

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
FAKULTÄT FÜR CHEMIE
LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

Energievarierte Photoemissionsstudien an berylliumhaltigen Oberflächen für die Fusion

Martin Köppen

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. U. K. Heiz

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Ch. A. E. Linsmeier, Ruhr-Universität Bochum
2. Univ.-Prof. Dr. S. Günther
3. Univ.-Prof. M. Tromp, Ph.D.

Die Dissertation wurde am 11. Oktober 2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 4. Februar 2013 angenommen.

Diese Arbeit wurde im Bereich Materialforschung des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik angefertigt. Die Synchrotronexperimente wurden bei der Berliner Elektronenspeicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung II des Helmholtzzentrums Berlin durchgeführt.

Meiner Familie

Kurzzusammenfassung

Ziel der Fusionsforschung ist es, die technischen Voraussetzungen für die Energiegewinnung aus der Deuterium-Tritium-Reaktion zu schaffen. Nächster Schritt auf dem Weg dorthin, ist die Konstruktion des Experimentalreaktors ITER. Für die erste Wand des Vakuumgefäßes von ITER sind die drei Elemente Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram vorgesehen. Nach Erosion im Plasmabetrieb werden die Materialien transportiert und zusammen mit Plasmaverunreinigungen wie z. B. Sauerstoff von Oberflächenoxiden redeponiert. Dies führt zur Bildung von Verbindungen durch chemische Reaktionen und diffusive Prozesse angetrieben durch sowohl erhöhte Temperaturen als auch durch Energieeintrag energetischer Partikel.

Aufgrund der Komplexität der stattfindenden Oberflächenprozesse wird für die Analyse eine Methode benötigt, die sowohl qualitative als auch quantitative Daten über die beteiligten chemischen Spezies liefert, wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Da diffusive Prozesse eine Schlüsselrolle in Festkörperreaktionen einnehmen wird eine tiefenaufgelöste Analytik benötigt. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit die energievarierte XPS (ERXPS) mit der variablen Photonenenergie am Synchrotron zu einer quantitativen, tiefenaufgelösten Methode weiterentwickelt.

Für die quantitative Analyse wird ein Modell zur Berechnung der tiefenaufgelösten Zusammensetzung unter Berücksichtigung der entsprechenden mittleren freien Weglängen der Photoelektronen, die selbst von der Zusammensetzung abhängen, unter Verwendung numerischer Methoden entwickelt. Als Eingangsparameter dienen die XPS-Daten unter Berücksichtigung aller Parameter, die die Intensität beeinflussen.

Dieses quantitative Modell wird für die Beschreibung der Wechselwirkung energetischer Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W verwendet. Die Bildung von Be_2W ist in ITER an der ersten Wand und im Bereich des Divertors zu erwarten. Die Bestrahlung der Legierung führt zu einer Zersetzung der Legierung. Die Bildung von BeO findet gegenüber der Bildung von Wolframoxiden bevorzugt statt. Bei einer Temperatur von 600 K findet die Reduktion der Wolframoxide statt. Metallisches Be fungiert hier als Reduktionsmittel. O-Diffusion wird der Diffusion von BeO zugeschrieben.

Des Weiteren wird der Einfluss von Berylliumoxid BeO als Zwischenschicht auf die Carbidbildung im System C-W untersucht. Bereits bei RT kommt es zu einer geringfügigen Carbidisierung. Bei 1280 K ist ein Fortschreiten der Carbidisierung zu beobachten. Eine Reaktion von W mit BeO ist nicht zu beobachten. Die Carbidisierung von W zeigt, dass BeO bereits bei RT keine Diffusionsbarriere für C darstellt.

Die energievarierte XPS erlaubt in Kombination mit dem neu entwickelten Modell detaillierte Untersuchungen von Multikomponentensystemen unter Berücksichtigung der Tiefenverteilung.

Abstract

Fusion research aims at the exploitation of the deuterium–tritium reaction for energy production. Next step on the roadmap is the construction of the experimental reactor ITER. The three elements beryllium, carbon and tungsten are to be used as armour materials for the vacuum vessel. After erosion due to plasma processes, these materials are transported and redeposited together with plasma impurities like oxygen from surface oxides. This leads to the formation of compounds by chemical reactions and diffusive processes, induced both by elevated temperatures and implantation of energetic particles.

Due to the complexity of the induced surface processes, a method is required which is capable of both qualitative and quantitative analysis of the involved chemical species. X–ray photoelectron spectroscopy (XPS) provides the chemical analysis. Since diffusive processes play an important role in solid-state reactions, a depth–resolved method is required. In this work, energy–resolved XPS using synchrotron radiation with variable photon energies is extended towards a quantitative depth–resolved analysis.

For the quantitative analysis a new model is derived which calculates the depth–resolved composition and the respective composition–dependent electron inelastic mean free path in a self–consistent way. Input is the XPS data which is normalized with all parameters influencing the photoelectron intensities.

This fully quantitative model is applied to describe the interaction of energetic oxygen ions with the beryllium–tungsten alloy Be_2W . Oxygen ions from the plasma are able to interact with plasma facing materials. Formation of Be_2W is to be expected at the first wall and in the divertor region of ITER. Irradiation of this alloy leads to its decompositions. After decomposition, formation of beryllium oxide BeO is preferred compared to formation of tungsten oxides. Heating to 600 K leads to chemical reduction of tungsten oxides. Metallic Be acts as reduction agent. Oxygen diffusion is observed and attributed to diffusion of BeO .

Further, the influence of a BeO –interlayer on the carbidisation in the system C–W is investigated. Already at r. t. small amounts of carbidised W are visible. At 1280 K further carbidisation of W is observed. No reaction between BeO and W is visible. Carbidisation of W shows, that BeO does not serve as a diffusion barrier for C, even at r. t.

Using energy–resolved XPS and the newly developed quantitative model allows detailed studies of multi–component surface reactions considering the evolution of the depth distribution.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	III
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Fusion	1
1.3 Wandmaterialien	2
1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	5
1.5 Zielsetzung dieser Arbeit	6
2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	7
2.1 Der photoelektrische Effekt	7
2.2 Die verschiedenen Photoelektronenspektroskopien und die Augerelektronenspektroskopie	10
2.3 Das Spektrum	10
2.3.1 Nomenklatur der Augerelektronen	12
2.3.2 Nomenklatur der Photoelektronen	12
2.3.3 Dublettaufspaltung	12
2.3.4 Energieverlust durch Plasmonenanregung	13
2.3.5 Reorganisation der Valenzelektronen (Shake-Up und Shake-Off)	13
2.4 Signalintensität	13
2.5 Die inelastische mittlere freie Weglänge	14
2.5.1 Berechnung der IMFP nach Seah & Dench	16
2.5.2 Berechnung der IMFP nach Gries	18
2.6 Tiefenauflösung und XPS	20
2.6.1 Winkelaufgelöste XPS	20
2.6.2 Energievarierte XPS	20
2.6.3 Vergleich der beiden Methoden	22
2.6.4 Tiefenprofilierung mittels XPS	22
2.7 Berechnung der Schichtdicke mit der Overlayer-Methode	23
3 Methoden	25
3.1 Kalibrierung der Energieachse	26
3.2 Standardvorgehensweise für die Normierung der Spektren	28
3.2.1 Der Photoionisationswirkungsquerschnitt	29
3.2.2 Der winkelabhängige Asymmetrieparameter	29

Inhaltsverzeichnis

3.2.3	Der Photonenfluss	31
3.2.4	Analysatortransmission und Detektoreffizienz	31
3.2.5	Integral über die exponentiell tiefengewichtete Partikeldichte	32
3.2.6	Normierung und Beispiel	33
3.3	Fehlerdiskussion der Standardnormierungsprozedur	36
3.3.1	Vergleich der Kurvenverläufe der theoretisch berechneten und experimentell bestimmten exponentiell tiefengewichteten Flächendichten	36
3.3.2	Diskussion der Fehlerquellen	37
3.3.3	Monte-Carlo-Analyse	38
3.4	Zusätzliche Normierungsprozedur	41
3.5	Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten	43
3.5.1	Herleitung des Modells	43
3.5.2	Test des Modells	49
3.6	Chemische Reaktionsanalyse	61
4	Experimenteller Aufbau	67
4.1	Die experimentelle Endstation SurICat	67
4.2	Präparationskammer LAICA	67
5	Experimente	71
5.1	Referenzmessungen	71
5.1.1	Beryllium	71
5.1.2	Graphit	76
5.1.3	Wolfram mit Oberflächenoxid	76
5.2	Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W	82
5.2.1	Experimenteller Ablauf	83
5.2.2	Qualitative (chemische) Auswertung der Spektren für die einzelnen Experimentschritte	84
5.2.3	Quantitative Auswertung der einzelnen Experimentschritte	94
5.2.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	108
5.3	Kohlenstoff auf Berylliumoxid auf Wolfram C/BeO/W	111
5.3.1	Experimentführung	112
5.3.2	Qualitative tiefenabhängige Analyse	113
5.3.3	Zusammenfassung des Experiments C/BeO/W	117
6	Gesamtdiskussion	119
A	Formeln	121
A.1	Gammafunktion	121
A.2	Standardabweichung	121
B	Physikalische Eigenschaften und Parameter	123
C	Publikationen	125
C.1	Artikel	125
C.2	Präsentationen	125

Abbildungsverzeichnis	129
Tabellenverzeichnis	133
Glossar	135
Literaturverzeichnis	138
Danksagungen	145

1 Einleitung

1.1 Motivation

Unsere moderne Gesellschaft ist ohne Elektrizität nicht denkbar. Mit einer stetig wachsenden Weltbevölkerung und einer zunehmenden Technologisierung der Gesellschaft steigt der Energiebedarf stetig. Im Zeitraum von 2010 bis 2035 wird ein Anstieg des Weltenergieverbrauchs um ein Drittel prognostiziert. Gleichzeitig wird ein Anstieg der CO₂-Emissionen um 20 % vorhergesagt [1]. In Deutschland wurden 2011 78,7 % des Energiebedarfs aus fossilen Brennstoffen gedeckt [2]. Um die CO₂-Emissionen zu reduzieren, ist eine drastische Reduktion der des Anteils an Verbrennungskraftwerken am Energiemix erforderlich. Derzeit bieten sich als Alternative erneuerbare Energien und Kernspaltung an. Die Vorkommnisse in Fukushima 2011 haben allerdings einmal mehr gezeigt, dass Kernspaltung aus sicherheitstechnischer Sicht nur eine Übergangslösung sein kann. Ebenso ist hier auch die Frage der Endlagerung des radioaktiven Abfalls immer noch ungeklärt. Der Atomausstieg ist in Deutschland seit dem 26. April 2002 gesetzlich festgelegt [3]. Die erneuerbaren Energien sind zwar mit einem Wachstum von 6,3 % im Jahr 2011 gegenüber dem Vorjahr auf dem Vormarsch, dennoch beträgt ihr Beitrag zum Energiemix 2011 gerade mal 10,9 % [2]. Aktuell ist häufig von der kompletten Umstellung der Energiegewinnung auf erneuerbare Energien bis zum Jahr 2050 die Rede. [4] Dieses ehrgeizige Ziel setzt allerdings einen immensen Ausbau der vorhandenen Infrastruktur voraus. Um Versorgungssicherheit und Systemstabilität zu gewährleisten sind immense Forschungsanstrengungen erforderlich, um die notwendigen Speichertechnologien zu entwickeln. An dieser Stelle kann die Energiegewinnung durch Kernfusion ihren entscheidenden Beitrag leisten. Als saubere und sichere Energiequelle fügt sie sich nahtlos in das Konzept der umweltfreundlichen und klimaneutralen Energiegewinnung ein. Da Fusionskraftwerke im Gegensatz zu Windkraft- und Photovoltaikanlagen witterungsunabhängig arbeiten, können sie innerhalb dieses Konzepts einen entscheidenden Beitrag zur Planungssicherheit und Systemstabilität beitragen. Des Weiteren können die Anforderungen an den Netzausbau und die Energiespeicherung drastisch reduziert werden, wenn Fusionskraftwerke die Grundlast des Energieverbrauchs tragen. Die Kernfusion vereint somit die Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit klassischer Kraftwerke, erfüllt aber dabei die Anforderung an Nachhaltigkeit und CO₂-Neutralität, wie sie von modernen Energiekonzepten gefordert werden.

1.2 Fusion

Die Relativitätstheorie beschreibt die Äquivalenz von Masse und Energie nach der folgenden Gleichung:

$$E = mc^2 \tag{1.1}$$

1 Einleitung

Quelle der Energie bei Fusionsprozessen ist die Massendifferenz zwischen Ausgangsstoffen und Endprodukten. Verschmilzt man zwei leichte Atome miteinander, wird Energie frei. Dieser Prozess findet auch auf unserer Sonne statt. Diesen Prozess versucht man sich in einem Fusionskraftwerk zu Nutze zu machen. Die vielversprechendste Reaktion ist hierbei die Fusion von zwei Wasserstoffisotopen, Deuterium und Tritium, da bei dieser Reaktion der Wirkungsquerschnitt am höchsten ist.



Bei dieser Reaktion wird eine Energie von 17,58 MeV frei [5]. Die entstandene Energie wird durch konventionelle Dampfturbinen in Strom umgewandelt. Die Rohstoffe sind nahezu unbegrenzt verfügbar: Deuterium kann aus dem Meer gewonnen werden, wohingegen Tritium im Reaktor durch Brutreaktionen aus Lithium gewonnen wird:



Beispiel für ein aktuelles Fusionsexperiment ist der Reaktor ITER (**I**nternational **T**hermonuclear **E**xperimental **R**eactor, s. Abb. 1.1), der in Cadarache, Frankreich, gebaut wird. Dieser Reaktor soll im Jahr 2027 den Betrieb mit Deuterium und Tritium aufnehmen [6]. In diesem Experiment soll gezeigt werden, dass es möglich ist, eine sich selbsterhaltende Fusionsreaktion zu ermöglichen. Des Weiteren soll die erreichte Fusionsleistung zehnmal höher sein als die Energie die benötigt wird, um den Betrieb des Reaktors zu ermöglichen. Es wird eine Fusionsleistung von 500 MW angestrebt [7].

Allerdings sind die theoretischen und praktischen Herausforderungen bei der friedlichen Nutzung der Kernfusion immens. Das Plasma muss eine Temperatur von ca. 100 Millionen K erreichen. Um die Temperatur zu erreichen bzw. aufrechtzuerhalten, muss das Plasma in einem Magnetfeld eingeschlossen werden, damit es seine Energie nicht an die Wände des Reaktors abgibt, da sonst die Reaktion sofort abbrechen würde.

1.3 Wandmaterialien

Trotz des magnetischen Einschlusses lässt es sich nicht vermeiden, dass das Plasma mit der ersten Wand in Kontakt kommt. Im Bereich des Divertors ist der Kontakt des Plasmas mit den Prallplatten sogar zwingend erforderlich, um die Asche der Fusionsreaktion (Helium) aus dem Plasma zu entfernen. Durch Kontakt des Plasmas mit den Wandmaterialien kommt es zu chemischen Reaktionen. Des Weiteren wird das Material der Wände durch das Plasma erodiert und kann an anderer Stelle wieder abgelagert werden. Aus diesem Grund stellt die Wahl des Wandmaterials ein entscheidendes Kriterium für das Funktionieren eines Fusionsreaktors dar [9, 10, 11]. In aktuellen Fusionsexperimenten werden unter anderem Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram hierfür vorgesehen (s. Abb. 1.2) [12].

Im Betrieb werden für ITER Temperaturen an der ersten Wand von 470–570 K vorhergesagt. Im Bereich des Divertors werden Temperaturen von mindestens 470 K erwartet mit prognostizierten Maximaltemperaturen von 1770 K für die Kohlenstoff- und 1270 K für die Wolframoberflächen. [13] Innerhalb dieser Temperaturbereiche kann es zu zahlreichen chemischen Reaktionen zwischen den Wandmaterialien und den redeponierten Elementen kommen. So bildet sich z. B. ab einer Temperatur von

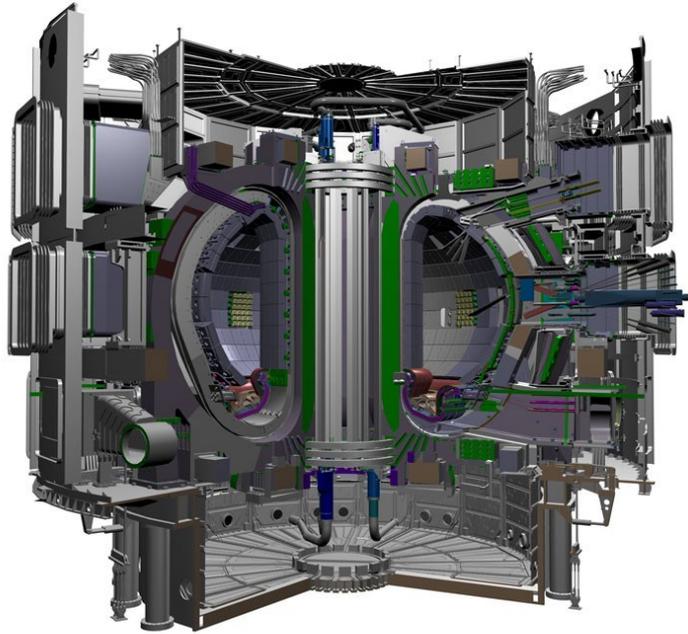


Abb. 1.1: Semitechnische Zeichnung des Fusionsexperiments ITER [8]

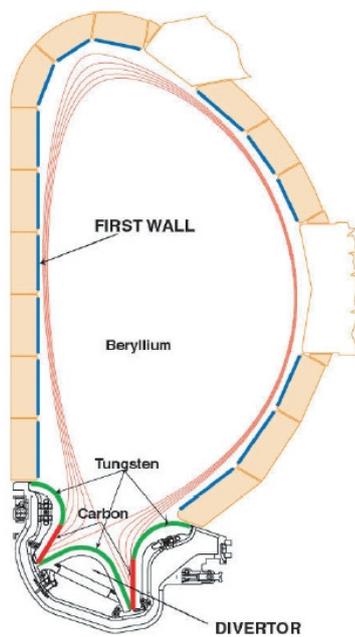


Abb. 1.2: Wandmaterialien des Fusionsexperiments ITER [12]

1 Einleitung

ca. 800 K die Berylliumwolframlegierung Be_2W [14, 15] oder ab einer Temperatur von 1020 K die Legierung Be_{12}W [16]. Dies bedeutet, dass im Divertor auf die Wolframbauteile abgeschiedenes Beryllium sofort die Legierung bildet und somit die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Oberfläche verändert. Als Beispiel sei hier die Dichteänderung des Materials angeführt. Während reines Wolfram eine Dichte von $19,3\text{ g cm}^{-3}$ hat, reduziert sich die Dichte für die Legierung Be_2W auf $10,7\text{ g cm}^{-3}$ und für Be_{12}W auf $4,25\text{ g cm}^{-3}$ (Werte für Legierungen aus [17]). Hier wird deutlich welche gravierenden Änderungen für die Materialien der ersten Wand im Betrieb zu erwarten sind.

Deshalb ist eine genaue Kenntnis der chemischen und physikalischen Prozesse der Elemente Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram und ihrer Verbindungen essentiell. Binäre Systeme waren schon das Thema zahlreicher Arbeiten. So wurden z. B. die Systeme Kohlenstoff-Beryllium [18], Wolfram-Beryllium [19] und Wolfram-Kohlenstoff [20] bereits in der Literatur untersucht und verstanden. Der nächste logische Schritt ist die Untersuchung von Systemen höherer Komplexität, also Systeme mit mehreren Elementen.

Besonderes Augenmerk verdienen hier nicht nur die Reaktionen der Wandmaterialien untereinander, sondern auch die Wechselwirkung der Elemente, die im Plasma vorhanden sind, mit der ersten Wand. Hierbei ist zu beachten, dass die Elemente im Plasma als ionische Spezies vorliegen. Somit gibt es für den Energieeintrag an der ersten Wand zwei Möglichkeiten. Zum einen durch die zu erwartenden Temperaturen an der Wand selbst. Zum anderen durch die kinetische Energie mit denen die Ionen auf die Wandmaterialien treffen.

Reaktionen der ersten Wand mit energetischen Ionen grenzen sich deutlich von der klassischen Festkörperchemie ab. Durch den Ionenbeschuss kommt es zum einen zur Zerstörung der Festkörperstruktur. Zum anderen ist Energieeintrag lokal auf die Trajektorie der Ionen und die umliegenden Atome des Festkörpers begrenzt. Im Gegensatz zu einer gleichmäßigen Temperaturerhöhung führt der Beschuss mit Ionen zu sehr schnellen Energieanstieg in einem lokal begrenzten Bereich. Das System befindet sich nach Ionenbestrahlung aus den genannten Gründen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch Tempern lässt sich das System ins thermodynamische Gleichgewicht überführen.

Dieser Unterschied wird deutlich bei der Betrachtung verschiedener Experimente zur Wechselwirkung von Beryllium und energetischen Stickstoffionen. Oberkofler [21] und Phan [22] haben in ihren Experimenten die Wechselwirkung von energetischen Stickstoffionen und reinem Beryllium untersucht, während Soto et al. [23] in ihrem Experiment durch Laserablation hergestellte Schichten Berylliumnitrid Be_3N_2 untersucht haben. Bei der Untersuchung von Be_3N_2 wird in den Be $1s$ -Spektren ein Signal bei einer Bindungsenergie (BE) von $114,0\text{ eV}$ identifiziert. In den Experimenten von Phan hingegen werden hingegen mehrere Be $1s$ -Signale identifiziert, die Be-N-Phasen zugeordnet werden können. Neben der thermodynamischen Be_3N_2 -Phase wird bei N-Fluenzen im Bereich von $6,0 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ eine Niedrigfluenzphase bei einer BE von $113,8\text{ eV}$ identifiziert, die durch weitere N-Bestrahlung der Probe an Intensität verliert. In den Spektren ist zudem eine Be-N-Phase bei einer BE von $113,1\text{ eV}$ sichtbar, die für N-Fluenzen ab ca. $3,0 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ fast das gesamte Be $1s$ -Signal ausmacht. Durch Heizen der Probe auf 570 K kann die Be-N-Phase in das thermodynamisch stabile Be_3N_2 bei einer BE von $114,0\text{ eV}$ überführt werden. Der Vergleich dieser Untersuchungen zeigt, dass in ionenbestrahlten Proben mehr Reaktionspfade zur Verfügung stehen. Die Reaktionen sind hier häufig nicht nur temperatursondern auch fluenzabhängig. Die höhere Anzahl an beobachtbaren Phasen kommt dadurch zu Stande, dass auch Phasen abseits des thermodynamischen Gleichgewichts entstehen.

Neben den Wasserstoffisotopen und Helium ist im Plasma u. a. mit Sauerstoff zu rechnen. An den Oberflächen der Wandmaterialien kommt es zur Bildung von Oberflächenoxiden durch Luftkontakt z. B. während Wartungsarbeiten. Ebenso wie die reinen Wandmaterialien können diese Oxide durch das Plasma erodiert werden und die entstandenen O-Ionen können mit dem Wandmaterial wechselwirken. Die Wechselwirkung von Plasma und reinen Wandmaterialien, wie z. B. Deuterium mit elementarem Beryllium [24], wurden in der Literatur bereits untersucht. Mit den Vorkenntnissen aus den Untersuchungen binärer Systeme ist es möglich, zu den weitaus komplexeren ternären Systemen vorzustoßen.

1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Eine weithin anerkannte und gängige Methode für die zerstörungsfreien Untersuchung von Oberflächen stellt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) dar. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, sowohl die elementare Zusammensetzung einer Probe zu untersuchen als auch die beteiligten chemischen Spezies zu identifizieren. Für homogene Proben ist es möglich eine Quantifizierung der beteiligten chemischen Spezies durchzuführen. Für Proben mit einer inhomogenen Elementverteilung gestaltet sich die Quantifizierung allerdings deutlich schwieriger. Elemente und Verbindungen die sich Nahe der Oberfläche befinden, liefern einen größeren Beitrag zum Signal als Teilchen die tiefer in der Probe lokalisiert sind. Um hier eine Quantifizierung zu ermöglichen, ist eine genaue Kenntnis der Tiefenverteilung der beteiligten Elemente nötig. Neben der Quantifizierung erfordert auch die Untersuchung diffusiver Prozesse eine Auflösung der Tiefenskala. In Festkörperreaktion ist dies von besonderer Bedeutung, da jede Festkörperreaktion auch mit einer Diffusion der beteiligten Spezies einhergeht. Um in XPS-Experimenten Zugang zur Tiefenskala zu erhalten gibt es im Wesentlichen zwei Ansätze. Die eine Möglichkeit besteht in der Variation des Elektronenaustrittswinkels, während für die zweite Möglichkeit die Energie der anregenden Photonen geändert wird. Beide Ansätze haben ihre Vor- und Nachteile, die in Abschnitt 2.6 beschrieben sind. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Variation der Photonenenergie verwendet.

Merzlikin et al. [25] haben in ihren Untersuchungen gezeigt, dass für einfache Schichtsysteme aus ERXPS-Experimenten die Tiefenverteilung quantitativ berechnet werden kann. Für die Modellierung werden hier als Ausgangspunkte verschiedene mathematische Tiefenverteilungsfunktionen benutzt, deren Parameter für die Anpassung variiert werden, bis die gemessenen Intensitätsverhältnisse der beteiligten Spezies durch Vorwärtsrechnung korrekt reproduziert werden. Diese Methode hat einige Einschränkungen. Zum einen muss die Tiefenverteilung einer konkreten Verteilungsfunktion folgen, um eine Anpassung des Tiefenprofils mit einer Verteilungsfunktion zu ermöglichen. Dies ist für komplexe Stoffsysteme mit vielen beteiligten Spezies nicht immer der Fall. Gerade in Proben, die mit Ionen bestrahlt wurden, ist eine konkrete Verteilung, die durch eine einfache mathematische Funktion beschrieben werden kann, nicht zu erwarten. Zweite wichtige Einschränkung ist hier, dass die ungefähre Anordnung der beteiligten Spezies bereits vorher bekannt sein muss, damit im Vorfeld die zu testenden Verteilungsfunktionen ausgewählt werden können.

1.5 Zielsetzung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Methode der energievaryierten XPS (ERXPS) weiterentwickelt werden. Ziel des theoretischen Teils ist es, eine Methode zu entwickeln, mit dessen Hilfe aus ERXPS-Experimenten chemische Reaktionen und diffusive Prozesse innerhalb der Probe auf einer Tiefenskala eingeordnet werden können. Hierzu muss zunächst die quantitative Auswertung der Spektren untersucht werden. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich ein erstes Bild der Probe auf einer relativen Tiefenskala zeichnen. Im zweiten Schritt soll ein Modell entwickelt werden, mit dessen Hilfe eine Auswertung der experimentellen Daten auf einer absoluten Tiefenskala quantitativ möglich ist. Als Abschluss sollen die durchgeführten Experimente mit den erarbeiteten und neu entwickelten Methoden ausgewertet werden.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit steht die praktische Durchführung von energievaryierten XPS-Experimenten im Vordergrund. Hierzu wird ein Experiment am Synchrotron HZB-BESSY II in Berlin aufgebaut werden, um Experimente mit Be-haltigen Stoffsystemen durchführen zu können.

Unter den Bedingungen, wie sie an der ersten Wand und im Bereich des Divertors von ITER zu erwarten sind, ist hier von einer Legierungsbildung der Berylliumwolframlegierung Be_2W , wie oben dargestellt, auszugehen. In dieser Arbeit soll nun die Wechselwirkung der Legierung mit energetischen Sauerstoffionen untersucht werden. Hierzu werden zunächst die stattfindenden chemischen Reaktionen aufgeklärt. Anschließend wird das entwickelte Modell verwendet, um quantitative, chemische Tiefenprofile zu erstellen. Mit deren Hilfe können die ablaufenden chemischen Prozesse innerhalb der Probe lokalisiert werden und die diffusiven Prozesse beschrieben werden.

Des Weiteren wird der Einfluss von Berylliumoxid BeO als Zwischenschicht auf die Carbidbildung im System C-W untersucht. Luthin hat den Einfluss von Sauerstoff auf die Carbidbildung im System C/W untersucht [26]. Die Experimente haben gezeigt, dass geringe Mengen Sauerstoff keinen Einfluss auf die Carbidbildung haben. Wolframoxidzwischenschichten hingegen haben einen großen Einfluss auf die Carbidbildung. In diesem Experiment soll die Frage geklärt werden, ob BeO als Diffusionsbarriere zwischen W-Substrat und C-Schicht fungiert und ob BeO die Carbidbildung beeinflusst.

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

In dieser Arbeit wird die Photoelektronenspektroskopie (PES) als Untersuchungsmethode verwendet und hinsichtlich der chemischen (qualitativen) und quantitativen Tiefenprofilierung weiterentwickelt. In diesem Kapitel werden die Grundlagen soweit dargelegt, wie sie zum Verständnis der folgenden Kapitel notwendig sind. Für den interessierten Leser findet sich eine gute Einführung in die Theorie in *Modern Spectroscopy* von Hollas [27]. Eine detaillierte und erschöpfende Darstellung der Photoelektronenspektroskopie kann in *Photoelectron Spectroscopy* von Hüfner [28] gefunden werden.

2.1 Der photoelektrische Effekt

Der zugrunde liegende physikalische Effekt der PES ist der photoelektrische Effekt. Wird ein Atom oder Molekül mit monochromatischen Photonen der Frequenz ν bestrahlt findet eine Anregung der Elektronen statt. Ist die Energie des Photons $h\nu$ höher als die Bindungsenergie E_B des Elektrons in seinem Energieniveau vor der Anregung, kann das Elektron die attraktive Wechselwirkung des Kerns überwinden und wird ein freies Elektron, ein sog. Photoelektron. Die Energiedifferenz zwischen Photon und Bindungsenergie wird auf das Elektron in Form von kinetischer Energie E_{kin} übertragen. In Festkörpern muss das Photoelektron zusätzlich zur Bindungsenergie noch die Austrittsarbeit ϕ überwinden, um in das Vakuum überzutreten. Die Austrittsarbeit ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der Vakuumenergie und der Fermienergie. Somit ergibt sich die kinetische Energie eines Elektrons zu:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (2.1)$$

mit:	E_{kin}	kinetische Energie des Photoelektrons [eV]
	h	Plancksches Wirkungsquantum [$4,135\,667\,516(91) \cdot 10^{-15}$ eV s] [29]
	ν	Frequenz des Photons [s^{-1}]
	E_B	Bindungsenergie des Elektrons [eV]
	ϕ	Austrittsarbeit des Festkörpers [eV]

Durch Messung der kinetischen Energie des Photoelektrons kann bei bekannter Austrittsarbeit der Probe die Bindungsenergie des Elektrons bestimmt werden. In der Praxis werden allerdings häufig Proben unbekannter Zusammensetzung gemessen, wodurch die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P nicht bekannt ist. Für elektrisch leitfähige Proben ist die Kenntnis der Austrittsarbeit der Probe allerdings nicht notwendig. Die Energie des Photoelektrons bzgl. des Fermienergielevels der Probe E_F entspricht der kinetischen Energie des Photoelektrons $E_{kin,P}$ und der Austrittsarbeit der Probe ϕ_P . Sind Analysator und Probe elektrisch verbunden, ist die Lage des Fermienergielevels auf Analysator und Probenseite identisch. Die Zusammenhänge der beteiligten Energieniveaus sind in Abb. 2.1 veranschaulicht. Somit lässt sich die

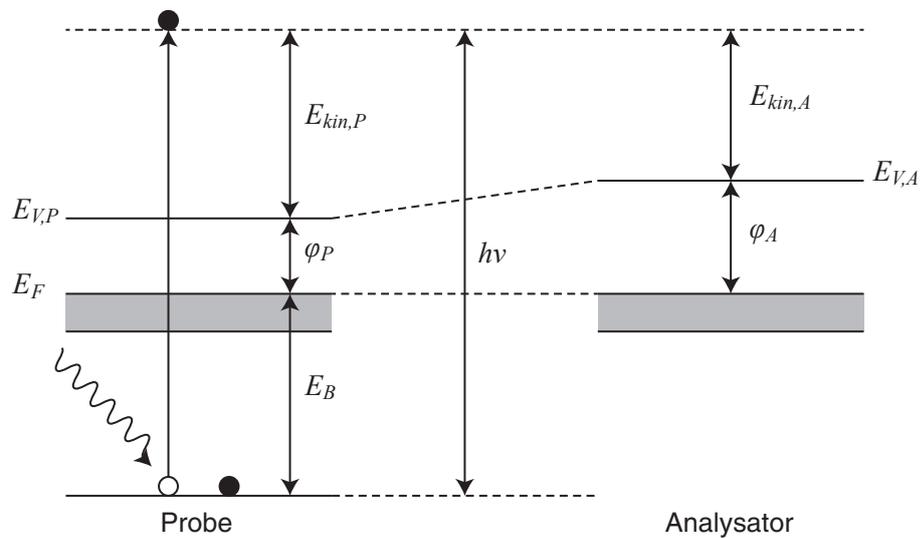


Abb. 2.1: Darstellung der Beziehungen der Austrittsarbeit der Probe ϕ_P und des Analysators ϕ_A für eine leitfähige Probe: Durch die Photoionisation entsteht ein Photoelektron der Energie $E_{kin,P}$. Zusammen mit der Austrittsarbeit der Probe ϕ_P ergibt sich die Energiedifferenz zur Fermienenergie E_F . Sind Analysator und Probe elektrisch verbunden, ist diese Energiedifferenz auf der Analysatorseite identisch. Somit kann bei bekannter Photonenenergie $h\nu$ und Austrittsarbeit des Analysators ϕ_A die Bindungsenergie des Elektrons vor der Photoionisation durch Messung der kinetischen Energie $E_{kin,A}$ berechnet werden.

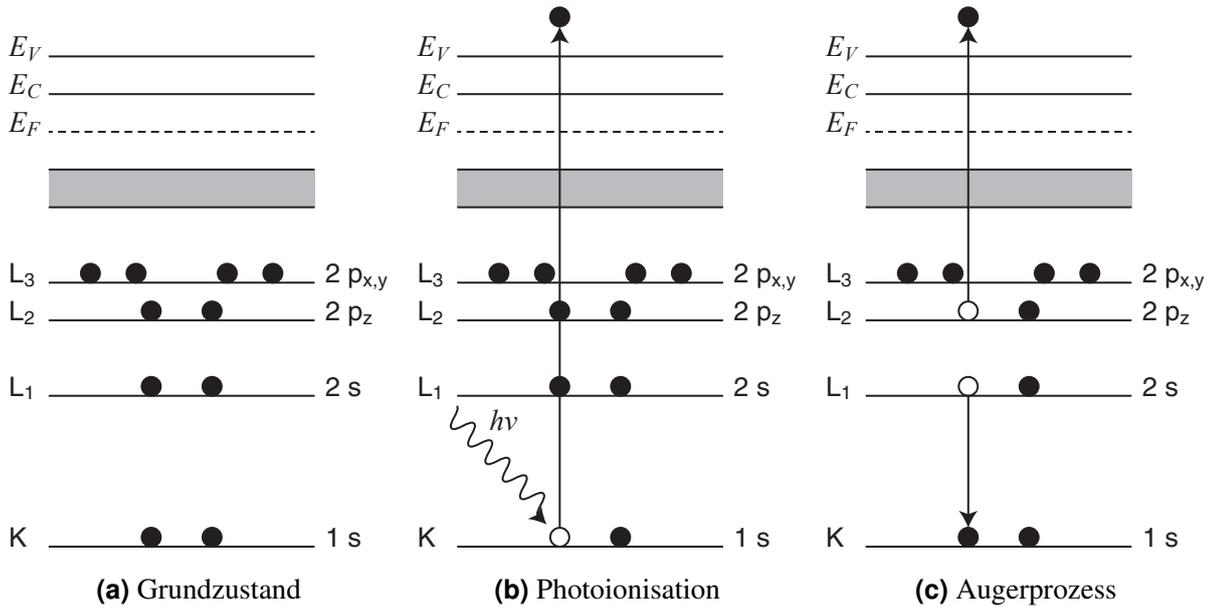


Abb. 2.2: Illustration der Photoionisation und des Augerprozesses: Der graue Balken stellt das Valenzband dar. E_F steht für die Fermienergie, E_C zeigt die Lage des Leitungsbandes und E_V bezeichnet die Vakuumenergie. Links von den einzelnen Energieniveaus des Atoms findet sich die in der Augerspektroskopie übliche Notation, rechts die Notation für die Rumpfniveauspektroskopie. In Abb. (a) ist der Grundzustand eines Atoms gezeigt. Abb. (b) zeigt die Photoionisation des 1s-Rumpfniveaus mit einem Photon der Energie $h\nu$. In Abb. (c) wird der Augerprozess veranschaulicht. Gezeigt ist hier der KL_1L_2 -Übergang.

Bindungsenergie E_B aus der Differenz der gemessenen kinetischen Energie $E_{kin,A}$ mit der Austrittsarbeit des Analysator ϕ_A und der Photonenenergie $h\nu$ berechnen. Aus diesen Überlegungen ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

$$E_{kin,P} + \phi_P = E_{kin,A} + \phi_A \tag{2.2}$$

$$E_B = h\nu - E_{kin,P} - \phi_P = h\nu - E_{kin,A} - \phi_A \tag{2.3}$$

- mit:
- $E_{kin,P}$ kinetische Energie des Elektrons nach Verlassen der Probe [eV]
 - $E_{kin,A}$ vom Analysator gemessene kinetische Energie [eV]
 - ϕ_P Austrittsarbeit der Probe [eV]
 - ϕ_A Austrittsarbeit des Analysators [eV]

Durch die Entfernung eines Elektrons kommt es bei PES immer zu einer Photoionisation durch Entfernung eines Elektrons. Es bleibt also immer ein einfaches geladenes Teilchen zurück (s. Abb. 2.2a und 2.2b):



2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Da es sich hierbei um eine einfache Ionisation handelt, sind alle Übergänge erlaubt. Der Ionisationsprozess muss zwar der Auswahlregel für elektrische Dipole $\Delta\ell = \pm 1$ gehorchen, dies ist aber immer erfüllt, da die Wellenfunktion des freien Elektrons jeden beliebigen Drehimpuls ℓ annehmen kann. Aus diesem Grund kann die Auswahlregel immer erfüllt werden und somit können in erster Näherung alle Orbitalenergien gemessen werden können.

Dass die gemessene Bindungsenergie mit den Orbitalenergie des neutralen Atoms in erster Näherung übereinstimmen, wird durch Koopmans Theorem beschrieben [27, 30].

2.2 Die verschiedenen Photoelektronenspektroskopien und die Augerelektronenspektroskopie

Grundsätzlich wird zwischen drei verschiedenen PES unterschieden: Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy), Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und Augerelektronenspektroskopie (AES).

XPS und UPS unterscheiden sich lediglich durch die Energie der anregenden Photonen. Für die UPS werden üblicherweise Photonenenergien von 10–50 eV verwendet. Mit diesen Energien ist eine Anregung der Valenzelektronen möglich. Als Anregungsquelle für XPS werden Photonenenergien von 100–10000 eV verwendet. Mit Photonen dieser Energien können auch kernnahe Elektronen angeregt werden. XPS wird deshalb häufig auch als Rumpfniveauspektroskopie bezeichnet. Die Abgrenzung der beiden Methoden ist historisch gewachsen, vom Grundprinzip sind beide Methoden identisch.

Die AES basiert hingegen nicht auf einer einfachen Photoionisation sondern auf dem Augereffekt. An diesem Prozess sind zwei Elektronen und ein unbesetzter Platz in einem Rumpfniveau beteiligt. Zunächst wird hier ein Loch in einem Rumpfniveau erzeugt. Dieses Loch kann durch Relaxation eines Elektrons aus einem Niveau mit höherer Energie aufgefüllt werden. Die hierbei frei werdende Energie wird auf ein zweites Elektron übertragen. Ist die Energie ausreichend, um die Bindungsenergie zu überwinden, entsteht ein Augerelektron. Die kinetische Energie des Augerelektrons ist hierbei unabhängig von der Anregungsenergie. Streng genommen gehört die AES nicht zu den PES, da hier nicht die Energie des Photoelektrons sondern des Augerelektrons gemessen wird. Der Augerprozess ist in Abb. 2.2c schematisch dargestellt.

2.3 Das Spektrum

In Abb. 2.3 ist ein Übersichtsspektrum aufgenommen mit einer Photonenenergie von 990 eV als Beispiel gezeigt. Das Spektrum stammt von einer mit O-Ionen bestrahlten Be_2W -Probe. Wie in jedem Übersichtsspektrum können hier zwei verschiedene Arten von analytischen Elektronen identifiziert werden: Photoelektronen und Augerelektronen. Neben den Hauptsignalen der Elektronen aus den O 1s- und W 4f-Rumpfniveaus sind auf der Seite höherer Bindungsenergien zusätzliche Signale zu sehen. Diese Signale stammen von Photoelektronen, die durch Plasmonenanregung kinetische Energie verloren haben.

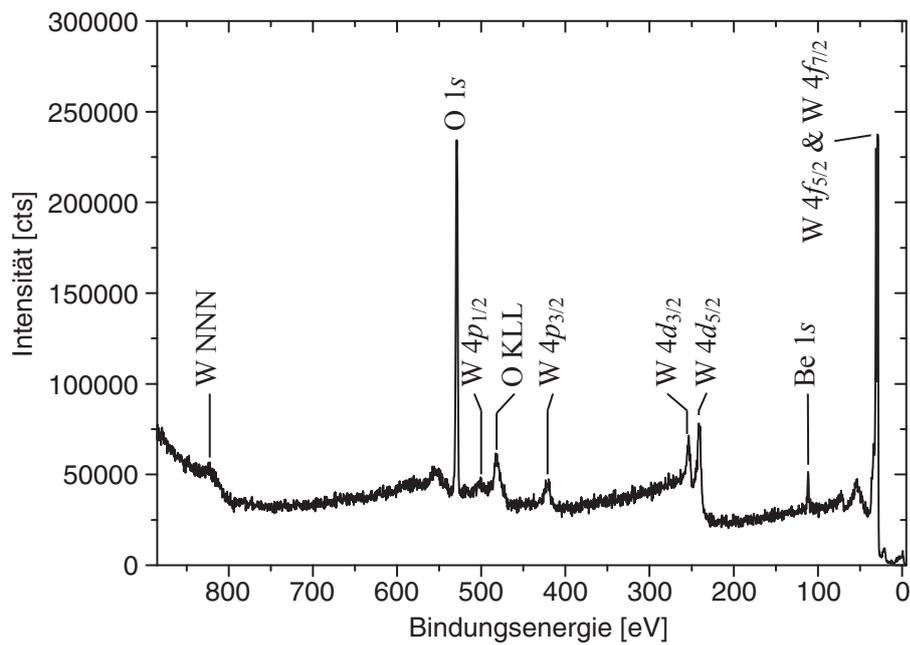


Abb. 2.3: Beispiel eines Übersichtsspektrums: Gezeigt ist ein Spektrum einer mit O-Ionen bestrahlten Be_2W -Probe aufgenommen mit einer Photonenenergie von 990 eV. Im Spektrum sind die Signale der Photoelektronen der beteiligten Elemente Be, O und W zu sehen, sowie Augerelektronen von O und W. Die kleinen Signale, die auf der Seite höherer Bindungsenergie des O $1s$ - und der W $4f$ -Signale zu sehen sind, werden durch Elektronen aus diesen Rumpfniveaus verursacht, die durch Plasmonenanregung Energie verloren haben.

2.3.1 Nomenklatur der Augerelektronen

Die Bezeichnung der Augerelektronen besteht aus dem Elementsymbol und einen Dreibuchstabencode. Der erste Buchstabe gibt die Schale an, in der durch Ionisation eine Lücke entsteht. Der zweite Buchstabe bezeichnet das Orbital aus dem ein Elektron relaxiert und der dritte Buchstabe gibt schließlich das Ursprungsenergieniveau des Augerelektrons an (s. Abb. 2.2c). So bezeichnet O KLL beispielsweise den Augerprozess in dem in einem Sauerstoffatom ein Loch in der K-Schale (Hauptquantenzahl $n = 1$) durch ein Elektron aus der L-Schale ($n = 2$) aufgefüllt wird und ein weiteres Elektron aus der L-Schale als Augerelektron emittiert wird. Normalerweise wird für Augerelektronen im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie die kinetische Energie E_{kin} angegeben, da die Energie des Augerelektrons unabhängig von der Anregungsenergie ist und nur von den Energien der beteiligten Energieniveaus abhängt.

2.3.2 Nomenklatur der Photoelektronen

Die Bezeichnung der Photoelektronen besteht aus dem Elementsymbol sowie der Bezeichnung des entsprechenden Rumpfniveaus. So bezeichnet O 1s ein Elektron, das aus dem 1s-Niveau eines O-Atoms stammt. Für Rumpfniveaus für die eine Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ ungleich 1 haben (d. h. alle außer der s-Orbitale), ist eine Aufspaltung des Signals in ein Dublett zu beobachten. Hier wird an die Bezeichnung der Gesamtdrehimpuls j des entsprechenden Elektrons an die Bezeichnung angehängt. W $4f_{7/2}$ entspricht also einem Photoelektron eines W-Atoms aus dem 4f-Orbital mit einem Gesamtdrehimpuls j von $7/2$.

2.3.3 Dublettaufspaltung

Ursächlich für diese Aufspaltung ist die Spin-Bahn-Kopplung. Der Spin s des emittierten Photoelektrons kann parallel ($s = 1/2$) oder antiparallel ($s = -1/2$) zum Bahndrehimpuls ℓ ausgerichtet sein, wodurch zwei verschiedene Gesamtdrehimpulse j möglich sind. Der Gesamtdrehimpuls j ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$j = \ell + s \quad (2.4)$$

mit: j Gesamtdrehimpuls
 ℓ Bahndrehimpuls
 s Spin

Das Flächenverhältnis der beiden Signale eines Dubletts ist immer gleich und ergibt sich aus dem Verhältnis der Multiplizitäten J der beiden möglichen Gesamtdrehimpulse j und kann nach den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$J = 2j + 1 \quad (2.5)$$

$$J^{\pm} = 2\left(\ell \pm \frac{1}{2}\right) + 1 \quad (2.6)$$

$$\frac{J^+}{J^-} = \frac{A_1}{A_2} \quad (2.7)$$

mit: J Multiplizität des Gesamtdrehimpulses
 A_1, A_2 Flächen der einzelnen Signale der Dubletts

Für den Betrag der Energieaufspaltung $\Delta E_{\ell s}$ gibt es keinen einfachen Formalismus. Als Faustregel gilt hier: Je höher der Bahndrehimpuls ℓ , desto niedriger die Energieaufspaltung $\Delta E_{\ell s}$.

2.3.4 Energieverlust durch Plasmonenanregung

Elektronen, die einen Festkörper durchdringen, können Elektronen im Leitungsband anregen. Diese Schwingungen haben für jedes Material charakteristische Frequenzen ν_p . Der Energieverlust, den ein Elektron durch Plasmonenanregung erfährt, ist damit $h\nu_p$. Aus diesem Grund ist auf der Seite niedrigerer kinetischer Energie (bzw. höherer BE) jedes großen Signal ein weiteres, deutlich kleineres Signal sichtbar. Dieses Signal wird von den Elektronen verursacht, die einen Energieverlust durch Plasmonenanregung erfahren haben. Wie an den Größenverhältnis der Signale im Beispielspektrum (s. Abb. 2.3) deutlich zu sehen ist, passieren die meisten Photoelektronen den Festkörper ohne eine Wechselwirkung mit den Plasmonen erfahren zu haben. Das Integralverhältnis dieser beider Signale ist abhängig vom Wirkungsquerschnitt der Plasmonenanregung. Je höher der Wirkungsquerschnitt der Plasmonenanregung desto größer das Plasmonensignal. Mehrfachanregung von Plasmonenschwingungen durch ein Elektron ist zwar möglich, jedoch sehr unwahrscheinlich.

2.3.5 Reorganisation der Valenzelektronen (Shake-Up und Shake-Off)

Durch die Photoionisation wird ein Elektron aus einem kernnahen Orbital entfernt. Dadurch wird die positive Ladung des Kerns weniger abgeschirmt. Das effektive Kernladungspotential, das auf die Valenzelektronen wirkt, erhöht sich dadurch. Durch diese Veränderung der Ladungsverteilung, sind die äußeren Elektronen dazu gezwungen sich neu zu reorganisieren. Durch diese Reorganisation kann es vorkommen, dass ein Elektron in ein höheres Energieniveau oder sogar ins Ionisationskontinuum gelangt. Die Energiedifferenz steht allerdings dem primären Photoelektron nicht zur Verfügung. Der Energieverlust dieses Zweielektronenprozesses führt zu einem Signal bei höheren Bindungsenergien. Diese Signale werden auch als Shake-up- bzw. Shake-Off-Satelliten bezeichnet. Solche Übergänge können z. B. $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge sein.

2.4 Signalintensität

Die Signalintensität in einem PES-Experiment ist sowohl abhängig von der Menge der entsprechenden Teilchenspezies als auch von deren Tiefenverteilung:

$$I_A = S_A \int_0^\infty \rho_{A,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda \cos \alpha}\right] dz \quad (2.8)$$

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

mit:	I_A	Intensität für die Teilchenspezies A
	S_A	Sensitivitätsfaktor für A unter den experimentellen Bedingungen
	z	Tiefe bzgl. der Oberfläche
	$\rho_{A,z}$	Teilchendichte von A in der Tiefe z
	λ	IMFP
	α	Elektronenaustrittswinkel

Der genaue Zusammenhang wird ausführlich in Abschnitt 3.2 behandelt. An dieser Stelle liegt der Fokus auf dem oben gezeigten Integral. Wie aus der Gleichung ersichtlich wird, ist die Intensität proportional zur Dichte des entsprechenden Elements gewichtet mit einer Exponentialfunktion. Das bedeutet im einfachsten Fall: Je höher die Dichte des untersuchten Teilchens, desto höher die Intensität.

Allerdings ist die Intensität nicht nur abhängig von der Dichte des untersuchten Teilchens, sondern auch von dessen Verteilung über die Tiefe z , die als Exponent in der Exponentialfunktion steht. Anders ausgedrückt bedeutet das, dass ein Teilchen, das nahe an der Oberfläche liegt einen höheren Signalbeitrag liefert, als ein Teilchen das weiter entfernt von der Oberfläche ist.

Im Exponenten findet sich noch der Winkel α . Dieser Winkel ist der Elektronenaustrittswinkel bzgl. der Oberflächennormalen. Der Winkel ist durch die Experimentgeometrie vorgegeben. In Standard-PES-Experimenten ist dieser Winkel konstant.

Der dritte und letzte Faktor im Exponenten ist die inelastische mittlere freie Weglänge λ (IMFP, inelastic mean free path). Sie bestimmt die Abfalllänge des entsprechenden Signals. Für quantitative PES-Experimente ist eine genaue Kenntnis dieser Größe unerlässlich. Im folgenden Abschnitt werden zwei verschiedene Modelle behandelt, um sie zu berechnen.

2.5 Die inelastische mittlere freie Weglänge

Die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) eines Elektrons ist die Wegstrecke, die ein Elektron im Mittel zurücklegen kann, bevor es zu einem inelastischen Stoß kommt. Erfährt ein Elektron einen inelastischen Stoß, verliert es an Energie und trägt damit nicht mehr zur Signalintensität des entsprechenden Übergangs bei. Die Elektronen, die einen Energieverlust erfahren haben, werden Teil des Untergrunds in den Spektren. In Abb. 2.4 ist der relative Signalbeitrag einer Elektronenquelle in der Tiefe z gezeigt. Die gezeigte Kurve zeigt also den Anteil emittierten Elektronen, die den Festkörper verlassen, ohne eine inelastische Wechselwirkung erfahren zu haben. Die Tiefe z ist in Einheiten der IMFP λ angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Gesamtbeitrag zum Signal bis zur entsprechenden Tiefe. So ist z. B. der Signalbeitrag bis zu einer Tiefe von $3 \cdot \lambda$ 95,0%. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb der Wert von $3 \cdot \lambda$ als Informationstiefe IT bezeichnet. Der Begriff der IT besitzt keine feste Definition, daher ist die Festlegung auf das Dreifache von λ willkürlich gewählt. Allerdings ist dies ein sinnvoller Wert, da bis zur dieser Tiefe fast die gesamte Signalquelle berücksichtigt werden. Der fehlende Anteil von 5,0% des Signals stammen aus Tiefen jenseits der dreifachen IMFP und verteilen sich auf den gesamten Rest der Probe. Die Vernachlässigung dieses Signals ist zulässig. Der Fehler liegt im Bereich der Ungenauigkeit der Kurvenanpassung der einzelnen Spektren.

Häufig wird im Zusammenhang mit der IMFP auch von der Elektronenabschwächungslänge (EAL) gesprochen. Die EAL ist definiert als die mittlere Abfalllänge des Signals. Die EAL berücksichtigt

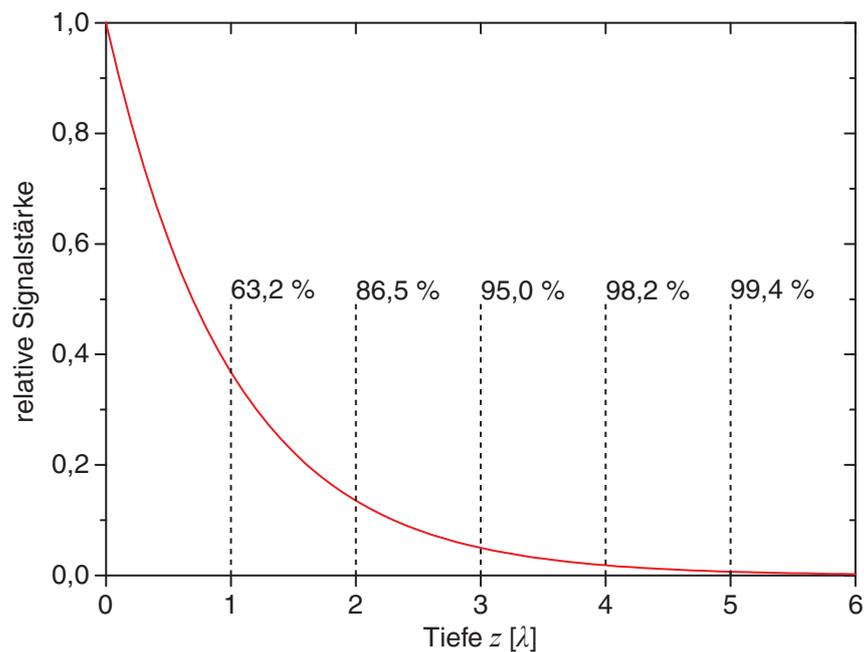


Abb. 2.4: Die relative Signalstärke einer Strahlungsquelle in der Tiefe z . Die Tiefe ist hier als Vielfaches der IMFP λ angegeben. Die Prozentangaben beziehen sich auf den relativen Anteil des Integrals zum Gesamtsignal bis zur entsprechenden Tiefe. So ist z. B. der Signalbeitrag bis zu einer Tiefe von $3 \cdot \lambda$ 95,0 %. Die restlichen 5,0 % des Signals stammen aus Tiefen jenseits der dreifachen IMFP.

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

im Gegensatz zur IMFP auch elastische Stöße. Elastische Stöße führen nicht zu einem Energieverlust, aber zu einer Änderung der Trajektorie des Elektrons. Dies führt zu zwei Effekten. Erstens können Elektronen die in Richtung des Analysators fliegen, durch einen Stoß ihre Richtung ändern und den Akzeptanzwinkel des Analysators verlassen. Hierdurch kommt es zu einem Intensitätsverlust des Signals. Andererseits können Elektronen, die nicht in Richtung des Analysators fliegen, durch einen Stoß in Richtung des Analysatorakzeptanzwinkels abgelenkt werden. Dieser Effekt erhöht die gemessene Intensität. Die beiden Effekte sind also gegenläufig, heben sich aber nicht auf. Zusammenfassend sind die beiden Größen EAL und IMFP annähernd gleich. In guter Näherung können daher die elastischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden und für die Auswertung der Experimente dieser Arbeit die IMFP herangezogen werden.

Die richtige Berechnung der IMFP ist für quantitative PES-Experimente von großer Bedeutung. Für die Berechnung der IMFP im Festkörper gibt es diverse Modelle und Formalismen. Den einfachsten Formalismus findet man in der von Seah und Dench [31], mit dessen Hilfe eine grobe Abschätzung der IMFP für Proben unbekannter Zusammensetzung möglich ist. Als zweites Modell kommt in dieser Arbeit das Modell von Gries (G1) [32] zum Einsatz. Es stellt einen Formalismus bereit, mit dessen Hilfe die IMFP für beliebige (bekannte) Probenzusammensetzungen berechnet werden können ohne physikalische Eigenschaften der Probe zu benötigen. Im Wesentlichen beruht das G1-Modell auf einer Kurvenanpassung an die von Tanuma et al. berechneten IMFP.

Der Formalismus nach Seah und Dench wird für die Experimentvorbereitung verwendet. Für die Berechnung der Tiefenprofile kommt das G1-Modell zum Einsatz. Im Folgenden werden diese zwei IMFP-Modelle besprochen.

2.5.1 Berechnung der IMFP nach Seah & Dench

Die Gleichungen zur Berechnung nach Seah und Dench [31] basiert auf der Auswertung der zum damaligen Zeitpunkt in der Literatur verfügbaren Daten über die IMFP verschiedener Elemente und anorganischer und organischer Verbindung. Die Basis für die Kurvenanpassung besteht aus annähernd 350 experimentellen Daten. Es handelt sich bei den gefundenen Zusammenhängen um eine reine Kurvenanpassung. Die gewählte Anpassungsfunktion lautet:

$$\lambda = \frac{k_1}{E_{kin}^2} + k_2 \sqrt{E_{kin}} \quad (2.9)$$

mit: λ inelastische mittlere freie Weglänge
 k_1, k_2 Anpassungsparameter
 E_{kin} kinetische Energie des Elektrons im Festkörper

Für jede Verbindungsklasse gibt es mehrere Sätze von Anpassungsparametern, die die Berechnung der IMFP in unterschiedlichen Einheiten erlauben. Insgesamt wird in der Arbeit von Seah und Dench zwischen fünf Verbindungsklassen unterschieden: Gold, Reinelemente, anorganische Verbindungen, organische Verbindungen und adsorbierte Gase. In Abb. 2.5 (gestrichelte Linien) sind die Verläufe der IMFP für Elemente (schwarz) und anorganische Verbindungen (rot) gezeigt. Da in dieser Arbeit zu

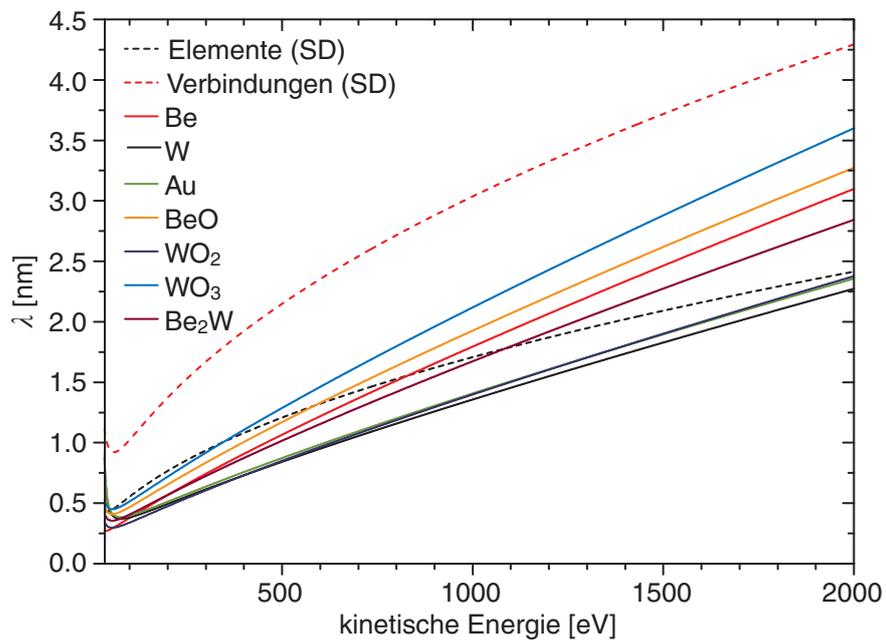


Abb. 2.5: Inelastische mittlere freie Weglänge λ als Funktion der kinetischen Energie für einen Bereich von 35–2000 eV für einige Verbindungen. Die gestrichelten Linien zeigen die IMFP berechnet nach Seah und Dench für Reinelemente und anorganische Verbindungen (s. Gl. 2.9 & 2.10). Die durchgezogenen Linien zeigen die IMFP berechnet nach Gries für einige Elemente und Verbindungen (s. Gl. 2.11 und Tab. 2.1).

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Beginn der Experimente die Probe aus Schichten verschiedener Elemente besteht, wird für die Abschätzung der IMFP die Anpassungsfunktion für Elemente verwendet. Für die Berechnung der IMFP in [nm] für Elemente gilt:

$$\lambda = \frac{143}{E_{kin}^2} + 0,054\sqrt{E_{kin}} \quad (2.10)$$

mit: λ inelastische mittlere freie Weglänge [nm]

Dieser Formalismus ermöglicht die Berechnung der IMFP, ohne die genaue Zusammensetzung der Probe zu kennen. Somit stellt die Formeln von Seah & Dench die einzige Möglichkeit dar, die IMFP für unbekannte Probenzusammensetzungen zu berechnen. Allerdings liefern die so erhaltenen Ergebnisse nur einen groben Anhaltspunkt und es kann hier zu großen Abweichungen von den echten IMFP kommen. In der Literatur wird von diesen empirischen Gleichungen häufig auch als universelle Kurven gesprochen.

2.5.2 Berechnung der IMFP nach Gries

Das Ziel der von Gries entwickelten G1-Gleichung [32] ist es, eine möglichst genaue Berechnung der IMFP zu ermöglichen ohne hierbei auf physikalische Eigenschaften der Verbindungen zurückgreifen zu müssen. Dies ist für die praktische Anwendbarkeit von großer Bedeutung, da in Experimenten häufig Verbindungen und Materialmischungen untersucht werden, für die die Datenlage mehr als spärlich ist. In Abb. 2.5 (durchgezogene Linien) sind IMFP nach Gries für einige Elemente und Verbindungen gezeigt.

Für die Berechnung der IMFP gilt nach Gries der folgende Zusammenhang:

$$\lambda = k_1 \cdot \frac{V_a}{Z_{eff}} \cdot \frac{E_{kin}}{\lg(E_{kin}) - k_2} \quad (2.11)$$

mit: λ inelastische mittlere freie Weglänge [nm]
 k_1, k_2 Anpassungsparameter [-]
 V_a atomares Volumen [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]
 Z_{eff} effektive Anzahl wechselwirkungsfähiger Elektronen [-]
 E_{kin} kinetische Energie des Elektrons [eV]

In dieser Gleichung sind die Parameter k_1 und k_2 freier Parameter für die Kurvenanpassung an die von Tanuma et al. berechneten IMFP-Werte [33, 34, 35] im Energiebereich 200–2000 eV. Tanuma et al. benötigen für ihre Berechnung optische Eigenschaften, wie z. B. den Brechungsindex, die für komplexere Verbindung und undefinierte Mischsysteme nicht untersucht worden sind bzw. für jedes Mischsystem einzeln während der Experimente bestimmt werden müssten. Da dies während der Experimentführung technisch nicht realisierbar ist, ist das Modell von Tanuma et al. für die Auswertung der Experimente dieser Arbeit nicht anwendbar. Durch die Kurvenanpassung von Gries wird es ermöglicht, die IMFP auch ohne Kenntnis der optischen Eigenschaften zu berechnen.

Hierbei unterscheidet Gries ähnlich wie Seah und Dench zwischen verschiedenen Element- und Verbindungsklassen und führt für jede Klasse eine eigene Kurvenanpassung durch. Die einzelnen Werte

2.5 Die inelastische mittlere freie Weglänge

Tab. 2.1: Parameter für die Berechnung der IMFP nach Gries [32]

	k_1	k_2
Hauptgruppenelemente	0,0014	1,10
Übergangsmetalle der 4. Periode	0,0020	1,30
Übergangsmetalle der 5. Periode	0,0019	1,35
Übergangsmetalle der 6. Periode	0,0019	1,45
Organische Verbindungen	0,0018	1,00
Anorganische Verbindungen	0,0019	1,30

für k_1 und k_2 sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Z_{eff} steht für effektive Anzahl wechselwirkungsfähiger Elektronen. Prinzipiell kann ein Photoelektron mit jedem Elektron eines Atoms wechselwirken. Deshalb sinkt die IMFP mit steigender Ordnungszahl Z des Materials und ist indirekt proportional zu Z des entsprechenden Atoms. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht linear. Dies liegt daran, dass das Photoelektron einen höheren Wechselwirkungsquerschnitt mit den Valenzelektronen als den Rumpfelektronen hat. Deshalb führt Gries die effektive Ordnungszahl Z_{eff} ein. Der Term $V_a \cdot Z_{eff}^{-1}$ entspricht somit der inversen Dichte effektiver Wechselwirkungszentren innerhalb der Probe. Die Kurvenanpassung von Gries liefert für elementare Proben $Z_{eff} = \sqrt{Z}$. Soll die G1-Gleichung für Verbindungen und beliebige Materialmischungen verwendet werden, müssen V_a und Z_{eff} durch die entsprechenden Mittelwerte ersetzt werden:

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i v_i \cdot \sqrt{Z_i}}{\sum_i v_i} \quad (2.12)$$

$$V_a = \frac{\sum_i v_i \cdot M_i}{\rho \cdot \sum_i v_i} \quad (2.13)$$

mit: v_i stöchiometrischer Koeffizient des i -ten Elements
 Z_i Ordnungszahl des i -ten Elements
 M_i molare Masse des i -ten Elements [g mol^{-1}]
 ρ Dichte der untersuchten Probe [g cm^{-3}]

V_a entspricht hier dem mittleren Atomvolumen oder anders ausgedrückt, der inversen Atomdichte. Die mittlere Anzahl an Wechselwirkungszentren im untersuchten Material wird durch Z_{eff} beschrieben.

Durch Vergleich mit den von Wertheim et al. [36] und Smith et al. [37] gefundenen IMFP-Werten für Energien unter 200 eV zeigt Gries, dass sein Modell auch für diesen Energiebereich anwendbar ist.

Da in dieser Arbeit in den Proben häufig Mischungen aus Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen und anorganischen Verbindungen vorgefunden werden, werden aus den in Tab. 2.1 tabellierten Parametern gewichtete Mittelwerte für k_1 und k_2 für die jeweilige Probenzusammensetzung berechnet und verwendet. Als Gewichtungsfaktor wird das Verhältnis der Dichte des jeweiligen Teilchens zur

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Gesamtdichte des Materials verwendet. So ergibt sich z. B. für eine Mischung aus einem Hauptgruppenelement und einer anorganischen Verbindung die Mittelwerte von k_1 und k_2 zu:

$$\bar{k}_i = \frac{\rho_{Element}}{\rho_{gesamt}} \cdot k_{i,Element} + \frac{\rho_{anorganisch}}{\rho_{gesamt}} \cdot k_{i,anorganisch} \quad (2.14)$$

mit:	\bar{k}_i	gewichteter Mittelwert von k_1 bzw. k_2
	$\rho_{Element}$	Teilchendichte des Hauptgruppenelements
	$\rho_{anorganisch}$	Teilchendichte der anorganischen Verbindung
	ρ_{gesamt}	Gesamteilchendichte der untersuchten Probe
	$k_{i,Element}$	k_1 bzw. k_2 für Hauptgruppenelemente
	$k_{i,anorganisch}$	k_1 bzw. k_2 für anorganische Verbindungen

2.6 Tiefenauflösung und XPS

Um innerhalb eines XPS-Experiments eine Tiefenauflösung zu erreichen, müssen Spektren mit unterschiedlichen Tiefeninformationen aufgenommen werden. Dies kann durch eine Variation der Signalabfalllängen erreicht werden. Aus Gl. 2.8 geht hervor, dass die Signalabfalllänge eine Funktion der IMFP λ und des Elektronenaustrittswinkels α ist. Daraus folgen zwei unterschiedliche Methoden: In der winkelaufgelösten XPS (ARXPS, angle-resolved XPS) wird der Austrittswinkel der Elektronen α variiert. In der energievariierteren XPS wird die IMFP variiert. Dies geschieht durch Anpassung der Anregungsenergie, da die IMFP eine Funktion der kinetischen Energie E_{kin} ist (s. Abschn. 2.5). Im Folgenden werden beide Methoden kurz erläutert und ihre Vor- und Nachteile dargelegt.

2.6.1 Winkelaufgelöste XPS

Bei der Photoionisation werden die entstandenen Photoelektronen in alle Raumrichtungen abgestrahlt. Der Analysator zählt jedoch nur Photoelektronen, die in einem bestimmten Raumwinkel aus der Probe austreten. Durch Justage des Winkels zwischen dem Analysator und der Oberflächennormalen der Probe, kann der aufgenommene Raumwinkel eingestellt werden. Dies entspricht einer Änderung des Photoelektronenaustrittswinkels α . Durch Vergrößerung dieses Winkels wird der Weg, den die registrierten Elektronen durch die Probe genommen haben, vergrößert. Je größer der Winkel α desto oberflächensensitiver wird die Messung.

2.6.2 Energievarierte XPS

Die energievarierte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ERXPS, in der englischsprachigen Literatur hat sich der Begriff energy-resolved, also energieaufgelöste XPS etabliert) erlaubt die Messung von Signalen aus unterschiedlichen Tiefen der Probe. Aus Gl. 2.8 wird deutlich, dass die Signalabfalllänge von der IMFP des Photoelektrons abhängt. Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, hängt die IMFP von der kinetischen Energie des Photoelektrons ab. Die kinetische Energie ist wiederum direkt abhängig von der Energie des anregenden Photons (s. Gl. 2.1). Somit kann durch Änderung der Photonenenergie die IMFP und damit die Abfalllänge des PES-Signals geändert werden. Werden nun Spektren

	λ [nm]	IT [nm]	E_{kin} [eV]	$h\nu$ [eV]			
				Be 1s	C 1s	O 1s	W 4f
	0,4	1,2	45	155	320	570	75
	0,6	1,8	125	235	410	655	155
	0,8	2,4	225	350	510	740	260
	1,0	3,0	325	460	625	870	380
	1,2	3,6	475	610	790	1040	530
	1,4	4,2	685	820	990	1235	740

Abb. 2.6: Zusammenstellung der IMFP nach Seah & Dench, der IT, der daraus resultierenden kinetischen Energien E_{kin} und der entsprechenden genäherten Photonenenergien für die Rumpfniveaus, die in dieser Arbeit untersucht werden. Zur Illustration ist in der linken Spalte exemplarisch eine Probe gezeigt. Die Schraffierung neben der Probe symbolisiert die Informationstiefe und der Farbverlauf von rot (hoher Beitrag) zu hellgelb (niedriger Beitrag) und spiegelt den Intensitätsbeitrag zum XPS-Signal wieder.

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

einer Probe mit unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen, erhält man Informationen über die Zusammensetzung der Probe in unterschiedlichen Tiefen.

2.6.3 Vergleich der beiden Methoden

Größter Vorteil der ARXPS ist die im Gegensatz zur ERXPS deutlich einfacherer Instrumentierung. ARXPS können mit jeder kommerziellen XPS-Anlage durchgeführt werden, vorausgesetzt der Winkel zwischen Probe und Analysator kann frei eingestellt werden. Im Gegensatz hierzu sind ERXPS-Experimente von der Instrumentierung deutlich aufwendiger. Hier wird eine Strahlungsquelle benötigt, mit der die Anregungsenergie frei gewählt werden kann. Hiermit scheidet Standardröntgenquellen aus. Als Photonenquelle wird hier ein Synchrotron benötigt.

Der große Nachteil bei ARXPS-Experimenten liegt in der Anfälligkeit gegenüber rauen Probenoberflächen. Hier ist die ERXPS-Methode deutlich robuster. Merzlikin et al. [25] haben experimentell den Unterschied zwischen den beiden Methoden für unterschiedliche raue Probenoberflächen in Schichtsystemen untersucht. Die Experimente haben gezeigt, dass beide Methoden für atomar flache Probenoberflächen zu Ergebnissen ähnlicher Genauigkeit führen. Sie haben festgestellt, dass die Winkelabhängigkeit der Intensität mit steigender Rauigkeit abnimmt. Dieser Effekt geht soweit, dass bei der höchsten untersuchten mittleren Rauigkeiten von $1,3\text{--}3\ \mu\text{m}$ mittels ARXPS keine Schichtstruktur mehr zu identifizieren ist. Für die Untersuchung der gleichen Proben mittels ERXPS stellen sie lediglich eine Verlängerung der Tiefenskala mit steigender Rauigkeit fest. Die Elementkonzentration in der Schicht wird korrekt wiedergegeben. Abschließend kommen die Autoren zu dem Ergebnis, dass ERXPS-Messungen deutlich unempfindlicher gegenüber der Rauigkeit der Probe sind.

2.6.4 Tiefenprofilierung mittels XPS

Zu beachten ist hierbei, dass man zwar mit steigender Photonenenergie bzw. kleinerem Austrittswinkel Informationen aus größerer Tiefe bekommt, diese Information aber durch das Signal aus geringeren Tiefen überlagert wird. Der größte Signalbeitrag kommt immer von der Oberfläche der Probe. Grund hierfür ist der exponentielle Signalabfall mit der Tiefe z . Aus diesem Grund ist ein einfacher, analytischer Zusammenhang zwischen Signalintensitäten und Tiefenprofil der Probe nicht herzustellen. In Abschnitt 3.5 wird ausführlich ein Modell für die Erstellung von Tiefenprofilen aus ERXPS-Experimenten hergeleitet, getestet und diskutiert. Prinzipiell kann das Modell nach geringfügigen Anpassungen auch für winkelaufgelöste Messung verwendet werden.

In Abb. 2.6 sind die in dieser Arbeit verwendeten IT, IMFP und die daraus resultierenden kinetischen Energien E_{kin} nach dem IMFP-Modell von Seah und Dench zusammengestellt. Zur Illustration ist in der linken Spalte exemplarisch eine Probe gezeigt. Die Schraffierung neben der Probe symbolisiert die Informationstiefe und der Farbverlauf von rot (hoher Beitrag) zu hellgelb (niedriger Beitrag) und spiegelt den Intensitätsbeitrag zum XPS-Signal wieder. In der Abb. 2.6 sind zudem die entsprechenden Photonenenergien für die Rumpfniveauspektren aufgelistet. Die Photonenenergien sind teilweise um bis zu 10 eV von den theoretisch berechneten Werten verschoben, um Überlagerungen mit anderen Signalen zu vermeiden und um einen reibungsfreieren Experimentierbetrieb zu ermöglichen.

2.7 Berechnung der Schichtdicke mit der Overlay-Methode

Für einfache Schichtsysteme kann die Schichtdicke durch Vergleich der Signale aus Substrat und Schicht berechnet werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Bestimmung der Schichtdicke sehr einfach ist und auch in Standard-XPS-Experimenten angewendet werden kann. Allerdings ist die Anwendbarkeit dieses Modells auf einfache Schichtsysteme begrenzt.

Abhängig von der Schichtdicke d_S verändern sich die Signalstärken. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Intensität des Signals aus der Schicht, während das Signal aus dem Volumen abgeschwächt wird. Für die Intensitäten aus Schicht I_S und Volumen I_V gilt:

$$I_V = I_V^\infty \cdot \exp \left[-\frac{d}{\lambda_V^S \cos \alpha} \right] \quad (2.15)$$

$$I_S = I_S^\infty \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda_S^S \cos \alpha} \right] \right) \quad (2.16)$$

mit:	I_V	Intensität des Volumensignals
	I_V^∞	Intensität eines Festkörpers aus dem Volumenmaterial
	I_S	Intensität des Schichtsignals
	I_S^∞	Intensität eines Festkörpers aus dem Schichtmaterial
	d	Schichtdicke [nm]
	λ_V^S	IMFP der Photoelektronen des Volumenmaterials in der Schicht [nm]
	λ_S^S	IMFP der Photoelektronen des Schichtmaterials in der Schicht [nm]
	α	Elektronenaustrittswinkel [°]

Aus diesen Gleichungen erhält man für das Signalverhältnis aus Schicht- und Volumensignal:

$$\frac{I_S}{I_V} \cdot \frac{I_V^\infty}{I_S^\infty} = \exp \left[\frac{d}{\lambda_V^S \cos \alpha} \right] - \exp \left[\frac{d}{\lambda_V^S \cos \alpha} - \frac{d}{\lambda_S^S \cos \alpha} \right] \quad (2.17)$$

I_V^∞ und I_S^∞ entsprechen hier den Intensitäten des Festkörpers des jeweiligen Materials unter exakt den gleichen experimentellen Bedingungen und können aus Referenzmessungen bestimmt werden. Experimentell ist es allerdings schwierig und zeitaufwendig, Referenzmessung jedes Materials unter exakt den gleichen Bedingungen durchzuführen. Daher hat es sich bewährt, diese zu ersetzen nach der folgenden Beziehung:

$$I_A^\infty = S_A \cdot \rho_A \cdot \lambda_A^A \cdot \cos \alpha \quad (2.18)$$

mit:	I_A^∞	Intensität des Festkörpers A
	S_A	Sensitivitätsfaktor des Elements A
	ρ_A	Dichte des Elements A
	λ_A^A	IMFP im Festkörper A

In obiger Gleichung entspricht S_A dem Sensitivitätsfaktor wie er in Gl. 2.8 definiert ist, also als Proportionalitätsfaktor zwischen dem Integral über die Tiefe z und der Intensität I . In der Literatur (z. B. [38]) sind häufig relative Sensitivitätsfaktoren S_A^{rel} zu finden. Diese Sensitivitätsfaktoren geben die Signalstärke in Bezug auf ein Referenzsignal (z. B. F 1s) an. Dies ist für diese Methode ausreichend, da hier

2 Theoretische Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

nur das Verhältnis zweier Empfindlichkeitsfaktoren interessant ist, wie in Gl.2.20 gezeigt wird. Damit kann der relative Empfindlichkeitsfaktor der Referenz S_{Ref}^{rel} gekürzt werden. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass die relativen Empfindlichkeitsfaktoren die IMFP λ_A^A und die Dichte des Materials ρ_A bereits beinhaltet, für den also gilt:

$$S_A^{rel} = S_A \cdot \rho_A \cdot \lambda_A^A \cdot \frac{1}{S_{Ref}^{rel}} \quad (2.19)$$

mit: $\frac{S_A^{rel}}{S_{Ref}^{rel}}$ relativer Sensitivitätsfaktor von A
relativer Sensitivitätsfaktor der Referenz

Durch Substitution erhält man:

$$\underbrace{\frac{I_S}{I_V} \cdot \frac{S_V \cdot \lambda_V^V \cdot \rho_V}{S_S \cdot \lambda_S^S \cdot \rho_S}}_x = \underbrace{\left(\exp \left[\frac{1}{\lambda_V^S \cos \alpha} \right] \right)^d}_{y^d} - \underbrace{\left(\exp \left[\frac{1}{\lambda_V^S \cos \alpha} - \frac{1}{\lambda_S^S \cos \alpha} \right] \right)^d}_{z^d} \quad (2.20)$$

Diese Gleichung ist analytisch nicht mehr lösbar, kann aber mit numerischen Methoden z. B. dem Newton-Verfahren nach der Schichtdicke d gelöst werden:

$$y^d - z^d - x = 0 \rightarrow d \quad (2.21)$$

3 Methoden

In diesem Kapitel wird die Datenverarbeitung der Synchrotrondaten erläutert und erarbeitet. Grundsätzlich gliedern sich die Experimentdurchführung und die anschließende Auswertung der ERXPS-Experimente in die folgenden sechs Schritte:

1. Aufnahme der Spektren und der zugehöriger Referenzspektren mit unterschiedlichen Photonenenergien
2. Auswertung der Referenzspektren und Kalibrierung der Energieachse
3. Normierung der Intensitäten der einzelnen Spektren
4. Auswertung der Spektren
5. Erstellen eines Tiefenprofils

An erster Stelle in jedem ERXPS-Experiment steht die Aufnahme der Spektren. Für jedes beteiligtes Element werden Rumpfniveauspektren mit unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen. Somit enthält jedes Spektrum unterschiedliche Tiefeninformationen. Da die Reproduzierbarkeit der gewählten Photonenenergie in einem Bereich von ± 4 eV liegt, muss für jedes Rumpfniveauspektrum ein Referenzspektrum aufgenommen werden, um die Energieachse zu kalibrieren.

Die Auswertung der Referenzspektren und die Kalibrierung der Energieachse wird im ersten Abschnitt (3.1) erklärt. Die Energiekalibrierung ist für die Identifizierung chemischer Verbindung unerlässlich, da die Identifikation der einzelnen Elemente und Verbindungen über die Bindungsenergie (BE) erfolgt.

Der zweite Abschnitt (3.2) behandelt die Normierung der XP-Spektren. Erst durch die Normierung der Spektren wird eine quantitative Auswertung überhaupt möglich. Durch die Normierung werden element- und experimentspezifische Parameter aus den Intensitäten herausgerechnet. Die Normierungsprozedur dient außerdem dazu, die Zählraten der Spektren in exponentiell tiefengewichtete Flächen-dichten (im Folgenden als etF abgekürzt) umzuwandeln. Die Energiekalibrierung und die Normierung werden beide im neugeschriebenen Programm *BESSYTool* realisiert.

Im Anschluss (Abschn. 3.3) wird gezeigt, dass die Normierungsprozedur nach der Standard-XPS-Formel (s. Gl. 3.1) nicht ausreicht. Mögliche Fehlerquellen werden diskutiert. Am Ende dieses Abschnitts wird als Lösung des Problems ein zusätzlicher Normierungsschritt unter Zuhilfenahme der Goldreferenzspektren eingeführt.

Im darauffolgenden Abschnitt (3.5) wird das neuentwickelte Modell zur Erstellung von Tiefenprofilen aus ERXPS-Experimenten hergeleitet. Im Anschluss an die Herleitung wird das Modell unter verschiedenen Bedingungen getestet und diskutiert. Erst durch das Modell wird der Zugang zu einer absoluten Tiefenskala möglich.

3 Methoden

Im letzten Abschnitt (3.6) wird erläutert, wie aus den erhaltenen Tiefenprofilen mittels Bilanzierung Gesamtreaktionsgleichungen erhalten werden können. Es wird gezeigt, wie aus diesen Gesamtgleichungen die diffusiven Prozesse näherungsweise eliminiert werden können, um die tatsächlich stattfindenden chemischen Reaktionen zu identifizieren.

3.1 Kalibrierung der Energieachse

Um einzelne chemische Spezies in XPS-Experimenten identifizieren zu können, ist eine genaue Bestimmung der BE erforderlich. Häufig weisen unterschiedliche Verbindungen im gleichen Rumpfniveauspektrum chemische Verschiebungen von nur wenigen Zehntel Elektronenvolt auf. Daher darf die maximale Unsicherheit der Energieachse nicht höher als $\pm 0,05$ eV sein. Im Gegensatz zu Laborexperimenten ist die Energie des anregenden Photons in Synchrotronexperimenten im Verlauf eines Experiments nicht konstant. Diese Abweichung kommt durch zwei Ursachen zu Stande. Zum einen ändert sich die Position des Elektronenstrahls im Speicherring, zum anderen sind Winkel und Position des verwendeten Monochromatorgitters mit Unsicherheiten behaftet. Beides führt zu einer Abweichung der Photonenenergie von bis zu 4 eV vom Sollwert. Daher muss die Energieachse für jedes aufgenommenen Rumpfniveauspektrum einzelnen mit Hilfe einer Referenzmessung kalibriert werden.

Für die Kalibrierung der Energieachse wird für jedes Rumpfniveauspektrum direkt davor oder direkt im Anschluss ein Referenzspektrum mit gleicher Photonenenergie ohne Verstellung der Monochromatorposition aufgenommen. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es zwischen Aufnahme des eigentlichen Spektrums und der Referenzmessung zu Änderungen der Energieachse größer als die Reproduzierbarkeit der Messung von $\pm 0,05$ eV kommt. Für Anregungsenergien über 100 eV wird als Referenz ein Spektrum des Au 4f-Rumpfniveaus aufgenommen und die Position des Au 4f_{7/2}-Signalmaximums bestimmt. Die Energieachse wird um die Abweichung der Position dieses Signals vom Sollwert von 84,0 eV korrigiert. Zur Bestimmung der Position des Au 4f_{7/2}-Signals wird eine Kurvenanpassung mit zwei Doniach-Šunjić-Funktionen [39] mit linearer Untergrundsubtraktion durchgeführt. Die erste Funktion repräsentiert das Volumensignal. Die zweite Funktion bei einer Bindungsenergie von 83,6 eV [40] steht für die Oberflächenrumpfniveaushift (surface core level shift, SCLS) des Au 4f_{7/2}-Signals. Ein Beispiel für die Kurvenanpassung ist in Abb. 3.1 gezeigt. Für die Kurvenanpassung wird die BE-Differenz zwischen Volumen- und Oberflächensignal konstant bei 0,4 eV gehalten. Da das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächensignal abhängig von der verwendeten Photonenenergie ist, werden jeweils unterschiedliche Signalverhältnisse für die beiden Signale beobachtet. Für die Auswertung werden die Signalverhältnisse bei den einzelnen Photonenenergien konstant gehalten. Die verwendeten Werte sind in Tab. 3.1 zusammengestellt.

Für Spektren, die mit einer Anregungsenergie von unter 88,77 eV aufgenommen wurden, ist die kinetische Energie der Photoelektronen des Au 4f-Rumpfniveaus nicht ausreichend, um die Austrittsarbeit zu überwinden. Deshalb wird für diese Spektren stattdessen ein hochaufgelöstes Spektrum der Fermikante aufgenommen und die Position des Ferminiveaus als Referenzpunkt verwendet. Ein Beispielspektrum der Fermikante ist in Abb. 3.2 gezeigt. Durch den Untergrund des Spektrums vor und nach der Fermikante, werden gerade Linien gezogen und extrapoliert. Eine senkrechte Linie wird derart gezogen,

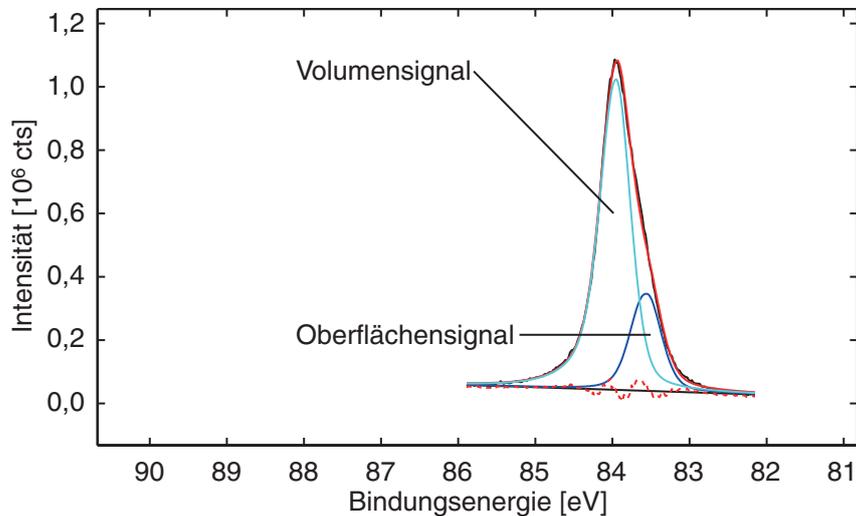


Abb. 3.1: Beispiel eines ausgewerteten Au $4f_{7/2}$ -Referenzspektrums: Gezeigt ist ein Au $4f_{7/2}$ -Spektrum aufgenommen mit einer Photonenenergie von 460 eV. Die schwarze Linie ist das aufgezeichnete Spektrum. Die beiden blauen Linien repräsentieren jeweils eine asymmetrische Anpassungsfunktion. Die hellblaue Linie repräsentiert das Volumensignal und die dunkelblaue Linie das Signal der Oberflächenrumpfniveaushiftung. Die durchgezogene rote Linie ist die Einhüllende der beiden Anpassungsfunktionen. Die gestrichelte rote Linie ist das Residuum.

Tab. 3.1: Intensitätsverhältnisse r von Oberflächen- und Volumensignal als Funktion der Photonenenergie $h\nu$, die für die Auswertung der Au $4f$ -Referenzspektren verwendet wurden

$h\nu$ [eV]	r	$h\nu$ [eV]	r	$h\nu$ [eV]	r
155	1.10	460	0.18	740	0.13
235	0.31	530	0.16	820	0.12
260	0.27	570	0.15	870	0.08
350	0.22	610	0.14	1040	0.05
380	0.21	655	0.13	1235	0.00

3 Methoden

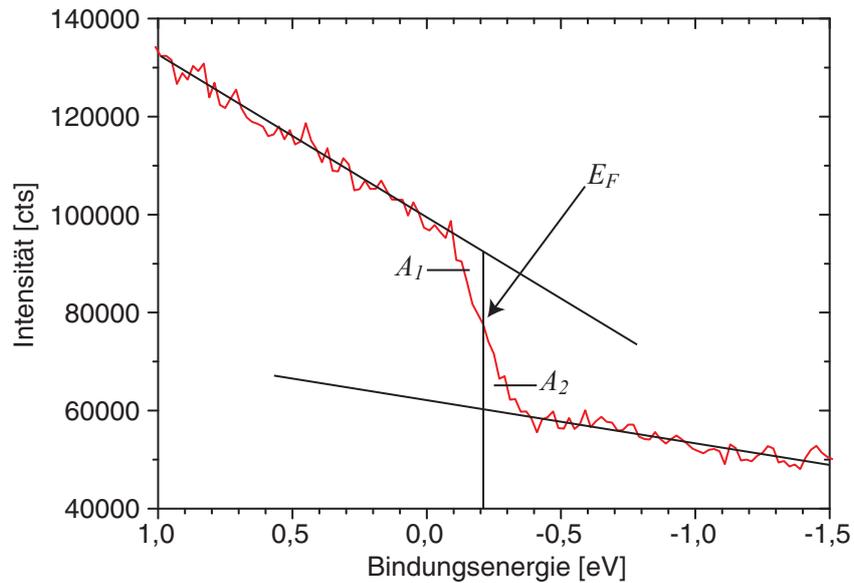


Abb. 3.2: Beispiel einer Bestimmung der Fermienergie E_F : Gezeigt ist ein hochaufgelöstes Spektrum der Fermikante, aufgenommen mit einer Photonenenergie von 73 eV. Der Untergrund vor und nach der Fermikante wird mit einer Geraden angepasst und extrapoliert. Eine senkrechte Verbindungsgerade wird so eingefügt, dass die eingeschlossenen Flächen A_1 und A_2 gleich groß sind. Der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt die gemessene Fermienergie.

dass die eingeschlossenen Flächen A_1 und A_2 gleich groß sind. Der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt die Position der Fermienergie E_F . Die Differenz zwischen der gemessenen und der theoretischen Fermienergie (0 eV) ist die Verschiebung der Energieachse des entsprechenden Spektrums.

3.2 Standardvorgehensweise für die Normierung der Spektren

Die Intensität I eines Signals in einem XP-Spektrum hängt von vielen Parametern ab, wie die folgende Gleichung verdeutlicht. Für die einzelnen Parameter sind jeweils die SI-Grundeinheiten in eckigen Klammern angegeben.

$$I = \sigma_{c,h\nu} \cdot L_{\gamma,c,h\nu} \cdot \sec \varepsilon \cdot \Phi_{grid,h\nu} \cdot I_{rc} \cdot t \cdot T_{E_{kin,vac},E_{pass}} \cdot D_{E_{pass}} \cdot \int_0^{\infty} \rho_{A,z} \exp \left[-\frac{z}{\lambda_{E_{kin,s,m}} \cdot \cos \alpha} \right] dz \quad (3.1)$$

3.2 Standardvorgehensweise für die Normierung der Spektren

mit:	I	Intensität [m^{-2}]
	$\sigma_{c,h\nu}$	Photoionisationsquerschnitt [m^2]
	$L_{\gamma,c,h\nu}$	winkelabhängiger Asymmetrieparameter [-]
	ε	Photoneneinfallswinkel [-]
	$\Phi_{grid,h\nu}$	Photonenfluss [$\text{m}^{-2} \text{A}^{-1} \text{s}^{-1}$]
	I_{rc}	Ringstrom [A]
	t	Messzeit pro Messpunkt [s]
	$T_{E_{kin,vac},E_{pass}}$	Analysatortransmission [-]
	$D_{E_{pass}}$	Detektoreffizienz [-]
	$\rho_{A,z}$	Dichte [m^{-3}]
	z	Tiefe [m]
	$\lambda_{E_{kin,s},m}$	mittlere freie Weglänge [m]
	α	Elektronenaustrittswinkel [-]

Um die Intensitäten der einzelnen Spektren quantitativ vergleichen zu können, müssen alle experiment- und elementspezifischen Parameter eliminiert werden. Nach der Normierung bleibt nur das Integral über die tiefengewichtete Teilchendichte $\int_0^\infty \rho_{A,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{E_{kin,s},c} \cos \alpha}\right] dz$ übrig. Die so erhaltenen Integrale können mit Hilfe des Modells, das in Abschn. 3.5 beschrieben ist, ausgewertet werden. Im Folgenden werden die Bedeutungen der einzelnen Parameter und ihre Abhängigkeiten erläutert.

3.2.1 Der Photoionisationswirkungsquerschnitt

Der Photoionisationswirkungsquerschnitt $\sigma_{c,h\nu}$ ist ein Maß für die Effizienz der Photoionisation. Der Wirkungsquerschnitt nimmt für jedes Rumpfniveau c unterschiedliche Werte an. Der Wirkungsquerschnitt ist eine Funktion der Photonenenergie $h\nu$. In Abb. 3.3 sind die Wirkungsquerschnitte der Be 1s-, C 1s-, O 1s-, W 4f- und Au 4f-Rumpfniveaus nach Yeh und Lindau [41] als Funktion der Photonenenergie aufgetragen.

3.2.2 Der winkelabhängige Asymmetrieparameter

Der winkelabhängige Asymmetrieparameter $L_{\gamma,c,h\nu}$ ist der zweite Parameter, der vom untersuchten Rumpfniveau c abhängt. Wie der Photoionisationswirkungsquerschnitt σ ist auch er eine Funktion der Photonenenergie $h\nu$. Zusätzlich ist er auch von der Experimentgeometrie abhängig und nimmt für den Winkel γ zwischen einfallenden Photonen und austretenden Elektronen unterschiedliche Werte an. Anders ausgedrückt ist γ der Winkel zwischen Photonenquelle und Analysator. Yeh und Lindau haben den Asymmetrieparameter β für Elemente in Gasphase bestimmt. Für Festkörper muss diese Größe zunächst in den effektiven Asymmetrieparameter β_e nach Seah und Gilmore [42] umgerechnet werden. β_e berücksichtigt elastische Stöße der Photoelektronen im Festkörper. Die Berechnung für einen Emissionswinkel $\alpha = 0$ bzgl. der Oberflächennormalen erfolgt nach der folgenden Gleichung:

$$\frac{\beta_{e,0}}{\beta} = 0,684 + 0,1005(Z + 6,47) \exp\left[-\frac{Z + 6,47}{6,47}\right] + (1,598 \cdot 10^{-4} - 5,567 \cdot 10^{-6}Z + 5,310 \cdot 10^{-8}Z^2) \cdot (E_{kin} - 1200) \quad (3.2)$$

3 Methoden

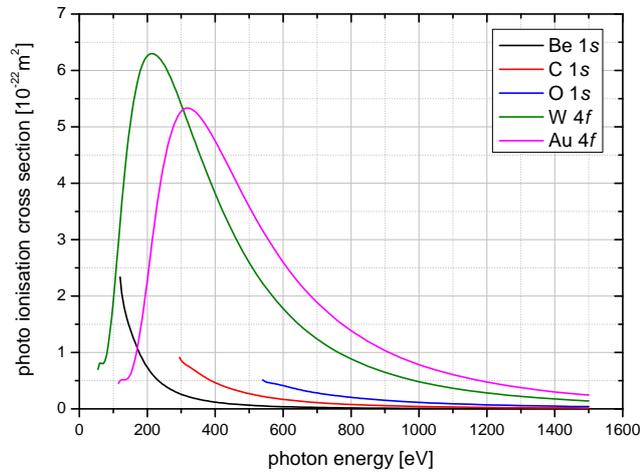


Abb. 3.3: Photoionisationswirkungsquerschnitte für die in dieser Arbeit betrachteten Rumpfniveaus nach Yeh und Lindau [41]

mit: $\beta_{e,0}$ effektiver Asymmetrieparameter für $\alpha = 0^\circ$ [-]
 β Asymmetrieparameter [-]
 Z Ordnungszahl [-]
 E_{kin} kinetische Energie der Photoelektronen [eV]

$\beta_{e,0}$ muss für Winkel $\alpha \neq 0^\circ$ angepasst werden [42]:

$$\beta_{e,\alpha} = \beta_{e,0} \cdot (0,0868 \cos^2 \alpha - 0,208 \cos \alpha + 1,121) \quad (3.3)$$

mit: $\beta_{e,\alpha}$ effektiver Asymmetrieparameter für α [-]

Schließlich kann der winkelabhängige Asymmetrieparameter $L_{\gamma,c,h\nu}$ nach der folgenden Gleichung berechnet werden [42, 41]:

$$L_{\gamma,c,h\nu} = 1 + \frac{1}{2} \beta_{e,\alpha} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \quad (3.4)$$

mit: $L_{\gamma,c,h\nu}$ winkelabhängiger Asymmetrieparameter [-]
 γ Winkel zwischen Photonen und Elektronen [$^\circ$]

Die verwendeten winkelabhängigen Asymmetrieparameter $L_{\gamma,c,h\nu}$ sind in Abb. 3.4 für die verwendete Experimentgeometrie mit einem Elektronenaustrittswinkel α von 0° und einem Gesamtwinkel γ von 60° gezeigt. Der winkelabhängige Asymmetrieparameter L für die 1s-Orbitale ist nahezu konstant, da der Asymmetrieparameter β nach Yeh & Lindau konstant 2 für alle Photonenenergien ist. Die Konstanz liegt an der Kugelsymmetrie der s-Orbitale.

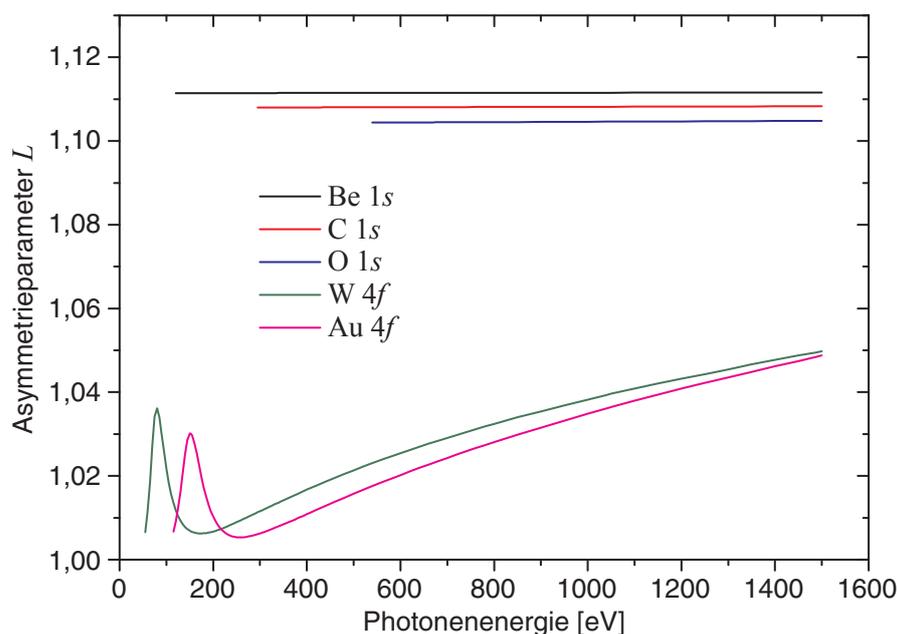


Abb. 3.4: Winkelabhängiger Asymmetrieparameter $L_{\gamma,c,h\nu}$ für die in dieser Arbeit untersuchten Rumpfniveaus.

3.2.3 Der Photonenfluss

Die Signalstärke ist direkt abhängig von der Anzahl der anregenden Photonen. Der Photonenfluss $\Phi_{grid,h\nu}$ ist in Synchrotronexperimenten abhängig von der Photonenenergie $h\nu$ und der Transmissivität des gewählten Monochromatorgitters. In Synchrotronexperimenten wird die Strahlrohrtransmissivität pro Ringstrom I_{rc} und Zeit t angegeben. Anders ausgedrückt ist die Strahlrohrtransmissivität der Photonenfluss pro Ringstrom. Die Transmissivität ist für die drei verwendeten Monochromatorgitter als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ in Abb. 3.5 gezeigt.

Um den absoluten Photonenfluss zu ermitteln, muss die Strahlrohrtransmissivität mit dem Ringstrom multipliziert werden. Der Ringstrom ändert sich kontinuierlich während eines Experiments durch Verlust von Elektronen im Speicherring und durch die Injektion neuer Elektronenbündel alle acht Stunden. Aus diesem Grund wird der Verlauf des Ringstroms während der Experimente mitaufgezeichnet. Somit kann für jeden Messpunkt der absolute Photonenfluss berechnet werden.

3.2.4 Analysatortransmission und Detektoreffizienz

Die gemessene Intensität wird durch die Sensitivität des Analysators für Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{kin,vac}$ bei der gewählten Durchgangsenergie E_{pass} beeinflusst. Die Analysatortransmission $T_{E_{kin,vac},E_{pass}}$ ist abhängig vom Verhältnis der $E_{kin,vac}$ zur E_{pass} . Die Durchgangsenergie ist die kinetische Energie der Elektronen, mit der sie den Energiefilter passieren. Dazu müssen die Photoelektronen an der Eintrittslinse des Analysators entsprechend beschleunigt oder abgebremst werden. Dies wird

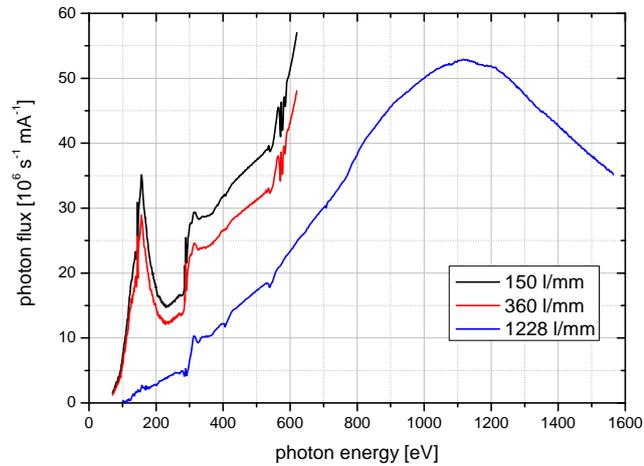


Abb. 3.5: Strahlrohrtransmissivitäten für die drei verfügbaren Monochromatorgitter mit 150, 360 und 1228 Linien mm^{-1} als Funktion der Photonenenergie $h\nu$

durch unterschiedliche elektrische Felder erreicht. Für langsame Elektronen muss hier ein attraktives Feld und für schnelle Elektronen ein repulsives Feld angelegt werden. Ein attraktives Feld führt zu einer Erhöhung des Akzeptanzwinkels des Analysators, wodurch mehr Elektronen in den Analysator gelangen. Im Gegensatz hierzu führt ein repulsives Feld zu einer Verkleinerung des Akzeptanzwinkels, wodurch im Vergleich weniger Elektronen in den Analysator gelangen. Dies muss bei der Normierung berücksichtigt werden. [43]

Die Detektoreffizienz $D_{E_{pass}}$ hängt nur von der Durchgangsenergie E_{pass} ab. Sie ist ein Maß für die Effizienz, mit der Elektronen mit der kinetischen Energie E_{pass} vom verwendeten Elektronendetektor gezählt werden können.

Die Werte für die Analysatortransmission und die Detektoreffizienz werden als Funktion des Verhältnisses von $E_{kin,vac}$ zu E_{pass} vom Hersteller des Analysators zur Verfügung gestellt [44]. Die Werte sind für die in dieser Arbeit verwendete Spaltgröße von 3,2 mm in Abb. 3.6 gezeigt.

3.2.5 Integral über die exponentiell tiefengewichtete Partikeldichte

Der wichtigste Term von Gl. 3.1 ist das Integral über die exponentiell tiefengewichtete Partikeldichte $\int_0^\infty \rho_{A,z} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{E_{kin},s,m} \cdot \cos \alpha}\right) dz$. Dieser Term enthält die Information über die Tiefenverteilung der Teilchendichte ρ des Elements A als Funktion der Tiefe z . Damit also den gesuchten Wert.

Die Teilchendichte ist nicht direkt zugänglich, da die Dichte mit einer Exponentialfunktion gewichtet ist. Des Weiteren geht die Information über die Tiefenverteilung durch die Integration verloren. Um dennoch Zugriff auf die Tiefenverteilung zu erhalten, ist es erforderlich, Spektren mit unterschiedlichen Signalabfalllängen aufzunehmen. Dies wird in ERXPS-Experimenten durch Variation der IMFP

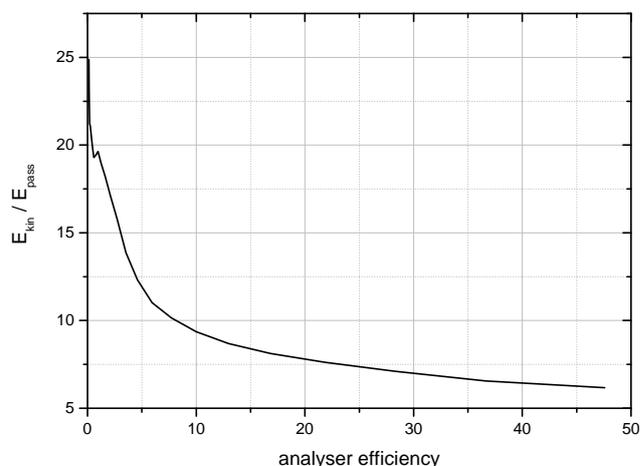


Abb. 3.6: Analysatorsensitivität für den verwendeten Halbkugelanalysator VG Scienta SES 100 für die verwendete Spaltgröße von 3,2 mm und eine kreisförmige Strahlungsquelle mit einem Durchmesser von 1 mm. [44]

λ durch Anpassung der Photonenenergie erreicht. Hierdurch entsteht ein Gleichungssystem, das aus einer Gleichung pro Photonenenergie und Teilchenart besteht.

Die IMFP λ ist allerdings nicht nur von der Photonenenergie $h\nu$ abhängig, sondern hängt selbst von der Probenzusammensetzung c ab. Dies führt direkt zum Kernproblem von ERXPS-Experimenten. Die Tiefenverteilung einer Verbindung kann nur dann berechnet werden, wenn die Abfalllänge λ der Exponentialfunktion bekannt ist. Um die IMFP λ jedoch berechnen zu können, muss die Probenzusammensetzung bekannt sein, also die Tiefenverteilungen aller Verbindungen, die in der Probe enthalten sind. Durch die Abhängigkeit von λ und damit der Signalabfalllänge von der Probenzusammensetzung c wird das Problem nichtlinear. Aus diesem Grund kann das Gleichungssystem analytisch nicht mehr nach den gesuchten tiefenabhängigen Teilchendichten $\rho_{z,A}$ gelöst werden.

Der Fokus des physikalischen Teils dieser Arbeit liegt auf der Lösung dieses Problems und der Entwicklung einer Methode um aus ERXPS-Experimenten Tiefenprofile von Proben beliebiger Zusammensetzung zu berechnen. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell ist ausführlich in Abschnitt 3.5 beschrieben.

3.2.6 Normierung und Beispiel

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die einzelnen Faktoren der Gesamtintensität eines XPS-Signals anhand der Gl. 3.1 beschrieben. Für die quantitative Analyse und die Erstellung von Tiefenprofilen ist der entscheidende Term das Integral über die tiefengewichtete Dichte. Deshalb muss Gl. 3.1 nach diesem Term aufgelöst werden. Die so erhaltene normierte Intensität I_{norm} entspricht der exponentiell tiefengewichteten Flächendichte (etF).

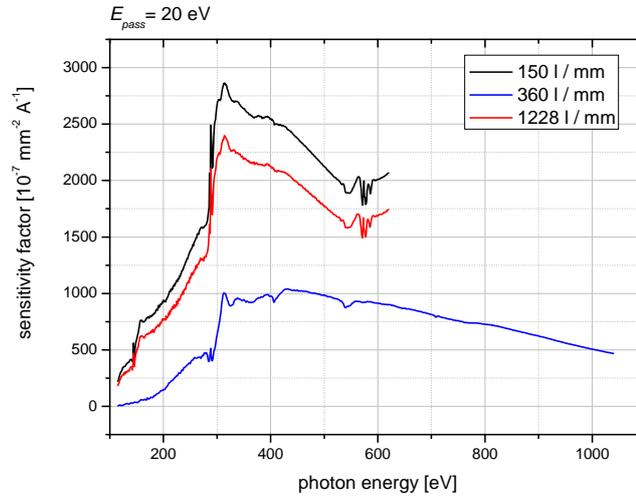


Abb. 3.7: Vollständiger Normierungsfaktor ohne Berücksichtigung des Ringstroms I_{rc} für das Au 4f-Rumpfniveau für eine Durchgangsenergie E_{pass} von 20 eV für die zur Verfügung stehenden Monochromatorgitter

$$\begin{aligned}
 I_{norm} &= \frac{I}{S} = \frac{I}{\sigma_{c,hv} \cdot L_{\gamma,c,hv} \cdot \Phi_{grid,hv} \cdot t \cdot \sec \varepsilon \cdot I_{rc} \cdot T_{E_{kin,vac},E_{pass}} \cdot D_{E_{pass}}} \\
 &= \int_0^{\infty} \rho_{A,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{E_{kin,s},m} \cdot \cos \alpha}\right] dz
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

mit: I_{norm} normierte Intensität oder etF [m^{-2}]

In Abb. 3.7 ist der Sensitivitätsfaktor ohne Berücksichtigung des Ringstroms I_{rc} für das Au 4f-Rumpfniveau für eine Durchgangsenergie E_{pass} von 20 eV für alle drei zur Verfügung stehenden Monochromatorgitter als Beispiel dargestellt. Der Ringstrom wurde hier nicht miteinbezogen, da er zeitlich nicht konstant ist und daher für jeden Messpunkt gesondert einbezogen werden muss. Alle anderen Parameter sind zeitlich konstant und können daher im Voraus berechnet werden.

Die Normierungsprozedur ist mit einem erheblichen Aufwand verbunden. Der hohe Aufwand entsteht durch die Parameter die sich innerhalb eines Spektrums ändern. Dies ist zum einen der winkelabhängige Asymmetrieparameter $L_{\gamma,c,hv}$. Dieser wird aus den effektiven Asymmetrieparameter β_e berechnet, der von der kinetischen Energie des Photoelektrons E_{kin} abhängt und sich damit für jeden Messpunkt ändert. Der zweite Parameter ist der zeitlich abhängige Ringstrom I_{rc} . Da die Spektren zur Verbesserung der Statistik im Regelfall mit mehreren Durchgängen aufgezeichnet werden, muss jeder Messpunkt eines jeden Durchgangs einzeln mit seinem Ringstrom normiert werden.

Unter Berücksichtigung aller Parameter können nun als Test der Normierungsprozedur die gemessenen Goldreferenzspektren normiert werden. In Abb. 3.8 sind die etF aller gemessenen Goldreferenzspektren gezeigt. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen, korrigiert mit dem Korrekturfaktor für

3.2 Standardvorgehensweise für die Normierung der Spektren

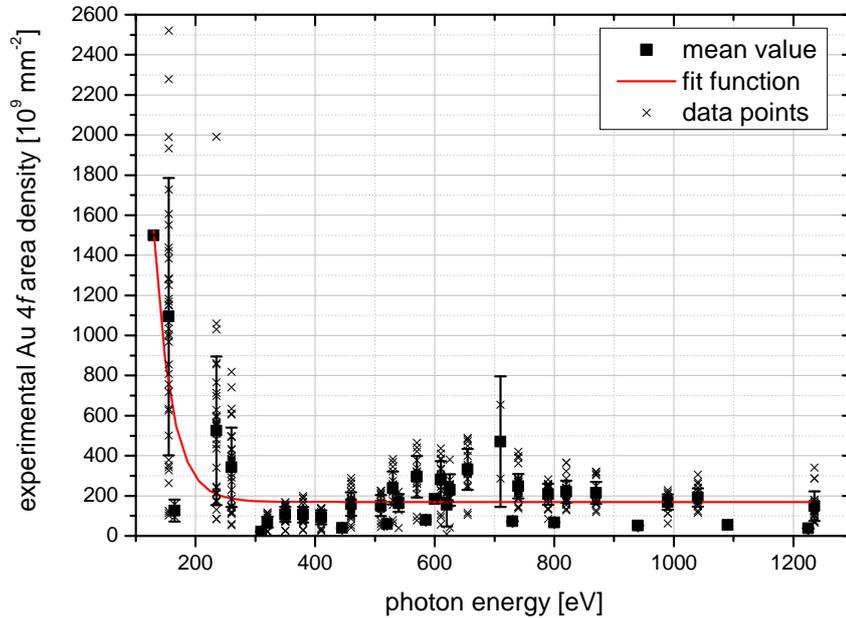


Abb. 3.8: etF der Au 4f-Rumpfniveaus für alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Goldreferenzspektren. Die schwarzen Quadrate markieren die Mittelwerte. Die einzelnen etF sind durch Kreuze markiert. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Die rote Kurve ist eine Ausgleichsfunktion für einen exponentiellen Zerfall erster Ordnung.

geringen Stichprobenumfang, wie in Abschnitt A.2 beschrieben. Die rote Kurve ist eine Anpassungsfunktion. Die verwendete Anpassungsfunktion ist ein exponentieller Zerfall erster Ordnung, gewichtet nach dem Stichprobenumfang für jede Photonenenergie.

Die Ausgleichsfunktion wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$y \cdot 10^{-9} = 112359,85 \cdot \exp\left[-\frac{x}{29,41}\right] + 169,69 \quad (3.6)$$

Das Ergebnis der Normierung entspricht nicht dem erwarteten Kurvenverlauf. Nach Gl. 3.5 ist die etF für eine reine Goldprobe I_{norm}^{Au} gegeben durch:

$$I_{norm}^{Au} = \int_0^{\infty} \rho_{Au,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{E_{kin,s},Au} \cdot \cos \alpha}\right] dz = \rho_{Au} \cdot \cos \alpha \cdot \lambda_{E_{kin,s},Au} \quad (3.7)$$

Da die Dichte von Gold ρ_{Au} und der Winkel α hier konstant sind, hängt die Intensität in diesen Fall nur von der IMFP $\lambda_{E_{kin,s},Au}$ ab. Unter Verwendung der Formel von Gries [32] für die Berechnung der IMFP wird der in Abb. 3.9 Verlauf der etF in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ erhalten.

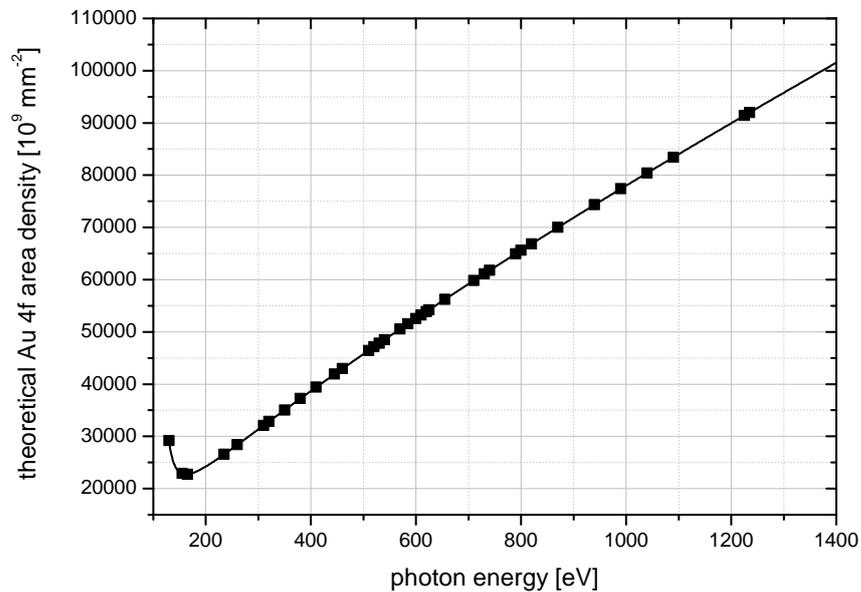


Abb. 3.9: Berechnete Werte für die exponentiell tiefengewichtete Flächendichte eines Goldfestkörpers als Funktion der Photonenenergie unter Verwendung der Formel zur IMFP-Berechnung nach Gries [32]. Die Linie markiert die berechneten Werte. Die Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergien sind mit durch die schwarzen Quadrate gekennzeichnet.

Wie aus dem Graphen für die experimentell bestimmten etF (Abb. 3.8) und dem Graphen für die theoretisch berechneten etF (Abb. 3.9) ersichtlich ist, stimmten die experimentell bestimmten etF und die theoretisch ermittelten etF nicht überein. Weder die Größenordnung noch der Kurvenverlauf stimmen überein. Im nächsten Abschnitt werden die möglichen Ursachen dieser Abweichung diskutiert.

3.3 Fehlerdiskussion der Standardnormierungsprozedur

In diesem Abschnitt wird die Abweichung der theoretisch erwarteten (s. Abb. 3.9) und der experimentell bestimmten exponentiell tiefengewichteten Flächendichten (etF) (s. Abb. 3.8) in Bezug auf mögliche Fehlerquellen diskutiert.

3.3.1 Vergleich der Kurvenverläufe der theoretisch berechneten und experimentell bestimmten exponentiell tiefengewichteten Flächendichten

Der berechnete Kurvenverlauf für die etF (s. Abb. 3.9) entspricht exakt den Verlauf der IMFP, wie aus Gl. 3.7 und Abb. 2.5 ersichtlich wird. In der berechneten Kurve liegt das Minimum der etF bei einer Photonenenergie von 162 eV. Für höhere Photonenenergien steigt die etF annähernd linear an. Die

3.3 Fehlerdiskussion der Standardnormierungsprozedur

experimentell bestimmten etF (s. Abb. 3.8) zeigen einen völlig anderen Kurvenverlauf. Die etF fallen exponentiell ab und ab ca. 350 eV bleibt der Wert der angepassten Funktion annähernd konstant.

Beim Vergleich der absoluten Werte der theoretischen und experimentellen etF fällt auf, dass die Größenordnungen nicht identisch sind. Die Werte der theoretisch berechneten etF schwanken zwischen $2,92 \cdot 10^{13} \text{ mm}^{-2}$ für die niedrigste verwendete Photonenenergie von 130 eV und sinken bis zu ihrem Minimum von $2,27 \cdot 10^{13} \text{ mm}^{-2}$ bei 162 eV und steigen anschließend auf bis zu $9,20 \cdot 10^{13} \text{ mm}^{-2}$ für die höchste verwendete Photonenenergie von 1235 eV. Die experimentell bestimmten etF variieren zwischen $1,50 \cdot 10^{12} \text{ mm}^{-2}$ für 130 eV und einen Mittelwert von $1,49 \cdot 10^{11} \text{ mm}^{-2}$ bei 1235 eV. Zusammenfassend sind die experimentell bestimmten etF um bis zu drei Größenordnungen kleiner als die theoretisch vorhergesagten Werte.

3.3.2 Diskussion der Fehlerquellen

Experimentelle Unterschätzung der exponentiell tiefengewichteten Flächendichte

Die Unterschätzung der experimentell bestimmten etF kann verschiedene Ursachen haben. Ein möglicher Grund ist, dass der Photonenfluss des Strahlrohrs niedriger als angenommen ist. Da der Photonenfluss nicht für jedes Experiment einzeln bestimmt wurde, sondern hier Werte übernommen wurden, die nach der letzten Wartung der Endstation gemessen wurden, kann es sein, dass der Photonenfluss mit der Zeit abnimmt. Dies kann durch Verschmutzungen des Monochromatorgitters oder eine leichte Dejustage im Strahlrohr im laufenden Betrieb geschehen. Gegen diese Fehlerquelle spricht jedoch, dass in diesem Fall die Abweichung von Strahlzeit zu Strahlzeit größer werden muss. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine zweite Ursache könnte in der Empfindlichkeit des verwendeten experimentellen Aufbaus liegen. U. U. sind Analysatortransmission T und Detektoreffizienz D nicht so hoch, wie vom Hersteller angegeben, wodurch grundsätzlich weniger Elektronen gemessen werden und somit auch die bestimmten etF zu niedrig sind.

Auch die verwendeten Photoionisationswirkungsquerschnitte σ [41] können zu Unterschätzung der etF beitragen. Wie bereits oben erwähnt, sind die Wirkungsquerschnitte für Atome in der Gasphase bestimmt worden und müssen über empirisch ermittelte Gleichungen [42] für Festkörper angepasst werden. Hier kann es zu einer Überbewertung des Wirkungsquerschnitts kommen. Damit werden bei der Normierung die gemessene Intensitäten durch zu hohe Werte dividiert werden und die so erhaltenen etF fallen damit zu niedrig aus.

Andere Parameter, wie z. B. der winkelabhängige Asymmetrieparameter L , die Messzeit t und der Ringstrom I_{rc} können als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Die Messzeit t und der Ringstrom I_{rc} können im Rahmen der experimentellen Genauigkeit als fehlerfrei angesehen werden. Das Intervall, in dem sich die Werte des Asymmetrieparameters L bewegen, ist nicht ausreichend, um eine Abweichung dieser Größenordnung zu erklären.

Wie oben beschrieben gibt es verschiedene Möglichkeit, die ursächlich für eine Unterbewertung der experimentell bestimmten etF sein können. Alle genannten Gründe betreffen die Empfindlichkeit des

3 Methoden

experimentellen Aufbaus. Zur Abklärung der Ursachen sind intensive Untersuchungen der genannten Parameter nötig.

Abweichung der Kurvenverläufe

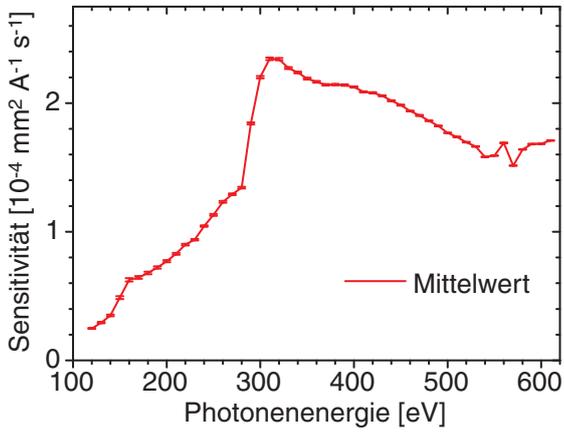
Die gravierendste Abweichung der Kurvenverläufe findet sich im Niederenergiebereich. In der experimentell bestimmten Kurve fallen die etF exponentiell von 130 eV bis sie bei ca. 350 eV in ein annähernd lineares Regime übergeht (s. Abb. 3.8). Ausgehend von 130 eV bis 350 eV fällt die mittlere etF um einen Faktor von 14,03. Im Gegensatz hierzu steigt die Kurve der theoretisch bestimmten etF von 162 eV annähernd linear (s. Abb. 3.9). Für niedrigere Photonenenergien steigt die etF von 162 eV bis 130 eV um einen Faktor von 1,29. Wie deutlich zu sehen ist, weichen die Faktoren für den Kurvenabfall zu Beginn der beiden Kurven etwa um eine Größenordnung ab.

Als Ursache für diese Abweichung in der Niederenergieregion kommen nur Parameter in Frage, deren Werte sich in diesem Bereich stark verändern. Genauer gesagt, kommen nur Parameter in Frage, die bei niedrigen Photonenenergien geringe Werte aufweisen und in Richtung höherer Energien stark ansteigen. Aus den Graphen der einzelnen Parameter im vorherigen Abschnitt wird deutlich, dass zwei Parameter diese Bedingungen erfüllen: der Photoionisationswirkungsquerschnitt σ (Abb. 3.3) und der Photonenfluss Φ (Abb. 3.5).

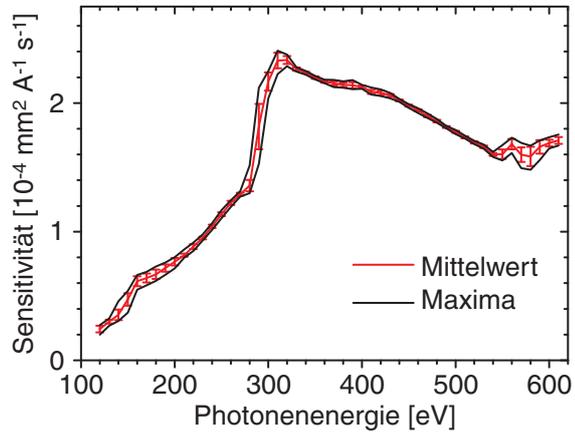
Da beide Parameter im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt wurden, wird davon ausgegangen, dass ihre Werte und Verläufe richtig sind. Die einzig mögliche experimentelle Fehlerquelle bzgl. dieser beiden Parameter ist eine Unsicherheit der Photonenenergie. Um den Einfluss einer ungenauen Photonenenergie auf diese Parameter zu überprüfen, wird eine Monte-Carlo-Analyse (MCA) durchgeführt. Der Vollständigkeit halber wird die MCA auch für die anderen Parameter durchgeführt. Zur Überprüfung der Kovarianzen der einzelnen Parameter wird die MCA auch für den kompletten Empfindlichkeitsfaktor durchgeführt. Die Durchführung dieser Test wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.3.3 Monte-Carlo-Analyse

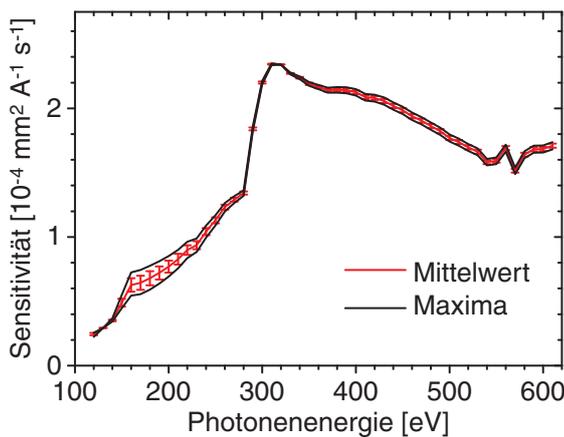
Mit Hilfe der Monte-Carlo-Analyse (MCA) wird der Einfluss der Unsicherheit in der Photonenenergie auf die einzelnen Parameter untersucht. Hierzu wird die Photonenenergie variiert und der entsprechende Parameter mit der fehlerbehafteten Photonenenergie für die Berechnung des Empfindlichkeitsfaktors verwendet. Für alle anderen Parameter werden für die ersten Tests die fehlerlosen Photonenenergie berechnet (s. Abb. 3.10). In einem abschließendem Test werden für alle Parameter die fehlerbehafteten Photonenenergien verwendet (s. Abb. 3.11). Für jede untersuchte Photonenenergie wird die Unsicherheit der Photonenenergie des entsprechenden Parameters 1000-mal variiert. Aus den aufgenommenen Au $4f$ -Referenzspektren lässt sich ableiten, dass ein Intervall von ± 5 eV der experimentellen Unsicherheit bzgl. der Photonenenergie angemessen ist. Da die Abweichung des Kurvenverlaufs für niedrige Photonenenergien beobachtet wird, sind nur die Empfindlichkeitsfaktoren für die beiden Monochromatorgitter mit 150 und 360 Linien mm^{-1} von Interesse. Da in dieser Arbeit fast ausschließlich das Gitter mit 360 Linien mm^{-1} verwendet wurde, werden hier nur die Ergebnisse für dieses Gitter in den Abb. 3.10, 3.11 und 3.12 gezeigt.



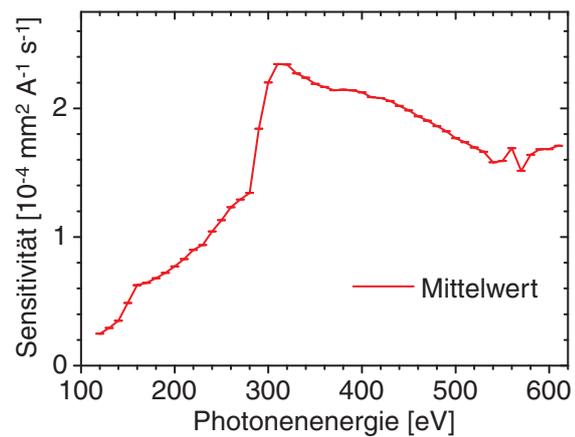
(a) Analysatortransmission



(b) Photonenfluss



(c) Photoionisationswirkungsquerschnitt



(d) Winkelabhängiger Asymmetrieparameter

Abb. 3.10: Monte-Carlo-Analyse des Einflusses von Unsicherheiten in der Photonenergie für die einzelnen Parameter auf den Sensitivitätsfaktor: Die rote Linie ist eine Interpolation der Mittelwerte aus je 1000 Datenpunkten. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung. In den Abb. (b) & (c) markieren die schwarzen Linien die Lage der Datenpunkte mit der maximalen Abweichung. In den Abb. (a) & (d) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der maximalen Abweichung verzichtet.

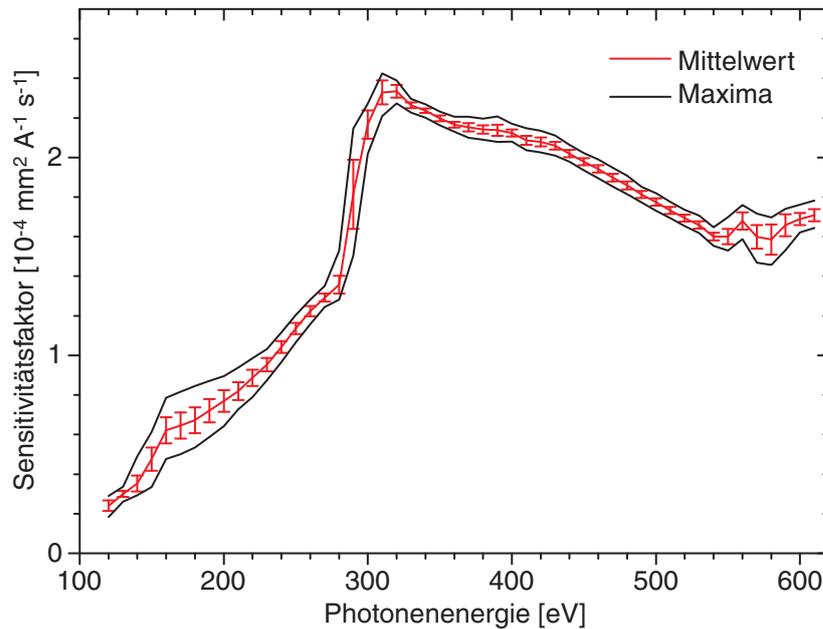


Abb. 3.11: Monte-Carlo-Analyse des Einflusses von Unsicherheiten der Photonenergie für alle Parameter auf den Sensitivitätsfaktor: Die rote Linie ist die Interpolation der Mittelwerte aus je 1000 Datenpunkten. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichung. Die schwarzen Linien sind eine Interpolation Datenpunkte mit den höchsten Abweichungen.

In Abb. 3.10 sind die Einflüsse von Unsicherheiten in der Photonenergie auf den Sensitivitätsfaktor gezeigt. In den Abbildungen ist je ein Parameter mit einem Fehler bzgl. der Photonenergie behaftet. Anschließend wurde der Sensitivitätsfaktor mit dem fehlerbehafteten Parameter berechnet. Dieser Test dient dazu, herauszufinden, welche der Parameter am anfälligsten für Unsicherheiten in der Photonenergie ist und die größten Auswirkungen auf den Sensitivitätsfaktor hat. Die im vorangegangenen Abschnitt geäußerte Vermutung, dass der Einfluss des Photonenflusses (s. Abb. 3.10b) und des Photoionisationswirkungsquerschnitts (Abb. 3.10c) am größten ist, bestätigt sich. Für diese beiden Parameter finden sich die höchsten Standardabweichungen. Aber selbst für diese beiden Parameter ist die Abweichung zu klein, um die unterschiedlichen Kurvenverläufe der theoretisch und experimentell bestimmten ϵF zu erklären.

In Abb. 3.11 sind die berechneten Sensitivitätsfaktoren gezeigt mit Unsicherheiten in der Photonenergie für alle Parameter. Es ist deutlich zu sehen, dass die Abweichung der Empfindlichkeitsfaktoren größer ist, wenn alle Parameter fehlerbehaftet sind. Allerdings ist selbst hier die Abweichung nicht groß genug, um die Abweichung der experimentellen ϵF von den theoretischen ϵF zu erklären.

Als Zusammenfassung der Ergebnisse der MCA sind die Standardabweichungen in Abb. 3.12 gezeigt. Das Maximum mit einem Wert von $1,74 \cdot 10^{-9} \text{ mm A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt bei einer Photonenergie von 290 eV. Ursache hierfür ist fast ausschließlich die Standardabweichung im Photonенfluss. Die Steigung des Photonенflusses (s. Abb. 3.5) ist hier am höchsten, da man sich hier an der Flanke der Kohlenstoffabsorptionskante (Maximum bei 284,5 eV) befindet. In Richtung niedrigerer Energien befindet sich ein weiterer Bereich erhöhter Abweichung zwischen 130 und 270 eV mit einem Maximum

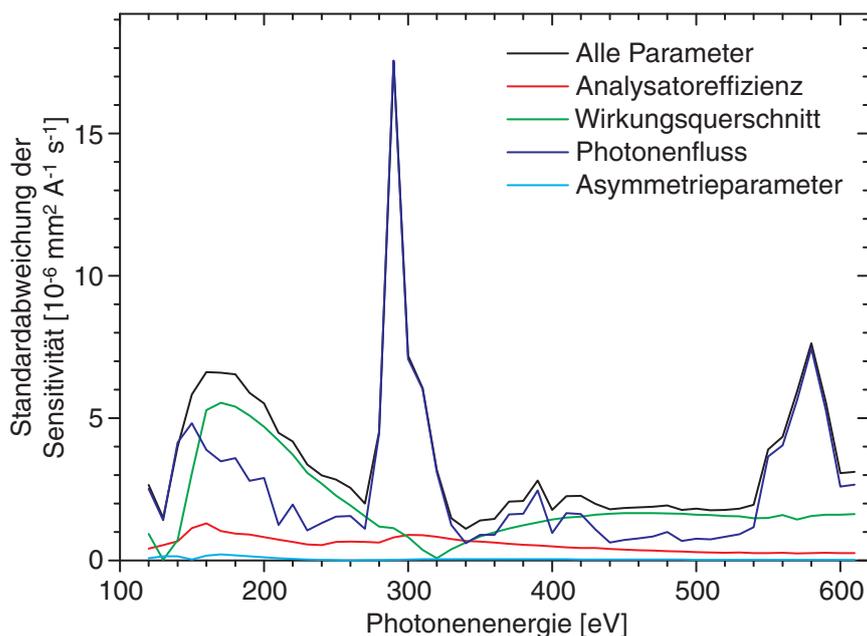


Abb. 3.12: Vergleich der Standardabweichungen für die gezeigten Monte-Carlo-Analysen

von $0,66 \cdot 10^{-9} \text{ mm A}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ursache hierfür ist hauptsächlich der Fehler des Photoionisationswirkungsquerschnitts. In Richtung höherer Photonenergien befindet sich ein weiteres lokales Maximum von $0,76 \cdot 10^{-9} \text{ mm A}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 580 eV. Dieses Maximum setzt sich aus den Abweichungen des Photoionisationswirkungsquerschnitts und des Photonenflusses zusammen, wobei der Hauptanteil aus der Abweichung des Photonenflusses kommt.

Die MCA zeigt, dass der fehleranfälligste Parameter bzgl. Unsicherheiten in der Photonenergie der Photonenfluss ist, gefolgt von den Photoionisationswirkungsquerschnitten. Der winkelabhängige Asymmetrieparameter und die Analyseempfindlichkeit sind im Vergleich wesentlicher stabiler gegen Unsicherheiten der Photonenergie. Abschließend sind jedoch die gefundenen Abweichungen nicht groß genug, um die Abweichungen der experimentell gefundenen etF im Vergleich zu den theoretisch erwarteten etF zu erklären. Da alle Parameter getestet wurden, die von der Photonenergie abhängen, kann eine fehlerbehaftete Photonenergie als Fehlerursache endgültig ausgeschlossen werden.

3.4 Zusätzliche Normierungsprozedur

Da die Abweichung der theoretisch erwarteten und der experimentell bestimmten etF , wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, offensichtlich ist, ist eine Normierung basierend ausschließlich auf Literaturwerten basierender Parameter nicht geeignet, um die einzelnen Rumpfniveauspektren untereinander vergleichbar zu machen. Im Folgenden wird ein zusätzlicher Normierungsfaktor hergeleitet. Dieser Normierungsfaktor wird aus der Intensität der Goldreferenzspektren berechnet. Durch die Einführung dieses zusätzlichen Faktors, wird sichergestellt, dass alle experimentellen Unsicherheiten

3 Methoden

eliminiert werden. Dies ist gewährleistet, da die Referenzspektren mit der gleichen Photonenenergie direkt im Anschluss oder direkt vor dem eigentlichen Spektrum aufgenommen werden. Somit werden alle Unsicherheiten in Bezug auf den Photonenfluss eliminiert. Des Weiteren dient der zusätzliche Normierungsfaktor als Intensitätsreferenz für den Detektor.

Da für jedes Rumpfniveauspektrum mit einer Anregungsenergie von über 100 eV ein Au 4f-Referenzspektrum aufgenommen wurde, kann die Signalintensität dieses Spektrums für die zusätzliche Normierung verwendet werden. Dazu wird die gemessene etF der Verbindung $I_{x,norm}$ ins Verhältnis zur gemessenen etF des Au 4f-Referenzspektrums $I_{Au,norm}$ gesetzt:

$$\frac{I_{x,norm}}{I_{Au,norm}} = \frac{\int_{z=0}^{\infty} \rho_{x,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{c,E_{kin,s}} \cdot \cos \alpha}\right] dz}{\lambda_{Au,E_{kin,s}} \cos \alpha \cdot \rho_{Au}} \quad (3.8)$$

mit:	$I_{x,norm}$	etF der Verbindung x [m^{-2}]
	$I_{Au,norm}$	etF der Goldreferenz [m^{-2}]
	$\rho_{x,z}$	Teilchendichte der Verbindung x in der Probe [m^{-3}]
	$\rho_{Au,z}$	Teilchendichte von Gold [m^{-3}]
	$\lambda_{c,E_{kin,s}}$	IMFP in der Probe [m]
	$\lambda_{Au,E_{kin,s}}$	IMFP in Gold [m]

Nach Umstellen von Gl. 3.8 erhält man:

$$I_{x,norm} \cdot \underbrace{\frac{\lambda_{Au,E_{kin,s}} \cdot \cos \alpha \cdot \rho_{Au}}{I_{Au,norm}}}_{\text{Normierungsfaktor}} = \int_{z=0}^{\infty} \rho_{x,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{c,E_{kin,s}} \cdot \cos \alpha}\right] dz \quad (3.9)$$

Wird die Gleichung auf die Goldspektren selbst angewendet, ersetzt man also $I_{x,norm}$ durch $I_{Au,norm}$, können die beiden Intensitäten gekürzt werden und man erhält:

$$\lambda_{Au,E_{kin,s}} \cdot \cos \alpha \cdot \rho_{Au} = \int_{z=0}^{\infty} \rho_{Au,z} \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{Au,E_{kin,s}} \cdot \cos \alpha}\right] dz \quad (3.10)$$

Dies entspricht der Intensität eines Goldfestkörpers. Damit entspricht die so erhaltene etF dem theoretisch erwarteten Kurvenverlauf, wie er in Abb. 3.9 gezeigt ist.

Nach der Normierung mit dem zusätzlichen Faktor können nur noch elementspezifische Parameter zu Fehlern führen. Diese Parameter umfassen den Photoionisationswirkungsquerschnitt, den winkelabhängigen Asymmetrieparameter und die Analysatortransmission. Letzterer ist nicht im eigentlichen Sinne elementabhängig, aber durch die unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen $E_{v,kin}$ von der Probe und der Goldreferenz hat er dennoch unterschiedliche Werte für die Referenz und das untersuchte Rumpfniveau.

Durch die zusätzliche Normierungsprozedur werden alle anderen Fehlerquellen eliminiert. Zu diesen Fehlerquellen zählen z. B. der Photonenfluss, der sich durch Änderungen der Strahlposition im Speicherring des Synchrotrons oder leicht unterschiedliche Justage der Monochromatorgitter ändern kann.

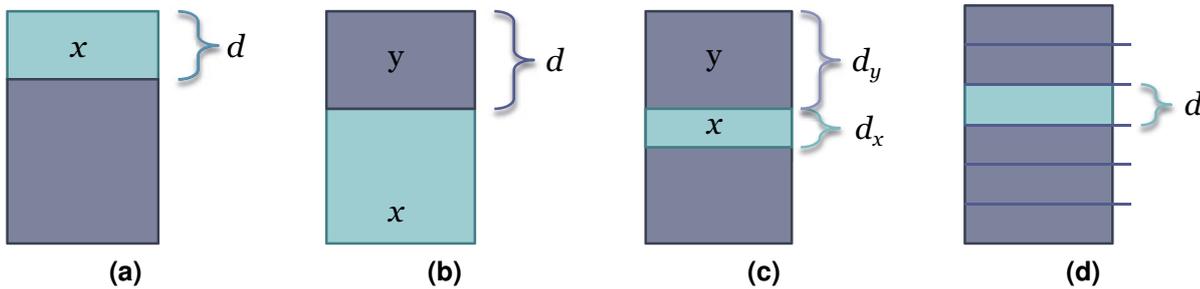


Abb. 3.13: Graphische Darstellungen für die Beispiele die durch die Gl. 3.12 bis 3.16:

- (a) Schicht des Materials x (Gl. 3.12)
- (b) Bedecktes Volumenmaterial x (Gl. 3.13)
- (c) Vergrabene Schicht des Materials x (Gl. 3.14)
- (d) Unterteilung der Probe in Schichten (Gl. 3.15 & 3.16)

Anders ausgedrückt werden alle experimentseitigen Unsicherheiten durch die zusätzliche Normierung eliminiert.

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde erläutert, wie aus XP-Spektren etF erhalten werden können. Wie bereits in Abschnitt 2.6.2 dargestellt, ist es möglich, durch Untersuchung der Probe mit unterschiedlichen Photonenenergien $h\nu$ Zugang zu unterschiedlichen Informationstiefen zu erhalten. Im Folgenden wird erläutert, wie man aus den etF, die aus Spektren mit unterschiedlichen Photonenenergien durch die Normierung erhalten wurden, Tiefenprofile erhält. Die benötigten Formeln werden Schritt für Schritt hergeleitet. Anschließend wird die Implementierung dieser Formeln in das selbstgeschriebene Programm *ERXPS Solver* erklärt. Abschließend wird die Auswertung mit Hilfe des Modells anhand von verschiedenen Testsystemen auf seine Leistungsfähigkeit überprüft. Zusätzlich wird das Modell mit der klassischen Overlay-Methode (s. Abschn. 2.7) verglichen.

3.5.1 Herleitung des Modells

Im Folgenden werden die zugrunde liegenden Gleichungen des Modells Schritt für Schritt hergeleitet. Um die einzelnen Schritte besser nachvollziehen zu können, sind in Abb. 3.13 Darstellungen der einzelnen Schritte gezeigt.

Berechnung der Teilchenvolumendichten

Nach Anwendung der Normierung entspricht die Intensität der etF. Für einen Festkörper x gilt demnach für die etF $I_{x,norm}$:

3 Methoden

$$\begin{aligned}
 I_{x,norm} &= \int_{z=0}^{\infty} \rho_{x,z} \exp \left[-\frac{z}{\lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha} \right] dz \\
 &= \rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

mit: $I_{x,norm}$ etF der Verbindung x [m^{-2}]
 $\rho_{x,z}$ Teilchendichte der Verbindung x in der Probe [m^{-3}]
 z Tiefe bezogen auf die Oberfläche [m]
 $\lambda_{x,E_{kin}}$ IMFP eines Elektron mit der Energie E_{kin} in x [m]
 α Elektronenaustrittswinkel [–]

Liegt kein homogener Festkörper vor, sondern nur eine homogene Schicht der Dicke d der Verbindung x auf einem beliebigen Substrat ergibt sich die etF nach folgender Gleichung (vgl. Abb. 3.13a):

$$\begin{aligned}
 I_{norm,x} &= \int_{z=0}^d \rho_x \exp \left[-\frac{z}{\lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha} \right] dz \\
 &= \rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha \left(1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha} \right] \right) \\
 &= \underbrace{\rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha}_{\text{Festkörper } x} - \underbrace{\rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha} \right]}_{\text{Fehlender Teil des Festkörpers } x}
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

mit: d Schichtdicke [m]

Die Gl. 3.12 ist die etF für den homogenen Festkörper x , abzüglich des fehlenden Teils des Festkörpers x für $z > d$. Da das Substrat aus einem anderen Material besteht, liefert es keinen Beitrag zur Intensität von x . Als nächstes wird der umgekehrte Fall betrachtet. Hier ist der homogene Festkörper x bedeckt durch eine Schicht der Dicke d der Verbindung y (vgl. Abb. 3.13b):

$$I_{norm,x} = \underbrace{\rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha}_{\text{Festkörper } x} \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{y,E_{kin}} \cos \alpha} \right]
 \tag{3.13}$$

Abschwächung durch Schicht y

mit: $\lambda_{y,E_{kin}}$ IMFP eines Elektron mit der Energie E_{kin} in y [m]

Der erste Term der Gl. 3.13 ist auch hier die Intensität des Festkörpers x . Der exponentielle Faktor beschreibt die Signalabschwächung durch die darüberliegende Schicht des Materials y , vergleichbar mit dem Lambert-Beerschen Gesetz. Wichtig bei der Abschwächung ist hier, dass die Abfalllänge durch die IMFP $\lambda_{y,E_{kin}}$ des Schichtmaterials gegeben ist. Hier muss also auch das Schichtmaterial y bekannt sein. Im nächsten Fall wird eine vergrabene Schicht des Verbindung x mit der Dicke d_x unter einer Schicht des Materials y mit der Dicke d_y untersucht (vgl. Abb. 3.13c). Die Gleichung ergibt sich aus der Kombination von Gl. 3.12 und Gl. 3.13:

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

$$I_{norm,x} = \rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha \left(1 - \exp \left[-\frac{d_x}{\lambda_{x,E_{kin}}} \right] \right) \exp \left[-\frac{d_y}{\lambda_{y,E_{kin}} \cos \alpha} \right] \quad (3.14)$$

mit: d_x Schichtdicke der vergrabenen Schicht des Materials x [m]
 d_y Schichtdicke des Materials y [m]

Mit Gl. 3.14 kann nun die etF, die aus einer beliebigen Schicht mit der Dicke d_x in der Probe in einer Tiefe d_y berechnet werden. Im nächsten Schritt wird die Probe in n Scheiben der Dicke d unterteilt. Im Folgenden wird der Begriff „Scheibe“ stets für eine theoretische Schicht der Dicke d in der diskretisierten Probe verwendet, während der Begriff Schicht für eine reale Schicht verwendet wird. Diese Vorgehensweise wird auch als Diskretisierung bezeichnet. Ausgehend von Gl. 3.14 wird die Dicke d_x durch d ersetzt und die Dicke der abschwächenden Schicht d_y durch $(n-1) \cdot d$. Daraus ergibt sich dann die folgende Gleichung:

$$I_{norm,x} = \rho_x \lambda_{x,E_{kin}} \cos \alpha \left(1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{x,E_{kin}}} \right] \right) \exp \left[-\frac{(n-1)d}{\lambda_{y,E_{kin}} \cos \alpha} \right] \quad (3.15)$$

mit: d Dicke einer Scheibe [m]
 n Scheibenummer [-]

Bis zu diesem Schritt wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Verbindung x lediglich in einer Schicht befindet und sich in der betreffenden Schicht auch nur die Verbindung x befindet. In realen Proben ist jedoch eine so diskrete Verteilung der Verbindung x im Allgemeinen nicht gegeben. Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt diese Annahme fallen gelassen und die Gleichung zur Berechnung der etF von Verbindung x bei einer beliebigen Verteilung über die gesamte Probe hergeleitet. Da sich die Verbindung x jetzt überall in der Probe befinden kann, muss auch der Beitrag aus allen Scheiben berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Summation aller etF-Beiträge über alle Scheiben. Gleiches gilt hier für die abschwächenden Scheiben. Die abschwächenden Scheiben können jetzt nicht nur aus Verbindung y bestehen, sondern aus beliebigen Verbindungen, einschließlich der untersuchten Verbindung x .

Die Aufhebung dieser Vereinfachung beeinflusst gleichzeitig die Berechnung der IMFP. Konnten in den vorangegangenen Gleichungen noch die IMFP $\lambda_{x,E_{kin}}$ und $\lambda_{y,E_{kin}}$ verwendet werden, muss jetzt auch für die IMFP die Zusammensetzung der einzelnen Scheiben berücksichtigt werden. Für jede Scheibe i gilt jetzt eine andere IMFP $\lambda_{i,E_{kin}}$. Zur Berechnung der IMFP muss die Zusammensetzung in der entsprechenden Scheibe bekannt sein.

Unter Berücksichtigung der genannten Aspekte, erhält man die folgende Gleichung für die Berechnung der etF:

$$I_{norm,x} = \sum_{i=1}^n \left(\rho_{x,i} \lambda_{i,E_{kin}} \cos \alpha \left[1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{i,E_{kin}} \cos \alpha} \right] \right] \cdot \exp \left[-\sum_{j=1}^{i-1} \frac{d}{\lambda_{j,E_{kin}} \cos \alpha} \right] \right) \quad (3.16)$$

3 Methoden

mit: $\rho_{x,i}$ Teilchendichte der Verbindung x in der i -ten Scheibe [m^{-3}]
 $\lambda_{i,E_{kin}}$ IMFP eines Elektron mit der Energie E_{kin} in der i -ten Scheibe [m]

An dieser Stelle ist das Problem unterbestimmt. Die letzte Gleichung ist nicht mehr analytisch nach der gesuchten Teilchendichte $\rho_{x,i}$ lösbar. Grund hierfür ist die Abhängigkeit der IMFP $\lambda_{i,E_{kin}}$ von der Zusammensetzung der Scheibe i . Um die IMFP berechnen zu können, muss $\rho_{x,i}$ aller Verbindungen in der Probe bekannt sein, aber $\rho_{x,i}$ ist genau der gesuchte Wert. Durch die Abhängigkeit der IMFP von der Probenzusammensetzung, hängt auch der Exponent der Exponentialfunktion von der Probenzusammensetzung ab. Damit wird das Problem nichtlinear.

Hier wird auch deutlich, dass Gl. 3.16 nicht nur für eine Verbindung nach $\rho_{x,i}$ gelöst werden kann, da die Gesamtzusammensetzung der Probe zur Berechnung der IMFP bekannt sein muss. Das bedeutet, dass Gl. 3.16 für jede Verbindung und jede Photonenenergie simultan gelöst werden muss.

Um dennoch Tiefenprofile berechnen zu können, sind numerische Methoden notwendig. Hierbei wird Gl. 3.16 für die Vorwärtsrechnung verwendet und ein Anpassung an die experimentell gefundenen etF durchgeführt. Hierzu werden ausgehend von einem Starttiefenprofil nach Gl. 3.16 die etF aller Verbindungen berechnet. Die so erhaltenen Werte werden mit den experimentell gefundenen Daten verglichen. Anschließend wird das Tiefenprofil variiert und erneut die etF berechnet und wieder mit den experimentellen Daten verglichen. Diese Iteration wird solange fortgesetzt, bis das Tiefenprofil gefunden wurde, dass die geringste Abweichung der berechneten etF von den experimentell ermittelten etF hat. Die numerische Lösung des Problems wird mit dem in Mathematica [45] geschriebenen Programm *ERXPS Solver* realisiert.

Für die Berechnung der IMFP wird das von Gries entwickelte Modell [32] verwendet. Mit Hilfe dieses Modells können die IMFP für beliebige Mischungen von Elementen und Verbindungen berechnet werden.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Kerngleichung des hier verwendeten Modells hergeleitet. Um das Ergebnis der Auswertung zu verbessern, werden in das Programm *ERXPS Solver* zusätzliche Gleichungen implementiert. Diese Gleichungen werden im Folgenden beschrieben.

Formeln für die Volumenberechnung

Oben wurde die Formel zur Berechnung der etF hergeleitet. Anpassungsparameter ist hier die Teilchendichte $\rho_{x,i}$ oder anders ausgedrückt die Anzahl der Teilchen x pro Volumeneinheit. Bildlich gesprochen verwendet der Algorithmus die einzelnen Scheiben als leere Schachteln und füllt diese Schachteln solange mit Teilchen auf, bis die entsprechenden etF reproduziert werden. Bisher werden die Teilchen allerdings als volumenlos betrachtet. Dies führt dazu, dass der Lösungsalgorithmus beliebig viele Partikel pro Scheibe verwenden kann, um die gesuchte etF zu reproduzieren. Dies führt u. U. zu unrealistischen Lösungen, da auch deutlich mehr Partikel in das Scheibenvolumen eingebracht werden können, als es in einem echten Festkörper aufgrund des Volumens möglich ist.

Um dies zu verhindern, werden zusätzlich zu den Formeln für die etF-Berechnung Formeln zur Volumenberechnung in den Lösungsalgorithmus integriert. Diese Gleichungen umfassen sowohl die Berechnung der Scheibenvolumens V_S als auch die Berechnung des untersuchten Gesamtvolumens $V_{gesamt} =$

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

$n \cdot V_S$. Diese Gleichungen werden in Form zusätzlicher Ausgleichsrechnungen implementiert und lauten wie folgt:

$$V_S = A \cdot d = \sum_{i=1}^y N_{i,s} \cdot V_i \quad (3.17)$$

$$V_{gesamt} = A \cdot (n \cdot d) = \sum_{i=1}^y N_{i,gesamt} \cdot V_i \quad (3.18)$$

mit:	V_S	Volumen einer Scheibe [m ³]
	V_{gesamt}	gesamtes betrachtetes Volumen [m ³]
	y	Gesamtanzahl der Verbindung [-]
	A	untersuchte Fläche [m ²]
	n	Gesamtanzahl der Scheiben [-]
	N_i	Anzahl der Teilchen der Verbindung i [-]
	V_i	Volumen eines Teilchens der Verbindung i [m ³]

Die Einführung der Berechnung des Volumens als Ausgleichsrechnung führt zu physikalisch sinnvollen Dichten. Somit wird gewährleistet, dass nicht mehr Teilchen als physikalisch möglich in das betrachtete Volumen eingebracht werden. Im Gegensatz zu festen Grenzbedingungen ermöglicht die Implementierung als Ausgleichsrechnung abhängig von der Gewichtung (s. u.) einen gewissen Spielraum bei der Berechnung der Dichte. Dies ist hier zwingend erforderlich, da die Teilchenvolumina anhand von Festkörpern mit einer einheitlichen Struktur ermittelt wurden. In XPS-Experimenten werden häufig aber beliebige Materialmischungen untersucht, die häufig keine einheitliche Struktur ausbilden, da sich die Probe nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Insbesondere für die Wechselwirkung von energetischen Ionen mit Festkörpern, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden (s. Abschn. 5.2), ist dies von großer Bedeutung. Durch den Ionenbeschuss wird die Festkörperstruktur zerstört und der Festkörper befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Somit sind auch für die Gesamtteilchendichten Abweichungen von klassisch synthetisierten Materialien zu erwarten.

Stöchiometrie

Bisher ist das verwendete Modell in der Lage, ERXPS-Experimente nach den etF zu lösen und dabei physikalisch sinnvolle Teilchendichten zu verwenden. Allerdings liefern die XPS-Messungen jedoch zusätzlich Informationen über die Stöchiometrie der identifizierten Verbindungen in verschiedenen Rumpfniveauspektren. Bis zu diesem Punkt sind die Teilchendichten für Verbindungen, die in mehreren Rumpfniveauspektren sichtbar sind, untereinander nicht verknüpft. Somit wird u. U. nicht die richtige Stöchiometrie abgebildet. So können in der Lösung z. B. unterschiedliche Teilchendichten für BeO aus dem Be 1s- und dem O 1s-Spektren erhalten werden. Um diesen Missstand zu beseitigen, werden zwei unterschiedliche Ansätze verwendet.

Für Verbindungen mit fester Stöchiometrie muss die Teilchendichte der entsprechenden Verbindung nach der Vorwärtsrechnung die etF aller beteiligten Rumpfniveaus unter Berücksichtigung der entsprechenden Stöchiometrie reproduzieren. So müssen z.B. die Vorwärtsrechnungen für Be₂W sowohl die

3 Methoden

etF im Be 1s- als auch im W 4f-Spektrum reproduzieren. Hier muss berücksichtigt werden, dass die Atomdichte von Be der doppelten Teilchendichte von Be₂W entspricht. Diese stöchiometrischen Faktoren werden fest integriert, sind also keine Anpassungsparameter. Dieses Vorgehen hat zusätzlich den Vorteil, dass für eine Verbindung mehrere etF aus den beteiligten Rumpfniveaus zur Verfügung stehen und somit experimentelle Unsicherheiten hier weniger ins Gewicht fallen.

Für Verbindungen mit variabler Stöchiometrie wie z. B. die Wolframbronzen A_xWO₃ mit Werten für x zwischen 0 und 1 gibt es zudem die Möglichkeit, die Stöchiometrie als Anpassungsparameter einzuführen. So kann hier x innerhalb der Grenzstöchiometrien $x = 0$ und $x = 1$ angepasst werden, während das Verhältnis von W zu O wie oben beschrieben festgesetzt werden kann.

Gewichtung

Die Gewichtung der einzelnen Parameter spielt für jedes numerische Modell eine wichtige Rolle. Unterschiedliche Gewichtungsmethoden haben großen Einfluss auf das Ergebnis. In diesem Abschnitt werden die verwendeten Gewichtungsmethoden erläutert.

In XPS-Experimenten ist die Messgröße die Elektronenzählrate bei einer definierten kinetischen Energie. Dies ist ein typisches Experiment, für das die Poissonstatistik gültig ist. Der Fehler jedes Messpunktes entspricht der Wurzel der gemessenen Intensität I . Aus diesem Grund wird für die etF die statistische Standardgewichtung für die Berechnung der Fehlerquadratsumme χ^2 verwendet. Nach der Datenverarbeitung (s. Abschn. 3.2 & 3.4) liegen die aus den Spektren erhaltenen Daten bereits als etF $I_{i,norm}$ vor. Damit muss der Sensitivitätsfaktor S_i bei der Berechnung des Gewichtungsfaktors $w_{i,e}$ für den Datenpunkt i mitberücksichtigt werden und ergibt sich zu:

$$w_{i,e} = \frac{\sqrt{S_i}}{\sqrt{I_{i,norm}}} \quad (3.19)$$

mit:

$w_{i,e}$	Gewichtungsfaktor der i -ten etF
S_i	Sensitivitätsfaktor der i -ten etF
$I_{i,norm}$	etF

Der Sensitivitätsfaktor ändert sich für jeden Messpunkt. Allerdings werden für das Modell nur die Integrale verwendet, die durch Kurvenanpassung der Spektren erhalten wurden. Da über einen Energiebereich integriert werden, kann der Gewichtungsfaktor nicht mehr exakt aus den etF ermittelt werden. Um dennoch eine Gewichtung der einzelnen etF zu ermöglichen, wird für die Bestimmung des Gewichtungsfaktors für jedes Rumpfniveau bei jeder Photonenenergie ein durchschnittlicher Sensitivitätsfaktor \bar{S}_i berechnet. Für die Berechnung wird angenommen, dass für jedes Rumpfniveauspektrum nur ein Durchgang bei einem Ringstrom I_{rc} von 200 mA aufgezeichnet wurde. Da die Spektren in den meisten Fällen mit mehreren Durchgängen und bei einem höheren Ringstrom gemessen wurden, wird der experimentelle Fehler hierbei überschätzt.

Für die Volumen- und Stöchiometrieberechnung wird der Gewichtungsfaktor $w_{i,z}$ so gewählt, dass die reproduzierten Volumina und Stöchiometrien innerhalb des vorgegebenen Fehlerintervalls liegen. Hierzu wird ein Skalierungsfaktor k eingeführt. Der Gewichtungsfaktor für die zusätzlichen Parameter ergibt sich somit zu:

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

$$w_{i,z} = k \cdot \frac{\sum_i w_{i,e}}{n_z} \quad (3.20)$$

mit: $w_{i,z}$ Gewichtungsfaktor des i -ten zusätzlichen Parameters
 k Skalierungsfaktor
 n_z Anzahl der zusätzliche Parameter

Für einen Skalierungsfaktor $k = 1$ sind die Summen der Gewichtungsfaktoren für die etF und die zusätzlichen Parameter gleich. Dieser Skalierungsfaktor muss manuell angepasst werden. Hierfür wird zunächst eine Berechnung mit einem hohen Gewichtungsfaktor durchgeführt. Für die nachfolgenden Berechnungen wird der Gewichtungsparameter durch Intervallhalbierung angepasst, bis der maximal tolerierte Fehler für die zusätzlichen Parameter erreicht wurde. In der Regel wird der Gewichtungsfaktor so angepasst, dass die maximale Abweichung für die Volumina und die Stöchiometrien bei 5 % liegt. Dies ist wichtig, da ein zu hoher Gewichtungsfaktor für die zusätzlichen Parameter effektiv die Gewichtungsfaktoren der zusätzlichen Parameter senkt und somit die Abweichung der etF zu hoch wird.

Numerische Methodik

Für die Tests mit perfekten Daten und den Vergleich des ERXPS-Modells mit der Schichtmethode (s. Abschn. 2.7) wurde die in Mathematica [45] implementierte Funktion für die Optimierung nichtlinearer Modelle mit der Inneren-Punkte-Methode verwendet. Im Laufe der Test hat sich jedoch anhand der Fehlerquadratsummenverläufe gezeigt, dass diese Funktion die Optimierung teilweise zu früh beendet. Zudem ist nicht ersichtlich, welche Zielfunktion hier für die Optimierung verwendet wird. Deshalb wird für die Tests mit fehlerbehafteten Daten und die Auswertung der Experimente die gewichtete Fehlerquadratsumme als Zielfunktion minimiert:

$$\chi_w^2 = \sum_i w_i^2 (y_{\text{Daten},i} - y_{\text{Fit},i})^2 \quad (3.21)$$

Als Methode wird hier das simulierte Abkühlen verwendet, um eine globale Optimierung zu erreichen. Bei der Analyse der Ergebnisse und der Fehlerquadratsummen zeigt sich, dass die Minimierung der Fehlerquadratsummen deutlich bessere Ergebnisse liefert.

3.5.2 Test des Modells

Im vorangegangenen Abschnitt wurde das Modell für die Berechnung von Tiefenprofilen chemischer Spezies aus energieaufgelösten XPS-Experimenten hergeleitet. Im nun folgenden Abschnitt werden Tests gezeigt, die die Gültigkeit und die Leistungsfähigkeit des Modells, aber auch seine Grenzen, aufzeigen.

Für die nun folgenden Tests, wird zunächst jeweils ein virtuelles Testtiefenprofil erstellt. Mit Hilfe von Gl. 3.16 werden die theoretisch zu erwartenden etF berechnet. Die so erhaltenen Werte werden

3 Methoden

anschließend als Eingangsparameter für das Modell verwendet. Abschließend wird das so berechnete Tiefenprofil mit dem Testtiefenprofil verglichen.

In der ersten Testreihe werden die etF , wie sie direkt aus Gl. 3.16 hervorgehen, verwendet. Dieser Werte entsprechen perfekten Daten ohne experimentelle Unsicherheit. Diese Tests dienen dazu, zu zeigen, dass eine Lösung mit Hilfe des entwickelten Modells möglich ist. In der zweiten Testreihe werden experimentelle Messdaten simuliert, indem die etF , die nach Gl. 3.16 berechnet werden, mit Rauschen versehen werden. Hierzu werden die etF zunächst wieder in die entsprechenden Elektronenzählraten gemäß Gl. 3.1 umgerechnet und anschließend entsprechend der Poissonverteilung mit Rauschen versehen, um die statistische Unsicherheit nachzubilden. Die so erhaltenen Intensitäten werden anschließend wieder in etF zurückgerechnet und als Eingabeparameter für das Modell verwendet. In der letzten Testreihe werden einfache Schichtsysteme getestet und die Ergebnisse des hier vorgestellten Modells mit den Ergebnissen der klassischen Overlay-Methode verglichen (s. Abschn. 2.7). Mit Hilfe dieses Tests werden auch die Diskretisierungsartefakte bestimmt. In allen Testreihen werden verschiedene Mischungen aus BeO und Be verwendet.

Test mit fehlerlosen Daten

Wie bereits erläutert, werden in dieser Testreihe direkt die Daten verwendet, die aus der Vorwärtsrechnung erhalten werden. Im Folgenden wird lediglich eine repräsentative Auswahl der durchgeführten Tests gezeigt. Für die folgenden Tests wird die Probe in sechs Scheiben gleicher Dicke unterteilt.

Das erste getestete Tiefenprofil besteht aus einer BeO-Schicht mit einer Dicke von 3 nm auf 3 nm Be auf einem Be-Substrat. Die Scheibendicke (oder: Tiefenauflösung) wird hier auf 1 nm gesetzt. In Abb. 3.14 ist das Ergebnis der Vorwärtsrechnung und damit die Eingabeparameter für den Test gezeigt. Die Werte werden für die sechs Photonenenergien berechnet, die auch in den Synchrotronexperimenten verwendet werden.

Durch die Anpassung wird das gleiche Tiefenprofil erhalten, wie das Ausgangstiefenprofil. Das Ergebnis (sowie auch das getestete Tiefenprofil) ist in Abb. 3.15 gezeigt. Die Eingangsvolumendichten und die Ergebnisvolumendichten sind in Tab. 3.2 zusammengestellt. Im Folgenden wird auf die tabellarische Auflistung der Werte verzichtet, da die graphische Darstellung wesentlich anschaulicher ist.

Im zweiten Test besteht das Testtiefenprofil aus sechs alternierenden Schichten Be und BeO mit einer Schichtdicke von je 1 nm auf einem Be-Substrat. Die Lösung mit Hilfe des Modells mit einer Scheibendicke von 1 nm liefert exakt das Ausgangstiefenprofil. Das Ausgangstiefenprofil und damit auch die Lösung ist in Abb. 3.16 gezeigt.

Während der Tests wurden auch Tiefenprofile gefunden, in denen die Lösung nicht exakt mit dem Ausgangstiefenprofil übereinstimmt. Dies ist z. B. für eine 2 nm BeO-Schicht vergraben unter einer 4 nm Be-Schicht auf einem Be-Substrat der Fall. In diesem Tiefenprofil liegt die BeO-Schicht an der Grenze bzw. über der dreifachen maximalen IMFP in diesem System ($\lambda_{max} = 1,5\text{nm}$). Dies führt dazu, dass der Signalbeitrag aus der BeO-Schicht unter 5 % liegt. Der numerische Löser ist deshalb hier nicht in der Lage die richtige Lösung durch Anpassung des Modells zu finden. Um diese Hypothese zu untermauern, wurde der Test mit reduzierten Dicken wiederholt. Die Dicke der einzelnen Scheiben wurde auf 0,833 nm reduziert. Dies entspricht einer Dicke der BeO-Schicht von 1,66 nm vergraben

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

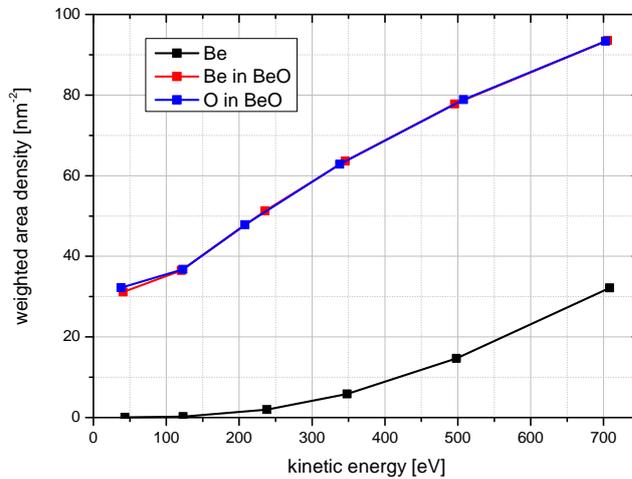


Abb. 3.14: Berechnete etF für 3 nm BeO auf 3 nm Be auf einem sauberen Be-Substrat für sechs verschiedene kinetische Energien. Die verwendeten kinetischen Energien entsprechen den verwendeten Energien für die ERXPS-Experimente in dieser Arbeit. Die Ergebnisse sind durch Quadrate gekennzeichnet. Die Linien sind lineare Verbindungslinien, um die Lesbarkeit zu verbessern.

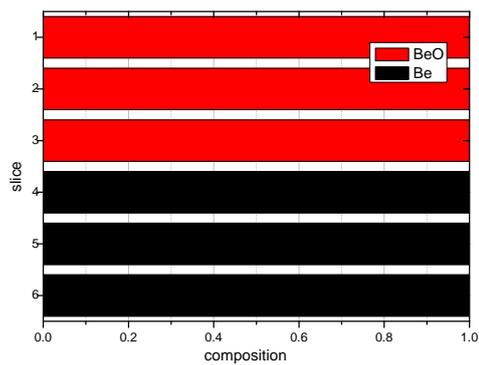


Abb. 3.15: Ergebnis des Tests mit 3 nm BeO auf 3 nm Be auf einem Be-Substrat.

3 Methoden

Tab. 3.2: Eingabewerte und Ergebnisse für den Test mit 3 nm BeO auf 3 nm Be auf einem Be-Substrat.

Scheibe	Dichte [nm^{-3}]			
	Be		BeO	
	Eingabe	Ergebnis	Eingabe	Ergebnis
1	0,0	0,0	72,5	72,5
2	0,0	0,0	72,5	72,5
3	0,0	0,0	72,5	72,5
4	124,2	124,2	0,0	0,0
5	124,2	124,2	0,0	0,0
6	124,2	124,2	0,0	0,0

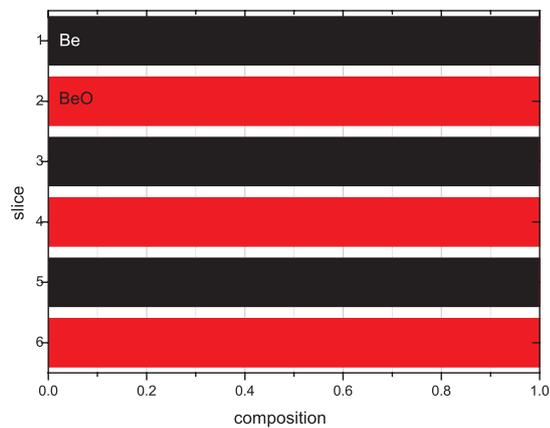


Abb. 3.16: Ausgangstiefenprofil und Lösung für den Test mit alternierenden Schichten von Be und BeO auf einem Be-Substrat.

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

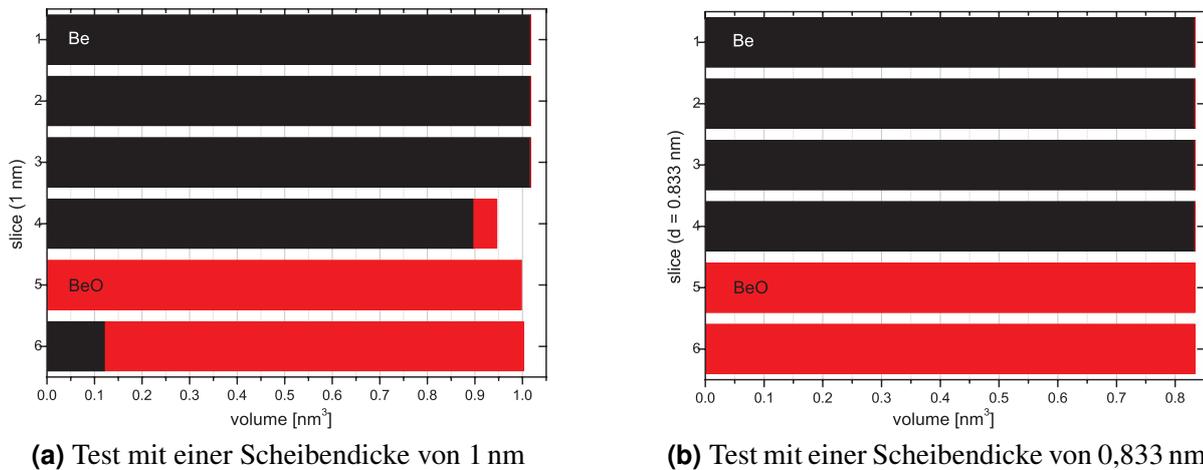


Abb. 3.17: Ergebnisse der beiden Tests mit einer vergrabenen BeO-Schicht mit doppelter Scheibendicke unter einer Be-Schicht mit vierfacher Scheibendicke auf einem Be-Substrat.

unter 3,34 nm BeO. Die gesamte untersuchte Dicke wird damit von 6 auf 5 nm reduziert. Die Ergebnisse der beiden Tests ist in Abb. 3.17 gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Test mit der reduzierten Scheibendicke das richtige Ergebnis liefert. Damit wird gezeigt, dass die untersuchte Gesamtdicke nicht zu hoch gewählt werden darf, um vertrauenswürdige Ergebnisse zu erzielen.

In den oben gezeigten Tests bestehen die Scheiben lediglich aus einer Verbindung, entweder Be oder BeO. Da das Modell für die Lösung komplexer Proben verwendet werden soll, muss es auch in der Lage sein, Proben mit einer beliebigen Verteilung der chemischen Spezies zu lösen. Um dies zu testen, wird im letzten Test, ein Tiefenprofil verwendet, in dem jede Scheibe aus einer zufällig bestimmten Mischung aus BeO und Be besteht (s. Abb. 3.18a). Die Modellanpassung liefert annähernd die korrekte Lösung (s. Abb. 3.18b). Nur in der sechsten Scheibe, also der tiefsten, zeigt sich eine leichte Abweichung bzgl. des Scheibenvolumens und der Zusammensetzung. Wie bereits im vorangegangenen Absatz angeführt, ist der Signalanteil aus dieser Schicht am niedrigsten und damit der zu erwartende Fehler am größten. Während hier das Volumen des BeO noch reproduziert wird, zeigt das Volumen für Be eine deutliche Abweichung und damit wird hier auch das Scheibenvolumen nicht mehr korrekt reproduziert.

Zusammenfassend wurden die Tests erfolgreich durchgeführt und haben gezeigt, dass das Modell für fehlerfreie Eingangsdaten funktioniert. Allerdings darf für ein vertrauenswürdige Ergebnis die untersuchte Gesamttiefe nicht zu hoch gewählt werden. Die Gesamttiefe sollte nicht höher als die dreifache, maximal zu erwartende IMFP gewählt werden. Aus tieferen Tiefen stammen nur noch 5 % des Gesamtsignals. Diese 5 % verteilen sich allerdings auf die gesamte restliche Probe. Somit ist es hier nicht mehr möglich, eine Lösung ohne Fehler für Scheiben jenseits der dreifachen IMFP zu finden.

3 Methoden

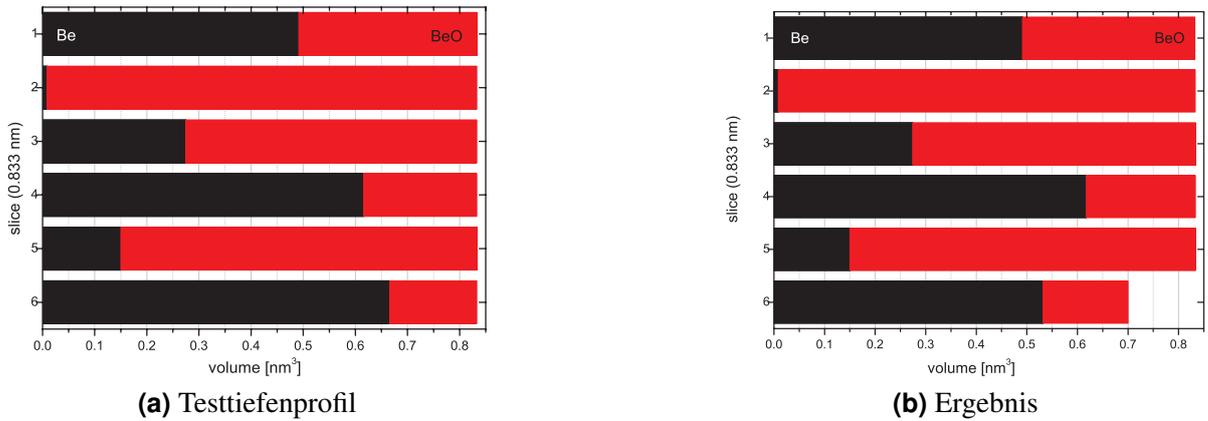


Abb. 3.18: Testtiefenprofil und Ergebnis für den Test mit einem zufällig gewählten Tiefenprofil.

Tests mit fehlerbehafteten Daten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Anwendbarkeit des ERXPS-Modells für fehlerlose Daten gezeigt. In den nun folgenden Tests werden die Eingabedaten künstlich verrauscht. Hierzu werden zunächst die etF, wie in im vorangegangenen Abschnitt erläutert, berechnet. Die etF werden anschließend nach Gl. 3.1 in Intensitäten umgerechnet. Die so erhaltenen Intensitäten werden entsprechend der Poissonverteilung mit einem Fehler versehen und anschließend wieder in etF umgerechnet. Das Rauschen entspricht somit der zu erwartenden experimentellen Unsicherheit. Systematische Fehler für die Experimente können nach der zusätzlichen Normierungsprozedur (s. Abschn. 3.4) ausgeschlossen werden.

Die nun folgenden Tests werden mit demselben, zufällig generierten Tiefenprofil aus BeO und Be auf einem Be-Substrat durchgeführt. Für die Tests werden Scheibenanzahlen von eins bis sechs verwendet. Das Rauschen ist zufällig für jede Intensität. Für jede Anzahl von Scheiben werden 100 Tests durchgeführt.

Um eine Übersicht über die Qualität der Ergebnisse zu erhalten, werden für die Tests die gewichteten χ_w^2 berechnet:

$$\chi_w^2 = \sum_i \frac{1}{w_i} \cdot \sigma_i^2 \quad (3.22)$$

mit: w_i Gewichtung des Datenpunkts i
 σ_i Abweichung des Datenpunkts i

Dieses Kriterium führt dazu, dass grundsätzlich Modelle mit einer größeren Anzahl an Parametern besser bewertet werden, da eine größere Anzahl an Parametern gleichzeitig auch eine bessere Kurvenanpassung ermöglicht. Deshalb werden zusätzlich für jeden Test die normierten Fehlerquadratsummen χ_{norm}^2 berechnet:

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten

$$\chi_{norm}^2 = \frac{1}{n-p} \sum_i \frac{1}{w_i} \cdot \sigma_i^2 \quad (3.23)$$

mit: n Anzahl der Datenpunkte
 p Anzahl der Parameter

Der Vorfaktor der Summe bestraft Modelle mit einer hohen Anzahl freier Parameter. Der Term $n - p$ entspricht der Zahl der Freiheitsgrade des Modells. Um die geeignetste Scheibenanzahl zu ermitteln, sind die beiden Kriterien für jeden Test als Funktion der Scheibenanzahl in Abb. 3.19 gezeigt.

Die gewichtete Fehlerquadratsumme (s. Abb. 3.19a) zeigt, dass die Anpassungsgüte des Modells mit zunehmender Anzahl an Scheiben steigt. Durch die Anzahl der Scheiben wird zugleich die Anzahl der freien Parameter des Modells erhöht. Somit wird eine bessere Anpassung der Ergebnisse der Vorwärtsrechnungen an die Eingabedaten ermöglicht. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen.

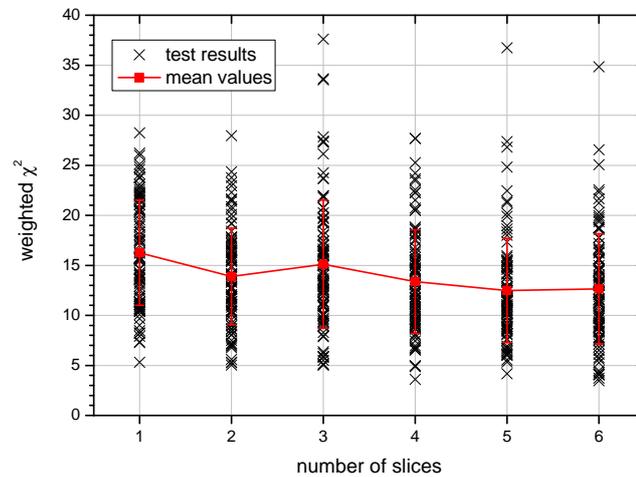
Aus dem Plot der normierten Fehlerquadratsummen (s. Abb. 3.19b) ist zu sehen, dass für alle hier gezeigten Scheibenanzahlen der Wert im Mittel um die eins liegt. Das bedeutet, dass aus mathematischer Sicht die Steigerung der Anpassungsgüte die Einführung zusätzlicher Parameter rechtfertigt. Wäre dies nicht der Fall, müsste die Kurve für höhere Scheibenanzahlen signifikant ansteigen.

Die Graphen der Fehlerquadratsummen zeigen, dass das Modell aus mathematischer Sicht tragfähig ist. Des Weiteren wird aus ihnen deutlich, dass das Modell robust genug ist, um mit den zu erwartenden Unsicherheiten in einem Zählexperiment umzugehen und trotzdem numerisch stabile Lösungen für die hier gezeigten Scheibenanzahlen zu finden.

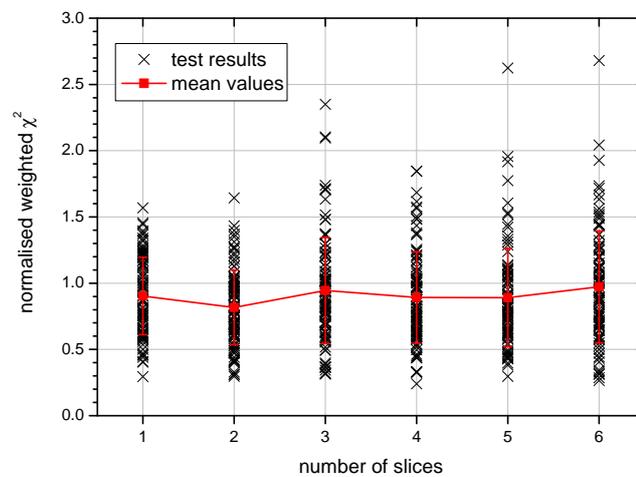
Die Fehlerquadratsummenverläufe haben zwar gezeigt, dass für alle gezeigten Scheibenanzahlen eine gute Übereinstimmung der Vorwärtsrechnung mit den Daten erhalten wird, allerdings geben sie keine Auskunft über die Übereinstimmung der Ergebnistiefenprofile mit dem Eingabetiefenprofil. Deshalb werden im nächsten Schritt die Ergebnisse des Modells mit dem Testtiefenprofil verglichen. Dies ist erforderlich, um die maximale Scheibenanzahl herauszufinden, bis zu der das Testtiefenprofil reproduziert werden kann. Der Test dient also zur Ermittlung der maximalen Auflösung, die noch zu einer korrekten Wiedergabe der Eingangstiefenprofile führt. Die Ergebnisse für die Be-Tiefenprofile sind für Scheibenanzahlen von drei bis sechs in Abb. 3.20 gezeigt. Auf die Darstellung der zugehörigen BeO-Tiefenprofile wird an dieser Stelle verzichtet.

Wie an den Atomdichten des Tests deutlich zu sehen ist, nimmt die Streuung der Ergebnisse mit steigender Scheibenzahl deutlich zu. Im Test mit drei Scheiben ist kaum eine Streuung zu sehen und die Ergebnisse stimmen mit dem Eingabeprofil mit einer maximalen Abweichung von $2,2 \text{ nm}^{-3}$ überein. Auch die Tests mit vier Scheiben (s. Abb. 3.20b) wird das Eingabeprofil reproduziert. Allerdings ist hier insbesondere für die Scheiben drei und vier eine höhere Streuung der Ergebnisse zu beobachten. Die maximale Abweichung beträgt für vier Scheiben $10,43 \text{ nm}^{-3}$. In den Tests mit fünf und sechs Scheiben (s. Abb. 3.20c & 3.20d) wird lediglich die Atomdichte in der ersten Scheibe stabil reproduziert. Ab der zweiten Scheibe sind für beide gravierende Streuungen in der Atomdichte zu beobachten. Die Lösung mit diesen Scheibenanzahlen ist unter Berücksichtigung der experimentell zu erwartenden Unsicherheit nicht mehr stabil.

Somit kann die Lösung mit bis zu vier Scheiben als stabil und vertrauenswürdig angesehen werden. Die Lösung mit drei Scheiben zeigt kaum Abweichung vom getesteten Tiefenprofil und eine fast um



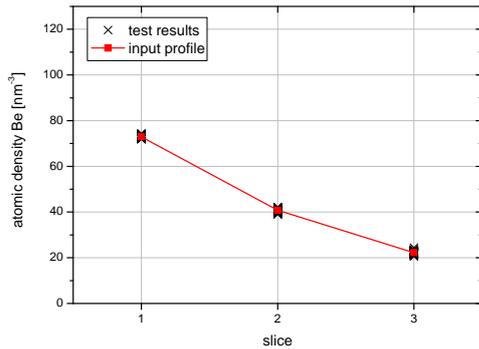
(a) gewichtete Fehlerquadratsumme



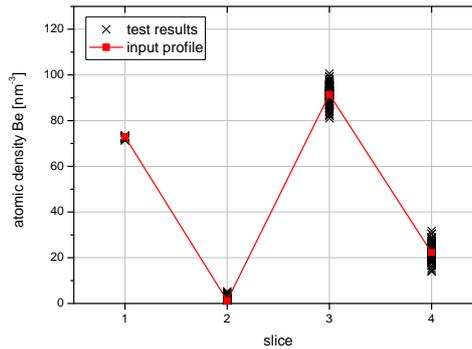
(b) normierte Fehlerquadratsumme

Abb. 3.19: Fehlerquadratsummen für die Tests in Abhängigkeit der gewählten Scheibenzahl für Daten, die mit einer Messungenauigkeit gemäß der Poissonstatistik versehen sind. In Abb. (a) ist der Verlauf der gewichteten Fehlerquadratsummen gezeigt. Abb. (b) zeigt den Verlauf der normierten Fehlerquadratsummen.

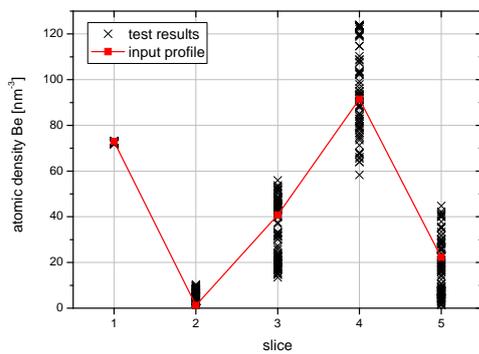
3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten



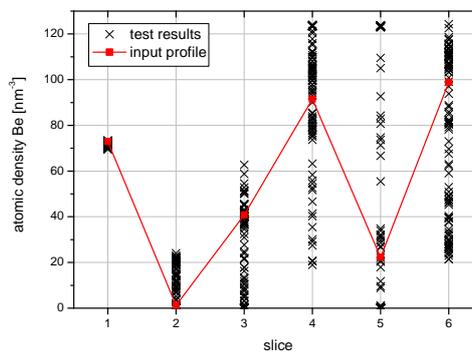
(a) 3 Scheiben



(b) 4 Scheiben



(c) 5 Scheiben



(d) 6 Scheiben

Abb. 3.20: Be-Tiefenprofile der Modelltests mit fehlerbehafteten Eingabedaten gemäß der Poissonstatistik. Die schwarzen Kreuze symbolisieren die einzelnen Testergebnisse. Die roten Quadrate zeigen den Wert für die Berylliumatomdichte des Eingabeprofiles an.

3 Methoden

Faktor fünf bessere Reproduktion der Atomdichten. Für die Auswertung der Experimente ist also eine Auflösung von drei Scheiben die sinnvollste Wahl und wird für die Auswertung der Messungen an realen Stoffsystemen in dieser Arbeit verwendet.

Vergleich des ERXPS-Modells mit der klassischen Schichtdickenberechnung anhand eines einfachen Schichtsystems

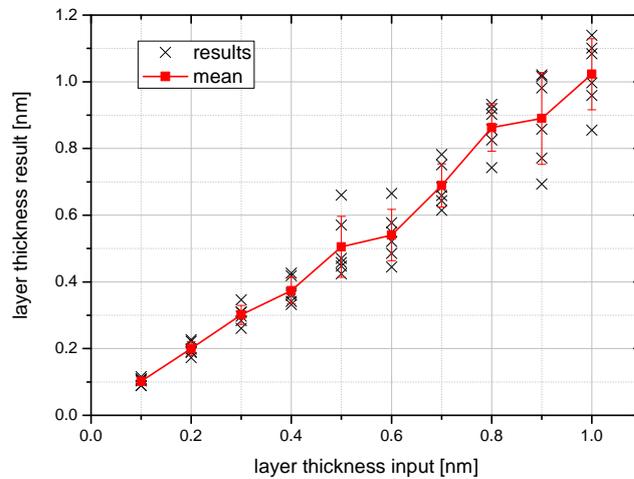
In diesem Abschnitt wird ein einfaches Schichtsystem bestehend aus einer BeO-Schicht auf einem Be-Substrat untersucht. Hierzu wird einmal das oben beschriebene Modell verwendet und einmal die klassische Berechnungsmethode wie in Abschn. 2.7 beschrieben. Mit beiden Methoden wird die Schichtdicke d ermittelt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Dieser Vergleich hat zwei Ziele: Zum einen wird gezeigt, dass die Ergebnisse beider Methoden ähnliche Schichtdicken liefern. Zweitens können anhand dieser Tests die Diskretisierungsartefakte des ERXPS-Modells bestimmt werden. Diese Artefakte treten immer dann auf, wenn die Schichtdicke unterhalb der Scheibendicke liegt, also die Schichtdicke dünner ist als die gewählte Auflösung.

Die Eingabedaten für diesen Test werden nach Gl. 3.16 für sechs verschiedene Photonenenergien berechnet, die auch für die Experimente verwendet wurden. Die Daten wurden zusätzlich mit einem gaussverteilten Rauschen mit einer Halbwertsbreite von 10 % des Signals versehen. Die so erhaltenen Eingabedaten werden dann nach der Schichtdicke mit dem ERXPS-Modell bzw. mit der Schichtmethode gelöst. Die gewählten Schichtdicken bewegen sich im Bereich von 0,1 bis 1,0 nm. Für das ERXPS-Modell wurde eine Auflösung von drei Scheiben à 1,0 nm gewählt und eine untersuchte Fläche von 1 nm^2 . Die Ergebnisse beider Methoden sind in Abb. 3.21 gezeigt.

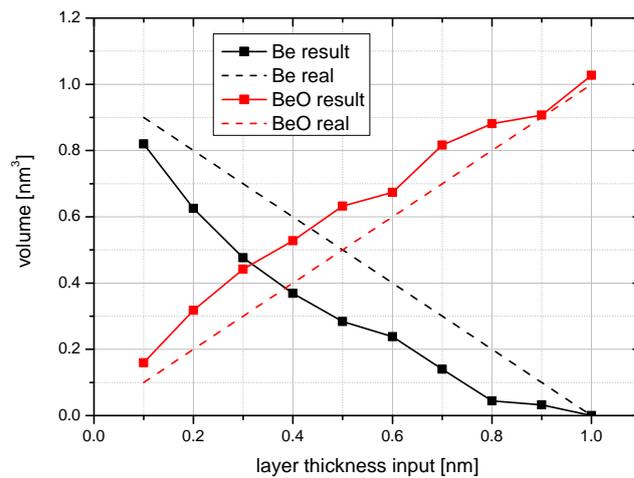
Mit der Schichtmethode kann für jede Photonenenergie die Schichtdicke berechnet werden. Daraus ergeben sich sechs Ergebnisse pro getesteter Schichtdicke. Für Eingabedaten ohne Fehler sollte sechsmal das gleiche Ergebnis erhalten werden. Für fehlerbehaftete Daten weichen die einzelnen Ergebnisse voneinander ab. Die Abweichung der Ergebnisse nimmt mit steigender Schichtdicke zu, wie aus Abb. 3.21a ersichtlich ist. Mit steigender Schichtdicke nimmt die gemessene Intensität vom Substrat exponentiell ab. Aus diesem Grund steigt der Einfluss des Messfehlers auf das Verhältnis der gemessenen Intensitäten aus Schicht und Volumen $I_{\text{Schicht}}/I_{\text{Volumen}}$ mit zunehmenden Schichtdicken. Da die Schichtdickenberechnung auf diesem Intensitätsverhältnis beruht, steigt auch der Fehler der berechneten Schichtdicke.

In Abb. 3.21b sind die Ergebnisse für die gleichen Eingangsdaten berechnet mit dem ERXPS-Modell gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt die korrekten Volumina. Die Abweichung der berechneten Volumina zeigt die höchste Abweichung für eine Schichtdicke von ca. 0,5 nm. Die Abweichung der berechneten Werte konvergiert gegen Null für Schichtdicken von 0,0 nm und 1,0 nm. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen. Eine der Grundannahmen für das ERXPS-Modell ist eine homogene Verteilung der Komponenten innerhalb einer Schicht. Diese Voraussetzung ist in dem hier gezeigten Test nicht erfüllt, da sich BeO immer im oberen Teil der Scheibe befindet. Der Verlauf der Kurve ist eine direkte Folge dieser Vereinfachung. Vergleicht man die unterschiedlichen Verläufe der etF von einem Schichtsystem wie hier mit dem Kurvenverlauf einer entsprechenden homogenen Mischung wird der gleiche Kurvenverlauf gefunden. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, werden im Folgenden die Gleichungen hergeleitet.

3.5 Modell für die Auswertung von ERXPS-Experimenten



(a) Schichtmethode



(b) ERXPS-Modell

Abb. 3.21: Ergebnisse der Test für ein einfaches Schichtsystem aus einer BeO-Schicht auf einem Be-Substrat. In Abb. (a) sind die Ergebnisse der klassischen Schichtmethode gezeigt. Die schwarzen Kreuze zeigen die Ergebnisse für jede der sechs verwendeten Photonenenergien. Die roten Quadrate stehen den Mittelwert. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung. Abb. (b) zeigt die Ergebnisse des ERXPS-Modells für die erste Scheibe, also für den ersten Nanometer der Probe. Schwarze Quadrate stehen für die Volumina der Be-Atome, rote für die Volumina der BeO-Moleküle. Die gestrichelten Linien zeigen die realen Volumina an. In beiden Graphen sind die durchgezogenen Linien lineare Interpolationen zwischen zwei Punkten und dienen der leichteren Lesbarkeit.

3 Methoden

Für die Berechnung der etF I_{norm} des Schichtsystems gelten die Gl. 3.12 & 3.13. Ersetzt man in diesen Gleichungen die Schichtdicke d durch $r \cdot d_s$ mit r dem Verhältnis von der Schichtdicke zur Scheibendicke d_s ergeben sich die etF I_{norm} der Schicht (hier: BeO) und des Volumens (hier: Be) für $\alpha = 0^\circ$ aus den folgenden Gleichungen:

$$I_{norm}^{BeO} = \rho_{BeO} \cdot \lambda_{E_{kin},BeO} \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{r \cdot d}{\lambda_{E_{kin},BeO}} \right] \right) \quad (3.24)$$

$$I_{norm}^{Be} = \rho_{Be} \cdot \lambda_{E_{kin},Be} \cdot \exp \left[-\frac{r \cdot d}{\lambda_{E_{kin},BeO}} \right] \quad (3.25)$$

In diesen Gleichung ist die Schichtdicke $r \cdot d$. r ist hier das Verhältnis von der Schichtdicke zu Scheibendicke d und damit auch das Volumenverhältnis innerhalb einer Scheibe. Dies entspricht den etF I_{norm} die für die Berechnung mit der Schichtmethode verwendet werden.

Die untersuchten Schichten sind dünner als die Scheibendicke (oder Auflösung) des Modells. Das Modell geht innerhalb einer Scheibe von einer homogenen Verteilung der Verbindungen aus. In diesem Fall wird die Schichtdicke als Anteil der Teilchendichte berücksichtigt. Damit ergeben sich mit obiger Notation für die Vorwärtsrechnung die folgenden Gleichungen für die Berechnung der etF mit $\alpha = 0^\circ$:

$$I_{norm}^{BeO} = r \cdot \rho_{BeO} \cdot \lambda_{E_{kin},mixture} \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{E_{kin},mixture}} \right] \right) \quad (3.26)$$

$$I_{norm}^{Be} = (1 - r) \cdot \rho_{Be} \cdot \lambda_{E_{kin},mixture} \cdot \left(1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{E_{kin},mixture}} \right] \right) + \rho_{Be} \cdot \lambda_{E_{kin},Be} \cdot \exp \left[-\frac{d}{\lambda_{E_{kin},mixture}} \right] \quad (3.27)$$

Diese letzten beiden Gleichungen entsprechen den Anpassungsfunktionen des ERXPS-Modells. Wie im direkten Vergleich deutlich wird, unterscheiden sich die beiden Gleichungspaare deutlich. Für die Berechnung der etF für die homogene Verteilung innerhalb der Scheibe, ist der Volumenanteil r kein Faktor der Scheibendicke mehr, sondern für die Volumendichte ρ . Im Gegensatz zum ersten Fall ändert sich hier zusätzlich die IMFP λ für verschiedene Scheibenzusammensetzungen.

Die Abb. 3.22 veranschaulicht die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Gleichungspaare für eine Scheibendicke von 1 nm und einer Schichtdicke von BeO im Bereich von 0,0 bis 1,0 nm und eine kinetische Energie E_{kin} von 40 eV. Um die Abweichung der beiden Gleichungspaare weiter zu verdeutlichen ist die Differenz der etF eines Schichtsystems im Vergleich zu einer homogenen Mischung in Abb. 3.23 gezeigt. Diese beiden Graphen zeigen deutlich die Überbewertung der etF für das Schichtmaterial BeO und die Unterbewertung der etF für das Volumenmaterial für das Schichtsystem. Die maximale Abweichung kann bei einem Volumenverhältnisse r von ca. 0,5 nm für eine kinetische Energie E_{kin} von 40 eV gefunden werden. Für die Berechnung der Abweichung gibt es keinen einfachen Formalismus.

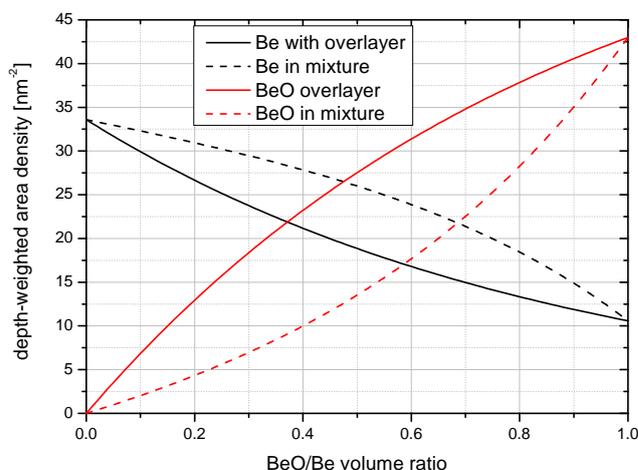


Abb. 3.22: Dieser Graph veranschaulicht die verschiedenen Kurvenverläufe der etF für eine BeO-Schicht auf Be und eine homogene Mischung dieser beiden Teilchen für eine kinetische Energie von 40 eV.

Die Position der Extrema der Abweichung ändert sich mit der kinetischen Energie E_{kin} , da sie von der IMFP λ und damit auch von dem Volumenverhältnis r und der kinetischen Energie E_{kin} . Damit ist die Abweichung für jede verwendete Photonenenergie anders und kann daher nicht einfach vorausgesagt werden.

Die Abweichung der Lösung des ERXPS-Modells vom Eingabeprofil ist also kein Fehler der Methode selbst, sondern hat seine Ursache in den getroffenen Grundannahmen. Für die Lösung wird ein homogenes Stoffgemisch innerhalb einer Scheibe als Vereinfachung angenommen. Ist diese Grundvoraussetzung nicht erfüllt, entsteht ein Diskretisierungsartefakt wie in Abb. 3.21b gezeigt. Das Maximum des Diskretisierungsartefaktes wird für Schichtdicken von ungefähr der halben Scheibendicke, also der Hälfte der gewählten Auflösung, beobachtet. Für dünnere oder dickere Schichten konvergiert die Abweichung gegen Null. Mit der klassischen Schichtmethode steigt der Fehler mit zunehmender Schichtdicke immer weiter an, wie an den Standardabweichungen in Abb. 3.21a zu sehen ist. Zusammenfassend sind die Ergebnisse des ERXPS-Modells für Schichtsysteme als zuverlässig einzustufen. Für dickere Schichten sind die Ergebnisse des ERXPS-Modells den Ergebnissen der Schichtmethode vorzuziehen. Für Proben, die über einfache Schichtsysteme hinausgehen, ist die Schichtmethode ungeeignet. Tiefenprofile komplexer Proben sind nur mit dem hergeleiteten Modell lösbar.

3.6 Chemische Reaktionsanalyse

Mit Hilfe des im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Modells können aus den Daten, die während eines ERXPS-Experiments erhoben werden, Tiefenprofile erstellt werden. Somit ist es möglich, ein detailliertes Bild der Probe nach einem Experimentsschritt zu erhalten. In diesem Abschnitt wird

3 Methoden

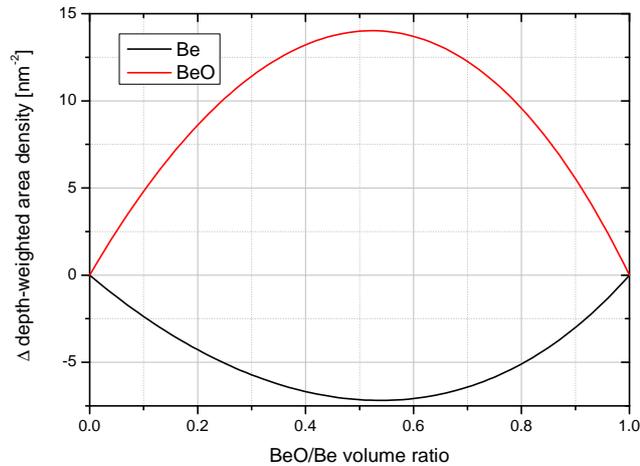
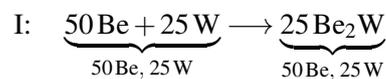


Abb. 3.23: In diesem Graphen ist die Differenz zwischen der etF des Schichtsystems und der etF der homogenen Mischung als eine Funktion des Volumenanteils in einer Scheibe von 1 nm Dicke gezeigt.

die Vorgehensweise erläutert, wie mit Hilfe von Tiefenprofilen ermittelt werden kann, welche chemischen Reaktionen und diffusiven Prozesse stattgefunden haben. Benötigt werden für diese Analyse das Tiefenprofil vor und nach dem entsprechenden experimentellen Schritt. Im Folgenden wird Schritt für Schritt anhand von zwei Beispielen gezeigt, wie die chemische Reaktionsanalyse funktioniert und diffusiven Prozesse beschrieben werden können. Das Modell ist eine Erweiterung des Modells, das erfolgreich für die Analyse von Be auf verschiedenen Wolframoxiden verwendet wurde [46]. Die beiden Beispiele sind willkürlich gewählte Zahlenbeispiele. (Anmerkung: In den beiden Beispielen geht es darum, das Grundprinzip zu erläutern. Daher werden möglichst anschauliche Beispiele gewählt, ohne auf die Volumenerhaltung der Scheibe vor und nach der Reaktion zu achten.)

Als einfachstes Beispiel wird hier die Legierungsbildung von Be_2W innerhalb einer Scheibe dienen ohne Beteiligung diffusiver Prozesse. Im Tiefenprofil vor der Legierungsbildung werden 50 Atome Be und 25 Atome W beobachtet. Im Tiefenprofile nach der Legierungsbildung werden 25 Moleküle Be_2W ermittelt. Somit ergibt sich hier als Gesamtgleichung I:



In diesem Fall ist die Elementbilanz bereits ausgeglichen, da sowohl links als auch rechts die gleiche Anzahl von Be- und W-Atomen vorgefunden wird. Die Reaktionsgleichung der Legierungsbildung wird als Gleichung II definiert und lautet:



Tab. 3.3: Beispiel der Tabellenschreibweise für die chemische Reaktionsanalyse

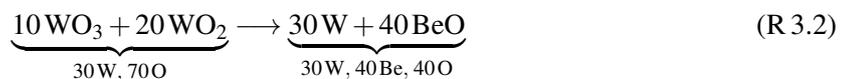
Tiefenprofil	Teilchenbilanz				Elementbilanz		
	WO ₃	WO ₂	W	BeO	Be	O	W
nach Experimentschritt	0	0	30	40	40	40	30
vor Experimentschritt	10	20	0	0	0	70	30
Differenz	-10	-20	30	40	40	-30	0

Damit können wir die Gesamtgleichung I schreiben als:

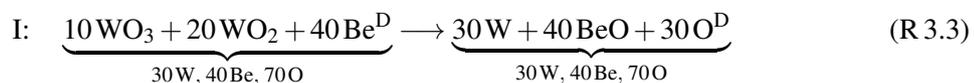
$$I = 25 \cdot II \quad (3.28)$$

Somit hat in der hier untersuchten Scheibe die Legierungsbildung 25-mal stattgefunden. Damit sind für dieses erste Beispiel alle gefunden Teilchenzahlen chemischen Reaktionen zugeordnet und die Reaktionsanalyse damit abgeschlossen.

Im nächsten Beispiel soll die untersuchte Scheibe zu Beginn aus 10 Molekülen WO₃ und 20 Molekülen WO₂ bestehen. Nach der Reaktion werden in der Scheibe 20 Atome W und 40 Moleküle BeO identifiziert. Als erster Ansatz kann hier zunächst eine vorläufige Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Aus dieser vorläufigen Reaktionsgleichung wird sofort deutlich, dass hier die Elementbilanz nicht ausgeglichen ist, was aber für chemische Reaktionsgleichungen gegeben sein muss. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass hier diffusive Prozesse in und aus der untersuchten Scheibe stattgefunden haben müssen. Um die Elementbilanz auszugleichen, müssen auf der linken Seite 40 Atome Be addiert werden, wohingegen auf der rechten Seite 30 O-Atome fehlen. Atome, die links in die Gleichung eingeführt werden müssen, diffundieren während der Reaktion in Scheibe hinein (hier: Be). Atome die auf der rechten Seite zum Ausgleich benötigt werden, diffundieren während der Reaktion aus der Scheibe hinaus (hier: O). Die diffundierenden Spezies werden in den folgenden Gleichungen mit einem hochgestellten *D* kenntlich gemacht. Somit ergibt sich die Gesamtreaktionsgleichung zu:



Um die Schreibarbeit zu verkürzen, kann an dieser Stelle auch tabellarisch gearbeitet werden. Für dieses Beispiel ist eine solche Tabelle in Tab. 3.3 gezeigt. Die Teilchenbilanz spiegelt hier die Änderung der beobachteten Spezies im Experiment wider. Eine negative Differenz bedeutet hier eine Zersetzung der entsprechenden Spezies, während eine positive Differenz eine Bildung dieser Spezies bedeutet. Anders ausgedrückt kommen Teilchen mit einer negativen Differenz auf die linke Seite des Reaktionspfeils, während Teilchen mit einer positiven Differenz auf der rechten Seite erscheinen.

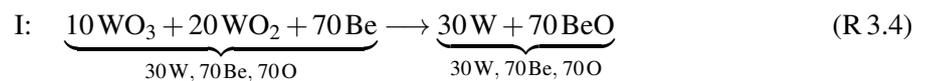
3 Methoden

Die Differenz in der Elementbilanz führt alle Atomsorten auf, die für einen Ausgleich der Elementbilanz in der Reaktionsgleichung benötigt werden. Anders ausgedrückt werden hier die diffusiven Prozesse der einzelnen Atome beschrieben. Ein positives Vorzeichen bedeutet hier eine Diffusion in die Scheibe, während ein negatives Vorzeichen eine Diffusion aus der Scheibe bedeutet. Atome, die aus der Scheibe hinausdiffundieren, müssen zusätzlich durch die chemischen Reaktionen zur Verfügung gestellt werden. Atome, die in die Scheibe diffundieren, müssen durch die chemische Reaktion verbraucht werden. Elemente mit einer negativen Differenz in der Elementbilanz kommen demzufolge auf die rechte Seite des Reaktionspfeils, während Elemente mit einem positiven Vorzeichen auf die linke Seite des Reaktionspfeils kommen. Die Elementbilanz gibt nur Auskunft über die Nettodiffusion des entsprechenden Elements, nicht jedoch über die diffundierende Spezies. So kann eine Nettodiffusion von O in diesem Beispiel theoretisch durch Diffusion von O, BeO, WO₂ oder WO₃ (also jede Spezies, die O enthält) erklärt werden.

Hier gibt es mehrere Möglichkeiten. Die erste Möglichkeit ist die Diffusion von sauerstoffhaltigen Molekülen. In diesem Beispiel kommen dafür die Moleküle BeO, WO₂ und WO₃ in Frage. Hier ist aufgrund der Größe eine Diffusion von BeO am wahrscheinlichsten, da BeO das geringste theoretische Volumen hat (s. Tab. B.2). Liegt in der Probe WO₃ vor, ist die Diffusion zusätzlich begünstigt. Die WO₃-Struktur besteht aus eckenverknüpften Oktaedern [47]. Die Lücken zwischen den Koordinationsoktaedern bilden ein dreidimensionales Netzwerk von Diffusionskanälen, die groß genug sind, um einen BeO-Transport zu ermöglichen.

Die zweite Möglichkeit besteht durch Ionentransport von O₂⁻. Hier findet zwar nur die Diffusion von Sauerstoffionen statt, allerdings gehen diese Ionen am Ende ihres Diffusionspfades wieder eine Bindung mit den vorhandenen Elementen ein. Dies kann in diesem Beispiel allerdings ausgeschlossen werden. Eine Reaktion mit Wolfram kann hier nicht stattfinden, da eine Reduktion der oxidischen W-Spezies zu beobachten ist und metallisches Be steht für die Reaktion hier nicht zu Verfügung.

Ergo muss in diesem Beispiel eine Diffusion von BeO stattgefunden haben. Dies berücksichtigend kann in der Reaktionsgleichung O durch BeO substituiert werden. Auf der linken Seite müssen hierzu 30 Be-Atome hinzugefügt werden, damit die Elementbilanz ausgeglichen bleibt.



Insgesamt sind für diesen Schritt die folgenden drei Reaktionen sinnvoll:



Mit Hilfe dieser Reaktionsgleichungen kann Gleichung I durch eine Summe dieser Reaktionen dargestellt werden:

$$\text{I} = a \cdot \text{II} + b \cdot \text{III} + c \cdot \text{IV} \quad (3.29)$$

Als Lösung dieses Gleichungssystem erhält man:

$$a = 70$$

$$b = -20$$

$$c = -10$$

Daraus ergibt sich als Schlussfolgerung für dieses Beispiel, dass die Wolframoxide durch Be reduziert werden. Die vorherrschende Reaktion ist hier die Be-Oxidation. Das Be für die Diffusion diffundiert in die untersuchte Scheibe, während das erzeugte BeO teilweise in der Scheibe bleibt und teilweise aus dieser Scheibe wieder herausdiffundiert.

Die chemische Reaktionsanalyse ermöglicht hier zum einen die Bestimmung der diffusiven Prozesse auf atomarer Ebene. Durch chemisch sinnvoll gewählte Annahmen können die diffusiven Spezies identifiziert werden. Des Weiteren ermöglicht sie eine detaillierte Aufschlüsselung der stattfindenden Reaktionen.

4 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau beschrieben, der für die Experimente in dieser Arbeit verwendet wird. Der erste Abschnitt beschreibt das verwendete Strahlrohr *optics beamline* und die experimentelle Endstation SurICat, die vom Synchrotron HZB-BESSY II (Helmholtzzentrum Berlin - Berliner Elektronenspeicherringesellschaft für Synchrotronstrahlung II) zur Verfügung gestellt werden. Der zweite Abschnitt beschreibt die in dieser Arbeit aufgebaute Präparationskammer LAICA.

4.1 Die experimentelle Endstation SurICat

Die experimentelle Endstation SurICat (**surface and interface catalysis**) [48] ist für Photoemissionsstudien mit Photonenenergie im Bereich von 30–1300 eV ausgelegt. Herzstück der Apparatur ist ein Halbkugelanalysator (*SES-100* der Firma *VG Scienta*) für hochauflösende Photoelektronenspektroskopie. Die Apparatur besteht aus drei Einzelkammern. Der Aufbau ist unterteilt in eine Schleuse, eine Präparationskammer und eine Analysatorkammer. Der Basisdruck im Analysator- und Präparationsbereich ist besser als $2 \cdot 10^{-10}$ hPa. Die Apparatur befindet sich am Strahlrohr *optics beamline* [49]. Das Strahlrohr kann Photonen mit Energien in einem Bereich von 25–1800 eV erzeugen. Hierzu sind im Monochromator drei Gitter mit 150, 360 and 1228 Linien mm^{-1} vorhanden. Jedes Gitter ist für einen speziellen Energiebereich ausgelegt.

4.2 Präparationskammer LAICA

Die Präparationskammer LAICA (**layer and interface creation apparatus**) ist für die Präparation von Proben für Untersuchungen komplexer Stoffsysteme ausgelegt (s. Abb. 4.1). Der Bau einer eigenen Präparationskammer ist aus zwei Gründen notwendig: Die Herstellung von Schichtsystemen im Nanometerbereich ist technisch anspruchsvoll und zeitaufwendig, insbesondere aufgrund der Oxophilie von Be. Aus diesem Grund ist die Konditionierung der Kammer und Verdampfer sowie die Probenherstellung vor der eigentlichen Strahlzeit notwendig. Zweitens ist Beryllium hochgiftig [50]. Aus diesem Grund muss eine Kontamination aller Komponenten, die auch von anderen Synchrotronnutzern verwendet werden, verhindert werden. Deshalb müssen Be-haltige Proben in einer eigenen Kammer präpariert und geheizt werden.

Für die Präparation für Schichten im Nanometerbereich stehen drei Elektronenstoßverdampfer des Typs *Omicron EFM 3* [51] zur Verfügung. Sie sind beladen mit den drei Elementen Be, C und W, die für die erste Wand von ITER vorgesehen sind. Die maximale Heizleistung beträgt 200 W.

4 Experimenteller Aufbau

Um die Reinheit der Proben und die Qualität der hergestellten Proben innerhalb LAICAs zu überprüfen, steht ein Augersystem der Firma *Varian* zur Verfügung. Das Augersystem besteht aus einem zylindrischen Spiegelanalysator mit einer koaxial verbauten Elektronenquelle, die Elektronen mit einer Energie von bis zu 10keV erzeugen kann.

Zur Reinigung der Probe durch Zerstäuben und für Implantationsexperimente ist eine Ionenquelle des Typs *Specs IQE 12/38* [52] integriert. Beschleunigungsspannungen von bis zu 5kV sind möglich. Das Zerstäubungsgas wird durch Elektronenstoß mit einer Energie von 100eV ionisiert.

Die Proben können mit Hilfe eines Elektronenstoßheizers der Firma *Omicron* auf Temperaturen bis zu 1370 K geheizt werden. Die Probentemperatur wird mit Hilfe eines Typ-K-Thermoelements gemessen, das direkt auf der Probenoberfläche durch Punktschweißung befestigt wird.

Der Basisdruck ist kleiner als $5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Die Präparationskammer kann ohne Bruch des Vakuums direkt an die Endstation SurICat angeschlossen werden. Durch diesen Aufbau ist es möglich, die Kammer bereits vor der Messzeit zu konditionieren und die Proben herzustellen. Die vorbereiteten Proben können in einer Probengarage zwischengelagert werden.

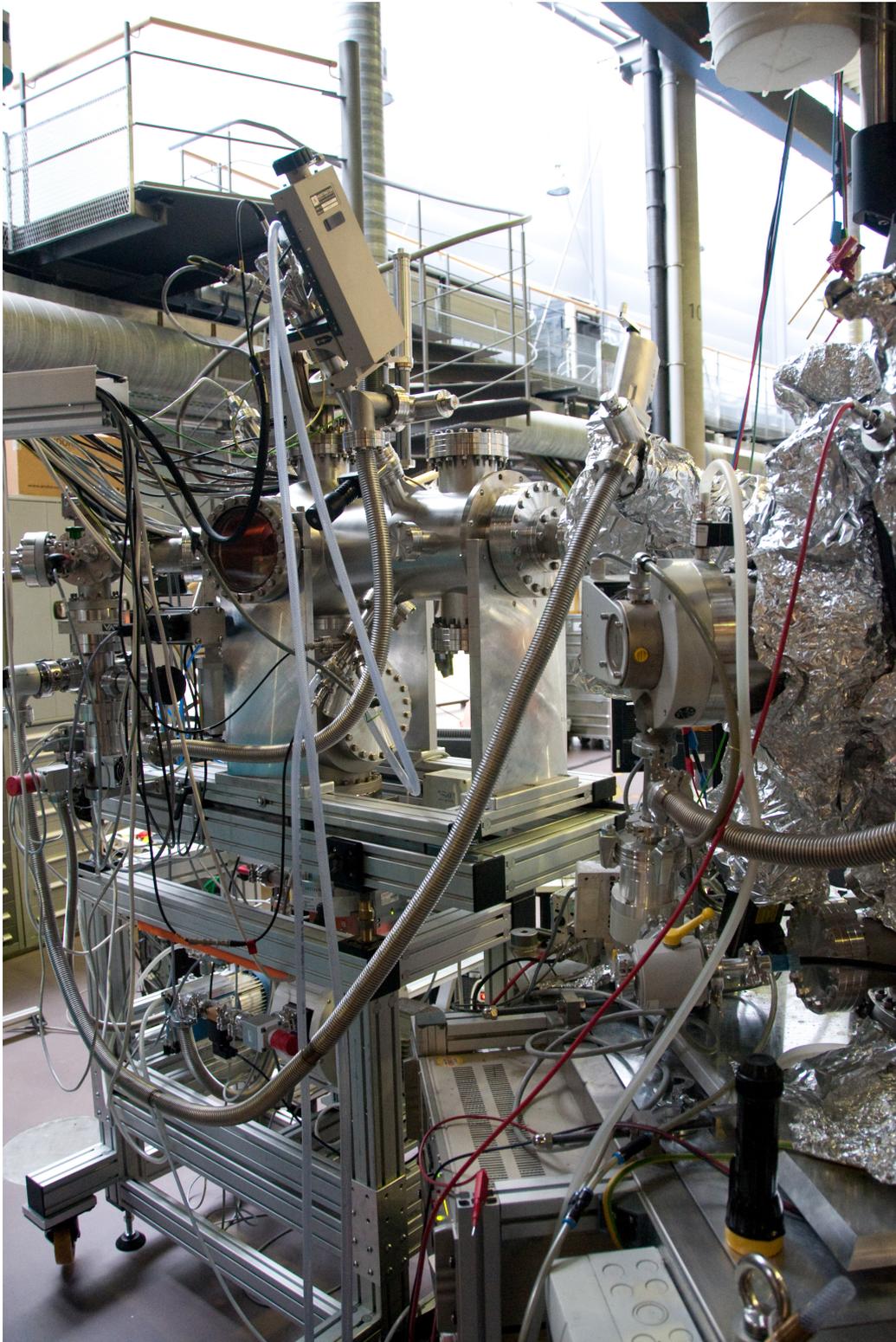


Abb. 4.1: Präparationskammer LAICA, angeschlossen an die experimentelle Endstation SurICat

5 Experimente

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente beschrieben und diskutiert. Der erste Abschnitt behandelt die Messungen der Referenzsysteme, während im folgenden Abschnitt die Untersuchung der Wechselwirkung von energetischen Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W dargelegt werden. Im letzten Abschnitt wird die Untersuchung des Stoffsystems Kohlenstoff auf Berylliumoxid auf Wolfram (C/BeO/W) beschrieben.

In jedem Abschnitt wird zunächst die experimentelle Durchführung erläutert. Im den folgenden Abschnitten wird Schritt für Schritt durch die einzelnen experimentellen Schritte geführt. Am Schluss jedes Abschnittes wird das beschriebene Experiment zusammengefasst und diskutiert.

Die Kurvenanpassung der Spektren der einzelnen Rumpfniveaus wird für alle Experimente mit den gleichen Funktionen durchgeführt. Die Be $1s$ - und O $1s$ -Spektren werden mit einer Pseudovoigtfunktion und einem Hintergrund nach Shirley [53] angepasst. Die Spektren des W $4f$ -Rumpfniveaus werden mit einer numerischen Näherung einer Doniach-Šunjić-Funktion [39] mit einer linearen Hintergrundsubtraktion angepasst. Für die W $4f$ -Spektren wird immer die Position des W $4f_{7/2}$ -Signals angegeben. Die Energiedifferenz der Multiplettaufspaltung zwischen dem W $4f_{7/2}$ - und dem W $4f_{5/2}$ -Signalen ist konstant 2,18 eV. Das Flächenverhältnis des W $4f_{7/2}$ - und des W $4f_{5/2}$ -Signals wird nach Gl. 2.7 konstant bei 3:4 gehalten. Alle Kurvenanpassungen werden mit dem Programm *MultPak* [54] durchgeführt.

5.1 Referenzmessungen

Für die in dieser Arbeit vorkommenden Elemente Be und W werden Referenzmessungen an sauberen Festkörpern durchgeführt. Hierzu werden hochaufgelöste Spektren der entsprechenden Rumpfniveaus mit den später verwendeten Photonenenergien aufgenommen. In diesem Abschnitt wird die Auswertung dieser Referenzsysteme behandelt.

5.1.1 Beryllium

Experimentführung

Als Ausgangsmaterial wird eine polykristalline Be-Scheibe der Firma *MaTecK* mit 10 mm Durchmesser, einer Dicke von 0,5 mm und einer Reinheit von 99,8 % verwendet. Die Scheiben sind einseitig poliert mit einer mittleren Rauigkeit kleiner $0,1 \mu\text{m}$. Die Be-Probe wird zyklisch durch Zerstäuben mit Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 3 keV für 30 min und Ausheilen bei 600 K für 45 min gereinigt. Als abschließender Schritt wird die Probe zerstäubt, um die O-Kontamination der Oberfläche möglichst

5 Experimente

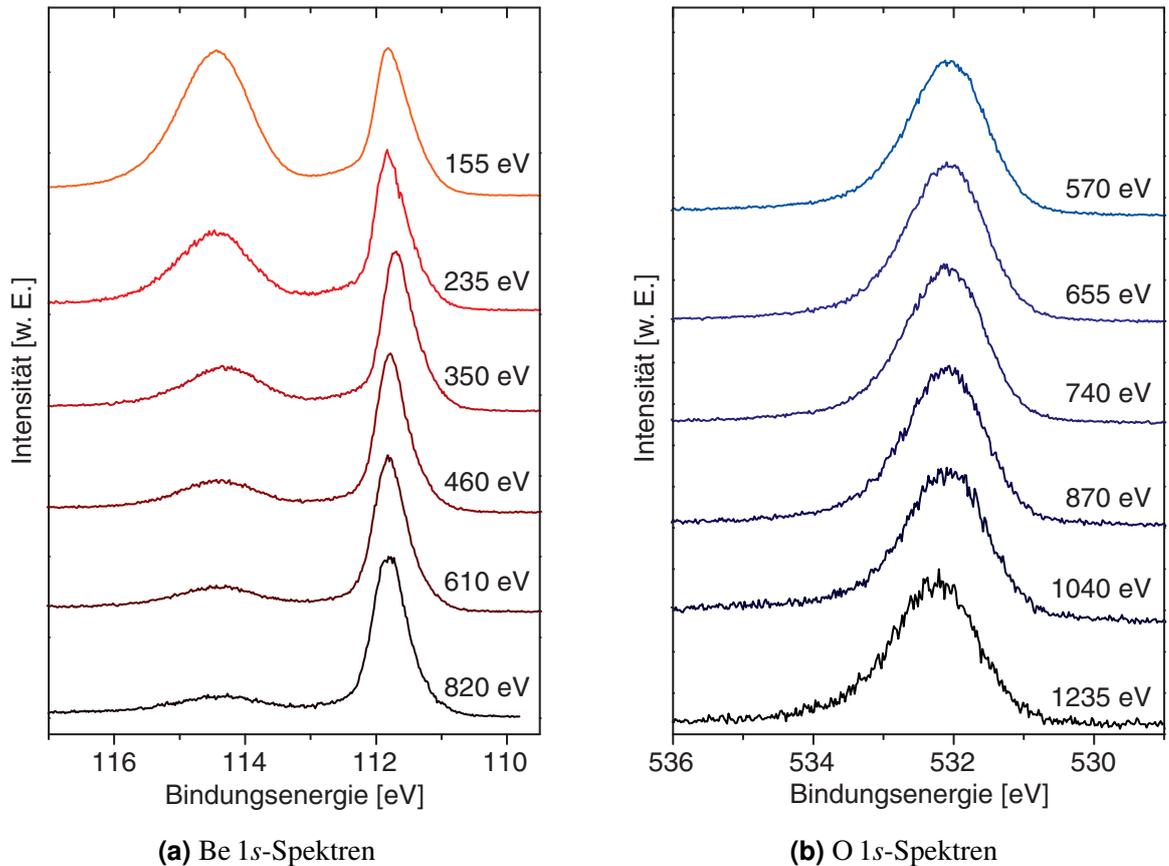


Abb. 5.1: Spektren der Be-Referenzmessung: In Abb. (a) sind die Be $1s$ -Spektren dargestellt. Abb. (b) zeigt die Spektren der O $1s$ -Region. Die Beschriftung der einzelnen Spektren ist die Photonenenergie, die zur Anregung verwendet wurde.

gering zu halten. Die Reinigungsprozedur wird solange durchgeführt bis mittels AES keine C- und O-Rückstände mehr nachweisbar sind. Anschließend werden hochaufgelöste Spektren des Be $1s$ - und des O $1s$ -Rumpfniveaus bei sechs verschiedenen Photonenenergien aufgenommen. Zusätzlich werden Übersichtsspektren bei 655 und 990 eV aufgenommen.

Auswertung

Insgesamt sind für die Reproduktion der Be $1s$ -Spektren je vier Anpassungsfunktionen nötig. Als Beispiel ist in Abb. 5.2 die Kurvenanpassung des Be $1s$ -Spektrums gezeigt, das mit einer Photonenenergie von 155 eV aufgenommen wurde. Das Signal bei der höchsten BE wird dem BeO zugeordnet und kann mit einer einzigen Pseudovoigtfunktion angepasst werden. Das Signalmaximum liegt bei 114,5 eV. Die Entfaltung des Signals bei niedrigeren Energien zeigt, dass eine Funktion nicht ausreichend ist, um das Spektrum nachzubilden. Insgesamt werden drei weitere Anpassungsfunktionen benötigt. Das Hauptsignal bei einer BE von 111,8 eV kann elementarem Be zugeordnet werden [55, 14, 15, 56, 57, 58]. Das

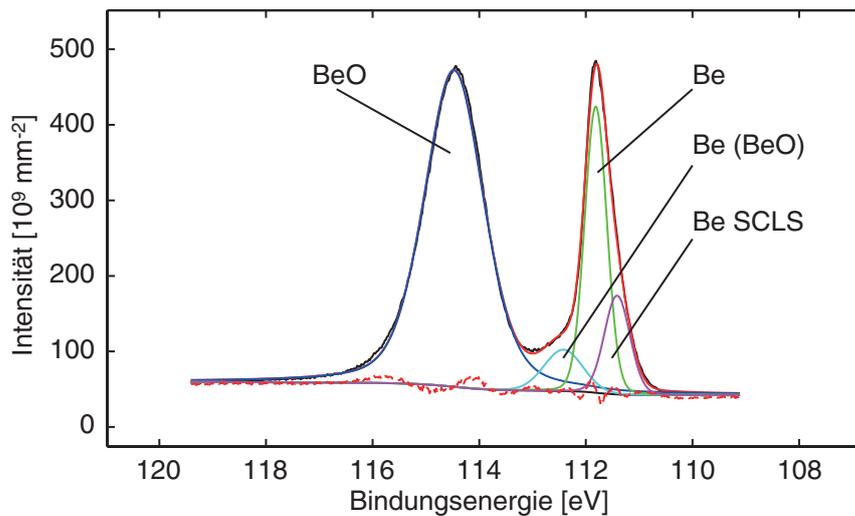


Abb. 5.2: Beispiel der Kurvenanpassung der Be $1s$ -Rumpfniveauspektren der Be-Referenzmessung: Gezeigt ist das Spektrum das mit einer Photonenenergie von 155 eV aufgenommen wurde. Das Signal mit der Bezeichnung Be (BeO) wird elementarem Be zugeordnet, das in direkter Nachbarschaft zu BeO lokalisiert ist.

Signal bei einer BE von 111,4 eV wird dem Oberflächensignal des Be zugeordnet. Dies entspricht einer Oberflächenrumpfniveaushift (SCLS, surface core level shift) von 0,4 eV zu niedrigeren BE. In der Literatur [59, 60, 61] werden in Experimenten an Be(0001) und Be(10 $\bar{1}$ 0) jeweils drei verschiedene SCLS berichtet. Für die erste Atomlage werden Verschiebungen von $-0,83$ eV und $-0,70$ eV, für die zweite Atomlage $-0,57$ eV und $-0,50$ eV und für die dritte Atomlage $-0,27$ eV und $-0,22$ eV berichtet. In diesem Experiment können die drei unterschiedlichen Verschiebungen der Atomlagen nicht unterschieden werden, da hier polykristallines Material untersucht wird. Der hier gefundene Wert von $-0,4$ eV liegt im Bereich der berichteten BE.

Um die Intensität zwischen dem metallischen und dem oxidischen Signal reproduzieren zu können, ist eine vierte Funktion mit einem Maximum bei 112,4 eV notwendig. Dieser Signalbeitrag ist immer dann in Be $1s$ -Spektren sichtbar, wenn zusätzlich zu BeO auch metallisches Be in der Probe vorhanden ist. Als Erklärung ist denkbar, dass an der Oberfläche befindliches BeO mit Wasserstoff aus dem Restgas im Vakuum zu BeOH reagiert, in etwa vergleichbar mit hydriertem SiO₂ an der Oberfläche von SiO₂-Festkörpern. Da aber in dieser Messung nur Oberflächenoxid vorhanden ist, müsste im Falle eines hydrierten Oberflächenoxids das Signal bei 114,5 eV gar nicht oder kaum vorhanden sein, während das Signal bei 112,4 eV einen deutlich höheren Beitrag haben müsste. Dies ist hier jedoch nicht der Fall. Damit kann diese Oberflächenhydrierung des BeO ausgeschlossen werden. In der Literatur [62, 63, 64] wird die Beobachtung von akustischen Oberflächenplasmonen in metallischem Beryllium berichtet. Dieser Effekt tritt in Metallen mit einer quasi-zweidimensionalen Struktur auf und wurde bislang für Be experimentell nur an Einkristallen in den Valenzbandspektren nachgewiesen. Die akustischen Oberflächenplasmonen scheiden hier als Erklärung für die Signalverschiebung aus, da die hier untersuchte Probe zum einen polykristallin ist und zum anderen die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer geordneten 2D-Struktur innerhalb der Probe unter den gegebenen Bedingungen unwahrscheinlich ist. Die

5 Experimente

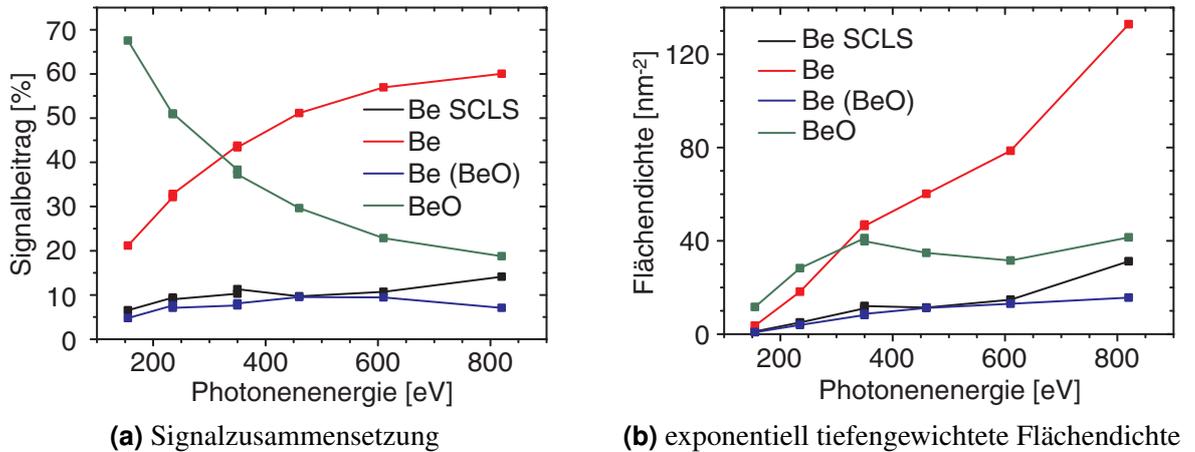


Abb. 5.3: Ergebnis der Auswertung Be-Referenzmessung: In Abb. (a) ist die prozentuale Zusammensetzung des Be $1s$ -Signals als Funktion der Photonenergie gezeigt. In Abb. (b) sind die exponentiell gewichteten Flächendichten der identifizierten Signale im Be $1s$ -Spektrum als Funktion der Photonenergie abgebildet.

Referenzprobe wurde im letzten Reinigungsschritt mit Ar^+ bestrahlt und weist damit eine zerstörte Oberfläche auf. Des Weiteren ist hier eine Verschiebung des metallische Signals zu niedrigeren BE zu erwarten, beobachtet wird im hier durchgeführten Experiment aber eine Verschiebung um $0,8\text{ eV}$ zu höheren BE. In Anbetracht der Lage des zusätzlichen Signals zwischen dem oxidischen und dem metallischen Signal kann davon ausgegangen werden, dass die formale Oxidationsstufe der ursächlichen Be-Atome zwischen der Oxidationsstufe des stöchiometrischen Oxids mit +II und des metallischen Be mit einer Oxidationsstufe von 0 liegt. Dies ist dann der Fall, wenn sich die Be-Atome an der Grenzfläche von metallischen und oxidischen Be befinden. Die direkte Nachbarschaft zu den bereits in BeO gebundenen O-Atomen führt zu einer verringerten Elektronendichte am metallischen Be-Atom an der Grenzfläche und somit zu einer Erhöhung der BE des entsprechenden Rumpfniveaus. Da das O-Atom aber bereits an ein anderes Be-Atom gebunden ist, führt dies nicht zu einer vollständigen Oxidation des Be-Atoms, sondern nur zu einer Teiloxidation und damit zu einer formalen Oxidationsstufe zwischen 0 und +II, wodurch die Lage des Signals zwischen dem oxidischen und dem metallischen Signal erklärt ist. Zudem erklärt dies auch, warum dieses Signal nur dann auftritt, wenn sowohl metallisches als auch oxidisches Be vorhanden ist. Dass diese Spezies in ähnlicher Tiefe lokalisiert sein muss, wie das BeO, spricht ebenfalls für diese Spezies als Ursache für das Signal bei $112,4\text{ eV}$. Dies wird aus den Verläufen der etF mit Variation der Photonenergie deutlich. Die etF beider Signale steigen bis zu einer Photonenergie von 350 eV an und bleiben für höhere Photonenergien im Rahmen der experimentellen Unsicherheit konstant.

Für die Kurvenanpassung der O $1s$ -Spektrums werden zwei Funktionen benötigt. In Abb. 5.4 ist als Beispiel die Kurvenanpassung des O $1s$ -Spektrums gezeigt, das mit einer Photonenergie von 870 eV aufgenommen wurde. Das Signal mit dem größeren Anteil wird bei einer BE von $532,1\text{--}532,2\text{ eV}$ identifiziert. Diese Bindungsenergie ist gegenüber den in der Literatur berichteten Werten von $531,6\text{--}531,9\text{ eV}$ [65, 66, 67] leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben. In der Literatur sind BeO-Festkörper un-

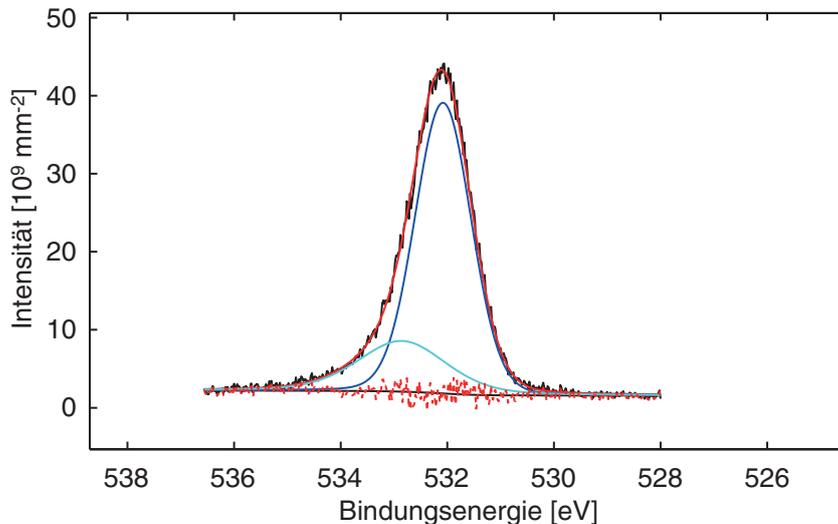


Abb. 5.4: Beispiel der Kurvenanpassung der O $1s$ -Rumpfniveauspektren der Be-Referenzmessung: Gezeigt ist das Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 870 eV aufgenommen wurde.

tersucht. In diesem Experiment handelt es sich jedoch um ein reines Oberflächenoxid, wodurch die Verschiebung erklärt werden kann. Um das Spektrum zu reproduzieren, ist eine zweite Funktion bei einer BE von 533,3–533,4 eV nötig. Das Flächenverhältnis ist innerhalb der Anpassungsunsicherheit konstant 1:10. Dass für die Anpassung der O $1s$ -Spektren zwei Signale nötig sind, widerspricht den Erwartungen, da hier nur die oxidische Spezies BeO vorhanden sein kann. Das Hauptsignal wird BeO zugeordnet. Ein Zusammenhang zwischen dem Signal bei 533,3–533,4 eV mit dem Be-Signal, das bei einer BE von 112,4 eV gefunden wird, ist nahe liegend, kann hier aber ausgeschlossen werden. Wären die beiden Signale korreliert, müsste das Verhältnis der eF beider Signale für alle Informationstiefen konstant sein. Dies ist hier jedoch nicht gegeben. Für das Nebensignal kann hier keine abschließende Erklärung gefunden werden. Als eine mögliche Ursache kann hier die Zerstörung der Oberfläche durch den Ionenbeschuss in Frage kommen. Möglicherweise sind in auf der zerstörten Be-Oberfläche Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Bindungsenergien vorhanden. O-Atome, die auf den verschiedenen Plätzen gebunden sind, könnten verschiedenen Bindungsenergien aufweisen. Da das Verhältnis der beiden Signale für alle Photonenenergien konstant ist, sind die Quelle beider Signale in der gleichen Tiefe lokalisiert. Da das BeO an der Oberfläche gebildet wird, kommen demnach beide Signale von dort.

Aus den Flächenverhältnissen des BeO-Signals zu den drei metallischen Be-Signalen in den einzelnen Be $1s$ -Spektren lässt sich mit Hilfe der Schichtmethode (s. Abschn. 2.7) die theoretische O-Bedeckung des Substrats berechnen. Die O-Bedeckung des Substrats ist 10,2(6)%. Das Ergebnis kann hier nur als Näherung gesehen werden, da das Schichtmodell nicht für Bedeckungen im Submonolagenbereich gedacht ist. Das Ergebnis entspricht den Erwartungen, da Be aufgrund seiner hohen Oxophilie instantan nach der Reinigung mit O-haltigen Spezies aus dem Restgas reagiert.

5 Experimente

5.1.2 Graphit

Experimentführung

Eine Probe aus pyrolitischem Graphit wird zyklisch durch Zerstäuben mit Ar^+ für 30 min mit einer Energie von 3 keV und Ausheilen bei 900 K für 30 min gereinigt. Mittels AES wird zwischen den einzelnen Zyklen die Reinheit der Probe überprüft. Die Reinigungszyklen werden solange wiederholt, bis keine O-Rückstände mittels AES mehr nachgewiesen werden können. Anschließend werden hochaufgelöste Rumpfniveauspektren der C 1s- und der O 1s-Region bei sechs verschiedenen Photonenenergien aufgenommen. Zusätzlich werden Übersichtsspektren bei 655 und 990 eV aufgenommen.

Auswertung

Sowohl in den Übersichtsspektren als auch in den O 1s-Spektren ist eine leichte Erhöhung des Signals im BE-Bereich von O sichtbar. Allerdings ist die Erhöhung des detektierten Signals so gering, dass sich das Signal vom Untergrund kaum abhebt. Dies spricht für die hohe Reinheit der Probe. Im Folgenden wird deshalb davon abgesehen, die O 1s-Spektren zu zeigen. Die C 1s-Spektren sind in Abb. 5.5 gezeigt.

Bereits in den Spektren ist deutlich die asymmetrische Signalform erkennbar. Für die Kurvenanpassung wird für die Spektren aller Photonenenergien eine asymmetrische Funktion mit einem Maximum bei 284,5 eV benötigt. Als Beispiel ist in Abb. 5.6 die Kurvenanpassung des C 1s-Spektrums gezeigt, das mit einer Photonenenergie von 790 eV aufgenommen wurde. Luthin [68] verwendet für die Anpassung der Spektren zwei symmetrische Anpassungsfunktion und unterscheidet hierbei zwischen graphitischem C bei einer BE von 284,2 eV und einer ungeordneten Kohlenstoffphase bei einer BE von 285,2 eV. In seinen Experimenten ist eine deutliche Unterscheidung dieser beiden Signale möglich. Dies ist hier nicht gegeben. Aus diesem Grund wird hier auf die Unterscheidung dieser beiden Phasen verzichtet und der ungeordneten Struktur des Graphits durch die hohe Halbwertsbreite der Anpassungsfunktion Rechnung getragen. Beide Anpassungsmöglichkeiten haben ihre Berechtigung. Die Anpassung mit zwei symmetrischen Funktionen legt ihren Fokus auf die Unterscheidung zwischen einer geordneten graphitischen und einer ungeordneten Struktur, während die Anpassung mit einer asymmetrischen Funktion den Fokus auf die Wechselwirkung des Photoionisationsprozesses mit dem Leitungsband des Graphits berücksichtigt. Hier wird letzteres verwendet, da hier kein Anhaltspunkt im Spektrum für ein Signal sichtbar ist, dass von ungeordnetem C stammt.

5.1.3 Wolfram mit Oberflächenoxid

Experimentführung

Eine W-Probe der Firma *MaTecK* mit 10 mm Durchmesser und einer Dicke von ca. 1 mm mit einer Reinheit von 99,95 % wird zyklisch durch Zerstäuben mit Ar^+ -Ionen mit einer Energie von 3 keV für

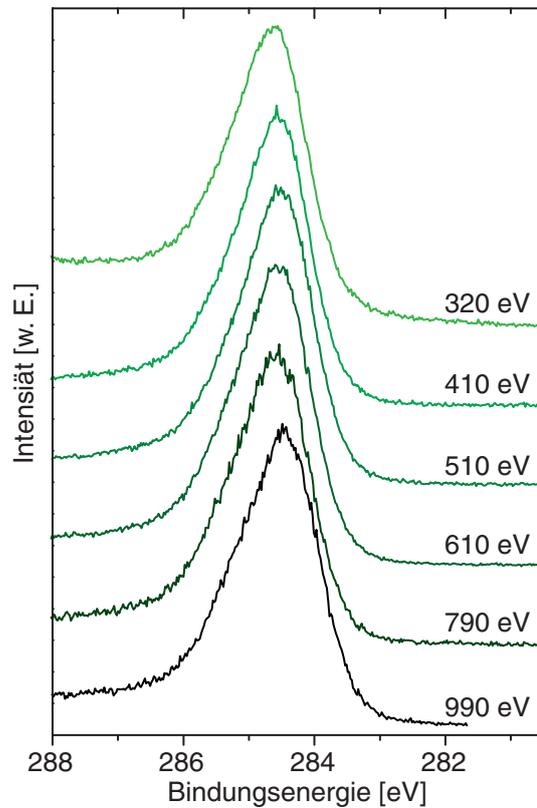


Abb. 5.5: C 1s-Spektren der Graphitreferenzmessung: Die Beschriftung der Proben gibt die Anregungsenergie des entsprechenden Spektrums an.

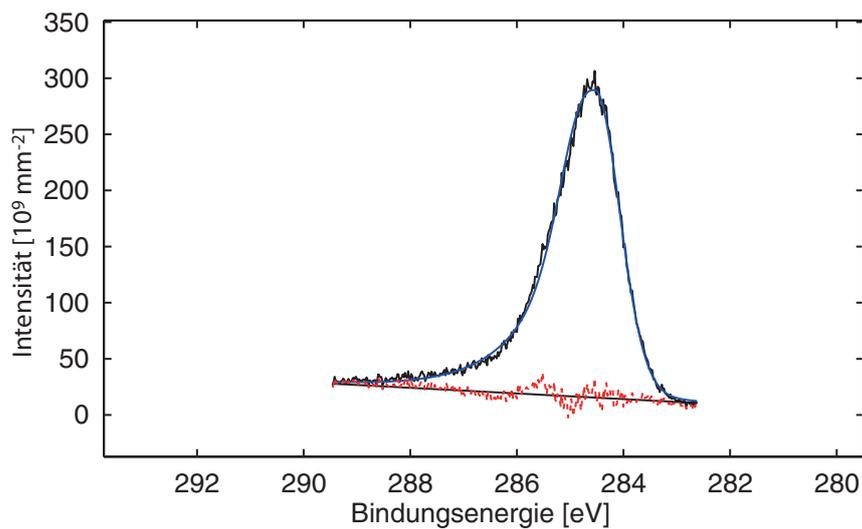


Abb. 5.6: Beispiel der Kurvenanpassung der Graphit-Referenzmessung: Gezeigt ist die Kurvenanpassung des C 1s-Spektrums, das mit einer Photonenenergie von 790 eV aufgenommen wurde.

5 Experimente

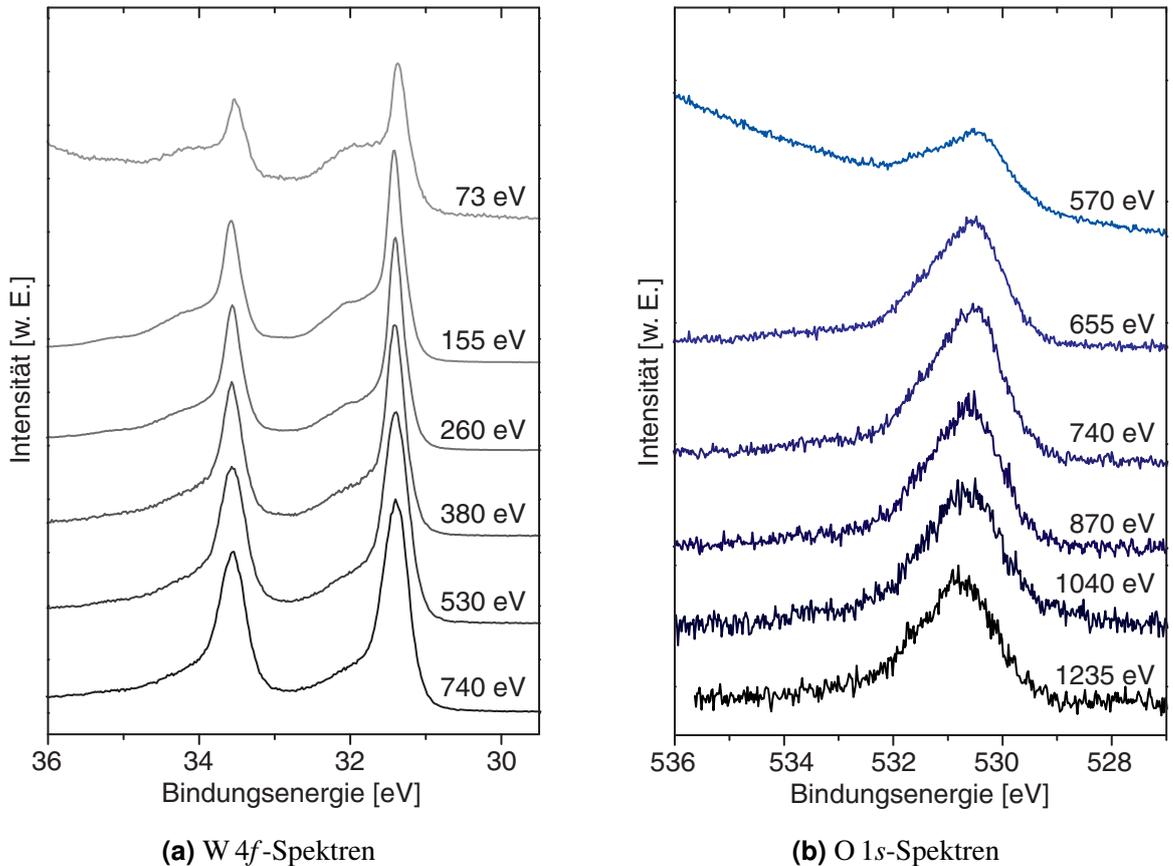


Abb. 5.7: Spektren der Referenzmessung der Wolframprobe mit Oberflächenoxid. Abb. (a) zeigt die Spektren der W 4f-Region. In Abb. (b) sind die Spektren der O 1s-Region gezeigt. Die Beschriftung der einzelnen Spektren ist die jeweilige Anregungsenergie.

30 min und Ausheilen bei 1370 K für 45 min gereinigt. Die Reinigungsprozedur wird solange durchgeführt, bis mittels AES keine C-Rückstände, aber noch eine geringe Menge O nachweisbar sind. Anschließend werden hochaufgelöste Spektren des W 4f- und des O 1s-Rumpfniveaus bei sechs verschiedenen Photonenenergien aufgenommen. Zusätzlich werden Übersichtsspektren bei 655 und 990 eV aufgenommen.

Auswertung

Für die Kurvenanpassung der W 4f-Spektren werden insgesamt je vier Funktionspaare benötigt. Exemplarisch ist in Abb. 5.8 die Kurvenanpassung des Spektrums gezeigt, das mit einer Photonenenergie von 155 eV aufgenommen wurde. Das Signal bei einer BE von 31,4 eV wird elementarem W zugeordnet. Das Signal, das bei einer BE von 31,2 eV identifiziert wird, kann der Oberflächenrumpfniveauschiebung zugeordnet werden. In der Literatur gibt es keine Daten für die SCLS des Signals für

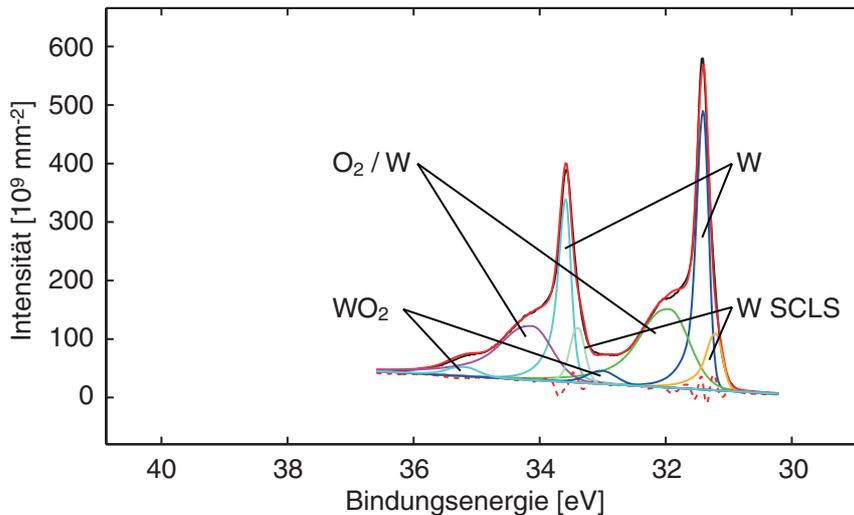


Abb. 5.8: Beispiel der Kurvenanpassung der W 4f-Rumpfniveauspektren der Referenzmessung von Wolfram mit Oberflächenoxid: Gezeigt ist das Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 155 eV aufgenommen wurde. Das mit O₂/W bezeichnete Signale, wird W zugeordnet auf dessen Oberfläche O₂ adsorbiert ist.

polykristallines W(0). Allerdings gibt es in der Literatur mehrere Untersuchungen der SCLS an unterschiedlichen Einkristallen [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]. Die Energieverschiebungen reichen hier von 0,10–0,45 eV zu niedrigeren BE für die unterschiedlichen Orientierungen und Atomlagen. In einer theoretischen Berechnung von Spanjaard et al. [77] wird für W(100) eine SCLS von 0,55 bzw. 0,42 eV (nach Oberflächenrekonstruktion) vorhergesagt. Polykristallines W besteht aus vielen Kristalliten mit unterschiedlichen Orientierungen. Daher kann hier davon ausgegangen werden, dass sich die Signale der einzelnen Orientierungen überlagern und eine mittlere Verschiebung zur Folge haben. Die Zuordnung des Signals bei einer BE von 31,2 eV ist damit zulässig, da die Verschiebung um –0,2 eV bzgl. des Signals von elementarem W im zu erwartenden Bereich liegt. Das Signal bei einer BE von 31,9 eV wird in Übereinstimmung mit der Literatur Wolfram mit adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche zugeordnet [78, 69]. Das Signal bei einer Bindungsenergie von 33,0 eV stammt von WO₂ [79, 80].

Für die Kurvenanpassung der O 1s-Spektren werden bis zu drei Funktionen benötigt. Als Beispiel ist in Abb. 5.9 die Kurvenanpassung des O 1s-Spektrums gezeigt, das mit einer Photonenenergie von 740 eV aufgenommen wurde. Das Signal mit dem größten Maximum findet sich in allen Informationstiefen bei einer BE von 530,5 eV. Die zweite Funktion wird benötigt, um den Kurvenverlauf auf der Seite höherer BE des großen Signals zu reproduzieren und hat ihr Maximum bei einer BE von 531,4 eV. Diese BE wird nach Untersuchung der etF-Verläufe (Abb. 5.10b & 5.10d) WO₂ zugeordnet (s. u.). Zusätzlich wird in den Spektren der Informationstiefen (IT) 2–6 eine dritte Funktion bei einer BE von 533,4 eV benötigt, um das kleine Signalmaximum links vom Hauptsignal anzupassen. Dass drei Funktionen benötigt werden, um die O 1s-Spektren anzupassen, widerspricht den Erwartungen, da in den W 4f-Spektren nur zwei oxidische Spezies identifiziert werden können und somit auch in den O 1s-Spektren nur zwei Funktionen benötigt werden sollten.

In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung der W 4f- und O 1s-Spektren zusammengefasst.

5 Experimente

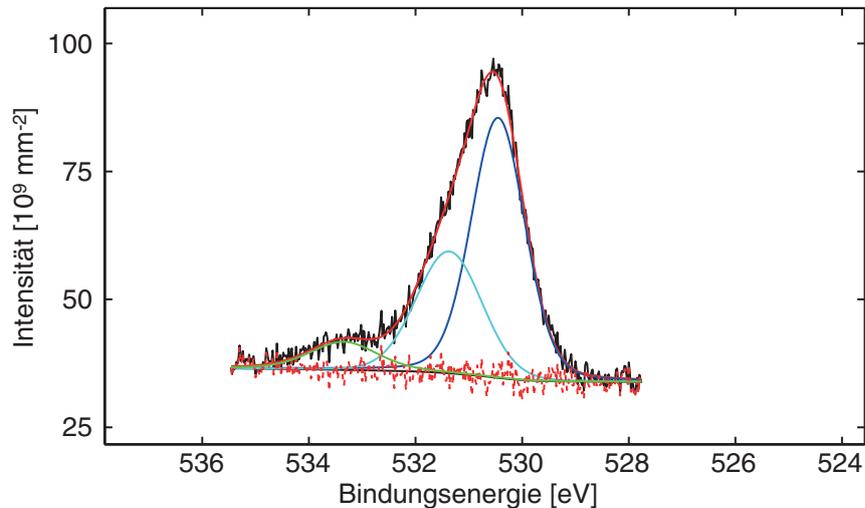
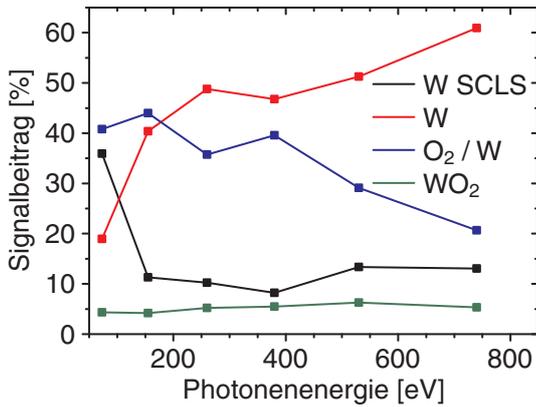
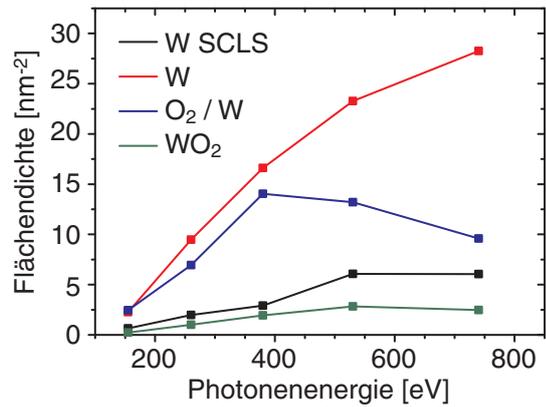


Abb. 5.9: Beispiel der Kurvenanpassung der O 1s-Rumpfniveauspektren der Referenzmessung von Wolfram mit Oberflächenoxid: Gezeigt ist das Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 740 eV aufgenommen wurde.

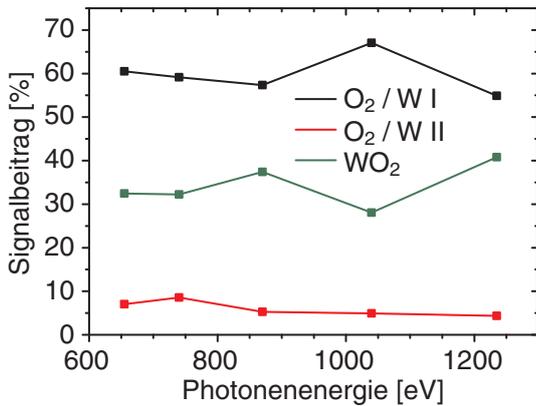
Abb. 5.10a zeigt die prozentuale W 4f-Signalzusammensetzung als Funktion der Photonenenergie. Das Signal des elementaren W hat bei einer Photonenenergie von 73 eV lediglich einen Anteil von 18,95 % und zeigt einen steilen Anstieg auf 40,37 % bei 155 eV und steigt anschließend annähernd linear bis 60,94 % bei 740 eV an. Im Gegensatz hierzu zeigt das Signal der SCLS des W seinen größten Anteil von 35,91 % bei der geringsten Photonenenergie und zeigt einen starken Abfall auf 11,29 % bei 155 eV. Für die höheren Photonenenergien bleibt dieser Anteil in erster Näherung konstant. Der Kurvenverlauf dieses Signals zeigt deutlich, dass die Signalquelle an der Oberfläche lokalisiert sein muss und bestätigt damit die Zuordnung als SCLS des W. Ähnliches gilt für den Signalanteil, der W mit adsorbiertem O zugeordnet wird. Auch dieses Signal hat bei niedrigen Photonenenergien den höchsten Beitrag. Der Beitrag dieses Signals sinkt ebenfalls mit steigender Photonenenergie bis er bei 740 eV sein Minimum von 20,67 % erreicht. Im Gegensatz zum W SCLS-Signal nimmt dieses Signal nicht plötzlich, sondern kontinuierlich ab. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass es sich bei diesem Signal nicht nur um an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff handelt, sondern sich auch im Volumen ein geringer Anteil Sauerstoff befindet, der in ähnlichen Bindungsverhältnissen vorliegt. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch das Zerstäuben mit Ar^+ die Oberfläche durch den Ionenstrahl vermischt wird und Sauerstoff in das Volumen eingebracht wird. Der so eingebrachte Sauerstoff liegt dann in einer nicht thermodynamischen Phase (hier: WO_2) vor, da die eingebrachte Sauerstoffmenge nicht ausreichend ist, um stöchiometrisches WO_2 zu bilden. Dies führt zu geringeren chemischen Verschiebungen des Signals. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, dass der maximale Signalbeitrag erst bei einer Photonenenergie von 155 eV beobachtet wird und wesentlich langsamer abfällt. Dies deutet auf eine Signalquelle hin, die unterhalb der Oberfläche lokalisiert ist und deren Konzentration mit steigender Tiefe abnimmt. Der Signalanteil von WO_2 schwankt in einem Bereich von 4,18 und 6,27 %. Diese Schwankung liegt in der Anpassungsgenauigkeit. Daher kann der Beitrag dieses Signals als konstant angesehen werden.



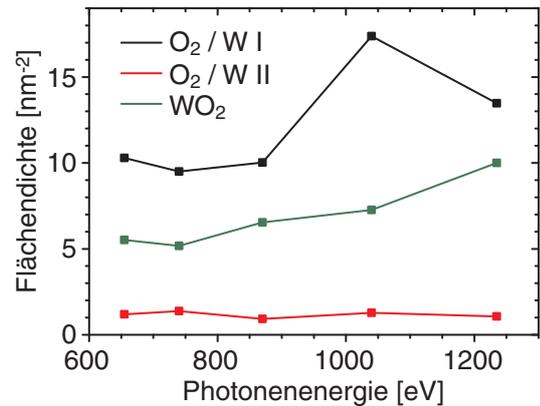
(a) W 4f-Signalzusammensetzung



(b) exponentiell tiefengewichtete Flächendichten des W 4f-Signals



(c) O 1s-Signalzusammensetzung



(d) exponentiell tiefengewichtete Flächendichten des O 1s-Signals

Abb. 5.10: Ergebnis der Auswertung Referenzmessung von W mit Oberflächenoxid: In Abb. (a) & (c) sind die prozentuale Zusammensetzung des Signals der W 4f- und O 1s-Spektren als Funktion der Photonenergie gezeigt. In Abb. (b) & (d) sind die exponentiell gewichteten Flächendichten der identifizierten Signale als Funktion der Photonenergie abgebildet.

5 Experimente

Abb. 5.10c zeigt die prozentuale Zusammensetzung des O 1s-Signals. Die Messung mit einer Photonenenergie von 570 eV ist hier nicht gezeigt. Bei dieser Photonenenergie liegt das Signal aufgrund der niedrigen kinetischen Energie auf dem Sekundärelektronensignal. Hier führt eine Kurvenanpassung mit einem Shirley-Untergrund zu Fehlern in den Integralen der einzelnen Anpassungskurven. Aus diesem Spektrum können damit nur die Signalpositionen bestimmt werden, jedoch keine quantitativen Aussagen getroffen werden. Aus den Kurvenverläufen kann an dieser Stelle keine Aussage über die Position der Signalquellen innerhalb der Probe getroffen werden, da die Signalzusammensetzung innerhalb der Anpassungsunsicherheit konstant ist. Da im 570 eV-Spektrum das Signal bei einer BE von 533,4 eV nicht sichtbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Ursprung dieses Signal nicht an der Oberfläche lokalisiert ist.

Die absoluten Verläufe der etF sind in Abb. 5.10b & 5.10d gezeigt. Hier ist das W 4f-Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 73 eV aufgenommen wurde, nicht enthalten. Für dieses Spektrum kann die zusätzliche Normierung (s. Abschn. 3.4) nicht durchgeführt werden, weil aufgrund der niedrigen Photonenenergie kein Au 4f-Referenzspektrum aufgenommen werden kann. Für das Signal von elementarem W steigt die etF wie erwartet mit steigender Photonenenergie an. Das WO₂-Signal zeigt einen leichten Anstieg mit der Photonenenergie. Dies lässt darauf schließen, dass WO₂ homogen in der gesamten Probe verteilt ist. Der Signalanteil des an der Oberfläche lokalisierten W zeigt ebenfalls einen geringen Anstieg. Dieser Anstieg ist physikalisch nicht zu erklären und kommt demnach durch die Unsicherheit in der Kurvenanpassung zustande. Durch die Unsicherheit wird ein geringer Anteil, der eigentlich O₂ / W zugeordnet werden müsste, der SCLS zugeordnet. Dies erklärt auch den Signalabfall des O₂ / W-Signals. Insgesamt entsprechen die Verläufe des W- und des WO₂-Signals den Erwartungen, während die Verläufe der anderen beide Signale mit Fehlern durch die Kurvenanpassung behaftet sind.

Durch Vergleich der etF aus den W 4f- und O 1s-Spektren kann das O 1s-Signal bei einer BE von 531,4 eV WO₂ zugeordnet werden, da hier das stöchiometrisch Verhältnis von W zu O ca. eins zu zwei ist. In der Literatur werden Bindungsenergien für dieses Signal von 530,4 eV [81, 82], 530,8 eV [83] und 531,0 eV [79] berichtet. Diese Bindungsenergien liegen 0,4–1,0 eV unter der hier zugeordneten Bindungsenergie. Allerdings handelt es sich bei den in der Literatur berichteten Experimenten um Untersuchungen an kommerziell erhältlichen WO₂. Hier kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Pulver handelt. Damit zeigen die Proben in der Literatur zwei grundlegende Unterschiede zu diesem Experiment. Erstens liegt kommerzielles WO₂ in einer wohldefinierten kristallinen Struktur vor und zweitens ist durch die Pulverform die Oberfläche deutlich größer. Daher sind die Unterschiede in den BE in diesen Größenordnungen durchaus möglich und die Zuordnung des O 1s-Signale bei einer BE von 531,4 eV zulässig. Als weitere Bestätigung dieser Zuordnung dienen die ähnlichen Kurvenverläufe der W 4f- und O 1s-etF, die dem WO₂ zugeordnet werden. Beide zeigen einen leichten Anstieg mit steigender Photonenenergie.

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

In diesem Experiment wird die Wechselwirkung von energetischen Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W untersucht.

5.2.1 Experimenteller Ablauf

Ausgangsmaterial für dieses Experiment ist eine Be-Scheibe der Firma *MaTecK* mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 0,5 mm. Die Reinheit beträgt 99,8 %. Die Scheibe ist einseitig poliert. Die mittlere Rauigkeit der Probe ist besser als $1 \mu\text{m}$.

Die Be-Probe wird zyklisch durch Zerstäuben mit Ar^+ mit einer Energie von 3 keV für 30 min und Ausheilen bei 600 K für 45 min gereinigt, bis keine Rückstände von C und O mittels AES nachgewiesen werden können.

Anschließend wird mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD, physical vapour deposition) eine Wolframschicht mit einer Dicke von ca. 4 nm aufgetragen.

Die Sauerstoffimplantationsenergien werden so gewählt, dass die Reichweite der Sauerstoffionen innerhalb der Tiefe liegt, die mittels energieaufgelöster XPS untersucht werden kann. Es wird angenommen, dass der Ionenstrahl aus den zwei Spezies O^+ und O_2^+ besteht. Im Rahmen dieser Arbeit kann die Zusammensetzung des Ionenstrahls nicht bestimmt werden. Deshalb wird für die Fluenzberechnung und für die Simulationen des Implantationsprofils ein Massenspektrum von durch Elektronenstoß ionisiertem O_2 aus der Literatur zugrunde gelegt [84]. Es wird eine Zusammensetzung von 82 % O_2^+ und 18 % O^+ angegeben.

Der O_2 -Druck in der Ionisationskammer der Ionenquelle ist ca. $5 \cdot 10^{-6}$ hPa. Der Druck in der Präparationskammer während der Implantation ist $2 \cdot 10^{-7}$ hPa. Die Simulation zeigt, dass Beschleunigungsspannungen bis zu 1 kV für Fluenzen um die $1 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ den experimentellen Erfordernissen gerecht werden (s. Abb. 5.11).

Nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV liefert das Substrat Be_2W in den XP-Spektren der Be $1s$ -Region auch für die großen IT nur ein sehr schwaches Signal (s. Abb. 5.14a). Deshalb wird für die folgenden zwei Implantationsschritte Beschleunigungsspannungen von 500 V verwendet.

Zwischen den einzelnen Implantationsschritten wird die Probe für 30 min bei 600 K getempert. Diese Temperatur wurde gewählt, da in vorangegangenen Experimenten mit Be auf WO_3 bei dieser Temperatur die Bildung von BeWO_4 beobachtet wurde [46]. Zusammengefasst ist die Abfolge der experimentellen Schritte:

- Reinigung des Be-Substrats
- Aufdampfen von W auf Be
- Legierungsbildung bei 900 K für 60 min
- O-Implantation mit 1000 V
- Tempern bei 600 K für 30 min
- Erste O-Implantation mit 500 V
- Tempern bei 600 K für 30 min
- Zweite O-Implantation mit 500 V

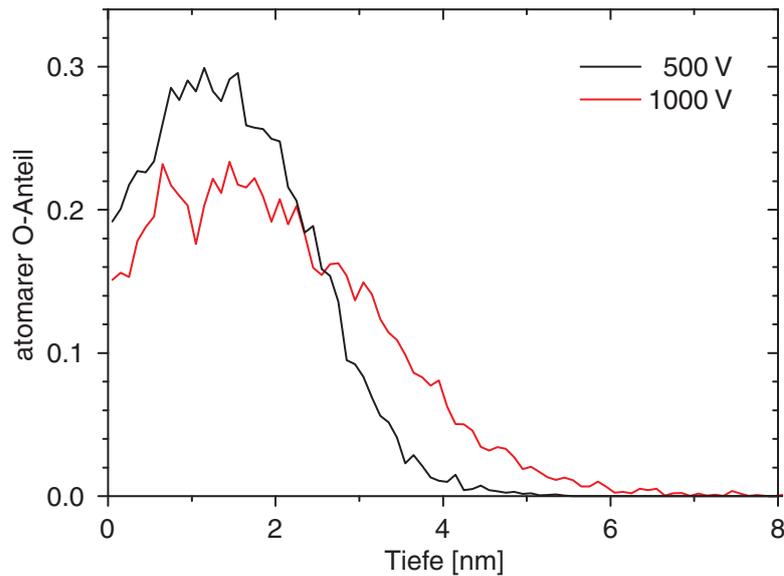


Abb. 5.11: Simulierte Tiefenverteilung des implantierten Sauerstoffs in Be_2W berechnet mit SD-Trim.SP [85, 86] für Beschleunigungsspannungen von 500 und 1000 V und einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Es wird angenommen, dass der Strahl zu 82 % aus O_2^+ und zu 18 % aus O^+ [84].

Nach jedem experimentellem Schritt werden hochaufgelöste XP-Spektren der Rumpfniveaus der beteiligten Elemente für bis zu sechs verschiedene Informationstiefen aufgenommen. Die kinetischen Energien der Photoelektronen, die entsprechenden Anregungsenergien und die mittleren freien Weglängen nach Seah & Dench [31] sind in Tab. 5.1 zusammengestellt. Zusätzlich werden nach jedem Schritt Übersichtsspektren mit Photonenenergien von 655 und 990 eV aufgenommen, um die vorhandenen Elemente in der Probe zu identifizieren.

5.2.2 Qualitative (chemische) Auswertung der Spektren für die einzelnen Experimentschritte

Erster Schritt in der Auswertung ist die Zuordnung der einzelnen Signalbeiträge, die nach den einzelnen Experimentschritten beobachtet werden. Dies ist insbesondere in diesem Experiment von Bedeutung, da sich die Zuordnung der Signale in allen drei Bindungsenergieregionen als schwierig erweist und verschiedene Zuordnungen der Signale möglich sind.

Wolframbeschichtung

Im ersten Schritt nach der Reinigung des Be-Substrats wird mittels PVD eine W-Schicht auf die Probe abgeschieden. Zur Kontrolle des Abscheidvorgangs werden Spektren des W 4f-Rumpfniveaus mit den drei Photonenenergien 75, 380 und 740 eV entsprechend den IT 1, 4 und 6 aufgenommen (s. Tab. 5.1).

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W

Tab. 5.1: Informationstiefen (IT), die IMFP nach Seah & Dench [31], die genäherte kinetische Energien der Photoelektronen E_{kin} und die daraus resultierenden Anregungsenergien $h\nu$ für die Rumpfniveauspektren

IT	IMFP [nm]	$h\nu$ [eV]			E_{kin} [eV]
		W 4f	Be 1s	O 1s	
1	0,4	73 bzw. 75	155	570	45
2	0,6	155	235	655	125
3	0,8	260	350	740	225
4	1,0	380	460	870	325
5	1,2	530	610	1040	475
6	1,4	740	820	1235	685

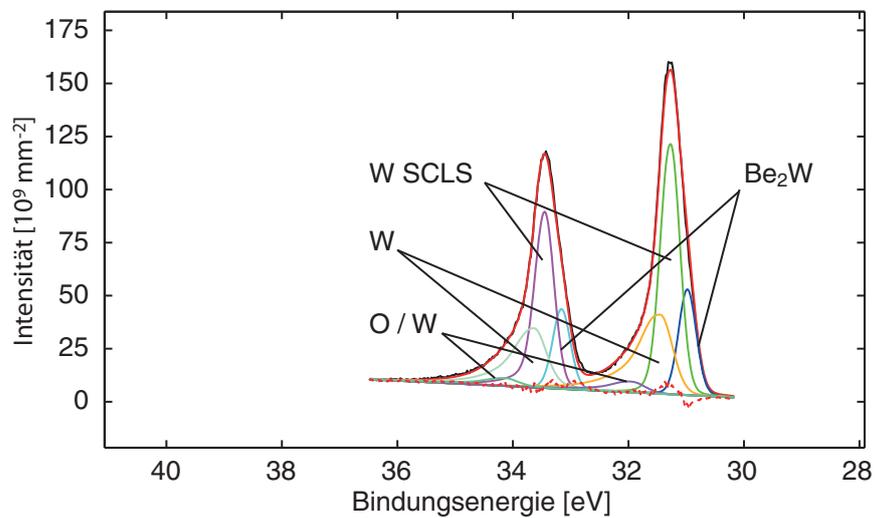


Abb. 5.12: Beispiel der Kurvenanpassung der W 4f-Rumpfniveauspektren der der mit W beschichteten Be-Probe: Gezeigt ist das Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 740 eV (IT 6) aufgenommen wurde.

5 Experimente

In allen Spektren können vier Signalbeiträge identifiziert werden. Exemplarisch ist die Kurvenanpassung des Spektrums, dass mit einer Energie von 740 eV angeregt wurde, in Abb. 5.12 gezeigt. Der Signalbeitrag mit einer Bindungsenergie (BE) von 30,9 eV wird Be_2W zugeordnet. Dieses Signal deutet darauf hin, dass bereits bei RT Be in W diffundiert und zu einer chemischen Verschiebung des Signals zur BE der Legierung Be_2W führt [55, 14, 19]. Die Signale bei 31,2 und 31,4 eV stammen beide von W(0). Die Verschiebung des ersten Signals zu 0,2 eV niedrigeren Bindungsenergien als W(0) wird der Oberflächenrumpfniveaushiftung zugeschrieben. Eine Zuordnung des SCLS zu Be_2W kann hier ausgeschlossen werden, da dies eine Verschiebung zu höheren BE bedeuten würde. Dies wird für W 4f-Signale in der Literatur nicht beobachtet. Bei einer BE von 31,9 eV kann eine oxidische Spezies von Wolfram identifiziert werden. Die gefundene Bindungsenergie liegt deutlich unter der BE von WO_2 mit 32,9 eV. Für die niedrigere Bindungsenergie gibt es drei mögliche Erklärungen. Erstens ist es möglich, dass O auf der abgeschiedenen W-Schicht adsorbiert, wie auch in der Referenzmessung der Wolframs mit Oberflächenoxid (s. Abschn. 5.1.3). In diesem Fall sind weniger O-Atome pro W-Atom vorhanden. Dies führt dazu, dass weniger Elektronendichte vom W-Rumpf abgezogen wird und somit die Bindungsenergie des W-Signals niedriger ist als im stöchiometrischen WO_2 . Die zweite Möglichkeit ist, dass das Be-Substrat während des Abscheidenvorgangs leicht oxidiert ist. Somit ist das Wolfram an der Grenzfläche in direktem Kontakt zu BeO und zeigt somit eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergie im Vergleich zu W(0). Eine dritte Möglichkeit ist die Bildung der Berylliumwolframbronze Be_xWO_3 an der Grenzfläche W und dem Oberflächenoxid des Be-Substrats. In Anbetracht der BE ist eine Zuordnung des Signals zu Be_xWO_3 gerechtfertigt, da in vorangegangenen Experimenten hier eine BE von 31,7 eV für Be_xWO_3 beobachtet wurde [46]. Die Verschiebung um 0,2 eV kann mit einer unterschiedlichen Menge Be innerhalb der Verbindung erklärt werden. Da hier aus experimentellen Gründen keine Be 1s- und O 1s-Rumpfniveauspektren aufgezeichnet wurden, kann die Bildung einer ternären Phase an dieser Stelle weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Zusammenfassend war die Beschichtung des Be-Substrats mit W erfolgreich.

Legierungsbildung

In diesem Schritt wird die Probe 60 min bei 900 K geheizt, um die Legierung Be_2W zu bilden. Für diesen Schritt wurden Be 1s-, O 1s- und W 4f-Rumpfniveauspektren bei den IT 1, 4 und 6 aufgenommen (s. Tab. 5.1).

Die W 4f-Spektren zeigen bei allen Tiefen nur einen Signalbeitrag von Be_2W bei einer BE von 30,9 eV.

In den Be 1s-Spektren sind zwei Signalmaxima zu erkennen. Die Entfaltung der Spektren (s. Abb. 5.13) liefert insgesamt vier Signalbeiträge. Das Signal bei niedrigerer BE wird in zwei Signalbeiträge von Be_2W bei 111,1 eV und Be bei 111,6 eV entfaltet. Das Signalmaximum bei 114,2 eV wird BeO zugeordnet.

Um die Signalintensität zwischen den beiden Maxima zu reproduzieren, wird ein vierten Signalbeitrag mit einer BE von 112,4 eV benötigt, wie er bereits in der Be-Referenzmessung bestimmt wurde (s. Abschn. 5.1.1).

In den O 1s-Rumpfniveauspektren ist ein Signalbeitrag mit einem Maximum bei 531,9 eV sichtbar. Da in diesem Experimentschritt die einzige oxidische Spezies, die in den anderen Regionen beobachtet wird, BeO ist, wird dieser Signalbeitrag BeO zugeordnet.

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W

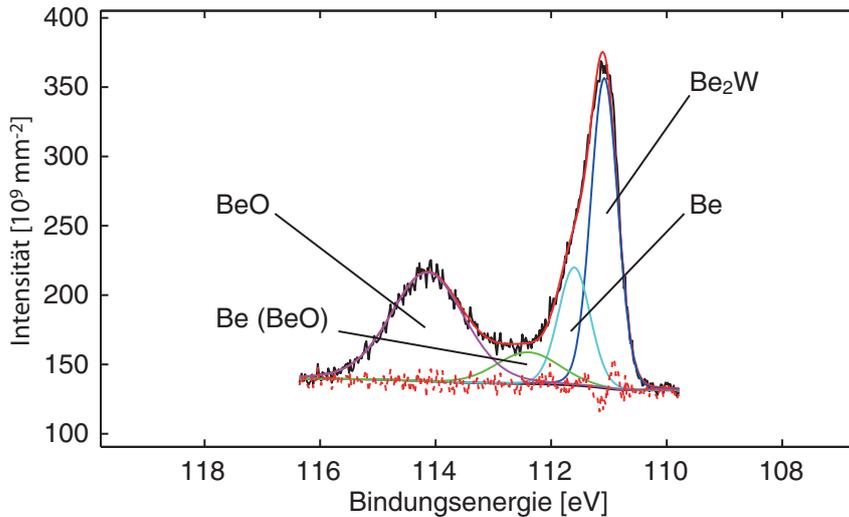


Abb. 5.13: Beispiel der Kurvenanpassung der Be $1s$ -Rumpfniveauspektren der Be_2W -Probe: Gezeigt ist das Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 460 eV (IT 4) aufgenommen wurde.

O-Implantation mit 1000 V Beschleunigungsspannung

Dies ist der erste O-Implantationsschritt. O-Ionen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Die aufgenommenen Rumpfniveauspektren sind in Abb. 5.14 gezeigt.

In den Be $1s$ -Rumpfniveauspektren ist noch ein geringer Anteil der Legierung Be_2W bei einer BE von 111,1 eV sichtbar. Während der Signalbeitrag der Legierung im Spektrum der IT 1 lediglich 0,22 % ausmacht und damit fast im Rauschen verschwindet, nimmt sein Beitrag zum Gesamtsignal mit steigender IT zu, bis er bei der IT 6 einen Beitrag von 10,1 % zum Be $1s$ -Signal liefert.

Der oxidische Teil des Be $1s$ -Signals lässt sich für die IT 1 und 2 mit einer BE von 114,6 bzw. 114,9 eV dem Oxid zuordnen. In den Spektren der tieferen IT lässt sich eine Verschiebung des Signals zu niedrigeren BE beobachten. Ausgehend von der oxidischen BE von 114,2 eV, die im vorangegangenen Schritt beobachtet wurde, kann der oxidische Teil des Signals nur mit Hilfe einer zusätzlichen Funktion bei einer BE von 113,7 eV angepasst werden. Dieses zweite oxidische Signal ist in den Spektren der IT 1 & 2 nicht sichtbar. Aufgrund des hohen Intensitätsbeitrages dieses zweiten Signals von mind. 35,76 % in den IT 3–6 sollte das Signal auch bei den niedrigeren IT zumindestens schwach sichtbar sein. Dieses Verhalten deutet zunächst auf ein experimentelles Problem bzgl. der Energieachse hin. Eine Verschiebung der Bindungsenergieachse während des Experimentverlaufs kann aber ausgeschlossen werden, da sich die BE der Legierung unverändert bei 111,1 eV wiederfindet. Eine Veränderung der Probe zwischen der Aufnahme der Spektren kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Spektren direkt nacheinander aufgenommen wurden und hier keine experimentbedingten längeren Pausen aufgetreten sind. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass in dieser kurzen Zeit eine Festkörperreaktion bei RT stattgefunden hat. Das Signal mit einer BE von 113,7 eV kann auch in späteren Experimentschritten gefunden werden. D. h., die gefundene BE ist kein Artefakt, allerdings kann keine Erklärung für das plötzliche

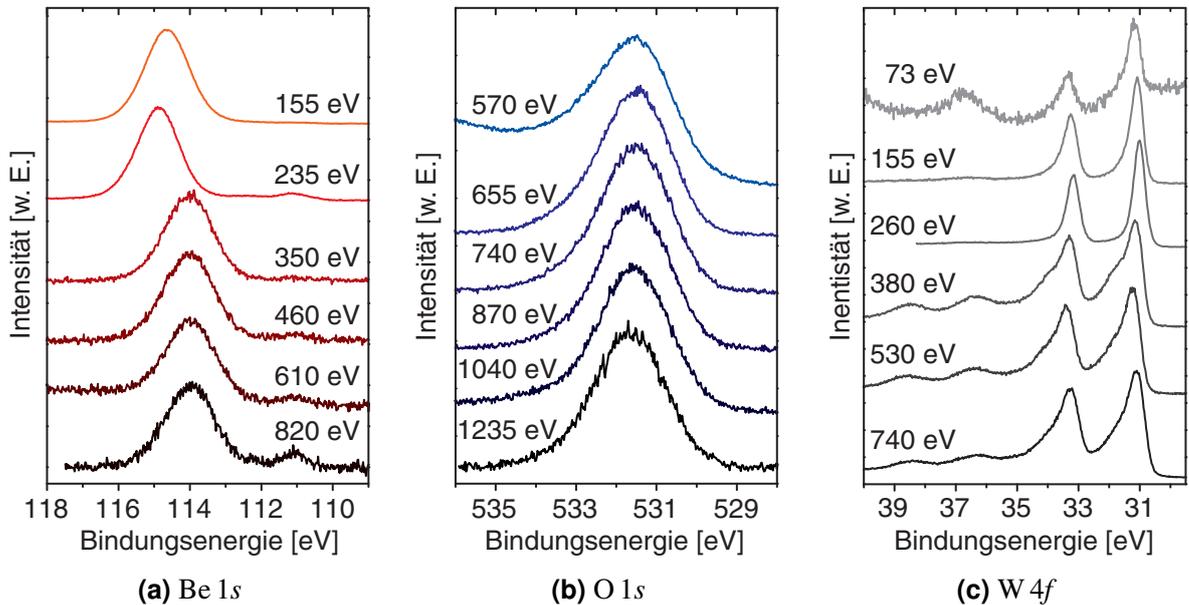


Abb. 5.14: Rumpfniveauspektren nach der O-Implantation in Be_2W mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die Beschriftung der Spektren ist die Anregungsenergie des jeweiligen Spektrums.

Auftauchen des Signals ab einer Photonenenergie von 350 eV gefunden werden. Auch hier ist für die Anpassung der Spektren eine Funktion mit einer BE von 112,4 eV erforderlich (s. o.).

In allen sechs IT der $\text{W } 4f$ -Rumpfniveauspektren wird die Legierung Be_2W identifiziert. In den IT 1–3 ist dies die einzige Verbindung. In den tieferen IT werden zudem noch oxidische Wolframverbindungen und metallisches Wolfram gefunden. Das $\text{W}(0)$ -Signal befindet sich bei einer BE von 31,4 eV. Eine Oberflächenrumpfniveaushiftung ist nicht zu beobachten. Im oberen BE-Bereich kann $\text{W}(+VI)$ mit einer BE von 36,3 eV (IT 4 & 5) bzw. 36,2 eV (IT 6) identifiziert werden. In vorangegangenen Experimenten wurde für das Berylliumwolframat BeWO_4 eine BE von 36,5 eV gefunden [46]. Für die Zuordnung des Signals zum Wolframat spricht die im $\text{Be } 1s$ -Signal gefundenen BE des oxidischen Be von nur 114,2 eV. Dieser Wert entspricht der BE des $\text{Be } 1s$ -Rumpfniveaus in BeWO_4 . Allerdings stimmen die hier gefundenen Mengenverhältnisse nicht mit der Stöchiometrie überein und schließen somit eine Zuordnung des Signals zu BeWO_4 aus. Somit kann das Signal nur WO_3 zugeordnet werden. Die gefundene BE von 36,3 eV ist zwar im Vergleich zur BE in einer reinen WO_3 -Probe mit 35,8 eV um 0,5 eV zu höheren BE verschoben, deckt sich aber mit den BE, die in der Literatur angegeben werden (35,0–36,8 eV).

In den IT 4–6 kann ein vierter Signalbeitrag mit einer BE von 32,0 eV (IT 4 & 5) bzw. 31,9 eV (IT 6) in den $\text{W } 4f$ -Spektren ausgemacht werden. In der Literatur findet sich bei dieser BE W, auf dessen Oberfläche Sauerstoff adsorbiert ist. Diese Zuordnung ist hier sehr unwahrscheinlich, da kein SCLS-Signal gefunden wird und somit kein $\text{W}(0)$ an der Oberfläche lokalisiert ist. Dies würde bedeuten, dass wenn man adsorbierten Sauerstoff als Ursache für die chemische Verschiebung in Betracht ziehen würde, sämtliches W an der Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt sein müsste. Dem widerspricht auch, dass die-

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W

ses Signal nur bei den höheren IT zu beobachten ist. Damit ist die Quelle dieses Signals definitiv nicht an der Oberfläche lokalisiert. Diese Zuordnung kann also ausgeschlossen werden. Durch die Verschiebung zu höheren BE ist eine Beteiligung von O an der Signalverschiebung jedoch wahrscheinlich. Als Möglichkeit kann hier noch eine Grenzflächenverschiebung in Betracht gezogen werden. Eine Grenzflächenverschiebung treten im Festkörper an definierten Grenzflächen zwischen zwei unterschiedlichen Phasen auf. Allerdings befindet sich die Probe durch die O-Implantation in einem ungeordneten Zustand, weshalb es an dieser Stelle unangebracht ist, von einer geordneten Grenzschicht im eigentlichen Sinne zu sprechen. Bleibt als letzte Möglichkeit nur die Zuordnung zu WO_2 . Für WO_2 werden in der Literatur BE bis zu einer Untergrenze von 32,7 eV [87, 81, 82] angegeben. Das gefundene Signal liegt 0,7 eV darunter. Mögliche Erklärung hierfür könnte ein Sauerstoffmangel sein, wodurch eine geringere Verschiebung bzgl. des $\text{W}(0)$ entsteht. Eine andere mögliche Erklärung könnte hier sein, dass nach der Implantation keine thermodynamisch geordnete Phase entsteht und somit keine WO_2 -Struktur ausgebildet werden kann. Ein Indiz für diese beiden Thesen liefert die Arbeit von Sarma und Rao, die für WO_2 , das durch Ar^+ -Zerstäubung gereinigt wurde, eine BE von 31,4 eV angeben [83]. Deshalb wird das Signal WO_2 zugeordnet.

In den O 1s-Spektren können insgesamt drei Beiträge identifiziert werden. In den IT 4–6 wird das Signal bei einer BE von 530,6 eV dem Wolframtrioxid zugeordnet. Dieses Signal ist in den IT 1–3 nicht zu finden. Das Signal bei 532,0 eV wird dem Berylliumoxid zugeordnet. Ein dritter Signalbeitrag bei einer BE von 531,3 eV (IT 1–3) bzw. einer BE von 531,4 eV kann identifiziert werden. Für diesen Signalbeitrag kann keine eindeutige Zuordnung gefunden werden. Eine Zuordnung zum WO_2 bzw. zum BeO mit einer BE von 113,7 eV scheidet aus, da diese Signale nur in den IT 4–6 zu sehen sind, das fragliche Sauerstoffsignal jedoch in allen IT zu finden ist. Wie in Abb. 5.14b deutlich zu sehen ist, ist die Signalform des O 1s-Signal nahezu gaussförmig, ohne besondere Merkmale, wie z. B. Schultern oder lokale Minima, die eine sichere Zuordnung einzelner Signale ermöglichen würden. Insgesamt ist das O 1s-Signal für eine aussagekräftige chemische Analyse hier schlecht geeignet.

Ausheilen der Probe bei 600 K

Nach der O-Implantation wird die Probe bei einer Temperatur von 600 K für 30 min ausgeheilt. Die aufgezeichneten Rumpfniveauspektren sind in Abb. 5.15 gezeigt.

In den Be 1s-Spektren können drei Signalbeiträge identifiziert werden. Bei einer BE von 111,0 eV wird Be_2W identifiziert. Das Signal des BeO befindet sich bei 114,7 (IT 1) bzw. 114,8 eV (IT 2–6). Diese BE entspricht der BE eines ausgeheilten BeO-Festkörpers. Zwischen dem metallischen und dem oxidischen Be 1s-Signal wird auch hier eine dritte Anpassungsfunktion bei einer BE von 112,4 eV benötigt.

Im W 4f-Signal können zwei Signalbeiträge ausgemacht werden. Das Signal von Be_2W befindet sich bei einer BE von 31,0 bis 31,1 eV. WO_2 kann hier bei einer BE von 31,9 eV (IT 1) bzw. 32,0 eV (IT 2–6) identifiziert werden.

Das Signal der O 1s-Region kann in zwei Beiträge entfaltet werden. Der Signalbeitrag bei einer BE von 532,5–532,6 eV wird dem BeO zugeordnet. Bei einer BE von 531,4–531,5 eV kann ein zweiter Signalbeitrag identifiziert werden, der WO_2 zugeordnet werden kann.

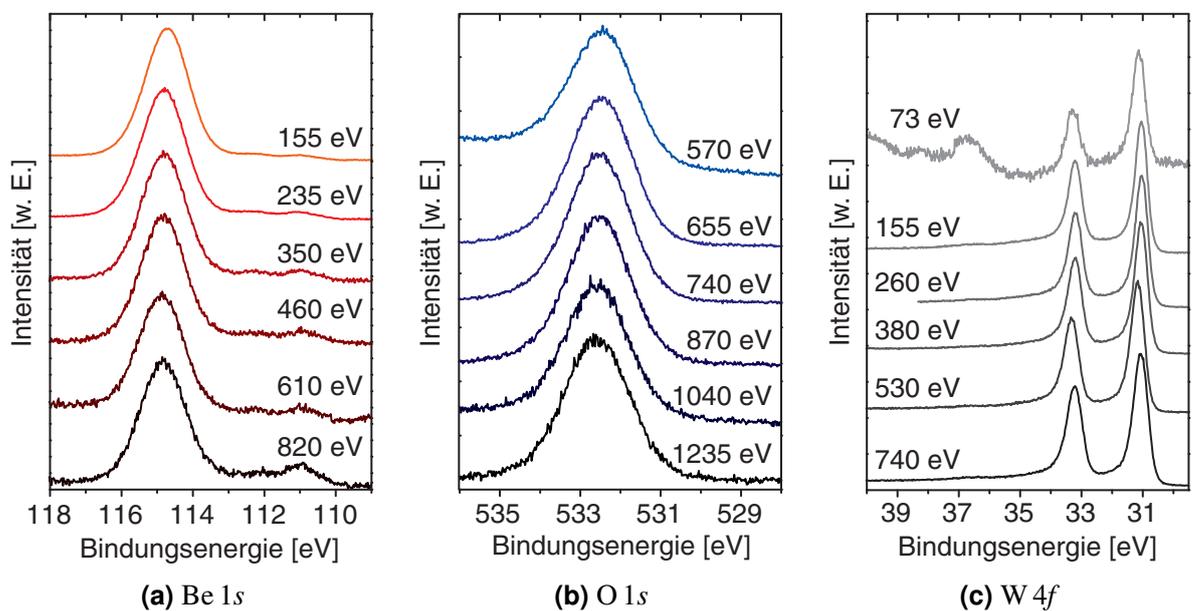


Abb. 5.15: Rumpfniveauspektren nach dem Ausheilen der Be_2W -Probe, die mit einer O-Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V bestrahlt wurde. Die Beschriftung der Spektren ist die jeweilige Photonenenergie, mit der die Probe bestrahlt wurde.

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W

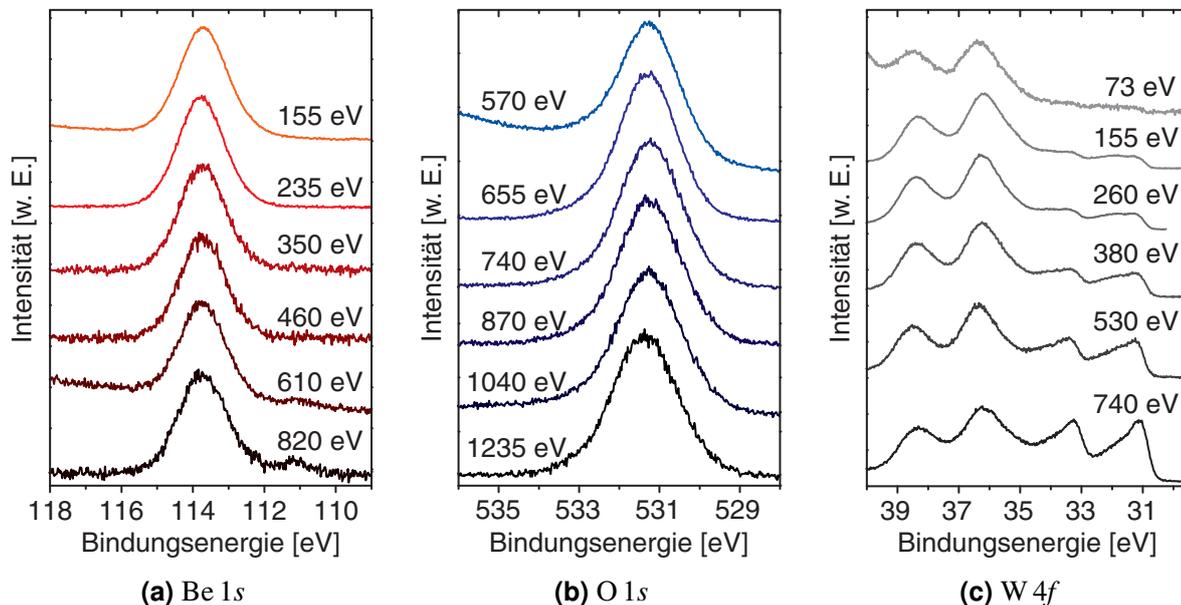


Abb. 5.16: Rumpfniveauspektren der Be_2W -Probe nach der 1. O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die Probe ist insgesamt mit $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden. Die Beschriftung der Spektren ist die jeweilige Anregungsenergie.

1. O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V

In diesem Schritt wird die Probe mit O-Ionen mit einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt, die eine Beschleunigungsspannung von 500 V durchlaufen haben. Zusammen mit den vorherigen Implantationsschritten ist die Probe mit einer O-Gesamtfuoz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden. Die aufgenommenen Spektren der drei Rumpfniveaus sind in Abb. 5.16 gezeigt.

Im BE-Bereich des Be 1s-Rumpfniveaus ist in der IT 1 ein Beitrag bei einer BE von 113,7 eV sichtbar. Dieser Beitrag wird BeO zugeordnet und entspricht der gleichen BE, wie sie nach der O-Implantation mit 1000 V gefunden wurde. In der IT 2 wird neben dem Signal bei 113,7 eV durch die Kurvenanpassung noch ein sehr kleines Signal bei einer BE von 112,4 eV mit einem Signalbeitrag von 2,1 % gefunden. In diesem Spektrum ist kein metallisches Be zu identifizieren. Daher ist das Signal bei 112,4 eV eher ungewöhnlich. In den IT 3–6 kann neben den bereits erwähnten Signalen zusätzlich noch ein Signal von Be_2W bei einer BE von 111,0 eV identifiziert werden.

Als Beispiel für die Kurvenanpassung der W 4f-Spektren ist die Kurvenanpassung des W 4f-Spektrums, das mit einer Photonenenergie von 530 eV aufgenommen wurde, in Abb. 5.17 gezeigt. In den Spektren der W 4f-Region liefert die Entfaltung der Spektren zwei metallische Signale. Zum einen wird hier die Legierung Be_2W mit einer BE von 31,0 eV identifiziert, zum anderen ist $\text{W}(0)$ bei einer BE von 31,4 eV sichtbar. Eine Oberflächenrumpfniveaushiftung ist nicht zu beobachten. Im oberen BE-Bereich der W 4f-Region liefert die Kurvenanpassung zwei Signalbeiträge, die von $\text{W}(+\text{VI})$ stammen. Zum einen wird hier wieder das auch zuvor schon beobachtete WO_3 bei BE von 36,2–36,3 eV

5 Experimente

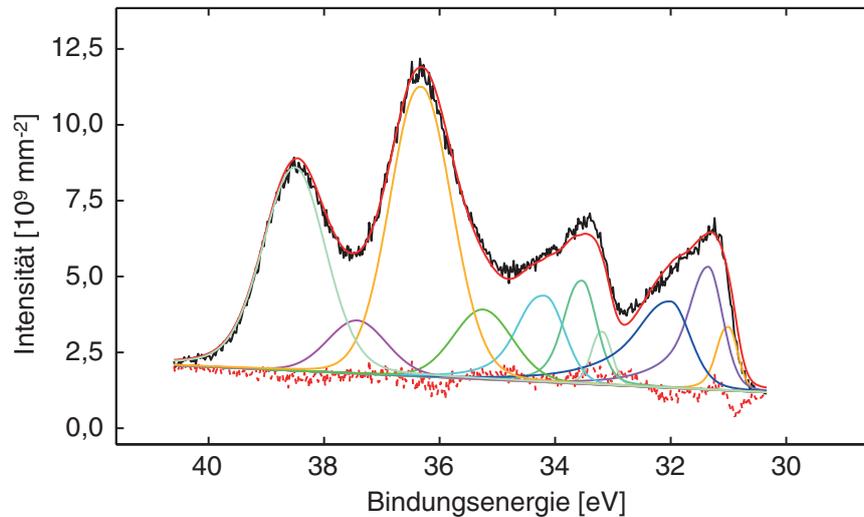


Abb. 5.17: Beispiel der Kurvenanpassung der W 4f-Rumpfniveauspektren der Be_2W -Probe nach der 1. O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die Probe ist insgesamt mit $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden: Gezeigt ist das Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 530 eV aufgenommen wurde.

beobachtet. Neben dieser oxidischen Spezies wird ein zweites Signal mit einem Maximum in einem Bereich von 35,0–35,8 eV gefunden. Dieses Signal wird dem substöchiometrischen Wolframoxid WO_{3-x} zugeordnet. Zum einen wird hiermit die im Vergleich zum WO_3 niedrigere BE erklärt. Zum anderen erklärt die variable Stöchiometrie des WO_{3-x} die Schwankung der BE. Bei einer BE von 32,0 eV wird WO_2 identifiziert.

Ausheilen der Probe bei 600 K

Nach der Implantation wird die Probe erneut bei 600 K für 30 min ausgeheilt. Aus experimentellen Gründen werden hier nur Spektren der IT 3 aufgenommen.

Im Be 1s-Signal ist ein Signalbeitrag von 4,5 % bei einer BE von 111,0 eV der Legierung zu beobachten. Bei einer BE von 114,9 eV ist BeO mit einem Signalbeitrag von 84,7 % beobachtet. Zwischen den beiden Signalen ist auch hier ein drittes Signal bei einer BE von 112,4 eV mit einem Signalbeitrag von 10,8 % nötig, um das Spektrum zu reproduzieren.

Das W 4f-Signal setzt sich aus drei Signalbeiträgen zusammen. Der Hauptbeitrag stammt hier von Be_2W bei einer BE von 31,0 eV mit 53,8 %. Den zweitgrößten Signalbeitrag stellt elementares W bei einer BE von 31,4 eV mit einem Beitrag von 37,6 %. Der kleinste Beitrag stammt hier von WO_2 mit einer BE von 31,9 eV und einem Beitrag von 8,6 %.

Im O 1s-Signal ist nur ein Signal mit einer BE von 532,7 eV sichtbar. Dieser Beitrag wird BeO zugeordnet. Der Beitrag von O in WO_2 ist mit einer theoretischen etF von $0,86 \text{ nm}^{-2}$ so gering, dass er im Vergleich zum Hauptsignal mit einer etF von $47,22 \text{ nm}^{-2}$ im Rauschen nicht zu identifizieren ist.

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W

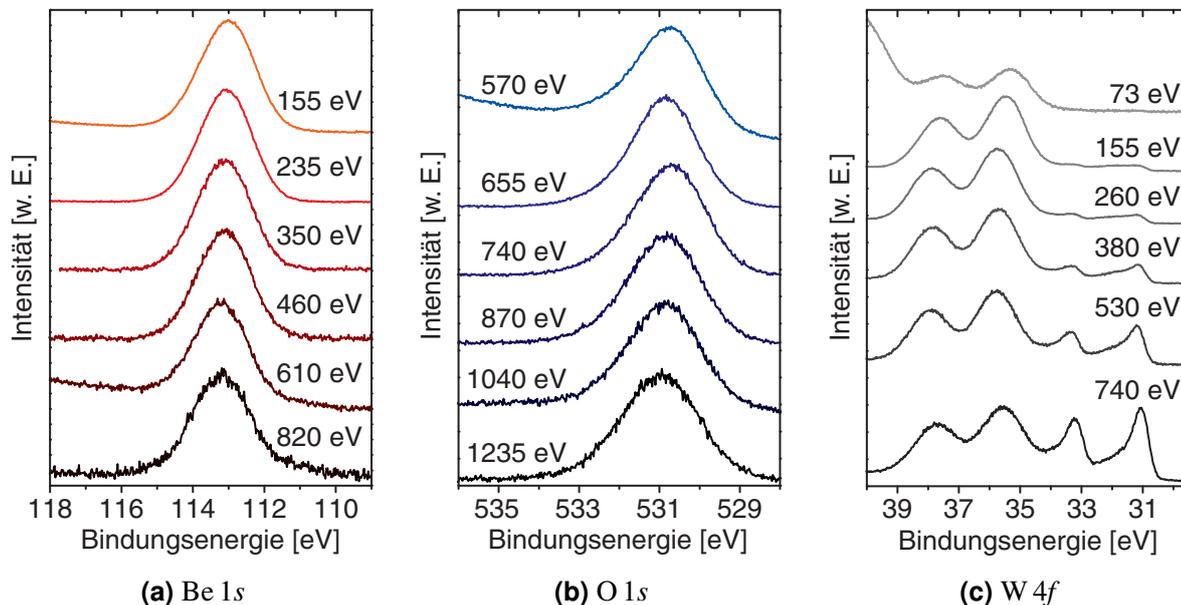


Abb. 5.18: Rumpfniveauspektren der Be_2W -Probe nach der 2. O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die Probe ist insgesamt mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden. Die Energien, die bei jedem Spektrum angegeben sind, sind die Anregungsenergien, die für das jeweilige Spektrum verwendet wurden.

2. O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V

In diesem Schritt werden zum zweiten Mal Sauerstoffkationen mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V implantiert, insgesamt handelt es sich um die dritte O-Implantation. Die Fluenz beträgt hier $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die O-Gesamtfluenz, mit der die Probe bestrahlt wurde, beträgt $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die nach der Implantation aufgenommenen Spektren sind in Abb. 5.18 gezeigt.

In den Be 1s-Spektren der ersten drei IT können zwei Beiträge identifiziert werden. Zum einen besteht das Signal wie nach der letzten O-Implantation aus einem oxidischen Beitrag bei einer BE von 113,7 eV. Zusätzlich wird ein zweiter Beitrag identifiziert, der sich bei einer BE von 113,0 eV befindet. Er wird ebenfalls einer oxidischen Be-Verbindung zugeordnet. Zusätzlich zu diesen beiden Signalen ist in den IT 4–6 ein Beitrag von Be_2W bei einer BE von 111,0 eV sichtbar. In diesen Tiefen wird auch ein Beitrag bei 112,4 eV identifiziert.

In der W 4f-Region ist in allen Tiefen ein Beitrag der Legierung Be_2W bei einer BE von 31,0 eV und von metallischen W bei 31,4 eV zu sehen. In den Spektren sind zusätzlich Beiträge von drei oxidischen Spezies zu sehen. Das Signal des stöchiometrischen Oxids WO_3 ist in einem Bindungsenergiebereich von 36,0–36,3 eV zu sehen. Das substöchiometrische WO_{3-x} wird in einem Bereich 35,2–35,6 eV identifiziert. WO_2 liegt bei einer BE von 31,9–32,0 eV.

5 Experimente

5.2.3 Quantitative Auswertung der einzelnen Experimentschritte

In diesem Abschnitt werden die mit Hilfe des in Abschnitt 3.5 hergeleiteten Modells berechneten Tiefenprofile für die einzelnen experimentellen Schritte gezeigt und erläutert. Aus den Tiefenprofilen werden anschließend die chemischen Reaktion und diffusiven Prozesse abgeleitet.

Für die Berechnung der Tiefenprofile werden die Verbindung WO_3 und WO_{3-x} zusammengefasst, da die beiden Verbindungen chemisch sehr ähnlich sind. Der Intensitätsbeitrag, der in den Be $1s$ -Spektren bei einer BE von 112,4 eV gefunden wird, wird für die Berechnung der Tiefenprofile Be_2W oder, falls in den Spektren sichtbar, Be zugeordnet. Für die Anpassung wird das Gesamtintegral des O $1s$ -Signals verwendet, da die Zuordnung der einzelnen Beiträge in den O $1s$ -Spektren mit einer großen Unsicherheit behaftet ist (s. o.).

Die numerische Lösung liefert für die Teilchendichten Werte mit einer Genauigkeit von bis zu 17 validen Stellen. Dies liegt deutlich über der experimentellen Reproduzierbarkeit und der Genauigkeit der Kurvenanpassung. Die Werte werden daher im Folgenden auf die zweite Dezimalstelle gerundet. Hierdurch kann es stellenweise zu Rundungsfehlern kommen.

In den berechneten Tiefenprofilen wird der Volumenanteil als Ordinate verwendet. Eine ideale Lösung reproduziert hier das gesamte Scheibenvolumen aus den theoretischen Teilchenvolumina und hat den Wert 1. Eine Abweichung vom Idealwert kommt durch die Implementierung der Volumenreproduktion als zusätzliche Ausgleichsrechnung zu Stande (s. Abschn. 3.5.1 und Gl. 3.17 3.18). Dadurch wird berücksichtigt, dass die identifizierten Elemente und Verbindungen auch in nicht thermodynamischen Phasen vorliegen können und es somit zu Abweichungen der Dichten von den Werten für thermodynamische stabile Phasen kommen kann.

Grundsätzlich wird die zusätzliche Normierung nach Gl. 3.8 so durchgeführt, dass die etF in der Einheit nm^{-2} erhalten wird. Da die experimentell untersuchte Fläche 1 mm^2 ist, sind die erhaltenen etF als Mittelwerte zu verstehen. Die berechneten Dichten werden grundsätzlich in Teilchen pro nm^3 angegeben und entsprechen somit ebenfalls dem Mittelwert über die experimentell untersuchte Fläche.

Bevor die Tiefenprofile ausgewertet werden, ist es jedoch zunächst hilfreich, die grundlegenden Reaktionen, die in der Probe stattfinden können, aufzustellen. Für die Legierungsbildung gilt die folgende Reaktionsgleichung:



Da in diesem Experiment Sauerstoffionen implantiert werden, spielen Oxidationsreaktionen eine große Rolle. Die Oxide des Wolframs WO_2 und WO_3 können durch Be reduziert werden. Da Beryllium das elektropositivste Element in diesem Versuch ist, steht für das BeO kein Reduktionsmittel zur Verfügung. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kann daher davon ausgegangen werden, dass gebildetes BeO nicht mehr zersetzt wird. Damit ergeben sich die folgenden drei Oxidationsreaktionen:

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

Tab. 5.2: Berechnete Dichten nach der Bildung von Be₂W

Scheibe	Dichte [nm ⁻³]			Atomdichte [nm ⁻³]		
	Be ₂ W	Be	BeO	Be	O	W
1	4,13	16,60	50,99	75,86	50,99	4,13
2	32,63	0,00	0,00	65,27	0,00	32,63
3	32,36	0,00	0,00	64,72	0,00	32,36



Im Folgenden werden nicht nur chemische Reaktionen, sondern auch diffusive Prozesse behandelt. Grundsätzlich stellt der Teil der Probe, der außerhalb der Informationstiefen des Experiments liegt, ein Reservoir für Be und W dar. Zusätzliches Be- und W-Atome, die im untersuchten Teil der Probe zu finden sind, müssen immer aus dem Volumen der Probe kommen. Des Weiteren bedeutet eine Abnahme der Elemente innerhalb des untersuchten Teils der Probe immer eine Diffusion in Richtung Volumen. Sublimation der beteiligten Spezies ist bei den Temperaturen, die in diesem Experiment auftreten, vernachlässigbar.

Die O-Implantationen haben eine Erhöhung der Anzahl der Sauerstoffatome im untersuchten Volumen zur Folge. Eine weitere Quelle für Sauerstoff stellt das Restgas in der Vakuumkammer dar.

Ein weiterer Grund für die Änderung der berechneten Mengen eines Elements kann die Volumenänderung sein, die durch die Bildung verschiedener Verbindung zustände kommt. Ein illustratives Beispiel liefert hier W. Ein elementares W-Atom hat ein Volumen von 0,0158 nm³. Wird Wolfram zu WO₃ oxidiert, beträgt das theoretische Volumen pro Molekül 0,0538 nm³. Das bedeutet einen Volumenzuwachs pro W-Atom um einen Faktor von gut 3. Dieser Volumenzuwachs führt zu einem Wachstum der Schicht. Da der Nullpunkt der Tiefenskala jedoch immer die Probenoberfläche ist, kann dies dazu führen, dass Elemente und Verbindung unterhalb der oxidierten Schicht aus dem untersuchten Bereich heraus geschoben werden, und damit nicht mehr beobachtet werden können. Obwohl keine Diffusion im eigentlichen Sinne stattgefunden hat, können so Elemente unterhalb der oxidierten W-Schicht u. U. nicht mehr nachgewiesen werden.

Legierungsbildung

Das Tiefenprofil der Probe nach der Legierungsbildung ist in Abb. 5.19 gezeigt. Nach der Legierungsbildung bestehen die Scheiben 2 und 3 der Probe vollständig aus Be₂W. An der Oberfläche ist neben den beiden metallischen Be-Spezies ein großer Volumenanteil BeO zu sehen. Da die Vorstufe der Legierung eine mit W-bedeckte Be-Probe ist, kann das Be nur durch Diffusion durch die W- bzw. Be₂W-Schicht an die Oberfläche gelangen, um dort zu oxidieren. Diese Schlussfolgerung wird durch elementares Be

5 Experimente

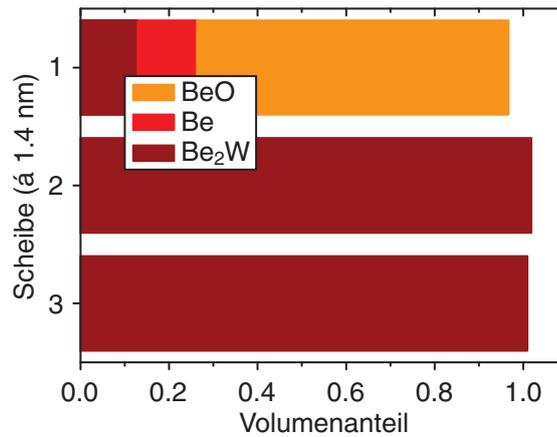


Abb. 5.19: Berechnetes Tiefenprofil nach der Bildung von Be_2W

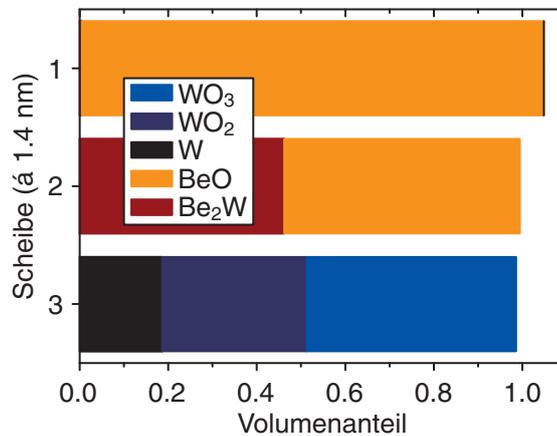


Abb. 5.20: Berechnetes Tiefenprofil nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

in der obersten Scheibe unterstützt. An der Oberfläche oxidiert das elementare Be durch den Sauerstoff, der im Restgas der Kammer vorhanden ist. Be folgt also aufgrund seiner Oxophilie dem chemischen Gradienten des Sauerstoffs in Richtung Oberfläche.

Die berechneten Dichten (s. Tab. 5.2) zeigen in allen drei Scheiben eine nahezu konstante Dichte für die Be-Atome. O-Atome werden nur in der ersten Scheibe gefunden, wo sie als BeO gebunden vorliegen. Da W nur als Be_2W vorkommt, ist es wie die Legierung Be_2W hauptsächlich in den Scheiben 2 und 3 zu finden.

O-Implantation mit 1000 V Beschleunigungsspannung

Nach der O-Implantation ist eine fast vollständige Zersetzung der Legierung Be_2W zu beobachten. Lediglich in der zweiten Scheibe sind noch nennenswerte Überreste der Legierung zu sehen. Triebkraft

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

Tab. 5.3: Berechnete Dichten nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Scheibe	Dichte [nm^{-3}]					Elementdichte [nm^{-3}]		
	Be ₂ W	BeO	W	WO ₂	WO ₃	Be	O	W
1	0,13	75,70	0,00	0,00	0,00	75,96	75,70	0,13
2	14,81	38,59	0,00	0,00	0,00	68,21	38,59	14,81
3	0,00	0,00	11,79	11,02	8,80	0,00	48,44	31,61

Tab. 5.4: Differenz der Teilchen- und Atomanzahl in den Scheiben nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ im Vergleich zum vorherigen Schritt

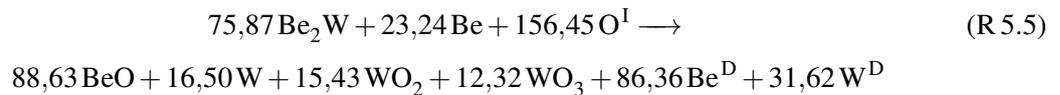
Scheibe	Teilchenbilanz						Elementbilanz		
	Be ₂ W	Be	BeO	W	WO ₂	WO ₃	Be	O	W
1	-5,61	-23,24	34,60	0,00	0,00	0,00	0,14	34,60	-5,61
2	-24,96	0,00	54,03	0,00	0,00	0,00	4,11	54,03	-24,96
3	-45,30	0,00	0,00	16,50	15,43	12,32	-90,61	67,82	-1,05
Σ	-75,87	-23,24	88,63	16,50	15,43	12,32	-86,36	156,45	-31,62

für die Zersetzung von Be₂W ist die Oxidation von Be. Das freigewordene W ist, zum größten Teil oxidiert, in der dritten Scheibe finden. Be wird nur in den zwei oberen Scheiben vorgefunden.

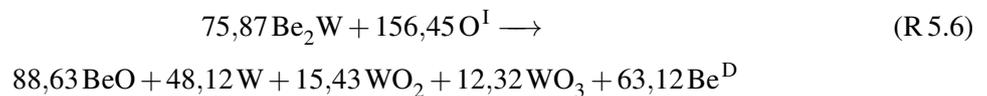
In Tab. 5.4 sind die Änderungen der absoluten Teilchen- und Elementmengen in den einzelnen Scheiben im Vergleich zum vorherigen Schritt zusammengestellt. Aus der Elementbilanz ist deutlich der Sauerstoffeintrag durch die Implantation zu beobachten. Der Sauerstoffeintrag steigt mit zunehmender Tiefe. Insgesamt werden 156,45 Sauerstoffatome zusätzlich beobachtet. Umgerechnet auf die hier betrachtete Fläche beträgt die O-Fluenz 149 nm^{-2} . Der aus den Tiefenprofilen ermittelte Sauerstoffeintrag und die O-Fluenz zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. In der obersten Schicht kommen 34,60 Sauerstoffatome hinzu, deutlich weniger also als in den Scheiben 2 und 3. Auch im simulierten Implantationsprofil wird ein geringerer Sauerstoffeintrag in Nähe der Oberfläche vorhergesagt (rote Kurve in Abb. 5.11). Dieses Verhalten ist durch die präferentielle Zerstäubung an der Oberfläche zu erklären. In der Gesamtbilanz ist eine deutliche Abnahme der beiden anderen Elemente Be mit 86,36 Atomen und W mit 31,62 Atomen zu sehen. Durch den eingetragenen Sauerstoff werden die anderen beide Elemente verdrängt, da der Sauerstoff Platz benötigt. An der Oberfläche geschieht das durch Zerstäubung der bereits vorhandenen Elemente, wohingegen in den tieferen Scheiben der Volumenbedarf pro Atom Be bzw. W durch die Oxidbildung steigt. Dadurch werden Atome, die im vorangegangenen Schritt noch innerhalb einer bestimmten Scheibe lagen, in die nächste Scheibe geschoben. Passiert dieser Prozess in der Nähe der maximalen IT des Experiments, sind diese Atome nicht mehr sichtbar und liefern so einen negativen Beitrag in der Elementbilanz.

Für die Reaktionen im gesamten untersuchten Volumen lässt sich mit Hilfe der Teilchen- und Elementbilanz die folgende Reaktionsgleichung aufstellen:

5 Experimente



Bei der Aufstellung der Gesamtreaktionsgleichung kommen alle Teilchen mit einer negativen Differenz in der Teilchenbilanz auf die linke Seite, da ihre Menge abnimmt, wohingegen Teilchen mit einer positiven Differenz neu hinzukommen und somit auf die rechte Seite der Gleichung kommen. Die Elementbilanz liefert die Beiträge, die zum Ausgleich der Gleichung benötigt werden. Elemente mit einem negativen Vorzeichen kommen hier auf die rechte Seite, da sie zusätzlich gebildet werden müssen, wohingegen Elemente mit positiven Vorzeichen auf die linke Seite der Gleichung geschrieben werden, da sie zusätzlich benötigt werden. Anders ausgedrückt fasst die Elementbilanz die diffusiven Prozesse zusammen. Ein negatives Vorzeichen bedeutet eine Nettodiffusion des entsprechenden Elements aus der Scheibe und ein positives Vorzeichen eine Diffusion in die Scheibe. In der Reaktionsgleichung R 5.5 steht das hochgestellte *I* für Implantation und das hochgestellte *D* für Diffusion, bezeichnen also die Beiträge aus der Elementbilanz. Die Reaktionsgleichung kann gekürzt werden und damit ergibt sich:



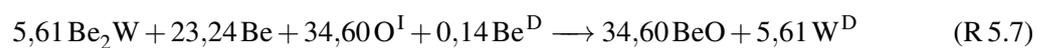
Rkt. R 5.6 ist die diffusionsbereinigte Reaktionsgleichung. In ihr sind jetzt nur noch die chemischen Reaktionen, die innerhalb des untersuchten Volumens stattfinden, berücksichtigt. Diese Gleichung kann nun in die einzelnen Reaktionsgleichungen zerlegt werden, die eingangs besprochen wurden (s. Rkt. R 5.1–R 5.4). Die Lösung des Problems kann mit Hilfe der römischen Zahlen als Gleichungssystem geschrieben werden:

$$V = a \cdot \text{I} + b \cdot \text{II} + c \cdot \text{III} + d \cdot \text{IV} \quad (5.1)$$

Für die Zersetzung von Be_2W kommt nur Rkt. I (R 5.1) in Frage. Damit ergibt sich für *a* ein Wert von -75,87. Die Oxidation von Be wird durch Rkt. II (R 5.2) beschrieben damit ergibt sich für *b* ein Wert von 88,63. Die Bildung der Wolframoxide WO_2 und WO_3 wird durch die Reaktionen III (Rkt. R 5.3) und IV (Rkt. R 5.4) beschrieben. Daraus ergibt sich für *c* ein Wert von 15,43 und für *d* ein Wert von 12,32. Diese Vorfaktoren sind ein Maß dafür, welche Reaktionen bevorzugt ablaufen. Somit ergibt sich das Gleichungssystem zu:

$$V = -75,87 \cdot \text{I} + 88,63 \cdot \text{II} + 15,43 \cdot \text{III} + 12,32 \cdot \text{IV} \quad (5.2)$$

Diese Vorgehensweise kann nun ebenfalls auf die Bilanzen für die drei Scheiben angewendet werden. Für Scheibe 1 ergibt sich als Gesamtgleichung:

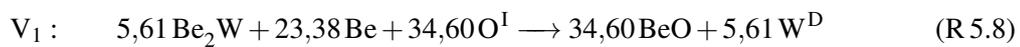


Auch hier kann die Reaktionsgleichung diffusionsbereinigt werden. Damit ergibt sich die Gesamtreaktionsgleichung für Scheibe 1 zu:

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

Tab. 5.5: Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die durch die Implantation induzierten Reaktion nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

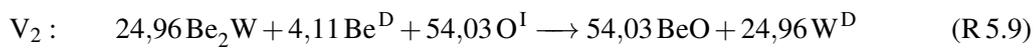
Scheibe	I	II	III	IV
1	-5,61	34,60	0,00	0,00
2	-24,96	54,03	0,00	0,00
3	-45,30	0,00	15,43	12,32
Σ	-75,87	88,63	15,43	12,32



Das Gleichungssystem ergibt sich für die erste Scheibe zu:

$$V_1 = -5,61 \cdot \text{I} + 34,60 \cdot \text{II} + 0,00 \cdot \text{III} + 0,00 \cdot \text{IV} \quad (5.3)$$

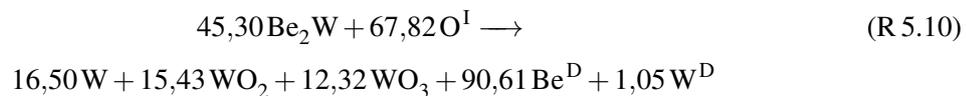
Die Gesamtgleichung für Scheibe 2 ist nach der Element- und Teilchenbilanz:



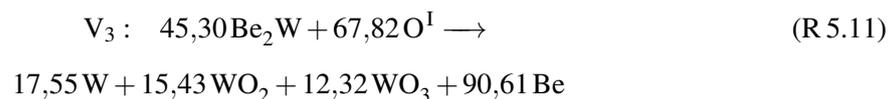
An dieser Stelle kann nichts zusammengefasst werden. Die Lösung des Gleichungssystems ist damit für die zweite Scheibe:

$$V_2 = -24,96 \cdot \text{I} + 54,03 \cdot \text{II} + 0,00 \cdot \text{III} + 0,00 \cdot \text{IV} \quad (5.4)$$

Die Gesamtgleichung, die sich aus der Teilchen- und Elementbilanz für Scheibe 3 ergibt, lautet:



Werden die Beiträge soweit wie möglich zusammengefasst, erhält man für die dritte Scheibe, die folgende Reaktionsgleichung:



Die Lösung des Gleichungssystems für Scheibe 3 ist:

$$V_3 = -45,30 \cdot \text{I} + 0 \cdot \text{II} + 15,43 \cdot \text{III} + 12,32 \cdot \text{IV} \quad (5.5)$$

5 Experimente

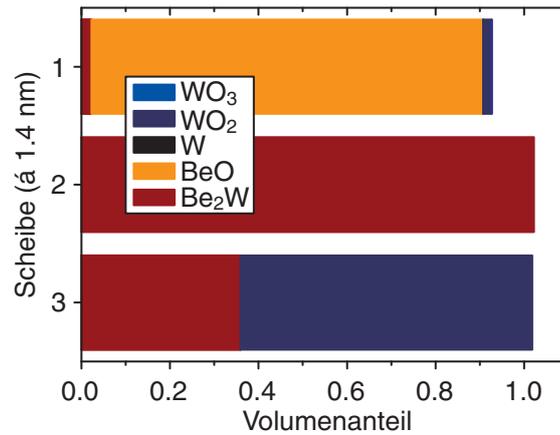


Abb. 5.21: Berechnetes Tiefenprofil der Probe nach 30 min Heizen bei einer Temperatur von 600 K

Tab. 5.6: Berechnete Dichten in der Probe nach 30 min Heizen bei einer Temperatur von 600 K

Scheibe	Dichte [nm^{-3}]			Elementdichte [nm^{-3}]		
	Be ₂ W	BeO	WO ₂	Be	O	W
1	0,72	64,16	0,65	65,60	65,47	1,37
2	32,75	0,00	0,00	65,50	0,00	32,75
3	11,51	0,00	22,26	23,03	44,52	33,77

Die Ergebnisse der Reaktionsanalyse sind in Tab. 5.5 zusammengestellt. Aus der Tabelle wird deutlich, dass die beiden Hauptreaktionen im untersuchten Volumen die Zersetzung der Legierung Be₂W und die Oxidation von Be sind. Die Oxidation von W spielt hier eine untergeordnete Rolle. Dies liegt zum einen in der Tatsache begründet, dass durch die Zersetzung des Be₂W doppelt soviel Be wie W freigesetzt wird, also die zur Verfügung stehende Menge W deutlich geringer ist. Zum anderen reagiert O bevorzugt mit Be. In den Scheiben 1 und 2 ist nur die Be-Oxidation zu beobachten. Da in Scheibe 1 bereits oxidiertes BeO vorhanden ist, steht hier weniger metallisches Be (als Be oder Be₂W) für die Oxidation zur Verfügung, wodurch hier mit 34,60 deutlich weniger Be oxidiert wird als in der zweiten Scheibe mit einem Faktor von 54,03. In der dritten Scheibe findet nur die Oxidation von W zu WO₂ und WO₃ statt. Das Verhältnis der Oxidation zu WO₂ und der Oxidation zu WO₃ ist ca. 5:4.

Ausheilen der Probe bei 600 K

Nachdem Ausheilen der Probe ist im Tiefenprofil (s. Abb. 5.21 und Tab. 5.6) eine Reduktion des Wolfram(VI)oxids zu beobachten. WO₃ ist nicht mehr zu sehen. Scheibe 3 besteht zum Großteil aus WO₂. Der Volumenanteil der Legierung nimmt in Scheibe 2 und 3 wieder stark zu. Für die Reduktion der Wolframoxide steht als Reduktionsmittel nur elementares Be zur Verfügung. Deshalb muss Be aus dem Volumen jenseits der maximalen IT in Richtung Oberfläche diffundieren. Hier kann es die Wolframoxide reduzieren, um BeO zu bilden. Das reduzierte Wolfram reagiert mit zusätzlichem Be aus dem Volumen zu Be₂W. In der obersten Scheibe ist fast ausschließlich BeO zu finden.

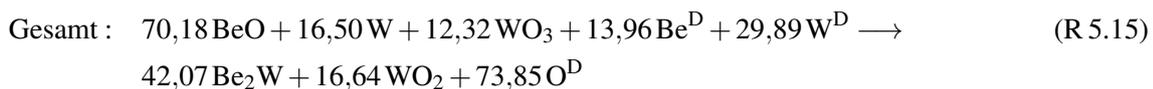
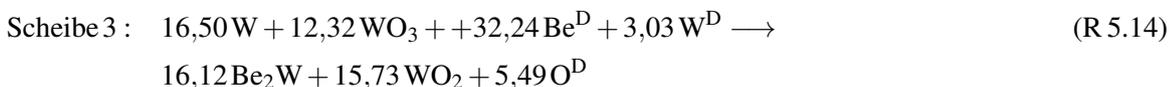
5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

Tab. 5.7: Differenz der Teilchen- und Atomanzahl in den Scheiben nach 30 min Heizen bei einer Temperatur von 600 K im Vergleich zum vorherigen Schritt

Scheibe	Teilchenbilanz					Elementbilanz		
	Be ₂ W	BeO	W	WO ₂	WO ₃	Be	O	W
1	0,83	-16,15	0,00	0,91	0,00	-14,50	-14,33	1,74
2	25,12	-54,03	0,00	0,00	0,00	-3,78	-54,03	25,12
3	16,12	0,00	-16,50	15,73	-12,32	32,24	-5,49	3,03
Σ	42,07	-70,18	-16,50	16,64	-12,32	13,96	-73,85	29,89

Die Teilchen- und Elementbilanz ist in Tab. 5.7 im Vergleich zum vorangegangenen Experimentschritt aufgestellt. Aus der Elementbilanz wird deutlich, dass eine Nettodiffusion von W von 29,89 Atomen in Richtung der Oberfläche stattgefunden hat, während die Anzahl von Be- und O-Atomen um 50,52 bzw. 73,85 Atomen im untersuchten Bereich gesunken ist. Die zusätzlichen W-Atome sind hauptsächlich mit einem Zuwachs von 25,12 Atomen in der zweiten Scheibe lokalisiert. Hier ist gleichzeitig auch die stärkste Zunahme der Be₂W-Legierung mit ebenfalls 25,12 Molekülen zu sehen.

Für die drei Scheiben und das gesamte Volumen können die folgenden Gesamtreaktionsgleichungen analog zum vorangegangenen Schritt aufgestellt werden:



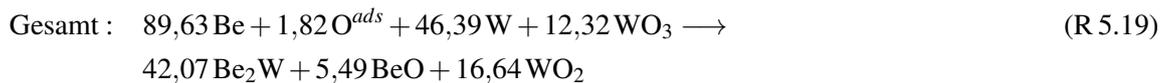
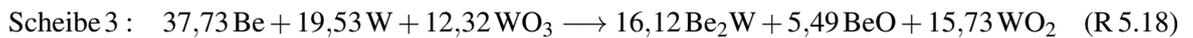
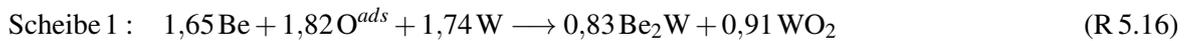
In den Scheiben 1 und 2 ist in der Teilchenbilanz eine Abnahme von BeO um 16,15 und 54,03 Moleküle zu beobachten. Da die Probe in diesem Schritt auf 600 K geheizt wird, kann eine Zersetzung des BeO ausgeschlossen werden. Als Grund für die Abnahme der Anzahl an BeO-Molekülen kommt hier nur Diffusion in Frage. Des Weiteren kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass einmal gebundener Sauerstoff nicht als Atom diffundiert, sondern gebunden als BeO (s. Abschn. 3.6). Für die diffusionsbereinigten Reaktionsgleichungen bedeutet das, dass eine Abnahme von BeO eine Diffusion dieses Teilchens bedeutet. Somit wird BeO aus der Gesamtreaktionsgleichung entfernt und mit der entsprechenden Menge Be und O ausgeglichen bzw. gekürzt. Für die Bildung von WO₂ in Anwesenheit von metallischem Be (hier als Be₂W), wie sie in Scheibe 3 zu beobachten ist, erscheint eine Teilreduktion des WO₃ am wahrscheinlichsten. Hier sind zwei mögliche Reaktionspfade denkbar. Zum einen die Reduktion durch metallisches Be, zum anderen eine Komproportionierungsreaktion von W mit WO₃ zu WO₂. Stünde genug Sauerstoff für eine Oxidation zur Verfügung, würde hier zunächst Be anstatt W oxidieren. Ein weiterer Hinweis in diese Richtung liefert auch die Abnahme von WO₃ in Scheibe

5 Experimente

Tab. 5.8: Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die bei 600 K für 30 min ausgeheilte Probe

Scheibe	I	II	III	IV
1	0,83	0,00	0,00	0,00
2	25,12	0,00	0,00	0,00
3	16,12	5,49	16,64	-12,32
Σ	42,07	5,49	16,64	-12,32

3. Anders hingegen verhält es sich für die erste Scheibe. Hier kommt eine Adsorption von O_2 aus dem Restgas in Frage, wie bereits im qualitativen Teil erörtert.



Auch hier kann das in Gl. 5.1 definierte Gleichungssystem gelöst werden. Das Ergebnis ist in Tab. 5.8 zusammengefasst.

Aus der Reaktionsanalyse wird deutlich, dass in den Scheiben 1 und 2 nur eine chemische Reaktion stattfindet, nämlich die Bildung von Be_2W . In Scheibe eins ist im vorherigen Schritt nur BeO zu sehen. BeO ist inert und steht unter den experimentellen Bedingungen nicht für Reaktionen zur Verfügung. Diese Scheibe ist zudem am weitesten von Be -Reservoir entfernt, wodurch wenig elementares Be in diese Scheibe diffundieren kann. Deshalb werden hier nur $0,83 \text{ Be}_2\text{W}$ gebildet. In der zweiten Scheibe finden mit $25,12$ gebildeten Be_2W -Molekülen deutlich mehr chemische Reaktionen statt. Grund hierfür ist eine erhöhte Diffusion von Be in diese Scheibe. In der dritten Scheibe wird die vollständige Reduktion von WO_3 durch Be und W festgestellt. Insgesamt ist für die stattfindenden Reaktionen ein großer W -Eintrag in das untersuchte Volumen nötig. Dieser wird vermutlich durch die Diffusion von BeO in das Volumen erzeugt, wodurch W , das vorher nicht sichtbar war, wieder im untersuchten Bereich zu sehen ist.

1. O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V

Nach der O-Implantation mit einer Spannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ist die Probe insgesamt mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden. Nach der erneuten O-Implantation in die ausgeheilte Probe ist eine Abnahme des Volumenanteils der Legierung in allen

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be_2W

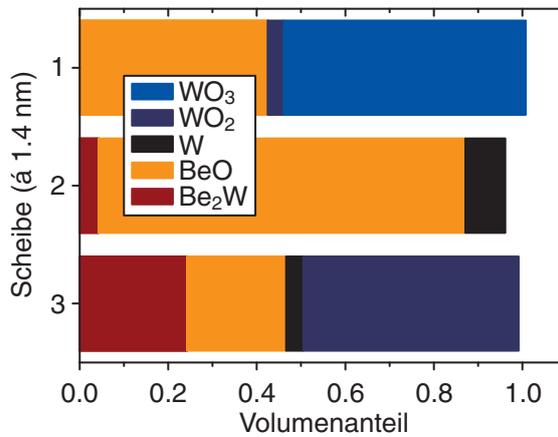


Abb. 5.22: Berechnetes Tiefenprofil nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.

Tab. 5.9: Berechnete Dichten nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.

Scheibe	Dichte [nm^{-3}]					Elementdichte [nm^{-3}]		
	Be_2W	BeO	W	WO_2	WO_3	Be	O	W
1	0,00	30,83	0,00	1,20	10,16	30,83	63,72	11,37
2	1,36	60,09	5,68	0,00	0,00	62,81	60,09	7,04
3	7,77	16,23	2,48	16,41	0,00	31,77	49,05	26,66

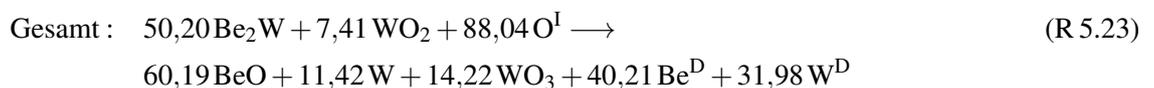
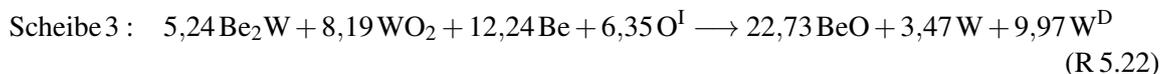
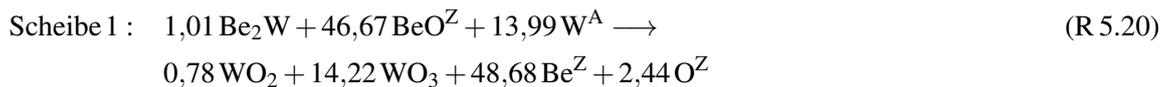
Tab. 5.10: Differenz der Teilchen- und Atomanzahl in den Scheiben nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.

Scheibe	Teilchenbilanz					Elementbilanz		
	Be_2W	BeO	W	WO_2	WO_3	Be	O	W
1	-1,01	-46,67	0,00	0,78	14,22	-48,68	-2,44	13,99
2	-43,95	84,13	7,95	0,00	0,00	-3,77	84,13	-36,00
3	-5,24	22,73	3,47	-8,19	0,00	12,24	6,35	-9,97
Σ	-50,20	60,19	11,42	-7,41	14,22	-40,21	88,04	-31,98

5 Experimente

Scheiben des Tiefenprofils (s. Abb. 5.22 und Tab. 5.9) festzustellen. Durch den eingetragenen Sauerstoff steigt in allen drei Scheiben der Volumenanteil oxidischer Be- und W-Verbindungen.

Die Änderung der Teilchen- und Elementanzahlen in den Scheiben im Vergleich zum vorangegangenen Schritt sind in Tab. 5.10 zusammengestellt. In allen drei Scheiben ist ein Abnahme von Be_2W zu beobachten. In Scheibe 2 ist die größte Abnahme mit 43,95 Molekülen Be_2W zu beobachten. Gleichzeitig ist in dieser Scheibe die Anzahl implantierter Sauerstoffatome mit 84,13 Atomen von allen drei Scheiben am höchsten. Das entspricht in etwa den Erwartungen aus der Simulation mit SDTrim.SP (s. schwarze Kurve in Abb. 5.11). Auffällig ist die Abnahme des BeO um 46,67 in der ersten Scheibe. Diese Abnahme ist nur durch präferentielle Zerstäubung der leichten Be- und O-Atome an der Oberfläche zu erklären. Diese Hypothese wird durch die Anreicherung von W-Atomen in der ersten Scheibe um 13,99 gestützt. Insgesamt ist ein Sauerstoffeintrag von 88,04 O-Atomen zu beobachten. Der Sauerstoffgehalt der ersten Scheibe ist nahe der Gleichgewichtskonzentration, da hier nur eine leichte Änderung (-2,44 Atome) zu beobachten ist. Die O-Abnahme in der ersten Scheibe kann durch zwei Effekte erklärt werden. Einerseits sind an der Oberfläche bereits O-Atome vorhanden, die bei der O-Implantation zerstäubt werden können (Selbstzerstäubung). Andererseits führt die Be-Verarmung in der ersten Schicht zu einer Reduktion von Bindungsmöglichkeiten für O-Atome. Im Vergleich zum vorangegangenen Implantationsschritt ist das trotz ähnlicher Fluenz nur wenig mehr als die Hälfte (s. Tab. 5.4). Auch dies spricht für Selbstzerstäubung an der Oberfläche. Beiträge in der ersten Scheibe, die der Selbstzerstäubung zugeschrieben werden, werden im Folgenden mit Index Z gekennzeichnet bzw. wenn durch die Zerstäubung eine Anreicherung stattfindet mit Index A. In der Gesamtgleichung werden diese Beiträge zu den diffusiven Prozessen gerechnet. Die aus den Bilanzen aufgestellten Gesamtreaktionsgleichungen lauten:

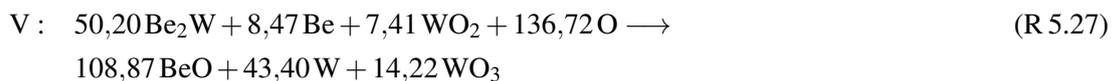
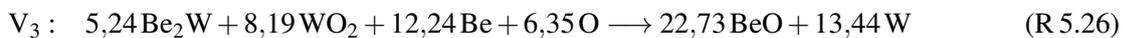
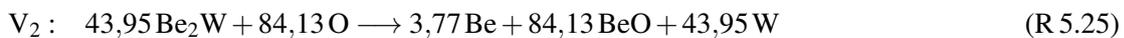
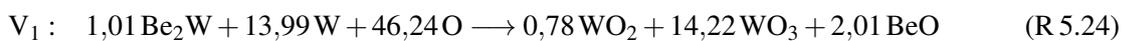


Mit den Überlegungen aus dem vorangegangenen Abschnitt zur Selbstzerstäubung und Diffusion können die folgenden bereinigten Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

Tab. 5.11: Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die Probe nach dem ersten O-Implantationsschritt mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V

Scheibe	I	II	III	IV
1	-1,01	2,01	0,78	14,22
2	-43,95	84,13	0,00	0,00
3	-5,24	22,73	-8,19	0,00
Σ	-50,20	108,87	-7,41	14,22



Analog zu den vorangegangenen Schritten kann auch hier wieder nach den Vorfaktoren für die oben definierten Gleichungen aufgelöst werden. Die Lösung für die drei einzelnen Scheiben und das gesamte untersuchte Volumen sind in Tab. 5.11 zusammengestellt.

Aus der Reaktionsanalyse wird deutlich, dass in allen drei Scheiben die Prioritäten der einzelnen Reaktionen sehr unterschiedlich sind. In der ersten Scheibe ist die Bildung von WO₃ mit einem Vorfaktor von 14,22 die vorrangige Reaktion. Das hierfür benötigte elementare Wolfram wird zum einen durch die Zersetzung der Legierung zum anderen durch eine W-Anreicherung durch präferentielle Zerstäubung der leichteren Elemente Be und O zur Verfügung gestellt. In der zweiten Scheibe ist die Hauptreaktion mit einem Vorfaktor von 43,95 die Zersetzung der Legierung, getrieben durch die Oxidation von Be mit einem Vorfaktor von 84,13. In der dritten Scheibe stellt die Be-Oxidation mit einem Vorfaktor von 22,73 die Hauptreaktion dar. Vorhandene Be₂W-Moleküle werden fast vollständig zersetzt. Des Weiteren ist hier die Reduktion von WO₂ durch Be zu beobachten.

2. O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V

Nach dem vorangegangenen Implantationsschritt wird die Probe erneut für 30 min bei 600 K ausgeheilt. Anschließend werden O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ implantiert. Die Probe ist insgesamt mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt. Das berechnete Tiefenprofil ist in Abb. 5.23 und Tab. 5.12 gezeigt.

Die Veränderungen in den Teilchen- und Elementanzahlen im Vergleich zum vorangegangenen Implantationsschritt ist in Tab. 5.13 zusammengestellt. Aus der Gesamtteilchenbilanz wird deutlich, dass sich

5 Experimente

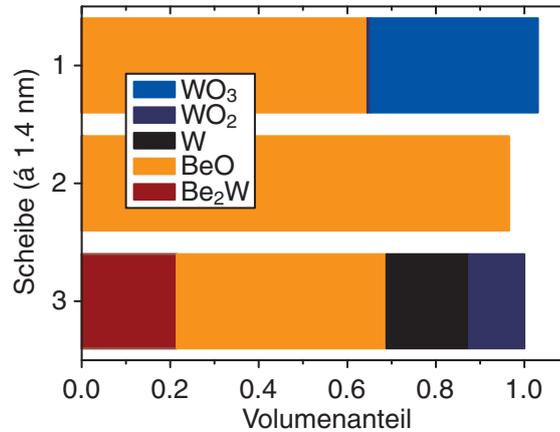


Abb. 5.23: Berechnetes Tiefenprofil nach dem zweiten Ausheilen und anschließender O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.

Tab. 5.12: Berechnete Dichten nach dem zweiten Ausheilen und anschließender O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.

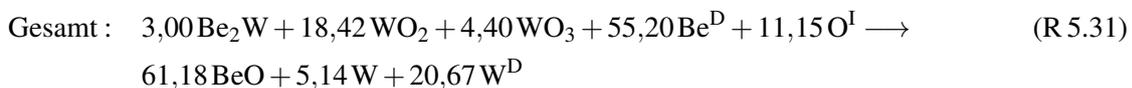
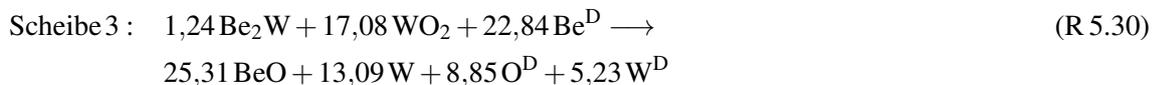
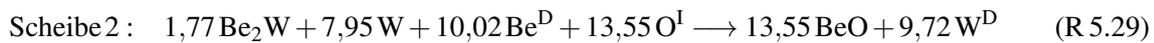
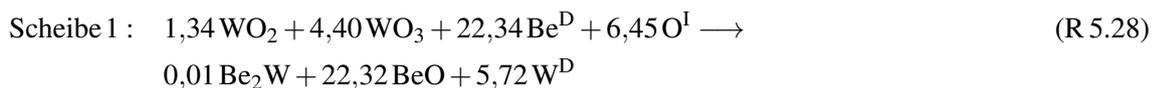
Scheibe	Dichte [nm^{-3}]					Elementdichte [nm^{-3}]		
	Be ₂ W	BeO	W	WO ₂	WO ₃	Be	O	W
1	0,01	46,77	0,01	0,25	7,02	46,79	68,33	7,29
2	0,10	69,77	0,00	0,00	0,00	69,97	69,77	0,10
3	6,88	34,31	11,82	4,21	0,00	48,07	42,73	22,97

Tab. 5.13: Teilchen- und Elementbilanz nach dem zweiten Ausheilen und anschließender O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ im Vergleich zum vorangegangenen Schritt. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.

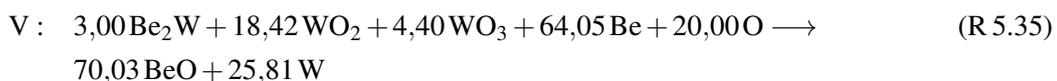
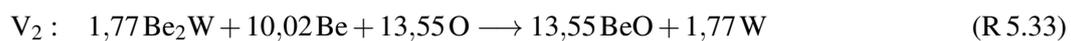
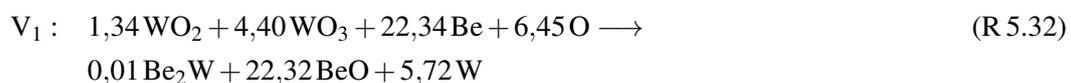
Scheibe	Teilchenbilanz					Elementbilanz		
	Be ₂ W	BeO	W	WO ₂	WO ₃	Be	O	W
1	0,01	22,32	0,00	-1,34	-4,40	22,34	6,45	-5,72
2	-1,77	13,55	-7,95	0,00	0,00	10,02	13,55	-9,72
3	-1,24	25,31	13,09	-17,08	0,00	22,84	-8,85	-5,23
Σ	-3,00	61,18	5,14	-18,42	-4,40	55,20	11,15	-20,67

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

lediglich 11,15 Atome mehr Sauerstoff im untersuchten Volumen befinden. Im 1. Implantationsschritt mit einer Beschleunigungsspannung von 500 eV und ähnlicher Fluenz wird hingegen ein Sauerstoffeintrag von 88,04 Atomen beobachtet (s. Tab. 5.10). Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass die Probe im aktuellen Schritt zwischendurch ausgeheilt wurde und aus den Bilanzen nicht ersichtlich ist, welche Prozesse während des Ausheilens oder der Implantation stattfinden. Aus der qualitativen Auswertung den Spektren ist aber ersichtlich, dass die Probe nach dem Tempern bei 600 K hauptsächlich aus BeO besteht. Beryllium ist im hier betrachteten Bereich nahezu vollständig oxidiert. Der Gesamtflächendichte von W und seinen Verbindungen ist mit 5,00 nm⁻² nach dem Tempern in der IT 3 im Vergleich zur Gesamtflächendichte von Be mit 93,79 nm⁻² gering. Die Probe ist nach dem Tempern nahezu mit O gesättigt. Eine weitere Auffälligkeit bzgl. der O-Bilanz ist die Abnahme um 8,85 Atome in der dritten Scheibe. Unter der Annahme, dass O in der Probe stets an ein anderes Element gebunden ist, deutet diese Abnahme auf Nettodiffusion von BeO hin (s. Abschn. 3.6). Insgesamt ist eine deutlich Diffusion von 55,20 Be-Atomen in das untersuchte Volumen zu beobachten, während die Gesamtmenge an W-Atomen um 20,67 abnimmt. Aus den Bilanzen können die folgenden Gesamtgleichungen aufgestellt werden:



Unter Berücksichtigung der oben besprochen diffusiven Prozesse ergeben sich die folgenden chemischen Reaktionsgleichungen:



5 Experimente

Tab. 5.14: Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die Probe nach dem zweiten O-Implantationsschritt mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V

Scheibe	I	II	III	IV
1	0,01	22,32	-1,34	-4,40
2	-1,77	13,55	0,00	0,00
3	-1,24	34,16	-17,08	0,00
Σ	-3,00	70,03	-18,48	-4,40

Auch hier kann das Gleichungssystem wieder gelöst werden. Die Ergebnisse der chemischen Reaktionsanalyse liefert die in Tab. 5.14 zusammengefassten Vorfaktoren für die einzelnen chemischen Reaktionen.

Hauptreaktion im Gesamtvolumen mit einem Vorfaktor von 70,03 ist wie beim vorherigen Implantationsschritt die Oxidation von Be. Des Weiteren ist die Reduktion zu metallischem Wolfram durch elementares Be zu beobachten. In Scheibe 2 und 3 ist die Zersetzung der Legierung zu beobachten. Die Legierungsbildung in der ersten Schicht liegt mit 0,01 im Bereich des Rundungsfehlers und kann somit vernachlässigt werden.

5.2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in diesem Experiment neu gefundenen Ergebnisse zusammengefasst. Im ersten Teil werden die neu gefundenen BE besprochen, während im zweiten Teil die chemischen Reaktionen und diffusiven Prozesse zusammengefasst werden.

Im ersten Schritt wird die Oberflächenrumpfniveaushiftung des W 4f-Signals von polykristallinem W beobachtet. Die Verschiebung wird im Vergleich zum Volumensignal für das W 4f-Rumpfniveau mit $\Delta E_{SCLS} = -0,2 \text{ eV}$ bestimmt. Im Verlauf des Experiments wird in den W 4f-Spektren ein Signal bei einer BE von 31,9–32,0 eV identifiziert. Die Zuordnung dieses Signals kann hier nicht abschließend geklärt werden. Innerhalb dieses Experiments kommen zwei mögliche Erklärungen für dieses Signal in Frage. In den Schritten, in denen die Quelle dieses Signals nicht an der Oberfläche lokalisiert ist, ist die wahrscheinlichste Quelle für dieses Signal WO_2 . In den Schritten, in denen die Quelle an der Oberfläche lokalisiert ist, spricht die Verschiebung für an der Oberfläche auf W adsorbierte O-Atome. Nach der Beschichtung der Be-Probe mit Wolfram ist in den W 4f-Rumpfniveauspektren bereits Be_2W zu identifizieren. Um ein Be_2W -Signal zu erzeugen, muss Be in die W-Matrix hineindiffundieren, um dort die Legierung zu bilden. Das bedeutet, das Be bereits bei RT genug Energie besitzt, um in die aufgedampfte W-Schicht zu diffundieren. Da an der Oberfläche elementares W beobachtet wird, beschränkt sich die Ausbildung der Legierung auf den Bereich in der Nähe der Grenzfläche zwischen Be-Substrat und W-Schicht. Wie dick die Be_2W -Schicht ist, lässt sich hier nicht sagen, da für diesen Schritt keine Be 1s-Spektren aufgenommen wurden. Die gefundene BE stimmt mit den Literaturwerten [14, 15, 19] überein.

In der Be 1s-Region wird ein Signal bei 112,4 eV identifiziert. Durch die Datenauswertung dieses Experiments können Oberflächen- oder 2D-Plasmonen als Ursache ausgeschlossen werden. Da die Quelle

5.2 Wechselwirkung von Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung Be₂W

Tab. 5.15: BeO-Bindungsenergien für die verschiedenen Experimentschritte. Als Hauptsignal wird hier die Bindungsenergie, bei der der höchste Signalbeitrag identifiziert wird, bezeichnet. Falls ein weiteres Signal identifiziert wird, ist dessen Position als Nebensignal angegeben.

	Hauptsignal [eV]	Nebensignal [eV]
Be ₂ W	114,2	
Ausgeheilte Probe	114,8–114,9	
1,49 · 10 ¹⁶ cm ⁻² O	114,2 (IT 1: 114,6, IT 2: 114,9)	IT 4–6: 113,7–113,8
2,90 · 10 ¹⁶ cm ⁻² O	113,7	
4,19 · 10 ¹⁶ cm ⁻² O	113,0	113,7

dieses Signals nicht an der Oberfläche lokalisiert ist, können Rekonstruktionen an der Oberfläche ebenfalls ausgeschlossen werden. Als wahrscheinlichste Ursache für dieses Signal kommen substöchiometrische BeO-Verbindungen in Frage. Für die BE des BeO werden innerhalb dieses Experiments unterschiedliche Werte gefunden. Die Werte sind in Tab. 5.15 zusammengestellt. Nach dem Ausheilen der Probe wird unabhängig von der implantierten Menge O eine BE in einem Bereich von 114,8–114,9 eV festgestellt. In der legierten Probe, die ebenfalls ausgeheilt ist, wird eine BE von 114,2 eV gefunden. Dies entspricht einer Differenz der BE von 0,6 eV. Nach dem Tiefenprofil ist in der legierten Probe das BeO an der Oberfläche lokalisiert (s. Abb. 5.19 und Tab. 5.2). Es kann davon ausgegangen werden, dass es hier bei der legierten Probe um ein Oberflächenoxid des Be handelt und aus diesem Grund die BE mit 114,2 eV ähnlich der BE ist, die für das Oberflächenoxid von reinem Be mit 114,3–114,4 eV gefunden wird.

Nach den Implantationsschritten ist eine Verschiebung der Signale zu niedrigeren BE zu beobachten. Insgesamt können abhängig von der Fluenz drei verschiedene BE festgestellt werden. Nach der ersten Implantation werden das oxidische Signale mit dem größeren Signalbeitrag bei 114,2 eV und bei 113,7–113,8 eV ein weiteres Signal identifiziert. Nach der zweiten Implantation ist nur ein oxidische Signal bei 113,7 eV sichtbar. Nach der dritten Implantation liegt das Hauptsignal bei 113,0 eV und ein zweites Signal wird bei 113,7 eV. Die BE von 114,2 eV entspricht der BE des Oberflächenoxids, wie es nach der Legierungsbildung gefunden wird. Diese Zuordnung wird durch das Tiefenprofil (s. Abb. 5.20 und Tab. 5.3) bestätigt. Die Zuordnung der anderen beiden BE gestaltet sich schwierig. Bei niedrigen O-Fluenzen (bis ca. 3 · 10¹⁶ cm⁻²) wird nur die BE von 113,7 eV beobachtet. Erst bei der höchsten in diesem Experiment untersuchten Fluenz wird das Signal bei 113,0 eV beobachtet. Das gibt Anlass zu der Vermutung, dass diese beide Phasen abhängig von der O-Fluenz sind oder anders ausgedrückt abhängig sind von der Menge O in der Probe. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Fällen aufgrund der niedrigeren BE die Elektronendichte am Be-Atom höher sein muss als im stöchiometrischen BeO oder anders ausgedrückt die formale Oxidationszahl des Be-Atoms hier kleiner II sein muss. Normalerweise würde dies in Richtung eines substöchiometrischen Oxids deuten. Allerdings spricht die Tatsache dagegen, dass die Bindungsenergie sinkt, je mehr Sauerstoff zur Verfügung steht. Im Falle einer substöchiometrischen Verbindung würde sich die BE jedoch in Richtung der BE des normalen Oxids verschieben, wenn mehr Sauerstoff zur Verfügung steht. Hier wird jedoch genau das Gegenteil beobachtet. Eine weitere Erklärung, die häufig für Verschiebungen von BE ins Feld geführt wird, ist ein ungeordnetes Gitter im Festkörper. Die Struktur des Festkörpers ist nach der Implantation zerstört. Allerdings wird in jedem Implantationsschritt in diesem Experiment die Probe

5 Experimente

mit annähernd der gleichen Fluenz bestrahlt, wodurch die durch die Implantation induzierte Unordnung ebenfalls nahezu identisch sein sollte. In diesem Fall müsste also nach jedem Implantationsschritt die gleiche Verschiebung zu beobachten sein. Somit scheidet die Zerstörung der Festkörperstruktur durch die O-Implantation hier ebenfalls als Ursache für die beobachtete Verschiebung aus. Nachdem sowohl das substöchiometrische Oxid als auch die Struktur des Festkörpers als Erklärung ausscheiden, bleibt nur die Überlegung in Richtung alternativer oxidischer Bindungspartner für Be. Neben dem O^{2-} -Ion kommen theoretisch noch drei weitere Sauerstoffionen in Betracht: Das Peroxidion O_2^{2-} und das Hyperoxidion O_2^{1-} . Die Einführung dieser beiden O-Spezies könnte an dieser Stelle die beobachteten Phänomene erklären. Zum einen könnten durch die unterschiedlichen Anionen die unterschiedlichen Verschiebungen erklärt werden. Des Weiteren ist je nach Anion das Verhältnis Be:O unterschiedlich, wodurch die Fluenzabhängigkeit der beobachteten Verschiebung erklärbar wäre. Da Verbindungen mit diesen beiden Anionen instabil sind und bei Temperaturerhöhung zersetzen, würde diese Hypothese auch die Verschiebung der BE nach dem Heizen der Probe erklären. Allerdings stellt diese Hypothese eine eher ungewöhnliche Erklärung dar und muss erst durch dedizierte Experimente für das System Be-O bestätigt bzw. widerlegt werden.

Eine weitere Auffälligkeit im Be 1s-Signal sind die unterschiedlichen Bindungsenergien für die oxidischen Be-Spezies nach der O-Implantation mit 1 kV und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ (s. Tab. 5.15). Abhängig von der Photonenenergie verschiebt sich hier das Signal des BeO. Bei einer Photonenenergie von 155 eV wird das BeO-Signal bei einer Energie von 114,6 eV identifiziert. In dem Spektrum, das mit einer Energie von 235 eV aufgenommen wird, befindet sich dieses Signal bei 114,9 eV. In den vier Spektren, die mit höheren Energien aufgenommen wurden befindet sich das Signal bei 114,2 eV. Diese Verschiebungen scheinen nicht durch Änderungen in der Probe hervorgerufen zu werden, sondern allein durch die unterschiedlichen Anregungsenergien. Es ist auch kein Trend zu erkennen, da die Verschiebung erst zu höheren Energien stattfindet und anschließend das Signal zu niedrigeren Energien verschoben wird. Für dieses Phänomen kann im Rahmen dieser Arbeit keine Erklärung gefunden werden und es bedarf weiterer Experimente, um die Ursache der Verschiebungen zu bestimmen. Als erste Experimente zur Erklärung dieses Phänomens sollten die Valenzbänder (z. B. mittels UPS) und die Zustände oberhalb des Fermi-niveaus (z. B. mittels inverser PES) untersucht werden.

Nach allen drei Implantationsschritten ist eine Zersetzung der Legierung Be_2W zu beobachten. Triebkraft der Zersetzung ist die Oxidation der enthaltenen Elemente Be und W. In den ermittelten Reaktionsgleichungen für die einzelnen experimentellen Schritte ist deutlich eine Bevorzugung der Oxidation von Be zu beobachten. Auf den ersten Blick widerspricht das den Erwartungen. Nach den Bildungsenthalpien $\Delta_f H_s^\circ$ der drei Oxide BeO , WO_2 und WO_3 sollte eigentlich die Bildung von WO_3 die bevorzugte Reaktion sein, da hier die Bildungsenthalpie mit $-842,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ am niedrigsten ist (s. Tab. 5.16, [88]). Die Bildungsenthalpie von BeO ist mit $-608,35 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich höher. Den niedrigsten Energiegewinn bringt die Bildung von WO_2 mit $-589,69 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Allerdings befindet sich die Probe im Vakuum, d. h. es herrscht Sauerstoffmangel. Die O-Implantation stellt die Hauptquelle für Sauerstoff dar. In der Probe werden deshalb jene Reaktionen bevorzugt, die pro Sauerstoffatom den höchsten Energiegewinn einbringen. Um ein Maß für den Enthalpiegewinn pro Sauerstoffatom zu haben, können die Bildungsenthalpien auf die Anzahl der Sauerstoffatome bezogen werden. Hierzu wird die Bildungsenthalpie $\Delta_f H_s^\circ$ durch die Anzahl Sauerstoffatome im jeweiligen Oxid ν_O geteilt (s. Tab. 5.16). Vergleicht man die so erhaltenen Enthalpien, wird klar, dass WO_3 den geringsten Energiegewinn pro O-Atom mit $-280,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ bringt und damit sogar noch unter dem

5.3 Kohlenstoff auf Berylliumoxid auf Wolfram C/BeO/W

Tab. 5.16: Bildungsenthalpien der Be- und W-Oxide (Standardbildungsenthalpien aus [88])

	$\Delta_f H_s^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_f H_s^\circ \cdot v_O^{-1}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_f H_s^{Vol}$ [J nm ⁻³]
BeO	-608,35	-608,35	$-7,32 \cdot 10^{-17}$
WO ₂	-589,69	-294,85	$-3,31 \cdot 10^{-17}$
WO ₃	-842,91	-280,97	$-2,60 \cdot 10^{-17}$

Enthalpiegewinn pro O-Atom für WO₂ mit $-294,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt. Da BeO nur ein O-Atom benötigt, bleibt hier die Enthalpie gleich bei $-608,35 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Energiegewinn pro O-Atom ist also für BeO mehr als doppelt so hoch wie für WO₃. Alternativ kann zur Erklärung auch der Gewinn an Energiedichte bezogen auf das Volumen des entstandenen Oxids herangezogen werden. Auch hier zeigt sich der gleiche Trend. Auch hier ist der Energiegewinn für BeO mit $-7,32 \cdot 10^{-17} \text{ J nm}^{-3}$ deutlich höher als der Energiegewinn für WO₃ mit $-2,60 \cdot 10^{-17} \text{ J nm}^{-3}$ und WO₂ mit $-3,31 \cdot 10^{-17} \text{ J nm}^{-3}$. Zusammenfassend ist die Bildung von BeO gegenüber der Bildung der Wolframoxide deutlich bevorzugt. In sauerstoffarmer Umgebung im Festkörper unterscheidet sich der Energiegewinn für die Oxidation zu WO₂ und WO₃ kaum.

In der chemischen Reaktionsanalyse wird in der Elementbilanz häufig die Diffusion von O nachgewiesen. Wie oben erläutert, wird davon ausgegangen, dass O im Festkörper stets gebunden vorliegt. Die Sauerstoffdiffusion kann nach zwei Mechanismen ablaufen. Zum einen durch Diffusion einer oxidischen Spezies. Im Vergleich der Volumina der Oxide wird deutlich, dass BeO mit Abstand des geringste theoretische Volumen der hier identifizierten Oxide aufweist (s. Tab. B.2). Daher liegt die Vermutung nahe, dass in diesem Falle die diffundierende Spezies BeO ist. Die andere Möglichkeit ist hier der Ionentransport von O-Ionen. Hier diffundiert der Sauerstoff ungebunden. Am Ende des Diffusionspfades muss das Sauerstoffion wieder mit einem Partner reagieren. In diesem Falle ist die Reaktion mit Be aufgrund des höchsten Energiegewinns am wahrscheinlichsten. Dadurch entsteht am Ende des Diffusionspfades ein Molekül BeO. Dies entspricht ebenfalls einer Nettodiffusion von BeO. Welcher Mechanismus in diesem Experiment zum Tragen kommt, kann aus diesem Experiment nicht bestimmt werden, allerdings ist in beiden eine Nettodiffusion von BeO am wahrscheinlichsten.

Die Reaktionsanalyse nach dem Tempern der Probe zeigt sowohl eine Zersetzung der Wolframoxide als auch ein Oxidation von Be. Dies lässt den Schluss zu, dass Be als Reduktionsmittel für die Wolframoxide fungiert.

5.3 Kohlenstoff auf Berylliumoxid auf Wolfram C/BeO/W

Die Wechselwirkung von Kohlenstoffschichten mit polykristallinem Wolfram wurde von Linsmeier und Luthin untersucht [11, 20, 68]. Nach der Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff auf das Wolframsubstrat wird an der Grenzfläche die Bildung von Wolframcarbid WC beobachtet. Der aufgebrauchte Kohlenstoff liegt in zwei Modifikationen als Graphit und amorpher Kohlenstoff vor. In den Experimenten wird ab einer Temperatur von 770 K die Bildung des Wolframsubcarbids W₂C beobachtet. Ab einer Temperatur von 970 K findet ein Phasenübergang zu WC statt.

5 Experimente

Luthin hat zudem den Einfluss von Sauerstoff auf die Carbiddbildung im System C/W untersucht [26]. Die Experimente haben gezeigt, dass geringe Mengen Sauerstoff keinen Einfluss auf die Carbiddbildung haben. Wolframoxidzwischen-schichten hingegen haben einen großen Einfluss auf die Carbiddbildung. WO_{3-x} verhindert die Carbiddbildung vollständig, da in diesem System C mit O aus dem Wolframoxid reagiert. Im System mit WO_2 als Zwischenschicht wird direkt die Bildung von WC bei einer Temperatur von 1370 K beobachtet ohne Bildung von W_2C als Zwischenprodukt.

In dem hier durchgeführten Experiment soll der Einfluss einer BeO-Zwischenschicht auf die Carbiddbildung untersucht werden. Entscheidend ist hier die Frage, ob BeO als Diffusionsbarriere für Kohlenstoff fungiert. Somit also den Kontakt zwischen C und W verhindert. Des Weiteren soll geklärt werden, ob hier C mit O aus BeO reagiert oder eventuell sogar eine ternäre Phase identifiziert werden kann.

5.3.1 Experimentführung

Als Substrat wird eine Wolframscheibe mit 10 mm Durchmesser und einer Dicke von 0,5 mm der Firma *MaTecK* verwendet. Die Reinheit der Probe beträgt 99,8 %. Die Wolframprobe wird zyklisch durch Zerstäubung mit Ar^+ mit 3 keV für 30 min und Ausheilen der Probe bei einer Temperatur von ca. 1240 K für 45 min gereinigt. Die Reinheit der Oberfläche wird durch Aufnahme von Augerspektren überprüft. Die Prozedur wird solange wiederholt, bis keine C- und O-Rückstände mittels AES mehr nachgewiesen werden können. Anschließend wird die Probe mit BeO beschichtet und hochaufgelöste Rumpfniveauspektren bei sechs IT der beteiligten Elemente Be, O und W und zwei Übersichtsspektren aufgenommen. Anschließend wird die Probe mit C beschichtet. Die Beschichtung wird durch die Aufnahme von Übersichtsspektren überprüft. Nach erfolgreicher Beschichtung werden Spektren bei sechs IT aufgenommen. Nächster Schritt ist das Heizen der Probe bei ca. 600 K für 30 min. Nach diesem Heizschritt werden hochaufgelöste Spektren der beteiligten Elemente aufgenommen. Im nächsten Schritt wird die Probe für 30 min bei einer Temperatur von 1230 K getempert. Da im Augerspektrum keine Änderungen im Vergleich zum vorangegangenen Schritt sichtbar sind, wird die Probe nochmals für 30 min bei einer Temperatur von 1280 K geheizt. Im Anschluss werden hochaufgelöste Spektren der beteiligten Elemente aufgenommen. Der letzte Experimentschritt ist das Heizen der Probe bei einer Temperatur von 1370 K für 30 min und die anschließende Aufnahme der Spektren der beteiligten Elemente. Der experimentelle Ablauf ist im Folgenden zusammengefasst. Beginnend mit der Beschichtung der Probe mit BeO werden nach jedem Schritt Rumpfniveauspektren mit sechs verschiedenen Photonenenergien der beteiligten Elemente aufgezeichnet.

- Reinigung des W-Substrats
- Beschichtung der Probe mit BeO
- Beschichtung der Probe mit C
- Heizen der Probe für 30 min bei ca. 600 K
- Heizen der Probe für 30 min bei ca. 1230 K und für 30 min bei ca. 1280 K
- Heizen der Probe für 30 min bei 1370 K

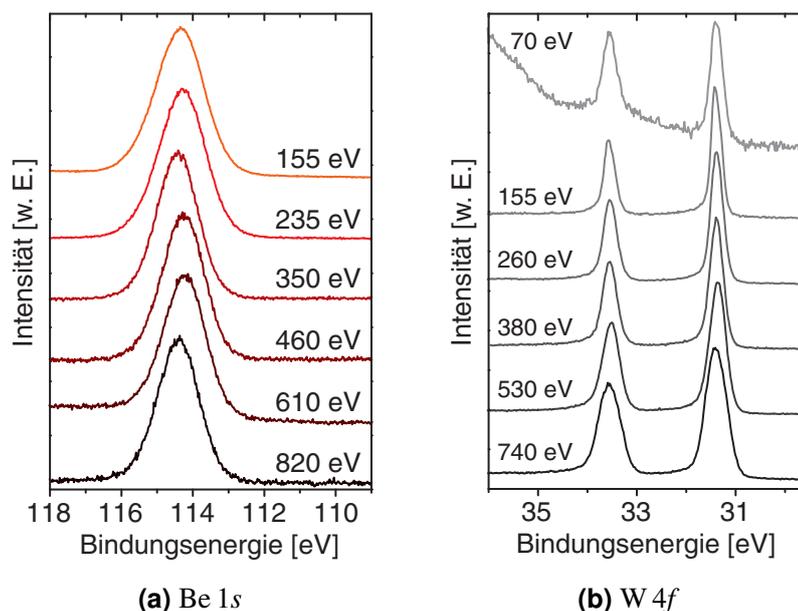


Abb. 5.24: Rumpfniveauspektren der mit BeO-beschichteten W-Probe. Die angegebenen Energien sind die Photonenenergien, die zur Anregung der Spektren verwendet wurden.

5.3.2 Qualitative tiefenabhängige Analyse

Im Folgenden wird die qualitative, tiefenabhängige chemische Analyse des Experiments Schritt für Schritt, beginnend mit der BeO-beschichteten W-Probe, beschrieben.

BeO-beschichtete W-Probe

Die Spektren der Be 1s- und der W 4f-Region sind in Abb. 5.24 gezeigt. In den W 4f-Spektren der BeO-beschichteten Probe kann in allen Tiefen ein Signal bei einer BE von 31,3–31,4 eV identifiziert werden. Dieses Signal wird elementarem W zugeordnet. Andere Beiträge sind nicht zu sehen. Ein Oberflächen-signal kann nicht identifiziert werden. Dies deutet auf eine geschlossene homogene Schicht BeO auf dem Wolframsubstrat hin, da andernfalls ein SCLS-Signal beobachtet werden müsste. In den Spektren der Be 1s-Region wird ebenfalls ein einziger Signalbeitrag bei einer BE von 114,3–114,4 eV beobachtet. Dieses Signal stammt von BeO. Das zugehörige Signal in der O 1s-Region wird bei einer BE von 532,1 eV identifiziert. Eine Reaktion zwischen BeO und W ist nicht zu beobachten. Auch hier findet sich nur ein Signal. Zusammenfassend entsprechen die gefundenen BE den in den Referenzmessungen ermittelten Werten und entsprechen den Erwartungen.

Das Schichtsystem C auf BeO auf W

In den Spektren der Be 1s-Region (s. Abb. 5.25a) ist eine Verschiebung des Signals in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu erkennen. Mit steigender Photonenenergie verschiebt sich das Signalmaximum

5 Experimente

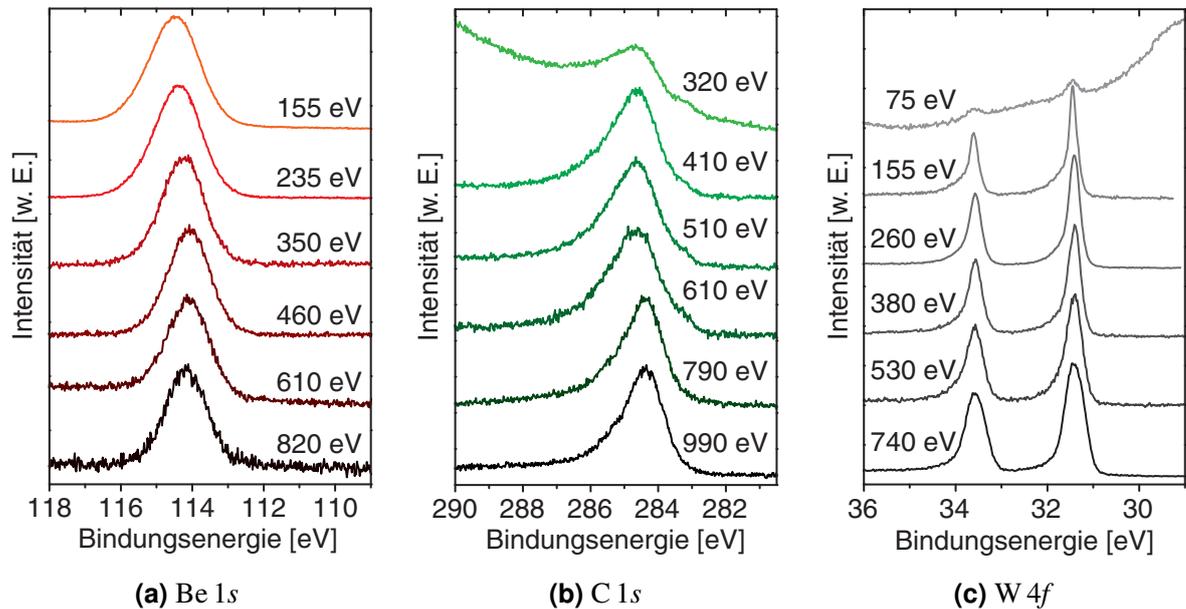


Abb. 5.25: Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W bei RT. Die angegebenen Energien sind die zur Anregung verwendeten Photonenergien.

von einer BE von 114,5 eV bei einer Photonenergie von 155 eV bis zu 114,1 eV für die Spektren die mit einer Energie von 820 eV aufgenommen wurden. Um diese Verschiebung bei der Kurvenanpassung reproduzieren zu können, muss das Signal mit zwei Funktionen angepasst werden. Die erste Anpassungsfunktion hat ihr Maximum bei 114,5 eV, die zweite bei 114,1 eV. Beide BE liegen im Bereich von BeO. Die BE von 114,5 eV wird BeO in Nachbarschaft von C zugeordnet, während die BE von 114,1 eV hier BeO in Nachbarschaft von W zugeordnet wird.

Die Kurven in der C 1s-Region (s. Abb. 5.25b) zeigen eine deutliche Asymmetrie. Dies deutet auf eine graphitische Struktur des aufgetragenen C hin. In der C 1s-Region können zwei Beiträge identifiziert werden. Das Hauptsignal befindet sich bei allen Tiefen bei einer BE von 284,5 eV. Dies entspricht der BE von graphitischem C, wie sie auch in der C-Referenzmessung bestimmt wurde (s. Abschn. 5.1.2). Ein zweites Signal mit einem sehr niedrigen Beitrag wird bei einer BE von 283,4 eV identifiziert. Dieses Signal kann einer Wolframkohlenstoffverbindung zugeordnet werden. Allein aus der Position des Signals kann hier allerdings nicht bestimmt werden, ob es sich um das Wolframsubcarbid W_2C oder Wolframcarbid WC handelt. Die BE des Signals liegt zwischen den in der Literatur [20, 68] berichteten Werten von 283,1 eV für WC und 283,6 eV für W_2C . Die BE ist näher an der des W_2C . Zudem findet der Phasenübergang von W_2C zu WC erst ab Temperaturen von 970 K statt [20, 68]. Aus diesen beiden Gründen ist hier W_2C als Quelle des Signals wahrscheinlicher. Hier muss bereits eine Diffusion stattgefunden haben, da W und C sonst nicht reagieren können. Dies deutet daraufhin, dass BeO bereits bei RT keine Diffusionsbarriere darstellt.

Für die Anpassung der Spektren der W 4f-Region (s. Abb. 5.25c) werden zwei Anpassungsfunktionen benötigt. Bei einer BE von 31,4 eV kann elementares W identifiziert werden. Das Maximum der zweiten Funktion befindet sich bei einer BE von 31,5 eV. Diese BE wird entsprechend der Literatur [82]

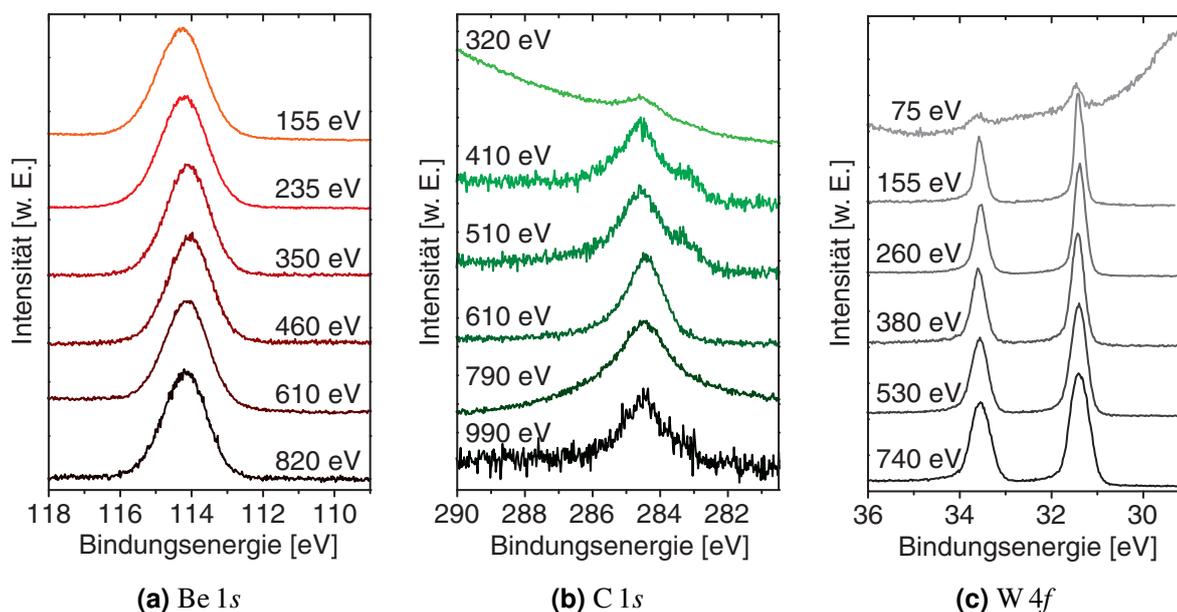


Abb. 5.26: Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W nach 30 min bei ca. 600 K. Die Energien sind die Photonenenergien, mit denen das entsprechende Spektrum angeregt wurde.

carbidgehen Wolfram zugeordnet. Sowohl in den Spektren der W 4f-Region als auch in den Spektren der C 1s-Region ist damit eine carbidgehe Verbindung zu sehen.

Heizschritt bei ca. 600 K für 30 min

Die Spektren der Be 1s-, C 1s- und W 4f-Region, die nach dem Heizen der Probe auf 600 K aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.26 zusammengestellt.

Die Kurvenanpassung der Spektren der Be 1s-Region zeigt, dass wie in den Schritten zuvor, zwei Funktionen nötig sind. Die Signalmaxima liegen bei 114,5 eV und 114,1 eV. In den C 1s-Spektren ist deutlich zu sehen, dass es sich hier um zwei Signale handelt. Wie bereits im vorhergehenden Schritt kann hier ein graphitisches Signal bei 284,5 eV und ein carbidgehes Signal bei 283,4 eV identifiziert werden. Insgesamt ist eine deutliche Intensitätsabnahme des Kohlenstoffsignals zu beobachten. Dies deutet auf eine Diffusion von C in das Volumen hin. In den Spektren der W 4f-Region kann ebenfalls ein carbidgehes Signal bei einer BE von 31,5 eV identifiziert werden. Das Hauptsignal bei einer BE von 31,4 eV stammt von elementarem W.

Nach dem Heizen für 30 min bei ca. 1230 K und 30 min bei ca. 1280 K

Die Spektren der W 4f-Region setzen sich aus zwei Dubletts zusammen. Das Hauptsignal mit einer BE von 31,4 eV für W 4f_{7/2} wird elementarem W zugeordnet. Das zweite Signal bei einer BE von 31,9 eV kann in Übereinstimmung mit der W-Referenzmessung (s. Abschn. 5.1.3) W in der Nachbarschaft von

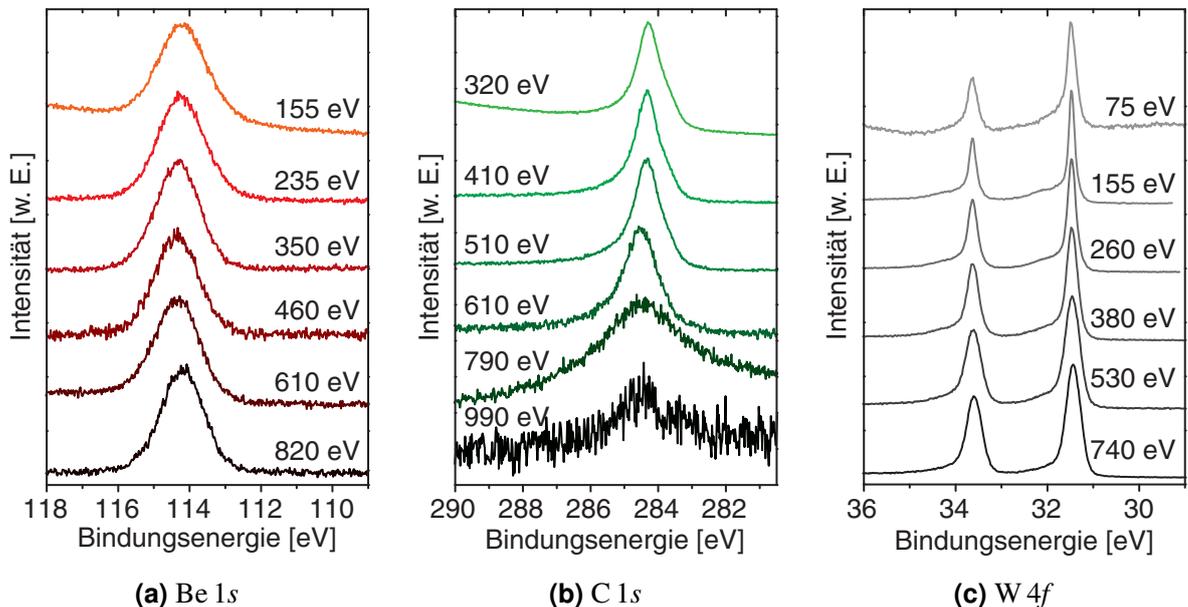


Abb. 5.27: Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W nach 30 min bei ca. 1230 K und 30 min bei ca. 1280 K. Die Energien sind die Anregungsenergien des jeweiligen Spektrums.

Sauerstoff zugeordnet werden. Die Signalpositionen im Be 1s-Bereich bleiben konstant bei 114,5 eV und 114,1 eV. Im Spektrum der IT 1 kann nur das Signal bei einer BE von 114,5 eV identifiziert werden. In den Spektren der C 1s-Region zeigt die Entfaltung zwei Funktionen. Bei einer BE von 284,5 eV wird graphitischer C identifiziert. Die zweite Anpassungsfunktion hat hier Maximum bei einer BE von 283,9 eV und wird carbidischen C zugeordnet.

Heizschritt bei 1370 K für 30 min

Die gravierendste Änderung zeigt sich in den Spektren der C 1s-Region. Hier ist kein C-Signal mehr zu identifizieren. Hierfür kommen zwei Erklärungen in Frage. Zum einen kann dies durch eine Sublimation des auf der Probe befindlichen C erklärt werden. Alternativ kann dies durch eine vollständige Diffusion des C in das Volumen erklärt werden. Gegen die Diffusion des C in das Volumen spricht, dass kein C mehr nachweisbar ist. Bei einer Diffusion in das Volumen ist zwar eine starke Abnahme des Signals zu erwarten, allerdings nur solange die Triebkraft durch den chemischen C-Gradienten in der Probe für die Diffusion ausreicht. In diesem Fall wäre also eine starke Abnahme des Signals zu erwarten, jedoch kein vollständiges Verschwinden. Somit ist die Sublimation für die vollständige Entfernung des C aus dem untersuchten Volumen die wahrscheinlichere Erklärung. In den Spektren der W 4f-Region können wie bereits zuvor zwei Beiträge ausgemacht werden. Der Hauptbeitrag stammt von elementarem Wolfram bei einer BE von 31,4 eV. Das zweite Signal liegt bei einer BE von 31,9 eV. Diese BE stimmt mit der BE überein, die in der Referenzmessung der Wolframprobe mit Oberflächenoxid (s. Abschn. 5.1.3) W mit adsorbierten O zugeordnet ist. Da hier Sauerstoff nur gebunden in Form von BeO vorhanden ist, wird hier diese BE W in der Nachbarschaft von BeO zugeordnet.

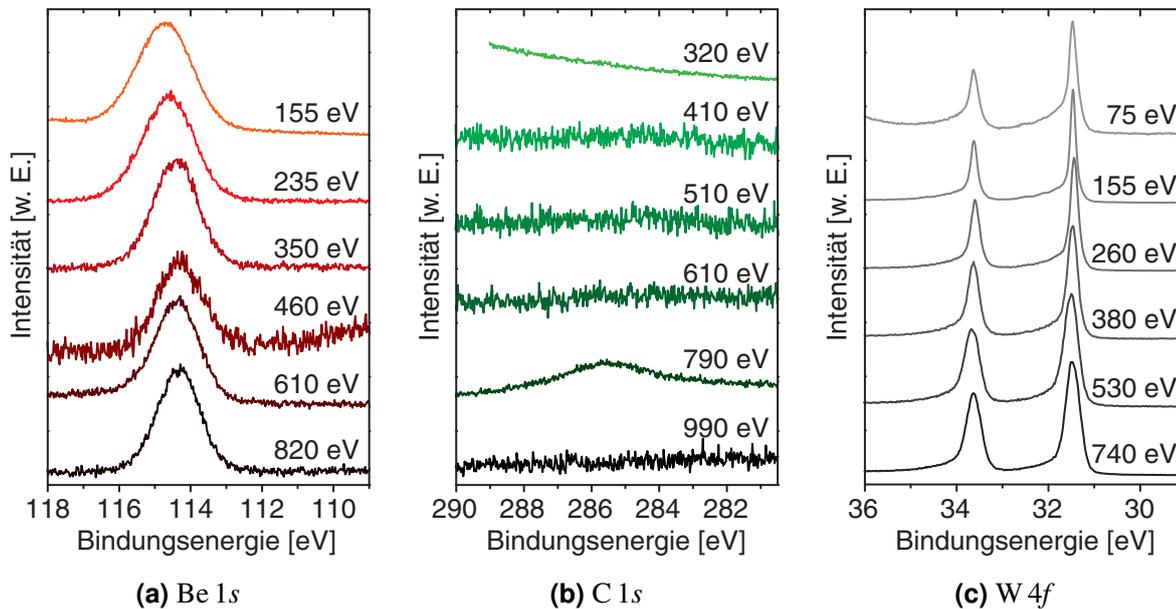


Abb. 5.28: Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W nach dem Heizen auf 1370 K für 30 min. Die Anregungsenergien sind oberhalb des jeweiligen Spektrums angegeben.

Im BE-Bereich des Be 1s-Rumpfniveaus ist die Zusammensetzung des Signals tiefenabhängig. In den Spektren der IT 1 & 2 kann nur ein Signal bei einer BE von 114,6–114,7 eV identifiziert werden. Dieses Signal wird BeO zugordnet. In den Spektren der IT 3–6 werden wie zuvor Beiträge bei 114,5 eV und 114,1 eV identifiziert. Der Signalanteil des Signals bei 114,1 eV steigt mit zunehmender Tiefe. Dies deutet auf eine Lokalisierung der Quelle im Volumen hin, also in Richtung der ursprünglichen BeO/W-Grenzfläche. Insgesamt verschiebt sich das Gesamtsignal also mit steigender Tiefe zu niedrigeren BE. Ursächlich hierfür könnte die geringe Konzentration von O sein oder die Nähe zu W-Atomen.

5.3.3 Zusammenfassung des Experiments C/BeO/W

Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, dass bereits bei RT eine geringe Carbidsierung von W stattfindet. Die Carbidsierung von W zeigt, dass BeO trotz seiner relativ hohen Partikeldichte von $72,5 \text{ nm}^{-3}$ hier nicht als Diffusionsbarriere fungiert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass das aufgebraute BeO keine deckende Schicht bildet. Dies würde dazu führen, dass Kohlenstoff durch diese Lücken stellenweise direkten Kontakt zum Wolframsubstrat hat. Allerdings kann im Rahmen dieses Experiments keine Aussage über den Wachstumsmodus der BeO-Schicht getroffen werden. Durch eine quantitative Auswertung kann allerdings die absolute Menge des aufgebrauten BeO berechnet werden. Aus der Menge ist dann eine Abschätzung möglich, ob genug BeO für eine geschlossene Schicht in der Probe vorhanden ist. Die beginnende Carbidsierung bei RT stimmt mit den Ergebnissen von Kost [89] und Luthin [26, 68] überein. Auch hier wurde eine Carbidsierung bei RT an den Grenzflächen C-W beobachtet. Das in der Probe vorhandene BeO zeigt keinen Einfluss auf die Carbidsierung.

5 Experimente

Die Carbidisierung schreitet bei einer Temperatur von ca. 1280 K voran. Auch dies deckt sich mit den Untersuchungen von Kost [89] und Luthin [26, 68]. In den Spektren, die nach dem Heizen auf 1370 K aufgenommen wurden, ist kein C mehr zu sehen. Dies deutet auf eine Sublimation von C hin. Eine Diffusion von C in das Volumen ist hier unwahrscheinlich, da in diesem Fall zumindest kleine C-Rückstände innerhalb des untersuchten Volumens sichtbar sein sollten.

6 Gesamtdiskussion

In dieser Arbeit wurden die Möglichkeiten der energievariieren XPS aufgezeigt und erste Experimente an Be-haltigen Mischsystemen mit der entwickelten Methodik durchgeführt. Im Folgenden werden theoretischen und experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst und diskutiert.

Es wurde gezeigt, dass es für quantitative Experimente nicht ausreicht eine Normierung der Daten nach dem XPS-Formalismus durchzuführen. Mit Hilfe der Monte-Carlo-Analyse wurden die experimentellen Parameter auf ihren Beitrag zu den Fehlern untersucht. Als fehleranfälligste Parameter werden der Photonenfluss und der Photoionisationswirkungsquerschnitt identifiziert. Im Rahmen der Fehleranalyse wird auch festgestellt, dass sich die Abweichung der experimentell bestimmten und der theoretisch erwarteten exponentiell tiefengewichteten Flächendichten (etF) sich nicht allein durch Unsicherheiten der verwendeten physikalischen Parameter erklären lässt. Somit ist eine Normierung der Intensitäten allein auf Basis der Literaturdaten nicht ausreichend. Um dennoch eine quantitative Auswertung zu ermöglichen, werden die Spektren mit Hilfe der aufgenommenen Goldreferenzspektren normiert. Die so erhaltenen Daten dienen als Ausgangspunkt für die weitere Analyse. Die hier verwendete Datenverarbeitung ermöglicht eine Normierung der Spektren auf die elementspezifischen Parameter bei gleichzeitiger Eliminierung experimenteller Ungenauigkeiten. Trotzdem sind hier weitere Untersuchungen notwendig, um die Ursache der Abweichung der experimentellen Daten von den theoretisch zu erwartenden Werten zu verstehen und eliminieren zu können. Für die physikalischen Parameter sollte hier der Fokus vor allem auf dem Photoionisationswirkungsquerschnitt und dem Photonenfluss liegen.

Durch die Entwicklung eines neuen Modells, wird es möglich, aus den energievariieren XPS-Experimenten quantitative Tiefenprofile zu erstellen. Das Modell wurde an verschiedenen Beispielsystemen getestet. Es wurde gezeigt, dass ausgehend von sechs verschiedenen Informationstiefen, eine maximale Modellierung von drei Scheiben sinnvoll ist. Zwar zeigen die Verläufe der Fehlerquadratsummen (s. Abb. 3.19), dass aus numerischer Sicht auch eine höhere Scheibenanzahl möglich ist, aber der Vergleich der Eingabe- und Ausgabtiefenprofile zeigt, dass eine korrekte Reproduktion der Tiefenprofile für mehr als drei Scheiben nicht gewährleistet ist (s. Abb. 3.20). Die maximale Dicke einer Scheibe entspricht hier in etwa der zu erwartenden IMFP, somit entspricht die Dicke des gesamte analysierte Volumen bei einer Auflösung von drei Scheiben der dreifachen IMFP, also der IT. Diese Dicke ist sinnvoll, da aus diesem Bereich 95 % des Gesamtsignals stammen. Die restlichen 5 % kommen aus den gesamten Rest der Probe (s. Abb. 2.4). Insgesamt liefert das Modell numerisch belastbare Ergebnisse, auch mit fehlerbehafteten Daten. Ebenso haben die Tests gezeigt, dass mit den oben genannten Parametern die getesteten Tiefenprofile mit sehr guter Übereinstimmung reproduziert werden. Ein Nachteil des Modells ist allerdings, dass die Ergebnisse nicht eindeutig sind. Dies liegt in der Verwendung numerischer Lösungsmethoden begründet. Es bedarf also immer einer kritischen Bewertung der erhaltenen Tiefenprofile. Des Weiteren besteht noch Optimierungsbedarf bezüglich der verwendeten Schichtdicken. Auch können die IT der aufgenommenen Spektren optimiert werden, um akkuratere Ergebnisse zu erhalten. Größter Vorteil des hier entwickelten Modells ist es, dass für die Berechnung

6 Gesamtdiskussion

der Tiefenprofile nur die normierten Intensitäten bekannt sein müssen. Aus den etF können mit dem Modell die Tiefenprofile von Proben beliebiger Zusammensetzung und mit beliebiger Tiefenverteilung der enthaltenen Spezies berechnet werden. Das entwickelte Modell ist dazu geeignet auch komplexe Tiefenprofile, wie sie z. B. durch Ionenbeschuss entstehen, zu berechnen.

Die Wechselwirkung von energetischen Sauerstoffionen mit der Berylliumwolframlegierung wurde intensiv mit den neuen Methoden untersucht. Zusammenfassend führt eine Bestrahlung mit Sauerstoffionen zu einer Zersetzung der Legierung. Die Bildung von BeO findet gegenüber der Bildung der Wolframoxide bevorzugt statt. Bei einer Temperatur von 600 K findet eine Reduktion der gebildeten Wolframoxide statt. Metallisches Be fungiert hierbei als Reduktionsmittel. Dies ist deutlich an der Abnahme der Signale der oxidischen Wolframspezies und einer Zunahme des BeO-Signals nach den Heizschritten bei 600 K zu sehen. Die Sauerstoffdiffusion wird der Spezies BeO zugeschrieben. Ob der O-Transport einem ionischen O-Transport und der Diffusion von BeO-Partikeln zuzuschreiben ist bleibt ungeklärt. Nichtsdestotrotz führt eine Diffusion nach beiden Mechanismen zu einer Zunahme des BeO-Signals am Ende des Diffusionspfades, da ionischer Sauerstoff am Ende des Diffusionspfades wieder gebunden vorliegen muss und eine Reaktion mit Be bevorzugt stattfindet. Nach beiden Mechanismen kommt es also zu einer Nettodiffusion von BeO. Aus den Tiefenprofilen nach den Heizschritten (s. Abb. 5.19 & 5.21) ist ersichtlich, dass sich BeO immer an der Oberfläche der Probe anreichert. Zusammenfassend bedeutet das für die erste Wand eines Fusionsreaktors, dass zwar prinzipiell mit der Bildung der Legierung Be_2W an den Oberflächen zu rechnen ist, dass aber im Betrieb eine Zersetzung der Legierung durch Bestrahlung mit Sauerstoffionen aus dem Plasma zu rechnen ist. Das Be aus der zersetzten Legierung bildet BeO und reichert sich an der Oberfläche an. An den W-Oberflächen im Divertor bedeutet das eine Herabsetzung des Schmelzpunkts von 3683 K für elementares W auf 2780 K für BeO. Allerdings bilden sich an den Wolframbauteilen ebenfalls Oberflächenoxide. Die Wolframoxide weisen mit 1773 K für WO_2 und 1746 K für WO_3 deutlich niedrigere Schmelzpunkte auf. Die Anreicherung von BeO an der Oberfläche durch die Bildung und anschließende Zersetzung der Be_2W -Legierung auf den W-Bauteilen ist für die Temperaturbeständigkeit günstig. Auf den Be-Kacheln der ersten Wand trägt die Anreicherung von BeO durch diese Reaktion ebenso zur thermischen Belastbarkeit bei, da hier der Schmelzpunkt von 1551 K für elementares Be deutlich um 1229 K durch die BeO-Anreicherung erhöht wird.

Die Untersuchung des Systems C-W mit einer BeO-Zwischenschicht hat gezeigt, dass BeO keinen Einfluss auf die Carbiddbildung zeigt. Die Zwischenschicht fungiert nicht als Diffusionsbarriere, wie die beginnende Carbiddisierung bei RT zeigt. Die Temperaturen der Carbiddbildung decken sich mit den Untersuchungen von Luthin [26, 68] und Kost [89]. Zusätzlich chemische Spezies unter Beteiligung von Be werden hier nicht beobachtet. Somit hat die BeO-Zwischenschicht keinen Einfluss auf die Carbiddbildung und kann im hier untersuchten Szenario als inert betrachtet werden.

Zusammenfassend wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, mit dem es möglich ist, Untersuchung chemischer Reaktionen und diffusiver Prozesse tiefen aufgelöst mittels ERXPS für Systeme beliebiger Komplexität durchzuführen. Die entwickelte Methodik wurde erfolgreich für die Untersuchung der Wechselwirkung von energetischen Sauerstoffionen mit der Legierung Be_2W angewendet. Die chemischen Reaktionen für dieses System wurden aufgeklärt und quantifiziert und die diffusiven Prozesse beschrieben. Des Weiteren wurde der Einfluss von Berylliumoxid BeO als Zwischenschicht auf die Carbiddbildung im System C-W erfolgreich untersucht.

A Formeln

A.1 Gammafunktion

Die Gammafunktion $\Gamma(x)$ ist definiert als:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (\text{A.1})$$

Durch das Integral von 0 bis ∞ ist dieser Ausdruck sehr rechenintensiv. Daher wird dieser Ausdruck in der Praxis durch Näherungen ersetzt. Klassisch wird diese Funktion durch eine Reihenentwicklung nach Stirling ersetzt. Nachteil dieser Näherung ist die Abhängigkeit der Genauigkeit von der Anzahl verwendeten Summanden. Des Weiteren zeigt diese Näherung für kleine Werte für x gravierende Abweichung von der echten Gammafunktion. Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit die Näherung nach Nemes verwendet [90]:

$$\Gamma(x) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{x}} \left[\frac{1}{e} \left(x + \frac{1}{12x - \frac{1}{10x}} \right) \right]^x \quad (\text{A.2})$$

A.2 Standardabweichung

Die Standardabweichung S wird für n Stichproben wie folgt berechnet:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{A.3})$$

x_i steht hier für den Wert der i -ten Stichprobe und \bar{x} für den Mittelwert. Bei einem geringen Stichprobenumfang muss Gl. A.3 mit dem folgenden Faktor multipliziert werden, um die korrekte Standardabweichung S_k zu erhalten:

$$S_k = S \cdot \sqrt{\frac{n-1}{2}} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \quad (\text{A.4})$$

In dieser Gleichung ist $\Gamma(x)$ die Gammafunktion von x . Die Korrekturfaktor beträgt z. B. für einen Stichprobenumfang von $n = 25$ 1,010468.

B Physikalische Eigenschaften und Parameter

In diesem Kapitel werden tabellarisch die in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Eigenschaften und Parameter für Atome und Moleküle zusammengefasst [88, 91, 17].

Tab. B.1: Physikalische Eigenschaften für Elemente und Verbindungen

	M [u]	ρ [g cm ⁻³]	$\Delta_f H_s^\circ$ [kJ mol ⁻¹]	S_s° [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
Be	9,0122	1,85		
BeO	25,012	3,01	-608,35	13,77
Be ₂ W	201,86	10,7		
W	183,84	19,3		
WO ₂	215,84	12,1	-589,69	50,50
WO ₃	231,84	7,16	-842,91	75,91
Au	196,97	19,3		

Tab. B.2: Verwendete Volumina und Dichten pro Formeleinheit für Atome und Moleküle

	Volumen [nm ³]	Dichte [nm ⁻³]	Kommentar
Be	0,008089	123,621	
BeO	0,013798	72,473	
Be ₂ W	0,031195	32,057	berechnet aus Gitterparametern
W	0,015817	63,222	
WO ₂	0,029621	33,760	
WO ₃	0,053768	18,599	

C Publikationen

C.1 Artikel

M. Köppen, M. Oberkofler, J. Riesch, K. Schmid, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Quantitative analysis of the interaction of energetic oxygen ions with the beryllium–tungsten alloy Be₂W*, *J. Nucl. Mater.* **2012**, corr. proof

M. Köppen, J. Riesch, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Interaction of energetic oxygen ions with the beryllium tungsten alloy Be₂W*, *Phys. Scr.* **2011**, T145, 1–5

C.2 Präsentationen

M. Köppen, H. Löchel, M. Oberkofler, T.-V. Phan, J. Riesch, K. Schmid, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Quantitative analysis of depth–resolved PES experiments on the interaction of energetic oxygen ions with beryllium tungsten alloy*, Poster, 20th International Conference on Plasma Surface Interactions, Aachen **2012**

S. Rädcl, M. Köppen, M. Oberkofler, J. Riesch, H. Löchel, M. Bauer, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Depth profiling X–ray photoemission investigation and its impact into the field of fusion energy materials*, Poster, DPG Frühjahrstagung der Sektion kondensierte Materie, Berlin **2012**

Ch. Linsmeier, M. Köppen, K. Schmid, H. Löchel, T.-V. Phan, J. Riesch & A. Vollmer, *Chemically resolved depth profiles from synchrotron XPS of oxygen ion–driven reactions with Be₂W*, Vortrag, 25th Symposium on Surface Science, St. Anton am Arlberg **2012**

J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschcn, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S. F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier & J.-H. You, *Tungsten–fibre reinforced tungsten composites with pseudo–ductile behavior and in–situ analysis by high energy synchrotron tomography*, Poster, 2nd Brazilian–German Frontiers of Science and Technology Symposium **2011**

J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschcn, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S. F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi & J.-H. You, *Tungsten–fibre reinforced tungsten composites: A novel concept for improving the toughness of tungsten*, Vortrag, 18th International Conference on Composite Materials, Jeju Island **2011**

Ch. Linsmeier, M. Köppen, H. Löchel, T.-V. Phan, J. Riesch & A. Vollmer, *Interaction of energetic oxygen ions with beryllium tungsten alloy*, Vortrag, Joint SEWG Meeting ITER Material Mix and Migration, Helsinki **2011**

C Publikationen

M. Köppen, H. Löchel, T.-V. Phan, J. Riesch, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Chemistry at the first wall of future fusion devices: Interaction of energetic oxygen ions with beryllium tungsten alloy*, Poster, 13th Conference on Plasma Facing Materials and 1st Fusion Energy Material Science Conference, Rosenheim **2011**

J. Riesch, J.-Y. Buffière, J. Du, A. Galatanu, P. Hahn, T. Höschen, S. Kimmig, M. Köppen, S. Lindig, S. F. Nielsen, M. di Michiel, C. Prentice, M. Scheel, A. Zivelonghi, Ch. Linsmeier & J.-H. You, *Synthesis of tungsten–fibre reinforced tungsten composites and in situ observation of cracking by high energy synchrotron tomography*, Poster, 13th Conference on Plasma Facing Materials and 1st Fusion Energy Material Science Conference, Rosenheim **2011**

S. Rädcl, M. Köppen, J. Brinkmann, M. Oberkofler, J. Riesch, H. Löchel, M. Bauer, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Tiefenaufgelöste chemische Analyse von Mehrkomponenten-Oberflächenreaktionen*, Vortrag, DGM FA Strahllinien, Berlin **2011**

M. Köppen, H. Löchel, T.-V. Phan, J. Riesch, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Chemistry at the first wall of future fusion devices: Interaction of energetic oxygen ions with beryllium tungsten alloy*, Poster, 2nd Joint HZB Users' Meeting, Berlin **2010**

M. Köppen & Ch. Linsmeier, *Chemical Phase Formation in Material Mixing*, Vortrag, 2nd Sino–German Workshop on Plasma–Wall–Interactions in Fusion Devices, Garching **2010**

Ch. Linsmeier, M. Oberkofler, M. Köppen & T.-V. Phan, *Ion–induced beryllium nitride formation and its influence on deuterium retention*, Poster, 18th International Workshop on Inelastic Ion–Surface Collisions, Gatlinburg **2010**

Ch. Linsmeier, K. Schmid, M. Oberkofler, T.-V. Phan & M. Köppen, *Influence of seeded nitrogen on first wall material properties*, Vortrag, EFDA Modeling Meeting EU-PWI Task Force, Culham **2010**

A. Vollmer, M. Köppen, H. Löchel, T.-V. Phan, J. Riesch & Ch. Linsmeier, *Surface chemistry at first wall of future fusion reactor vessels*, Poster, 27th European Conference on Surface Science, Groningen **2010**

M. Köppen, M. Oberkofler, T.-V. Phan & Ch. Linsmeier, *Depth–resolved XPS–investigation of O–implanted Be–W–alloy and interaction of beryllium with energetic nitrogen ions*, Vortrag, Joint SEWG Meeting Material Migration and Material Mixing, Jülich **2010**

M. Oberkofler, M. Köppen & Ch. Linsmeier, *Interaction of beryllium as a first wall material with energetic nitrogen ions*, Poster, 19th Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, San Diego **2010**

M. Köppen, J. Du, H. Löchel, M. Oberkofler, V. Paffenholz, M. Richly, J. Riesch, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Untersuchung der Reaktionsmechanismen in quartären Oberflächen mit energieaufgelöster Photoelektronenspektroskopie*, Poster, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten, Berlin, **2010**

M. Köppen, *Investigation of Fusion Relevant Materials by Depth-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, Vortrag, 2nd FEMaS Workshop, Athen, **2010**

M. Köppen, J. Du, H. Löchel, M. Oberkofler, V. Paffenholz, M. Richly, J. Riesch, A. Vollmer & Ch. Linsmeier, *Investigation of Reaction Mechanisms in Quaternary Surfaces with Energy-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, Poster, 1st Joint BER II and BESSY II Users' Meeting, Berlin **2009**

M. Köppen, F. Kost, M. Balden & Ch. Linsmeier, *Depth-Resolved Chemical Analysis of Fusion First Wall Materials / Synchrotron based methods: In situ sample preparation and PES/XAS analysis of fusion relevant materials*, Vortrag, 1st Workshop on Fusion Energy Material Science, Lissabon **2009**

Abbildungsverzeichnis

1.1	Semitechnische Zeichnung des Fusionsexperiments ITER [8]	3
1.2	Wandmaterialien des Fusionsexperiments ITER [12]	3
2.1	Darstellung der Beziehungen der Austrittsarbeit der Probe ϕ_P und des Analysators ϕ_A für eine leitfähige Probe	8
2.2	Illustration der Photoionisation und des Augerprozesses	9
2.3	Beispiel eines Übersichtsspektrums	11
2.4	Die relative Signalstärke einer Strahlungsquelle in der Tiefe z	15
2.5	Inelastische mittlere freie Weglänge λ als Funktion der kinetischen Energie für einen Bereich von 35–2000 eV für einige Verbindungen	17
2.6	Zusammenstellung der IMFP nach Seah & Dench, der IT, der daraus resultierenden kinetischen Energien E_{kin} und der entsprechenden genäherten Photonenenergien für die Rumpfniveaus	21
3.1	Beispiel eines ausgewerteten Au $4f_{7/2}$ -Referenzspektrums	27
3.2	Beispiel einer Bestimmung der Fermienergie E_F	28
3.3	Photoionisationswirkungsquerschnitte für die in dieser Arbeit betrachteten Rumpfniveaus nach Yeh und Lindau [41]	30
3.4	Winkelabhängiger Asymmetrieparameter $L_{\gamma,c,h\nu}$ für die in dieser Arbeit untersuchten Rumpfniveaus.	31
3.5	Strahlrohrtransmissivitäten für die drei verfügbaren Monochromatorgitter mit 150, 360 und 1228 Linien mm^{-1} als Funktion der Photonenenergie $h\nu$	32
3.6	Analysatorsensitivität für den verwendeten Halbkugelanalysator VG Scienta SES 100 für die verwendete Spaltgröße von 3,2 mm und eine kreisförmige Strahlungsquelle mit einem Durchmesser von 1 mm. [44]	33
3.7	Vollständiger Normierungsfaktor ohne Berücksichtigung des Ringstroms I_{rc} für das Au $4f$ -Rumpfniveau für eine Durchgangsenergie E_{pass} von 20 eV für die zur Verfügung stehenden Monochromatorgitter	34
3.8	etF der Au $4f$ -Rumpfniveaus für alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Goldreferenzspektren. Die schwarzen Quadrate markieren die Mittelwerte. Die einzelnen etF sind durch Kreuze markiert. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung. Die rote Kurve ist eine Ausgleichsfunktion für einen exponentiellen Zerfall erster Ordnung.	35
3.9	Berechnete Werte für die exponentiell tiefengewichtete Flächendichte eines Goldfestkörpers	36
3.10	Monte-Carlo-Analyse des Einflusses von Unsicherheiten in der Photonenenergie für die einzelnen Parameter auf den Sensitivitätsfaktor	39

Abbildungsverzeichnis

3.11	Monte-Carlo-Analyse des Einflusses von Unsicherheiten der Photonenenergie für alle Parameter auf den Sensitivitätsfaktor	40
3.12	Vergleich der Standardabweichungen für die gezeigten Monte-Carlo-Analysen	41
3.13	Graphische Darstellungen für die Beispiele die durch die Gl. 3.12 bis 3.16: (a) Schicht des Materials x (Gl. 3.12) (b) Bedecktes Volumenmaterial x (Gl. 3.13) (c) Vergrabene Schicht des Materials x (Gl. 3.14) (d) Unterteilung der Probe in Schichten (Gl. 3.15 & 3.16)	43
3.14	Berechnete etF für 3 nm BeO auf 3 nm Be auf einem sauberen Be-Substrat für sechs verschiedene kinetische Energien. Die verwendeten kinetischen Energien entsprechen den verwendeten Energien für die ERXPS-Experimente in dieser Arbeit. Die Ergebnisse sind durch Quadrate gekennzeichnet. Die Linien sind lineare Verbindungslinien, um die Lesbarkeit zu verbessern.	51
3.15	Ergebnis des Tests mit 3 nm BeO auf 3 nm Be auf einem Be-Substrat.	51
3.16	Ausgangstiefenprofil und Lösung für den Test mit alternierenden Schichten von Be und BeO auf einem Be-Substrat.	52
3.17	Ergebnisse der beiden Tests mit einer vergrabenen BeO-Schicht mit doppelter Scheibendicke unter einer Be-Schicht mit vierfacher Scheibendicke auf einem Be-Substrat.	53
3.18	Testtiefenprofil und Ergebnis für den Test mit einem zufällig gewählten Tiefenprofil.	54
3.19	Fehlerquadratsummen für die Tests in Abhängigkeit der gewählten Scheibenzahl für Daten, die mit einer Messungenauigkeit gemäß der Poissonstatistik versehen sind. In Abb. (a) ist der Verlauf der gewichteten Fehlerquadratsummen gezeigt. Abb. (b) zeigt den Verlauf der normierten Fehlerquadratsummen.	56
3.20	Be-Tiefenprofile der Modelltests mit fehlerbehafteten Eingabedaten gemäß der Poissonstatistik. Die schwarzen Kreuze symbolisieren die einzelnen Testergebnisse. Die roten Quadrate zeigen den Wert für die Berylliumatomdichte des Eingabeprofils an.	57
3.21	Ergebnisse der Test für ein einfaches Schichtsystem aus einer BeO-Schicht auf einem Be-Substrat	59
3.22	Dieser Graph veranschaulicht die verschiedenen Kurvenverläufe der etF für eine BeO-Schicht auf Be und eine homogene Mischung dieser beiden Teilchen für eine kinetische Energie von 40 eV.	61
3.23	In diesem Graphen ist die Differenz zwischen der etF des Schichtsystems und der etF der homogenen Mischung als eine Funktion des Volumenanteils in einer Scheibe von 1 nm Dicke gezeigt.	62
4.1	Präparationskammer LAICA	69
5.1	Spektren der Be-Referenzmessung	72
5.2	Beispiel der Kurvenanpassung der Be $1s$ -Rumpfniveauspektren der Be-Referenzmessung	73
5.3	Ergebnis der Auswertung Be-Referenzmessung	74
5.4	Beispiel der Kurvenanpassung der O $1s$ -Rumpfniveauspektren der Be-Referenzmessung	75
5.5	C $1s$ -Spektren der Graphitreferenzmessung	77
5.6	Beispiel der Kurvenanpassung der Graphit-Referenzmessung	77
5.7	Spektren der Referenzmessung der Wolframprobe mit Oberflächenoxid	78
5.8	Beispiel der Kurvenanpassung der W $4f$ -Rumpfniveauspektren der Referenzmessung von Wolfram mit Oberflächenoxid	79

5.9	Beispiel der Kurvenanpassung der O 1s-Rumpfniveauspektren der Referenzmessung von Wolfram mit Oberflächenoxid	80
5.10	Ergebnis der Auswertung Referenzmessung von W mit Oberflächenoxid	81
5.11	Simulierte Tiefenverteilung des implantierten Sauerstoffs in Be ₂ W berechnet mit SD-Trim.SP [85, 86] für Beschleunigungsspannungen von 500 und 1000 V und einer Fluenz von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Es wird angenommen, dass der Strahl zu 82 % aus O ₂ ⁺ und zu 18 % aus O ⁺ [84].	84
5.12	Beispiel der Kurvenanpassung der W 4f-Rumpfniveauspektren der mit W beschichteten Be-Probe	85
5.13	Beispiel der Kurvenanpassung der Be 1s-Rumpfniveauspektren der Be ₂ W-Probe	87
5.14	Rumpfniveauspektren nach der O-Implantation in Be ₂ W mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	88
5.15	Rumpfniveauspektren nach dem Ausheilen der Be ₂ W-Probe, die mit einer O-Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V bestrahlt wurde	90
5.16	Rumpfniveauspektren der Be ₂ W-Probe nach der 1. O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	91
5.17	Beispiel der Kurvenanpassung der W 4f-Rumpfniveauspektren der Be ₂ W-Probe nach der 1. O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung	92
5.18	Rumpfniveauspektren der Be ₂ W-Probe nach der 2. O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Die Probe ist insgesamt mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt worden. Die Energien, die bei jedem Spektrum angegeben sind, sind die Anregungsenergien, die für das jeweilige Spektrum verwendet wurden.	93
5.19	Berechnetes Tiefenprofil nach der Bildung von Be ₂ W	96
5.20	Berechnetes Tiefenprofil nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	96
5.21	Berechnetes Tiefenprofil der Probe nach 30 min Heizen bei einer Temperatur von 600 K	100
5.22	Berechnetes Tiefenprofil nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.	103
5.23	Berechnetes Tiefenprofil nach dem zweiten Ausheilen und anschließender O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.	106
5.24	Rumpfniveauspektren der mit BeO-beschichteten W-Probe	113
5.25	Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W bei RT	114
5.26	Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W nach 30 min bei ca. 600 K	115
5.27	Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W nach 30 min bei ca. 1230 K und 30 min bei ca. 1280 K	116
5.28	Rumpfniveauspektren des Schichtsystems C/BeO/W nach dem Heizen auf 1370 K für 30 min	117

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter für die Berechnung der IMFP nach Gries [32]	19
3.1	Intensitätsverhältnisse r von Oberflächen- und Volumensignal als Funktion der Photonenenergie $h\nu$, die für die Auswertung der Au $4f$ -Referenzspektren verwendet wurden	27
3.2	Eingabewerte und Ergebnisse für den Test mit 3 nm BeO auf 3 nm Be auf einem Be-Substrat.	52
3.3	Beispiel der Tabellenschreibweise für die chemische Reaktionsanalyse	63
5.1	Informationstiefen (IT), die IMFP nach Seah & Dench [31], die genäherte kinetische Energien der Photoelektronen E_{kin} und die daraus resultierenden Anregungsenergien $h\nu$ für die Rumpfniveauspektren	85
5.2	Berechnete Dichten nach der Bildung von Be_2W	95
5.3	Berechnete Dichten nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	97
5.4	Differenz der Teilchen- und Atomanzahl nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ zum vorherigen Schritt	97
5.5	Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die durch die Implantation induzierten Reaktion nach der Implantation von O-Ionen mit einer Beschleunigungsspannung von 1000 V und einer Fluenz von $1,49 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	99
5.6	Berechnete Dichten in der Probe nach 30 min Heizen bei einer Temperatur von 600 K .	100
5.7	Differenz der Teilchen- und Atomanzahl in den Scheiben nach 30 min Heizen bei einer Temperatur von 600 K im Vergleich zum vorherigen Schritt	101
5.8	Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die bei 600 K ausgeheilte Probe	102
5.9	Berechnete Dichten nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.	103
5.10	Differenz der Teilchen- und Atomanzahl in den Scheiben nach der O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,41 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $2,90 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.	103
5.11	Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die Probe nach dem ersten O-Implantationsschritt mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V	105
5.12	Berechnete Dichten nach dem zweiten Ausheilen und anschließender O-Implantation mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.	106

Tabellenverzeichnis

5.13	Teilchen- und Elementbilanz nach dem zweiten Ausheilen und anschließender O-Implantation mit 500 V Beschleunigungsspannung und einer Fluenz von $1,29 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ im Vergleich zum vorangegangenen Schritt. Insgesamt wurde die Probe mit einer O-Fluenz von $4,19 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt.	106
5.14	Ergebnis der chemischen Reaktionsanalyse für die Probe nach dem zweiten O-Implantationsschritt mit einer Beschleunigungsspannung von 500 V	108
5.15	BeO-Bindungsenergien für die mit O-Ionen bestrahlte Legierung Be_2W	109
5.16	Bildungsenthalpien der Be- und W-Oxide (Standardbildungsenthalpien aus [88])	111
B.1	Physikalische Eigenschaften für Elemente und Verbindungen	123
B.2	Verwendete Volumina und Dichten pro Formeleinheit für Atome und Moleküle	123

Glossar

Allgemein

AES	Augerelektronenspektroskopie
ARXPS	winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy)
BE	Bindungsenergie
cts	Zählereignisse (counts)
EAL	Elektronenabschwächungslänge
ERXPS	energievarierte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (energy-resolved X-ray photoelectron spectroscopy)
etF	exponentiell tiefengewichtete Flächendichte
IMFP	inelastische mittlere freie Weglänge (inelastic mean free path)
IT	Informationstiefe
MCA	Monte-Carlo-Analyse
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition)
RT	Raumtemperatur
r. t.	room temperature
SCLS	Oberflächenrumpfniveaushiftung (surface core level shift)
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
w. E.	willkürliche Einheiten
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

Griechische Buchstaben

α	Elektronenaustrittswinkel
β	Asymmetrieparameter
$\beta_{e,\alpha}$	effektiver Asymmetrieparameter für Elektronenaustrittswinkel α
γ	Winkel zwischen einfallenden Photonen und emittierten Elektronen
ΔE_{ℓ_s}	Energieaufspaltung durch Spinbahnkopplung
ε	Photoneneintrittswinkel
ε_i	Energie des Orbitals i
λ	inelastische mittlere freie Weglänge
ν	Photonenfrequenz [s^{-1}]

Glossar

v_i	stöchiometrische Koeffizient von i
ρ	Dichte
σ	Photoionisationswirkungsquerschnitt
σ_i	Abweichung des i -ten Datenpunkts
Φ	Photonenfluss
ϕ	Austrittsarbeit [eV]
χ^2	Fehlerquadratsumme

Römische Buchstaben

A	Fläche
D	Detektoreffizienz
d	Schichtdicke
E_B	Bindungsenergie [eV]
E_C	Energie des Leitungsbandes [eV]
E_F	Fermienergie [eV]
E_I	Ionisierungsenergie [eV]
E_{kin}	kinetische Energie [eV]
E_V	Vakuumsenergie [eV]
h	Plancksches Wirkungsquantum [$4,135\,667\,516(91) \cdot 10^{-15}$ eV s]
I	Intensität
I_{norm}	normierte Intensität, äquivalent zur eF
I_{rc}	Ringstrom
J	Multiplizität des Gesamtdrehimpuls
j	Gesamtdrehimpuls
k	Anpassungsparameter
L	winkelabhängiger Asymmetrieparameter
ℓ	Bahndrehimpuls
M_i	molare Masse von i [g mol^{-1}]
N	Teilchenanzahl
n	in Kap. 2: Hauptquantenzahl in Kap. 3: Anzahl der Datenpunkte
n_z	Anzahl zusätzlicher Parameter
p	Parameteranzahl
r	Verhältnis
S	Sensitivitätsfaktor
S^{rel}	relativer Sensitivitätsfaktor
s	Spin
T	Analysatortransmission
t	Messzeit
V_a	atomares Volumen [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

w_i	Gewichtungsfaktor des i -ten Datenpunkts
Z_{eff}	effektive Anzahl wechselwirkungs-fähiger Elektronen
Z	Ordnungszahl
z	Tiefe

Literaturverzeichnis

- [1] *World Energy Outlook 2011 Factsheet* **2011**
- [2] *Jahresbericht*, AG Energiebilanzen, Berlin, Köln **2012**
- [3] J. Rau, G. Schröder, J. Trittin & W. Müller, *Bundesgesetzblatt* **2002**, I, 1351–1359
- [4] T. Klaus, C. Vollmer, K. Werner, H. Lehmann & K. Müschen, *Energieziel 2050: 100 % Strom aus erneuerbaren Quellen*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau **2010**
- [5] *Kernfusion - Berichte aus der Forschung*, Bd. 2, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei München **2002**
- [6] ITER Organization, *ITER & Beyond* **2012**, abgerufen am 11.09.2012, <<http://www.iter.org/proj/iterandbeyond>>
- [7] ITER Organization, *The international ITER project for fusion: Why?* **2012**, abgerufen am 11.09.2012, <<http://www.iter.org/proj/itermission>>
- [8] ITER Organization, *ITER: the world's largest Tokamak* **2012**, abgerufen am 11.09.2012, <<http://www.iter.org/mach>>
- [9] R. P. Doerner, *J. Nucl. Mater.* **2007**, 363–365, 32–40
- [10] Ch. Linsmeier, *AIP Conference Proceedings* **2004**, 740, 182–196
- [11] Ch. Linsmeier, J. Roth & K. Schmid, *IAEA Atomic and Plasma–Material Interaction Data for Fusion* **2003**, 12, 79
- [12] G. Federici, A. Loarte & G. Strohmayer, *Plasma Phys. Control. Fusion.* **2003**, 45(9), 1523–1547
- [13] H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth & K. Sato, *J. Nucl. Mater.* **2002**, 307–311, 43–52
- [14] A. Wiltner & Ch. Linsmeier, *New J. Phys.* **2006**, 8, 1–11
- [15] A. Wiltner & Ch. Linsmeier, *J. Nucl. Mater.* **2005**, 337–339, 951–955
- [16] M. J. Baldwin, R. P. Doerner, D. Nishijima, D. Buchenauer, W. M. Clift, R. A. Causey & K. Schmid, *J. Nucl. Mater.* **2007**, 363–365, 1179–1183
- [17] G. V. Samsonov, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, 35(5), 339–361
- [18] H. P. Goldstraß, *Carbidbildung auf Beryllium*, Dissertation, Universität Bayreuth **2000**
- [19] A. Wiltner, *Untersuchungen zur Diffusion und Reaktion von Kohlenstoff auf Nickel- und Eisenoberflächen sowie von Beryllium auf Wolfram*, Dissertation, Universität Bayreuth **2005**

Literaturverzeichnis

- [20] J. Luthin, *Untersuchungen zur chemischen Wechselwirkung bei der Bildung von Kohlenstoff-Mischsystemen*, Dissertation, Universität Bayreuth **2001**
- [21] M. Oberkofler, *Rückhaltemechanismen für Wasserstoff in metallischen Beryllium und Berylliumoxid sowie Eigenschaften von ioneninduzierten Berylliumnitrid*, Dissertation, Technische Universität München **2011**
- [22] V.-T. Phan, *Compound formation at the beryllium surface during nitrogen ion implantation*, Thesis, École nationale supérieure de chimie de Paris **2010**
- [23] G. Soto, J. A. Díaz, R. Machorro, A. Reyes-Serrato & W. de la Cruz, *Mater. Lett.* **2002**, 52(1–2), 29–33
- [24] M. Reinelt & Ch. Linsmeier, *Phys. Scr.* **2007**, T128, 111–114
- [25] S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev, T. Strunskus, G. Witte, T. Glogowski, Ch. Wöll & W. Grünert, *Surf. Sci.* **2008**, 602(3), 755–767
- [26] J. Luthin & Ch. Linsmeier, *J. Nucl. Mater.* **2001**, 290–293, 121–125
- [27] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 4. Aufl. **2004**
- [28] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg **1995**
- [29] P. J. Mohr, B. N. Taylor & D. B. Newell, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2008**, 37(3), 1187
- [30] A. Szabo & N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1. Aufl. **1996**
- [31] M. P. Seah & W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, 1, 2–11
- [32] W. H. Gries, *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 38–50
- [33] S. Tanuma, C. J. Powell & D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1994**, 21(3), 165–176
- [34] S. Tanuma, C. J. Powell & D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17(13), 927–939
- [35] S. Tanuma, C. J. Powell & D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, 17(13), 911–926
- [36] G. K. Wertheim, D. M. Riffe, N. V. Smith & P. H. Citrin, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1955–1959
- [37] N. V. Smith, G. K. Wertheim, A. B. Andrews & C.-T. Chen, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, 282(1–2), L359–L363
- [38] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond & L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **1981**, 3(5), 211–225
- [39] S. Doniach & M. Šunjić, *J. Phys. C: Solid State* **1970**, 3(2), 285–291
- [40] P. H. Citrin, G. K. Wertheim & Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41(20), 1425–1428
- [41] J. J. Yeh & I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, 32(1), 1–155
- [42] M. P. Seah & I. S. Gilmore, *Surf. Interface Anal.* **2001**, 31(9), 835–846
- [43] H. D. Polaschegg, *Appl. Phys.* **1974**, 4, 63–68

- [44] VG Scienta, *Transmission functions for SES-100* **2008**
- [45] Wolfram Research, Inc., *Mathematica 7.01* **2009**
- [46] M. Köppen, *Untersuchung des ternären Systems Wolfram–Sauerstoff–Beryllium*, Thesis, Technische Universität München **2008**
- [47] A. F. Hollemann & E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter Berlin, New York, 101. Aufl. **1995**
- [48] A. Vollmer, *SurICat–Manual*, HZB-BESSY II **2007**
- [49] J. S. Schmidt, O. Schwarzkopf & F. Senf, *Optics–Beamline*, Techn. Ber., HZB-BESSY II **2006**
- [50] O. Kumberger & H. Schmidbaur, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 6, 310–316
- [51] Omicron NanoTechnology, *Instruction Manual: UHV Evaporator EFM 3/4, Triple Evaporator EFM 3T, IBAD Evaporator EFM 3i* **2004**
- [52] SPECS, *IQE 12/38 Manual*
- [53] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, 5(12), 4709–4714
- [54] Ulvac–phi, Inc., *MultiPak 8.2B* **2006**
- [55] A. Wiltner, F. Kost, S. Lindig & Ch. Linsmeier, *Phys. Scr.* **2007**, T128, 133–136
- [56] P. Goldstraß, K. U. Klages & Ch. Linsmeier, *J. Nucl. Mater.* **2001**, 290–293, 76–79
- [57] C. J. Powell, *Appl. Surf. Sci.* **1995**, 89(2), 141–149
- [58] Moulder, Stickle, Sobol & Bomben, *Handbook of X–Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin–Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie **1992**
- [59] L. I. Johansson & Bo E. Sernelius, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 16817–16823
- [60] H. I. P. Johansson, L. I. Johansson, E. Lundgren, J. N. Andersen & R. Nyholm, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 17460–17463
- [61] L. I. Johansson, H. I. P. Johansson, J. N. Andersen, E. Lundgren & R. Nyholm, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 2453–2456
- [62] V. M. Silkin, B. Hellsing, L. Walldén, P. M. Echenique & E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 113406
- [63] J. Algdal, T. Balasubramanian, M. Breitholtz, V. Chis, B. Hellsing, S.-Å. Lindgren & L. Walldén, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 085102
- [64] B. Diaconescu, K. Pohl, L. Vattuone, L. Savio, Ph. Hofmann, V. M. Silkin, J. M. Pitarke, Eu. V. Chulkov, P. M. Echenique, D. Farias & M. Rocca, *Nature* **2007**, 448(7149), 57–59
- [65] S. Kohiki, T. Ohmura & K. Kusao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1983**, 31(1), 85–90
- [66] V. I. Nefedov, M. N. Firsov & I. S. Shaplygin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1982**, 26(1), 65–78

- [67] K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling & K. Siegbahn, *Phys. Scr.* **1970**, 1(5–6), 277–280
- [68] J. Luthin & Ch. Linsmeier, *Surf. Sci.* **2000**, 454–456, 78–82
- [69] Ch. H. F. Peden & N. D. Shinn, *Surf. Sci.* **1994**, 312(1–2), 151–156
- [70] C. Gu, C. G. Olson & D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 12178–12182
- [71] K. G. Purcell, J. Jupille & D. A. King, *Surf. Sci.* **1991**, 251–252, 660–663
- [72] D. M. Riffe, G. K. Wertheim & P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65(2), 219–222
- [73] D. M. Riffe, G. K. Wertheim, P. H. Citrin & D. N. E. Buchanan, *Phys. Scr.* **1990**, 41, 1009–1013
- [74] J. Jupille, K. G. Purcell & D. A. King, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 6871–6879
- [75] K. G. Purcell, J. Jupille & D. A. King, *Surf. Sci.* **1989**, 208(3), 245–266
- [76] Y. Jugnet, N. S. Prakash, L. Porte, T. M. Duc, T. T. A. Nguyen, R. Cinti, H. C. Poon & G. Grenet, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 8066–8071
- [77] D. Spanjaard, C. Guillot, M.-C. Desjonquères, G. Tréglia & J. Lecante, *Surf. Sci. Rep.* **1985**, 5(1–2), 1–85
- [78] D. Mueller, A. Shih, E. Roman, T. Madey, T. Kurtz & R. Stockbauer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, 6(3), 1067–1071
- [79] L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown & D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85(24), 3700–3707
- [80] T. K. Ng & D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80(19), 2094–2102
- [81] R. J. Colton, A. M. Guzman & J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49(1), 409–416
- [82] R. J. Colton & J. W. Rabalais, *Inorg. Chem.* **1976**, 15(1), 236–238
- [83] D. D. Sarma & C. N. R. Rao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, 20, 25–45
- [84] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein (Direktor), *NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Kap. Mass Spectra, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD **2011**
- [85] W. Eckstein, R. Dohmen, A. Mutzke & R. Schneider, *SDTrimSP: A Monte-Carlo Code for Calculating Collision Phenomena in Randomized Targets*, IPP-Report, Bd. 12/3, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching **2007**
- [86] W. Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, *Springer Series in Materials Science*, Bd. 10, Springer Berlin **1991**
- [87] T. H. Fleisch & G. J. Mains, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76(2), 780–786
- [88] M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, Monograph 9, 1–1951
- [89] F. Kost, *Untersuchung des ternären Systems Beryllium-Kohlenstoff-Wolfram und Betrachtungen von Beryllium auf Kohlenstoffoberflächen*, Dissertation, Technische Universität München **2009**

- [90] G. Nemes, *Arch. Math.* **2010**, 95, 161–169
- [91] J. D. Cox, D. D. Wagman & V. A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1. Aufl. **1984**

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich bei allen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Ganz herzlich möchte ich mich bei *PD Dr. Christian Linsmeier* bedanken für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Unterstützung bei meiner Arbeit und die Freiheiten und das Vertrauen, dass er mir entgegengebracht hat. Die vielen anregenden Gespräche haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei *Prof. Dr. Ulrich Heiz* möchte ich mich für die Übernahme der Betreuung seitens der TU München und für die immer schnelle und freundliche Hilfe bedanken.

Bei *Dr. Antje Vollmer* möchte ich mich für die exzellente Betreuung, vor und während der Messzeiten und die angenehme Arbeitsatmosphäre in Berlin ganz herzlich bedanken. Ihre Unterstützung während den Strahlzeiten war eine große Hilfe und hat vieles leichter gemacht.

Bei der Arbeitsgruppe von *Dr. Uwe Hergenbahn* möchte ich mich für die Unterstützung vor und während der Messkampagnen und das zur Verfügungstellen des Labors für den Aufbau und Lagerung von LAICA in Berlin bedanken.

Mein besonderer Dank gilt außerdem:

Dr. Klaus Schmid für die Unterstützung und anregenden Diskussion bei allen Fragen und Problemen rund um die Programmierung und Modellierung bedanken.

Dr. Matthias Reinelt für die Unterstützung bei den Monte-Carlo-Simulationen und Fragen rund um die Programmierung bedanken

Thomas Dürbeck für die Unterstützung bei technischen Problemen aller Art.

Michael Fusseder für die Hilfe beim Aufbau und Inbetriebnahme von LAICA in Garching und in Berlin.

Meinen Studenten *Thanh-Vinh Phan*, *Stephanie Rädcl* und *Maximilian Richly*, die mit mir gearbeitet und mich bei der Durchführung der Experimente unterstützt haben.

Maximilian Bauer, *Jens Brinkmann*, *Dr. Juan Du*, *Stefan Kimmig*, *PD Dr. Christian Linsmeier*, *Heike Löchel*, *Dr. Martin Oberkofler*, *Dr. Verena Paffenholz*, *Thanh-Vinh Phan*, *Rainer Piechoczek*, *Stephanie Rädcl*, *Maximilian Richly*, *Johann Riesch* und *Dr. Antje Vollmer* für die Hilfe und Unterstützung bei der Durchführung der Messkampagnen in Berlin.

Den *Mitarbeitern der Werkstatt* für die hervorragende und schnelle Arbeit. Insbesondere dafür, dass die Aufträge, dann eben doch immer schneller fertig waren. Ohne Sie wäre der Aufbau von LAICA nicht möglich gewesen.

Danksagungen

Allen Mitarbeitern des Bereichs Materialforschung für das hervorragende und angenehme und kollegiale Arbeitsklima im Bereich.

Meinen Freunde, dass Ihr immer für mich da seid und für die vielen großartigen Zeiten, die wir miteinander hatten.

Meiner Familie für die immerwährende Unterstützung und den Rückhalt, den Ihr mir all die Jahre gegeben habt.