlei gesonderter Korrekturen bedurften, für solche Proben also die Eignung gezeigt wurde.

2. Bei Deuterium-Beschuss spielt eine Reihe von Transportmechanismen eine Rolle

Nach der aufwendigen theoretischen Einführung von Grundlagen bis hin zum Verständnis von Transportmechanismen beim Ionenbeschuss von Festkörpern ist die Genauigkeit, mit der Vorhersagen getroffen werden können, nur wenig zufriedenstellend. Allerdings stellt das Abschätzen der Beiträge einzelner Transportmechanismen auch heute noch ein großes Problem dar, wie sich auch in den hohen Ungenauigkeiten bei Berechnungen mit *SD.Trim.SP* gezeigt hat (Fehlermargen $\geq 30\%$ nicht unüblich).

Die unter Deuteriumbeschuss gemessene Oberflächenanreicherung von Wolfram (siehe 4.2) ist signifikant stärker als beim Heizen (siehe 3.2) bei gleichen Temperaturen. Darüber hinaus findet eine Diffusion ins Substrat bei bloßem Heizen erst bei deutlich erhöhten Temperaturen überhaupt statt. Als wahrscheinliche Ursachen gelten das präferenzielle Zerstäuben sowie *RIS* (4.2).

Weiterhin bleibt die Frage offen, wie es auf der *normalFlux*-Probe zu einer inhomogenen Morphologiebildung (siehe Abbildung 39 und 40) und Wolframverteilung (siehe 4.1a) kommen konnte. Eine inhomogene Deuterium-Exponierung wurde diskutiert, kann jedoch auf Basis dieser Ergebnisse nicht nachgewiesen werden.

A Anhang

A.1 Chemische Zusammensetzung von EUROFER97

Alloying elements	C	Cr	W	Mn	V	Ta	N ₂	P	S	B	O ₂
min value (wt%)	0.09	8.5	1.0	0.20	0.15	0.10	0.015			ALAP	
max value (wt%)	0.12	9.5	1.2	0.60	0.25	0.14	0.045	0.005	0.005	0.002	0.01
target value (wt%)	0.11	9.0	1.1	0.40		0.12	0.030				
Undesired elements	Nb	Mo	Ni	Cu	Al	Ti	Si	Co	As + Sn + Sb + Zr		
min value (wt%)	ALAP	ALAP	ALAP	ALAP	ALAP			ALAP			
max value (wt%)	0.005	0.005	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.05		

Abbildung 43: Zusammensetzung des *RAFM*-Stahls EUROFER97 [5]

A.2 Ausgewählte *RBS*-Spektren

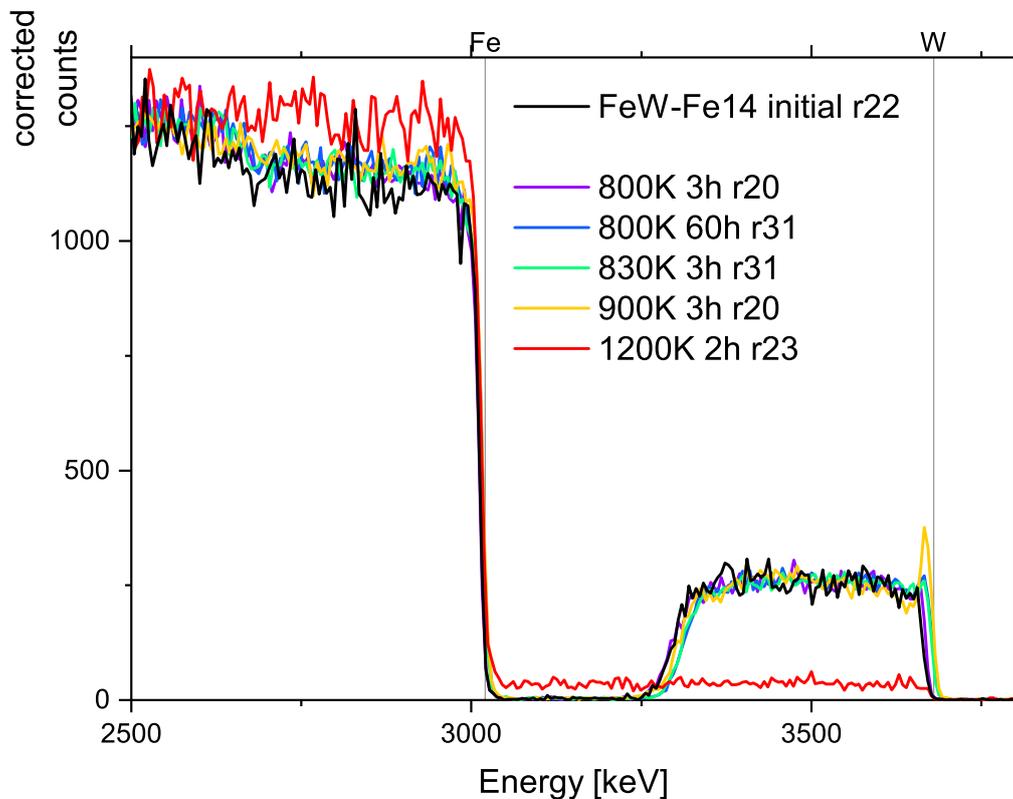


Abbildung 44: *RBS*-Spektren (^4He bei 4 MeV) für die geheizten Proben sowie eine *initial*-Probe mit eingezeichneter Wolfram- und Eisenkante

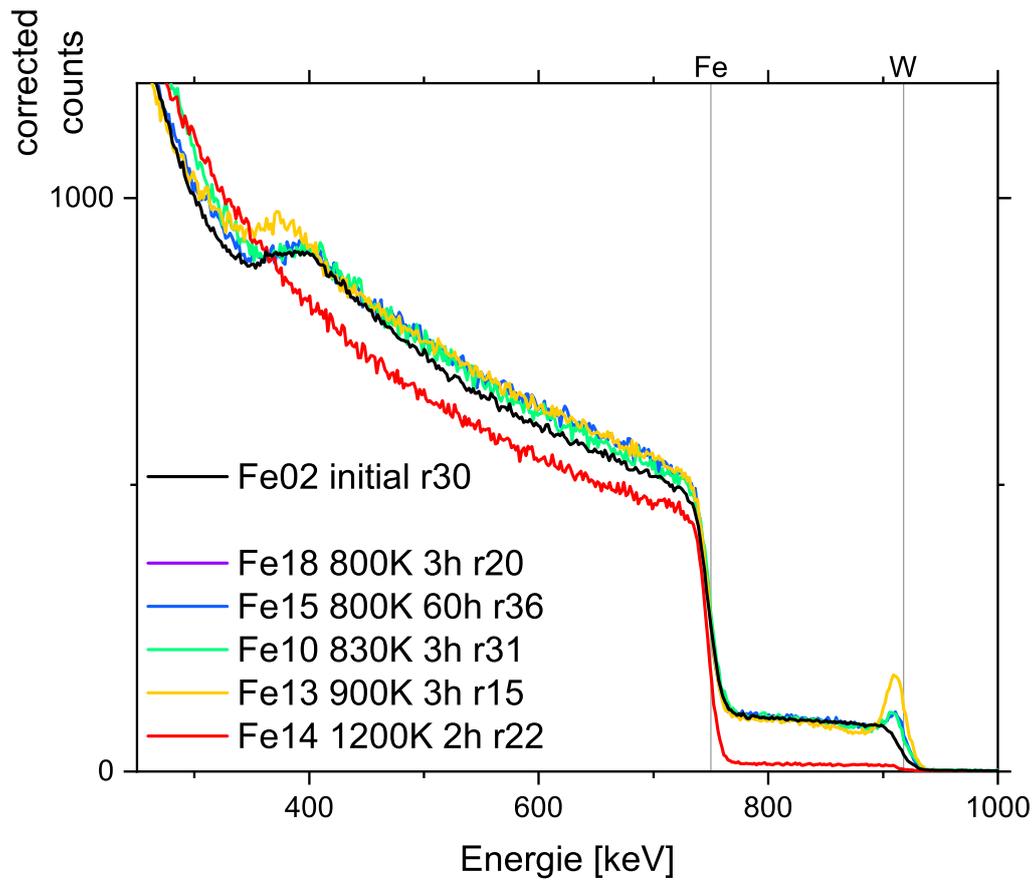


Abbildung 45: RBS-Spektren (^4He bei 1 MeV) für die geheizten Proben sowie eine *initial*-Probe mit eingezeichneter Wolfram- und Eisenkante

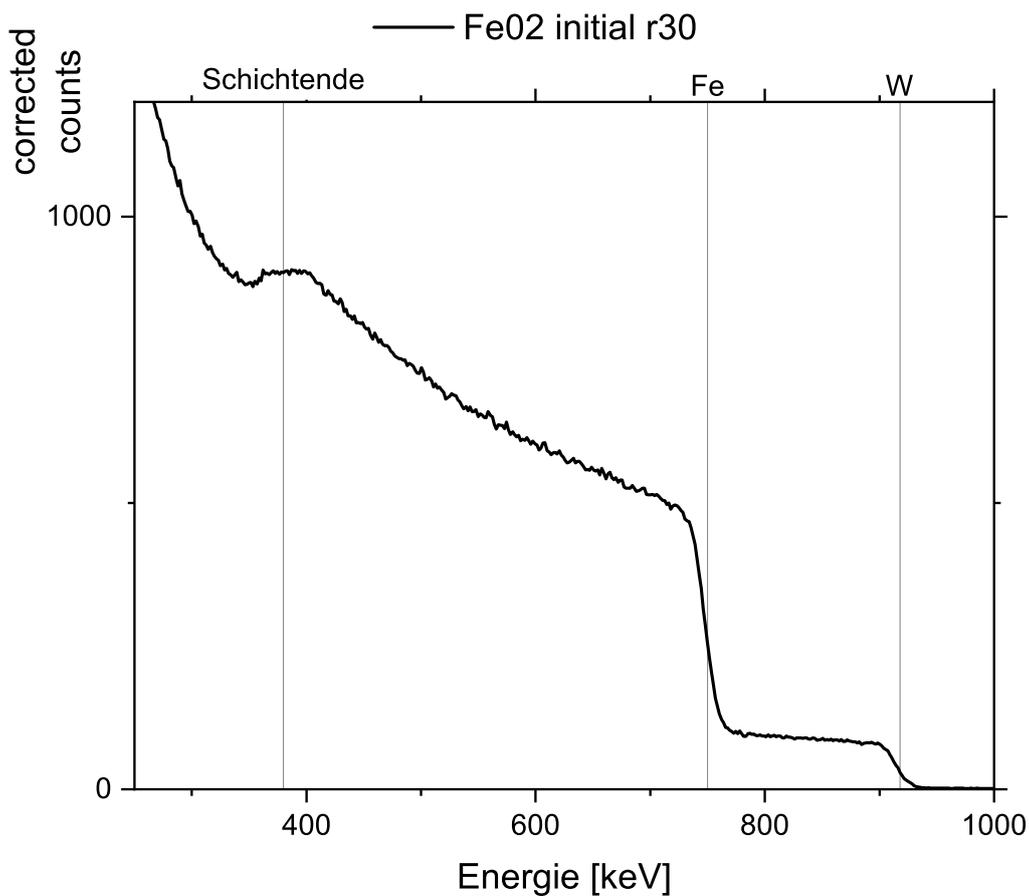


Abbildung 46: *RBS*-Spektrum (^4He bei 1 MeV) für die FeW-*initial*-Probe Fe02 mit eingezeichneter Wolfram- und Eisenkante. Ebenfalls gekennzeichnet ist der Punkt im *RBS*-Spektrum, bei dem die Endtiefe der FeW-Beschichtung erreicht ist und somit kein weiterer Beitrag von Wolfram zum *RBS*-Spektrum mehr folgt.

A.3 Workflow-Automatisierung mit OLE-Objekten, SQL und JavaScript

Um die iterative Arbeit beim Fitten der Modellparameter an *RBS*-Spektren zu optimieren, wurde ein Tool in der Script-Sprache JavaScript geschrieben (*ScienceBundle*). Dieses setzt auf einer vormals für das Serverframework Node JS geschriebenen Anwendung (*RXI*) auf. Der Workflow ist im nachfolgenden Diagramm (47) skizziert.

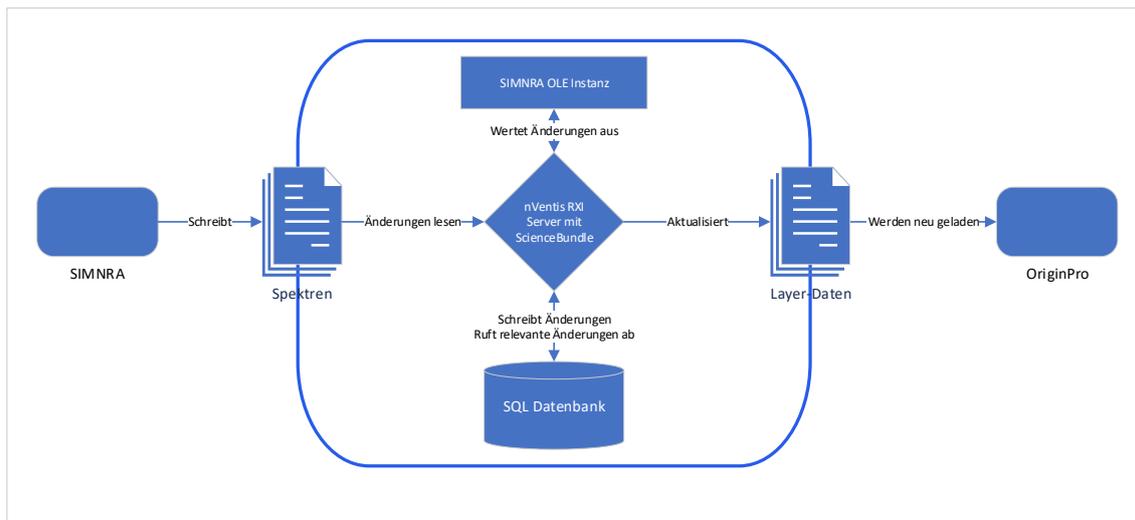


Abbildung 47: Automatisierte Schritte beim Ändern von SIMNRA-Dateien mit dem selbst geschriebenen *RXI ScienceBundle*

Wird ein Spektrum etwa in SIMNRA mit anderen Parametern gefittet und gespeichert, wird dieses Ereignis über einen *DirectoryWatcher* der Serveranwendung mitgeteilt. Diese gleicht nun über eine MariaDB-SQL-Datenbank die existierenden mit den bereits bekannten SIMNRA-Dateien ab und ermittelt nach Änderungsdatum eine Liste geänderter Dateien.

In einem nächsten Schritt werden die Schichtparameter (Schichtdicken, Elementkonzentrationen, Rauigkeit) durch eine separate SIMNRA-Instanz aus den geänderten Dateien extrahiert. Hierzu wird die OLE- (*Object Linking and Embedding*)-Schnittstelle von SIMNRA verwendet, mithilfe derer der komplette Umfang des Programms automatisch abgerufen werden kann ([44]). Auch diese Daten werden in der Datenbank abgelegt, wobei existierende Einträge (etwa für eine geänderte Schicht) aktualisiert werden.

Zum Schluss werden gemäß einer Liste an Spektrengruppen die aktualisierten Schichtdaten in CSV-Dateien geschrieben, die direkt mit OriginLab verknüpft sind und bei Änderung automatisch aktualisiert werden. Sämtliche Diagramme, die auf solche Daten zurückgreifen, werden somit bei einer Änderung eines Schichtparameters eines Spektrums automatisch aktualisiert, was insbesondere bei einer Vielzahl von Spektren den Workflow spürbar vereinfacht.

Der Projektstatus zum Stand der Arbeit ist archiviert verfügbar unter <https://github.com/nVentis/rxi-science-bundle>.

A.4 Beam-Wobbling bei der SIESTA

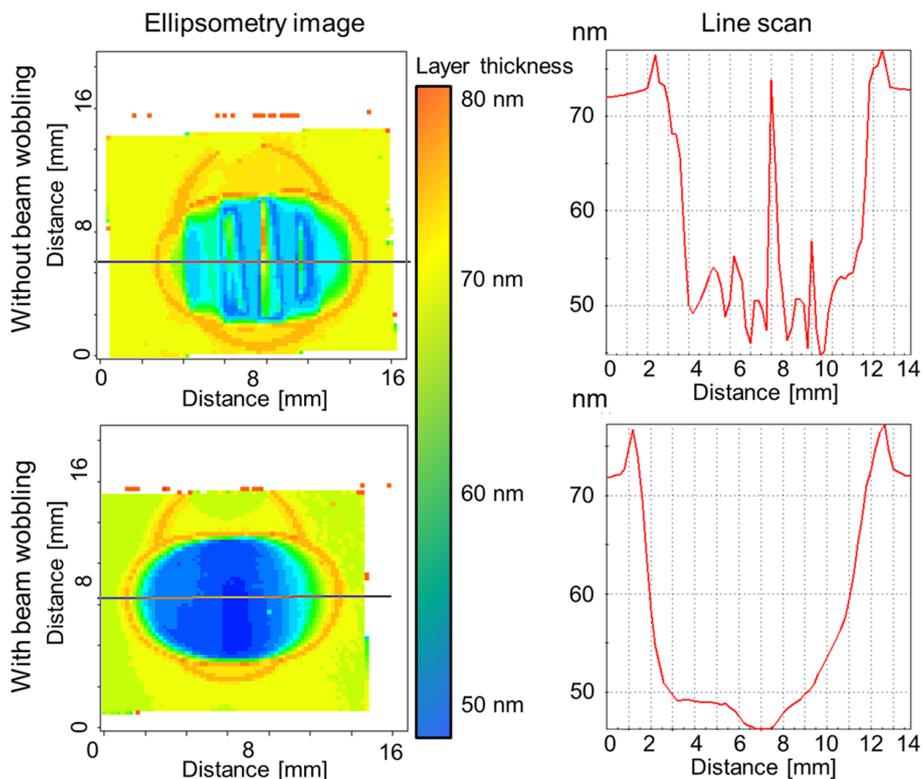


Abbildung 48: *Beam-Wobbling* bei der Hochstromquelle SIESTA. Im oberen Teil ist der Quadrupolmagnet abgeschaltet, im unteren Teil wurde zur Glättung eine Wechselspannung an den Magneten angelegt. [37]

Die in Abbildung (48) dargestellten Ellipsometrie-Messungen zeigen die Schichtdicken einer ursprünglich 70 nm dicken Schicht aus amorphem hydriertem Kohlenstoff (*amorphous hydrogenated carbon*) nach Erodieren mit Deuterium-Ionen der Energie 6 keV in der SIESTA. Es wird deutlich, dass die Ionen die Schichten nicht homogen gesputtert haben. Vielmehr muss für das Profil des eintreffendes Strahl eine Überlagerung mehrerer Ellipsen angenommen werden.

Ursache der Ellipsen ist einerseits, dass der Ionenstrahl in horizontaler Ebene unterschiedlich stark divergiert als in vertikaler Ebene. Eine weitere mögliche Ursache sind Neutralteilchen (zu deren Bildung, siehe 2.8) [37].

A.5 Weitere SEM- und EDX-Messung am Querschnitt einer normalFlux-Probe

Etwa am linken Rand des *dark spot* in Abbildung (37) wurden die in Abbildung (49) folgenden Aufnahmen mithilfe von SEM respektive EDX aufgenommen.

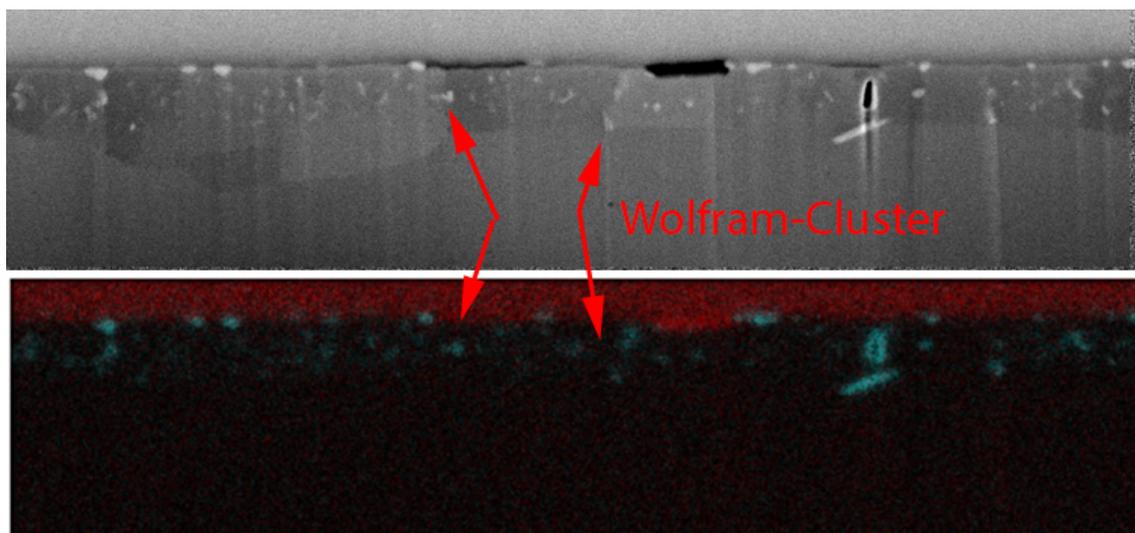


Abbildung 49: SEM- und EDX-Querschnittsaufnahmen der Probe FeW-Fe65 (*normalFlux*) am linken Rand des *dark spot* etwa auf Höhe von Messposition 32

Abbildung (49) zeigt die Existenz von oberflächennahen *W-Clustern* analog zur *reducedFlux*-Probe in Abbildung (36).

A.6 Literatur

- [1] P. Goranson et al. „Design of the plasma facing components for the National Spherical Tokamak Experiment (NSTX)“. In: *18th IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering. Symposium Proceedings (Cat. No.99CH37050)*. Albuquerque, NM, USA, USA: IEEE, 1999, S. 67–70. DOI: <https://doi.org/10.1109/FUSION.1999.849793>.
- [2] Muyuan Li und Jeong-Ha You. „Structural impact of armor monoblock dimensions on the failure behavior of ITER-type divertor target components: Size matters“. In: *Fusion Engineering and Design* 113 (Okt. 2016). DOI: [10.1016/j.fusengdes.2016.10.014](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.10.014).
- [3] Petter Ström et al. „Compositional and morphological analysis of FeW films modified by sputtering and heating“. In: *Nuclear Materials and Energy* 12 (2017). Proceedings of the 22nd International Conference on Plasma Surface Interactions 2016, 22nd PSI, S. 472–477. ISSN: 2352-1791. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.03.002>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352179116301752>.
- [4] N. Baluc et al. „Status of reduced activation ferritic/martensitic steel development“. In: *Journal of Nuclear Materials* 367-370 (2007). Proceedings of the Twelfth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-12), S. 33–41. ISSN: 0022-3115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.036>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311507003352>.
- [5] Ermile Gaganidze et al. „Development of EUROFER97 database and material property handbook“. In: *Fusion Engineering and Design* 135 (2018), S. 9–14. ISSN: 0920-3796. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.06.027>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920379618305556>.
- [6] M. Klimenkov et al. „Correlation of microstructural and mechanical properties of neutron irradiated EUROFER97 steel“. In: *Journal of Nuclear Materials* 538 (2020), S. 152231. ISSN: 0022-3115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152231>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311519316460>.

- [7] M. Balden et al. „Effect of the surface temperature on surface morphology, deuterium retention and erosion of EUROFER steel exposed to low-energy, high-flux deuterium plasma“. In: *Nuclear Materials and Energy* 12 (2017). Proceedings of the 22nd International Conference on Plasma Surface Interactions 2016, 22nd PSI, S. 289–296. ISSN: 2352-1791. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.01.001>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352179116302204>.
- [8] M. Mayer et al. „Tungsten surface enrichment in EUROFER and Fe-W model systems studied by high-resolution time-of-flight rutherford backscattering spectroscopy“. In: *Nuclear Materials and Energy* 17 (2018), S. 147–151. ISSN: 2352-1791. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.10.004>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352179118301170>.
- [9] „Erosion study of Fe–W binary mixed layer prepared as model system for RAFM steel“. In: *Journal of Nuclear Materials* 463 (2015). PLASMA-SURFACE INTERACTIONS 21, S. 272–275. ISSN: 0022-3115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.044>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311514008356>.
- [10] Gary S. Was. „The Radiation Damage Event“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 28. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [11] Gary S. Was. „Interactions Between Ions and Atoms“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 18–45. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [12] Gary S. Was. „The Radiation Damage Event“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 43. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [13] Gary S. Was. „Energy Loss“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 18–45. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [14] J.P. Biersack und L.G. Haggmark. „A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets“. In: *Nuclear Instruments and Methods* 174.1 (1980), S. 257–269. ISSN: 0029-554X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90440-1](https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90440-1). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X80904401>.
- [15] H. H. Andersen et al. „Large-angle scattering of light ions in the weakly screened Rutherford region“. In: *Phys. Rev. A* 21 (6 Juni 1980), S. 1891–1901. DOI: 10.1103/PhysRevA.21.1891. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.21.1891>.
- [16] Gary S. Was. „The Displacement of Atoms“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 77–153. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [17] Gary S. Was. „The Damage Cascade“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 131–165. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [18] W. Brandt. „CHANNELING IN CRYSTALS“. In: *Scientific American* 218 (1968), S. 90–101.
- [19] W. S. Snyder und Jacob Neufeld. „Disordering of Solids by Neutron Radiation“. In: *Phys. Rev.* 97 (6 März 1955), S. 1636–1646. DOI: 10.1103/PhysRev.97.1636. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.97.1636>.
- [20] Annie Antoni-Zdziobek. „INTEGRAL EQUATIONS GOVERNINING RADIATION EFFECTS“. In: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 33(10).10 (1963), S. 3–44. URL: <http://gymarkiv.sdu.dk/MFM/kdvs/mfm%2030-39/mfm-33-10.pdf>.
- [21] G L Kulcinski, J L Brimhall und H E Kissinger. „PRODUCTION OF VOIDS IN PURE METALS BY HIGH ENERGY HEAVY ION BOMBARDMENT“. In: (Okt. 1971). DOI: 10.2172/4722246.

- [22] Gary S. Was. „The Damage Cascade“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 167–206. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [23] M. RÜHLE und M. WILKENS. „CHAPTER 11 - TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY“. In: *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*. Hrsg. von Robert W. CAHN und Peter HAASEN†. Fourth Edition. Oxford: North-Holland, 1996, S. 1033–1113. ISBN: 978-0-444-89875-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50016-8>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444898753500168>.
- [24] Gary S. Was. „Sputtering“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 555–562. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [25] Hans Henrik Andersen und Helge L. Bay. „Sputtering yield measurements“. In: *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*. Hrsg. von Rainer Behrisch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981, S. 145–218. ISBN: 978-3-540-38514-1. DOI: 10.1007/3540105212_9. URL: https://doi.org/10.1007/3540105212_9.
- [26] N.Q. Lam und H. Wiedersich. „Modifications of subsurface alloy composition during high-temperature sputtering“. In: *Journal of Nuclear Materials* 103 (1981), S. 433–437. ISSN: 0022-3115. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(82\)90637-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(82)90637-7). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022311582906377>.
- [27] Pavel Lejček. „Introduction“. In: *Grain Boundary Segregation in Metals*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, S. 1–4. ISBN: 978-3-642-12505-8. DOI: 10.1007/978-3-642-12505-8_1. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-642-12505-8_1.
- [28] L.E. Rehn, N.Q. Lam und H. Wiedersich. „Radiation-induced segregation during sputtering“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 7-8 (1985), S. 764–767. ISSN: 0168-583X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90465-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(85)90465-3). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X85904653>.
- [29] L.E. Rehn, R.S. Averback und P.R. Okamoto. „Fundamental aspects of ion beam surface modification: defect production and migration processes“. In: *Materials Science and Engineering* 69.1 (1985). Proceedings of the International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams, S. 1–11. ISSN: 0025-5416. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90365-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90365-9). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025541685903659>.
- [30] Gary S. Was. „Radiation-Induced Segregation“. In: *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 231–266. ISBN: 978-3-540-49472-0. DOI: 10.1007/978-3-540-49472-0_6. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-540-49472-0_6.
- [31] Jaques Perrière. „Rutherford backscattering spectrometry“. In: *Vacuum* 37.5 (1987), S. 429–432. ISSN: 0042-207X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(87\)90327-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(87)90327-7). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X87903277>.
- [32] M. G. Payne. „Energy Straggling of Heavy Charged Particles in Thick Absorbers“. In: *Phys. Rev.* 185 (2 Sep. 1969), S. 611–623. DOI: 10.1103/PhysRev.185.611. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.185.611>.
- [33] D. K. Avasthi und G. K. Mehta. „Ion Beam Analysis“. In: *Swift Heavy Ions for Materials Engineering and Nanostructuring*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, S. 67–85. ISBN: 978-94-007-1229-4. DOI: 10.1007/978-94-007-1229-4_3. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-007-1229-4_3.
- [34] *SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA*. Bd. 475. 1. 1999, S. 541–544. DOI: 10.1063/1.59188. eprint: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.59188>. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.59188>.
- [35] Goerg H. Michler. „Richtungen der Elektronenmikroskopie“. In: *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 7–31. ISBN: 978-3-658-26688-2. DOI: 10.1007/978-3-658-26688-2_2. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-658-26688-2_2.

- [36] Rolf Theodor Borlinghaus. „Konfokale Mikroskopie“. In: *Konfokale Mikroskopie in Weiß: Optische Schnitte in allen Farben*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 55–78. ISBN: 978-3-662-49359-5. DOI: 10.1007/978-3-662-49359-5_3. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-49359-5_3.
- [37] R. Arredondo et al. „SIESTA: A high current ion source for erosion and retention studies“. In: *Review of Scientific Instruments* 89.10 (2018), S. 103501. DOI: 10.1063/1.5039156. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5039156>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5039156>.
- [38] Annie Antoni-Zdziobek. „Partial Redetermination of the Fe-W Phase Diagram“. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (2013), S. 2996–3003. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1658-2>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352179116301752>.
- [39] Wikimedia-Commons. *Schema Magnetonsputtern*. [Online; License: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/deed.en>; No changes were made]. 2008. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_Magnetonsputtern.svg.
- [40] J.B. Almeida. „Magnetron Sputtering - Physics and Design“. In: *Materials Modification by High-fluence Ion Beams*. Hrsg. von Roger Kelly und M. Fernanda da Silva. Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, S. 87–92. ISBN: 978-94-009-1267-0. DOI: 10.1007/978-94-009-1267-0_4. URL: https://doi.org/10.1007/978-94-009-1267-0_4.
- [41] R Arredondo. personal communication. 30. Sep. 2020.
- [42] Ortrud Kubaschewski von Goldbeck. „Fe—H Iron—Hydrogen“. In: *IRON—Binary Phase Diagrams*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982, S. 26–27. ISBN: 978-3-662-08024-5. DOI: 10.1007/978-3-662-08024-5_76. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5_76.
- [43] W. Y. Choo et al. „Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500° C“. In: *Journal of Materials Science* 16 (5), S. 1285–1292. DOI: 10.1007/BF01033843. URL: <https://doi.org/10.1007/BF01033843>.
- [44] M. Mayer. *SIMNRA User's Guide*. [Online]. 2017. URL: <https://home.mpcdf.mpg.de/~mam/SIMNRA-Users-Guide.pdf>.