

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Untersuchung des ternären Systems  
Beryllium-Kohlenstoff-Wolfram und  
Betrachtungen von Beryllium auf  
Kohlenstoffoberflächen

Florian Kost

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Vogl

Prüfer der Dissertation:

1. Hon.-Prof. Dr. A. M. Bradshaw

2. Univ.-Prof. Dr. J. Barth

Die Dissertation wurde am 20.01.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 25.05.2009 angenommen.



# Kurzfassung

Das Design für den geplanten Fusionsreaktor ITER sieht die Verwendung von Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram als Wandmaterialien vor. Während des Plasmabetriebs führen Erosion und Redeposition zur Bildung von Mischmaterialien (Carbide, Legierungen), deren fusionsrelevante Eigenschaften (Rückhaltung von Tritium, Erosionsrate, Schmelzpunkt) sich von denen der ursprünglichen Reinmaterialien unterscheiden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Entstehung von Mischmaterialien unter thermischer Belastung charakterisiert. Hierzu wurden einfache Modellsysteme (Schichten) präpariert und untersucht. Sie ermöglichen ein grundlegendes Verständnis der physikalischen und chemischen Zusammenhänge. Die Vorgehensweise hierbei war, zunächst die Kenntnisse der Prozesse in binären Systemen zu vervollständigen. Es wurden die Systeme Be/C und Be/W untersucht, bevor die ternären Systeme behandelt wurden. Bezüglich des Systems Be/C wurden insbesondere die Unterschiede zwischen den Substraten PG (*pyrolytic graphite*) und HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) herausgearbeitet. Als Analysemethoden wurden in erster Linie Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS) und Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS) verwendet.

Es wurde festgestellt, dass der Wachstumsmodus von Beryllium auf Kohlenstoff einem Inselwachstum entspricht, ab einer Schichtdicke von 0,7 nm kann beim System Be/C jedoch von einer geschlossenen Schicht ausgegangen werden. Bei thermischer Behandlung (ab 770 K) bricht die geschlossene Schicht auf und es bilden sich Be<sub>2</sub>C-Inseln. Das Berylliumcarbid dissoziiert bei hohen Temperaturen ( $T \geq 1170$  K), anschließend desorbiert das metallische Beryllium von der Oberfläche. Auf dem HOPG-Substrat setzt die Carbidisierung erst bei höheren Temperaturen ein. Anhand von Untersuchungen der Berylliumabnahme mit fortschreitender Heizdauer konnten für beide Substrate Aktivierungsenergien für den Diffusionsprozess bestimmt werden. Mit verschiedenen Methoden (winkelabhängige XPS, Rasterkraftmikroskopie) wurde die Morphologie der Schichtsysteme charakterisiert. Das System Be/W ist bis 970 K bereits ausführlich untersucht worden und es wurden Experimente durchgeführt, um Prozesse bei höheren Temperaturen (bis 1270 K) zu analysieren. Bei 670 K wird die Legierung Be<sub>2</sub>W gebildet, bei 1170 K wird ein vollständiger Verlust von Be<sub>2</sub>W beobachtet, der auf Dissoziation (und anschließende Desorption von Beryllium) zurückgeführt wird.

Zum Verständnis der ternären Systeme wurden insbesondere Be/C/W und C/Be/W behandelt. Bei den Untersuchungen stand der Einfluss der Schichtdicke (Reservoir einer Spezies für reaktive und diffusive Prozesse) im Vordergrund. Bereits bei Raumtemperatur wurde an den Grenzflächen jeweils Be<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, WC und Be<sub>2</sub>W beobachtet. Mit steigender Temperatur wird zunächst weiteres Be<sub>2</sub>C gebildet. Abhängig von der

Schichtreihenfolge ist im Temperaturbereich 570 bis 770 K die Carbidisierung zu  $\text{Be}_2\text{C}$  abgeschlossen. Die Legierung wird nur gebildet, wenn nach der Carbidisierung noch metallisches Beryllium zur Verfügung steht. Bei hohen Temperaturen ( $> 1170 \text{ K}$ ) wird auch im ternären System die Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$  beobachtet. Bei diesen Temperaturen sind metallisches Wolfram und dessen Carbide  $\text{W}_2\text{C}$  und  $\text{WC}$  dominant. Mit RBS-Analysen von C/W/Be-Systemen mit Schichtdicken von mehreren 100 nm konnte der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient (Be in W) bestimmt werden. Da ein großes Berylliumreservoir vorliegt, wird hier die Bildung von  $\text{Be}_{12}\text{W}$  beobachtet. Ist das Wolfram vollständig legiert, wird der bedeckende Kohlenstoff zu  $\text{Be}_2\text{C}$  carbidiert. Weiterhin wurden im Rahmen der Doktorarbeit erstmals erfolgreich tiefenaufgelöste XPS-Messungen, unter Verwendung von Synchrotronstrahlung, an ternären Schichtsystemen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass im ternären System keine Verbindungen aus allen drei Materialien gebildet werden, sondern dass sich die Reaktionen auf Verbindungen beschränken, die bereits aus Untersuchungen binärer Systeme bekannt sind. Bis zur Dissoziationstemperatur von  $\text{Be}_2\text{C}$  ist Berylliumcarbid die dominante Komponente im System. Wenn die Wandmaterialien im Fusionsexperiment ITER durch Plasmadisruptionen während des Betriebs häufig hohen thermischen Energien ausgeliefert sind, ist davon auszugehen, dass die Wolframcarbide als Mischmaterialien dominieren. Bewegen sich die Temperaturen im Bereich, in dem noch keine Dissoziationsprozesse einsetzen, ist Berylliumcarbid vorherrschend. Das hat entscheidenden Einfluss auf die Rückhaltung von Tritium, da der Kohlenstoff im Berylliumcarbid kein Wasserstoff binden kann.

# Abstract

Beryllium, carbon and tungsten are planned to be used as first wall materials in the future fusion reactor ITER. Erosion and redeposition processes during plasma operation cause formation of mixed materials, which have different fusion relevant properties (e.g. tritium retention, erosion rate, melting point) compared to the pure substances. The aim of this work is a characterization of mixed material formation induced by thermal load. To this end, model systems (layers) were prepared and investigated, which give insight into the basic physical and chemical concepts. Before investigating ternary systems, the first step was to analyze the binary systems Be/C and Be/W (bottom-up approach), where the differences between the substrates PG (pyrolytic graphite) and HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) were of special interest. Particularly X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low energy ion scattering (ISS) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) were used as analysis methods.

Beryllium evaporated on carbon shows an island growth mode, whereas a closed layer can be assumed for layer thicknesses above 0.7 nm. Annealing of the Be/C system induces Be<sub>2</sub>C island formation for  $T \geq 770$  K. At high temperatures ( $T \geq 1170$  K), beryllium carbide dissociates, resulting in (metallic) beryllium desorption. For HOPG, carbide formation starts at higher temperatures compared to PG. Activation energies for the diffusion processes were determined by analyzing the decreasing beryllium amount versus annealing time. Surface morphologies were characterized using angle-resolved XPS (ARXPS) and atomic force microscopy (AFM). The system Be/W has already been investigated in the temperature region up to 970 K. Additional experiments were performed to study processes in the temperature range from 570 to 1270 K. Be<sub>2</sub>W formation starts at 670 K, a complete loss of Be<sub>2</sub>W is observed at 1170 K due to dissociation (and subsequent beryllium desorption).

Regarding ternary systems, particularly Be/C/W and C/Be/W were investigated, attaching importance to layer thickness (reservoir) variations. At room temperature, Be<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, WC and Be<sub>2</sub>W formation at the respective interfaces was observed. Further Be<sub>2</sub>C is forming with increasing annealing temperatures. Depending on the layer sequence, carbide formation is complete in the temperature range between 570 and 770 K. Be<sub>2</sub>W alloy formation only takes place if further metallic beryllium is available after carbide formation. Be<sub>2</sub>C and Be<sub>2</sub>W dissociate at temperatures  $T > 1170$  K. In this temperature range, metallic tungsten and tungsten carbides are the dominating species. Based on RBS analysis of C/Be/W systems of several 100 nm thickness, the concentration dependent diffusion coefficient for Be in W was determined. Only Be<sub>12</sub>W formation was observed due to the large beryllium reservoir. Carbide formation (Be<sub>2</sub>C) is not observed until the alloy formation is completed.

Furthermore, the first successful depth-resolved XPS measurements were performed on ternary layer systems using synchrotron radiation. The reactions in the ternary system are restricted to compounds that are already known from binary system investigations. No further Be, C, W-containing species are detected. Beryllium carbide is dominant in the system as long as it does not dissociate. For high thermal heat loads (due to plasma disruptions) in the fusion experiment ITER, tungsten carbides are likely to dominate. For lower temperatures, where no dissociation processes are involved, beryllium carbide is the dominant species. This has large influence on deuterium retention, since carbon in  $\text{Be}_2\text{C}$ -state cannot bind hydrogen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) . . . . .	5
2.1.1	Die XP-Spektren . . . . .	9
2.1.2	Chemische Analyse . . . . .	12
2.2	Grundlagen zu Messungen mit Synchrotronstrahlung . . . . .	13
2.3	Winkelabhängige Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (ARXPS) .	17
2.4	Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS) . . . . .	18
2.5	Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS) . . . . .	19
2.6	Grundlagen zum System Beryllium - Kohlenstoff - Wolfram . . . . .	20
2.6.1	Voruntersuchungen an binären Systemen . . . . .	24
2.6.2	Charakterisierung von Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram mit XPS . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>34</b>
3.1	Temperaturmessung . . . . .	34
3.2	Schichtdickenmessung . . . . .	35
3.3	Wachstumsmodus . . . . .	37
3.4	Analyse der Temperaturabhängigkeit (Thermodynamik) . . . . .	39
3.5	Analyse der Zeitabhängigkeit (Kinetik) . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>42</b>
4.1	XPS-Analysekammer . . . . .	42
4.2	Präparationskammer . . . . .	45
4.3	Messungen am Synchrotron . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Experimente, Auswertung und Diskussion</b>	<b>48</b>
5.1	Be/C . . . . .	48
5.1.1	Be/C - Wachstumsmodus . . . . .	49
5.1.2	Be/C - Thermodynamik . . . . .	53
5.1.3	Be/C - Kinetik . . . . .	60
5.1.4	Be/C - Morphologie . . . . .	69
5.2	Be/W . . . . .	78
5.3	Be-C-W . . . . .	80
5.3.1	Be/C/W mit C-Überschuss . . . . .	81
5.3.2	Be/C/W mit Be-Überschuss . . . . .	85

5.3.3	C/Be/W mit Be-Überschuss . . . . .	88
5.3.4	C/Be/W mit C-Überschuss . . . . .	91
5.3.5	Tiefenaufgelöste Messungen an C/Be/W . . . . .	95
5.3.6	C/W/Be . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Vergleichende Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>Schlussbetrachtung: Relevanz für ITER</b>	<b>118</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>120</b>

# 1 Einleitung

Die Bundesregierung hat den Klimaschutz zu einem der wichtigsten Handlungsfelder der Zukunft erklärt. Im Mittelpunkt des Interesses stehen hierbei Anstrengungen zur Minderung von Treibhausgasemissionen [1]. Zur Zeit wird der ständig wachsende Energiebedarf<sup>1</sup> weltweit in erster Linie durch Verbrennung fossiler Brennstoffe gedeckt (> 90 %). Im Jahr 2007 hat der Klimarat der Vereinten Nationen seinen vierten Klimareport veröffentlicht [3]. Wird der Weg der fossilen Brennstoffe nicht verlassen, wird eine Erderwärmung im 21. Jahrhundert von bis zu 6,4 °C prognostiziert. Mit Einführung sauberer und effizienter Technologien, die den Anstieg der Treibhausgase beschränken, wird eine Erhöhung um etwa 1,8 °C angenommen. Es ist notwendig, technische Lösungen zu entwickeln, die langfristig tragfähig sind sowohl für klimaschutzrelevante, als auch für volkswirtschaftliche Aspekte. Ein Lösungsansatz, nachhaltig die Energieversorgung zu sichern und Schadstoffemissionen zu senken, ist die Kernfusion. Hier werden weder Treibhausgase noch Stickoxide oder Schwefeloxide freigesetzt. Die Kernfusion bietet hohe Brennstoffreserven, gute Sicherheitseigenschaften und Klimaneutralität. Es handelt es sich dabei um den gleichen Prozess, der auch auf der Sonne stattfindet. Durch die Fusion von Deuterium (<sup>2</sup>H) und Tritium (<sup>3</sup>H) werden hochenergetische Teilchen erzeugt, die zur Energieproduktion in einem Kraftwerk genutzt werden können:



Die Energiemenge, die aus der Fusion von 1 g Deuterium und Tritium gewonnen wird, entspricht etwa der Verbrennung von 11 t Kohle. Die Rohstoffe, die hierfür notwendig sind, können aus Wasser (für D) und Gestein (Lithium, notwendig zur Produktion von T) gewonnen werden. Diese Reserven sind auf Jahrtausende hinaus verfügbar.

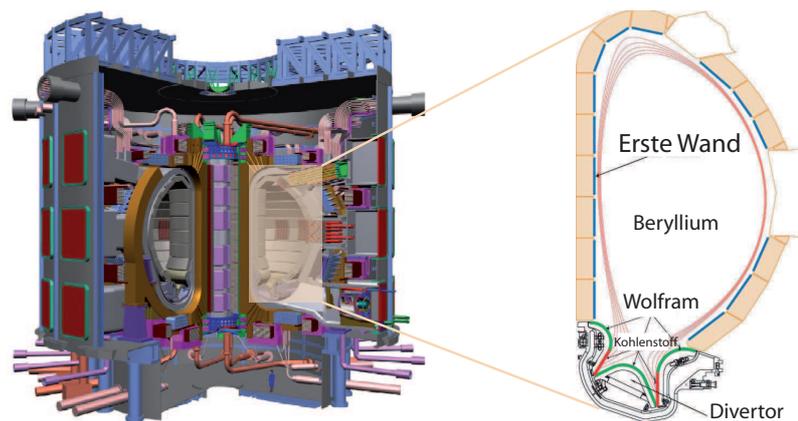
Die Fusionsreaktion läuft erst bei sehr hohen Temperaturen ausreichend effizient ab (100 Millionen °C). Bei dieser Temperatur sind die Elektronen nicht mehr an die Atomrümpfe gebunden und das Gas liegt ionisiert vor (Plasma). Ein wesentlicher Aspekt auf dem Weg zur Fusionsenergie ist also ein grundlegendes Verständnis von Plasmen und deren Eigenschaften.

Die Idee der Kernfusion als Alternative zu fossilen Brennstoffen wird mittlerweile seit etwa 60 Jahren verfolgt. Da es sich bei einem Plasma um ionisiertes Gas handelt, kann es durch eine geeignete Anordnung von Magnetfeldern eingeschlossen werden. Hierbei werden im wesentlichen zwei Konzepte (sog. *Tokamak* und *Stellarator*) verfolgt, die sich vor allem in der Konfiguration ihrer Magnetfeldspulen voneinander unterscheiden. Um Energie zu liefern, muss ein Reaktor verschiedenen Anforderungen genügen.

---

<sup>1</sup>Zur Zeit wächst die Weltbevölkerung etwa alle 14 Jahre um eine weitere Milliarde Menschen [2]

Die entscheidenden Parameter hierbei sind die Energie-Einschlusszeit (Maß für Wärmeverluste durch Transport), die Plasmadichte und die Temperatur. Der größte Fortschritt bisher wurde mit dem Fusionsexperiment JET (*Joint European Torus*) erzielt, mit dem 65 % der zur Erzeugung des Plasmas aufgewendeten Energie zurückgewonnen werden konnte [4]. Für eine Optimierung der Energieeinschlusszeit ist allerdings eine Anlage mit größerem Plasmagefäß notwendig, so dass das eingeschlossene Plasma besser isoliert werden kann. Dies soll mit dem geplanten Fusionsexperiment ITER verwirklicht werden (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Schematische Skizze des Fusionsexperiments ITER mit Querschnitt des Plasmagefäßes. Im Querschnitt sind die nicht geschlossenen Magnetfeldlinien eingezeichnet, die die Plasmateilchen auf die Divertorplatten lenken (s. Text). Die Planung sieht vor, Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram wie gezeigt als Materialien für die erste Wand zu verwenden (Darstellungen aus [5, 6]).

Auf dem Weg zur Optimierung der Plasmaparameter sind verschiedene Faktoren von Interesse. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen Plasma und Gefäßwand des Reaktors steht bei vielen Betrachtungen im Vordergrund. Die Temperatur im Plasma wird entscheidend von darin enthaltenen Verunreinigungen beeinflusst. Schwere Atome (z.B. Fe, Ni) sind auch im Plasma nicht vollständig ionisiert. Mit steigender Ladungszahl der Atome steigt auch die Anzahl der Elektronen, die noch an die Atomrümpfe gebunden sind. Diese entziehen dem Plasma Energie und strahlen es als Licht wieder ab. Außerdem führt ein zu großer Anteil an Verunreinigungen zur Verdünnung des Brennstoffs. Für den Reaktor ist daher für jedes Element eine maximal zulässige Verunreinigungskonzentration vorgesehen, die für leichte Elemente deutlich höher ist als für schwere. Die endgültige Wahl der Wandmaterialien ist nach wie vor Gegenstand von Diskussionen [7]. Für die Verkleidung des Plasmagefäßes ist Beryllium aufgrund seiner niedrigen Kernladungszahl zurzeit die bevorzugte Alternative. Außerdem ist Beryllium hochreaktiv gegenüber Sauerstoff, so dass Sauerstoffverunreinigungen in der ersten Wand gebunden werden. Das Metall hat weiterhin einen geringen Wirkungsquerschnitt gegenüber Aktivierung durch Neutronenbeschuss. Als Schutz für die erste Wand sorgt ein

---

zusätzliches Magnetfeld dafür, dass die Flussflächen jenseits der letzten geschlossenen Flussfläche nicht direkt auf die Wand treffen (Abbildung 1.1). Sie werden auf den sogenannten Divertor gelenkt, der die Teilchen auffängt und neutralisiert. Der Divertor dient außerdem zum Entfernen des produzierten Heliums und nicht verbrannten Deuteriums und Tritiums aus dem Plasmagefäß. Die kinetische Energie der Plasmateilchen wird beim Aufschlag auf den Divertor in thermische Energie umgewandelt. An den dortigen *target plates* werden Flüsse von mehr als  $10 \text{ MW/m}^2$  erwartet [8]. Es müssen hier Materialien verwendet werden, die solch hohen Belastungen langfristig standhalten. Hier stehen in erster Linie Kohlenstoff und Wolfram im Mittelpunkt der Untersuchungen. Kohlenstoff schmilzt nicht, Wolfram hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Kohlenstoffverunreinigungen im Plasma führen zu vergleichsweise geringen Strahlungsverlusten, die tolerierbare Wolframkonzentration ist etwa um Faktor 1000 geringer. Graphit hat weiterhin eine gute Wärmeleitfähigkeit, hält jedoch das radioaktive Element Tritium in deutlich größeren Mengen zurück als Wolfram. Diesbezüglich stellt insbesondere die Kodeponierung von Kohlenstoff mit Tritium ein Problem dar.

Im Betrieb kommt es durch den Einfall der Plasmateilchen für alle Wandmaterialien zu Erosion, das heißt Atome werden von der Oberfläche zerstäubt. Die Teilchen können an der Auftreffstelle redeponiert oder auch reflektiert werden. Im letzteren Fall dringen sie wieder in das Plasma ein, andernfalls setzen sie sich auf der Oberfläche ab. Die Teilchen können also entweder lokal an ihrem Freisetzungsort oder aber an entfernten Stellen im Gefäß wieder deponiert werden. Dieser Vorgang wiederholt sich und mit der Zeit entstehen Mischmaterialien, die andere Eigenschaften besitzen als die ursprünglich verwendeten Reinelemente. Es ändern sich insbesondere physikalische Größen, die für den weiteren Betrieb der Plasmalanlage relevant sind, z.B. Schmelzpunkt, Erosionsrate oder Rückhaltung von Tritium.

Die vorliegende Arbeit soll tieferen Einblick geben in die Wechselwirkungen von Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram unter thermischer Belastung und somit die Entstehung der Mischmaterialien charakterisieren. Bislang wurden in verschiedenen Vorarbeiten binäre Systeme der Wandmaterialien behandelt. In [9] wurden Kohlenstoffschichten mit Schichtdicken von wenigen Nanometern auf Berylliumsubstrat aufgedampft (C/Be) und bei verschiedenen Temperaturen mit XPS untersucht. Ähnliche Experimente wurden für das System C/W [10] und Be/W [11] durchgeführt. Das System Be/W wurde nur bis  $979 \text{ K}$  untersucht. Da die ternären Systeme von Raumtemperatur bis  $1270 \text{ K}$  untersucht werden sollen, ist es notwendig, die Kenntnisse der Prozesse im System Be/W auf  $T > 970 \text{ K}$  auszudehnen. Wird Wolfram als Substrat verwendet, ist in ternären Systemen, die mit XPS untersucht werden, das Berylliumreservoir (im Vergleich zu Experimenten mit Berylliumsubstrat) klein. Aus diesem Grund werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Experimente durchgeführt, die die Wechselwirkung von Kohlenstoff mit einem kleinem Berylliumreservoir (Be/C) charakterisieren. Insbesondere stehen hierbei Diffusionsprozesse im Vordergrund. Weiterhin wird der Einfluss der Kohlenstoffstruktur auf die auftretenden Prozesse untersucht. Anknüpfend soll analysiert werden, welche chemischen Verbindungen im ternären System entstehen und in welchen Temperaturbereichen sie eine Rolle spielen. Auf lange Sicht können dann die Einflüsse dieser Kom-

ponenten in Bezug auf Erosion, Wasserstoffrückhaltung und andere fusionsrelevante Eigenschaften untersucht werden. Für ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge sind Untersuchungen an einfachen Modellsystemen (Schichten) erforderlich. Die Ziele der Arbeit lassen sich somit wie folgt zusammenfassen:

### **I. Vervollständigung der Datenbasis binärer Systeme**

- Untersuchung der Wechselwirkung von Beryllium und Kohlenstoff (Be/C)
  - ▷ Entstehung chemischer Komponenten
  - ▷ Bestimmung der Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen chemischen Verbindungen vorliegen
  - ▷ Charakterisierung von Sublimationsprozessen
  - ▷ Charakterisierung von Diffusionsprozessen
  - ▷ Einfluss der Kohlenstoffstruktur auf die kinetischen Prozesse
- Untersuchung der Wechselwirkung von Beryllium und Wolfram (Be/W) für  $T > 970 \text{ K}$ 
  - ▷ Bestimmung/Eingrenzung der Temperaturbereiche, in denen die aus Voruntersuchungen bekannten Verbindungen vorliegen

### **II. Analyse ternärer Systeme aus den Wandmaterialien Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram in Bezug auf**

- Entstehung chemischer Verbindungen
- Bestimmung der Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen chemischen Verbindungen vorliegen
- Charakterisierung von Sublimationsprozessen
- Charakterisierung von Diffusionsprozessen
  - ▷ Einfluss des Materialreservoirs
  - ▷ Entstehung/Einfluss von Diffusionsbarrieren

## 2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen Zusammenhänge erläutert werden, die die Grundlagen für die durchgeführten Experimente legen. Dabei steht insbesondere die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) als wichtigstes Mittel zur Analyse im Vordergrund. Die Methode liefert qualitative und quantitative Informationen über elementare Zusammensetzungen sowie chemische Zustände. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich weiterhin Informationen über die Morphologie gewinnen.

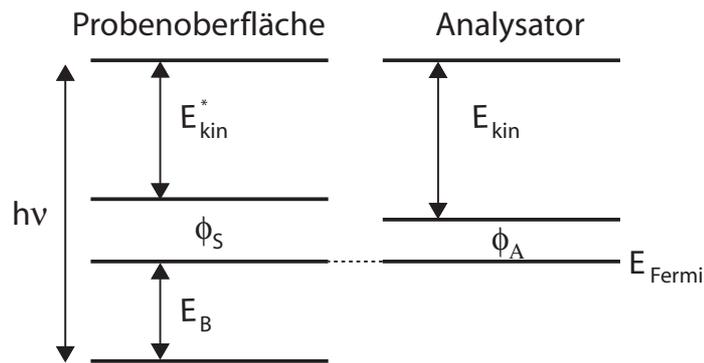
### 2.1 Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie macht sich den photoelektrischen Effekt zunutze [12]. Es wird Röntgenlicht auf das zu untersuchende Material eingestrahlt und es können Elektronen aus dem Festkörper herausgeschlagen werden, wenn die Energie des Lichtquants größer oder gleich einer für jedes Element charakteristischen Grenzwelle ist. Ist die Photonenenergie größer als die Grenzwelle, wird die restliche Energie in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt. Die Anzahl der herausgeschlagenen Elektronen ist dabei proportional zur Intensität des einfallenden Lichts. Die Strahlung dringt dabei mehrere Mikrometer tief in die Probe ein, es verlassen jedoch nur solche Elektronen den Festkörper, die nahe genug an der Oberfläche erzeugt werden. Die Energiebilanz bei diesem Prozess sieht wie folgt aus:

$$h\nu = E_{\text{kin}}^* + E_{\text{B}} + \Phi_{\text{S}}.$$

Hier entspricht  $h\nu$  der Energie des eingestrahlteten Röntgenlichts,  $E_{\text{kin}}^*$  der kinetischen Energie des herausgeschlagenen Elektrons (relativ zum Fermi-Niveau),  $E_{\text{B}}$  der Bindungsenergie des Elektrons und  $\Phi_{\text{S}}$  der Austrittsarbeit des Probenmaterials. Die Verwendung von  $\Phi_{\text{S}}$  ist in diesem Zusammenhang nicht praktikabel, da für verschiedene Materialien unterschiedliche Austrittsarbeiten in die Berechnung eingehen. Außerdem sind die genauen Werte für die präparierten Systeme nicht exakt bekannt und können sich außerdem während der versuchsbedingten Behandlung (Zerstäuben, Aufheizen) ändern.

Daher wird die leitende Probe elektrisch mit dem Analysator verbunden, so dass die beiden Fermi-Energien gleich sind. Es wird nun eine kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  gemessen, die



**Abbildung 2.1:** Durch eine leitende Verbindung zwischen Probe und Analysator gleichen sich deren Fermi-niveaus an. Zur Bestimmung der Bindungsenergie ist es dann praktikabel, die stets konstante Austrittsarbeit des Analysators zu verwenden. Dementsprechend wird  $E_{\text{kin}}$  durch die Messung bestimmt.

unterschiedlich ist zur vorherigen  $E_{\text{kin}}^*$  (vgl. Abbildung 2.1) und es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$h\nu = E_{\text{kin}}^* + E_{\text{B}} + \Phi_{\text{S}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{B}} + \Phi_{\text{A}}$$

mit der Austrittsarbeit  $\Phi_{\text{A}}$  des Analysators. Damit bestimmt sich die Bindungsenergie des untersuchten Elektrons zu

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{A}}. \quad (2.1)$$

Wie bereits erwähnt verlassen nur wenige Elektronen die Oberfläche des Festkörpers, obwohl das Röntgenlicht mehrere Mikrometer in die Materie eindringt. Dies liegt an der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen und hat zur Folge, dass die XPS-Methode sehr oberflächensensitiv arbeitet. Die mittlere freie Weglänge (*inelastic mean free path* IMFP) ist definiert als durchschnittliche Strecke, die ein Elektron mit gegebener Energie zwischen zwei inelastischen Stößen zurücklegt. Der allgemein gültige Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge der Elektronen und deren kinetischer Energie ist [13, 14]

$$\lambda(E_{\text{kin}}) = \frac{538}{E_{\text{kin}}^2} \cdot a + 0,41 \cdot a^{3/2} \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}}. \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet  $\lambda(E_{\text{kin}})$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  und  $a$  den Atomdurchmesser (in nm) des Materials. Bei der Gleichung handelt es sich um einen Fit durch eine Reihe gemessener Daten, also einen empirischen Zusammenhang. In der vorliegenden Arbeit werden durchgehend Werte

verwendet, die auf dieser Relation beruhen. Es ist jedoch zu sagen, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper bis heute Gegenstand näherer Betrachtungen ist. Mehrere Modelle sind in der Diskussion, die jeweils von unterschiedlichen Annahmen ausgehen. Tanuma, Powell und Penn (TPP) [15, 16, 17] führen Berechnungen für die mittlere freie Weglänge durch, die auf experimentellen Daten der dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  beruhen. Aus diesen optischen Daten wird zunächst mit einem Algorithmus die freie Weglänge berechnet. Anhand dieser ermittelten Werte für die IMFPs stellen TPP einen Zusammenhang her, mit dem IMFPs für einige ausgesuchte Elemente im Energiebereich 50-2000 eV berechnet werden können [18]. Es werden Formalismen verwendet, die auf der Annahme eines freien Elektronengases basieren und die nur bedingt auf Übergangsmetalle (wie Wolfram) übertragen werden können. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die aus den optischen Daten ermittelten Weglängen mitunter bis zu 50 % von den auf dem Algorithmus basierenden Werten abweichen. Dem Modell von Gries [19] liegen ebenfalls Werte von Tanuma et al. zugrunde, die aus experimentellen optischen Daten ermittelt wurden. Das Modell behandelt die Wechselwirkung eines einzelnen (hochenergetischen) Elektrons mit den Orbitalen der Atome. Der wichtigste Unterschied zum Modell von TPP ist, dass sich die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional verhält zur atomaren Dichte des Materials. Mit dem Modell von Gries können die mittleren freien Weglängen beliebiger stöchiometrischer Verbindungen berechnet werden. Es wird qualitativ argumentiert, dass eine höhere Energie eines Elektrons zu einer kürzeren Wechselwirkungszeit mit dem Material führt, allerdings hat der energieabhängige Term im Gries-Formalismus keine physikalische Relevanz, sondern ist, ähnlich wie bei den Modellen von TPP und Seah und Dench, eine Anpassung an experimentelle Daten. Die genauen Werte der in dieser Arbeit verwendeten mittleren freien Weglängen werden weiter unten (Tabelle 3.1) aufgeführt.

Für einen Photoelektronenpeak, dessen Elektronen vom Niveau  $x$  mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  angeregt werden, ergibt sich die Intensität  $I(E_{\text{kin}}, x)$  für ein homogenes Material zu [20, 21]

$$I(E_{\text{kin}}, x) = n \cdot T(E_{\text{kin}}, E_{\text{pass}}) \cdot J(h\nu) \cdot \sigma(h\nu, x, \phi) \cdot \lambda(E_{\text{kin}}) \cdot A \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $n$  die Dichte der Atome und  $T(E_{\text{kin}}, E_{\text{pass}})$  die Transmission des Analysators bei gegebener *pass energy*  $E_{\text{pass}}$  für Elektronen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ . Die *pass energy* wird am Elektronenanalysator ausgewählt und beeinflusst maßgeblich die Energieauflösung eines Spektrums (vgl. Abschnitt 4.1). Der Term  $J(h\nu)$  beschreibt den einfallenden Photonenfluss (der Energie  $h\nu$ ) und  $\sigma(h\nu, x, \phi)$  den Wirkungsquerschnitt für den Photoionisationsprozess aus dem Niveau  $x$  für einfallende Photonen der Energie  $h\nu$ . Der Streuquerschnitt ist außerdem abhängig vom Winkel  $\phi$ , dem Winkel zwischen einfallender Strahlung und Richtung der emittierten Elektronen. Die Fläche  $A$  entspricht dem Gebiet auf der Probe, dessen Photoelektronen den Detektor erreichen.

Zur weiteren Betrachtung der Intensität soll ein Schichtsystem untersucht werden, zusammengesetzt aus einem Substrat, auf das ein dünner Film der Dicke  $d$  aufgebracht wird. Betrachtet man die Intensität  $I_S$  des Substratmaterials, so wird die anfängliche

Intensität  $I_S^0$  exponentiell durch den darüberliegenden Film abgeschwächt. Dieser Zusammenhang kann aus dem Lambert-Beerschen Gesetz abgeleitet werden und wird beschrieben durch

$$I_S = I_S^0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_S \cos \theta}\right) \quad (2.4)$$

mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda_S$  der Substratphotoelektronen im Material der darüberliegenden Schicht und  $\theta$  dem Winkel zwischen Analysator und Oberflächennormalen der Probe.

Es soll an dieser Stelle nochmals hervorgehoben werden, dass es sich bei Gleichung 2.3 um die Intensität für ein homogenes Material handelt, daher geht dort die mittlere freie Weglänge  $\lambda(E_{\text{kin}})$  linear ein. Es ist das Ergebnis der Integration  $\int_0^\infty \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cdot \cos(\theta)}\right) dd$ , wobei der Analysator senkrecht über der Probe steht und somit  $\cos(\theta) = 1$  wird.

Unter der Voraussetzung, dass alle Elemente in der Probe gleichmäßig verteilt sind, ist es möglich, deren atomare Konzentrationen zu bestimmen. Es werden die Intensitäten für alle Elemente  $i = 1 \dots n$  gemessen und mit Hilfe der Sensitivitätsfaktoren  $s_i$  [22] die Elementkonzentrationen  $C_i$  bestimmt:

$$C_i = \frac{A_i}{s_i \cdot \sum_n \frac{A_n}{s_n}}$$

Hierbei bezeichnet  $A_i$  die Peakfläche des Elements  $i$  nach Subtraktion des Untergrunds. Die Sensitivitätsfaktoren  $s_i$  berücksichtigen die Tatsache, dass u.a. aufgrund von verschiedenen Photoionisationswirkungsquerschnitten verschiedene Elemente unterschiedlich gut nachgewiesen werden. Eine genauere Betrachtung der Sensitivitätsfaktoren ist für photonenergieabhängige Experimente notwendig und folgt in Kapitel 2.2. Für das Laborexperiment sind die Parameter aus den Datenblättern zur XPS-Anlage ersichtlich, die für die Messungen relevanten Sensitivitätsfaktoren sind in Tabelle 2.1 für die verwendeten Einstellungen (Blenden) aufgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden die vom Hersteller vorgegebenen Sensitivitätsfaktoren erstmals experimentell überprüft. Hierbei ist sicherzustellen, dass sich die saubere Probe exakt im Fokus des Analysators befindet, um Verfälschungen durch Variation der Probenposition auszuschließen. Messtechnisch wird dies dadurch realisiert, dass die Probe durch den Fokus des Analysators gefahren wird, wobei fortwährend Spektren aufgezeichnet werden. Für das Spektrum mit der maximalen Zählrate kann dann angenommen werden, dass es sich im Fokus des Analysators befindet. Die Zählraten der verschiedenen Elemente werden zueinander in Beziehung gesetzt und so die unterschiedlichen Empfindlichkeiten ermittelt. Es stellt sich heraus, dass die Sensitivitätsfaktoren für Beryllium und Kohlenstoff mit den vorgegebenen Werten übereinstimmen. Für Wolfram ergibt sich allerdings eine deutliche Abweichung (vgl. Tabelle 2.1). In den Auswertungen werden die experimentell bestimmten Sensitivitätsfaktoren verwendet.

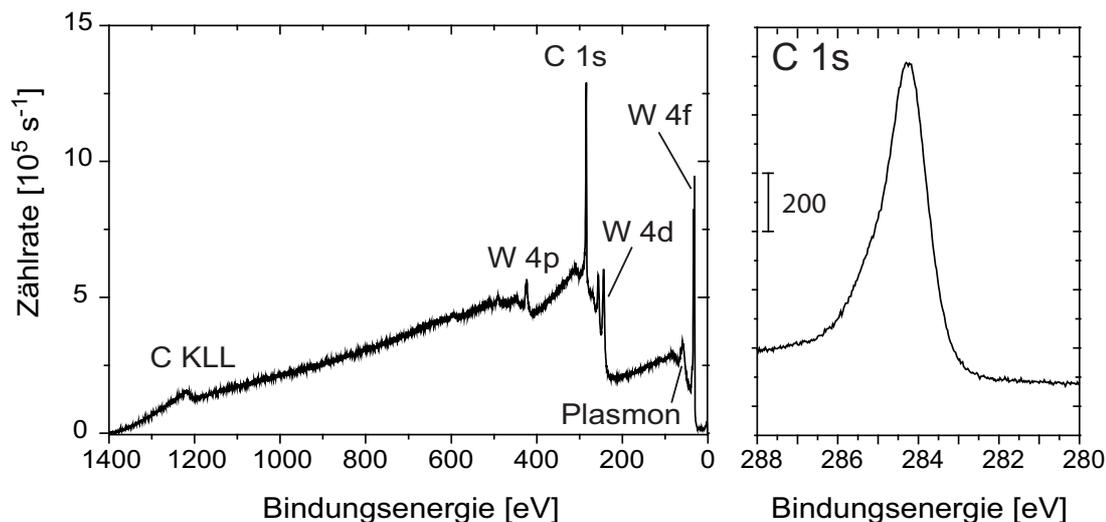
**Tabelle 2.1:** Übersicht über die für die Experimente relevanten Sensitivitätsfaktoren (aus [22, 23]). Die Faktoren wurden experimentell überprüft (s. Text).

Element	Niveau	Sensitivitätsfaktor (Hersteller)	Sensitivitätsfaktor (Experiment)
Be	1s	0,074	0,074
C	1s	0,296	0,296
O	1s	0,711	-
W	4f	2,959	0,959

### 2.1.1 Die XP-Spektren

Die Parameter, mit der die XP-Spektren aufgenommen werden, sind je nach Anforderung zu wählen. Das Übersichtsspektrum dient dazu, einen ersten Überblick über die Zusammensetzung der Probe zu erhalten. Es wird der gesamte Bindungsenergiebereich von 0 bis 1400 eV durchgefahren. Um den Zeitaufwand hierbei möglichst gering zu halten, wird eine niedrige Auflösung gewählt. Geringe Energieverschiebungen und Details im Spektrum sind in diesem Modus nicht auflösbar. Um zusätzliche Informationen zu gewinnen, werden hochaufgelöste Spektren aufgenommen, die eine genaue Analyse chemischer Verschiebungen (Abschnitt 2.1.2) zulassen. Gerade bei schlecht nachweisbaren Elementen mit geringem Wirkungsquerschnitt (z.B. Beryllium) ist der Zeitaufwand hierbei beträchtlich. Es wird ein Energiefenster von etwa 10 eV gewählt; um eine zufriedenstellende Statistik zu erhalten, ist eine Messdauer von mehreren Stunden notwendig. In Abbildung 2.2 sind die Ergebnisse der beiden Messmodi dargestellt, die C 1s-Region ist hochaufgelöst vermessen. Um Spektren besser vergleichen zu können, wird meist die Bindungsenergie statt der kinetischen Energie der Photoelektronen aufgetragen. Es tragen nur solche Elektronen zum eigentlichen Peak bei, die auf ihrem Weg von der Atomschale bis zum Verlassen der Probe keine weitere Energie verlieren. Photoelektronen, die auf ihrem Weg durch inelastische Stöße Energie verlieren, tragen zum Untergrund bei. Der Energieverlust der inelastisch gestreuten Photoelektronen führt zu einem erhöhten Untergrund im Bereich höherer Bindungsenergien des C 1s-Signals. Im Untergrund des Übersichtsspektrums sind sowohl die inelastisch gestreuten Photoelektronen von Kohlenstoff als auch die von Wolfram enthalten. Einen Kompromiss hinsichtlich der Auflösung zwischen den beiden dargestellten Messmodi stellt das sogenannte *Profil* dar. Es handelt sich dabei um einen Modus, bei dem in einem vorgegebenem Bindungsenergiefenster über einen längeren Zeitraum Spektren nacheinander aufgenommen werden. In der Regel findet er dann Verwendung, wenn es um die Charakterisierung dynamischer Prozesse geht (z.B. Kinetik, vgl. Abschnitt 3.5).

Ein typisches XP-Spektrum weist verschiedene Besonderheiten auf, die im Folgenden erläutert werden sollen. Durch die Spin-Bahn-Kopplung kann es im Spektrum zu Multiplett-Aufspaltungen kommen. Der Gesamtdrehimpuls des Elektrons  $\mathbf{j}$  setzt sich



**Abbildung 2.2:** Übersichtsspektrum einer dünnen Kohlenstoffschicht auf Wolfram. Zum Vergleich eine hoch aufgelöste Analyse der C 1s-Bindungsenergieregion.

zusammen aus dem Bahndrehimpuls  $l$  und dem Elektronenspin:  $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$ . Für alle  $s$ -Niveaus ( $l = 0$ ) taucht im Spektrum nur ein Singulett auf, im Fall höherer Bahndrehimpulsquantenzahlen entstehen Dubletts. Die beiden Zustände unterscheiden sich in ihrer Energie, weil das zurückbleibende Elektron zwei mögliche Einstellungen des Spins relativ zum Bahndrehimpuls einnehmen kann. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich aus dem Verhältnis der Zahl der Zustände  $2j+1$ . Für W 4f, also bei einer Bahndrehimpulsquantenzahl  $l = 3$ , ergeben sich zwei mögliche Werte für den Gesamtdrehimpuls:  $j = 5/2$  und  $j = 7/2$ . Daraus ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von  $W 4f_{5/2} : W 4f_{7/2} = 3 : 4$ . Bei der Auswertung eines W 4f-Spektrums kann dieses Verhältnis als konstant vorgegeben werden, um die Freiheitsgrade der Fitprozedur einzuschränken.

Die Spin-Spin-Kopplung kann ebenfalls zu Multiplett-Aufspaltungen führen. Wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau herausgelöst, verbleibt ein ungepaartes Elektron, welches mit dem restlichen Elektronenverbund wechselwirken kann. Ist das Elektron parallel zu anderen ungepaarten Elektronen ausgerichtet, resultiert eine niedrigere Gesamtenergie als bei antiparalleler Ausrichtung. Es folgt eine Dublettaufspaltung. Das Intensitätsverhältnis der beiden Zustände im Spektrum ist  $\frac{I(S+1/2)}{I(S-1/2)} = \frac{S+1}{S}$  [24].

Das C KLL-Signal im Spektrum in Abbildung 2.2 rührt von einem Auger-Übergang her: Ein Photon löst ein Elektron aus der K-Schale heraus, wobei eine Leerstelle entsteht. Ein Elektron aus der L-Schale springt in die Leerstelle der K-Schale und gibt die dabei frei werdende Energie an ein zweites Elektron der L-Schale ab, welches das Atom verlassen kann. Aus den Auger-Signalen können ebenfalls Informationen gewonnen werden, allerdings ist eine Analyse schwieriger, da es sich hierbei um sekundäre Prozesse handelt [25].

Wird Energie von Photoelektronen an niedrig-gebundene Valenzelektronen übertragen, kann das angeregte Valenzelektron emittiert werden (*Shake-off* Prozess). Dieser Prozess führt zu zusätzlichen Peaks bei höheren Bindungsenergien als der Hauptpeak. Ist die Energie nicht ausreichend, damit das Elektron den Atomverbund verlässt, wird es in ein höheres Niveau angeregt (*Shake-up* Prozess).

Das Plasmon im Spektrum ist auf die Anregung kollektiver Schwingungen des freien Elektronengases zurückzuführen. Gibt das Photoelektron beim Durchgang durch den Festkörper Energie mit der charakteristischen Schwingungsfrequenz der Plasmonen an das freie Elektronengas ab, werden diese angeregt. Die Energie des Photoelektrons wird in die Plasmonenschwingung transferiert. Da nur ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz aufgenommen werden können, sind die Plasmonenschwingungen quantisiert. Im Spektrum sind Plasmonen an ihren äquidistanten Abständen zu erkennen.

Ein weiteres Quasiteilchen, das beim Emissionsprozess entstehen kann, ist das Phonon. Dabei handelt es sich um Gitterschwingungen des Kristalls. Die Störung des Atomverbundes durch den Emissionsprozess führt zu einer Relaxation, die die Gitterschwingungen anregt. Infolgedessen kommt es zu einer gaußförmigen Verbreiterung der Signale, die außerdem von der Temperatur abhängt. Die Auswirkungen auf die Peakform sind allerdings vernachlässigbar klein.

Die Linienbreite der Peaks  $\Delta E_{\text{Peak}}$  wird von verschiedenen Effekten dominiert. Zunächst führt die endliche Abstrahldauer des Atoms zu einem Lorentzprofil, dessen Halbwertsbreite natürliche Linienbreite  $\Delta E_{\text{Nat}}$  genannt wird. Ein weiterer Beitrag ist die Linienbreite der Röntgenstrahlung  $\Delta E_{\text{Röntgen}}$ , die ebenfalls zu einer Verbreiterung der Peaks im XP-Spektrum führt. Aus diesem Grund lassen sich mit monochromatischer Röntgenstrahlung (geringe Linienbreite) kleinere energetische Verschiebungen auflösen als ohne Verwendung eines Monochromators. Da die Photoelektronen auf ihrem Weg zum Detektor mehrere Blenden passieren, sind die Signale außerdem gaußförmig verbreitert. Dieser Beitrag ist in der Auflösung des Analysators  $\Delta E_{\text{Analysator}}$  enthalten. Die letztendlich gemessene Peakbreite setzt sich aus diesen Faktoren zusammen:  $\Delta E_{\text{Peak}} = \sqrt{(\Delta E_{\text{Nat}})^2 + (\Delta E_{\text{Röntgen}})^2 + (\Delta E_{\text{Analysator}})^2}$ . Bei isolierenden Materialien trägt der zur Neutralisation verwendete Elektronenbeschuss ebenfalls zur Peakbreite bei. Im Rahmen der Arbeit kommen jedoch keine isolierenden Materialien zum Einsatz.

Bei leitenden Festkörpern findet man weiterhin statt eines Lorentzprofils eine asymmetrische Linienform. Dies hängt mit der kontinuierlichen Verteilung der elektronischen Zustände oberhalb des Fermi-niveaus zusammen. Wird ein Elektron wie im *Shake-up* Prozess angeregt, hüpfte es nicht in ein diskretes Energieniveau, sondern in eine kontinuierliche Verteilung von Zuständen. Im Spektrum macht sich dies durch eine Verbreiterung des Peaks zu höheren Bindungsenergien bemerkbar. Bei der Auswertung werden die Peaks der W 4f-Signale daher durch asymmetrische Linienformen nach Donjach und Šunjić angepasst [26].

Die Anpassung der gemessenen Spektren erfolgt mit der kommerziellen Software Multipak [27], die Fitprozedur wird in [28] ausführlich beschrieben. Zunächst wird vom

Signal ein Shirley-Untergrund abgezogen, der die inelastisch gestreuten Elektronen berücksichtigt [29]. Anschließend werden die Signale je nach Material mit entsprechenden Peaks angepasst. Das Kohlenstoffsignal wird mit einem Gauß-Lorentz-Profil, die Metallsignale wie beschrieben mit einer asymmetrischen Linienform ausgewertet. Beim Anpassen der Spektren können weiterhin Parameter fixiert werden, um den Fit innerhalb physikalisch sinnvoller Werte einzuschränken. Beim Multipllett von W 4f etwa werden Abstand und Flächenverhältnis der beiden Peaks fest vorgegeben.

### 2.1.2 Chemische Analyse

Die Bindungsenergie eines Elektrons am Atom lässt sich beim Photoemissionsprozess als Differenz zwischen Endzustand des System (*final state*) mit  $n - 1$  Elektronen und Anfangszustand (*initial state*) mit  $n$  Elektronen schreiben:

$$E_B = E_f(n - 1) - E_i(n).$$

Als Anfangszustand wird der Grundzustand des Atoms vor dem Emissionsprozess bezeichnet. Ändert sich der Anfangszustand beispielsweise durch die Entstehung chemischer Bindungen, wird auch die Bindungsenergie beeinträchtigt: Wenn sich die chemische Umgebung des betrachteten Atoms ändert, dann ändert sich auch die Energie, mit der das Elektron an den Kern gebunden ist. Eine Bindungsenergieänderung als Folge einer veränderten chemischen Umgebung wird als *chemische Verschiebung* bezeichnet. Während eines Experiments handelt es sich in den meisten Fällen bei der Bindungsenergie demnach nicht um einen festen Wert. Der Parameter wird sich durch verschiedene Effekte ändern. Es tragen also sowohl Effekte, die mit dem Endzustand zusammenhängen (*final state effects*, z.B. Relaxation des Elektronenverbunds nach Emission des Photoelektrons), als auch solche, die mit dem Anfangszustand (*initial state effects*, z.B. chemische Verschiebung) zusammenhängen, zur Bindungsenergie des Elektrons bei.

Ein einfaches Modell setzt die Bindungsenergie in Zusammenhang mit der elektronischen Umgebung des Atoms:

$$E_B = \underbrace{E_B^0 + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{Mad}}}_{\text{initial state effects}} + \underbrace{\Delta E_{\text{Relax}}}_{\text{final state effects}}$$

Hierbei bezeichnet  $E_B$  die Bindungsenergie des betreffenden Grundzustands (*core level*) des Atoms,  $E_B^0$  eine Referenzenergie,  $\Delta E_{\text{chem}}$  die chemische Verschiebung,  $\Delta E_{\text{Mad}}$  den Madelungterm und  $\Delta E_{\text{Relax}}$  die Relaxationsenergie.

Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  beruht auf einer Änderung der chemischen Umgebung des Atoms und einer daraus folgenden Änderung der Bindungsenergie des Elektrons. Zur eigentlichen chemischen Bindung zwischen den Atomen werden nur die

Valenzelektronen herangezogen. Die Rumpfelektronen werden dann durch die Partialladung, je nach Elektronegativität der Atome, beeinflusst. Dies führt dazu, dass ein Elektron, das durch Photoemission herausgelöst wird, mehr Energie braucht, wenn es von einer positiven Partialladung beeinflusst wird und weniger Energie, wenn es von einer negativen Partialladung beeinflusst wird. Weiterhin kann auch eine geometrische Veränderung zu einem Ladungstransfer führen. Dieser Einfluss ist an Oberflächen ganz besonders ausgeprägt (*surface core level shift*). Dort ist die Anzahl der Nachbaratome geringer und die elektronische Umgebung dementsprechend modifiziert.

Der Madelungterm  $\Delta E_{\text{Mad}}$  ist nur in ionischen Festkörpern zu beachten. Er beschreibt den Einfluss der übernächsten Nachbarn, der der chemischen Verschiebung entgegenwirkt.

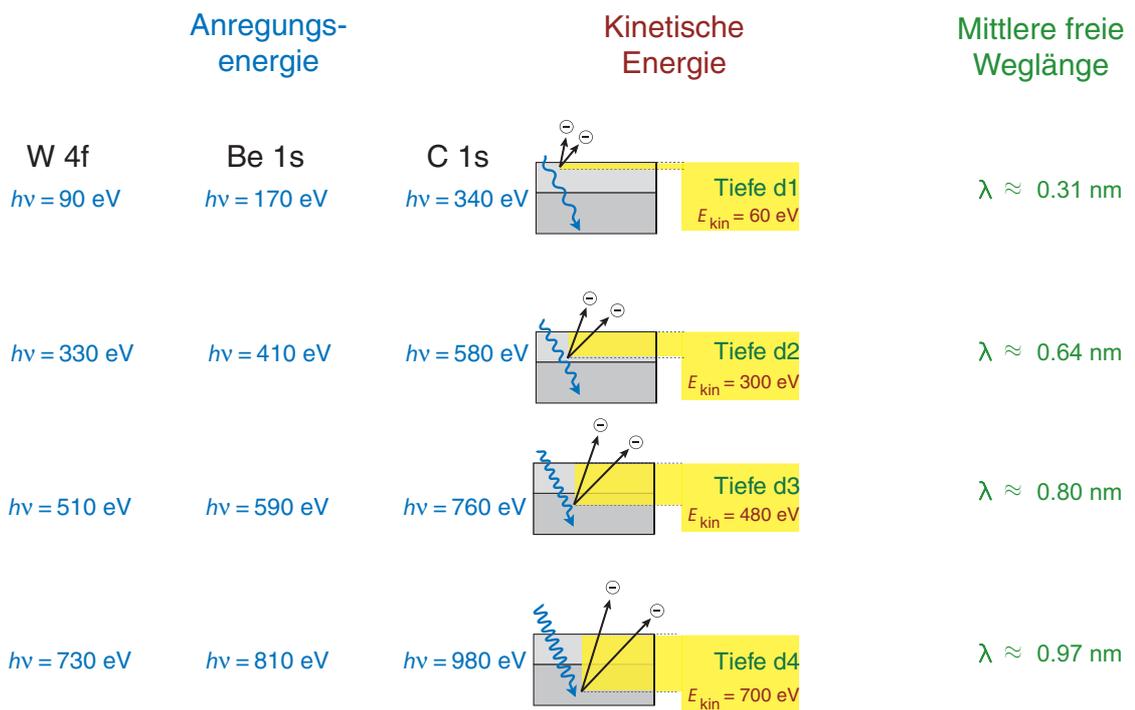
Die Relaxationsenergie  $\Delta E_{\text{Relax}}$  beschreibt einen Endzustandseffekt. Beim Photoemissionsprozess entsteht ein Loch (d.h. ein fehlendes Elektron) im entsprechenden Atom. Dieses Loch im Endzustand des Photoemissionsprozesses hat einen polarisierenden Effekt auf die Elektronen, die es umgeben. Sowohl Elektronen vom Atom selbst, als auch Elektronen der umgebenden Atome sind davon betroffen. Es folgt eine Relaxation der Elektronen, wobei bei molekularen Festkörpern die Relaxationsenergien in etwa konstant sind (dort sind die Eigenschaften des Anfangszustands, insbesondere Elektronegativität entscheidend). Zur Relaxation führen unterschiedliche Sekundärprozesse, bei denen die Energie verteilt wird (z.B. Plasmonen, Augerelektronen, *Shake-off*, *Shake-up*, Sekundärelektronenuntergrund; vgl. Abschnitt 2.1.1). Wird das Loch durch die Relaxation gut abgeschirmt, so ist die Wechselwirkung zwischen Loch und Photoelektron gering, was zu einer geringeren Bindungsenergie führt. Umgekehrt führt eine schlechte Abschirmung des Loches zu einer erhöhten Bindungsenergie.

Für die Analysen in der vorliegenden Arbeit ist in erster Linie die chemische Verschiebung  $\Delta E_{\text{chem}}$  interessant. Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram ist zu erwarten, dass bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche chemische Phasen auftreten. Sie können durch ihre chemischen Verschiebungen voneinander unterschieden werden.

## 2.2 Grundlagen zu Messungen mit Synchrotronstrahlung

Im Rahmen der Untersuchungen werden Messungen durchgeführt, bei denen Synchrotronstrahlung Verwendung findet. Synchrotronstrahlung bietet neue Möglichkeiten, die so im Laborexperiment nicht zugänglich sind. Zum einen ist die hohe Intensität des Synchrotronlichts von Interesse, zum anderen ist es möglich, die Energie des einfallenden Lichts zu variieren. Wird in Gleichung 2.1 die Energie  $h\nu$  geändert, hat das bei gleichbleibender Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  eine Änderung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen zur Folge. Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen im

Festkörper abhängig ist von ihrer kinetischen Energie (Gleichung 2.2), ist es schließlich möglich, durch Variation der Photonenenergie die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu beeinflussen. Für die Photoelektronenspektroskopie ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper ein Maß für die Informationstiefe. Wird die freie Weglänge größer, erhöht sich auch die Informationstiefe, d.h. zusätzliche Information aus größeren Tiefen wird addiert (Abbildung 2.3). Für eine tiefenaufgelöste Messung ist sicherzustellen, dass die mittlere freie Weglänge für verschiedene Elemente gleich ist, damit für jedes Element die gleiche Informationstiefe ausgeleuchtet wird. Dies kann durch entsprechende Wahl der Anregungsenergie gewährleistet werden.



**Abbildung 2.3:** XPS-Analyse mit variabler Photonenenergie. Eine Änderung der Photonenenergie führt zur Änderung der kinetischen Energie der Photoelektronen. Das hat eine Variation der mittleren freien Weglänge und somit der Informationstiefe zur Folge.

Im Gegensatz zum Laborexperiment, wo zur Auswertung der Peakflächen lediglich der Sensitivitätsfaktor (spezifisch für die jeweilige Apparatur, siehe Kapitel 2.1) der einzelnen Elemente eingerechnet werden muss, sind für die Synchrotronmessungen viele verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. Zunächst soll der Sensitivitätsfaktor genauer betrachtet werden, der für die Laborexperimente in Kapitel 2.1 für jedes einzelne Element vorgegeben war.

Die Sensitivitätsfaktoren der einzelnen Elemente setzen sich wie folgt zusammen:

$$s(E_{\text{kin}}, x) = n \cdot \sigma(h\nu, x, \phi) \cdot \lambda(E_{\text{kin}}) \cdot T(E_{\text{kin}}, E_{\text{pass}}) \quad (2.5)$$

mit

$$\sigma(h\nu, x, \phi) = \sigma(h\nu, x) \cdot L(h\nu, x, \phi) \quad (2.6)$$

Die letzte Gleichung zerlegt die Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts in zwei separate Komponenten, einen winkelabhängigen und einen winkelunabhängigen Teil. Der winkelabhängige Asymmetriefaktor  $L(\phi)$  lässt sich für unpolarisiertes Licht durch  $L(\phi) = 1 - \frac{\beta}{2}P_2(\cos \phi)$  [30] beschreiben. Für das polarisierte Licht der Synchrotronstrahlung ändert sich der Asymmetriefaktor zu  $L(\phi) = 1 + \beta P_2(\cos \phi)$  [31]. Bei  $P_2$  handelt es sich um das Legendre-Polynom  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ . Für den sogenannten “magic angle” von  $54,7^\circ$  wird das Legendre-Polynom  $P_2(\cos \phi) = 0$  und es sind keine weiteren Winkelabhängigkeiten zu beachten. Der Wert  $\beta$  ist der sogenannte Asymmetrieparameter und wird u.a. von Reilman et al. anhand von Hartree-Fock Berechnungen ermittelt [32]. Band et al. berechnen sowohl Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  als auch Asymmetrieparameter  $\beta$  mit relativistischem Ansatz [30].

Werden zusätzlich die elastischen Stöße der Photoelektronen berücksichtigt, ändert sich  $\beta$  zu  $\beta_{\text{eff}}$  [33]. Basierend auf Daten von Band et al. haben Jablonski und Powell [34] hierzu Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen effektivem Asymmetrieparameter  $\beta_{\text{eff}}$  und dem Messwinkel  $\theta$  herstellen. Die Monte-Carlo Simulationen werden durch den Formalismus, der die elastische Streuung der Elektronen berücksichtigt, deutlich besser beschrieben als durch den Formalismus, der diese vernachlässigt. Jablonski und Powell stellen fest, dass der Korrekturfaktor angenähert werden kann durch das Polynom

$$\beta_{\text{eff}} = a_1 \cos^2 \phi + a_2 \cos \phi + a_3.$$

Die Parameter  $a_i$  sind Fitparameter, die das Modell an die Simulation anpassen. Sie werden in [33] für 27 verschiedene Elemente tabelliert. Es soll an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass die Asymmetrieparameter, unabhängig von der Anregungsenergie, für alle s-Orbitale gleich 2 sind. Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme sind Messungen von Be 1s, C 1s, O 1s und W 4f von Bedeutung, die anisotrope Verteilung der Photoelektronen muss daher nur für die Wolframsignale genauer betrachtet werden.

In [30] berechnen Band et al. Photoionisationswirkungsquerschnitte und Asymmetrieparameter für 14 verschiedene Photonenenergien. Für die Synchrotronmessungen der vorliegenden Arbeit werden allerdings Energiewerte angefahren, die dort nicht zur Verfügung gestellt werden. Es ist daher notwendig, auf die Berechnungen von Yeh et al. zurückzugreifen. In [31] werden die  $\sigma(h\nu, x)$  für einen kontinuierlichen Energiebereich von 0 bis 1500 eV aufgetragen. Da die effektiven Asymmetrieparameter  $\beta_{\text{eff}}$  mittels  $\beta$ -Werten von Band et al. berechnet wurden, ist eine Transformation notwendig, die es möglich macht, auch die von Yeh et al. berechneten Asymmetrieparameter  $\beta$  zu benut-

zen. Den hierfür notwendigen Formalismus stellt [35] zur Verfügung:

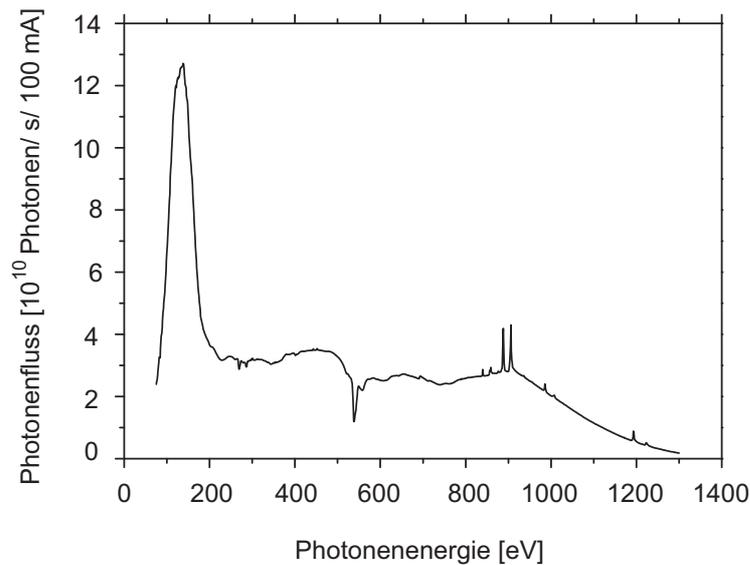
$$\frac{\beta_{\text{eff}}}{\beta} = 0.684 + 1.005(Z + 6,47) \exp[-(Z + 6,47)/6,47] \\ + (1,598 \cdot 10^{-4} - 5,567 \cdot 10^{-6}Z + 5,310 \cdot 10^{-8}Z^2) \cdot (E_i - 1200).$$

Somit lassen sich für beliebige Werte des Asymmetrieparameters  $\beta$  die effektiven Asymmetrieparameter  $\beta_{\text{eff}}$  berechnen. Es gehen zusätzlich die kinetische Energie der Photoelektronen  $E_i$ , sowie die Kernladungszahl  $Z$  ein. Auf diese Weise sind sowohl die Wirkungsquerschnitte als auch die effektiven Asymmetrieparameter in einem konsistenten Modell und über einen kontinuierlichen Energiebereich zugänglich. Die angegebene Formel ist gültig, wenn der Analysator senkrecht über der Probe steht, also für  $\theta = 0^\circ$ . Ist der Emissionswinkel  $\theta \neq 0^\circ$ , sind zusätzliche Korrekturen notwendig, die ebenfalls in [35] behandelt werden. Da in den vorliegenden Experimenten stets eine Geometrie verwendet wird, bei der der Analysator senkrecht über der Probe steht, wird auf eine weitergehende Behandlung der Problematik verzichtet.

Aus Gleichung 2.3 ist ersichtlich, dass weiterhin die Transmission des Analysators  $T(E_{\text{kin}}, E_{\text{pass}})$ , sowie der Photonenfluss  $J(h\nu)$  bekannt sein müssen, um verschiedene Intensitäten vergleichen zu können. Die Transmission ist bei vorgegebener *pass energy* nur noch von der kinetischen Energie abhängig. Der Photonenfluss am Synchrotron ist abhängig von der Anzahl der im Speicherring eingeschlossenen Elektronen. Die Zahl der Elektronen nimmt im Laufe der Zeit ab und es müssen in regelmäßigen Abständen erneut Elektronen eingeschossen werden. Um den Einfluss der Anzahl der im Speicherring befindlichen Elektronen zu beseitigen, werden die Messungen auf den Ringstrom zum jeweiligen Messzeitpunkt normiert. Es ist außerdem zu beachten, dass der Photonenfluss über einen großen Energiebereich stark schwankt (Abb. 2.4). Aus diesem Grund werden die Messungen weiterhin auf den Photonenfluss bei der jeweils verwendeten Energie normiert.

Da jedes Element mit verschiedenen Anregungsenergien und daher mit verschiedenen mittleren freien Weglängen vermessen wird, sind aufgrund des Lambert-Beerschen Gesetzes (vgl. Gleichung 2.4) absolute Peakflächen nicht vergleichbar. Durch Variation der mittleren freien Weglänge wird die Intensität entscheidend beeinflusst. Daher ist es notwendig, relative Intensitäten zu betrachten, wobei jedes Einzelsignal auf die Gesamtsumme der Einzelsignale normiert wird. Somit lassen sich die relativen Signalintensitäten sämtlicher Komponenten für alle Informationstiefen bestimmen.

Steigt nur die relative Signalintensität bei größerer Informationstiefe an, so kann daraus geschlossen werden, dass in tieferen Regionen eine größere Menge des entsprechenden Elements vorliegt. Es ist zu beachten, dass bei größerer Informationstiefe stets auch noch die Bereiche kleinerer Informationstiefe ausgeleuchtet werden. Das hat zur Folge, dass zwar von einer Zunahme der Menge ausgegangen werden kann, diese Zunahme jedoch nicht quantitativ erfasst werden kann, da es sich um exponentielle Abnahmen handelt.



**Abbildung 2.4:** Gemessener Photonenfluss an der Endstation MUSTANG an der RG-Beamline am Synchrotron BESSY. Bei Messungen mit variabler Photonenergie ist der jeweilige Photonenfluss bei der Auswertung der Intensitäten zu berücksichtigen.

## 2.3 Winkelabhängige Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (ARXPS)

Die winkelabhängige Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*angle-resolved X-ray photoemission spectroscopy* ARXPS) macht sich zunutze, dass die gemessene Intensität der Photoelektronen mit der Tiefe, in der sie angeregt werden, variiert. Photoelektronen aus großen Tiefen müssen einen weiteren Weg zur Oberfläche zurücklegen und werden aufgrund der Relation (2.4) stärker abgeschwächt. Dies kann ausgenutzt werden, um Informationen über die Morphologie der Probenoberfläche zu gewinnen [36, 37, 38, 39]. In Abbildung 2.5 wird das Prinzip der Methode veranschaulicht. Abbildung 2.5(a) zeigt eine homogene Mischung der Materialien A und B. Unter der Annahme gleicher Wirkungsquerschnitte zeigen sich zwei Peaks gleicher Höhe im XP-Spektrum. In 2.5(b) handelt es sich um ein Schichtsystem, das aus einer homogenen Lage des Materials A auf einem Substrat B aufgebaut ist. Unter der Annahme gleicher Wirkungsquerschnitte für A und B setzt sich innerhalb der Informationstiefe die Probe zu gleichen Teilen A und B (1:1) zusammen. Trotzdem wird aufgrund des exponentiellen Abfalls die oberflächennahe Schicht A gegenüber dem Substrat überbewertet. Das Ergebnis ist ein Spektrum, in dem A eine höhere Zählrate aufweist als B. In Abbildung 2.5(c) wird die Probe um  $45^\circ$  verkippt. Dadurch wird die Oberflächenempfindlichkeit erhöht. Innerhalb der Informationstiefe befindet sich nun eine größere Menge des Materials A.

Das Substrat trägt nur noch einen geringen Anteil zum Spektrum bei. Da Photoelektronen aus dem Substrat nun eine größere Strecke durch die darüberliegende Schicht zurücklegen müssen, werden diese mehr abgeschwächt. Durch Variation des Analysewinkels  $\theta$  werden also die Intensitätsverhältnisse verändert. Bei einem homogenen Tiefenprofil in (a) verschwindet die Winkelabhängigkeit, bei einem Schichtsystem ist die Änderung der Intensitätsverhältnisse am größten. Wird die Probe für verschiedene Winkeleinstellungen vermessen, kann zwischen Schichtwachstum und Inselbildung unterschieden werden. Dabei ist experimentell auf Verschiedenes zu achten. Zum einen muss sich die Drehachse möglichst genau im Fokus des Analysators befinden. Ist dies nicht der Fall, ändert sich die Lage des Analyseflecks beim Verdrehen der Probe. Weiterhin kann es bei lateral sehr inhomogenen Proben zusätzlich zu einer Veränderung der Intensitätsverhältnisse kommen, wenn sich der Analysefleck durch die Winkeländerung aufweitet. In [40] berichten Aarnink et al. außerdem, dass bei Analysewinkeln  $\theta > 70^\circ$  und Detektorraumwinkeln  $< 9^\circ$  die Apertur einen erheblichen Einfluss auf die Energieverteilung der Photoelektronen hat. Dieser Effekt ist vernachlässigbar unterhalb eines Analysewinkels von  $70^\circ$ . Der Detektorraumwinkel der XPS-Apparatur beträgt  $6^\circ$ , die ARXPS-Messungen werden im Bereich  $10^\circ < \theta < 70^\circ$  durchgeführt. Eine Messreihe von winkelaufgelösten XP-Spektren umfasst mit  $10^\circ$ -Schritten pro Temperatur demnach sieben Zyklen. Da es sich beim Adsorbat um Beryllium handelt, welches, gerade bei kleinen Winkeln, eine lange Messdauer erfordert, wird die *pass energy* für winkelabhängige Messungen angepasst. Sie beträgt 23,5 eV.

Zur genauen Unterscheidung zwischen Schicht und Insel wird das Softwarepaket QUASSES-ARXPS [41] verwendet, mit dem der winkelabhängige Verlauf der Intensitätsverhältnisse ausgewertet werden kann.

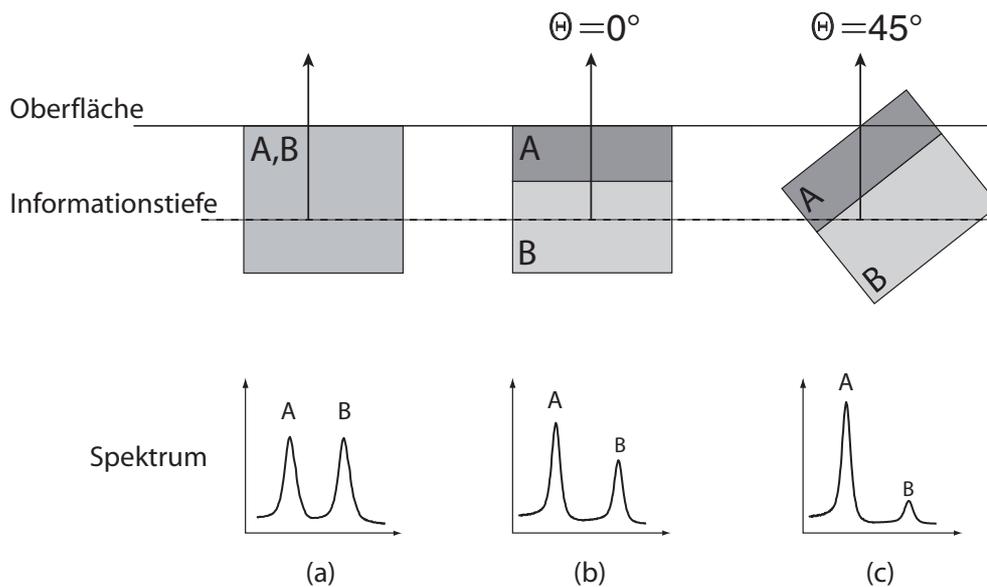
## 2.4 Ionen-Streu-Spektroskopie (ISS)

Die Ionen-Streu-Spektroskopie benutzt niederenergetische Ionen im Energiebereich weniger hundert eV bis einiger keV, die am untersuchten Material gestreut werden. Durch Bestimmung der Energie der rückgestreuten Ionen können Rückschlüsse auf die Stosspartner gezogen werden. Die Methode ist äußerst oberflächenempfindlich und die Ionenenergie kann derart gewählt werden, dass nur die oberste Monolage der Probe zum Messsignal beiträgt.

Trifft ein Projektil der Masse  $M_1$  und der Energie  $E_0$  auf ein ruhendes Target der Masse  $M_2$  ( $M_2 > M_1$ ), so hat das Projektil nach dem Stoß die Energie [42]

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{(1 + M_2/M_1)^2} \cdot \left[ \cos \vartheta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \vartheta} \right]^2, \quad (2.7)$$

wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen Einfallsrichtung des Projektils und Streurichtung zum



**Abbildung 2.5:** Darstellung der winkelabhängigen XPS-Analyse (ARXPS) für (a) eine homogene Mischung aus den Materialien A und B und (b-c) ein Schichtsystem A/B . Für senkrecht aus der Probe austretende Elektronen ( $\theta = 0^\circ$ ) ist für das Schichtsystem der Signalanteil von B maximal. Er verringert sich mit zunehmendem Analysewinkel  $\theta$ , da sich die Informationstiefe nicht ändert, die Elektronen jedoch eine größere Wegstrecke in A durchqueren müssen (c).

Detektor beschreibt. Die Streueignisse im Energiespektrum werden bei gegebenem Streuwinkel am besten voneinander getrennt, wenn die Masse des Projektils möglichst nah an der Masse des Targets ist. Für das Projektil kommen im Rahmen der Arbeit nur Edelgase in Frage, da eine chemische Reaktion mit dem Probenmaterial nicht erwünscht ist. Da weiterhin die Oberfläche durch die Messung möglichst wenig verändert werden soll, kommt Helium als Projektil zum Einsatz. Eine hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit und ein großer Wirkungsquerschnitt bei niedriger kinetischer Energie führen dazu, dass bereits nach einem zweiten Stoß größtenteils Neutralteilchen zurückgestreut werden. Diese werden elektrostatisch nicht detektiert. Bei einer kinetischen Energie von einigen Hundert eV kann also davon ausgegangen werden, dass das Spektrum nur Informationen über die direkt freiliegende erste Monolage enthält. Der Winkel zwischen Ionenquelle und Analysatorachse beträgt im Experiment  $134,8^\circ$ . Unter Verwendung der Massen der im Experiment vorkommenden Spezies können nun die zu erwartenden Energieverhältnisse zusammentragen werden (vgl. Tabelle 2.2).

## 2.5 Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)

Ähnlich wie bei ISS wird auch für die Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (*Rutherford backscattering spectroscopy* RBS) Ionenbeschuss als Analysemethode verwendet [43].

**Tabelle 2.2:** Energieverhältnisse  $E/E_0$  für ISS-Messungen mit  $\text{He}^+$  ( $\vartheta = 134,8^\circ$ ).

Element	$E/E_0$
Beryllium	0,194
Kohlenstoff	0,306
Sauerstoff	0,418
Wolfram	0,928

Die Ionenenergien liegen hier allerdings in einem höheren Bereich ( $E_{\text{Ion}} > 10^5$  eV), so dass Informationstiefen bis zu mehreren 100 nm erreicht werden können. Im Streuprozess übertragen die monoenergetischen Ionen einen Teil ihrer kinetischen Energie auf die Atomkerne. Für den Stoßprozess gilt die Energie- und Impulsbilanz von Gleichung 2.7, wie sie auch für ISS Verwendung findet. Streuung an schwereren Atomkernen liefert also eine höhere Rückstreuenergie. Hierbei ist außerdem zu beachten, dass höherenergetische Ionen nicht nur an der Oberfläche gestreut werden, sondern auch ins Material eindringen. Dabei kommt es zu einem Energieverlust durch Anregungs- und Ionisationsprozesse. Streuung an oberflächennahen Atomen liefert demnach eine höhere Rückstreuenergie als Streuung an Atomen in tieferen Regionen. Dieser Zusammenhang wird ausgenutzt, um Tiefeninformationen auszuwerten. Tendenziell sind bei hohen Energien im Rückstreupektrum demnach Signale von schweren und oberflächennahen Atomen zu finden. Hierbei kann es abhängig von der Probenzusammensetzung zu Überlagerungen kommen, die eine Auswertung schwierig machen. Durch Simulation des Experiments werden Informationen über Konzentrationen und elementare Zusammensetzung gewonnen. Hierzu wird die Software SIMNRA [44] verwendet. Es ist zu beachten, dass mit der RBS-Methode Flächendichten bestimmt werden, da die Rückstreuintensität proportional zur Flächendichte der Streuzentren ist. Die Flächendichte entspricht dabei der Projektion aller Atome innerhalb der Informationstiefe auf die Oberfläche. Zur Analyse sollte die Probe eine laterale Homogenität in der Größenordnung des Analyseflecks aufweisen. Um Schichtdicken zu ermitteln, wird eine Dichte der untersuchten Schicht angenommen und die gemessenen Flächendichte durch diese Dichte dividiert.

## 2.6 Grundlagen zum System Beryllium - Kohlenstoff - Wolfram

In diesem Kapitel sollen zunächst die Grundlagen für das Verständnis der ablaufenden Reaktionen gelegt werden. Als erstes werden die Elemente im Einzelnen und anschließend die bereits bekannten Ergebnisse aus den binären Messungen vorgestellt, welche fundamental sind für die weiterführende Interpretation der ternären Systeme. In Tabelle

2.3 sind Daten zusammengefasst, die im Laufe der späteren Messungen und Diskussionen aufgegriffen werden.

**Tabelle 2.3:** Vergleichende Daten zu Beryllium, Wolfram und Kohlenstoff [45, 46].

	Beryllium	Wolfram	Kohlenstoff (Graphit / Diamant)
Atomradius [nm]	0,112	0,141	0,091
Elektronegativität	1,47	1,4	2,5
Koordinationszahl	12	8	3 / 4
Dichte [ $\text{g cm}^{-2}$ ]	1,85	19,3	2,266 / 3,513
Therm. Audehnungsk. [ $\text{K}^{-1}$ ]	$11,5 \cdot 10^{-6}$	$4,31 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6} / 1,06 \cdot 10^{-6}$
Schmelzpunkt [K]	1560	3693	- / 4765,3
Kristallstruktur	h.c.p.	b.c.c.	hexagonale Ebenen in ABAB-Reihenfolge /Diamantstruktur

Für das System Be-C-W sind vor allem die Bildung von Legierungen (Mischung der Metalle Be und W) und die Bildung von Carbiden (Kohlenstoffverbindung mit Be oder W) von Interesse. Bei den Legierungen handelt es sich um die Kombination zweier verschiedener Metallsorten zu einem Metallkristall, wobei nicht zwingend ein charakteristisches konstantes Atomverhältnis resultieren muss. Es ist der Atomradius der Elemente, die Kristallstruktur, sowie die chemische Natur der Metalle von Bedeutung. Für die beiden Metalle Beryllium und Wolfram sind sowohl Atomradius, als auch Kristallstruktur und chemische Eigenschaften (Be: Erdalkalimetall, W: Übergangsmetall) sehr unterschiedlich. Für eine Mischung bedeutet das, dass Strukturen mit einer geordneten Atomverteilung erheblich bevorzugt werden [47]. Das Phasendiagramm des Systems Be-W weist drei Bereiche mit Legierungen bekannter Zusammensetzung auf:  $\text{Be}_{22}\text{W}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{W}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$  [48]. Im folgenden Abschnitt 2.6.1 werden Voruntersuchungen der binären Systeme vorgestellt. Es stellt sich heraus, dass im angegebenen Parameterbereich nur  $\text{Be}_{12}\text{W}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$  von Bedeutung sind, es wird keine  $\text{Be}_{22}\text{W}$ -Phase beobachtet.

Bei den Carbiden unterscheidet man drei Bindungsarten: ionische, kovalente und metallische Carbide. Mit Beryllium und anderen Elementen der II. Hauptgruppe bilden sich ionische Carbide mit Kohlenstoffanionen der Form  $\text{C}^{4-}$  (*Methanide*), also  $\text{Be}_2\text{C}$ . Andere stöchiometrische Verbindungen zwischen Beryllium und Kohlenstoff sind nicht bekannt. Kovalente Carbide werden von Elementen etwa gleicher Elektronegativität gebildet, z.B. das Siliziumcarbid  $\text{SiC}$ . Die gerichteten kovalenten Bindungen, verbunden mit einer Kristallstruktur, führen zu einer sehr hohen mechanischen Stabilität. Mit Übergangsmetallen wie W werden metallische Carbide gebildet. Im Fall von Wolfram handelt es sich um interstitielle (oder Einlagerungs-) Carbide, wobei die Kohlenstoffatome in die oktaedrischen Lücken der dichtesten Kugelpackung der Metallatome eingelagert werden. Hierzu müssen die Radien der Metallatome, und damit auch die Lücken, groß

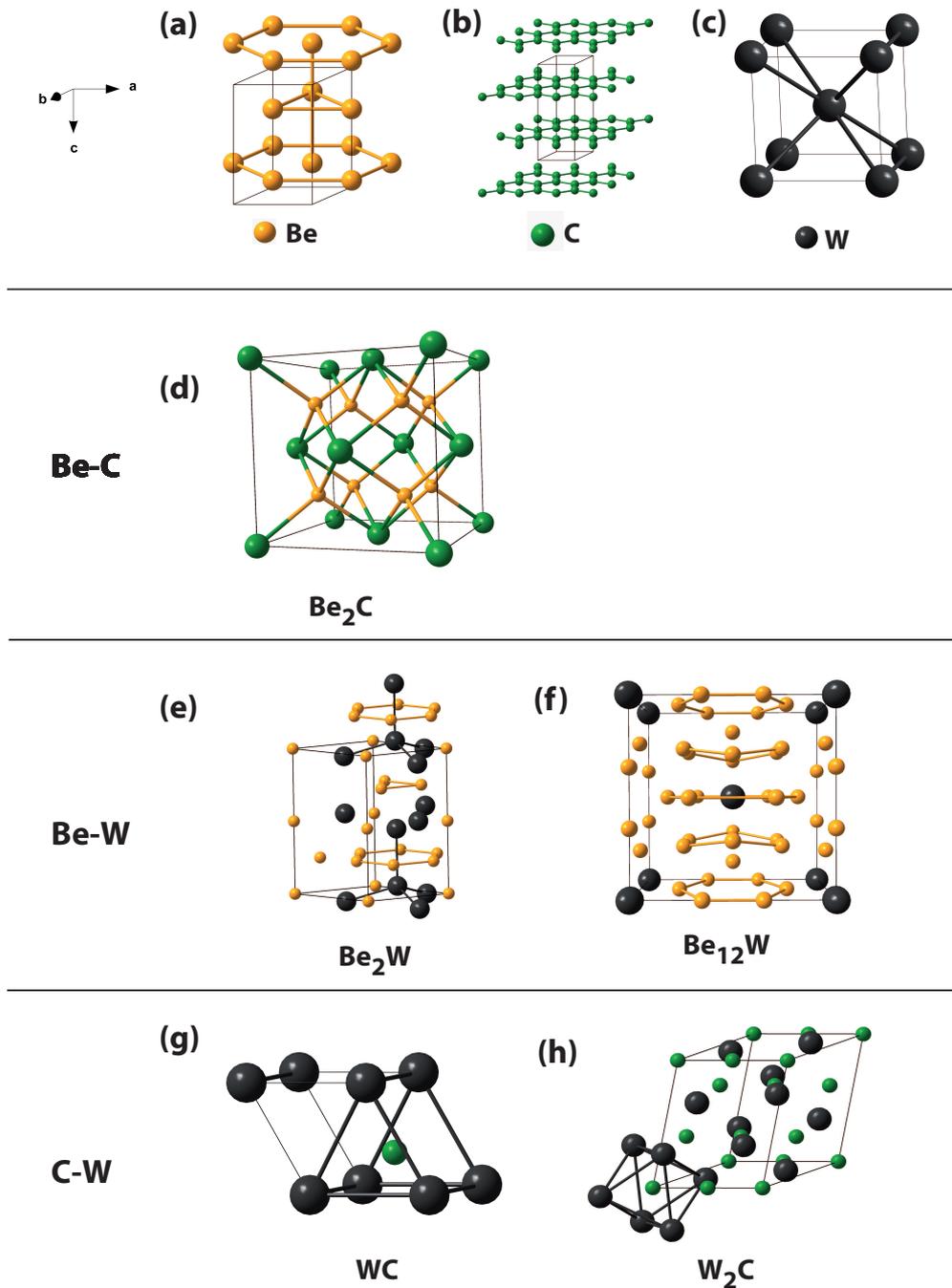
genug sein. Dies ist generell für Metallradien  $> 1,35 \text{ \AA}$  der Fall [49]. Sind alle oktaedrischen Lücken mit C-Atomen gefüllt, so resultiert die Zusammensetzung WC. Die Metallatome ordnen sich in einer hexagonal-primitiven Kugelpackung an, in der die Wolframatomer trigonale Prismen bilden. In deren Mitte befinden sich die Kohlenstoffatome [47]. Ist nur jede zweite Oktaederlücke besetzt, entsteht eine Gitterverzerrung, die einen Übergang der Wolframatomer in eine hexagonal-dichteste Kugelpackung bewirkt. Dies führt zur Bildung von  $W_2C$  [50]. Besetzte und unbesetzte Oktaederlücken wechseln sich dann schichtweise ab.

Die Carbide können unter Umständen schon bei Raumtemperatur entstehen, wobei die entstehende Schicht auf die direkte Kontaktfläche von Schicht und Substrat beschränkt ist. Die bestimmende Größe ist in diesem Zusammenhang die freie Bildungsenthalpie  $\Delta G_f$ . Die für die untersuchten Systeme relevanten Bildungsenthalpien sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Für Be-W-Systeme sind keine Literaturdaten für  $\Delta G_f$  bekannt. Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Bildungsenthalpien negativ sind und somit einsetzende Reaktionen bereits bei Raumtemperatur möglich sind. In Abbildung 2.6 sind die

**Tabelle 2.4:** Freie Bildungsenthalpien der im Experiment auftretenden Verbindungen [51].

Verbindung	freie Bildungsenthalpie $\Delta G_f$
$Be_2C$	-1,19 eV
BeO	-6,0 eV
WC	-0,4 eV
$W_2C$	-0,23 eV

verschiedenen Strukturen, die für das System Be-C-W interessant sind, zusammengetragen. In 2.6 (a)-(c) sind die Strukturen von Beryllium (hcp), Graphit (hexagonale Ebenen in ABAB-Reihenfolge) und Wolfram (bcc) zu sehen. Die folgenden Figuren (d)-(h) zeigen die Strukturen der für das System Be-C-W relevanten Legierungen und Carbide. Das ionische Carbid  $Be_2C$  in (d) besitzt eine Antifluoritstruktur (Prototyp  $CaF_2$ ). Die Legierung  $Be_2W$  in (e) ist eine Lavesphase, also eine Verbindung vom Typ  $MM'_2$ , wobei die M-Atome größer als die  $M'$ -Atome sind (Prototyp  $MgZn_2$ ) [47]. Es ist zu erkennen, dass die Wolframatomer in die ursprüngliche hcp-Struktur des Berylliums eingelagert sind. Die Legierung  $Be_{12}W$  in (f) lässt erkennen, dass die Berylliumatome in der ursprünglichen bcc-Struktur des Wolframs verteilt sind (Prototyp  $Mn_{12}Th$  [52]). Bild 2.6 (g) und (h) zeigen die Einlagerungscarbide mit den beschriebenen trigonalen Prismen für WC und den Oktaederlücken für  $W_2C$ . Die Strukturen wurden mit dem Softwarepaket DIAMOND [53] und Daten aus [52] erstellt.



**Abbildung 2.6:** Die Bilder (a)-(c) zeigen die Kristallstrukturen von Beryllium, Graphit und Wolfram mit Einheitszelle (durchgezogene Linie). Bild (d) zeigt die Einheitszelle des ionischen Carbids  $\text{Be}_2\text{C}$ . Die Legierungen  $\text{Be}_2\text{W}$  und  $\text{Be}_{12}\text{W}$  sind in (e) und (f) gezeigt. Für  $\text{Be}_2\text{W}$  ist die ursprüngliche hcp-Struktur des elementaren Berylliums zu erkennen, in die sich Wolframatom eingelagert haben. Im Fall von  $\text{Be}_{12}\text{W}$  ist noch die bcc-Struktur des Wolframs vorhanden, in die sich die Berylliumatome eingelagert haben. Bild (g) zeigt die Einlagerung eines C-Atoms in ein trigonales Prisma aus W-Atomen, (h) die  $\text{W}_2\text{C}$ -Struktur mit C-Atom in der Oktaederlücke.

### 2.6.1 Voruntersuchungen an binären Systemen

Um ein tieferes Verständnis für ternäre Systeme zu gewinnen, ist es instruktiv, sich zunächst mit den binären Systemen zu befassen. Die Reaktionsabläufe mit drei verschiedenen Komponenten sind komplex. Die Entstehung verschiedener Komponenten bei verschiedenen Temperaturen, Diffusions- und Sublimationsprozesse, sowie die Morphologie der Oberfläche spielen eine Rolle. Um dem Verständnis dieser komplexen Zusammenhänge näher zu kommen, ist es sinnvoll, zunächst binäre Systeme zu untersuchen. Sind die Abläufe in diesen bekannt, kann diese Basis genutzt werden, um die komplexere Ebene zu verstehen. Aus diesem Grund sollen hier Voruntersuchungen zusammengefasst werden, um später die hier zusammengestellten Daten am System Be - C - W anzuwenden. Für die binären Systeme spielt es eine wesentliche Rolle, welches der beiden Elemente als Substrat und welches als Schichtmaterial dient, da das Substrat verglichen mit der Schicht ein weitaus größeres Reservoir an Material darstellt. Da die beiden Elemente nicht homogen in der Probe verteilt sind, kommt es zu einem Massentransport, welcher einen Abbau der Konzentrationsgradienten bewirkt. Der Teilchenfluß  $\mathbf{J}$  ist nach dem 1. Fickschen Gesetz

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -D(n_i(\mathbf{r}))\nabla n_i(\mathbf{r}) \left[ \frac{\text{at.}}{\text{cm}^2\text{s}} \right],$$

mit der Teilchendichte  $n_i(\mathbf{r})$  vom Typ  $i$  bei  $\mathbf{r}$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D(n_i(\mathbf{r}))$ . Der Diffusionsprozess wird also in erster Linie vom Konzentrationsgradienten  $\nabla n_i(\mathbf{r})$  bestimmt. Geht man von einem System mit Element A als Substrat und Element B als Schicht zu einem inversen System über, dann liegt auch ein anderer Konzentrationsgradient vor. Dadurch werden die Reaktionsprozesse fundamental beeinflusst. Im Folgenden werden die bereits untersuchten binären Systeme und ihre jeweiligen inversen Varianten vorgestellt. Diese Vorgehensweise dient als Zwischenschritt zum Übergang zu ternären Systemen, bei welchen im Rahmen dieser Arbeit größtenteils Wolfram als Substratmaterial verwendet wird. Zunächst werden allgemeine Untersuchungen zum jeweiligen binären System beschrieben, anschließend werden die beiden verschiedenen Schichtsysteme (A/B und B/A) genauer betrachtet.

#### 2.6.1.1 Be-W

Genauere Untersuchungen der Wechselwirkungen von Beryllium mit Wolfram sind in der Literatur in nur geringem Maße vorhanden. Im Großen und Ganzen beschränken sich die Analysen auf die Schichtsysteme Be/W und W/Be, die im Folgenden vorgestellt werden. Aus der Literatur sind drei verschiedene Zusammensetzungen des Beryllium-Wolfram-Systems bekannt:  $\text{Be}_2\text{W}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{W}$  und  $\text{Be}_{22}\text{W}$  (vgl. [48]).

**Be/W** Das System Be/W wurde bereits von verschiedenen Gruppen [54, 55, 56, 57] untersucht. Mit LEED-Analysen (*low energy electron diffraction*) werden Überstrukturen beobachtet, die sich auf einem Wolframkristall ausbilden. In [55] gehen die Autoren,

ausgehend von AES-Analysen (*Auger electron spectroscopy*), von einem Lagenwachstum bis zu einer Schichtdicke von mindestens 3 ML aus. Während der thermischen Behandlung desorbiert das Beryllium zunächst aus Multilagen, gefolgt von Monolagensorption.

In [58] und [59] werden Wolframproben einem  $D_2$ -Plasma mit geringem Be-Anteil ( $< 0,8\%$ ) ausgesetzt und mit AES, WDS (*wavelength dispersive X-Ray spectroscopy*) und XRD (*X-ray diffraction*) untersucht. Im Temperaturbereich 1023 - 1150 K entsteht eine  $Be_{12}W$ -Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der etwa  $5\ \mu m$  dicken Berylliumschicht. Ist ausreichend Beryllium vorhanden, dann ist  $Be_{12}W$  die vorherrschende Verbindung. Ist nicht genügend Beryllium vorhanden, beobachten die Autoren unterstöchiometrische Legierungen, die nicht im Phasendiagramm verzeichnet sind.

Detaillierte XPS-Analysen wurden im Rahmen einer Doktorarbeit [11] an der gleichen XPS-Apparatur durchgeführt, mit der auch die hier vorgestellten Messungen realisiert werden. Dort werden Schichten verschiedener Dicke hergestellt und schrittweise (jeweils 100 K) geheizt. Nach jedem Heizschritt wird die Probe mit XPS analysiert. Aus einer Abnahme des Substratsignals während des Aufdampfens (Schichtdicke  $d_F < 4\ nm$ ) wird auch hier auf Lagenwachstum der Be-Schichten geschlossen. Die XP-Spektren zeigen schon bei Raumtemperatur einen zusätzlichen Anteil, der der Beryllium-Wolfram-Legierung  $Be_2W$  zugeordnet wird. Oberhalb von 670 K nimmt der Legierungsanteil weiter zu, bis bei 970 K kein metallisches Beryllium mehr, sondern nur noch Legierung vorhanden ist. Es wird eine Verringerung der Berylliummenge beobachtet, die der Desorption von der Oberfläche zugeschrieben wird. Diffusion von Beryllium in große Tiefen wird nicht beobachtet. Es werden anschließend Sputtertiefenprofile durchgeführt, die darauf schließen lassen, dass sich Beryllium und Wolfram nur in einem eng begrenzten Gebiet durchmischen. In [60] wird eine Be-Schicht ( $d \geq 50\ nm$ ) auf 970 K geheizt und mit XPS und XRD untersucht. Es wird eine auf das Interface begrenzte  $Be_2W$ -Bildung beobachtet, es tritt keine Legierungsbildung für die gesamte Berylliumschicht auf.

**W/Be** In [61] wird eine 200 nm dicke Wolframschicht auf polykristallinem Beryllium deponiert. Das System wird schrittweise geheizt und mit RBS untersucht. Nach dem letzten Heizschritt wird zusätzlich ein Zerstäubungstiefenprofil durchgeführt und mit XPS vermessen. Unterhalb von 1000 K sind keine nennenswerten Änderungen in den Spektren zu beobachten, ab 1070 K beginnt eine Interdiffusion an der Grenzfläche. Durch Berylliumdiffusion entsteht eine mehrere  $\mu m$  dicke  $Be_{12}W$ -Legierung auf der Oberfläche des Substrats. Ähnlich zu den Messungen Be/W findet sich auch hier ein eng begrenztes Gebiet, in dem sich die beiden Elemente durchmischen. Die Verteilung von Wolfram in der Tiefe ist nicht exponentiell, sondern hat eine relativ scharfe Grenze. Zu diesem System finden sich in [60] zusätzliche XRD-Messungen. Es wird  $Be_{12}W$  identifiziert, wohingegen keine Signale von W, BeO und  $Be_2W$  detektiert werden.

### 2.6.1.2 C-W

Die Wechselwirkungen von Kohlenstoff mit Wolfram werden in der Literatur mit verschiedenen Methoden untersucht. In [62] werden abwechselnd Kohlenstoff- und Wolframschichten deponiert und anschließend bis 1270 K erwärmt. Mit XRD, Ramanstreuung und AES werden, abhängig von den Schichtdicken der Multilayer, verschiedene Reaktionen beobachtet. Ist genügend Wolfram vorhanden, findet bei 770 K die Bildung von  $W_2C$  statt und bei 1170 K die Umwandlung zu WC. Steht nicht genügend Wolfram zur Verfügung ( $d_F < 2$  nm), findet keine Reaktion zu  $W_2C$  statt, sondern es entsteht nur WC bei 1170 K.

In [63] wird zusätzlich die Rauigkeit in vergleichbaren Multilayersystemen mit XRD und TEM (*transmission electron microscopy*) untersucht. Die Rauigkeit steigt von der ersten Schicht bis zur letzten Schicht an der Oberfläche kontinuierlich an. Die Rauigkeit wird nicht auf die Morphologie zurückgeführt, sondern kommt durch die Interdiffusion am Interface zustande und ist an der Grenze W-C weniger ausgeprägt als an der Grenze C-W. Dies wird dadurch erklärt, dass der aufgebraute Kohlenstoff durch seine amorphe Struktur in der Lage ist, die aufgeraute Grenzschicht auszuheilen. Bei Erwärmung reduziert sich die Rauigkeit an beiden Grenzschichten erheblich, es werden bis 1070 K jedoch keine Phasenübergänge beobachtet.

In [64] werden  $WC_{1-x}$  Pulver unter  $N_2$ -Atmosphäre auf Temperaturen von 1070 K bis 1670 K erhitzt und mit XRD, SEM (*scanning electron microscopy*) und TEM charakterisiert. Es wird beobachtet, dass sich das  $WC_{1-x}$  zunächst zu  $W_2C$  und ab einer Temperatur von 1470 K in WC umwandelt.

**W/C** In [65] wird die Reaktionen von Wolframschichten auf Diamantsubstraten mit RBS, XRD und TEM untersucht. Eine erste Carbidbildung zu  $W_2C$  findet dort bei 1070 K statt, bei höheren Temperaturen wird nur WC beobachtet. Die Bildung von  $W_2C$  findet in erster Linie an der Oberfläche statt und nur in geringerem Maß an der Wolfram-Kohlenstoff-Grenzschicht. Schon nach kurzer Zeit und bei geringen Temperaturen wird eine Anreicherung von Kohlenstoff an der Oberfläche beobachtet. Es wird ein Modell vorgeschlagen, in dem Kohlenstoffatome entlang der Metallkorngrenzen diffundieren, dort zu  $W_2C$  reagieren und sich von diesen "Keimzellen" aus weiter in das Metall ausbreiten.

In [66] wird Wolfram auf C/SiO<sub>2</sub> aufgedampft. Die Kohlenstoffschicht auf dem SiO<sub>2</sub>-Wafer ist hierbei 200 nm dick, die Dicke der abschließenden Metallschicht beträgt 30 nm. Das System wird nach verschiedenen Heizschritten mit RBS und XRD untersucht. Zwischen 1190 K und 1240 K wird ein Phasenübergang zu  $W_2C$  beobachtet, im Bereich zwischen 1320 K und 1370 K findet eine weitere Umwandlung zu WC statt. In [67] werden Niobschichten auf Graphitsubstraten untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Porösität der aufgebrauchten Schichten die Kohlenstoffdiffusion in erheblichem Maße beeinflusst.

**C/W** Das System C/W wird in der Literatur durch verschiedenen Herangehensweisen behandelt. Hatano et al. [68] untersuchen aufgedampfte Kohlenstoffsichten auf Wolframsubstraten verschiedener Herstellung mit XRD und TEM. Die verschiedenen Substrate dienen insbesondere der Untersuchung des Einflusses von Korngrenzendiffusion. Die Proben werden hierzu auf 1073 K geheizt, es entsteht  $W_2C$  als einziges Carbid. Die Korngrenzendiffusion scheint auf die Wachstumsrate von  $W_2C$  keinen Einfluss zu haben. Das steht im Gegensatz zu Ergebnissen aus [65] und wird mit der deutlich geringeren Korngrenzendichte der verwendeten Substrate und unterschiedlichen Korngrößen erklärt. Die Wachstumsrate des Carbids wird durch Rekristallisation und die damit verbundene Reduzierung an Versetzungen erklärt. Hildebrandt et al. beobachten mit AES und SIMS (*secondary ion mass spectrometry*) ab 1070 K ebenfalls eine Diffusion von Kohlenstoff in das Wolframsubstrat unter Bildung von  $W_2C$  [69].

In [70] werden (mit derselben XPS-Anlage, mit der auch die hier vorgestellten Messungen durchgeführt werden) Kohlenstoffsichten auf polykristallines Wolfram aufgedampft und mit XPS untersucht. Bei Raumtemperatur bildet sich bereits eine geringe Menge WC am Interface. Ab 770 K beginnt die Bildung von  $W_2C$ , ab 970 K reagiert das schon vorhandene Carbid mit dem restlichen Kohlenstoff zu WC. Gleichzeitig setzt Kohlenstoffdiffusion in das Substrat ein. Bei 1270 K liegt in erster Linie nur noch WC vor, der Anteil von  $W_2C$  liegt bei etwa 20 %. In [10] wird weiterhin eine etwa 3 nm dicke Kohlenstoffsicht auf einem W(111)-Einkristall deponiert. Im Unterschied zu den Messungen an polykristallinen Proben, bei denen bei 1270 K nur noch WC vorliegt, ist beim Einkristall bis zu 1670 K immer noch  $W_2C$  vorhanden. Für den Einkristall wird eine um 38 % höhere Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess ermittelt. Bei den polykristallinen Substraten kann der Transport zusätzlich entlang von Korngrenzen stattfinden, was eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Carbidbildung zur Folge hat. In einem zusätzlichen Experiment wird eine 100 nm dicke Wolframschicht auf Graphit präpariert und bei 1270 K für 36 Stunden geheizt. Auf dem entstandenen WC wird eine 1,4 nm dicke Kohlenstoffsicht abgeschieden und 200 Minuten bei 970 K geheizt. Weder vom Kohlenstoffsubstrat noch von der aufgebrachtten Schicht können sich Kohlenstoffatome in das WC-Gitter bewegen. Das entstandene WC fungiert als Diffusionsbarriere.

### 2.6.1.3 Be - C

Das System Be-C wird in der Literatur vor allem anhand von Schichtsystemen untersucht. In [9] und [71] finden sich außerdem XPS-Messungen, bei denen hochenergetische Ionen (3 und 5 keV  $C^+$ , bzw. 3, 5 und 12 keV  $CO^+$ ) auf einem Berylliumsubstrat deponiert wurden. Für die  $C^+$ -Experimente wird ein Be-Einkristall verwendet, für kleine Fluenzen ( $< 43 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) bildet sich  $Be_2C$ . Für höhere Fluenzen lagert sich zusätzlich elementarer Kohlenstoff auf der Oberfläche an. Für den Beschuss mit  $CO^+$  wird ein polykristallines Berylliumsubstrat verwendet, anfänglich entstehen geringe Mengen an  $Be_2C$ . Sobald ein Gleichgewicht zwischen Erosion und Deposition erreicht ist, liegt innerhalb der XPS-Informationstiefe das gesamte Beryllium in oxidischer Form vor.

Das Kohlenstoffsignal setzt sich dann aus elementaren Anteilen und Anteilen von C-O-Verbindungen zusammen.

**C/Be** In [72] werden Kohlenstoffschichten auf ein Berylliumsubstrat aufgedampft und mit XPS, SIMS und XRD untersucht, allerdings wird die Dicke der Schicht nicht bestimmt. Nach der Präparation ist das Substrat vollständig bedeckt und kein Be 1s-Signal zu beobachten. Bis 770 K erscheint kein Beryllium im XPS-Signal, ab 870 K ist bereits die gesamte Schicht carbidiert. Die kinetischen Prozesse werden modelliert und geschlussfolgert, dass die Reaktion durch Keimbildung an der Grenzfläche beginnt und sich durch Anwachsen der Carbidkristallite bis an die Oberfläche fortsetzt. Ähnliche Experimente werden durchgeführt für eine wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht, die aus einem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Plasma auf das Berylliumsubstrat abgeschieden wird. Zusätzlich werden TDS-Messungen (*thermal desorption spectroscopy*) durchgeführt. Die Ergebnisse bezüglich der Carbidbildung sind ähnlich, zusätzlich stellt sich heraus, dass Berylliumcarbide nicht in der Lage ist, Wasserstoffisotope zu binden. Somit hätte die Bildung von Be<sub>2</sub>C erheblichen Einfluss auf das Wasserstoffinventar einer Fusionsanlage.

Tzeng et al. [73] verwenden LEED, XPS und NEXAFS (*near-edge X-ray absorption fine structure*), um aufgedampfte C<sub>60</sub>-Moleküle auf einem Be(0001)-Kristall zu untersuchen ( $d \approx 0.4$  nm). Ab 520 K zersetzt sich das Fullerene und ab 720 K ist die Carbidbildung zu Be<sub>2</sub>C abgeschlossen. Weiteres Aufdampfen von C<sub>60</sub>-Molekülen und Erwärmen führt zu einem Anwachsen der Carbidschicht auf beliebige Dicken. Es wird vorgeschlagen, die Beobachtungen mit Leerstellendiffusion von Beryllium durch das Carbide hindurch zu erklären.

In [74] werden amorphe Kohlenstoff-Deuterium-Schichten (a-C:D-Schichten) auf Berylliumsubstraten erhitzt und die Zusammensetzung tiefenaufgelöst mit RBS, ERDA (*elastic recoil detection analysis*) und AES untersucht. Durch Zerstäuben der Oberfläche in einem Ar-Plasma kann die Oxidschicht auf dem Substrat auf etwa 5 nm reduziert werden. Ausgehend vom Interface wird ab 770 K stöchiometrisches Be<sub>2</sub>C gebildet, bis die gesamte Schicht in Carbide umgewandelt ist. Anhand von Sauerstoffmarkern wird festgestellt, dass das Beryllium durch die dünne Oxidschicht in die Kohlenstoffschicht diffundiert.

Anderl et al. [75] untersuchen Berylliumsubstrate mit Kohlenstoffschichten verschiedener Dicke ( $d_F < 130$  nm) mit AES. Tiefenprofile mit temperaturbehandelten Proben ergeben eine einsetzende Berylliumdiffusion in den Kohlenstoff ab 670 K. Bei 770 K findet der gleiche Prozess auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala statt.

Nieh et al. [76] untersuchen ebenfalls 200 nm dicke deponierte Kohlenstoffschichten auf Beryllium mit AES und XPS. Bis 670 K wird keine Interdiffusion beobachtet, erst ab 720 K entsteht durch Be-Diffusion in die Kohlenstoffschicht Be<sub>2</sub>C. Es wird berichtet, dass nach 30 Minuten heizen auf 820 K das Beryllium noch nicht bis zur Oberfläche des Kohlenstoffs vorgedrungen ist, erst ab 870 K läuft der Diffusionsprozess innerhalb von 30 Minuten hinreichend schnell ab.

In [77] werden ebenfalls Kohlenstoffschichten verschiedener Dicke ( $d_F < 12$  nm) auf Beryllium aufgedampft und mit XPS und RBS untersucht. Bereits nach der Präparati-

on liegt  $\text{Be}_2\text{C}$  an der Grenzschicht vor, zusätzliche Carbidanteile werden erst ab 470 K gebildet. Diese deutlich niedrigere Temperatur für einsetzende Be-Diffusion wird mit einer sehr geringen Menge von Verunreinigungen erklärt. Abhängig von der Schichtdicke sind unterschiedliche Temperaturen notwendig, um den gesamten Kohlenstoff zu carbidisieren, bei der dicksten Schicht ist die Carbidisierung bei 770 K abgeschlossen. Es wird beobachtet, dass kein Kohlenstoff in das Berylliumsubstrat diffundiert, sondern dass die Carbidbildung von Berylliumdiffusion in die Kohlenstoffschicht bestimmt wird.

**Be/C** In [74] wird Bezug genommen auf eine Messung, bei der eine 100 nm dicke Be-Schicht auf ein Graphitsubstrat aufgebracht, erwärmt und mit RBS untersucht wird. Bis 745 K wird keine Reaktion zwischen Beryllium und Kohlenstoff beobachtet, die Durchmischung beginnt bei 770 K. Zusätzliche Messungen sollen in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden.

### 2.6.1.4 Zusammenfassung binäre Systeme

In Tabelle 2.5 sind die wesentlichen Literaturdaten für die binären Schichtsysteme zusammengetragen. Es fällt auf, dass stets der leichtere Reaktionspartner die beweglichere Spezies ist, d.h. im System Be-C wird Beryllium-Diffusion beobachtet, im System C-W wird Kohlenstoff-Diffusion beobachtet.

Für das System Be-W ist das Reservoir von vorhandenem Beryllium ein entscheidendes Kriterium für die stattfindenden Reaktionen. Ist ausreichend Beryllium vorhanden ( $d_F > 200$  nm), bildet sich  $\text{Be}_{12}\text{W}$ , ist die zur Verfügung stehende Menge hingegen klein, bildet sich  $\text{Be}_2\text{W}$ . In diesem System spielen Desorptionsprozesse eine Rolle und die Kinetik findet in einem begrenzten Gebiet am Interface statt.

Im System C-W scheint die Struktur des Wolframs von entscheidender Bedeutung zu sein. Da der Kohlenstoff die bewegliche Spezies ist, wird die Diffusion stark von den Eigenschaften des Wolframs (Korngrenzen, Versetzungen) beeinflusst. Dies wird insbesondere bei der Gegenüberstellung von polykristallinen Substraten mit Einkristallen deutlich. Im Gegensatz zum System Be-W ist die Interdiffusion nicht auf das Interface begrenzt; es wird beobachtet, dass der Kohlenstoff bis zur Oberfläche des deponierten Wolframs diffundiert und dort carbidisiert. Der entscheidende Faktor für die Bildung von WC im Gegensatz zu  $\text{W}_2\text{C}$  ist in erster Linie die Temperatur und weniger die zur Verfügung stehende Menge an Kohlenstoff.

Für Be-C kommt nur die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  in Frage. Die aktuelle Datenlage beschränkt sich hauptsächlich auf das System C/Be. Tendenziell ist dort zu beobachten, dass die Carbidbildung für kleinere Berylliummengen schon bei geringeren Temperaturen beginnt. Auch hier scheint die Struktur des Materials, durch das sich die diffundierenden Atome bewegen, von entscheidender Bedeutung zu sein. Für das inverse System Be/C sind weiterführende Messungen durchzuführen.

## 2 Theoretische Grundlagen

**Tabelle 2.5:** Zusammenfassung der Experimente zu binären Schichtsystemen.

System	Verbindungen	Temperatur für Carbiddbildung [K]	Schichtdicke	Literaturstelle	Ergebnis
Be/W	Be <sub>12</sub> W	1023-1050	5 μm	[58]	Bildung von Be <sub>12</sub> W bei ausreichendem Be-Reservoir
Be/W	Be <sub>2</sub> W	ab 670	< 4nm	[11]	Be-Desorption ab 670 K, auf Interface begrenzte Be-Diffusion
Be/W	Be <sub>2</sub> W	bei 970	> 50 nm	[60]	auf Interface begrenzte Be-Diffusion
Be/W(110)	k.A.	k.A.	< 4 nm	[55]	Lagenwachstum bis 3 ML, Be-Desorption ab 880 K
Be/W(211)	k.A.	k.A.	< 4 nm	[54]	Be-Desorption ab 1020 K
W/Be	Be <sub>12</sub> W	ab 1070 K	200 nm	[61]	Be-Diffusion in begrenztem Gebiet am Interface
W/C	W <sub>2</sub> C	ab 1070 K	200 nm	[65]	C-Diffusion; Carbiddbildung an der Oberfläche, nur begrenzt am Interface
W/C/SiO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> C	ab 1190 K	30 nm/200 nm	[66]	C-Diffusion durch W an die Oberfläche; C-Atome springen über unbesetzte tetraedrische Gitterplätze auf die oktaedrischen Gitterplätze; Korngrenzendiffusion
W/C/SiO <sub>2</sub>	WC	ab 1320 K	30 nm/200 nm	[66]	C-Diffusion durch W an die Oberfläche; C-Atome bevölkern leere oktaedrische Gitterplätze; Korngrenzendiffusion
Nb/C	Nb <sub>2</sub> C, NbC	1173 K (Nb <sub>2</sub> C) 1773 K (NbC)	8-12 μm	[67]	C-Diffusion wird von der Porosität der Nb-Schicht stark beeinflusst
C/W	W <sub>2</sub> C	bei 1073 K	10 nm	[68]	Carbiddbildung wird von der Anzahl der Versetzungen bestimmt
C/W	W <sub>2</sub> C	bei 1070 K	300 nm	[69]	C-Diffusion in W
C/W	W <sub>2</sub> C	ab 770 K	3 nm	[70]	C-Diffusion in W
C/W	WC	ab 970 K	3 nm	[70]	C-Diffusion in W
C/W(111)	W <sub>2</sub> C	bei 970 K	2,5 nm	[10]	bei 1670 K noch immer W <sub>2</sub> C; C-Transport entlang Korngrenzen entscheidend
C/WC/C	-	bei 970 K	1,4 nm/100 nm	[10]	WC ist Diffusionsbarriere für C-Transport
C/Be	Be <sub>2</sub> C	870 K	k.A.	[72]	Reaktionsbeginn an Keimzellen am Interface; Anwachsen der Carbiddkristalle
C <sub>60</sub> /Be(0001)	Be <sub>2</sub> C	720 K	0.4 nm	[73]	Leerstellendiffusion von Be durch Be <sub>2</sub> C
C/Be	Be <sub>2</sub> C	ab 770 K	< 300 nm	[74]	Be-Diffusion in C
C/Be	Be <sub>2</sub> C	ab 670 K	< 130 nm	[75]	beginnende Be-Diffusion in C ab 670 K
C/Be	Be <sub>2</sub> C	ab 470 K	< 12 nm	[77]	Hoher Einfluss von Verunreinigungen auf Be-Diffusion; Carbiddbildung durch Be-Diffusion in C
C/Be	Be <sub>2</sub> C	ab 720 K	200 nm	[76]	beginnende Be-Diffusion in C ab 720 K; BeO Zwischenschicht hat keinen großen Einfluss auf Interdiffusion
Be/C	Be <sub>2</sub> C	ab 770 K	100 nm	[74]	beginnende Interdiffusion ab 770 K

## 2.6.2 Charakterisierung von Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram mit XPS

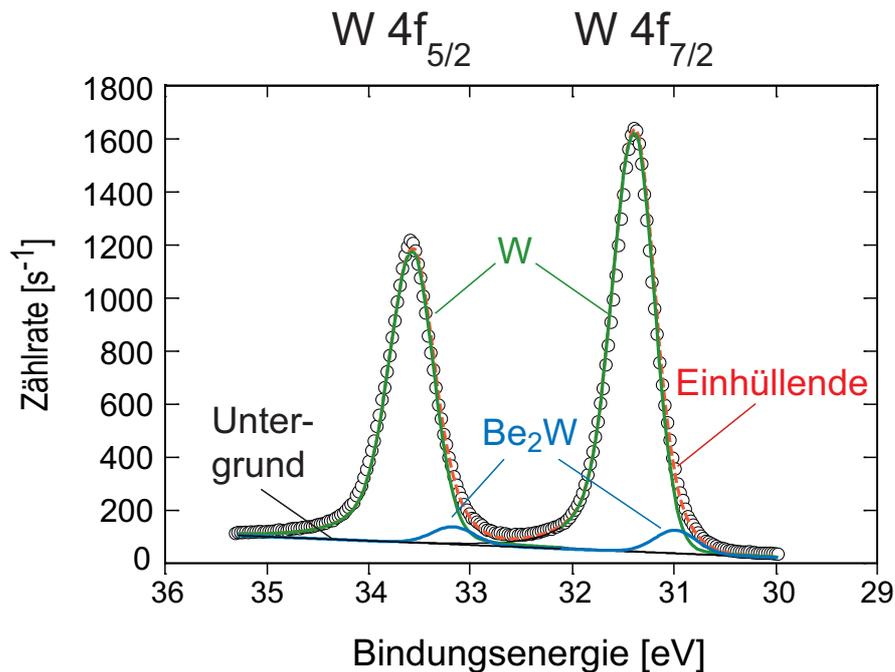
Die Elemente Beryllium und Kohlenstoff kommen im Rahmen der Arbeit als Schichtsysteme zum Einsatz. In den Vorgängerarbeiten [10, 11] wurden sowohl Kohlenstoff- als auch Berylliumschichten mit der auch hier verwendeten Apparatur hergestellt und charakterisiert.

Es soll zunächst die generelle Struktur der C 1s-Signale erläutert werden. Das C 1s-Signal liegt im Bereich von 280 bis 290 eV. Aus Messungen von Kohlenstoffschichten auf Gold [78] ist bekannt, dass sich die C 1s-Signale der aufgedampften Schichten aus verschiedenen Anteilen zusammensetzen. Zur genaueren Untersuchung eignet sich Gold als Substrat, da Gold gegenüber Kohlenstoff inert ist und sich somit keine Verbindungen bilden. Die C 1s-Region zeigt zwei Anteile bei verschiedenen Bindungsenergien. Diese Anteile werden einem graphitischen (geordneten,  $E_B = 284,2$  eV) und einem ungeordneten Zustand ( $E_B = 285,1$  eV) zugeordnet. Diese Namensgebung der Ordnung und Unordnung beruht auf der Tatsache, dass der höherenergetische (ungeordnete) Anteil unter Ionenbeschuss deutlich zunimmt. Wird die Probe geheizt, nimmt er wieder ab. Die Bezeichnung weist darauf hin, dass die Umgebung der betreffenden Kohlenstoffatome keine geordnete Struktur, wie zum Beispiel Graphit, aufweist. Der gleiche Effekt wird beim hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) beobachtet. Auch hier bildet sich unter Ionenbeschuss eine Schulter am Peak aus, deren Intensität mit zunehmender Beschussdauer zunimmt.

Eine analoge Beschreibung bezieht sich auf die Hybridisierung der Atome. In einem idealen Graphit liegen Kohlenstoffebenen vor, in denen die Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert sind. Durch den Ionenbeschuss werden die Kohlenstoffbindungen teilweise aufgebrochen, es liegen dann  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome vor. Die ermittelte Bindungsenergiedifferenz von geordnetem und ungeordnetem Kohlenstoff von  $\Delta E_B = 0,9$  eV entspricht der von Dementjev et al. und Diaz et. al [79, 80] ermittelten Differenz von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Aus dem linearen Zusammenhang von Dichte und  $sp^2/sp^3$ -Verhältnis [80, 81], wird auf eine Dichte der hergestellten Kohlenstoffschichten von  $1,8$  g/cm<sup>3</sup> geschlossen. Die Gesamtheit des nicht reagierten Kohlenstoffs, also die Summe aus geordnetem und ungeordnetem Kohlenstoff, wird als elementarer Kohlenstoff bezeichnet. Auf reaktiven Substraten wird ein weiterer Anteil beobachtet, der als Carbid identifiziert wird. Der Anteil ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Generell werden kleinere Bindungsenergien beobachtet, wenn die Elektronendichte ansteigt, allerdings kann diese chemische Verschiebung unterschiedlich groß sein. Bei Kohlenstoffschichten auf Beryllium wird beobachtet, dass die Energieverschiebung des Carbid von der vorhandenen Kohlenstoffmenge abhängt [9]. Für  $Be_2C$  werden verschiedene Bindungsenergien im Bereich von 281,8 bis 282,55 eV bestimmt [9, 72, 73, 76].

In Experimenten mit dünnen Kohlenstoffschichten auf Wolfram entsteht schon bei Raumtemperatur eine kleine Menge WC bei  $E_B = 282,9$  eV [10]. Das Subcarbid  $W_2C$  liegt bei  $E_B = 283,4$  eV.

Die Berylliumschichten sind nur auf Wolfram untersucht. Das Be 1s-Signal liegt zwischen 108 und 118 eV und setzt sich aus metallischem, oxidischem und Legierungsanteil ( $\text{Be}_2\text{W}$ ) zusammen. Das metallische Beryllium liegt bei  $E_B = 111,8 \text{ eV}$ , das Berylliumoxid ( $\text{BeO}$ ) bei  $E_B = 113,8 \text{ eV}$  [9, 82]. Der Legierungsanteil wird bei  $E_B = 111,1 \text{ eV}$  identifiziert und ist bereits nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur vorhanden. Der Legierungsanteil wächst mit zunehmender Berylliummenge bis zu einer Schichtdicke von etwa 1 nm, doch wird für das System Be/W keine Verschiebung des Legierungssignals mit zunehmender Schichtdicke beobachtet. Die Bindungsenergie des Carbids  $\text{Be}_2\text{C}$  wird zu  $E_B = 112,85 \text{ eV}$  bestimmt, allerdings mit Beryllium als Substrat und einer dünnen Schicht Kohlenstoff.



**Abbildung 2.7:** Gemessenes W 4f-Signal eines Be/W-Schichtsystems bei Raumtemperatur. Der Verlauf kann mit einem Anteil von metallischem Wolfram und einem Legierungsanteil ( $\text{Be}_2\text{W}$ ) angepasst werden.

Bei Wolfram wird das Energieniveau mit dem größten Wirkungsquerschnitt untersucht. Das W 4f-Signal befindet sich in der Bindungsenergieregion zwischen 29 und 39 eV und ist, wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, in ein Dublett aufgespalten. Das Flächenverhältnis von W  $4f_{5/2}$  zu W  $4f_{7/2}$  beträgt 3 : 4. Nach Reinigen des Substrats zeigt das Spektrum ein reines Metallsignal ohne oxidische Anteile. Das Niveau W  $4f_{7/2}$  hat eine Bindungsenergie von  $E_B = 31,4 \text{ eV}$ , der Abstand zwischen den beiden Signalen des W 4f-Dubletts beträgt 2,17 eV. Der Legierungsanteil  $\text{Be}_2\text{W}$  liegt bei  $E_B = 31,0 \text{ eV}$ , die beiden Carbide bei  $E_B = 32,2 \text{ eV}$  ( $\text{WC}$ ) und  $E_B = 31,8 \text{ eV}$  ( $\text{W}_2\text{C}$ ) [60, 61]. Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch das W 4f-Signal eines Be/W-Schichtsystems bei Raumtemperatur. Die Daten können mit einem Anteil von metallischem Wolfram und einem Legierungs-

anteil  $\text{Be}_2\text{W}$  angepasst werden. Da bei Wolfram die inelastisch gestreuten Elektronen in der asymmetrischen Linienform berücksichtigt werden, wird ein linearer Untergrund abgezogen.

## 3 Experimentelle Grundlagen

Im Folgenden werden verschiedene Methoden erläutert, die für die Messungen und Auswertungen von Bedeutung sind. Die Vorgehensweise zur Analyse der präparierten Systeme untergliedert sich in verschiedene Ansätze, bei denen jeweils andere Aspekte im Vordergrund stehen. Dies trägt zu einem umfassenden Bild der untersuchten Systeme bei.

### 3.1 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung wird mit einem IR-Pyrometer (ISR 12-LO IGAR 12-LO von Impac) durchgeführt. Während der Messung befindet sich die Probe im Fokus des Pyrometers. Für das Experiment sind verschiedene Faktoren zu bedenken. Zum einen wird für die Temperaturbestimmung der Emissionsgrad  $\varepsilon$  des jeweiligen Materials benötigt, der im Fall von Wolfram beispielsweise in erheblichem Maß von der Wellenlänge abhängt. Der Emissionsgrad beschreibt das Verhältnis der abgestrahlten Leistung eines beliebigen Objekts zur abgestrahlten Leistung eines Schwarzen Strahlers ( $\varepsilon = 1$ ) gleicher Temperatur. Um das Problem des wellenlängenabhängigen Emissionsgrades zu umgehen, besteht beim verwendeten Pyrometer die Möglichkeit, einen Quotientenmodus zu verwenden: Das Gerät misst dann mit zwei Sensoren bei zwei benachbarten Wellenlängen. Aus dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten bei diesen beiden Wellenlängen wird die Temperatur ermittelt. Wenn sich die Emissionswerte der beiden Wellenlängen stark unterscheiden, ist eine zusätzliche Korrektur notwendig, die mit dem Quotientenkorrekturfaktor  $K$  berücksichtigt wird. In den später gezeigten Messungen wird sowohl der Einkanalmodus als auch der Quotientenmodus, abhängig vom Substrat, verwendet. Für die Experimente mit Kohlenstoff als Substrat bietet sich letzterer an, da die Emissionswerte relativ hoch sind und sich über einen größeren Wellenlängenbereich nur geringfügig ändern. Für die Kohlenstoffproben wird ein Korrekturfaktor von  $K = 1.01$  verwendet. Für Wolfram wird der Einkanalmodus verwendet. Es wird eine Kalibrierung durchgeführt, bei der eine Wolframprobe mit zwei angepunkteten Thermoelementen in die Kammer eingebracht wird. Anschließend werden die später in den Messungen verwendeten Temperaturen bei einem vorgegebenen Emissionsgrad von  $\varepsilon = 0,05$  (geringstmöglicher Wert) angefahren und der entsprechende Wert am Pyrometer abgelesen. Da eine Thermoelementverbindung in den eigentlichen Messungen nicht zur Verfügung steht, werden bei diesen die Temperaturen dann bei  $\varepsilon = 0,05$  mithilfe des Pyrometers angefahren. Da der geringstmögliche Wert der Emissivität verwendet wird, ist es außerdem möglich, Temperaturen anzufahren, für die das Pyrometer eigent-

lich nicht ausgelegt ist. Der eigentliche Messbereich beginnt bei 620 K, es können so jedoch bereits 520 K angefahren werden. Vergleichsmessungen von geheizten Proben mit den beiden Heizern in Analyse- und Präparationskammer (s. Abschnitt 4.1) zeigen gute Übereinstimmungen.

## 3.2 Schichtdickenmessung

Die Berechnung der Schichtdicke dient zur Quantifizierung der Messdaten. Ausgehend von einem Schichtsystem beruht die Grundidee der Berechnung auf der Abschwächung der Photoelektronen des Substrats durch die darüberliegende Schicht [11]. Hierzu müssen Intensität des Substrats  $I_S$  und Intensität des Films  $I_F$  bestimmt werden. Ausgehend vom Lambert-Beerschen Gesetz (2.4) gilt für die Substratintensität

$$I_S = I_S^\infty \exp\left(-\frac{d_F}{\lambda_S^F \cos \theta}\right). \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet  $I_S^\infty$  die Intensität eines sauberen Substrats (theoretisch ein unendlich ausgedehntes Volumen des Materials). Die Photoelektronen werden durch den darüberliegenden Film der Dicke  $d_F$  abgeschwächt. Die mittlere freie Weglänge ist dabei die Weglänge, die Photoelektronen aus dem Substrat im Material des Films zwischen zwei inelastischen Stößen zurücklegen ( $\lambda_S^F$ , vgl. Abschnitt 2.1). Nach Gleichung (2.2) sind nach dem Modell von Seah und Dench die kinetische Energie der Photoelektronen und der Atomdurchmesser des Materials für die Weglänge entscheidend. Die kinetische Energie wird bei fester Photonenenergie von dem Niveau festgelegt, von dem aus das Photoelektron emittiert wird. Der Atomdurchmesser ist der des Materials, welches vom Photoelektron passiert wird. Bei  $\lambda_S^F$  wird das Elektron vom Substrat S emittiert und durchquert den Film F. Der Winkel  $\theta$  bezeichnet den Winkel zwischen Analysator und Oberflächennormalen der Probe. Für den Film muss die Berechnung der Intensität etwas abgewandelt werden:

$$I_F = I_F^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{d_F}{\lambda_F^F \cos \theta}\right)\right]. \quad (3.2)$$

Auch hier bezeichnet  $I_F^\infty$  die Intensität eines (theoretisch unendlich) ausgedehnten Volumens des Schichtmaterials. Hier wird die Intensität allerdings nicht durch eine darüberliegende Schicht verringert, sondern durch die Tatsache, dass der Film nur eine geringe Dicke aufweist, die nicht ausreicht, um die maximale Intensität  $I_F^\infty$  einer dicken Schicht zu erreichen. In der Regel ist es experimentell nicht möglich, die Werte  $I_S^\infty$  und  $I_F^\infty$  exakt zu bestimmen. Da die Probe während des Experimentverlaufs mehrmals transferiert werden muss, ändert sich die Position des Messflecks, so dass u.U. für eine unveränderte Probe verschiedene Intensitäten gemessen werden. Stattdessen wird das Verhältnis zwischen Gleichung (3.1) und (3.2) gebildet.

$$\underbrace{\frac{I_F}{I_S} \cdot \frac{S_S}{S_F}}_r = \underbrace{\left[ \exp\left(\frac{1}{\lambda_S^F \cos \theta}\right) \right]}_m - \underbrace{\left[ \exp\left(\frac{1}{\lambda_S^F \cos \theta} - \frac{1}{\lambda_F^F \cos \theta}\right) \right]}_n \quad (3.3)$$

$$m^{d_F} - n^{d_F} - r = 0 \quad (3.4)$$

Hierbei ist das Verhältnis des sauberen Substrats zum dicken Film ersetzt worden durch das Verhältnis der Sensitivitätsfaktoren (vgl. Gleichung 2.5) der reinen Elemente. Da sich die Intensität der Photoelektronen nach Gleichung (2.3) aus Sensitivitätsfaktor, Photonenfluss und ausgestrahlter Fläche berechnet und sich weder Photonenfluss noch ausgestrahlte Fläche ändern, ist dieser Schritt zulässig:

$$\frac{I_S^\infty}{I_F^\infty} = \frac{S_S}{S_F}. \quad (3.5)$$

Die Schichtdicke kann dann aus Gleichung (3.4) mit einem Newtoniterationsverfahren bestimmt werden.

Für die Analyse eines ternären Systems, welches aus Substrat und zwei nacheinander aufgedampften Schichten besteht, muss die Vorgehensweise etwas abgewandelt werden. Auch hier ist das Prinzip der Schichtdickenbestimmung die Abschwächung der Photoelektronen durch darüberliegende Schichten. Es müssen Substratintensität  $I_S$ , die Intensität des ersten deponierten Films  $I_{F1}$ , sowie die Intensität des zweiten Films  $I_{F2}$  bestimmt werden. Der Film F1 liegt hierbei zwischen Substrat und der obersten Schicht F2. Für die Intensitäten der einzelnen Komponenten gilt nun

$$I_S = I_S^\infty \exp\left(-\frac{d_{F1}}{\lambda_S^{F1} \cos \theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{d_{F2}}{\lambda_S^{F2} \cos \theta}\right), \quad (3.6)$$

$$I_{F1} = I_{F1}^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_{F1}}{\lambda_{F1}^{F1} \cos \theta}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{d_{F2}}{\lambda_{F1}^{F2} \cos \theta}\right), \quad (3.7)$$

$$I_{F2} = I_{F2}^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_{F2}}{\lambda_{F2}^{F2} \cos \theta}\right) \right]. \quad (3.8)$$

Die ersten beiden Terme der Substratintensität (3.6) sind analog zum binären System. Die Substratphotoelektronen werden abgeschwächt durch die darüberliegende Schicht F1, wo sie eine mittlere freie Weglänge  $\lambda_S^{F1}$  besitzen und die Strecke  $d_{F1}$  zurücklegen müssen. Zusätzlich werden sie im ternären Fall allerdings noch durch den zweiten Film F2 abgeschwächt. Dort besitzen die Photoelektronen aus dem Substrat eine mittlere freie Weglänge  $\lambda_S^{F2}$  und passieren einen Film der Dicke  $d_{F2}$ . Für die Photoelektronen aus dem

ersten Film F1 gilt ebenfalls eine analoge Ausgangssituation wie im binären System. Zusätzlich müssen die Photoelektronen die Schicht F2 durchqueren, wo die Elektronen die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{F1}^{F2}$  besitzen. Die Intensität des abschließenden Films F2 kann vom binären System übernommen werden. Um die Schichtdicken  $d_{F1}$  und  $d_{F2}$  zu bestimmen, wird das Gleichungssystem numerisch mit Mathematica [83] gelöst. Die numerischen Lösungen der Gleichungen (3.6) bis (3.8) zeigen ein konsistentes Bild. Da das Gleichungssystem überbestimmt ist, lässt sich  $d_{F2}$  auf zwei verschiedene Weisen bestimmen. Die Schichtdicke  $d_{F1}$  lässt sich einerseits durch Lösen des ternären Falls ermitteln, aber auch durch Messen und Auswerten der Intensitäten des binären Systems (vor dem Aufdampfen von F2). Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut überein.

Die ternären Systeme werden mit Wolfram als Substrat untersucht, die Reihenfolge der aufgedampften Schichten ist variabel. Die benötigten mittleren freien Weglängen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Werte wurden mit Gleichung (2.2) berechnet. Die Atomdurchmesser werden mittels der Dichten des jeweiligen Materials bestimmt. Für das Substrat wird die Dichte von Wolfram ( $19,35 \text{ g/cm}^3$ ) verwendet, für die Schichtsysteme die Dichten von Beryllium ( $1,85 \text{ g/cm}^3$ ) und deponiertem Kohlenstoff ( $1,8 \text{ g/cm}^3$ , vgl. Abschnitt 2.6.2). Die Dichte für aufgedampften Kohlenstoff weicht von den Werten von Graphit ( $2,27 \text{ g/cm}^3$ ) und Diamant ( $3,51 \text{ g/cm}^3$ ) [49] ab. Die Eigenschaften von aufgedampftem Kohlenstoff weisen große Ähnlichkeiten auf zu magnetrondeponierten Schichten, deren Dichte zu  $1,9 \text{ g/cm}^3$  angegeben wird [84]. In [9] wird eine Dichte von  $1,8 \text{ g/cm}^3$  für aufgedampfte Kohlenstoffschichten mittels XPS ermittelt, die mit dem Ergebnis der quantitativen Analyseverfahren RBS gut übereinstimmt.

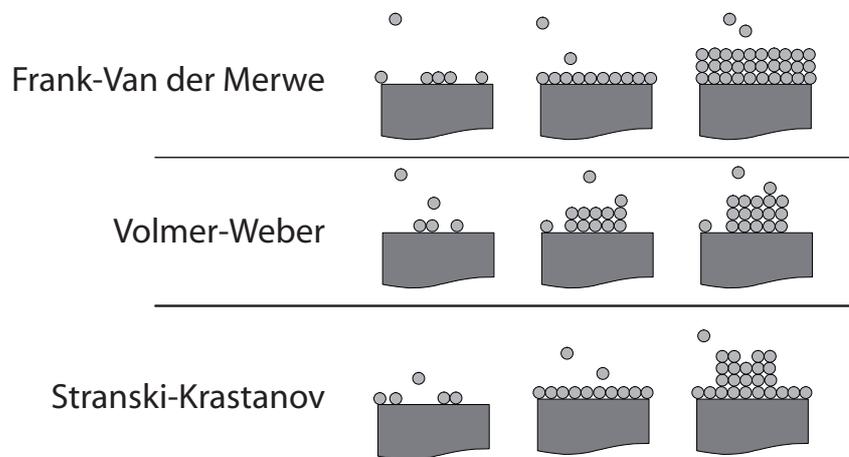
**Tabelle 3.1:** Übersicht über die für die Experimente relevanten mittleren freien Weglängen (nach Gleichung 2.2) bei Anregung mit Al K $\alpha$  (Laborquelle).

Element		Mittlere freie Weglänge [nm]
W 4f durch C	$\lambda_{W}^C$	1,646
W 4f durch Be	$\lambda_{W}^{Be}$	1,403
C 1s durch C	$\lambda_{C}^C$	1,496
C 1s durch Be	$\lambda_{C}^{Be}$	1,279
Be 1s durch Be	$\lambda_{Be}^{Be}$	1,368
Be 1s durch C	$\lambda_{Be}^C$	1,600

### 3.3 Wachstumsmodus

Mit der entsprechenden Experimentführung erlaubt XPS eine Charakterisierung des Wachstumsmodus der aufgedampften Schichten auf dem Substrat. Grundsätzlich werden drei verschiedene Modi unterschieden. Beim Lagenwachstum (Frank-Van der Merwe-

Wachstum) wächst Monolage für Monolage in vollständiger Bedeckung auf. Hier ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat größer als die Wechselwirkung der Adsorbatatome untereinander. Beim Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) wächst das Adsorbat in dreidimensionalen Inseln, ohne das Substrat zunächst vollständig zu bedecken. Das Stranski-Krastanov-Wachstum ist eine Mischung aus beiden vorherigen Modi. Hier wachsen zunächst eine oder mehrere Lagen auf, gefolgt von Inselbildung (vgl. Abbildung 3.1). Die Art des Wachstums hängt ganz wesentlich von den Oberflächenspannungen von Substrat, Adsorbat und Interface ab. Eine ausführliche Betrachtung findet sich in [85].



**Abbildung 3.1:** Darstellung der drei möglichen Wachstumsmodi von Adsorbaten auf einem Substrat. Es wird zwischen Lagenwachstum (Frank-Van der Merwe), Inselwachstum (Volmer-Weber) und deren Kombination (Stranski-Krastanov) unterschieden. Bei letzterem handelt es sich zunächst um Lagenwachstum, welches ab einer (materialabhängigen) kritischen Schichtdicke in Inselwachstum umschlägt.

Aufschluss über den Wachstumsmodus gibt die Auswertung der XPS-Signalintensitäten. Um Aussagen über den Wachstumsmodus treffen zu können, wird schrittweise mehr Material auf eine saubere Probe deponiert und sowohl das Signal von Substrat als auch das Signal von Adsorbat analysiert. Für eine genaue Betrachtung wird das Softwarepaket QUASES [86] herangezogen. Mit dieser kann die Abschwächung der Substratintensität durch Adsorbate charakterisiert werden. Durch die exponentielle Abschwächung der Photoelektronenintensität wird das Substratsignal im Fall einer geschlossenen Schicht mehr abgeschwächt als bei Inselstrukturen. Im Idealfall ist es dadurch möglich, zwischen den Wachstumsmodi zu unterscheiden. Zusätzlich können eventuelle Verschiebungen in den Bindungsenergien Aufschlüsse geben, da diese auf Teilchengrößeneffekte und somit auf Inselbildung zurückzuführen sein können.

## 3.4 Analyse der Temperaturabhängigkeit (Thermodynamik)

Experimentell stehen zwei wesentliche Vorgehensweisen bei der Untersuchung der Systeme im Vordergrund: Analyse von Temperatur- und Zeitabhängigkeit. Die Analyse der Zeitabhängigkeit (Kinetik) wird in Abschnitt 3.5 beschrieben. Die hier vorgestellte Variante untersucht ein System in Abhängigkeit von der Temperatur, d.h. eine Probe wird stufenweise zu immer höheren Temperaturen geheizt. Ausgehend von Raumtemperatur werden die Temperaturen bis 1270 K jeweils in 100 K-Schritten angefahren und für 30 Minuten gehalten. Anschließend kühlt die Probe wieder auf Raumtemperatur ab und wird mit den vorgestellten Methoden untersucht. Das Messen bei Raumtemperatur hat den Vorteil besserer Vergleichbarkeit verschiedener Experimente, da es zum einen bei hohen Temperaturen zu leichten Peakverbreiterungen durch Phononen (Abschnitt 2.1.1) kommen kann, die allerdings sehr klein sind. Wichtiger in diesem Zusammenhang ist, dass sämtliche temperaturabhängigen Prozesse abgeschlossen sein sollten. Kühlt die Probe während des Messprozesses noch ab, sind vor allem bei noch hohen Temperaturen Veränderung in der Zusammensetzung möglich. Um den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1270 K abzudecken, ist es notwendig, verschiedene Experimente durchzuführen, da die zur Verfügung stehenden Heizvorrichtungen jeweils nur ein Teil des gesamten Bereichs abdecken (siehe Abschnitt 4.1).

Die Spektren werden für jeden einzelnen Temperaturschritt mit einer Fitprozedur (Abschnitt 2.1.1) angepasst und ausgewertet. Die Auswertung geht, wie bereits beschrieben, von der Annahme aus, dass alle Komponenten innerhalb der Informationstiefe homogen verteilt sind. Beim Anpassen der Spektren ist darauf zu achten, dass sich die Parameter der Kurvenprofile nur innerhalb physikalisch sinnvoller Werte bewegen. Anschließend werden die Flächen der Signale mit dem jeweiligen Sensitivitätsfaktor normiert und können verglichen werden. In diesem Zusammenhang wird der prozentuale Anteil der einzelnen Signale am Gesamtsignal ermittelt, indem die einzelnen Peakflächen auf die Summe aller auftretenden Peakflächen normiert werden. Auf diese Weise kann die prozentuale Zusammensetzung einer Region (z.B. elementarer und carbidischer Kohlenstoff in C 1s) oder die Gesamtzusammensetzung der Probe aufgetragen werden. Die Darstellung hat den Vorteil, dass auf den ersten Blick ersichtlich ist, ab welcher Temperatur welche Reaktionen einsetzen und in welchem Temperaturbereich welche Komponente dominiert.

## 3.5 Analyse der Zeitabhängigkeit (Kinetik)

Die hier vorgestellte Vorgehensweise ergänzt die Informationen, die mit der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Methode gewonnen werden. Ziel ist es, Diffusionsprozesse näher zu charakterisieren. Bei vorgegebenen Mengen sind für den Diffusionsprozess vor allem

Zeit und Temperatur entscheidend. Für das binäre System Be/C sollen in diesem Zusammenhang Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante gibt an, wieviele Teilchen pro Zeit in der Reaktion umgewandelt werden. Die Aktivierungsenergie ist die Energiebarriere, die überwunden werden muss, damit z.B. die Diffusion ablaufen kann. Zunächst kann die Reaktionsordnung durch Auftragen der Mengenveränderung gegen die Zeit bestimmt werden. Die Menge eines Stoffes A wird hierbei mit  $[A]$  gekennzeichnet. Für Reaktionen 1. Ordnung gilt, dass  $\ln[A]$  linear von der Zeit  $t$  abhängt. Für die allgemeine Reaktion



kann die Abnahme der Menge von A ausgewertet werden, um die kinetischen Parameter der Reaktion zu ermitteln. Die Reaktion, die im experimentellen Teil untersucht wird, ist eine Berylliumdiffusion in ein Kohlenstoffsubstrat. Es soll hier bereits vorweggenommen werden, dass die ablaufende Reaktion in zwei Schritte unterteilt wird: Diffusion und Carbidisierung. Die Annahme hierbei ist, dass die Diffusion der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt ist. Sobald das Berylliumatom in die Kohlenstoffmatrix diffundiert ist, liegt es als Berylliumcarbid vor, der Carbidierungsprozess wird also in Näherung als beliebig schnell angenommen. Die Analysen der Experimente zeigen, dass diese Näherung gerechtfertigt ist. Schon bei Raumtemperatur wird an der Grenzschicht Berylliumcarbid gebildet, die vollständige Carbidisierung des deponierten Berylliums dauert jedoch selbst bei etwa 600 K mehrere Tage (vgl. Abschnitt 5.1.3). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Diffusion limitiert.

Liegt zu Beginn der Reaktion  $[A]_{t=0} = [A]_0$  vor, gilt für die Abnahme des Signals

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_D \cdot [A] \quad (3.9)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_D \cdot t. \quad (3.10)$$

Hierbei ist  $k_D$  die Geschwindigkeitskonstante der ablaufenden Diffusion. Die Diffusion ist eine Reaktion 1. Ordnung, daher entspricht die Geschwindigkeitskonstante der Diffusionskonstanten. Bei einer Berylliumschicht auf Kohlenstoffsubstrat kann somit die Abnahme des Be 1s-Signals zur Bestimmung von  $k_D$  herangezogen werden. Der Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Aktivierungsenergie folgt einem Arrhenius-Verhalten,

$$k_D(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right). \quad (3.11)$$

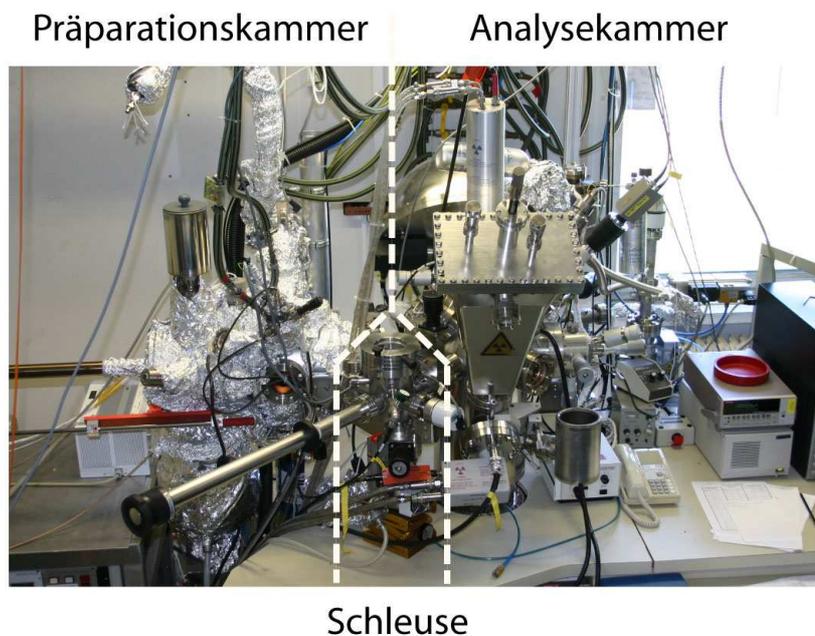
Der Vorfaktor  $k_0$  stellt eine für die Reaktion charakteristische Größe dar. Durch Umformen erreicht man

$$\ln k_D(T) = -\frac{E_D}{k_B T} + \ln k_0, \quad (3.12)$$

wodurch schnell ersichtlich wird, dass die Parameter  $E_D$  und  $k_0$  durch eine Arrhenius-Auftragung gewonnen werden können: Wird  $\ln k_D(T)$  gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen, kann aus der Steigung der Geraden  $E_D$  und aus dem Achsenabschnitt  $k_0$  abgelesen werden. Für den konkreten Fall Be/C ist zu beachten, dass die einzelnen Anteile des Be 1s-Signals von verschiedenen Reaktionen beeinflusst werden. Der metallische Anteil nimmt sowohl durch Diffusion, als auch durch Carbidbildung ab. Um die kinetischen Parameter der Carbidbildung zu ermitteln, muss zunächst die Reaktionsordnung bestimmt werden. Eine nähere Ausführung des speziellen Falls folgt in Abschnitt 5.1.

## 4 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird die Apparatur vorgestellt, mit der der Großteil der Messungen durchgeführt wird. Die Maschine besteht hauptsächlich aus drei verschiedenen Komponenten, die durch manuelle Schieber voneinander getrennt sind (vgl. Abbildung 4.1): Analysekammer, Präparationskammer und Schleuse. Die Schleuse dient zum Einbringen der Proben in die Analysekammer, ohne dass ein Belüften der Anlage notwendig ist. Die beiden anderen Komponenten werden im Folgenden detailliert beschrieben. Weiterführende Beschreibungen der Vakuumanlage finden sich in [28].



**Abbildung 4.1:** XPS-Apparatur, mit der die in der Arbeit vorgestellten Laborexperimente durchgeführt werden. Die Apparatur setzt sich aus Analysekammer, Präparationskammer und Schleuse zusammen.

### 4.1 XPS-Analysekammer

Bei der Analysekammer der Anlage handelt es sich um ein kommerzielles ESCA-System (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) der Firma Physical Electronics

(PHI ESCA 5600). Hier werden die chemischen Analysen der Proben durchgeführt. Der Basisdruck ist  $p < 10^{-8}$  Pa. Als Röntgenquellen stehen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung: Die Standardquelle liefert Al  $K\alpha$ - und Mg  $K\alpha$ -Strahlung, die Monochromatorquelle benutzt Al  $K\alpha$ -Strahlung. Für die Messungen in der vorliegenden Arbeit wird ohne Ausnahme monochromatische Röntgenstrahlung verwendet. Sie hat den Vorteil, dass sie eine kleinere Energie-Halbwertsbreite besitzt und somit eine bessere Energieauflösung erreicht. Das ist besonders bei Analysen von kleinen Änderungen der Bindungsenergie hilfreich. Zur Monochromatisierung des Röntgenlichts wird ein toroidal gekrümmter Quarzkristall (Orientierung (100)) benutzt. Dieser dient zusätzlich zur Fokussierung des Röntgenlichts auf das Target. Die Bremsstrahlung, Satelliten, sowie die Al  $K\beta$ -Anteile werden unterdrückt, nur der Al  $K\alpha$ -Anteil erfüllt die Bragg-Bedingung. Die Anordnung liefert monochromatische Strahlung der Energie  $h\nu = 1486,6$  eV. Die ursprüngliche Ausstattung wurde modifiziert und die Röntgenquelle ist nun mit zwei 2 mm-Filamenten bestückt. Ein kürzeres Filament hat gegenüber einem längeren (7 mm) den Vorteil, dass die Intensität höher und die ausgeleuchtete Fläche auf der Probe kleiner ist. Dadurch erreicht man etwa um 20 % höhere Zählraten.

Der Analysefleck auf der Probe wird durch Einstellungen am Halbkugelanalysator bestimmt, der im Wesentlichen aus drei Teilen aufgebaut ist: Eintrittslinse, elektrostatischer Kugelanalysator und Detektor. Durch Variation der Eintrittslinsenapertur können Analysebereiche fünf verschiedener Größen ausgewählt werden. Für die durchgeführten XPS-Messungen beträgt der Durchmesser des Analyseflecks durchgehend 0,8 mm. Die Auflösung des Analysators steigt mit abnehmender Apertur. Damit verbunden ist eine sinkende Zählrate. Die gewählte Analysefläche stellt ein gutes Verhältnis dar zwischen gewünschter Auflösung und Zählrate. Die Eintrittslinse bremst oder beschleunigt die Photoelektronen auf die gewünschte *pass energy*  $E_p$ , also die Energie, bei welcher die Elektronen den Analysator durchlaufen können. Die *pass energy* wird durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Halbkugeln des Analysators festgelegt. Sie bestimmt, zusammen mit der Geometrie des Analysators und dem Eintrittswinkel der Photoelektronen, die Energieauflösung des Systems. Für das vorgegebene Modell ist die Energieauflösung  $\Delta E = 0,015 \cdot E_p$ , d.h. eine kleinere *pass energy* führt zu einer besseren Energieauflösung. Für hochaufgelöste Spektren wird  $E_p = 2,95$  eV verwendet. Dabei ist mit deutlich längeren Messzeiten zu rechnen, da bei geringer *pass energy* die Intensität der Photoelektronen ebenfalls gering ist. Die *pass energy* für Übersichtsspektren, bei denen in kurzer Messzeit die elementare Zusammensetzung abgeschätzt werden soll, beträgt  $E_p = 93,9$  eV. Für Profile, mit denen meist dynamische Prozesse charakterisiert werden sollen, ist in möglichst kurzer Zeit ein Spektrum zu messen, das sinnvoll analysiert werden kann. Hier wird eine *pass energy* von  $E_p = 11,75$  eV verwendet. Die für die jeweiligen Experimenten verwendeten *pass energies* sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Der Winkel zwischen Röntgenstrahlung und Eintrittsachse des Analysators beträgt  $90^\circ$ . Durch Drehen der Probe können verschiedene Austrittswinkel für die Photoelektronen und damit unterschiedliche Informationstiefen gewählt werden. Dies wird bei winkelabhängigen XPS-Messungen ausgenutzt (vgl. Abschnitt 2.3).

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die in den Experimenten verwendeten *pass energies*.

Anwendung	<i>pass energy</i> [eV]
Übersichtsspektrum	93,90
ARXPS-Messung	22,50
Profil	11,75
hochaufgelöstes Spektrum	2,95
tiefenaufgelöste Messung (Synchrotron)	2,00

Das System ist weiterhin mit einer Ionenquelle der Firma SPECS ausgestattet, Modell PU-IQE 12/38. Das Gerät kann ohne und mit Rasterung des Ionenstrahls betrieben werden. Eine große Rasterfläche (12,5 mm × 12,5 mm) wird benutzt, um die Proben vor Aufbringung der Schichten zu säubern. Somit wird ein Einfluss von Substratverunreinigungen ausgeschlossen und außerdem eine reproduzierbare, eindeutige Ausgangslage des Experiments gewährleistet. Nach dem Ionenbeschuss zum Säubern wird die Probe auf 970 K geheizt, um das Gas aus dem Material auszutreiben. Eine kleinere Rasterfläche (4 mm × 4 mm) wird benutzt, um Zerstäubungstiefenprofile zu erstellen. Hierbei wird die Probe während des Zerstäubungsprozesses mit XPS vermessen. Zur Säuberung und für Tiefenprofile wird Ar<sup>+</sup> mit einer Energie von 3 keV verwendet. Die Ionenquelle wird im ungerasterten Modus betrieben, wenn Ionen-Streu-Spektren (vgl. Abschnitt 2.4) aufgenommen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Probe durch den Ionenbeschuss nur geringstmöglich verändert wird. Die Beschleunigungsspannung der Ionen und der Probenstrom sind derart zu wählen, dass die Messung möglichst oberflächensensitiv ist und gleichzeitig eine ausreichende Signalintensität erreicht wird. Für ISS-Messungen wird He<sup>+</sup> mit einer Energie von 0,5 keV verwendet. Der Gaseinlass in die Kammer wurde dahingehend modifiziert, dass das He zuerst durch ein flüssigstickstoffgekühltes Volumen geleitet wird, bevor es in die Kammer eintritt. Während Helium bei diesen Temperaturen nicht an den Wänden kondensiert, setzen sich Verunreinigungen im Gas an den gekühlten Wänden ab und das gesäuberte Gas kann ionisiert und auf die Probe beschleunigt werden. Besonders bei Experimenten mit Beryllium ist auf eine hohe Reinheit des Gases zu achten, da das Metall besonders reaktiv gegenüber Sauerstoff ist. Da ISS in erster Linie die erste Monolage der Probe vermessen soll, haben eventuelle Sauerstoffverunreinigungen besonders großen Einfluss. Der Winkel zwischen Ionenquelle und Analysatorachse beträgt 134,8°.

Für XPS-Messungen ist es notwendig, zwischen verschiedenen Experimenten die Linearität der Bindungsenergieachse zu überprüfen und gegebenenfalls erneut zu justieren. Hierzu wird Kupfer (Cu 2p<sub>3/2</sub> bei 932,7 eV), Silber (Ag 3d<sub>5/2</sub> bei 368,3 eV) und Gold (Au 4f<sub>7/2</sub> bei 84,0 eV) vermessen. Die Position des Au 4f<sub>7/2</sub>-Peaks dient außerdem als Bezugspunkt für die gemessenen Bindungsenergien.

Weiterhin ist die Analysekammer mit einem Probenheizer ausgestattet, der es ermöglicht, Temperaturen von Raumtemperatur bis 970 K anzufahren.

## 4.2 Präparationskammer

Die Probe kann mit einem Transferstab in die Präparationskammer gebracht werden, wo die gereinigten Proben mit den zu untersuchenden Schichten bedampft werden. Hier ist der Basisdruck ebenfalls  $p < 10^{-8}$  Pa. Es stehen ein Beryllium- und ein Kohlenstoffverdampfer zur Verfügung. Der Aufbau der beiden Verdampfer der Firma Omicron, Modell EFM 3, ist vergleichbar. In beiden Geräten wird das Verdampfungsgut durch eine Elektronenstrahlheizung auf die entsprechende Temperatur gebracht. Für den C-Verdampfer wird ein Graphitstab der Firma Goodfellow (Reinheit 99,999 %) verwendet. Das Filament wird mit einem Strom von 2 A betrieben und liefert die Elektronen für die Heizung des Verdampfungsguts. Die Elektronen werden typischerweise mit 1,5 kV beschleunigt bei einem Emissionsstrom von etwa 70 mA. Der Restgasdruck während des Aufdampfens von Kohlenstoff ist im niedrigen  $10^{-7}$  Pa-Bereich. Beim Be-Verdampfer befindet sich das Beryllium in einem Heiztiegel aus Berylliumoxid. Es wird metallisches Beryllium der HEK GmbH (Reinheit 99,999 %) verwendet. Der Verdampfer arbeitet ebenfalls mit einem Filamentstrom von 2 A. Die Beschleunigungsspannung beträgt typischerweise 0,6 kV bei einem Emissionsstrom von etwa 35 mA. Aufgrund der hohen Reaktivität von Beryllium mit Sauerstoff muss ein besonders niedriger Restgasdruck gewährleistet werden. Hierbei kommt eine Kombination von Turbomolekular-, Titansublimationspumpe und eine Flüssigstickstoff-Kühlfalle zum Einsatz. Dadurch wird während des Aufdampfens ein Druck  $< 2 \cdot 10^{-8}$  Pa erreicht.

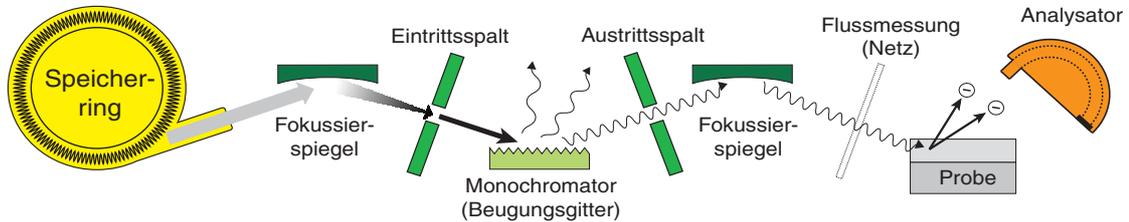
Weiterhin ist die Präparationskammer mit einem Elektronenstrahl-Probenheizer ausgestattet. Je nach gewünschter Temperatur werden Filamentstrom und Beschleunigungsspannung entsprechend angefahren. Zusätzlich ist das Gerät mit einem Wehnelt-Zylinder ausgestattet, der den Elektronenstrahl aufweitet und somit eine homogene Heizung der Probe gewährleistet. Die Temperatur wird mit einem IR-Pyrometer (ISR 12-LO IGAR 12-LO von Impac) gemessen (vgl. Abschnitt 3.1). Das Gerät misst bei zwei verschiedenen Wellenlängen ( $1,52 \mu\text{m}$  und  $1,64 \mu\text{m}$ ) und ist für Temperaturen zwischen 620 K und 1570 K ausgelegt. Zusammen mit dem Probenheizer in der Analysekammer ist somit der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1570 K abgedeckt. Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass hierzu die Präparation von zwei verschiedenen Proben notwendig ist, da die beiden Heizer zwei verschiedene Probenhalter benötigen, die aufgrund ihrer Geometrie untereinander nicht kompatibel sind.

Zur Restgasanalyse steht ein Quadrupolmassenspektrometer der Firma Balzers, Modell QMG 422, zur Verfügung. Es dient außerdem zum Nachweis desorbierender Spezies beim Heizen der Proben.

## 4.3 Messungen am Synchrotron

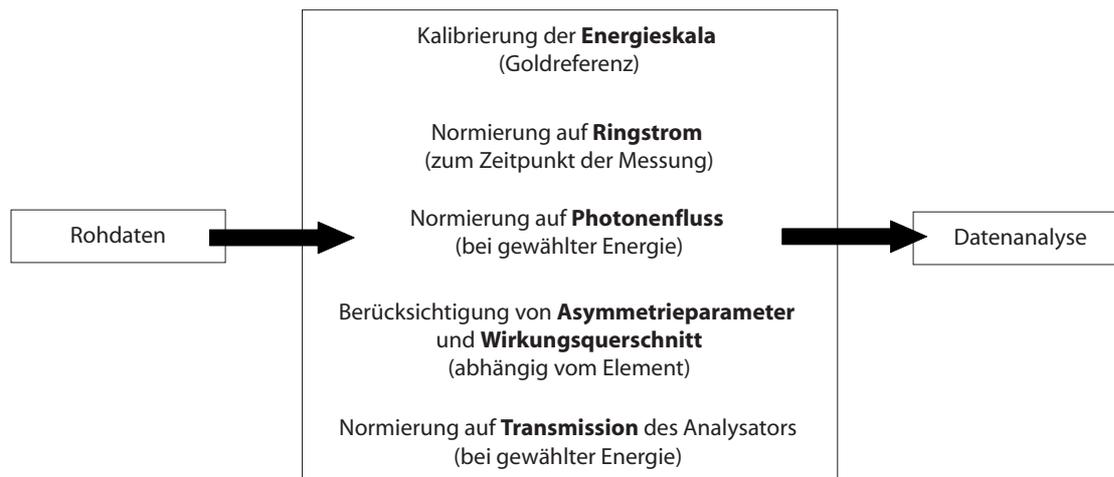
Um tiefenaufgelöste Informationen zu gewinnen, werden Messungen an der MUSTANG-Endstation an der Beamline RG-PGM am Synchrotron in Berlin (BESSY) durchgeführt.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Strahlengang des Lichts vom Speicherring zum Analysator. Das weiße Licht aus dem Elektronenspeicherring wird zunächst auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert.



**Abbildung 4.2:** Schematischer Strahlengang des Lichts am Synchrotron vom Speicherring zur Probe.

Die Energie des einfallenden Photonenlichts wird über das Justieren des Monochromators geregelt. Da der Monochromator nach jedem neuen Verfahrensweg leicht von der gewünschten Position abweicht, ist das Licht, nachdem es den Monochromator passiert hat, in seiner Energie leicht verschoben. Aus diesem Grund werden nach jeder Änderung der Photonenenergie Referenzmessungen mit Gold durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist notwendig, da im Laufe der Messreihen sehr kleine Bindungsenergieunterschiede aufgelöst werden sollen, um chemische Änderungen nachweisen zu können. Die Position des Au 4f Signals ( $E_B = 84,0 \text{ eV}$ ) dient zum Kalibrieren der Energieskala für jedes einzelne Spektrum. Mit der Zeit nimmt die Anzahl der Elektronen im Speicherring ab und somit verringert sich auch der Ringstrom. Um Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten vergleichen zu können, ist es notwendig, den Einfluss des zeitabhängigen Ringstroms auf die Intensität der Spektren zu eliminieren. Dazu wird jedes einzelne Spektrum mit dem (mittleren) Ringstrom zum jeweiligen Zeitpunkt normiert. Da für verschiedene Informationstiefen unterschiedliche Photonenenergien gewählt werden, ist es weiterhin notwendig, den Einfluss des energieabhängigen Photonenflusses zu berücksichtigen (vgl. Abschnitt 2.2). Der Winkel zwischen einfallender Strahlung und der Achse Probe-Analysator beträgt für alle Messungen  $\phi = 45^\circ$ . Damit wird der Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (2.6) mit dem Asymmetriefaktor  $L(\phi) = 1 + \beta P_2(\cos\phi) = 1 + 0,25\beta$  modifiziert. Weiterhin ändert sich abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen ihre Transmission durch den Analysator. Für das Modell an der verwendeten Messstation ist  $T \propto E_{\text{kin}}^{-0,577}$ . Alle Messungen werden mit einer *pass energy* von 2 eV durchgeführt, um auch kleine Änderungen im Spektrum auflösen zu können. Ein Überblick der Datenaufbereitung ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Da jedes Spektrum einzeln vorbereitet werden muss, ergeben sich insgesamt pro Temperaturschritt für drei Bindungsenergieregionen, vier ausgeleuchtete Tiefen und sechs auf die Intensität einflussnehmende Prozesse 72 Faktoren, die ermittelt und eingerechnet werden, um schließlich die relativen Signalanteile vergleichen zu können. Dies wird für alle Temperaturschritte durchgeführt, erst anschließend können die Daten gefittet und analysiert werden.



**Abbildung 4.3:** Zusammenstellung der einzelnen Schritte, die zur Aufbereitung am Synchrotron gemessener Daten notwendig sind.

## 5 Experimente, Auswertung und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die durchgeführten Experimente vorgestellt und diskutiert. Zunächst werden die binären Systeme Be/C und Be/W behandelt. Es folgen ternäre Systeme, bei denen die Reihenfolge der Schichten und deren Dicke variiert wird. Weitere Informationen geben Experimente mit variabler Photonenenergie am Synchrotron. Abschließend wird das System C/W/Be mit Dicken im Bereich mehrerer 100 nm mit RBS untersucht.

### 5.1 Be/C

In diesem Abschnitt wird das System Be/C behandelt. In Abschnitt 2.6.1.3 wurden bereits wesentliche Ergebnisse zu Kohlenstoffschichten auf Berylliumsubstrat zusammengetragen. Das inverse System ist bislang nur unzureichend behandelt. Da die ternären Systeme, die mit XPS untersucht werden sollen, jedoch ein vergleichsweise geringes Berylliumreservoir aufweisen, ist es notwendig, diesen Fall ebenfalls im binären System zu untersuchen.

Als Substrate für diese Messreihen dienen zum einen pyrolytischer Graphit (PG) und zum anderen hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG). Die beiden Substrate unterscheiden sich wesentlich. Während PG als Substrat ungeordneten und graphitartigen Kohlenstoff zur Verfügung stellt, handelt es sich bei HOPG durchgehend um geordnete Strukturen (vgl. Abschnitt 2.6.2). Diese Vorgehensweise wäre bei Metallen mit der Verwendung von polykristallinen und einkristallinen Proben vergleichbar.

Die Präparation der beiden Substrate unterscheidet sich ebenfalls. Vor dem Aufdampfen der Berylliumschichten auf das PG-Substrat wird die Probe mit 3 keV  $\text{Ar}^+$  großflächig gereinigt. Zum einen ist die Probe anschließend frei von Verunreinigungen, zum anderen erhöht sich durch den Ionenbeschuss der ungeordnete Anteil. Die aufgedampften Kohlenstoffschichten in den ternären Be-C-W-Experimenten haben ebenfalls einen hohen ungeordneten Anteil, so dass durch den Reinigungsprozess des PG-Substrats eine Ausgangslage hergestellt wird, die einen späteren Vergleich mit aufgedampften Schichten ermöglicht. Das HOPG-Substrat kann nicht mit Ionenbeschuss gereinigt werden, da dadurch die geordnete Struktur zerstört wird. Stattdessen wird der HOPG-Kristall zur Präparation (an Luft) gespalten. Die frische Oberfläche ist gegenüber Luft sehr reaktionsträge und es zeigen sich keine Verunreinigungen im XPS-Signal, wenn der Kristall

zünftig in die Vakuumapparatur eingeschleust wird. Insbesondere in Bezug auf die Berylliumdeponierung ist darauf zu achten, dass keine Verunreinigungen auf den Substraten zurückbleiben, da Beryllium gegenüber Sauerstoff sehr reaktiv ist. Das resultierende Berylliumoxid ist eine extrem stabile Verbindung und in Oxid gebundenes Beryllium steht nicht mehr zur Carbiddbildung zur Verfügung.

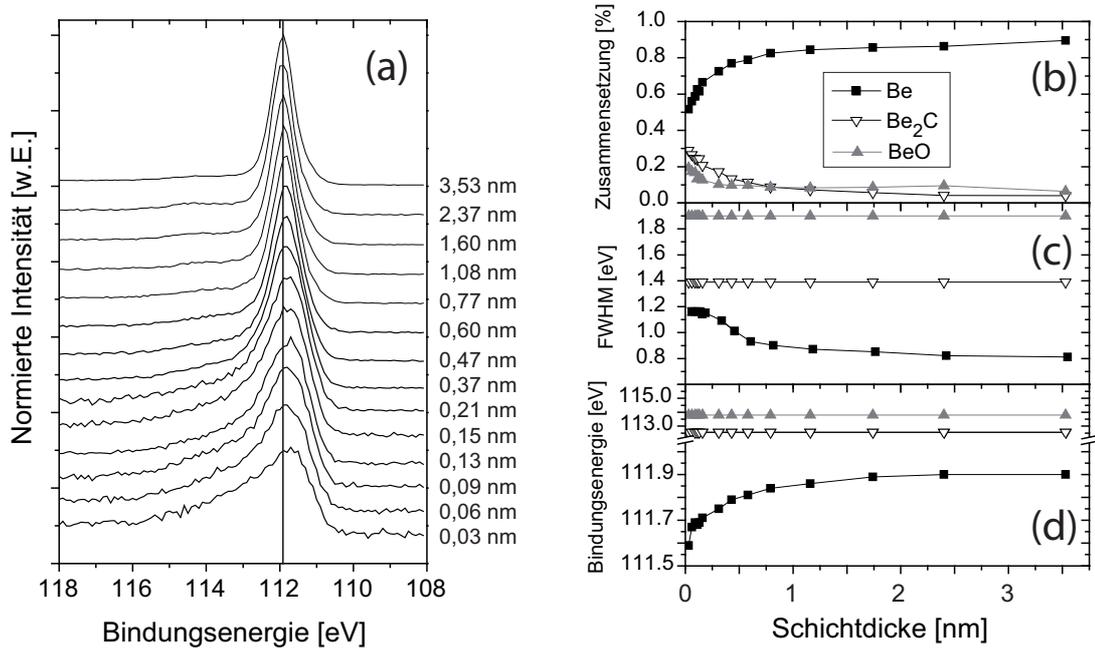
### 5.1.1 Be/C - Wachstumsmodus

Der erste Schritt zur Analyse der aufgedampften Berylliumschichten auf PG-Substrat besteht in der Untersuchung des Wachstumsmodus (Abschnitt 3.3). Es wird eine Aufdampfserie durchgeführt, wobei die Probe nach jedem Schritt vermessen wird. Für die Bestimmung der Filmdicke ist nach Abschnitt 3.2 ein Schichtsystem notwendig. Diese Bedingung ist bei kleinen Bedeckungen nicht erfüllt. Daher wird nur für die maximale Bedeckung (hier 3,53 nm) diese Methode verwendet. Für alle Zwischenschritte wird die Schichtdicke über die Messung des Teilchenflusses auf die Probe bestimmt. Auch wenn die Bezeichnung Schichtdicke im Fall kleiner Bedeckungen nicht zutrifft, soll sie weiterhin Verwendung finden als Maß für die aufgebrachte Berylliummenge.

Aufgrund des geringen Empfindlichkeitsfaktors von Beryllium ist gerade bei sehr kleinen Mengen die Messdauer drastisch erhöht. Bei sehr langen Standzeiten einer frisch präparierten Berylliumoberfläche im UHV ist selbst bei einem Basisdruck von  $10^{-8}$  Pa jedoch ein merklicher Anstieg des Oxidanteils zu beobachten. Da das Experiment möglichst wenig durch Oxidbildung beeinflusst werden soll, wird für die Aufdampfserie die *pass energy* des Analysators erhöht. Dies erlaubt, die Messung selbst kleinster Berylliummengen in angemessener Zeit durchzuführen, da die Anzahl der detektierten Elektronen deutlich erhöht wird. Der Aufdampfbereich hat einen Durchmesser von etwa 1 cm, so dass eine Analyseposition ( $\varnothing = 0,8$  mm) gewählt werden kann, in der eine gleichmäßige Filmdeponierung gewährleistet ist. Da insbesondere bei kleinen Bedeckungen die größten Änderungen in den Spektren zu erwarten sind, wird hier die Schrittweite kleiner gewählt. Bis 0,15 nm Schichtdicke werden 6 Aufdampfzyklen durchgeführt, anschließend wird die Schrittweite erhöht.

In Abbildung 5.1(a) sind die Rohdaten der Spektren dargestellt. Da kleine Berylliummengen im Vergleich zu mehreren Monolagen ein verschwindend kleines Signal liefern, werden alle Spektren auf gleiche Höhe normiert. Die Rohdaten liefern bereits erste Hinweise darauf, dass sich die Zusammensetzung des Be 1s-Signals für verschiedene Bedeckungen ändert.

Zum einen verschiebt sich das Maximum des Gesamtsignals zu höheren Bindungsenergien. Weiterhin besitzt das Signal bei kleinen Bedeckungen einen deutlichen Anteil bei höheren Bindungsenergien, der bei großen Schichtdicken vernachlässigbar klein wird. Dieser Anteil bei höheren Bindungsenergien kann der Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  zugeschrieben werden. Offensichtlich bildet sich bereits bei Raumtemperatur eine Carbidschicht am Interface aus. Dies wird auch bei den Systemen C/Be und C/W beobachtet. Im Fall



**Abbildung 5.1:** (a) Be 1s Bindungsenergieregion für eine Aufdampfserie Be/C, die Spektren sind auf gleiche Höhe normiert. Bis  $d_F = 0,6$  nm können die Daten mit Inselwachstum modelliert werden, bei größeren Dicken kann diese Beschreibung nicht mehr angewandt werden (vgl. Text). (b) Relative Zusammensetzung der Be 1s-Region und Halbwertsbreiten, sowie Bindungsenergien der einzelnen Signale.

von Be/W bildet sich bei Raumtemperatur die Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$  am Interface. Das Anpassen der Messdaten nach Abschnitt 2.1.1 liefert genauere Informationen. Die Ergebnisse der Fitprozedur sind in Abbildung 5.1(b)-(d) dargestellt. Die Anpassung zeigt zunächst, dass die Werte für  $\text{Be}_2\text{C}$  bei  $E_B = 112,55$  eV und für BeO bei 113,8 eV nur unwesentlich variieren, daher wurden sie für die weitere Fitprozedur konstant gehalten. Die Zusammensetzung in Abbildung 5.1(b) zeigt schon zu Beginn der Messung bei kleinsten Bedeckungen, dass der metallische Anteil im Signal dominiert. Zwar ist der relative Carbidgehalt im Vergleich zu höheren Bedeckungen zu Beginn ebenfalls am höchsten, doch ist stets der Metallanteil dominierend. Dies legt nahe, dass schon zu Beginn des Aufwachsens eine Inselbildung vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass im Fall von Lagenwachstum kleine Berylliummengen auf der Kohlenstoffoberfläche vollständig carbidieren. Dies wird nicht beobachtet. Weiterhin werden die Spektren mit dem Softwarepaket QUASES [86] ausgewertet. Die Software ermöglicht eine Analyse des inelastischen Untergrunds, die eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Wachstumsmodi erlaubt. Für das untersuchte System liefert QUASES für einzelne Spektren keine eindeutige Unterscheidung zwischen Lagen- und Inselwachstum, da sich die beiden Modelle ähnlich gut anpassen lassen. Für die gesamte Messreihe liefert jedoch das

Inselwachstum ein konsistenteres Bild, da mit zunehmender Aufdampfdauer bis einschließlich  $d_F = 0,6$  nm für das Anpassen der Spektren eine Erhöhung der Bedeckung notwendig ist. Bei größeren Schichtdicken muss Lagenwachstum als Modell herangezogen werden.

Abbildung 5.1(c) zeigt die Halbwertsbreiten der einzelnen Signalbeiträge. Die Halbwertsbreite ist ein Maß für die Ordnung, bzw. Unordnung im System. Beim Vergleich von Poly- und Einkristallen zeigt sich, dass Signale von Einkristallen eine deutlich geringere Halbwertsbreite aufweisen. Die abnehmende Halbwertsbreite des Signalanteils von metallischem Beryllium spricht für die zunehmende Ordnung der Atome mit zunehmender Bedeckung. Für Inselwachstum ist zu erwarten, dass sich nur der absolute Anteil von metallischem Beryllium wesentlich ändert, während die Halbwertsbreiten des Carbid- und Oxidanteils mit zunehmender Bedeckung unverändert bleiben. Dies wird in der Messung beobachtet.

Die Bindungsenergie für metallisches Beryllium beginnt bei kleinen Mengen unterhalb von 111,6 eV und erreicht für eine Bedeckung von mehreren Monolagen den Wert von Volumenmaterial (Abb. 5.1(d)). Diese Konvergenz zum Wert des Volumenmaterials weist darauf hin, dass bei hohen Bedeckungen die anfänglich getrennten Berylliumcluster so groß werden, dass sie zusammenwachsen. Die Verschiebung der Bindungsenergie abhängig von der Bedeckung wird ebenfalls in [9] für das inverse System beobachtet. Dort wird das System C/Be auf eine Temperatur erwärmt, bei der die aufgebrachte Kohlenstoffmenge vollständig carbidisiert. Im C 1s-Signal ist dann eine Energieverschiebung des Carbidanteils von etwa 282,1 eV nach etwa 282,5 eV festzustellen.

Eine Energieverschiebung mit zunehmender Bedeckung kann im Wesentlichen auf drei mögliche Ursachen zurückzuführen sein: (a) Teilchengrößeneffekte, (b) Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat und (c) *surface core level shifts*.

(a) Der Übergang vom einzelnen Atom zu einem ausgedehnten Festkörper bringt deutliche Änderungen in der elektronischen Struktur mit sich. Dies macht sich in Verschiebungen der Bindungsenergie bemerkbar, die von der Teilchengröße abhängen. Bei kleinen Teilchengrößen werden vornehmlich Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien beobachtet [87, 88, 89, 90, 91]. Eine Gemeinsamkeit der Untersuchungen von Metall-Clustern auf Kohlenstoff besteht darin, dass die Bindungsenergie der Rumpfniveaus mit zunehmender Teilchengröße stets abnimmt [92, 93, 94]. In [94] wird diese Verschiebung mit einer Aufladung des Clusters durch den Photoionisationsprozess erklärt.

(b) Für die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Zum einen können sich lokale chemische Bindungen (ionisch oder kovalent) ausbilden, zum anderen kann es zu einer Ladungsneuverteilung zwischen Adsorbat und Substrat kommen. Während es im ersten Fall zu Bindungsenergieverschiebungen der beteiligten Zustände kommt, zeigt der zweite Fall aufgrund einer Änderung des elektrostatischen Potentials eine gleichmäßige Verschiebung aller Zustände des Substrats (*band bending effect*) [95]. In verschiedenen Experimenten, in denen Metall auf Oxidsubstraten deponiert wird, zeigt sich bei geringen Bedeckungen eine Verschiebung des Metallsignals zu höheren Bindungsenergien [96, 97, 98]. Ogawa

et al. beobachten in [99] jedoch auch, dass im Falle von Palladiumclustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Ladungsverschiebung vom Substrat zum Adsorbat möglich ist. Dies zieht eine bessere Abschirmung der Kernladung und somit eine Verringerung der Bindungsenergie des Adsorbats nach sich. Außerdem wird diesbezüglich die Entstehung von Dipolen an der Grenzfläche diskutiert. In [100] wird eine Energieverschiebung von Pd-Clustern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Substrat beobachtet. Die Oxidschicht ist hierbei 2,3 nm dick. Die Verschiebung wird mit einem Ladungstransfer der Al-Orbitale der Oxidschicht zum Pd erklärt. Dadurch entstehen Dipole an der Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Grenzschicht, deren elektrisches Feld freie Elektronen des Al-Substrats zur Oberfläche zieht. Bei Oxidschichtdicken  $< 1,2$  nm wird allerdings keine Verschiebung zu geringeren, sondern zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Im Fall Be/C ist eine Carbidbildung an der Grenzschicht im Monolagenbereich zu erwarten.

In [101] werden Pb-Schichten auf Cu(111) untersucht. Es wird beobachtet, dass die Bindungsenergie von Pb für steigende Bedeckung zunimmt. Die Verschiebung wird mit einem Ladungstransfer von Cu zu Pb erklärt. Ähnliche Beobachtungen finden sich in [102] für Pb/Ni(111). Übertragen auf das System Be/C würde das ein Ladungstransfer von C zu Be bedeuten. Dieser Zusammenhang wird später bei den winkelabhängigen Messungen noch einmal aufgegriffen.

(c) Im Allgemeinen wird eine niedrigere Bindungsenergie beobachtet, wenn die Koordinationszahl der Oberflächenatome, also die Anzahl der nächsten Nachbarn, erniedrigt ist. In [103, 104] wird ebenfalls eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien für geringe Bedeckungen beobachtet. Das System Cu/Rh(100) zeigt dort bei einer Verschiebung von  $\Delta E_B = -0,6$  eV bei Bedeckungen im Submonolagenbereich. In [105] und [106] werden Be(0001)-Kristalle mit verschiedenen Photonenenergien und Einfallswinkeln untersucht. Das Be 1s-Signal lässt sich deutlich in einen Volumenzustand und vier verschiedene Oberflächenzustände zerlegen. Die Oberflächenzustände sind zu geringeren Bindungsenergien verschoben. Es wird festgestellt, dass die ersten vier Monolagen zum *surface core level shift* beitragen. In [107] werden die negativen *surface core level shifts* von Beryllium sehr gut mit theoretischen Modellen beschrieben.

Im vorliegenden Fall Be/C sind Einflüsse durch Teilchengrößeneffekte unwahrscheinlich, da hier durchweg Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden. Eine Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat ist denkbar, allerdings wird zum einen kein *band bending effect* beobachtet, da lediglich eine Verschiebung des metallischen Berylliumsignals beobachtet wird. Zum anderen werden auch hier größtenteils Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Zieht man alle möglichen Erklärungen in Betracht, ist die Bindungsenergieverschiebung bei kleinen Bedeckungen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen *surface core level shift* zurückzuführen. Bei der Untersuchung von Volumenmaterial ist es im Normalfall nicht möglich, mit einer Photonenenergie von 1436 eV einen *surface core level shift* nachzuweisen. Im vorliegenden Fall jedoch ist das Verhältnis von Atomen an der Oberfläche zu solchen im Volumen sehr groß, da geringe Bedeckungen untersucht werden. Dadurch ist der Einfluss der Oberflächenatome auch mit der hier verwendeten Energie messbar. Die beiden Erklärungsmöglichkeiten Ladungstransfer und *surface core level shift* werden später im

Zusammenhang der winkelabhängigen Messungen nochmals aufgegriffen und diskutiert.

### 5.1.2 Be/C - Thermodynamik

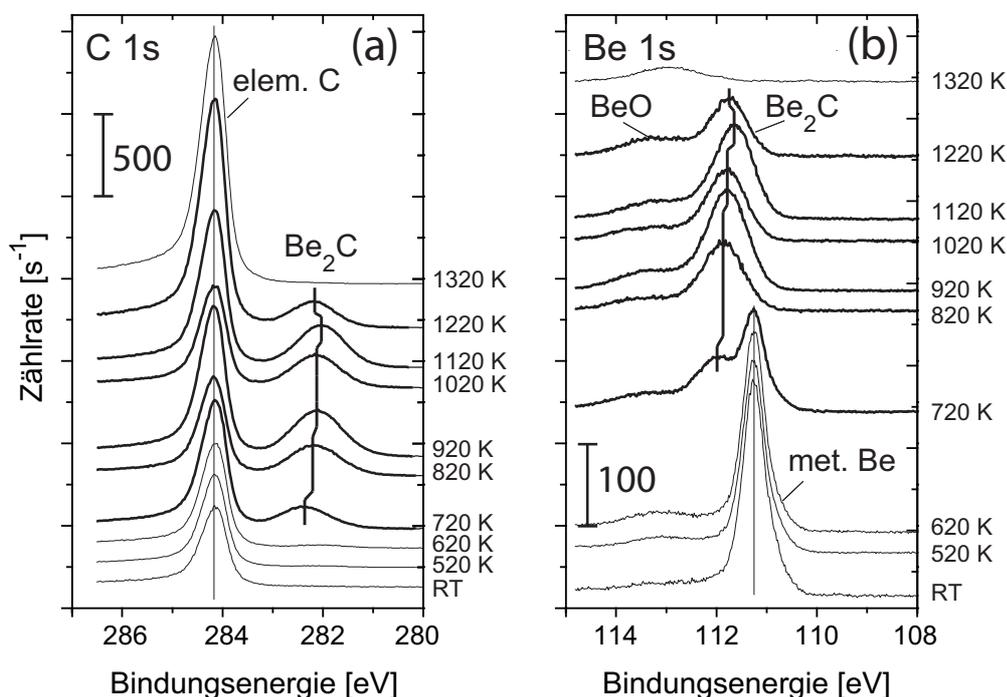
In diesem Abschnitt werden die chemischen Verbindungen untersucht, die sich im System Be/C mit steigender Temperatur ausbilden. Es wird zunächst das System Be/C(PG) untersucht und anschließend mit Experimenten auf HOPG-Substrat verglichen. Für die Abdeckung des kompletten Temperaturbereichs von Raumtemperatur bis 1270 K sind aufgrund der begrenzten Heizmöglichkeiten der jeweiligen Heizer in der Apparatur unterschiedliche Experimente nötig. Es zeigt sich dabei, dass die kinetischen Prozesse erst bei höheren Temperaturen einsetzen. Für die ersten Temperaturschritte (RT bis 720 K) zeigt sich im Experiment keine signifikante Veränderung in der Zusammensetzung. Es finden noch keine diffusiven Prozesse statt, die zu einer Carbidbildung führen. Im Folgenden wird die Darstellung der Daten daher auf die Experimente im hohen Temperaturbereich (ab 520 K) beschränkt.

#### Be/C(PG)

Es wird zunächst ein Berylliumfilm der Dicke 1,35 nm auf sauberem PG-Substrat deponiert. Die Experimentführung entspricht der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Vorgehensweise. In Abbildung 5.2 sind die Spektren der einzelnen Temperaturschritte von 520 K bis 1320 K aufgetragen.

Der elementare Kohlenstoff im C 1s-Signal bei 284,2 eV bleibt während der Temperaturbehandlung bei konstanter Bindungsenergie. Das metallische Beryllium im Be 1s-Signal bei 111,8 eV bleibt während der ersten drei Temperaturschritte bis 720 K ebenfalls bei konstanter Bindungsenergie, wird dann allerdings in Be<sub>2</sub>C umgewandelt. Sowohl im Kohlenstoff- als auch im Berylliumsignal ist ab 720 K eine weitere Komponente, das Berylliumcarbid, vorhanden. Die Peakposition des Carbidanteils ändert sich während der Temperaturbehandlung fortwährend. Da die beiden elementaren Anteile durchgehend bei konstanter Bindungsenergie liegen, kann eine apparaturabhängige Verschiebung ausgeschlossen werden. Die beobachtete Verschiebung findet sowohl im C 1s-, als auch im Be 1s-Signal statt. Beim letzten Temperaturschritt bei 1320 K sind nur noch elementarer Kohlenstoff und BeO, aber kein Berylliumcarbid mehr vorhanden. Die Ergebnisse der Fitprozedur sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

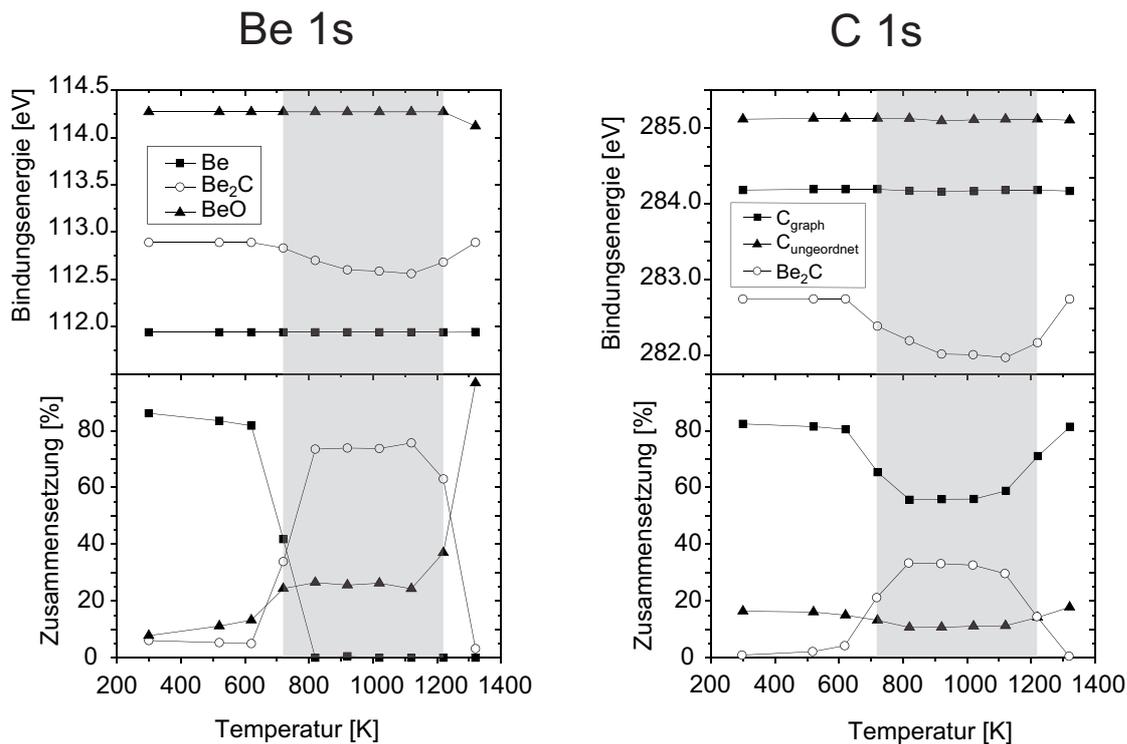
Für die Bindungsenergieregionen Be 1s und C 1s sind jeweils die Bindungsenergie der einzelnen Komponenten, sowie die Zusammensetzung des Signals aufgetragen. Die Fitprozedur zeigt, dass sich die Bindungsenergie von Berylliumoxid und metallischem Beryllium während der Temperaturbehandlung nicht ändert. Die einzige Ausnahme bildet der letzte Temperaturschritt, bei der sich der Oxidanteil zu geringeren Bindungsenergien verschiebt. Die Zusammensetzung des Be 1s-Signals zeigt, dass sich der Carbidanteil



**Abbildung 5.2:** XP-Spektren eines Be/C-Schichtsystems ( $d_F = 1,35$  nm) bei verschiedenen Temperaturen. (a) zeigt die C 1s-Bindungsenergieregion, (b) zeigt Be 1s. Die dunkel eingefärbten Spektren kennzeichnen die Temperaturen, bei denen Be<sub>2</sub>C vorhanden ist. Die Verschiebungen der Be<sub>2</sub>C-Bindungsenergien werden für beide Regionen beobachtet.

ab 720 K signifikant erhöht. Gleichzeitig verringert sich der Anteil des metallischen Berylliums und es steigt der des BeO. Es wird metallisches Be in Be<sub>2</sub>C und teilweise in BeO umgesetzt. Die Verläufe in der C 1s-Region bestätigen dieses Ergebnis, da auch hier ab 720 K der Carbidanteil steigt, während der Anteil des elementaren Kohlenstoffs abnimmt. Eine genaue Analyse von ungeordnetem und graphitischem Signal zeigt, dass beide zu gleichen Teilen in Be<sub>2</sub>C umgewandelt werden. Analoge Experimente wurden mit unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass für kleine Schichtdicken unterhalb von 0,7 nm die vollständige Carbidsierung bereits bei 570 K abgeschlossen ist. Diese Beobachtung ist ein weiterer Hinweis auf das bereits in Abschnitt 5.1.1 untersuchte Inselwachstum. Bei unvollständiger Bedeckung führt die bereits bei geringeren Temperaturen einsetzende Oberflächendiffusion zur weiteren Carbidbildung. Bei einer geschlossenen Adsorbatschicht ist die Diffusion ins Volumen bestimmend. Für alle Schichtdicken  $d_F > 1,35$  nm wird daher die einsetzende Carbidbildung erst bei Temperaturen oberhalb von 720 K beobachtet.

Für die Erklärung der Verschiebung des Be<sub>2</sub>C-Anteils kommen verschiedene Konzepte in Frage. Eine statische Aufladung der Probe kann ausgeschlossen werden, da die Bin-



**Abbildung 5.3:** Relative Zusammensetzung eines Be/C-Schichtsystems ( $d_F = 1,35$  nm) und Bindungsenergien der einzelnen Komponenten für die C 1s- und Be 1s-Bindungsenergieregionen. Für hohe Carbidgehalte in der Zusammensetzung verschiebt sich die Bindungsenergie von  $\text{Be}_2\text{C}$  zu kleineren Werten.

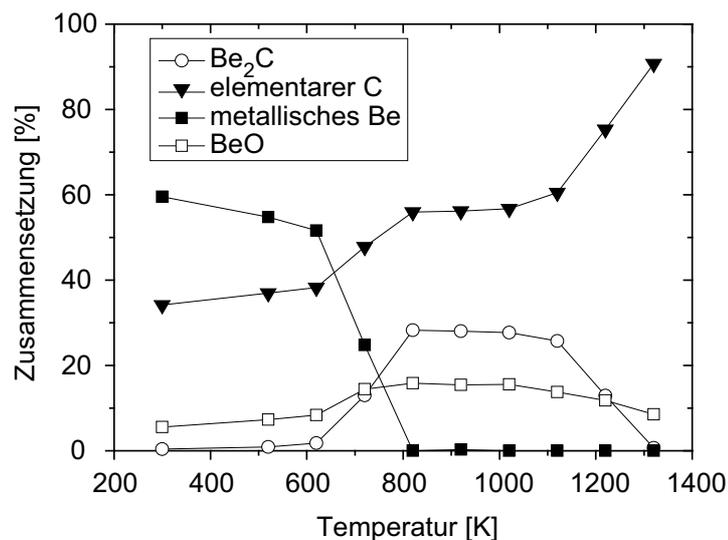
Bindungsenergie des elementaren Kohlenstoffs während des gesamten Experiments konstant bleibt. Falls sich der  $\text{Be}_2\text{C}$ -Peak aus zwei verschiedenen Peaks zusammensetzt, würde dies eine Verschiebung der Einhüllenden erklären, wenn die beiden Peaks gegensätzlich zu- bzw. abnehmen. Dieser Erklärung steht allerdings die Tatsache entgegen, dass bis auf  $\text{Be}_2\text{C}$  bislang keine weiteren Stöchiometrien des Systems Be-C bekannt sind.

Ähnlich wie in Abschnitt 5.1.1 besprochen, können auch hier Teilchengrößeneffekte eine Rolle spielen. Es ist bekannt, dass geschlossene Schichten bei Wärmezufuhr in Clusterstrukturen aufbrechen können [108]. Es fällt auf, dass die Bindungsenergien im Be 1s- und C 1s-Signal mit zunehmendem  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteil abnehmen und mit schwindendem  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteil wieder zunehmen. Offensichtlich korreliert die Bindungsenergie mit der Carbidgehalte. Da die Bindungsenergie im Normalfall nicht mit der Menge korreliert, deutet dieser Zusammenhang auf einen Teilchengrößeneffekt hin. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei Cluster- oder Inselbildung die Größe der Strukturen mit der zur Verfügung stehenden Menge zusammenhängt.

Für ein Atom oder einen kleinen Cluster ist die Bindungsenergie gegenüber dem Volumenmaterial erhöht. Im Festkörper wird der durch den Photoionisationsprozess entste-

hende Lochzustand von umgebenden Elektronen abgeschirmt. Dieser Effekt verringert die Energie des Endzustands und resultiert in einer geringeren Bindungsenergie. Bei Inselbildung hängt die Abschirmung sowohl vom Adsorbat, als auch vom Substrat ab. Kann das Substrat das Loch nur ungenügend abschirmen, werden für kleiner werdende Strukturen Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien beobachtet. In [91] werden für Au-, Ag-, Pd- und Pt-Cluster auf Kohlenstoff ebenfalls durchgehend Verschiebungen zu höheren Bindungsenergien beobachtet.

Um die Gesamtzusammensetzung der Probe darzustellen, werden die Flächen der einzelnen Anteile mit ihren Empfindlichkeitsfaktoren gewichtet und ihr relativer Beitrag am Gesamtsignal (Summe der Einzelbeiträge) bestimmt. Diese Vorgehensweise basiert auf der Annahme einer homogenen Elementverteilung innerhalb der Informationstiefe. Abbildung 5.4 zeigt die relativen Anteile von C, Be,  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{BeO}$  als Funktion der Temperatur. Die relativen Anteile der Komponenten sind wegen der Annahme einer homogenen Verteilung nur Näherungswerte. Es handelt sich dabei um eine qualitative Darstellungsweise, die eine schnelle Übersicht über die ablaufenden Reaktionen erlaubt. Der schon bei Raumtemperatur vorhandene Carbidgehalt erhöht sich erst ab der



**Abbildung 5.4:** Gesamtzusammensetzung eines  $\text{Be}/\text{C}(\text{PG})$ -Schichtsystems ( $d_F = 1,35 \text{ nm}$ ) gegen die Temperatur. Die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  beginnt bei 720 K. Der gleichzeitige Anstieg des elementaren C-Anteils deutet auf Inselwachstum hin (s. Text). Bei hohen Temperaturen wird ein vollständiger Verlust des Carbids beobachtet.

Temperatur 720 K signifikant. Bei 1220 K ist ein erster Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  zu beobachten, bei 1320 K ist das Carbid vollständig von der Oberfläche verschwunden. Der Anstieg des Carbidgehalts bei 720 K wird begleitet von einer Abnahme des elementaren Beryllium- und einer Zunahme des Kohlenstoffsignals. Die Zunahme des relativen Anteils von elementarem Kohlenstoff ist hierbei von besonderer Bedeutung. Sowohl unter

Annahme einer geschlossenen Berylliumschicht, als auch unter der Annahme von Berylliuminseln, ist eine Abnahme des elementaren Kohlenstoffs zu erwarten, wenn das metallische Beryllium mit Kohlenstoff zu  $\text{Be}_2\text{C}$  reagiert. Der carbidische Kohlenstoff liefert dann einen Beitrag zum  $\text{Be}_2\text{C}$ -Signal und die Photoelektronen des elementaren Kohlenstoffs müssen nun eine dickere Schicht durchqueren, bevor sie detektiert werden können. Demzufolge wäre eine Abnahme des Kohlenstoffsignals zu erwarten, wenn die Dicke der Carbidschicht zunimmt. Das gegensätzliche Verhalten deutet darauf hin, dass eine geschlossene Schicht aufbricht und sich Carbidinseln auf der Oberfläche bilden. Die Bildung von Inseln führt dazu, dass die Photoelektronen des elementaren Kohlenstoffs in den Bereichen zwischen den Inseln weniger Material durchqueren müssen und das Signal ansteigt. Im Extremfall werden einzelne Bereiche des Kohlenstoffsubstrats völlig freigelegt, so dass die Photoelektronen ohne zusätzliche Verluste durch das Durchqueren einer Adsorbatschicht aus dem Substrat austreten können.

Für den Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei hohen Temperaturen kommen mehrere Mechanismen in Frage. Zunächst ist eine Sublimation des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Moleküls von der Oberfläche vorstellbar. Eine Diffusion von elementarem Kohlenstoff an die Oberfläche würde ebenfalls dazu führen, dass der relative Anteil des Carbids abnimmt, bzw. verschwindet. Dann ist jedoch anzunehmen, dass sich das  $\text{Be}_2\text{C}$  zwar der Informationstiefe von XPS entzieht, aber immer noch in Oberflächennähe zu finden ist. Mittels Kernreaktionsanalyse (NRA) kann kein signifikanter Berylliumanteil nachgewiesen werden, als Nachweisreaktion wird hierzu  ${}^9\text{Be}({}^3\text{He}, \text{p}){}^{11}\text{B}$  benutzt. Die analysierte Tiefe beträgt mehrere 100 nm. In den Experimenten zur Untersuchung der ternären Systeme (Abschnitt 5.3) wird der Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei der gleichen Temperatur beobachtet. Wird eine Diffusion der Substratome zur Oberfläche als Erklärungsmöglichkeit des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Verlusts angenommen, würde das Einsetzen der Kohlenstoffdiffusion (für Be/C) und der Wolframdiffusion (für Be-C-W) bei der gleichen Temperatur bedeuten. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von Kohlenstoff und Wolfram (chemische Eigenschaften, Atomgröße etc.) ist die Wahrscheinlichkeit hierfür sehr gering. Schließlich ist noch eine Dissoziation des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Moleküls in Betracht zu ziehen. Zersetzt sich das Carbid in seine Anteile Be und C, kommen wiederum zwei Verlustkanäle in Frage. Das Beryllium sublimiert oder diffundiert in das Substrat. Auch eine Kombination aus beiden Mechanismen ist möglich. Im Falle einer Be-Diffusion hat sich das Metall vollständig im Substrat gelöst, so dass es mit NRA nicht mehr nachzuweisen ist.

In der Literatur wird Berylliumdesorption auf einkristallinen W-Proben bei 880 K [55] und 1020 K [54] beobachtet. Für polykristalline W-Substrate wird bereits bei 670 K ein Verlust durch Be-Desorption beobachtet [11]. Im vorliegenden Experiment werden diese Temperaturen weit überschritten. Eine Sublimation von Kohlenstoff ist bei diesen Temperaturen auszuschließen.

Einen tieferen Einblick in die Problematik des Verlustes von  $\text{Be}_2\text{C}$  liefert die Analyse der ternären Systeme in Abschnitt 5.3. Falls das Berylliumcarbidge vollständig von der Oberfläche sublimiert, ist im ternären System bei diesen Temperaturen kein Kohlenstoff mehr nachzuweisen. Handelt es sich um eine Dissoziation des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Moleküls,

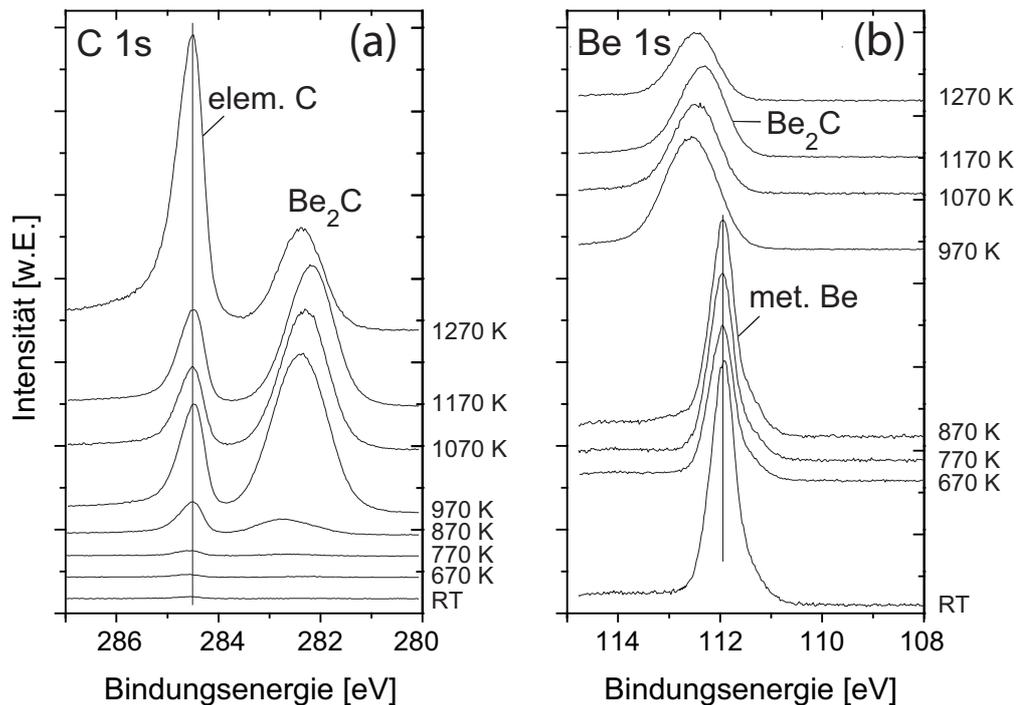
bleibt Kohlenstoff auf dem Substrat zurück. Für das System Be/C kann der verbleibende Kohlenstoff nicht vom Substrat unterschieden werden. Wird Wolfram als Substrat verwendet, kann diese Fragestellung beantwortet werden.

Das hier untersuchte System Be/C wurde bislang kaum behandelt und es finden sich keine Arbeiten, die zu Vergleichszwecken herangezogen werden könnten. Daher ist es sinnvoll, die Beobachtungen mit einem chemisch ähnlichen System zu vergleichen. Für das System Be/C kommt hier das System Mg/Si in Frage. Da Mg und Si jeweils die nächsten Elemente in der jeweiligen Hauptgruppe sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Materialien zumindest ähnliche chemische Eigenschaften besitzen. Außerdem besitzen die beiden Materialien das gleiche Ionenradienverhältnis und  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (einzig bekannte Verbindung von Mg und Si) besitzt wie  $\text{Be}_2\text{C}$  ebenfalls die Kristallstruktur von Zinkblende. Somit sind ähnliche chemische und strukturelle Eigenschaften gewährleistet. In [109] wird Mg auf Si(111) aufgedampft und die Bildung des Silicids  $\text{Mg}_2\text{Si}$  nach Heizen auf 470 K mit XPS und LEED untersucht. Mit zunehmender Schichtdicke des Silicids verschiebt sich dessen Bindungsenergie zu kleineren Werten. In den XP-Spektren wird beobachtet, dass sogar bei großen Mg-Bedeckungen das Substratsignal von Si 2p nicht verschwindet. In der LEED-Analyse wird die  $(7 \times 7)$ -Struktur der sauberen Si(111)-Oberfläche beobachtet. Die Ergebnisse werden mit der Bildung von kleinen Silicidinseln auf der Oberfläche erklärt. Es zeigen sich also durchgehend Parallelen zum System Be/C, für das die gleichen Schlussfolgerungen gezogen werden können.

### Be/C(HOPG)

Zu Vergleichszwecken wird Beryllium auf HOPG präpariert. Die Schichtdicke hierfür beträgt  $d_F = 4,6$  nm. Die Experimentführung entspricht der für den Fall Be/C(PG). Abbildung 5.5 zeigt die XP-Spektren bei Raumtemperatur und nach den jeweiligen Heizschritten. Aufgrund der großen Schichtdicke ist die Intensität des C 1s-Signal von RT bis 770 K nur sehr gering. Mit der Carbidbildung bei höheren Temperaturen steigt auch der Anteil des elementaren Kohlenstoffs. Wie bereits im System Be/C(PG) beobachtet, führt eine Erhöhung des relativen Carbidanteils weiterhin zu einer Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien. Bei 1270 K wiederum führt die Erniedrigung des Carbidanteils zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien.

Abbildung 5.6 zeigt die Gesamtzusammensetzung der Probe als Funktion der Temperatur. Es fällt auf, dass die Carbidbildung deutlich später einsetzt als für ein PG-Substrat. Während für PG das  $\text{Be}_2\text{C}$  bereits ab 720 K gebildet wird, setzt die Carbidbildung für Beryllium auf HOPG erst bei 870 K ein. Dies lässt sich verstehen durch Vergleich der Oberflächeneigenschaften von pyrolytischem und hochgeordnetem pyrolytischen Kohlenstoff. Weil der HOPG eine hochgeordnete Struktur und infolgedessen die erste Monolage weniger ungepaarte Bindungselektronen aufweist, ist er gegenüber Adsorbaten deutlich weniger reaktiv. Das zeigt sich bereits an der Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Wie in Abschnitt 2.6.1.3 bereits beschrieben, ist es ausreichend, den HOPG vor dem Experiment an Luft zu spalten. Wird er danach in die Apparatur eingeschleust, zeigt

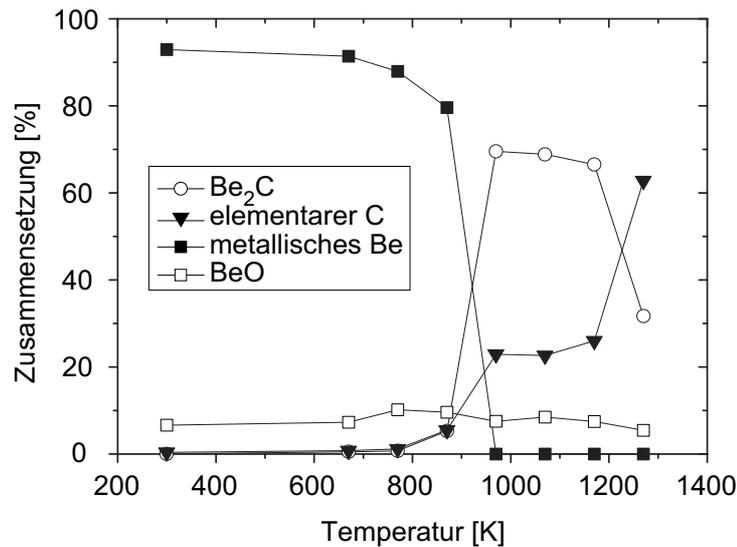


**Abbildung 5.5:** XP-Spektren eines Be/C(HOPG)-Schichtsystems ( $d_F = 4,6$  nm) bei verschiedenen Temperaturen. (a) zeigt die C 1s-Bindungsenergieregion, (b) zeigt Be 1s.

er keine Verunreinigungen durch Sauerstoff. Für den weniger geordneten Kohlenstoff spielen weiterhin die Korngrenzen eine große Rolle, die die Diffusionsprozesse entscheidend beeinflussen. In [10] wird festgestellt, dass im Vergleich von polykristallinen zu einkristallinen Wolframsubstraten die Einkristalle eine deutlich geringere Reaktivität für die Carbidbildung aufweisen.

Wie auch für den Fall Be/C(PG) ist mit dem Einsetzen der Carbidisierung ein Ansteigen des relativen (elementaren) Kohlenstoffanteils zu beobachten. Auch hier kann diese Beobachtung auf Inselbildung zurückgeführt werden. Bei 1270 K wird ein signifikanter Rückgang des Carbidanteils nachgewiesen. In Be/C(PG)-Experimenten zeigen sich ebenfalls bei 1170 K leichte Verluste und ein signifikanter Rückgang bei 1270 K.

Der Vergleich von PG- und HOPG-Substrat zeigt also weitgehend die gleichen Ergebnisse. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Carbidbildung auf HOPG bei höheren Temperaturen einsetzt.



**Abbildung 5.6:** Gesamtzusammensetzung eines Be/C(HOPG)-Schichtsystems ( $d_F = 4,6$  nm) gegen die Temperatur. Die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  beginnt bei 870 K und ist bei 970 K abgeschlossen. Der gleichzeitige Anstieg des elementaren C-Anteils deutet auf Inselwachstum hin (s. Text). Bei hohen Temperaturen wird ein Verlust des Carbids beobachtet.

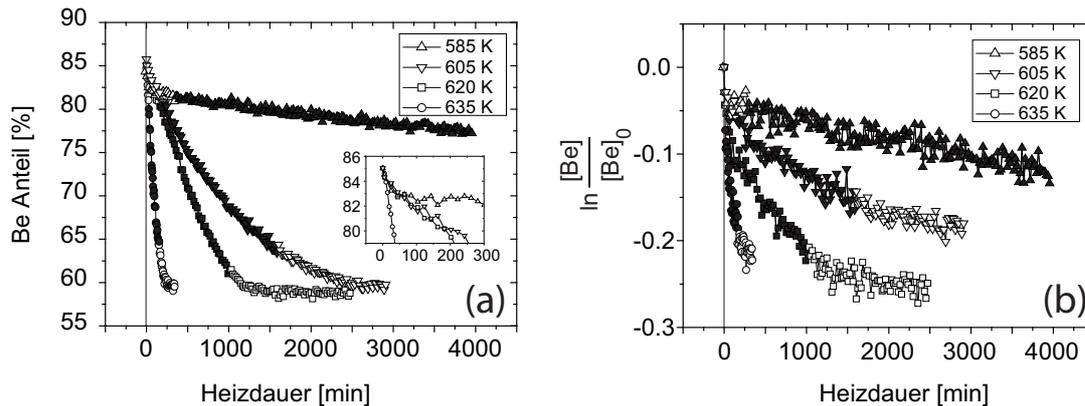
### 5.1.3 Be/C - Kinetik

Wie in Abschnitt 3.5 erläutert, sollen die kinetischen Parameter des Systems Be/C bestimmt werden. Hierzu wird eine Temperatur gewählt, bei der die Carbidbildung in einer für das Experiment geeigneten Zeitspanne abläuft. Die Probe wird für lange Zeit auf der Temperatur gehalten und währenddessen vermessen. Hierzu wird ein Messmodus gewählt, der in regelmäßigen Abständen ein Spektrum aufnimmt. Aus dem Verhalten bei verschiedenen Temperaturen können die kinetischen Parameter bestimmt werden. Es ist notwendig, für jeden einzelnen Temperaturschritt eine neue Probe zu präparieren und es ist nicht möglich, mit einer bereits temperaturbehandelten Probe eine noch höhere Temperatur anzufahren. Der chemische Gradient wird nach jedem Heizschritt teilweise abgebaut. Dies beeinflusst die kinetischen Abläufe maßgeblich und verfälscht die Ergebnisse beim Charakterisieren der Prozesse. Für die Bestimmung der kinetischen Parameter werden daher verschiedene Proben vergleichbarer Schichtdicke hergestellt und bei ausgewählten Temperaturen geheizt. Im Gegensatz zur Behandlung der Thermodynamik treten bei der Kinetik deutlichere Unterschiede zwischen den Systemen Be/C(PG) und Be/C(HOPG) auf.

#### Be/C(PG)

Für die Testreihe wird Beryllium auf pyrolytischem Kohlenstoff deponiert, der vorher durch mehrere Zerstäubungszyklen gereinigt wird. Die präparierten Schichtdicken lie-

gen im Bereich 1,9 bis 2 nm. Es werden Temperaturen gewählt, die es erlauben, Diffusionsprozesse in einem angemessenen Zeitrahmen zu charakterisieren. Für das System Be/C(PG) werden vier Experimente mit jeweils 585, 605, 620 und 635 K durchgeführt. Bei diesen Temperaturen sind Verluste durch Sublimation auszuschließen. In den bereits gut untersuchten Systemen C/Be und Be/W zeigt sich Beryllium als die bewegliche Spezies. Auch die hier beobachtete Abnahme von Beryllium wird auf die Be-Diffusion in das Substrat zurückgeführt.



**Abbildung 5.7:** (a) Abnahme des relativen Anteils des Be 1s-Signals als Funktion der Heizdauer. Vier Be/C(PG) Systeme mit Schichtdicken von  $d_F \approx 1,9$  nm werden bei vier verschiedenen Temperaturen  $T_i$  behandelt. (b) Auftragung der Berylliumabnahme nach Gleichung 3.10 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T_i)$ . Die gefüllten Symbole kennzeichnen die Bereiche, die zur Auswertung herangezogen werden (vgl. Text).

Abbildung 5.7(a) zeigt die relative Abnahme des Be 1s-Signals während der gesamten Heizdauer. Bei 585 K vollzieht sich die Berylliumabnahme langsam und wird zu höher werdenden Temperaturen schneller. Bei 635 K ist der Vorgang bereits nach ungefähr 250 Minuten abgeschlossen. Dann steht kein metallisches Beryllium mehr zur Verfügung. Die eingesetzte Grafik vergrößert den Messbereich für den Zeitraum bis 300 Minuten. Es zeigt sich, dass die Abnahme für alle Temperaturen bis etwa 15 Minuten einen gleichen Verlauf annimmt. Dieser Bereich zeichnet sich außerdem dadurch aus, dass der Berylliumverlust sehr schnell abläuft. Vor allem bei der niedrigsten Temperatur 585 K wird deutlich, dass die Diffusion zunächst schnell abläuft und dann in einen wesentlich langsameren Verlauf übergeht. Für die Erklärung dieser Beobachtung kommen zwei mögliche Prozesse in Frage: Inselbildung und Carbidsierung. Unter der Annahme einsetzender Inselbildung wäre ein scheinbarer Be-Verlust zu beobachten. Hierzu ist es hilfreich, sich nochmals die Hintergründe der XPS-Methode vor Augen zu führen. Die Intensitäten der Photoelektronen werden exponentiell durch darüberliegende Schichten abgeschwächt. Daher gibt die erste Monolage der Probe den größten Beitrag zum Signal, da dessen Photoelektronen kein zusätzliches Material durchqueren müssen. Aus diesem Grund muss für maximale Signalintensität das deponierte Material

derart angeordnet sein, dass so viel Material wie möglich in Oberflächennähe zu liegen kommt. Dies ist für eine gleichmäßige Schicht der Fall. Im Vergleich zu Inseln hat eine Schicht mehr Material in Oberflächennähe und liefert demzufolge ein größeres Signal. Für ein Übergang von einer Schicht zu Inseln ist also eine Abnahme der Intensität zu beobachten. Als zweite Erklärungsmöglichkeit für den in Abbildung 5.7(a) gezeigten Verlauf des Be 1s-Signals kommt die Bildung von Be<sub>2</sub>C in Frage. Die Berylliumdiffusion in das Substrat verläuft zu Beginn des Experiments schnell, bis sich eine dickere Carbidschicht zwischen beiden Materialien gebildet hat. Die Carbidschicht fungiert als Diffusionsbarriere und bestimmt die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses.

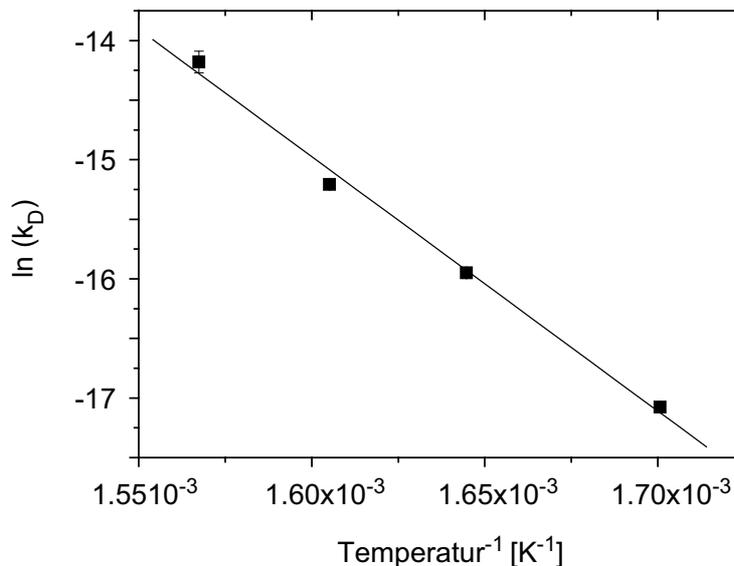
Auch hier können, analog zu Abschnitt 5.1.2, wieder Beobachtungen im System Mg/Si zu Vergleichszwecken herangezogen werden. In [110] werden Grenzschicht und Silicidbildung für das System Mg/Si(111)1×1 mit LEED und XPS variabler Photonenenergie untersucht. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Silicidgrenzschicht am Interface eine Diffusionsbarriere für Si- und/oder Mg-Atome darstellt. Letztlich kann auch eine Kombination aus Inselbildung und Carbidbildung am Interface als Modell in Betracht gezogen werden, eine endgültige Aussage kann jedoch nicht gemacht werden.

Teil (b) der Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf des natürlichen Logarithmus der auf den Anfangswert normierten Berylliummenge. Durch die exponentielle Abnahme der Photoelektronenintensität kann die Peakfläche  $F$  nicht zur Auswertung herangezogen werden, da sie kein direktes Maß für die vorhandene Berylliummenge ist. Stattdessen wird  $\ln F \sim [\text{Be}]$  verwendet. Der Logarithmus der Peakfläche ist, ähnlich wie die Schichtdicke  $d$ , ein Maß für die untersuchte Menge. Da nicht zwingend von einer geschlossenen Schicht ausgegangen werden kann, ist der Logarithmus der Peakfläche als Maß für die Menge vorzuziehen. Die Größe  $[\text{Be}]$  ist nach Gleichung 3.10 notwendig, um die Reaktionskonstante  $k_D(T)$  zu bestimmen. Es ist notwendig, einen Bereich zu definieren, in dem die Berylliumdiffusion keinen Einflüssen unterliegt, die das Ergebnis verfälschen. Daher wird der Anfangsbereich (Insel-, Carbidbildung) nicht zur Auswertung der kinetischen Parameter herangezogen. Bei den höheren Temperaturen ist weiterhin darauf zu achten, dass gegen Ende des Experiments die Prozesse bereits abgeschlossen sind und die Diffusion von einer deutlichen Abschwächung des chemischen Gradienten beeinflusst wird. Aus diesem Grund wird der lineare Verlauf im Zwischenbereich zur Bestimmung der Reaktionskonstanten und der Aktivierungsenergie verwendet (gefüllte Symbole in Abbildung 5.7). Es ergeben sich die in Tabelle 5.1 ermittelten Werte.

**Tabelle 5.1:** Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion Be/C(PG) als Funktion der Temperatur. Die Werte werden nach Gleichung 3.10 bestimmt.

Temperatur $T$ [K]	Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ [s <sup>-1</sup> ]
585	$3,8 \cdot 10^{-8} \pm 1,2 \cdot 10^{-9}$
605	$1,2 \cdot 10^{-7} \pm 5,0 \cdot 10^{-9}$
620	$2,5 \cdot 10^{-7} \pm 1,0 \cdot 10^{-8}$
635	$6,9 \cdot 10^{-7} \pm 6,3 \cdot 10^{-8}$

Um die Energiebarriere zu bestimmen, wird, basierend auf Gleichung 3.12, die Geschwindigkeitskonstante in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen (Abbildung 5.8). Aus der Geradensteigung lässt sich dann die Aktivierungsenergie zu  $E_A = 1,8 \pm 0,1$  eV ermitteln. Diese Energie wird aus Heizexperimenten bei konstanter Temperatur gewonnen.



**Abbildung 5.8:** Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion von  $1/T$  für das System Be/C(PG). Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Geradensteigung ermitteln.

Es lässt sich auch aus der Experimentführung in Abschnitt 5.1.2 eine Aktivierungsenergie bestimmen. Nach Gleichung 3.9 gilt für die Stoffmenge  $[A]$  und eine Reaktion erster Ordnung

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_D t},$$

also für die Stoffmenge  $[A]$  nach dem Temperaturschritt  $T_i$

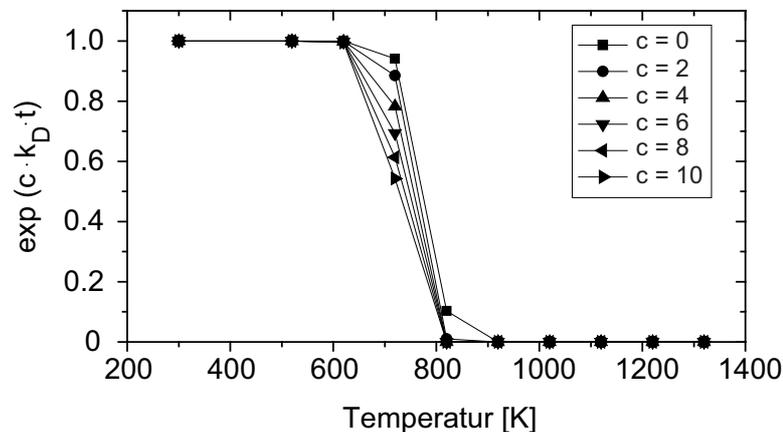
$$[A](T_i) = [A](T_{i-1}) \cdot e^{-k_D(T_i)t}.$$

Bei diesem Ansatz kommen allerdings zwei Unsicherheiten hinzu. Zum einen hat sich durch eine vorherige Temperaturbehandlung bereits ein chemischer Gradient in der Probe eingestellt. Dieser beeinflusst weitere Diffusionsprozesse. Zum anderen liegt der Heizdauer  $t$  eine Unsicherheit zugrunde, da die Probe nicht beliebig schnell erwärmt und wieder abgekühlt werden kann. Die tatsächliche Heizdauer ist länger als die wäh-

rend der Experimentführung angenommene Dauer von 30 Minuten. Diesen Zusammenhängen wird Rechnung getragen, indem dem Exponenten ein konstanter Faktor  $c$  hinzugefügt wird:

$$[A](T_i) = [A](T_{i-1}) \cdot e^{-c \cdot k_D(T_i)t}. \quad (5.1)$$

Statt mit diesem Ansatz eine Aktivierungsenergie zu berechnen, kann er auch verwendet werden, um mit dem bereits ermittelten Wert von  $E_A$  die Messreihen zur Untersuchung der Thermodynamik aus Abschnitt 5.1.2 zu modellieren. Hierzu geht nur die anfänglich präparierte Stoffmenge  $[A]_0$  und die Aktivierungsenergie  $E_A = 1,8 \text{ eV}$  in die Rechnung ein. Durch Anpassen des konstanten Faktors  $c$  liefert diese Vorwärtsrechnung dann die zu erwartenden Stoffmengen nach jedem Heizschritt  $T_i$ . Aufgrund der Experimentführung ist es jedoch nicht möglich, die Modelldaten direkt mit den Messungen zu vergleichen. Hierfür ist die Kenntnis der Stoffmenge notwendig, die aus der Peakfläche des Signals ermittelt wird. Während des Experiments zur Untersuchung der Thermodynamik wird die Probe jedoch mehrmals transferiert, so dass nicht von vergleichbaren Probenpositionen während der Messung ausgegangen werden kann. Eine leichte Abweichung vom Fokus des Analysators führt dann bei eigentlich gleichen Mengen zu unterschiedlichen Peakintensitäten. Daher ist es zweckmäßig, den Temperaturverlauf ohne einen Absolutwert als Vorfaktor zu untersuchen. Auf diese Weise kann die Temperatur bestimmt werden, bei der Diffusionsprozesse zu einer signifikanten Abnahme des Signals führen. Für Experimente C/W und C/Ni werden in [10] und [11] für Heizphasen von ebenfalls 30 Minuten die Werte  $c = 8,4$  und  $c = 3,5$  ermittelt.



**Abbildung 5.9:** Bestimmung des Temperaturverlaufs der Berylliumabnahme im System Be/C unter Annahme der Aktivierungsenergie  $E_A = 1,8 \text{ eV}$  (vgl. Text).

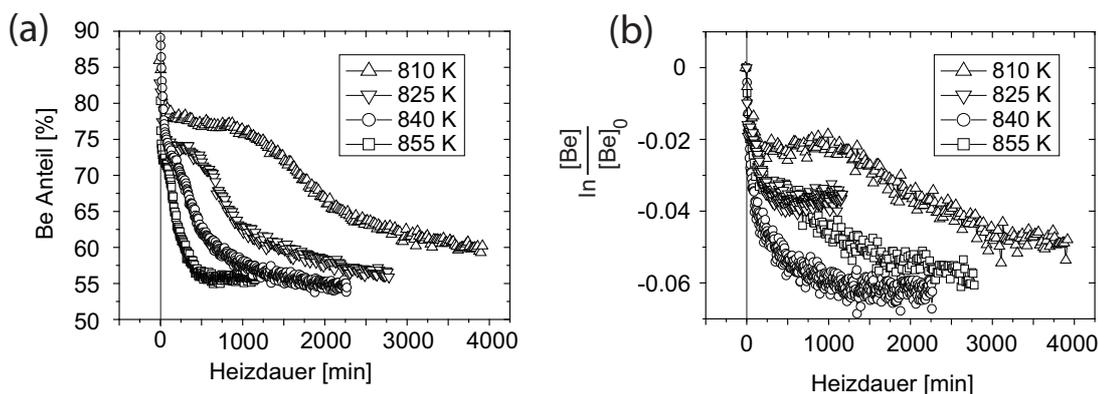
In Abbildung 5.9 ist der Term  $e^{-c \cdot k_D(T_i)t}$  aus Gleichung 5.1 für verschiedene Werte von  $c$  zwischen 0 und 10 dargestellt. Die Konstante  $c$  sorgt für unterschiedliche Steigungen im Bereich zwischen 720 und 820 K, wobei ein Vergleich mit den Daten zeigt, dass

für  $c = 10$  die beste Übereinstimmung erreicht wird. Die Auftragung bestätigt also die in Abschnitt 5.1.2 zur Untersuchung der Thermodynamik beobachteten Prozesse. Bei 720 K wird dort eine signifikante Zunahme des Berylliumcarbids beobachtet, bei 820 K ist der Prozess abgeschlossen.

### Be/C(HOPG)

Zu Vergleichszwecken mit Be/C(PG) werden zusätzliche Messreihen durchgeführt, bei denen Beryllium auf HOPG-Substraten abgeschieden wird. Da die Carbiddbildung bei deutlich höheren Temperaturen einsetzt, werden hier vier Proben ( $d_F \approx 2,8$  nm) bei 810, 825, 840 und 855 K vermessen. Abbildung 5.10 zeigt die Abnahme des Berylliumanteils auf HOPG als Funktion der Heizdauer in verschiedenen Auftragungen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zum PG-Substrat. Da anzunehmen ist, dass die Struktur der Oberfläche und der relative Anteil des geordneten Beitrags den einzigen Unterschied darstellen zwischen PG und HOPG, sollten die beobachteten Verläufe darauf zurückzuführen sein. Abbildung 5.10(a) zeigt die Abnahme des relativen Berylliumanteils. Es zeigt sich ein eindeutiger Trend der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Bei 810 K läuft der Prozess deutlich langsamer ab als bei 855 K. Die Verläufe für die vier Temperaturen gleichen sich und lassen sich in drei Teilbereiche untergliedern. Ähnlich den Experimenten Be/C(PG) zeigt sich während der ersten Minuten eine signifikante Abnahme, die jedoch bei Verwendung von HOPG in ein Plateau übergeht. In Abschnitt 5.1.3 wurden die zwei Erklärungsmöglichkeiten Inselbildung und Carbiddbildung am Interface diskutiert. Beide Prozesse führen zu einer Abnahme des relativen Berylliumanteils und auch hier kommen beide Modelle in Frage. Für den Fall Be/C(HOPG) ist mit fortschreitender Heizdauer jedoch eine weitere Veränderung im Verlauf zu beobachten. Nach einem Plateau mit temperaturabhängiger Ausdehnung, in dem die Berylliumabnahme langsamer abläuft, geht der Verlauf in einen Bereich mit deutlich schnellerer Abnahme über. Wird der Beobachtung Inselbildung zugrunde gelegt, würde das eine zu Beginn des Experiments rasche Bildung von Inseln bedeuten, deren Form sich mit zunehmender Heizdauer unterschiedlich schnell ändern. Eine Berylliumabnahme bedeutet eine Änderung des Aspektverhältnisses (Grundfläche:Höhe) zu kleineren Werten, also spitzeren Strukturen. Eine Änderungsrate der Inselform, die von der Heizdauer abhängig ist, ist jedoch unwahrscheinlich. Hierfür gibt es keinen physikalischen Hintergrund. Eine bessere Erklärung liefert hier die Carbiddbildung am Interface. Ähnlich wie im Experiment Be/C(PG) diffundiert das Beryllium zu Beginn rasch in das Substrat, bis eine ausgedehnte Carbidschicht als Diffusionsbarriere fungiert und die weiteren Prozesse verlangsamt. Nach einer temperaturabhängigen Zeit tritt dann ein weiterer Prozess in Kraft, der die Diffusion wieder beschleunigt. Eine Temperaturänderung und eine plötzliche Änderung des chemischen Gradienten, die beide Einfluss auf die Diffusionsprozesse haben, kommen hierfür nicht in Frage. Denkbar ist eine Strukturänderung des Materials, durch das sich das Beryllium hindurch bewegt.

Es ist zu beachten, dass das HOPG-Substrat als Einkristall betrachtet werden kann. Bei Einkristallen wird häufig beobachtet, dass Adsorbate epitaktisch aufwachsen, das heißt,



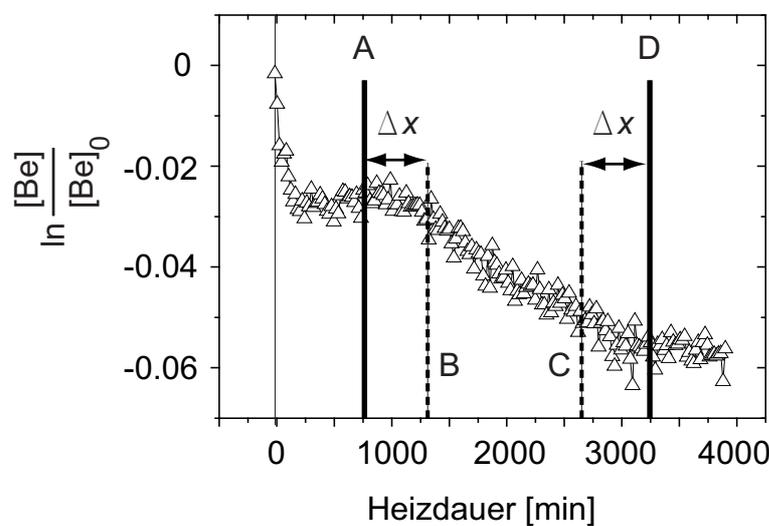
**Abbildung 5.10:** (a) Abnahme des relativen Anteils des Be 1s-Signals als Funktion der Heizdauer. Vier Be/C(HOPG)-Systeme werden bei vier verschiedenen Temperaturen  $T_i$  behandelt. (b) Auftragung der Berylliumabnahme nach Gleichung 3.10 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T_i)$ .

dass die vom einkristallinen Substrat vorgegebene atomare Ordnung auf die wachsende Schicht übertragen wird. Die oberste Monolage des HOPG-Substrats, die die Ordnung des epitaktischen Wachstums vorgibt, besitzt eine hexagonale Struktur mit einer Gitterkonstanten von 0,246 nm (vgl. Abschnitt 2.6.2). Tatsächlich besitzt auch die (111)-Ebene des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Gitters eine hexagonale Struktur. Dessen Gitterkonstante beträgt 0,306 nm, ist also um etwa 24 % größer als die des Substrats. In der Literatur wird ebenfalls bei zahlreichen Experimenten trotz großer Gitterfehlpassung epitaktisches Wachstum beobachtet [111, 112, 113]. Weiterhin ist bekannt, dass es nach dem Erreichen einer kritischen Dicke der Adsorbatschicht zu einem Übergang in der Struktur kommen kann [114]. Die aufwachsende Schicht nimmt dann ihre eigene Volumenstruktur an.

Somit liegt folgende Vorstellung den ablaufenden Prozessen zugrunde: Zunächst wird durch die Berylliumdiffusion ins Substrat eine Carbidschicht gebildet, die als Diffusionsbarriere fungiert. Diese  $\text{Be}_2\text{C}$ -Schicht wächst epitaktisch unter der vorgegebenen atomaren Ordnung des HOPG mit einer Gitterkonstanten von  $a = 0,246$  nm. Nach dem Erreichen einer kritischen Schichtdicke klappt die Struktur des aufwachsenden Carbids um und nimmt die eigene Struktur mit der Gitterkonstanten  $a = 0,306$  nm an. Die größere Gitterkonstante erleichtert den Diffusionsprozess und es wird eine schnellere Abnahme des Berylliumsignals im Experiment beobachtet. Obwohl die Datenlage keinen endgültigen Nachweis für diese Überlegungen liefert, können die Beobachtungen damit plausibel erklärt werden.

Im System Mg/Si können auch hier wieder Parallelen zu den Beobachtungen gefunden werden. Wigren et al. untersuchen in [109] das System Mg/Si(111) mit XPS und LEED. Beim Aufdampfen vom Mg auf Si wird eine  $(\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche beobachtet, die der  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Bildung zugeschrieben wird. Es stellt sich heraus, dass unterhalb von 470 K noch metallisches Mg vorliegt und die Si- und

Mg-Atome nur bedingt durch das Silicid diffundieren können. Bei höheren Temperaturen ist kein metallisches Magnesium mehr vorhanden. In [115] und [116] wird ebenfalls die  $(\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion beobachtet, die bei höheren Bedeckungen von Mg verschwindet. Beim Erwärmen zeigt sich ebenfalls eine Änderung in der Oberflächenrekonstruktion. In verschiedenen Experimenten werden neben der  $(\frac{2}{3}\sqrt{3} \times \frac{2}{3}\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion nach Erwärmen zusätzlich  $(1 \times 1)$ ,  $(7 \times 7)$  und  $(3 \times 1)$ -Reflexe beobachtet. Diese Variationen sind Umordnungsprozessen auf der Oberfläche zuzuschreiben. In [117] wird die Möglichkeit einer  $Mg_9Si_5$ -Phase vorgeschlagen, die ebenfalls hexagonale Struktur hat. Ähnlich wie in den vorangegangenen Abschnitten zeigt auch hier das chemisch und strukturell ähnliche System Mg/Si Vorgänge, wie sie auch für Be/C beobachtet werden.

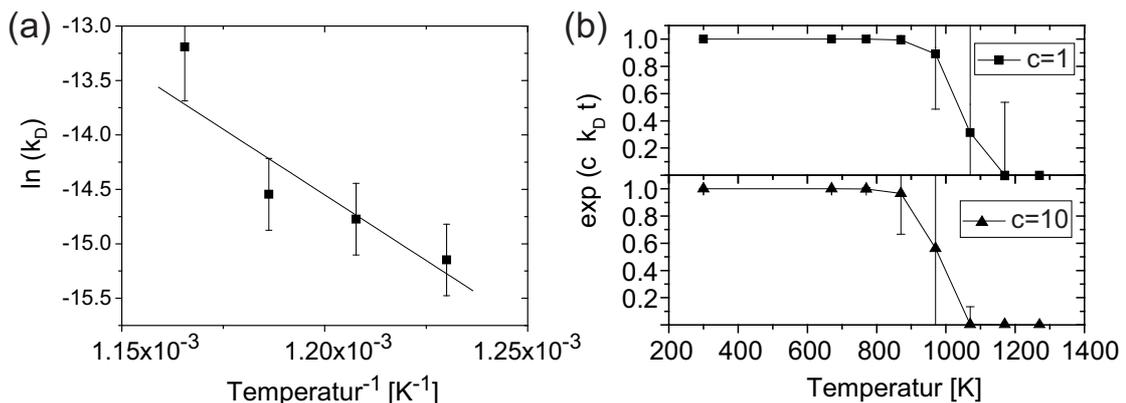


**Abbildung 5.11:** Auftragung der Berylliumabnahme nach Gleichung 3.10 zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T_i)$ . Zur Ermittlung der Geradensteigung und deren Fehler werden die Stützstellen B und C variiert und im Zwischenintervall Geraden angepasst (vgl. Text)

Die vorangegangene Diskussion ist relevant für die Auswertung der Kinetikexperimente Be/C(HOPG). Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k(T_i)$  ist die Wahl des Zeitintervalls entscheidend, in dem der Verlauf der Daten ausgewertet wird. Wird die vorausgegangene Diskussion zugrunde gelegt, bestimmt die negative Steigung nach dem Plateau den Wert der Geschwindigkeitskonstanten. Ein Vergleich mit Abbildung 5.10 macht deutlich, dass Anfangs- und Endpunkt für die Auswertung nicht genau definiert und somit mit einem großen Fehler behaftet sind. Für die genaue Analyse wurde eine Software zur Fehlerabschätzung entworfen. Das Programm nimmt einen minimalen Anfangs- und einen maximalen Endpunkt an, zwischen denen die Steigung ausgewertet wird (Stützstellen A und D in Abbildung 5.11). Der Zwischenbereich wird nochmals mit zwei Stützstellen versehen (B und C) und somit in insgesamt drei Liniensegmente unterteilt. Das zweite (mittlere) Liniensegment gibt die eigentliche Steigung

wieder. Die beiden Stützstellen B und C werden innerhalb eines größeren Bereichs variiert (der minimal zulässige Abstand  $\Delta x$  der Stützstellen wird vorgegeben). Jede Variation der Stützstellen B und C führt zu jeweils unterschiedlichen Start- und Endpunkten für das mittlere Liniensegment. Diese Segmente werden einzeln angepasst und hieraus anschließend die mittlere Geradensteigung und deren Fehler ermittelt. Abbildung 5.12(a) zeigt die vier Geschwindigkeitskonstanten  $k(T_i)$ , die nach diesem Verfahren ermittelt wurden. Die damit bestimmte Aktivierungsenergie ist  $E_A = 2,1 \pm 0,7 \text{ eV}$ . Der große Fehler ist auf die Schwierigkeiten in der Bestimmung der Geradensteigung zurückzuführen.

Auch für den Fall Be/C(HOPG) können die Ergebnisse des thermodynamischen Messablaufs aus Abschnitt 5.1.2 modelliert werden. Abbildung 5.12(b) zeigt die Darstellung des Terms  $e^{-c \cdot k_D(T_i)t}$  aus Gleichung 5.1 für die Werte  $c = 1$  und  $c = 10$ . Aus den gleichen Gründen wie für Be/C(PG) können die Peakintensitäten nicht zur Modellierung herangezogen werden, da auch hier die Probe zwischen den Messungen mehrfach transferiert wurde. Das Modell beschränkt sich auf den Verlauf, der durch den exponentiellen Faktor vorgegeben wird. Die Untersuchung der Thermodynamik in Abschnitt 5.1.2 zeigt eine beginnende Carbidbildung bei 870 K, der Großteil des metallischen Berylliums ist erst bei 970 K carbidiert. Die Freiheiten der Wahl der Geradensteigungen, die bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten eine große Unsicherheit im Ergebnis mit sich bringen, gehen nun auch in das Modell ein. Abbildung 5.12(b) zeigt, dass die gemessene Temperatur, bei der die Carbidbildung einsetzt, durchaus modelliert werden kann. Der Bereich, in dem das Modell die Carbidbildung voraussagt, ist, bedingt durch die große Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstanten, jedoch relativ groß. Ähnlich wie beim System Be/C(PG) liefert auch hier der größte Wert,  $c = 10$ , die beste Beschreibung für den gemessenen Temperaturverlauf.



**Abbildung 5.12:** (a) Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion von  $1/T$  für das System Be/C(HOPG). Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Geradensteigung ermitteln. (b) Bestimmung des Temperaturverlaufs der Berylliumabnahme im System Be/C(HOPG) unter Annahme der Aktivierungsenergie  $E_A = 2,1 \text{ eV}$ .

### 5.1.4 Be/C - Morphologie

Um weitere Informationen zur Morphologie zu erhalten, werden sowohl mit PG, als auch mit HOPG winkelabhängige Messungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.3). Wird das Intensitätsverhältnis von Adsorbat zu Substrat gegen den Analysewinkel aufgetragen, ergibt sich ein charakteristischer Verlauf, mit dem Schichten und Inseln voneinander unterschieden werden können. Zur genauen Untersuchung wird hierzu das Softwarepaket QUASES-ARXPS verwendet. Das Programm liefert unter anderem quantitative Werte für Schichtdicke oder Inselhöhe. Es stellt sich jedoch das Problem, dass die Software keine eindeutige Lösung für einen untersuchten Fall liefert, sondern dass stets mehrere Lösungen in Frage kommen. Für den Fall der Inselstruktur beispielsweise finden sich stets mehrere Ansätze, die das Messergebnis beschreiben. Trotzdem kann die Software dazu verwendet werden, eindeutig zwischen Schicht und Insel zu unterscheiden. Auf die Auswertung der Messdaten im Sinne einer quantitativen Beschreibung (absolute Größen der Strukturen) wird jedoch verzichtet.

#### Be/C(PG)

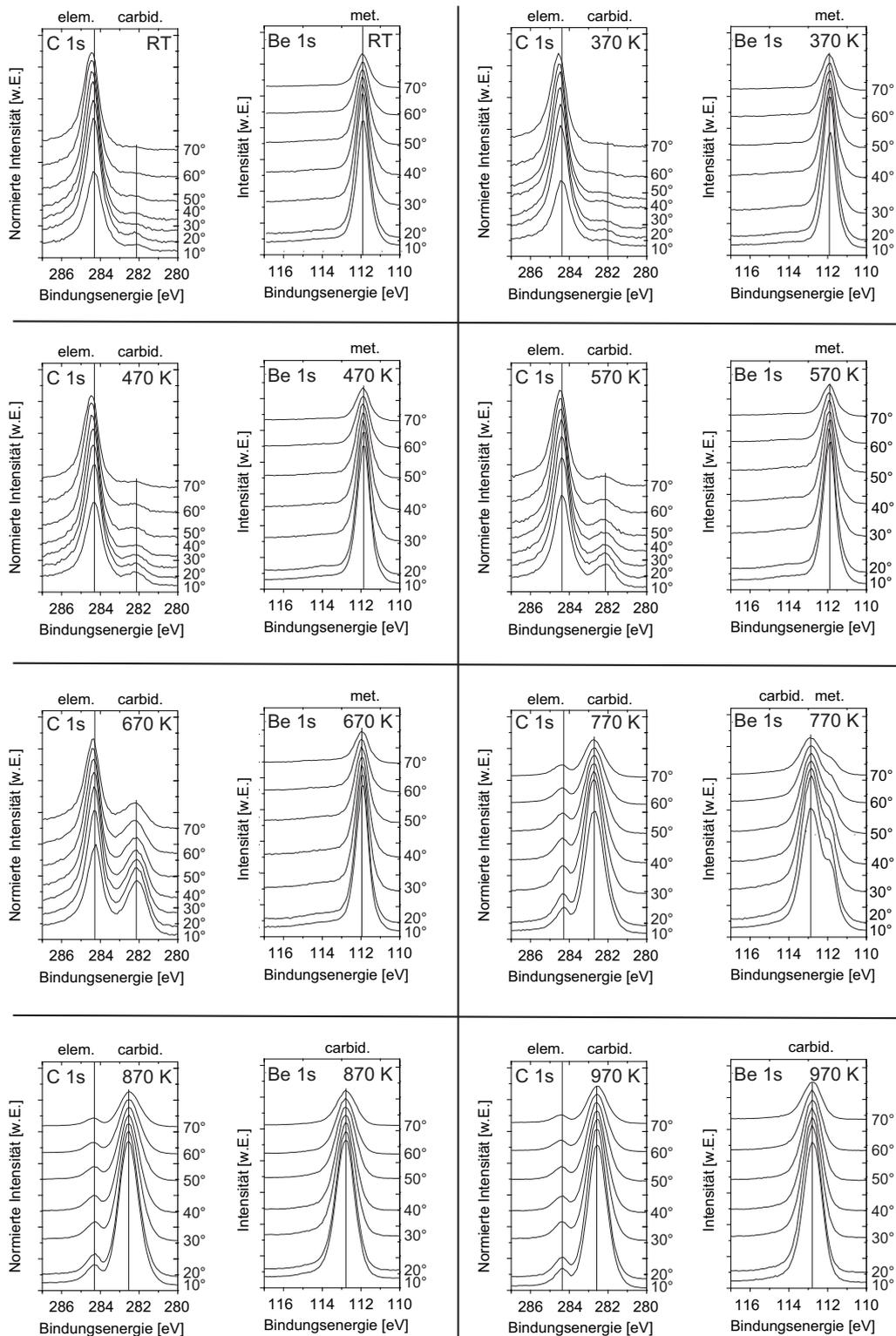
Abbildung 5.13 zeigt die winkelabhängigen XP-Spektren im Bindungsenergiefenster C 1s und Be 1s von Raumtemperatur bis 970 K. Die Schichtdicke des Berylliums beträgt 2,36 nm. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, ist die *pass energy* für diese Messungen relativ hoch (22,5 eV), so dass die Spektren keine hohe Auflösung aufweisen. Der Messmodus ist jedoch völlig ausreichend, um das Intensitätsverhältnis von Be 1s zu C 1s zu bestimmen. Die Veränderung des Carbidanteils ist im C 1s-Signal besonders gut zu beobachten, da die Bindungsenergie差 zwischen elementarem Kohlenstoff und Be<sub>2</sub>C besonders groß ist. Um die Änderungen des Carbidanteils gut hervorzuheben, werden die winkelabhängigen Messungen des C 1s-Signals auf die gleiche Höhe normiert. Die Be 1s-Signale werden nicht normiert, um die Abnahme der Intensität mit zunehmendem Winkel zu verdeutlichen. Diese Beobachtung wird später eingehend diskutiert.

Der elementare Kohlenstoff im C 1s-Signal bei Raumtemperatur zeigt eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien mit zunehmendem Analysewinkel. Dieser Effekt kann darauf zurückzuführen sein, dass sich das Verhältnis von geordnetem zu ungeordnetem Kohlenstoff in Oberflächennähe ändert. Da sich das Signal aus zwei Beiträgen zusammensetzt, verschiebt sich das Maximum des Peaks, wenn sich die Beiträge ändern. Die Anpassungen der Spektren durch die Fitprozedur ergeben jedoch, dass sich eine solche Verschiebung nicht mit Änderungen der Einzelbeiträge erklären lässt. Weiterhin ist die Bindungsenergieverschiebung mit zunehmendem Winkel auch für die ARXPS-Messungen des HOPG-Substrats zu beobachten. Dort ist die Verschiebung noch deutlicher ausgeprägt und außerdem anzunehmen, dass der Beitrag von ungeordnetem Kohlenstoff zum Signal vernachlässigbar klein ist. Allerdings unterscheiden sich die beiden Experimente in der Schichtdicke des deponierten Berylliums. Je mehr Beryllium deponiert wird, desto grenzflächenempfindlicher ist die Analyse des Substrats. Im Extremfall gibt nur noch die erste Monolage des Substrats einen Beitrag zum C 1s-Signal.

Tatsächlich ist für die dickere Schicht der Effekt der Verschiebung mit zunehmendem Analysewinkel deutlicher ausgeprägt. In [118] wird reiner HOPG mit winkelabhängigen XPS-Messungen untersucht. Sogar ohne Adsorbat wird ein deutlicher Effekt beobachtet. Bei kleinen Analysewinkeln ist die Halbwertsbreite des C 1s-Signals deutlich kleiner als bei großen Winkeln. Die Beobachtung wird auf die unterschiedliche Gewichtung von Volumen- und Oberflächenbeitrag bei unterschiedlichen Analysewinkeln zurückgeführt. Volumen- und Oberflächenbeitrag im C 1s-Signal unterscheiden sich in ihrer Bindungsenergie. Die Messungen in [118] legen nahe, dass die Bindungsenergie der Oberflächenatome sogar ohne Adsorbat messbar größer ist.

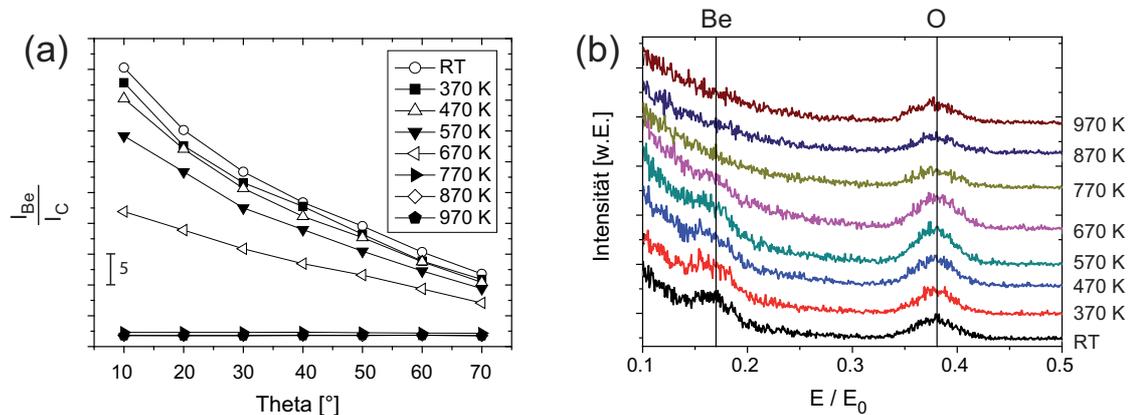
In [119] wird HOPG mit XPS variabler Photonenenergie (Synchrotronstrahlung) vermessen. Die Autoren kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass der Oberflächenzustand zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Im vorliegenden Fall Be/C trägt der Kohlenstoff nur einen kleinen Teil zum Gesamtsignal bei (bei 45° etwa 4 % Kohlenstoff). Unter der Annahme eines Schichtsystems Be/C bedeutet das, dass nur wenige Monolagen zum Signal beitragen. Eine Änderung des Analysewinkels hat dann einen großen Einfluss auf das Gesamtsignal, da der relative Anteil des Oberflächenbeitrags sehr hoch ist. Ähnlich wie in Abschnitt 5.1.1 für den Wachstumsmodus von Beryllium auf Kohlenstoff beobachtet, ist die Verschiebung demnach auf einen *surface core level shift* zurückzuführen. Allerdings ist diese Bezeichnung für den gegebenen physikalischen Zusammenhang nicht mehr ganz korrekt. Ein *surface core level shift* bezeichnet den Einfluss der Grenze zum Vakuum (Änderung der Koordinationszahl) auf die Bindungsenergie. An die Stelle des Vakuums tritt im vorliegenden Fall ein anderes Material. Dennoch hat die Änderung der Koordinationszahl Einfluss auf die Bindungsenergie der Atome an der Grenzfläche. In diesem Zusammenhang ist jedoch die Bezeichnung *interface core level shift* vorzuziehen.

An dieser Stelle sei nochmals explizit auf die Untersuchungen des Wachstumsmodus Be/C in Abschnitt 5.1.1 verwiesen. Dort wird neben einem *surface core level shift* ein Ladungstransfer von C nach Be als Erklärungsmöglichkeit für die Bindungsenergieverschiebung in Erwägung gezogen. Wird für die vorliegende Messreihe ein Ladungstransfer am Interface von C nach Be angenommen, ist ebenfalls von einer Verschiebung des Kohlenstoffsignals zu höheren Bindungsenergien mit zunehmendem Analysewinkel auszugehen. Der Ladungstransfer wirkt sich direkt am Interface Be/C am stärksten aus, dessen relativer Beitrag zum Gesamtsignal mit größerem Austrittswinkel zunimmt. Demnach erklärt, ähnlich wie der *interface core level shift*, ein möglicher Ladungstransfer an der Grenzfläche sämtliche beobachteten Energieverschiebungen. Die Datenlage zum Ladungstransfer in der Literatur zeigt jedoch für kleine Bedeckungen einen generellen Trend zu höheren Bindungsenergien. Außerdem handelt es sich bei den Systemen, in denen Verschiebungen zu niedrigeren Energien beobachtet werden [101, 102] um Metall-Metall-Systeme. Für Be/C wird schon bei Raumtemperatur eine Be<sub>2</sub>C-Schicht am Interface beobachtet. Das Carbid ist ionisch und seine Bausteine Be<sup>2+</sup> und C<sup>4-</sup> weisen Edelgaskonfiguration auf. Anders als bei Metall-Metall-Systemen sollte der Einfluss eines Ladungstrfers im vorliegenden System daher deutlich geringer ausfallen.



**Abbildung 5.13:** ARXPS-Daten für ein Be/C-Schichtsystem der Dicke  $d_F = 2,36$  nm. Die Bindungsenergieregionen C 1s und Be 1s sind für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Signale der C 1s-Region sind auf gleiche Höhe normiert.

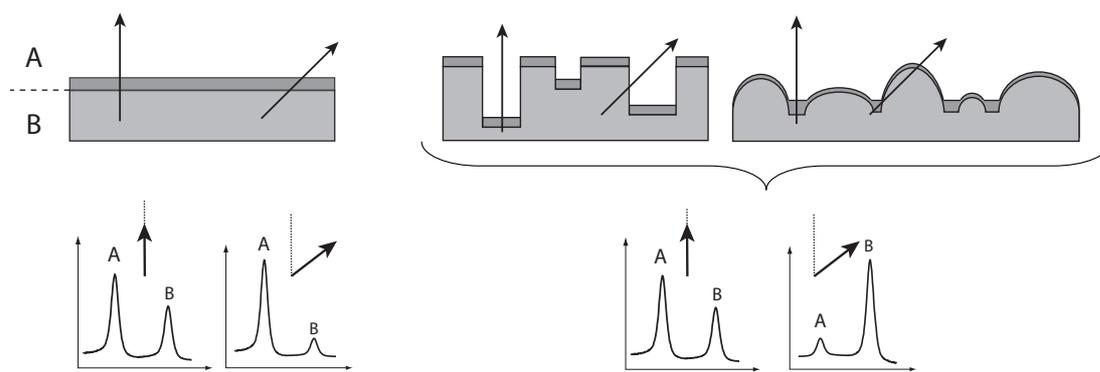
In Abbildung 5.14(a) sind die Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{Be}}/I_{\text{C}}$  gegen den Analysewinkel aufgetragen. Mit zunehmendem Winkel, d.h. mit steigender Empfindlichkeit für die Oberfläche, nimmt das Verhältnis der Intensitäten ab. Nimmt man eine geschlossene Schicht auf einem Substrat an, wäre ein gegensätzlicher Verlauf zu beobachten. Bei senkrechter Analyse zur Oberfläche ist der Weg der Photoelektronen durch die Adsorbatschicht dann minimal und das Signal des Substrats dementsprechend maximiert. Bei großem Analysewinkel steigt der relative Beitrag des Adsorbats und das Substrat wird geringer gewichtet. Auch eine Inselstruktur auf einer planen Oberfläche führt zu einem gegensätzlichen Verlauf, denn auch dann steigt der Anteil des Adsorbatsignals mit zunehmendem Winkel. Sowohl Schicht als auch Insel führen zu einem steigenden Intensitätsverhältnis mit dem Analysewinkel, sie weisen lediglich unterschiedliche charakteristische Verläufe auf. Auf einer planen Oberfläche kann das Adsorbat nicht so angeordnet werden, dass die Intensitätsverhältnisse dem Verlauf aus Abbildung 5.14(a) entsprechen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Oberflächenstruktur des Substrats einen entscheidenden Einfluss hat.



**Abbildung 5.14:** (a) Intensitätsverhältnis  $I_{\text{Be}}/I_{\text{C}}$  gegen den Analysewinkel  $\theta$ . Mit zunehmendem Winkel nimmt das Verhältnis für  $T < 670$  K ab, ab 670 K führt eine Veränderung der Morphologie zu einer Veränderung im Verlauf. (b) IS-Spektren für die entsprechenden Temperaturen. Ab 770 K (nahezu vollständige Carbidisierung im XPS-Signal) ist kein Beryllium mehr nachweisbar.

Abbildung 5.15 veranschaulicht den möglichen Einfluss der Substratmorphologie auf winkelabhängige Messungen. Die dargestellte Stufenstruktur führt gegebenenfalls zu einer Verteilung der Intensitätsbeiträge, die invers ist zu denen einer ebenen Oberfläche. Derselbe Effekt wäre zu beobachten, wenn das Adsorbat überwiegend in die Täler einer rauen Oberfläche diffundiert. Auch dann führt ein schräger Analysewinkel zu einem größeren Beitrag des Substrats. Eine genaue Entscheidung kann nicht getroffen werden. Mit der Software QUASES-ARXPS [41] kann der Verlauf der Intensitätsverhältnisse bis 670 K ebenfalls nicht modelliert werden, da die in Abbildung 5.15 dargestellten Morphologien nicht simuliert werden können. Ab 770 K fallen die Intensitätsverhältnisse

nicht mehr ab und ab dieser Temperatur lässt sich der Verlauf reproduzieren, wenn Inselwachstum angenommen wird. Im XPS-Signal ist ab dieser Temperatur eine nahezu vollständige Carbidisierung des Berylliums zu beobachten. Die IS-Spektren in Abbildung 5.14(b) zeigen ab 770 K kein Beryllium mehr. Kohlenstoff wäre bei  $E/E_0 \approx 0,3$  zu erwarten, wird von der ISS-Methode allerdings nicht nachgewiesen (s. unten). Das einfallende  $\text{He}^+$ -Projektil hat eine Energie von 0,5 keV, so dass nur die erste Monolage zum Signal beiträgt. Mit Kombination der drei Analysemethoden (ARXPS, XPS, ISS) kann auf eine deutliche Veränderung der Probe bei 770 K geschlossen werden, die sowohl chemischer als auch struktureller Natur ist. Es findet eine Carbidisierung in Form von Inselbildung statt.

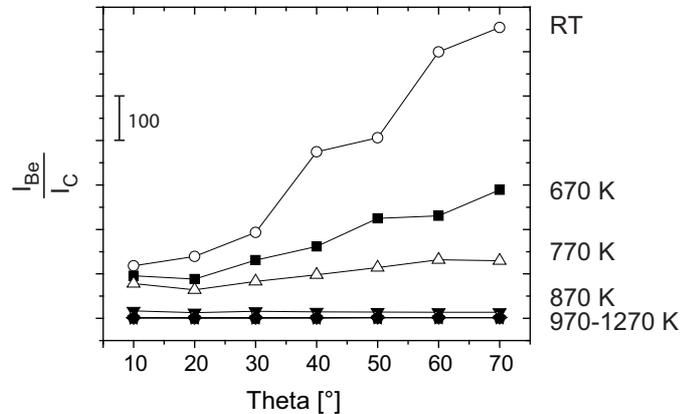


**Abbildung 5.15:** Einfluss der Substratmorphologie auf winklabhängige Spektren. Ein ebenes Substrat führt bei schrägem Analysewinkel zu einem größeren Beitrag der adsorbierten Schicht. Bestimmen große Strukturen die Substratoberfläche, kann es bei schrägem Analysewinkel zu geringeren Beiträgen der adsorbierten Schicht kommen.

### Be/C(HOPG)

Auf HOPG-Substrat wird eine 4,6 nm dicke Berylliumschicht präpariert und ebenfalls mit ARXPS untersucht. Die große Schichtdicke des Adsorbats führt dabei zu einer niedrigen Zählrate des Kohlenstoffsignals. Sogar bei der für ARXPS-Messungen erhöhten *pass energy* ist die Messdauer deutlich erhöht. Abbildung 5.16 zeigt die winklabhängigen Intensitätsverhältnisse für steigende Temperaturen. Die Schwankungen im Verlauf bis 770 K sind auf die niedrige Zählrate des C 1s-Signals zurückzuführen. Das Intensitätsverhältnis von Beryllium zu Kohlenstoff steigt mit zunehmendem Analysewinkel. Schon bei Raumtemperatur, noch ohne Temperaturbehandlung, zeigen sich deutliche Unterschiede in den Substraten PG und HOPG. Diese Tatsache legt den Schluss nahe, dass es sich beim Verlauf der Intensitätsverhältnisse um einen Effekt der Substratmorphologie handelt. Mit QUASES-ARXPS lassen sich die Verläufe für alle Temperaturen modellieren. Bis 770 K liefert das Modell eines Schichtsystems die Beschreibung für die Verläufe, ab 870 K können keine geschlossenen Lagen mehr angenommen werden.

Dann müssen Inselstrukturen verwendet werden, um den Verlauf der gemessenen Daten zu modellieren.

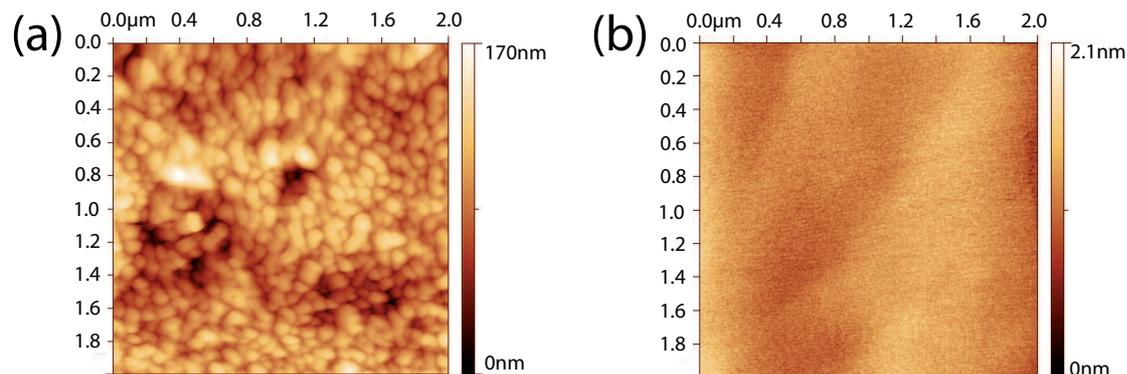


**Abbildung 5.16:** Intensitätsverhältnis  $I_{\text{Be}}/I_{\text{C}}$  gegen den Analysewinkel  $\theta$ . Der Intensitätsverlauf bei Raumtemperatur entspricht dem Verlauf eines Schichtsystems. Die Temperaturbehandlung führt zu flacheren Verläufen bei höheren Temperaturen. Ab 870 K führt eine Veränderung der Morphologie zu einer weiteren deutlichen Verlaufsänderung. Bei dieser Temperatur setzt die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  ein.

Abbildung 5.17 zeigt AFM-Bilder (*atomic force microscope*) der verwendeten Substrate PG (a) und HOPG (b). Der Zustand der Substrate entspricht dabei dem Zustand vor der Deponierung von Beryllium, das heißt HOPG wird vor der AFM-Messung gespalten, PG wird zerstäubt, bis mit XPS außer Kohlenstoff keine anderen Elemente nachgewiesen werden können. Die Analyse zeigt deutliche Unterschiede in der Oberflächenmorphologie. Das HOPG-Substrat ist glatt, die Höhenskala beträgt 2,1 nm. Der pyrolytische Graphit hingegen weist eine grobe Hügelstruktur in lateraler Richtung und eine Höhenvariation von bis zu 170 nm auf.

Die der ARXPS-Methode zugrunde liegende Annahme geht von einer planen Fläche aus. Diese Fläche wird gekippt, wodurch oberflächennähere Atome einen größeren Beitrag zum Signal liefern als Atome aus tieferen Regionen. Die Hügelstruktur in Abbildung 5.17(a) ist jedoch von vornherein eine Mischung aus planen und gekippten Flächen. Wenn die gemittelte Steigung über sämtliche Hügel größer ist als  $70^\circ$  (maximaler Analysewinkel), führt das zu einem Intensitätsverlauf, wie er in Abbildung 5.14 dargestellt ist. Das lässt sich wie folgt verstehen: Der Intensitätsverlauf zeigt von  $10^\circ$  bis  $70^\circ$  kein Minimum, sondern einen stetig monotonen Abfall. Wenn die mittlere Steigung aller Hügel kleiner ist als  $70^\circ$ , muss sich das Intensitätsverhältnis bei dieser mittleren Steigung umkehren. Ab diesem Punkt wächst dann wieder der Beitrag der oberflächennahen Atome. Nimmt man eine mittlere Steigung an, die größer ist als  $70^\circ$ , beginnt die Messung im Endeffekt mit einer (im Mittel) bereits gekippten Fläche. Dann hat die Erhöhung des Analysewinkels während der ARXPS-Messung einen umgekehrten

Effekt. Eine Auswertung der mittleren Steigung aus den AFM-Messungen mit der Software Gwyddion [120] ergibt jedoch einen Wert, der nicht ausreicht, um die Beobachtungen zu erklären. Weiterhin zeigen die Intensitätsverhältnisse aus Abbildung 5.14 keinen Verlauf, der ein Minimum bei noch höheren Analysewinkeln erwarten lässt. Aus den genannten Gründen ist die Beobachtung daher nicht auf die mittlere Steigung der Hügelstruktur zurückzuführen.

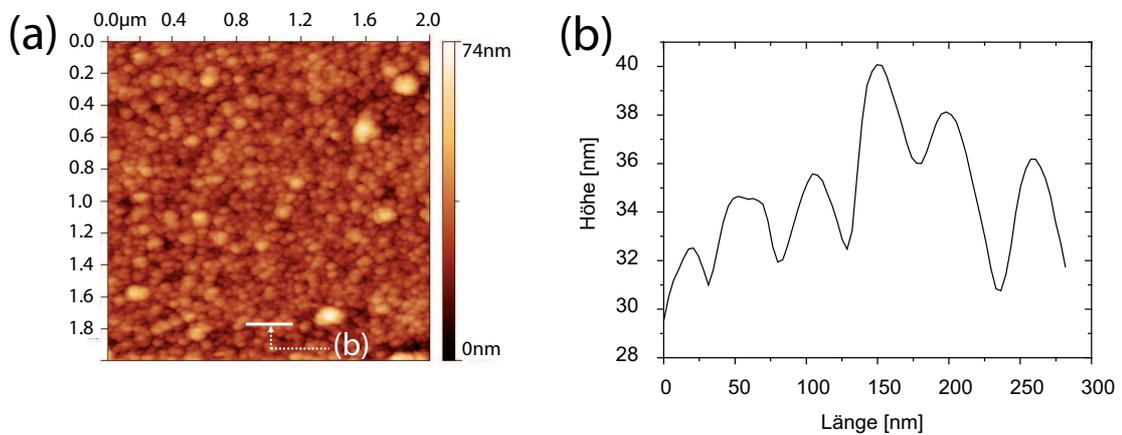


**Abbildung 5.17:** AFM-Aufnahmen der verwendeten Substrate PG (a) und HOPG (b). Die Größe des Bildausschnitts beträgt  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , die Höhenskala ist farblich kodiert. Die Aufnahmen zeigen den Zustand der Substrate vor der Be-Deponierung: PG nach Zerstäuben, HOPG nach Spalten an Luft (vgl. Text).

Je nach Verteilung des Berylliums auf der Oberfläche des Substrats führt die vorliegende Morphologie jedoch trotzdem zu einem Abfall der Intensitätsverhältnisse mit dem Analysewinkel. Auf der planen Oberfläche des HOPG kann ein Adsorbat nicht so angeordnet werden, dass sich das Verhältnis  $I_{\text{Adsorbat}}/I_{\text{Substrat}}$  mit zunehmendem Analysewinkel umkehrt. Auf dem PG-Substrat führt jedoch beispielsweise eine verstärkte Ansammlung von Beryllium in den Tälern der Hügelstruktur zu einem Verlauf der Verhältnisse, wie er gemessen wurde. Da das Beryllium homogen auf das Substrat aufgedampft wird, muss die Oberflächendiffusion von Be auf C hierzu ausreichend hoch sein. Für das System stehen keine Literaturdaten zur Verfügung, die diesen Sachverhalt bestätigen oder widerlegen können. Die Messung des Wachstumsmodus in Abschnitt 5.1.1 (PG-Substrat) zeigt jedoch schon bei der geringsten Bedeckung von Be auf C einen deutlich höheren metallischen (als carbidischen) Anteil im Be 1s-Signal. Da schon bei Raumtemperatur Carbid am Interface gebildet wird, ist anzunehmen, dass ohne Oberflächendiffusion das gesamte Beryllium carbidisiert wäre. Der Anteil des  $\text{Be}_2\text{C}$  ist jedoch durchgehend geringer als 100 %. Wenn sich im Submonolagenbereich Strukturen bilden, die metallischen Charakter aufweisen, lässt das auf Einflüsse der Oberflächendiffusion schließen. Das Beryllium diffundiert auf der C-Oberfläche und kommt in den Tälern der Hügelstrukturen zu liegen.

Abbildung 5.18(a) zeigt eine AFM-Aufnahme eines Be/C(HOPG)-Schichtsystems mit

einer Schichtdicke von  $d_F = 2,75$  nm nach einer Temperaturbehandlung von 825 K für etwa 50 h im UHV (nach vollständiger Carbidsierung). Die Aufnahme zeigt Hügelstrukturen in der Größenordnung einiger Nanometer. Abbildung 5.18(b) verdeutlicht dies in Form eines extrahierten Höhenprofils. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass die Probe nach dem Ausschleusen aus dem Vakuum Verunreinigungen durch den Lufttransport ausgesetzt ist. Die AFM-Aufnahme kann daher nicht als Beweis zur Inselbildung herangezogen werden. Dennoch ist ein deutlicher Unterschied zum sauberen HOPG-Substrat (Abbildung 5.17(b)) festzustellen, da die Rauigkeit der Oberfläche deutlich erhöht wurde. Die Messung steht also nicht im Widerspruch zur bisherigen Annahme der Inselbildung, ein endgültiger Nachweis ist jedoch aus den genannten Gründen nicht möglich.



**Abbildung 5.18:** (a) AFM-Aufnahme eines Be/C(HOPG)-Schichtsystems mit einer Schichtdicke von  $d_F = 2,75$  nm nach vollständiger Carbidsierung (etwa 50 h auf 825 K). (b) Aus der AFM-Aufnahme extrahiertes Höhenprofil.

Als Triebkraft für die Inselbildung kann die freie Oberflächenenergie der beteiligten Komponenten diskutiert werden. Die Änderung der freien Grenzflächenenergie  $\Delta F$  ist

$$\Delta F = \gamma_A - \gamma_S + \gamma_{AS}, \quad (5.2)$$

wobei  $\gamma_i$  jeweils die freie Oberflächenenergie von Adsorbat (A) und Substrat (S) zur Gasphase und  $\gamma_{AS}$  die freie Grenzflächenenergie zwischen Adsorbat und Substrat beschreibt [121, 122]. Näherungsweise wird hierbei angenommen, dass der Prozess (Agglomeration bei  $\Delta F > 0$  oder Spreitung bei  $\Delta F < 0$ ) ohne Änderung der beteiligten Flächen abläuft. Für Beryllium stehen keine Literaturdaten zur freien Oberflächenenergie zur Verfügung, und im Allgemeinen sind auch die Grenzflächenenergien in den meisten Fällen unbekannt [122]. Aus diesem Grund werden vergleichbare Systeme herangezogen, für die entsprechende Werte verfügbar sind. In dieser Diskussion werden Mg/C und Al/C betrachtet. Die freien Oberflächenenergien dieser Elemente sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Sowohl Magnesium, als auch Aluminium weisen eine größere freie

Oberflächenenergie auf als Kohlenstoff. Das hat zur Folge, dass nach Gleichung 5.2 auch bei unbekannter Grenzflächenenergie  $\Delta\gamma_{AS}$  zwischen Adsorbat und Substrat der Wert  $\Delta F > 0$  wird. Demzufolge spricht eine Betrachtung der Oberflächenenergien für agglomerierte Adsorbate in den Systemen Mg/C und Al/C. Übertragen auf das System Be/C ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu Mg und Al auch hier eine Bildung von Inselstrukturen auf der Kohlenstoffoberfläche naheliegend.

**Tabelle 5.2:** Übersicht über freie Oberflächenenergien.

Element $i$	Freie Oberflächenenergie $\gamma_i$ [ $\mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$ ]	Literaturstelle
Mg	65	[123]
Al	34	[123]
C (Basalebene)	23	[124]

## Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Be/C

Die Auswertungen der Experimente zeigen für die Deponierung von Beryllium auf C(PG) ein Volmer-Weber- (oder Insel-)Wachstum. Wegen der verringerten Koordinationszahl aufgrund des erhöhten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ist bei den Inselstrukturen ein *surface core level shift* zu beobachten. Bei Schichtdicken  $d_F > 0,7$  nm wachsen die anfänglichen Inseln zusammen und es kann von einer geschlossenen Schicht ausgegangen werden. Sowohl für Be/C(PG) als auch für Be/C(HOPG) wird bei Raumtemperatur eine  $\text{Be}_2\text{C}$ -Bildung an der Be/C-Grenzfläche beobachtet. Für Schichtdicken unterhalb von 0,7 nm tritt die weitere Carbidsierung bereits bei 570 K ein, bei größeren Schichtdicken wird erst ab 720 K weitere Carbidsbildung beobachtet. Dies ist auf die Oberflächendiffusion zurückzuführen, die bereits bei geringeren Temperaturen einsetzt als die Volumendiffusion: Aufgrund der Inselstrukturen auf der Oberfläche kann zusätzliches  $\text{Be}_2\text{C}$  durch Be-Diffusion auf der C-Oberfläche bereits bei 570 K gebildet werden.

Auch bei geschlossenen Schichten führt der bei der Temperaturbehandlung ablaufende Carbidsierungsprozess zu Inselbildung. Teilchengrößeneffekte führen hierbei zu Bindungsenergieverschiebungen des Carbidsignals. Aufgrund der hochgeordneten Struktur des HOPG und der infolgedessen geringeren Anzahl an ungepaarten Bindungselektronen, setzt die Carbidsbildung erst bei höheren Temperaturen ein. Außerdem spielen hier Defekte und Diffusion entlang Korngrenzen eine untergeordnete Rolle. Weiterhin tragen beim HOPG keine Korngrenzen zu den Diffusionsprozessen bei. Die Bildung von zusätzlichem  $\text{Be}_2\text{C}$  beginnt hier bei 870 K. Ab 1220 K wird auf den Kohlenstoffsubstraten ein erster Verlust von Berylliumcarbid nachgewiesen, bei höheren Temperaturen verschwinden die Berylliumverbindungen vollständig. Die Frage des Verlustkanals von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei hohen Temperaturen kann durch die Analysen der ternären Systeme (s. unten) beantwortet werden.

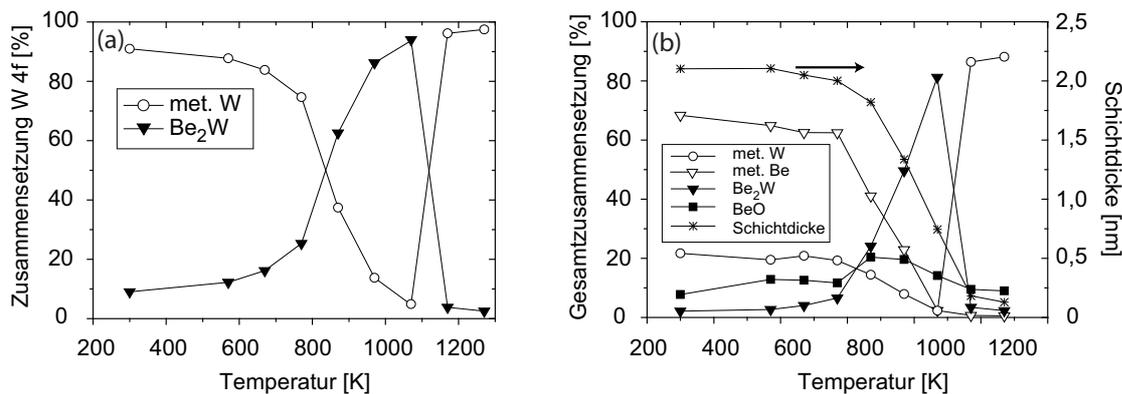
Für die Berylliumdiffusion von der Oberfläche ins Volumen im System Be/C(PG) wird eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 1,8 \pm 0,1$  eV ermittelt, für das System Be/C(HOPG) beträgt  $E_A = 2,1 \pm 0,7$  eV. Aus diesen Werten kann die einsetzende Temperatur der Carbidbildung für beide Substrate rekonstruiert werden.

Die Analysen der Kinetikuntersuchungen zeigen eine rasche Abnahme des Berylliumanteils zu Beginn der Heizexperimente, die sich mit zunehmender Heizdauer verlangsamt. Dies kann auf Inselbildung, auf die Ausbildung einer Carbidschicht, die als Diffusionsbarriere fungiert, oder auf eine Kombination aus beiden zurückzuführen sein. Auf dem HOPG-Substrat wächst das Berylliumcarbid bis zu einer kritischen Dicke epitaktisch mit einer Gitterkonstanten von  $a = 0,246$  nm auf, anschließend kommt es zur Relaxation der Gitterstruktur. Das Be<sub>2</sub>C nimmt dann die eigene Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 0,306$  nm an. Infolgedessen erhöht sich die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse. Es ist anzumerken, dass die Datenlage keinen endgültigen Nachweis für diese Überlegungen liefert, sie können die Beobachtungen jedoch plausibel erklären.

Die Analyse von winkelabhängigen Messungen zeigt mit beginnender Carbidsierung ebenfalls eine Inselbildung. Außerdem weisen die Analysen darauf hin, dass sich für das PG-Substrat Beryllium vermehrt in den Tälern der Hügelstrukturen ansammelt. Für die Kohlenstoffsubstrate wird weiterhin ein *interface core level shift* beobachtet. Eine Änderung der Koordinationszahl an der Grenzfläche bewirkt hier eine Verschiebung des elementaren Kohlenstoffsignals zu höheren Bindungsenergien mit zunehmendem Analysewinkel. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn das Substrat nur geringfügig zum Gesamtsignal beiträgt, der Einfluss einer Winkeländerung also besonders groß ist.

## 5.2 Be/W

Das System Be/W ist bereits ausführlich in [11] behandelt worden. Aus der Arbeit geht hervor, dass temperaturbehandelte Berylliumschichten von einigen Nanometern Dicke auf Wolfram ausschließlich die Legierung Be<sub>2</sub>W bilden. Es wird weiterhin festgestellt, dass es sich durchgehend um Schichtwachstum handelt. Die dort durchgeführten Messreihen beschränken sich auf den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 970 K. Die Wechselwirkung zwischen Beryllium und Wolfram ist jedoch wesentlich für das System Be-C-W, das bis zu 1270 K untersucht werden soll. Daher ist es wichtig, die Reaktionen im System Be/W bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Abbildung 5.19 zeigt die Zusammensetzung des W 4f-Signals und die Gesamtzusammensetzung der Probe. In der Gesamtzusammensetzung in Abbildung 5.19(b) ist zusätzlich die Schichtdickenveränderung während der Temperaturbehandlung aufgetragen. Die Werte werden nach Gleichung 3.4 ermittelt. Die anfängliche Schichtdicke beträgt  $d_F = 2,1$  nm.



**Abbildung 5.19:** Be/W Schichtsystem mit einer Be-Filmdicke von  $d_F = 2,1$  nm. (a) Zusammensetzung des W 4f-Signals und (b) Gesamtzusammensetzung der Probe mit Variation der Schichtdicke während der Temperaturbehandlung.

Das System zeigt eine Be<sub>2</sub>W-Oberflächenlegierung bei Raumtemperatur, wie es auch schon in den Voruntersuchungen in [11] beobachtet wird. Dort wird ebenfalls beobachtet, dass sich der Anteil der anfänglichen Legierung zunächst ab 570 K erhöht und ab 870 K signifikant zunimmt. Im Gegensatz zum System Be/C zeigt das System Be/W ein abnehmendes Substratsignal mit zunehmendem Legierungsanteil (Abbildung 5.19(b)). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Legierung nicht in Form von Inseln, sondern in einer Schicht wächst. Mit steigender Temperatur nimmt der Legierungsanteil zu, bis bei 1070 K ein Maximum erreicht wird. Beim nächsten Temperaturschritt von 1170 K liegt nahezu nur noch metallisches Wolfram vor. Im selben Temperaturbereich wie auch das Carbid Be<sub>2</sub>C wird ein vollständiger Verlust der Berylliumverbindung beobachtet und wie auch im System Be/C kann mittels Kernreaktionsanalyse (NRA) kein signifikanter Berylliumanteil mehr nachgewiesen werden. In [11] wird ebenfalls eine deutliche Abnahme der Berylliummenge bis 970 K beobachtet, die mit Desorption des Metalls von der Oberfläche erklärt wird. Erste Desorption von Beryllium wird dort bereits bei 670 K beobachtet.

Aus Abbildung 5.19(a) geht hervor, dass trotz dieser Berylliumdesorption bis 1070 K weiteres Be<sub>2</sub>W gebildet wird. Im W 4f-Signal zeigt sich ein zunehmender Legierungsanteil, obwohl durch den Desorptionsverlust und somit einer dünneren Be-Schicht auf der Oberfläche mehr metallisches Wolfram ausgeleuchtet wird. Die Schichtdicke in Abbildung 5.19(b) zeigt eine deutliche Abnahme mit der Temperatur. Dies steht im Einklang mit der Untersuchung von dicken Filmen in [11]. Dort wird beobachtet, dass die Schichtdicke abnimmt, bis sie bei 970 K (maximale Heiztemperatur) etwa 0,7 nm beträgt (es wurde die in [11] angegebene Schichtdicke gemäß den modifizierten Sensitivitätsfaktoren in Tabelle 2.1 umgerechnet). Auch in der vorliegenden Messung wird bis 970 K eine Abnahme auf  $d_F = 0,74$  nm beobachtet.

Bezogen auf die Analyse der ternären Systeme besteht also die Möglichkeit, dass der Legierungsanteil bis 1070 K eine Rolle spielt, falls ausreichend Beryllium für die Re-

aktion zur Verfügung steht.

Analog zu Abschnitt 5.1.4 kann abschließend die Bilanz der Oberflächenenergien betrachtet werden, um zusätzliche Informationen bezüglich Lagen- oder Inselwachstum zu gewinnen. In [123] wird die Oberflächenenergie von W zu etwa  $250 \mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$  angegeben, womit Wolfram die höchste Oberflächenenergie von insgesamt 22 dort aufgelisteten Elementen aufweist. Dieser Wert ist weiterhin deutlich höher als die Oberflächenenergie von Mg ( $65 \mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$ ) und Al ( $34 \mu\text{J}/\text{cm}^{-2}$ ). Somit wird der Term  $\gamma_A - \gamma_S$  aus Gleichung 5.2 negativ, womit (im Gegensatz zu den Systemen Mg/C und Al/C) eine Spreitung möglich ist. Entscheidend für  $\Delta F$  ist jedoch der Wert der Grenzflächenenergie  $\gamma_{AS}$ , der nicht bekannt ist. Aus der Betrachtung der Oberflächenenergien der Reinelemente kann somit nur festgehalten werden, dass Lagenwachstum grundsätzlich möglich ist.

### Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Be/W

Die Experimente des Systems Be/W zeigen schon bei Raumtemperatur eine Bildung der Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$ . Ab 570 K tritt eine weitere Legierungsbildung auf, ab 870 K steigt der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Anteil signifikant. Ab 670 K wird eine Desorption von metallischem Beryllium von der Oberfläche beobachtet, mit zunehmender Temperatur verringert sich die Berylliummenge weiter. Der relative Anteil der Legierung nimmt mit steigender Temperatur (bis 1070 K) weiter zu. Im Gegensatz zum System Be/C führt Energiezufuhr nicht zu Inselbildung, sondern es liegt weiterhin Lagenwachstum vor. Ab 1170 K ist nahezu nur noch metallisches Wolfram vorhanden. Für den Verlustkanal von  $\text{Be}_2\text{W}$  geben Analysen der ternären Systeme (s. unten) weitere Hinweise.

### 5.3 Be-C-W

Für das ternäre System, das mit XPS analysiert wird, findet durchgehend Wolfram als Substrat Verwendung. Für das Schichtsystem wird sowohl Be/C/W, als auch C/Be/W, jeweils mit unterschiedlichen Schichtdicken, untersucht. Die Reihenfolge der aufgedampften Schichten kann unter Umständen von großer Bedeutung sein, da sich Diffusionsbarrieren ausbilden können, die weitere Prozesse entscheidend beeinflussen. In den folgenden Abschnitten werden Messergebnisse dargestellt, bei denen die Proben in der beschriebenen Präparationskammer vorbereitet und jeweils mit XPS und ISS untersucht werden. Analog zu den Be/C-Experimenten werden auch hier verschiedene Proben präpariert, um den vollständigen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1270 K abzudecken. In Abschnitt 5.3.5 sind die Ergebnisse von Messungen am Synchrotron zusammengefasst, bei denen die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen mit verschiedenen Energien vermessen werden, um tiefenaufgelöste Informationen zu erhalten. Abschließend wird in Abschnitt 5.3.6 das System C/W/Be mit Schichten mehrerer 100 nm Dicke mit RBS untersucht.

Im Folgenden wird zunächst das System Be/C/W behandelt. Hierbei dient Wolfram als Substratmaterial, auf das zunächst Kohlenstoff und zum Schluss Beryllium aufgedampft wird. Bei den Untersuchungen werden zwei wesentliche Fälle unterschieden. Zunächst werden Experimente mit einem Überschuss an Kohlenstoff durchgeführt, bei denen im Vergleich zu Beryllium deutlich mehr C zur Verfügung steht. Der zweite Fall behandelt Experimente, bei denen mehr Beryllium für die Reaktionen vorhanden ist. Für diese, wie auch für die mit inverser Schichtreihenfolge durchgeführten Experimente, ist darauf zu achten, dass die Summe der Dicken der beiden deponierten Schichten einen kritischen Wert nicht überschreitet. Um XPS-Analysen in sämtlichen Bindungsenergieregionen durchführen zu können, muss das Substratsignal W 4f während jedem Schritt der Temperaturbehandlung nachweisbar sein, also durchgehend innerhalb der Informationstiefe liegen. Da für Be/C/W Beryllium an der Oberfläche liegt, ist zu erwarten, dass diese Messreihen im Vergleich zum inversen System anfälliger sind gegenüber Sauerstoffverunreinigungen.

### 5.3.1 Be/C/W mit C-Überschuss

Für das hier vorgestellte Experiment mit Kohlenstoffüberschuss sind die Schichtdicken 1,2 nm C und 0,9 nm Be (vgl. Abschnitt 3.2). Abbildung 5.20 zeigt die XP-Spektren der einzelnen Bindungsenergieregionen bei Raumtemperatur und nach den jeweiligen Heizschritten.

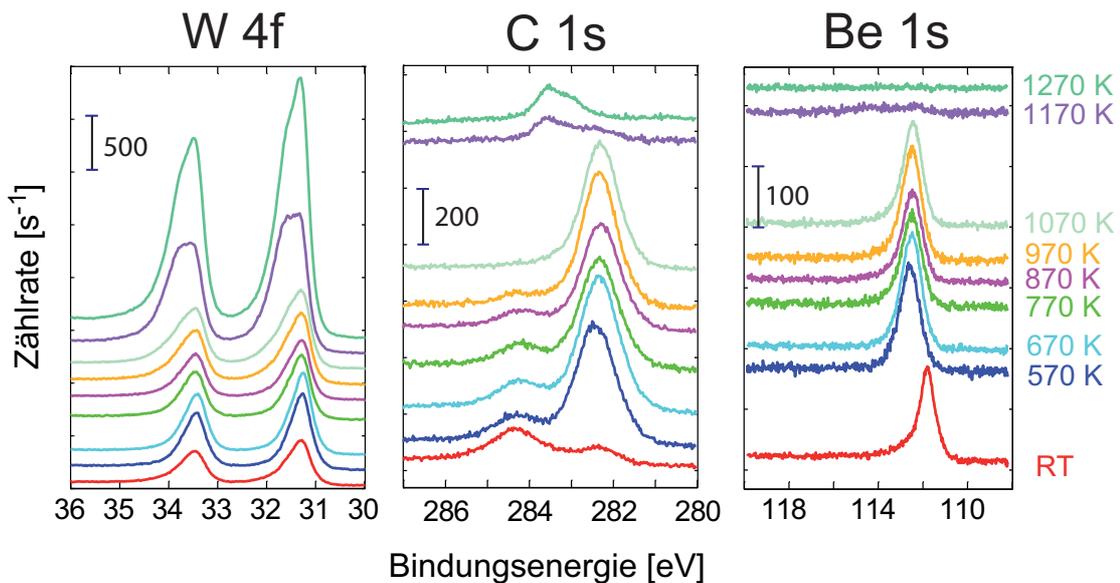
Das W 4f-Signal zeigt bei Raumtemperatur einen dominanten metallischen Anteil, der über einen großen Temperaturbereich weitgehend unverändert bleibt. Ab etwa 970 K verbreitert sich das Signal zu höheren Bindungsenergien. Dies ist auf die Entstehung eines Peaks zurückzuführen, der Wolframsubcarbid ( $W_2C$ ) zugeordnet werden kann. Bei 1170 K ist dieser Beitrag maximal, bei 1270 K ist der metallische Anteil wieder ausgeprägter. Die Absolutintensität des Gesamtsignals steigt insbesondere bei den letzten beiden Temperaturschritten signifikant an, so dass davon ausgegangen werden kann, dass mehr Substrat ausgeleuchtet wird. Zu keinem Zeitpunkt wird das Entstehen einer Legierung ( $Be_2W$  bei 31,0 eV) beobachtet.

Das C 1s-Signal zeigt bei Raumtemperatur einen dominanten Beitrag von elementarem Kohlenstoff und bereits einen Anteil von Berylliumcarbid bei etwa 282,5 eV. Beim nächsten Temperaturschritt (570 K) steigt der Carbidanteil weiter, während der Beitrag des elementaren Kohlenstoffs sinkt. Es schließt sich ein Temperaturbereich an, in dem kaum Veränderungen zu beobachten sind, erst ab 1070 K wird der Peak des elementaren Kohlenstoffs deutlich kleiner. Bei noch höheren Temperaturen ändert sich das Spektrum vollständig: Bei 1170 K wird die Zählrate des  $Be_2C$ -Peaks deutlich kleiner und es tritt ein zusätzlicher Peak bei etwa 283,5 eV auf, der dem Wolframsubcarbid zugeordnet werden kann. Bei 1270 K ist weiterhin ein Beitrag von WC bei etwa 283 eV zu beobachten.

Das Be 1s-Signal zeigt bei Raumtemperatur einen Peak von metallischem Beryllium, der zu höheren Bindungsenergien verbreitert ist. Diese Verbreiterung kann einem Beitrag von  $Be_2C$  zugeschrieben werden. Ab 570 K bis 1070 K ist das Carbid dominant,

ab 1170 K sind nur noch minimale Anteile von  $\text{Be}_2\text{C}$  nachzuweisen. Bei der höchsten Temperatur (1270 K) werden in der Be 1s-Region keine Signale mehr beobachtet. Auch das Be 1s-Signal zeigt zu keinem Zeitpunkt Legierungsanteile ( $\text{Be}_2\text{W}$  bei 111,1 eV).

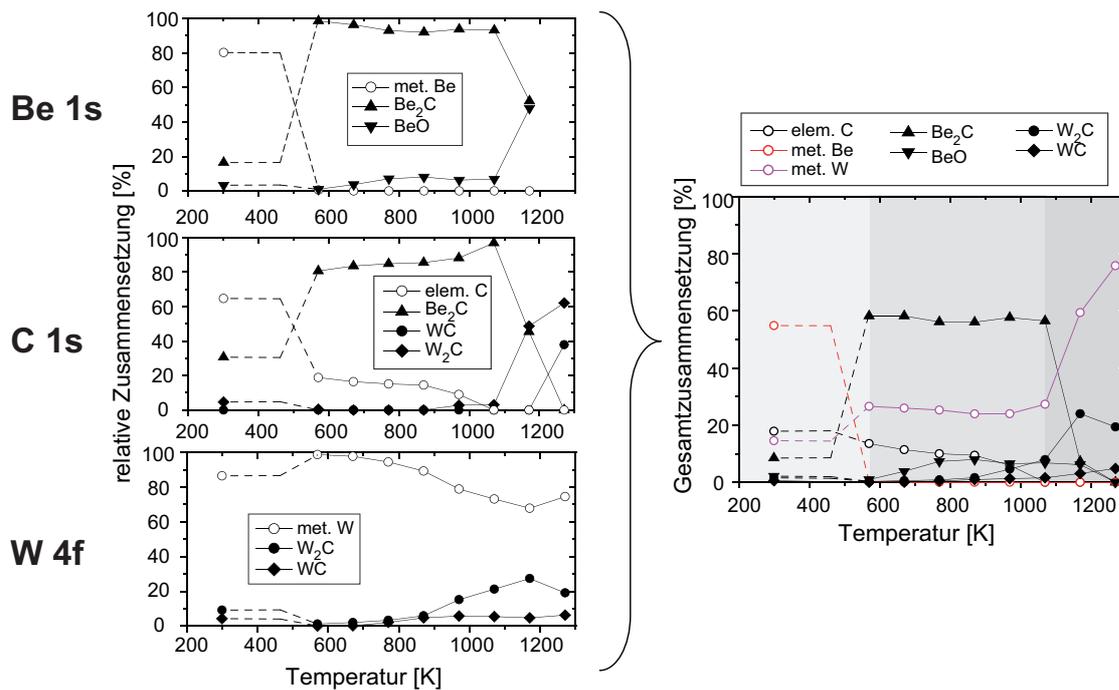
Zunächst werden die Messdaten gefittet und ausgewertet. Somit lässt sich wie auch für die binären Systeme die Zusammensetzung jeder Bindungsenergieregion separat ermitteln. Gerade beim W 4f-Signal ist die Darstellung der Bindungsenergieregion relevant, da vor allem zu Beginn des Experiments die Wolframverbindungen für die Gesamtzusammensetzung eine untergeordnete Rolle spielen: Der Beitrag von Wolfram und dessen Verbindungen zur Gesamtzusammensetzung liegt im Bereich niedriger Temperaturen unterhalb von 2 %. Die Photoelektronen kommen aus großer Tiefe und haben somit eine geringe Intensität. Daher ist die Darstellung der Bindungsenergieregionen notwendig, um deren Informationsgehalt diskutieren zu können. Im Folgenden sind neben der Gesamtzusammensetzung der Probe daher auch die einzelnen Bindungsenergieregionen dargestellt. Somit lässt sich für jeden Temperaturbereich verfolgen, welche chemischen Komponenten gebildet werden. Die Gesamtzusammensetzung der Probe gibt Aufschluss darüber, welche Komponenten innerhalb der XPS-Informationstiefe dominieren.



**Abbildung 5.20:** XP-Spektren der einzelnen Bindungsenergieregionen des Systems Be/C/W mit 0,9 nm Be und 1,2 nm C bei Raumtemperatur und nach den jeweiligen Heizschritten.

**Be 1s** Abbildung 5.21 zeigt die relativen Zusammensetzungen der drei Bindungsenergieregionen mit den entsprechenden Komponenten und die Gesamtzusammensetzung der Probe als Funktion der Temperatur. In Abschnitt 4.1 wurde bereits erläutert, dass es aus messtechnischen Gründen nicht möglich ist, mit einem einzigen Experi-

ment den kompletten Temperaturbereich abzudecken. Hierzu sind zwei Messreihen mit verschiedenen Proben notwendig. Die gestrichelten Linien im Diagramm stellen den qualitativen Verlauf im Bereich niedriger Temperaturen dar, wie er in entsprechenden Experimenten ermittelt wurde. Die Region Be 1s zeigt bereits bei Raumtemperatur eine Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$ . Dies ist das Carbid an der Grenzschicht der beiden Materialien, das auch im System Be/C beobachtet wird. Ein entsprechendes Experiment wurde durchgeführt, um den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 970 K abzudecken. Bis 470 K finden noch keine Reaktionen statt. Es folgt eine vollständige Umwandlung des metallischen Berylliums zu  $\text{Be}_2\text{C}$  bei 570 K. Es liegt dann kein metallisches Beryllium mehr vor. Der Überschuss an Kohlenstoff sorgt dafür, dass eine vollständige Carbidisierung einsetzt. In der Be 1s-Region ist das Carbid die dominierende Komponente über einen weiten Temperaturbereich von 570 bis 1070 K. Der Anteil von Berylliumoxid ist bis 1070 K durchgehend unterhalb von 8 %. Ab 1170 K nimmt der relative Anteil des Oxids zu, bei noch höheren Temperaturen liegt keine Berylliumverbindung mehr vor. Der große Anteil des Oxids bei 1170 K ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Carbidverlust früher einsetzt als der Verlust von  $\text{BeO}$ . Die Gesamtzusammensetzung zeigt, dass bei 1170 K keine Berylliumverbindung mehr einen großen Beitrag liefert.



**Abbildung 5.21:** Zusammensetzung der einzelnen Bindungsenergieregionen und Gesamtzusammensetzung der Probe Be/C/W mit 0,9 nm Be und 1,2 nm C.

**C 1s** Die Bindungsenergieregion zeigt entsprechend der Be 1s-Region die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei 570 K und den Carbidgehalt bei 1170 K. Der Kohlenstoffüberschuss sorgt hier jedoch dafür, dass nicht die gesamte Menge umgesetzt wird, sondern dass ein Teil des elementaren Kohlenstoffs nicht reagiert. Über einen weiten Temperaturbereich von 570 bis 870 K liegt elementarer Kohlenstoff vor, der an keiner Reaktion beteiligt ist. Ab 970 K ist eine Verringerung des elementaren Anteils zu beobachten. Gleichzeitig zeigt das C 1s und auch das W 4f-Signal einen signifikanten Anstieg von  $\text{W}_2\text{C}$ . Der Anstieg der Wolframcarbide kann bei dieser Temperatur besser anhand des W 4f-Signals nachgewiesen werden, da die Carbide hier einen größeren relativen Anteil am Gesamtsignal haben. Nach der Dissoziation des  $\text{Be}_2\text{C}$  allerdings setzt sich das C 1s-Signal nur noch aus Wolframverbindungen zusammen. Erst ab 1270 K kommt es zur Bildung von WC.

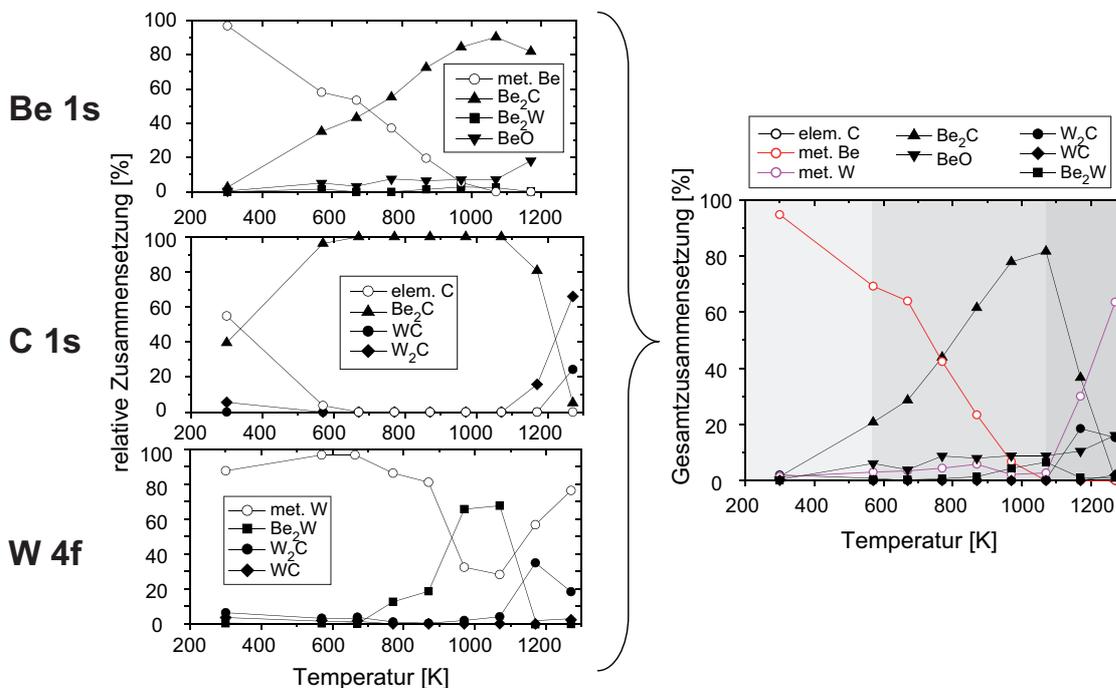
**W 4f** Die W 4f-Region zeigt bereits bei Raumtemperatur vorliegende Wolframcarbide  $\text{W}_2\text{C}$  und WC, wie sie ebenfalls im binären System C/W zu beobachten sind. Das binäre System zeigt eine Zunahme des Interfacecarbids ab 870 K. Im vorliegenden Fall Be/C/W wird zunächst eine Abnahme des Wolframcarbids bei erhöhter Temperatur beobachtet. Eine Veränderung der Zusammensetzung des W 4f-Signals kann stets auch auf eine Veränderung der darüberliegenden Schichten zurückzuführen sein. Wird die darüberliegende Schicht dünner, trägt mehr metallisches Wolfram aus tieferen Bereichen zum Signal bei. Wird die darüberliegende Schicht dicker, trägt weniger metallisches Wolfram aus großen Tiefen zum Signal bei und die oberflächennahen Atome des Substrats werden mehr gewichtet. Das führt zu einer scheinbaren Ab- oder Zunahme von Interfacecarbiden im W 4f-Signal. Beim Übergang auf 570 K steigt der relative Anteil des metallischen Wolframs von 14 auf 27 %. Der schon zu Beginn sehr kleine Anteil des Carbids fällt bei hohem metallischen Anteil weniger ins Gewicht, so dass bei gleichbleibender Absolutmenge der Relativanteil innerhalb der Informationstiefe abnimmt. Ab 970 K ist ein deutlicher Anstieg des  $\text{W}_2\text{C}$ -Anteils zu beobachten. Im C 1s-Signal liegt ab 1070 K kein elementarer Kohlenstoff mehr vor, trotzdem zeigt das W 4f-Signal einen Anstieg von  $\text{W}_2\text{C}$  bei 1170 K. Der hierfür zur Verfügung stehende Kohlenstoff stammt aus der Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei 1170 K. Im binären System C/W wird eine Diffusion von Kohlenstoff, auch über die Informationstiefe hinaus, ins Substrat beobachtet. Bis 1070 K wird dort nur  $\text{W}_2\text{C}$  beobachtet, bei höheren Temperaturen wird außerdem WC nachgewiesen. Für das metallische Beryllium kommt Sublimation oder Diffusion ins Metall in Frage. Aus binären Messdaten ist bekannt, dass sich die Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$  nur am Interface zwischen Schicht und Substrat ausbildet [125], es wird keine Diffusion in große Tiefen beobachtet. Weiterhin ist mit NRA-Messungen kein Beryllium im Substrat nachzuweisen.

In Be/W-Experimenten wird außerdem bereits bei 670 K eine anfangende Sublimation von metallischem Beryllium beobachtet. Bei 1170 K ist daher von einer vollständigen Sublimation des aus der Dissoziation entstehenden Berylliums auszugehen.

**Gesamtzusammensetzung** Die Experimente Be/C/W mit C-Überschuss können in drei Phasen unterteilt werden. Bis 570 K ist als einzige chemische Reaktion nur die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  zu beobachten. Es folgt bis 1070 K ein Temperaturbereich, in dem der elementare Kohlenstoff zu  $\text{W}_2\text{C}$  umgesetzt wird. Bei höheren Temperaturen dissoziiert das  $\text{Be}_2\text{C}$  in Kohlenstoff und metallisches Beryllium, das bei diesen Temperaturen sublimiert. Der Kohlenstoff bildet mit Wolfram zunächst das Wolframsubcarbide  $\text{W}_2\text{C}$  und ab einer Temperatur von 1270 K WC.

### 5.3.2 Be/C/W mit Be-Überschuss

Die Schichtdicken für das hier dargestellte Experiment mit Be-Überschuss sind 1,6 nm C und 2,7 nm Be. Die Auswertung erfolgt analog zum vorangegangenen Abschnitt. Abbildung 5.22 zeigt die einzelnen Bindungsenergieregionen sowie die Gesamtzusammensetzung innerhalb der Informationstiefe.



**Abbildung 5.22:** Zusammensetzung der einzelnen Bindungsenergieregionen und Gesamtzusammensetzung der Probe für Be/C/W mit 2,7 nm Be und 1,6 nm C.

**Be 1s** Auch hier wird, ähnlich wie im Experiment mit Kohlenstoffüberschuss, bereits bei Raumtemperatur  $\text{Be}_2\text{C}$  gebildet. Der Berylliumüberschuss führt dazu, dass das Interfacecarbide im Be 1s-Signal nur einen kleinen relativen Anteil einnimmt. Ein Vergleich mit dem C 1s-Signal, in dem der relative Anteil wesentlich höher ist, zeigt jedoch

deutlich die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$ . Bis 1070 K zeigt die Be 1s-Region einen scheinbaren Anstieg von  $\text{Be}_2\text{C}$ , begleitet von einer Abnahme des metallischen Berylliums. Auch hier gibt ein Vergleich mit der C 1s-Region mehr Aufschluss. Dort liegt bereits bei 570 K eine vollständige Carbidsierung des elementaren Kohlenstoffs vor. Der Anstieg des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteils im Be 1s-Signal ist demnach nicht auf Carbidsbildung zurückzuführen, da kein weiterer elementarer Kohlenstoff für eine Reaktion zur Verfügung steht. Im Fall von Berylliumsublimation oder -diffusion ist ebenfalls eine Zunahme des Carbidsanteils zu beobachten. Durch Sublimation wird die bedeckende Schicht metallischen Berylliums dünner und dessen relativer Anteil am Signal kleiner. Diffundiert Beryllium in tiefere Bereiche, führt der exponentielle Abfall der Photoelektronenintensität dazu, dass sich das Signal verringert. In beiden Fällen nimmt der relative Carbidsanteil zu. In Abschnitt 2.6.1.3 wurde bereits erwähnt, dass Diffusionsprozesse von Beryllium durch das Carbids in anderen Experimenten beobachtet wurden. Bis 1070 K bleibt der relative Anteil des Berylliumoxids durchgehend unterhalb von 8 %. Bei 1170 K sinkt der  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteil und der Anteil des Oxids nimmt zu. Die Gesamtzusammensetzung zeigt bei 1170 K einen großen  $\text{Be}_2\text{C}$ -Verlust, so dass das Oxid in der Be 1s-Region zunimmt.

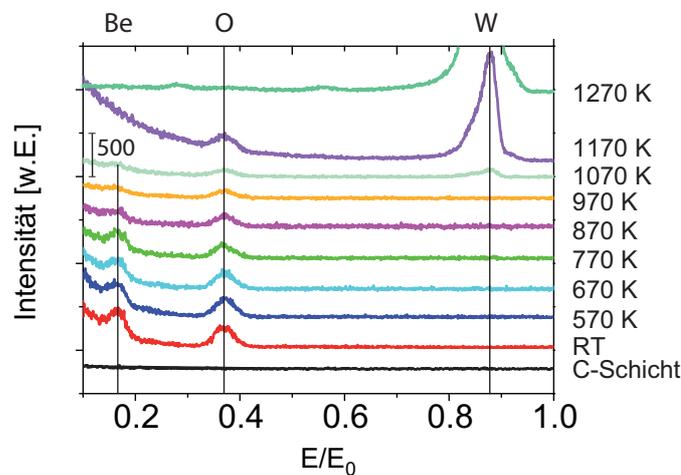
**C 1s** Wie bereits erwähnt zeigt die Region  $\text{Be}_2\text{C}$ -Bildung bei Raumtemperatur und vollständige Carbidsierung bei 570 K. Da ein Berylliumüberschuss vorliegt, ist ab 570 K kein elementarer Kohlenstoff mehr vorhanden. Die Carbidsierung ist bei geringeren Temperaturen abgeschlossen als im System Be/C. Offensichtlich ist das große Wolframreservoir eine treibende Kraft für die Be-Diffusion. Dieser chemische Gradient zwischen Beryllium und Wolfram hat auch Einfluss auf die Carbidsierung der C-Zwischenschicht. Bis 1070 K ändert sich die Zusammensetzung nicht, dann folgt analog zum Be 1s-Signal eine Abnahme des Carbidsanteils bei 1170 K. Gleichzeitig wird das Wolframsubcarbids  $\text{W}_2\text{C}$  und bei 1270 K das Wolframcarbids WC gebildet.

**W 4f** Das Wolframsignal zeigt, ähnlich wie in Abschnitt 5.3.1, eine Carbidsbildung an der C/W-Grenzfläche bei Raumtemperatur. Nach der Reaktion von Be und C zu  $\text{Be}_2\text{C}$  steigt der relative Anteil des metallischen Wolframs. Ab 670 K ist eine Bildung der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Legierung zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass metallisches Beryllium durch die  $\text{Be}_2\text{C}$ -Schicht diffundiert ist. Der Legierungsanteil steigt bei 970 K signifikant und dominiert das Signal. Da sich in diesem Temperaturbereich die darüberliegende Carbidschicht nicht ändert, wird der Anstieg durch eine tatsächliche Zunahme von  $\text{Be}_2\text{W}$  verursacht. Sublimation von metallischem Beryllium kann zwar nicht ausgeschlossen werden, ein wesentlicher Anteil Be diffundiert jedoch zum Substrat. Ähnlich wie im Abschnitt 5.2 im binären System Be/W beobachtet, tritt auch hier ein vollständiger Verlust der Legierung bei 1170 K auf. Ab 1170 K sind nur noch Wolframcarbide vorhanden. Die Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$  stellt Kohlenstoff zur Verfügung, der bei 1170 K zu  $\text{W}_2\text{C}$  und ab 1270 K zu WC reagiert. Im Gegensatz zum System Be/C/W mit Kohlenstoffüberschuss kann im vorliegenden Fall bei geringeren Temperaturen noch kein Wolframsubcarbids gebildet werden. Erst nach der Dissoziation des Berylliumcarbids

steht Kohlenstoff zur Verfügung.

**Gesamtzusammensetzung** Der temperaturabhängige Reaktionsverlauf für Be/C/W mit Berylliumüberschuss lässt sich in drei Teilbereiche untergliedern. Die vollständige Carbidsierung des vorhandenen Kohlenstoffs ist bereits bei 570 K abgeschlossen. Ab 570 K beginnt eine Diffusion von metallischem Beryllium zum Substrat, wo  $\text{Be}_2\text{W}$  gebildet wird. Ab 1170 K wird ein Verlust der Berylliumverbindungen beobachtet und es dominieren die Wolframcarbide  $\text{W}_2\text{C}$  und WC.

Abbildung 5.23 zeigt IS-Spektren nach der Präparation und nach jedem Temperaturschritt. Das einfallende  $\text{He}^+$ -Ion hat eine Energie von 0,5 keV, so dass nur an der ersten Monolage der Probe gestreut wird (vgl. Abschnitt 2.4). Kohlenstoff wäre bei  $E/E_0 \approx 0,3$  zu erwarten, ist allerdings in keinem Spektrum zu sehen. Auch nach der Präparation der reinen C-Schicht wird kein Kohlenstoff nachgewiesen. Dies ist wahrscheinlich auf die hohe Neutralisationswahrscheinlichkeit von Kohlenstoff zurückzuführen, die bei niedrigen Energien wesentlich über denen von Metallen und Sauerstoff liegt. In [126] und [127] wird ebenfalls beobachtet, dass sich Kohlenstoff mit ISS nicht nachweisen lässt. Diese Beobachtung wird ebenfalls mit einer sehr hohen Neutralisationsrate erklärt. Einige Spektren zeigen zu niedrigen Energien einen ansteigenden Untergrund. Dieser ist auf Ionen zurückzuführen, die durch den Beschuss während der Messung erzeugt und ebenfalls nachgewiesen werden. Der Effekt ist abhängig von der jeweiligen Oberflächensammensetzung.



**Abbildung 5.23:** IS-Spektren des Systems Be/C/W mit 2,7 nm Be und 1,6 nm C, jeweils nach den einzelnen Präparations- und Temperaturschritten.

Da nach der C-Deponierung kein Signal des Wolframsubstrats detektiert wird, handelt es sich um eine vollständige Bedeckung. Nach dem Aufdampfen von Beryllium kann sowohl Beryllium als auch Sauerstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Bei

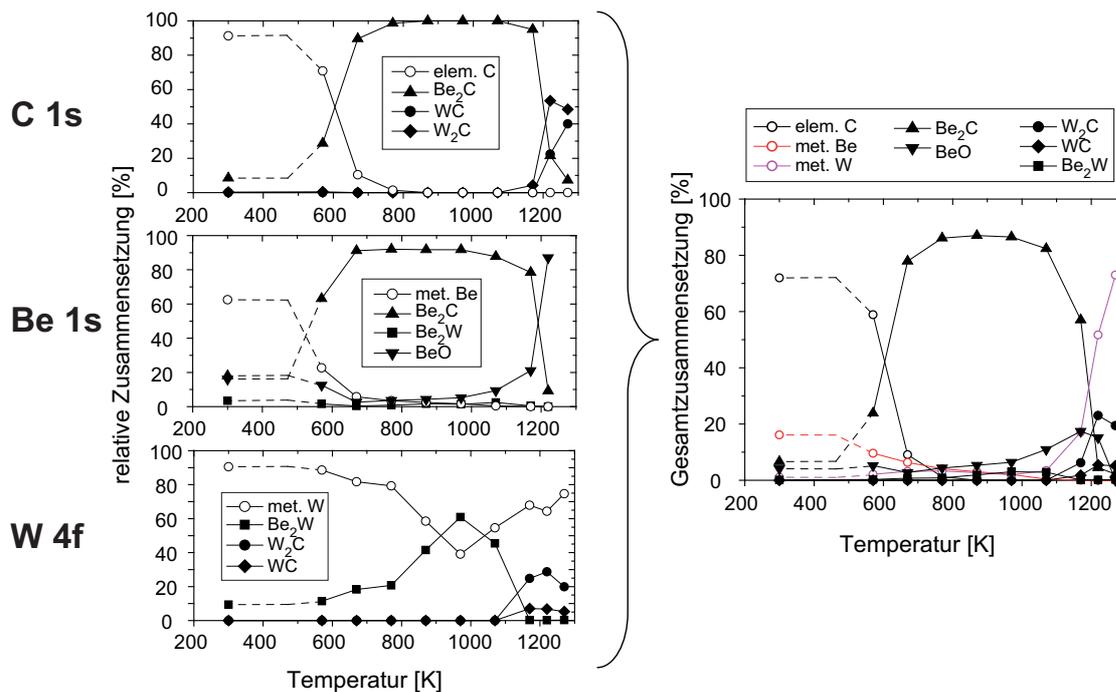
570 K zeigt die XPS-Analyse vollständige Umwandlung zu  $\text{Be}_2\text{C}$ , im IS-Spektrum sind jedoch keine signifikanten Veränderungen zu beobachten. Bis 1070 K findet die Diffusion von Beryllium zum Substrat statt. Auch in der ISS-Analyse wird eine Verringerung des Be-Signals beobachtet. Obwohl bei 1070 K noch keine Dissoziation des Berylliumcarbids stattfindet, wird bei dieser Temperatur Wolfram detektiert. Dies kann, ähnlich wie im System  $\text{Be}/\text{C}$ , mit Inselbildung erklärt werden. Ab 1170 K kann kein Beryllium mehr nachgewiesen werden. Der Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  führt zu einem signifikanten Anstieg des Wolframsignals. Die ISS-Analyse bestätigt also die Schlussfolgerungen aus den XPS-Messungen.

### 5.3.3 C/Be/W mit Be-Überschuss

Im Folgenden wird das (zu den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2) inverse System  $\text{C}/\text{Be}/\text{W}$  untersucht. Hier dient ebenfalls Wolfram als Substratmaterial, es wird jedoch zunächst Beryllium und erst zum Schluss Kohlenstoff deponiert. Da die Proben von einer Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche abgeschlossen werden, sind hier weniger Einflüsse von Sauerstoff zu erwarten, da Kohlenstoff gegenüber Sauerstoff eine nur geringe Reaktivität aufweist. Analog zu den vorangegangenen Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 werden auch hier zwei Fälle unterschieden, Kohlenstoff- und Berylliumüberschuss. Bei dicken Kohlenstoffschichten auf der Oberfläche verlängert sich die Messzeit um ein Vielfaches, da eine relativ kleine Berylliummenge als Zwischenschicht analysiert werden muss. Für jeden einzelnen Temperaturschritt sind hier etwa 70 Stunden Messzeit notwendig. Zunächst werden Experimente mit einem Überschuss an Beryllium behandelt. Abbildung 5.24 zeigt die Bindungsenergieregionen und die Gesamtzusammensetzung einer Probe mit 3,1 nm Beryllium und 1,5 nm Kohlenstoff.

**C 1s** Im Kohlenstoffsignal kann, ähnlich den inversen Experimenten, bereits bei Raumtemperatur  $\text{Be}_2\text{C}$  nachgewiesen werden. Die vollständige Carbidgebildung ist bei 770 K abgeschlossen. Ab dieser Temperatur ist kein elementarer Kohlenstoff mehr vorhanden. Im Gegensatz zum inversen System werden bei Raumtemperatur keine Wolframcarbide gebildet. Das deutet auf eine vollständige Bedeckung des Substrats durch die Berylliumschicht hin (dies zeigt sich auch in den ISS-Analysen, s. unten). Die Zusammensetzung des Signals ändert sich nicht im Temperaturbereich von 670 K bis 1070 K. Die Carbidsierung findet im Gegensatz zum System  $\text{Be}/\text{C}/\text{W}$  bei höheren Temperaturen statt und ist erst bei 770 K ganz abgeschlossen. Im binären System  $\text{Be}/\text{C}$  (vgl. Abschnitt 5.1.2) wurde bereits beobachtet, dass das Inselwachstum dazu führt, dass bei unvollständigen Bedeckungen die Carbidsierung bei geringeren Temperaturen einsetzt. Die bei geringeren Temperaturen einsetzende Oberflächendiffusion führt dort zur weiteren Carbidgebildung. Bei kleinen Schichtdicken ist die Carbidsierung bereits bei 570 K abgeschlossen, ab  $d_F = 1,35$  nm erst bei 770 K. Unter der Voraussetzung, dass Kohlenstoff die Berylliumzwischenschicht vollständig bedeckt, ist auch hier zu erwarten, dass die Carbidgebildung bei höheren Temperaturen abläuft. Hinweise hierauf gibt die Analyse

der IS-Spektren (s. unten). Da die Reihenfolge der aufgedampften Materialien einen Einfluss auf deren Wachstumsmodus hat, wird dementsprechend die Carbidisierung beeinflusst. Der chemische Gradient zwischen Beryllium und dem großen Wolframreservoir hat in dieser Konfiguration keinen Einfluss auf die Kohlenstoffschicht. Wie beim System Be/C/W sinkt der Carbidanteil bei 1170 K. Entsprechend wird durch die Carbiddissoziation Kohlenstoff für die Bildung von  $W_2C$  und WC zur Verfügung gestellt.



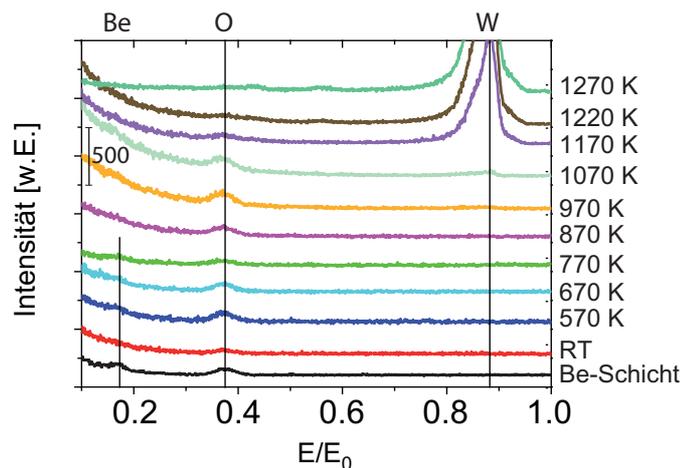
**Abbildung 5.24:** Zusammensetzung der einzelnen Bindungsenergieregionen und Gesamtzusammensetzung der Probe für C/Be/W mit 1,5 nm C und 3,1 nm Be.

**Be 1s** Das Be 1s-Signal zeigt, ähnlich den inversen Experimenten, eine  $Be_2C$ -Bildung bei Raumtemperatur. Weiterhin wird ein Legierungsanteil  $Be_2W$  beobachtet. Der elementare Kohlenstoff ist bereits bei 770 K vollständig umgesetzt und die Carbidisierung somit abgeschlossen. Das Be 1s-Signal zeigt einen Anteil von metallischem Beryllium noch bis 970 K. Dessen relativer Anteil ist gering, da der Großteil des Metalls zu  $Be_2C$  umgesetzt wurde. Der relative Legierungsanteil in hohen Temperaturbereichen spielt im Be 1s-Signal eine untergeordnete Rolle. Hier gibt eine Analyse der W 4f-Region mehr Aufschluss. Ab 1070 K sinkt der relative Carbidanteil. Bei dieser Temperatur wird im C 1s-Signal noch keine Veränderung beobachtet. Die Abnahme des Carbidanteils ist auf eine Zunahme des relativen BeO-Anteils zurückzuführen. Da kein metallisches Beryllium für die BeO-Bildung zur Verfügung steht, ist der Anstieg auf Umordnungsprozesse zurückzuführen. Weitere Anhaltspunkte hierfür geben die Analysen der IS-Spektren (s.

unten). Ab 1170 K beginnt die Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$ . Ein weiterer Temperaturwischenschritt bei 1220 K zeigt, dass bei dieser Temperatur  $\text{BeO}$  im Signal bereits dominiert. Bei 1270 K kann kein metallisches Berylliumsignal mehr nachgewiesen werden.

**W 4f** Die Berylliumzwischen-schicht des Systems führt zur Legierungsbildung bei Raumtemperatur. Ab 670 K steigt der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Anteil geringfügig, wie es auch im binären System  $\text{Be}/\text{W}$  beobachtet wird. Ein deutlicher Anstieg der Legierung ist im Temperaturbereich 870 bis 970 K zu beobachten. Im binären System wird bis 1070 K ein Anstieg des Legierungsanteils beobachtet. Ähnlich wie im System  $\text{Be}/\text{C}/\text{W}$  kann es auch zur Inselbildung kommen, so dass tiefere Bereiche des Substrats ausgeleuchtet werden und somit der relative Anteil des metallischen Wolframs ansteigt. Hier geben IS-Spektren weitere Hinweise (s. unten). Analog zum binären und zum inversen System wird bei 1170 K ein vollständiger Verlust der Legierung beobachtet. Bei dieser Temperatur setzt, wie im C 1s-Signal bereits beschrieben, die Bildung der Wolframcarbide  $\text{W}_2\text{C}$  und  $\text{WC}$  ein.

**Gesamtzusammensetzung** Beim inversen System  $\text{Be}/\text{C}/\text{W}$  können die Verläufe klar in drei Temperaturbereiche untergliedert werden. Für das System  $\text{C}/\text{Be}/\text{W}$  sind die Grenzen weniger scharf, da die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei 570 K beginnt und erst bei 770 K abgeschlossen ist. Auch hier ist über einen weiten Temperaturbereich bis 1070 K das Berylliumcarbide die dominierende Komponente. Der Überschuss von Beryllium führt zur Legierungsbildung ab 670 K, die in der Gesamtzusammensetzung allerdings eine untergeordnete Rolle spielt. Analog zu  $\text{Be}/\text{W}$  und  $\text{Be}/\text{C}/\text{W}$  mit  $\text{Be}$ -Überschuss wird der vollständige Verlust der Legierung bei 1170 K beobachtet. Ab dieser Temperatur dominieren metallisches Wolfram und die Wolframcarbide  $\text{W}_2\text{C}$  und  $\text{WC}$ .



**Abbildung 5.25:** IS-Spektren des Systems  $\text{C}/\text{Be}/\text{W}$  mit 1,5 nm C und 3,1 nm Be, jeweils nach den einzelnen Präparations- und Temperaturschritten.

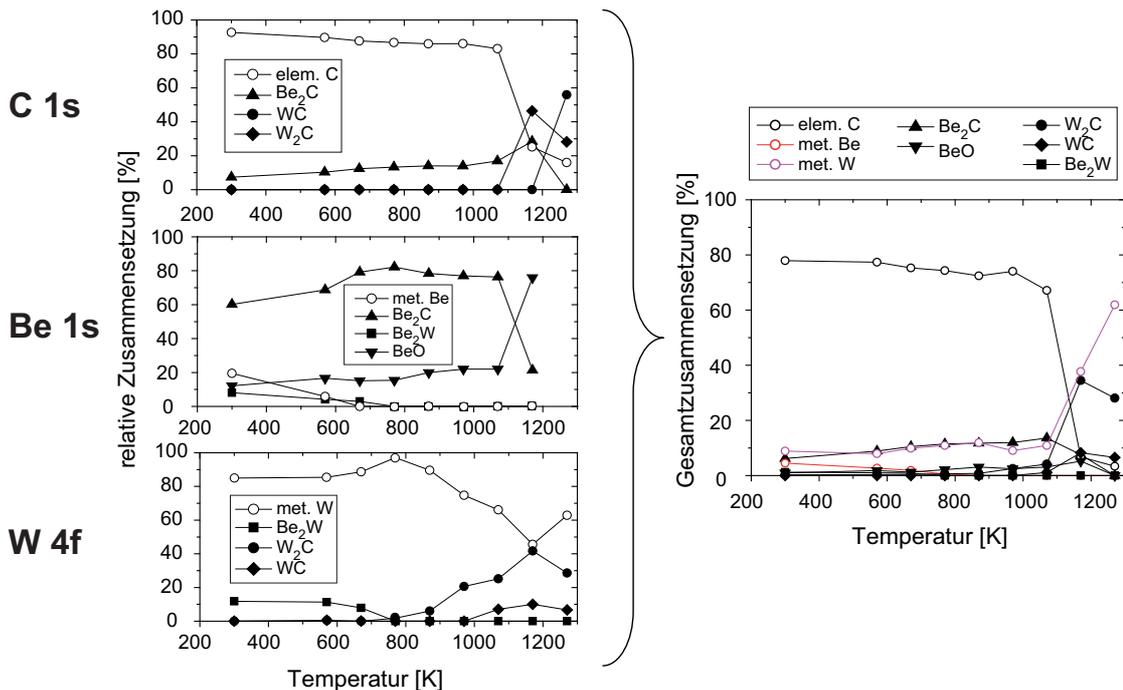
In Abbildung 5.25 sind die entsprechenden IS-Spektren gezeigt. Nach Präparation der Berylliumschicht auf Wolfram werden nur Beryllium und Sauerstoff, aber kein Wolfram nachgewiesen. Somit kann von einer vollständigen Bedeckung des Substrats durch das Beryllium ausgegangen werden. Nach dem Aufdampfen des Kohlenstoffs wird auch kein Berylliumsignal detektiert, so dass auch die Berylliumschicht vollständig durch den Kohlenstoff bedeckt wird. Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, wird auch hier kein Kohlenstoff mit ISS detektiert. Demzufolge wird über einen größeren Temperaturbereich nur Sauerstoff auf der Oberfläche nachgewiesen. In den Experimenten Be/C/W und Be/C kann nach der Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  noch Beryllium auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Obwohl in der vorliegenden Messung ab 770 K der Kohlenstoff vollständig carbidisiert ist, wird kein Beryllium detektiert. Für die ISS-Methode ist es wesentlich, welche Atome das Carbid gegen das Vakuum abgrenzen. Für das ionische Carbid  $\text{Be}_2\text{C}$  kann dies sowohl für die Kohlenstoff- als auch für die Berylliumatome der Fall sein. Offensichtlich hat die anfängliche Schichtreihenfolge hierauf entscheidenden Einfluss. Ab 1070 K ist Wolfram im IS-Spektrum zu sehen. Da die Analyse auf die erste Monolage beschränkt ist, liegen ab 1070 K bereits einzelne Bereiche des Substrats frei. Im XPS wird bei 1070 K noch kein Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  beobachtet. Ähnlich wie beim inversen System ist daher auch hier diese Beobachtung auf Inselbildung zurückzuführen. Damit lässt sich verstehen, dass im XPS W 4f-Signal eine Abnahme von  $\text{Be}_2\text{W}$  bereits bei 1070 K beobachtet wird, obwohl das im binären System erst bei 1170 K der Fall ist. Die Inselbildung führt dazu, dass mehr metallisches Wolfram ausgeleuchtet wird und somit der relative Anteil der Legierung abnimmt.

#### 5.3.4 C/Be/W mit C-Überschuss

Abschließend für diese Messreihen wird das System C/Be/W mit Kohlenstoffüberschuss untersucht. Die Schichtdicken betragen 1,5 nm Beryllium und 2,2 nm Kohlenstoff. Durch den Kohlenstoffüberschuss beträgt hier, wie bereits beschrieben, die Messzeit pro Temperaturschritt etwa 70 Stunden. Bei der Präparation ist zwar für einen Kohlenstoffüberschuss zu sorgen, jedoch darauf zu achten, dass das Verhältnis von Beryllium zu Kohlenstoff nicht zu gering ist, damit eine sinnvolle Analyse möglich bleibt. Abbildung 5.3.4 zeigt die drei Bindungsenergieregionen sowie die Gesamtzusammensetzung.

**C 1s** Bei Raumtemperatur wird im C 1s-Signal bereits  $\text{Be}_2\text{C}$  nachgewiesen. Der große C-Überschuss sorgt dafür, dass der elementare Kohlenstoff über den weitesten Temperaturbereich hinweg dominiert. Der  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteil im Signal ist relativ gering, so dass aus dem C 1s-Signal die vollständige Carbidisierung nur schwer bestimmt werden kann. Hier liefert das Be 1s-Signal genauere Informationen. Bei 1170 K setzt eine deutliche Abnahme von elementarem Kohlenstoff ein. Auch die Gesamtzusammensetzung zeigt, dass der relative Anteil des Kohlenstoffs sinkt. Es ist auszuschließen, dass Kohlenstoff in diesem Temperaturbereich sublimiert und aus Analysen des binären Systems C/W ist bekannt, dass während der Bildung von Wolframcarbiden die Kohlenstoffmenge in der

Analysertiefe deutlich abnimmt. Ab 1170 K steigt der Anteil von  $W_2C$  im C 1s-Signal. Im System mit Berylliumüberschuss können die Wolframcarbide erst gebildet werden, wenn durch die  $Be_2C$ -Dissoziation Kohlenstoff zur Verfügung steht. Ist genügend Kohlenstoff vorhanden, setzt die Bildung von  $W_2C$  bereits bei geringeren Temperaturen ein. Ein Vergleich mit dem W 4f-Signal macht deutlich, dass das Wolframsubcarbidge schon bei 970 K gebildet wird. In der C 1s-Region ist dessen Anteil bei diesen Temperaturen jedoch nicht signifikant.



**Abbildung 5.26:** Zusammensetzung der einzelnen Bindungsenergieregionen und Gesamtzusammensetzung der Probe für C/Be/W mit 2,2 nm C und 1,5 nm Be.

**Be 1s** Das Be 1s-Signal zeigt bei Raumtemperatur sowohl  $Be_2C$  als auch  $Be_2W$ . Die weitere  $Be_2C$ -Bildung ist bei 670 K abgeschlossen. Ab dieser Temperatur steht kein metallisches Beryllium mehr für weitere Reaktionen zur Verfügung. Ab 1170 K setzt die Dissoziation von Berylliumcarbidge ein und der relative Anteil des Oxids steigt. Im C 1s-Signal ist bei dieser Temperatur keine Abnahme des relativen  $Be_2C$ -Anteils zu beobachten. Das ist auf die Diffusion von elementarem Kohlenstoff ins Substrat zurückzuführen. Da der elementare Kohlenstoff innerhalb der Informationstiefe abnimmt, steigt der relative Anteil der Carbide im Signal. Bei 1270 K ist, analog zu den bereits beschriebenen Experimenten, kein Berylliumsignal mehr nachzuweisen.

**W 4f** Das W 4f-Signal zeigt bei Raumtemperatur einen Legierungsanteil, der ebenfalls im Be 1s-Signal beobachtet wird. Mit zunehmender Temperatur nimmt der relative

Anteil der Legierung ab, bei 770 K kann keine Legierung mehr nachgewiesen werden. Als Verlustkanal kommt nur die Wechselwirkung mit Kohlenstoff in Frage, da aus dem binären System Be/W bekannt ist, dass die Legierung in diesem Temperaturbereich weder sublimiert oder dissoziiert, noch durch Diffusionsprozesse aus der Analysetiefe verschwindet. Der relative Anteil der Legierung nimmt zugunsten des Berylliumcarbids ab. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den bisher betrachteten Systemen, da die Legierung stets nur dann gebildet wird, wenn ein Überschuss von Beryllium vorhanden ist. Handelt es sich um einen Kohlenstoffüberschuss, wird in diesem Temperaturbereich ausschließlich  $\text{Be}_2\text{C}$  beobachtet. Der anfängliche Legierungsanteil stammt aus der Interfacereaktion bei Raumtemperatur und wird bei Kohlenstoffzufuhr zu  $\text{Be}_2\text{C}$  und W umgewandelt. Ab 970 K ist bereits eine beginnende Bildung von  $\text{W}_2\text{C}$  zu beobachten. Im Gegensatz zu C/Be/W mit Be-Überschuss steht hierfür bereits bei 970 K ausreichend Kohlenstoff zur Verfügung. Ab 1070 K setzt die Bildung von WC ein. Beide Anteile erfahren einen signifikanten Anstieg ab 1170 K. Dieser Anstieg fällt im relativen Anteil des W 4f-Signals weniger deutlich aus, da die Diffusion des elementaren Kohlenstoffs in tiefere Bereiche dazu führt, dass mehr metallisches Wolfram zum Signal beiträgt. Die Gesamtzusammensetzung zeigt allerdings einen signifikanten Beitrag von  $\text{W}_2\text{C}$  bei 1170 K.

**Gesamtzusammensetzung** Die Gesamtzusammensetzung zeigt über einen weiten Bereich von RT bis 970 K den dominanten Beitrag des elementaren Kohlenstoffs. Erst im Temperaturbereich 1070 bis 1170 K setzt eine deutliche Abnahme dieses Anteils ein, bedingt durch die Bildung des Woframsubcarbids  $\text{W}_2\text{C}$ . Analog zur Messreihe C/Be/W mit Be-Überschuss ist die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei 770 K abgeschlossen. Aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils spielen bis 1170 K andere Komponenten nur eine untergeordnete Rolle.

### Diskussion zur Modellierung ternärer Systeme

Der thermodynamische Messverlauf für die binären Experimente Be/C aus Abschnitt 5.1 konnte mit den Parametern, die aus den kinetischen Messabläufen bestimmt wurden, rekonstruiert werden. Eine Bestimmung der kinetischen Parametern für ternäre Systeme (und damit eine Modellierung der Experimente) ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Für eine solche Analyse werden die einzelnen Stoffmengen des Systems benötigt. Diese Größe ist aufgrund des mehrmaligen Transferierens während des Experiments nicht zugänglich. Leichte Variationen der Probenposition führen dabei zu Änderungen in der Absolutintensität. Weiterhin werden für eine Beschreibung des ternären Systems sämtliche Aktivierungsenergien der binären Systeme benötigt. Für das System Be/W stehen nur Messdaten aus der thermodynamischen Experimentführung zur Verfügung. Die Aktivierungsenergie kann jedoch nicht allein aus thermodynamischen Daten bestimmt werden, da die Konstante  $c$  nicht bekannt ist. Hierfür ist ein Abgleich mit Daten aus der kinetischen Experimentführung notwendig. Für das hier behandelte System

Be/C kann die Konstante  $c$  nicht ermittelt werden, weil die Absolutintensitäten verschiedener Messungen nicht vergleichbar sind. Die Modellierung hat jedoch gezeigt, dass eine Variation von  $c$  für das System Be/C(PG) keinen entscheidenden Einfluss auf die Temperatur hat, bei der die Diffusion einsetzt. Daher konnte dieser Verlauf rekonstruiert werden.

Die Analysen der ternären Systeme Be/C/W zeigen, verglichen mit C/Be/W, tendenziell eine geringere Temperatur, bei der die Carbidisierung einsetzt. Für geringe Bedeckungen setzt die Carbidbildung im System Be/C ebenfalls bereits bei 570 K ein. Dies ist auf die unterschiedlichen Wachstumsmodi zurückzuführen. ISS-Messungen zeigen, dass sowohl Beryllium als auch Kohlenstoff das Wolframsubstrat vollständig bedecken. Für das System C/Be/W ist nach dem letzten Aufdampfschritt (C auf Be/W) mit ISS ebenfalls kein Beryllium mehr nachzuweisen, so dass von einer vollständigen Bedeckung ausgegangen werden kann. Für das System Be/C/W können aus ISS-Analysen keine Aussagen bezüglich der Bedeckung gemacht werden, da Kohlenstoff nicht nachgewiesen wird. Aus den Untersuchungen des binären Systems Be/C wird jedoch geschlossen, dass es sich um Inselwachstum handelt. Im Fall von Inseln auf dem Substrat wird wegen der Oberflächendiffusion ein früheres Einsetzen der Carbidisierung beobachtet. Allerdings wird ebenfalls festgestellt, dass bei größeren Schichtdicken von einer geschlossenen Schicht ausgegangen werden kann. Dann werden auch höhere Temperaturen für die Carbidbildung beobachtet.

Für eine Modellierung der ternären Systeme mit kleiner Berylliummenge können nicht die kinetischen Parameter verwendet werden, die für geschlossene Be-Schichten auf Kohlenstoff ermittelt wurden. Ist ein Überschuss an Beryllium vorhanden, führt die Carbidisierung (im Gegensatz zu Be/C) nicht zur vollständigen Umwandlung des gesamten Metalls. Die Peakintensität des verbleibenden Berylliums verringert sich durch Diffusion zum Wolfram. Es ist anzunehmen, dass die Abnahme des Gesamtsignals aus der Kombination aus diesen beiden Prozessen resultiert, was eine quantitative Modellierung erschwert.

Eine Modellierung im Sinne chemischer Reaktionsbilanzen (Gleichgewicht von Produkt und Edukt) kommt ebenso nicht in Frage. Hierfür wird ebenfalls eine Größe benötigt, die der Stoffmenge im System entspricht. Diese Größe ist aus bereits genannten Gründen nicht zugänglich. Erschwerend kommt hinzu, dass die zur Verfügung stehenden Informationen aus verschiedenen Tiefen der Probe stammen. Keine Bindungsenergieregion (Be 1s, C 1s oder W 4f) enthält die Informationen über alle chemischen Komponenten, die in der Probe vorliegen. Weiterhin spielen diffusive Prozesse in den Systemen eine besondere Rolle. Diese Prozesse machen das Aufstellen einer chemischen Reaktionsbilanz anhand von Stoffmengen, die über Peakintensitäten ermittelt werden, unmöglich.

In den ternären Systemen Be-C-W entstehen ausschließlich solche chemischen Komponenten, die bereits aus binären Systemen bekannt sind. Es lassen sich eindeutig Temperaturbereiche festlegen, in denen die entsprechenden Komponenten vorliegen/gebildet werden. Für eine quantitative Modellierung dieser Ergebnisse ist die gegenwärtige Da-

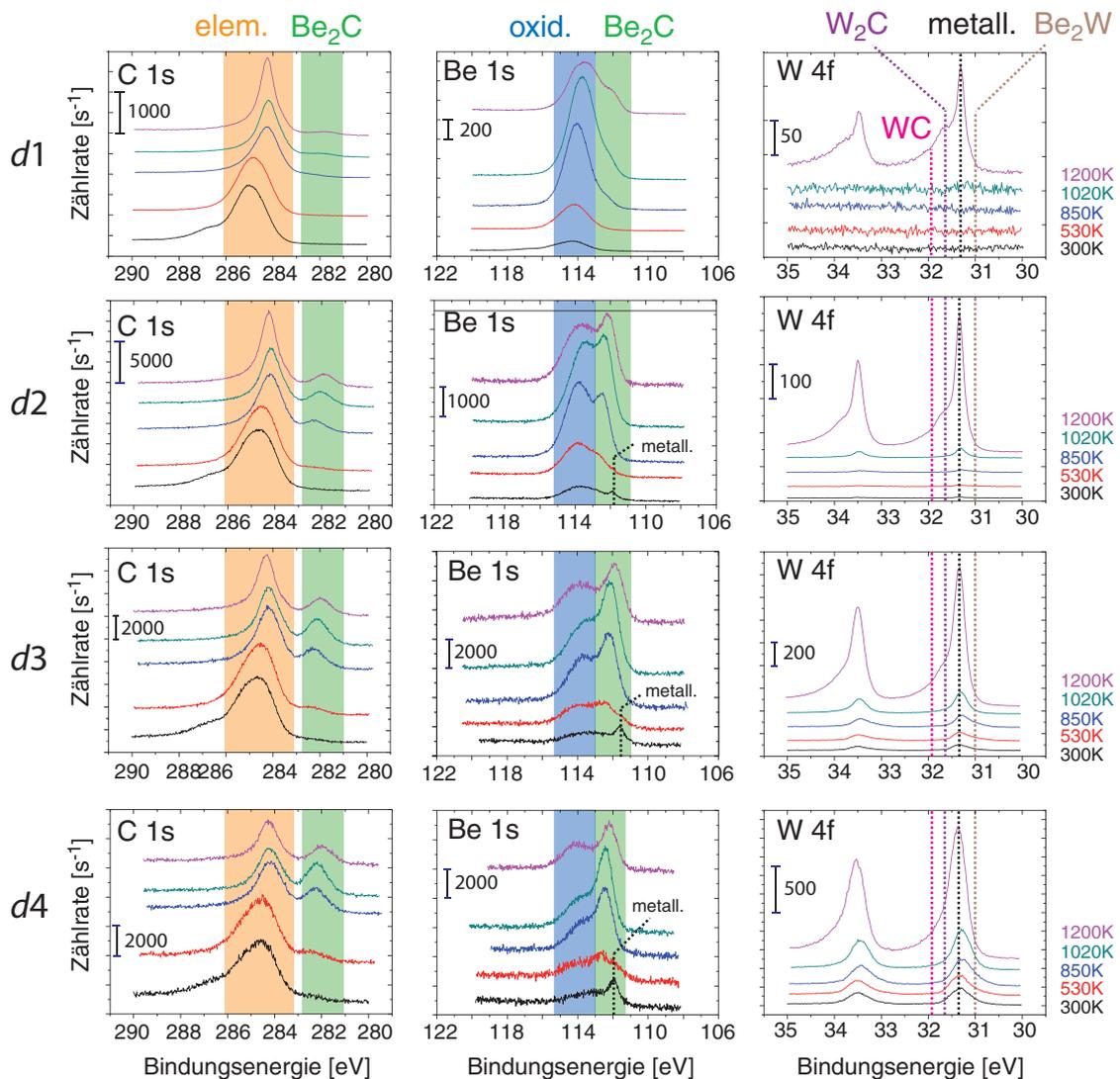
tenlage jedoch noch nicht ausreichend. Hier lässt sich im Rahmen zukünftiger Arbeiten sinnvoll anknüpfen.

### 5.3.5 Tiefenaufgelöste Messungen an C/Be/W

Im Rahmen der Arbeit wurden erstmals erfolgreich tiefenaufgelöste XPS-Messungen an ternären Schichtsystemen durchgeführt. Durch die Option der Photonenenergievariation am Synchrotron besteht die Möglichkeit, die Informationstiefe der XPS-Methode zu verändern (vgl. Abschnitt 2.2). Für das zu untersuchende geschichtete C/Be/W-System ergibt sich durch diese Herangehensweise ein Zugang zu neuen Informationen. Durch eine schrittweise Erhöhung der Informationstiefe lassen sich insbesondere Vorgänge an den jeweiligen Grenzflächen charakterisieren. Je nach Wahl der Photonenenergie liegt eine Grenzfläche jenseits oder noch innerhalb der Informationstiefe. Je nach Analysetiefe liefert die Grenzfläche somit gar keinen oder einen (durch den exponentiellen Abfall der Photoelektronenintensität je nach Tiefe unterschiedlich) großen Beitrag zum Gesamtsignal. Die Diffusionsprozesse führen zunächst zur Legierungs- und Carbiddbildung am Interface, daher sind tiefenaufgelöste Informationen von besonderem Interesse.

Es wird eine Kohlenstoff-Beryllium-Wolfram-Probe durch Aufdampfen in der UHV-Präparationskammer (Abschnitt 4.2) präpariert. Als Substrat wird polykristallines Wolfram verwendet, Kohlenstoff dient als passivierende Schicht an der Oberfläche, um den Einfluss von Sauerstoffverunreinigungen zu minimieren. Im Vergleich zu Wolfram und insbesondere Beryllium ist Kohlenstoff deutlich weniger reaktiv bezüglich Oxidation. Die Berylliumschicht befindet sich zwischen dem Wolframsubstrat und dem Kohlenstoff. Die Schichtdicken betragen 2,4 nm für die Be- und 1,5 nm für die C-Schicht. Während der Präparation herrscht ein Druck von  $p = 1,2 \cdot 10^{-8}$  Pa für die Be-Schicht und  $p = 2,0 \cdot 10^{-7}$  Pa für die C-Schicht, der Anteil von oxidiertem Beryllium nach der Präparation ist vernachlässigbar klein. Anschließend wird die Probe ausgeschleust und an Luft zur Synchrotronbeamline transportiert.

Vor Ort wird die Probe auf vier verschiedene Temperaturen geheizt, der Druck übersteigt zu keinem Zeitpunkt  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa. Die Heizdauer beträgt 30 Minuten, anschließend kühlt die Probe auf Raumtemperatur ab, bevor die Messung beginnt. Die Probe wird für die Temperaturen 300, 530, 850, 1020 und 1200 K vermessen, für die Temperaturbestimmung wird ein Pyrometer verwendet. Es werden vier verschiedene Informationstiefen ausgeleuchtet, wobei unter Berücksichtigung von Gleichung 2.2 die kinetischen Energien wie folgt gewählt werden: 60, 300, 480 und 700 eV. Die entsprechenden Informationstiefen (vgl. Abbildung 2.3) werden mit  $d1$  (oberflächennah,  $E_{\text{kin}} = 60$  eV) bis  $d4$  (größte Informationstiefe,  $E_{\text{kin}} = 700$  eV) referenziert. Die Anregungsenergie wird nach Gleichung 2.1 derart gewählt, dass für jedes Element Photoelektronen aus dem gleichen Tiefenbereich detektiert werden. Zusätzlich wird berücksichtigt, dass der Photonenfluss bei der gewählten Energie möglichst groß ist (vgl. Abschnitt 2.2). Die einzelnen Energien sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.



**Abbildung 5.27:** Nach Abbildung 4.3 aufbereitete XP-Spektren mit variabler Photonenergie (C/Be/W-System). Die Zeilen beinhalten jeweils Informationen aus derselben Tiefe ( $d1$  bis  $d4$ ). In den Spalten sind die verschiedenen Bindungsenergieeregionen aufgetragen. Jedes Fenster beinhaltet fünf Spektren der Temperaturschritte 300, 530, 850, 1020 und 1200 K. In den Spektren sind die Bindungsenergiebereiche der einzelnen Komponenten gekennzeichnet.

Abbildung 5.27 zeigt die Daten der tiefenaufgelösten XPS-Messungen nach der Aufbereitung entsprechend dem Schema in Abbildung 4.3. Die Zeilen beinhalten jeweils Informationen aus derselben Tiefe ( $d1$  bis  $d4$ ). Die Spalten zeigen die verschiedenen Bindungsenergieeregionen C 1s, Be 1s und W 4f. Jedes Fenster beinhaltet die fünf Spektren der Temperaturschritte 300, 530, 850, 1020 und 1200 K.

Das Signal des elementaren Kohlenstoffs in der C 1s-Region ist für die Temperaturen 300 und 530 K zu höheren Bindungsenergien verbreitert. Dieser Beitrag bei höheren

Energien ist auf Adsorbate zurückzuführen, die sich durch den Lufttransport auf der Oberfläche abgelagert haben. In der Analysetiefe *d1* wird bis 850 K noch kein Carbidgehalt beobachtet, erst ab 1020 K wird ein geringer Carbidgehalt detektiert, der bei 1200 K weiter zunimmt (grün unterlegter Bereich in Abbildung 5.27). Gerade im oberflächennahen Bereich zeigt auch das Be 1s-Signal einen hohen Anteil an BeO. Die Problematik der Einflüsse von Adsorbaten und Oxidation wird weiter unten diskutiert. Mit steigender Temperatur wächst auch in der Be 1s-Region eine Schulter (grün unterlegt), die auf die Bildung von Be<sub>2</sub>C zurückzuführen ist. In dieser Analysetiefe wird noch kein metallisches Beryllium nachgewiesen. Das W 4f-Signal zeigt bis 1020 K keine Signale, erst ab 1200 K wird metallisches Wolfram, sowie W<sub>2</sub>C und WC detektiert.

In der Tiefe *d2* zeigt sich im C 1s-Signal bereits bei 850 K ein deutlicher Carbidgehalt, also bei geringeren Temperaturen als für die Tiefe *d1*. Die Be 1s-Region zeigt bei Raumtemperatur einen Peak von metallischem Beryllium und auch hier liefert der Be<sub>2</sub>C-Anteil bereits bei 850 K einen signifikanten Beitrag im Spektrum. Der relative Anteil von BeO ist insgesamt deutlich geringer. In dieser Analysetiefe sind weiterhin schon ab 850 K Signalanteile in der W 4f-Region zu beobachten.

Die Messungen der Analysetiefe *d3* liefern erhöhte Carbidgehalte sowohl im C 1s- als auch im Be 1s-Signal. In der Be 1s-Region ist weiterhin der Peak des metallischen Berylliums bei Raumtemperatur stärker ausgeprägt als in *d2*. Im W 4f-Signal zeigen sich bereits bei Raumtemperatur Signalbeiträge, die mit zunehmender Temperatur ansteigen. Die beobachteten Tendenzen setzen sich in der Analysetiefe *d4* fort, auch hier steigen die Carbidgehalte, sowie der Beitrag des metallischen Berylliums bei Raumtemperatur. Der relative Anteil des Oxids nimmt ab. Die große Analysetiefe führt weiterhin zu einer erhöhten Ausleuchtung des Substrats und somit zu stärker ausgeprägten Signalen des Wolframs.

Um die Einflüsse der Probenoberfläche durch Adsorbate und Oxidation auf die Messungen innerhalb eines angemessenen Zeitrahmens zu minimieren, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein zweistufiges Konzept entwickelt. In der ersten Stufe wurde eine UHV-Transportkammer konzipiert und aufgebaut. Diese kann sowohl in die in Abschnitt 4.2 beschriebene Kammer, als auch in die Endstation am Synchrotron integriert werden und ist mit beiden Probentransfersystemen kompatibel. Durch mehrere Pumpstufen ist es möglich, die präparierten Proben fortwährend unter guten UHV-Bedingungen zu verwahren. Mit der Transportkammer konnten verschiedene Proben erfolgreich zum Synchrotron transportiert werden. Es wurden Messungen mit Be/C/W-Systemen durchgeführt, auf denen trotz abschließender Berylliumschicht an der Oberfläche nach dem Transport nur ein unwesentlicher Oxidgehalt nachgewiesen werden konnte. Die Proben wurden anschließend mit der Heizvorrichtung der Endstation am Synchrotron zu den zu untersuchenden Temperaturen geheizt. Die Vakuumbedingungen während dieser Heizphasen waren allerdings derart unzureichend, dass die Proben schwerwiegend verunreinigt wurden. Eine sinnvolle Auswertung dieser Messreihen ist nicht möglich. Zwar wurde durch diesen Ansatz das Transportproblem gelöst, doch sind die Vakuumbedingungen für weitere Präparationsschritte an der Messstation für die hier untersuchten Systeme unzureichend.

**Tabelle 5.3:** Übersicht über die in tiefenaufgelösten XPS-Messungen verwendeten kinetischen Energien  $E_{\text{kin}}$  und entsprechende elementspezifische Anregungsenergien  $E_{\text{Ph}}$ .

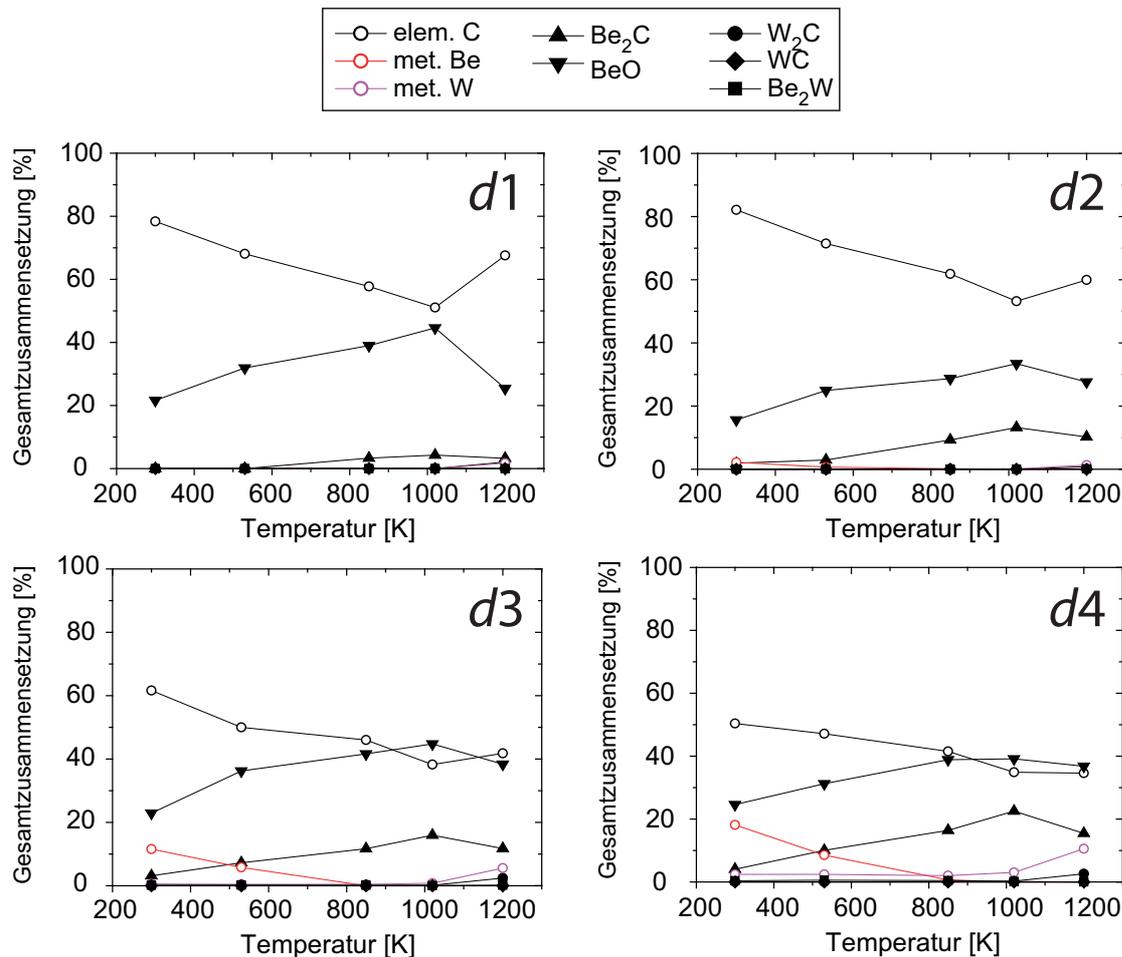
$E_{\text{kin}}$ [eV]	$E_{\text{Ph}}$ für W 4f [eV]	$E_{\text{Ph}}$ für Be 1s [eV]	$E_{\text{Ph}}$ für C 1s [eV]
60	90	170	340
300	330	410	580
480	510	590	760
700	730	810	980

Die längerfristige Lösung sieht daher den Aufbau einer Präparationskammer und die Präparation der Proben vor Ort am Synchrotron vor. Diese Arbeiten konnten im Rahmen der Doktorarbeit eingeleitet werden und werden in Nachfolgeprojekten weitergeführt. Die Präparationskammer ist für den Einsatz direkt am Synchrotron vorgesehen und kann in bestehende Endstationen integriert werden. Der Aufbau beinhaltet verschiedene Präparations- und Analysemöglichkeiten. Die Analyse ermöglicht eine Probencharakterisierung während der Präparation, noch bevor die Probe mit variabler Photonenenergie an der Beamline vermessen wird. Entscheidend ist hier vor allem die Heizvorrichtung der Präparationskammer, die gute Vakuumbedingungen, ähnlich denen im Laborexperiment, bei hohen Temperaturen gewährleistet.

Für die vorliegenden Messungen wurde der Anteil der Verunreinigungen im Kohlenstoffsignal angepasst, aber in der Darstellung der Gesamtzusammensetzung nicht berücksichtigt. Somit lässt sich die Zusammensetzung der Signale mit den Ergebnissen der Laborexperimente vergleichen. Es ist trotzdem zu erwarten, dass durch den Lufttransport mehr Kohlenstoff nachgewiesen wird, als ursprünglich deponiert wurde. Weiterhin ist der Druck während der Heizphasen im Vergleich zu den Laborexperimenten in den vorangegangenen Abschnitten um zwei Größenordnungen schlechter, so dass auch hier Einflüsse zu erwarten sind. Abbildung 5.28 zeigt die Gesamtzusammensetzungen des C/Be/W-Systems für die verschiedenen Tiefen  $d1$  bis  $d4$ . Im Folgenden werden die Vorgänge im System für jede Tiefe einzeln analysiert.

**$d1$  ( $E_{\text{kin}} = 60$  eV)** Die Gesamtzusammensetzung der Tiefe  $d1$  wird dominiert von elementarem Kohlenstoff und BeO. Andere Komponenten spielen in dieser Informationstiefe eine untergeordnete Rolle. Es fällt auf, dass im System C/Be/W Berylliumoxid an der Oberfläche zu finden ist, obwohl Kohlenstoff als passivierende Schicht präpariert wurde. Es ist demnach davon auszugehen, dass der Lufttransport zu einer Berylliumdiffusion zur Oberfläche geführt hat. Während der Temperaturbehandlung bis 1020 K nimmt der relative Anteil des Kohlenstoffs ab. In diesem Temperaturbereich sind Verluste von C und BeO durch Sublimation auszuschließen. Die Abnahme des relativen C-Anteils kann mit Kohlenstoffdiffusion in tiefere Bereiche erklärt werden. Beim letzten Temperaturschritt (1200 K) nimmt der relative Anteil des Berylliumoxids deutlich ab. In den Laborexperimenten wurde bereits beobachtet, dass ab 1270 K kein Berylli-

umsignal mehr nachzuweisen ist. Diese Abnahme des relativen Oxidanteils führt dazu, dass der Anteil des elementaren Kohlenstoffs zunimmt. Aufgrund der Laborexperimente ist davon auszugehen, dass Kohlenstoff bei dieser Temperatur in das Wolframvolumen diffundiert. Die vorliegende Beobachtung des steigenden relativen C-Anteils ist hierzu kein Widerspruch, da der Anstieg nur auf den Verlust von BeO zurückzuführen ist.



**Abbildung 5.28:** Gesamtzusammensetzungen eines C/Be/W-Systems für verschiedene Tiefen *d1* (oberflächennah) bis *d4* (maximale Informationstiefe). Nach der Präparation betragen die Schichtdicken 2,4 nm für die Be- und 1,5 nm für die C-Schicht. Es werden die Temperaturen 300, 530, 850, 1020 und 1200 K angefahren.

In dieser Tiefe wird kein Be<sub>2</sub>C-Anteil bei Raumtemperatur beobachtet. Erst ab 850 K liefert Be<sub>2</sub>C in dieser Informationstiefe einen Beitrag. Ähnlich wie für BeO ist auch für das Carbid bei 1200 K eine Abnahme zu beobachten. Bei dieser Temperatur wird außerdem ein geringer Anteil metallischen Wolframs nachgewiesen. Da es sich um eine sehr oberflächennahe Analysetiefe handelt, kommt hierfür entweder Diffusion von Wolfram zur Oberfläche in Frage, oder eine Abnahme der bedeckenden Schichten. Aus

den bisher behandelten Laborexperimenten und auch aus den Untersuchungen des binären Systems C/W ist bekannt, dass in diesem Temperaturbereich sowohl Kohlenstoff ins Substrat diffundiert, als auch ein BeO-Verlust beobachtet wird. Weiterhin wäre im Fall einer Wolframdifusion davon auszugehen, dass das diffundierte Metall in carbidierteter Form vorliegt. Daher ist anzunehmen, dass Teile des Substrats freigelegt werden, die in der Analysetiefe  $d1$  nachgewiesen werden können. Dies steht im Einklang mit den ISS-Messungen, die bei hohen Temperaturen ebenfalls Wolfram an der Oberfläche nachweisen.

**$d2$  ( $E_{\text{kin}} = 300 \text{ eV}$ )** In der zweiten Analysetiefe wird bei Raumtemperatur metallisches Beryllium beobachtet und auch  $\text{Be}_2\text{C}$  nachgewiesen. Da metallisches Beryllium nachgewiesen wird, erstreckt sich diese Analysetiefe über die Kohlenstoffschicht hinaus. In dieser Tiefe ist der relative Anteil des Berylliumoxids durchgehend geringer als in der Analysetiefe  $d1$ . Das Berylliumcarbide nimmt in diesem Bereich für alle Temperaturen einen höheren Anteil ein und auch hier wird ein Verlust bei 1200 K beobachtet. Die BeO-Abnahme bei 1200 K fällt geringer aus als für die oberflächennahe Analysetiefe  $d1$ . Das deutet darauf hin, dass der BeO-Rückgang hauptsächlich auf Verluste in oberflächennahen Bereichen zurückzuführen ist. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Informationen der Analysetiefe  $d1$  auch in denen der Analysetiefe  $d2$  enthalten sind. Mit zunehmender Informationstiefe wird der vorangegangenen gemessenen relativen Zusammensetzung weitere Information hinzugefügt. Die exponentielle Abnahme der Photoelektronenintensitäten führt weiterhin dazu, dass der Beitrag oberflächennaher Komponenten mit zunehmender Analysetiefe abnimmt. Wenn die relative Abnahme einer Komponente in  $d2$  also geringer ausfällt als in  $d1$ , ist dies eindeutig auf Verluste an der Oberfläche zurückzuführen.

**$d3$  ( $E_{\text{kin}} = 480 \text{ eV}$ )** In der dritten Analysetiefe wird bei Raumtemperatur ein signifikanter Anteil metallischen Berylliums nachgewiesen. Auch die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  wird beobachtet. Der höhere Anteil des metallischen Berylliums deutet darauf hin, dass die Analysetiefe nun deutlich über das C/Be-Interface hinausgeht. Im Vergleich zu  $d2$  hat sich der Anteil des Berylliumoxids wieder erhöht. Insgesamt liegt demnach an der Oberfläche ein hoher Anteil BeO vor, der mit zunehmender Tiefe zunächst abnimmt und dann wieder steigt. Ausgehend vom System C/Be/W kann Oxidbildung an der Oberfläche mit Be-Diffusion zur Oberfläche erklärt werden. Der steigende BeO-Anteil in  $d3$  deutet jedoch außerdem auf Sauerstoffdiffusion zur Be-Schicht hin. Durch den Lufttransport wird BeO also sowohl durch Be-Diffusion zur Oberfläche, als auch durch O-Diffusion in die Probe gebildet. Somit liegt BeO sowohl an der Oberfläche als auch innerhalb der Berylliumschicht vor. Weiterhin wird ein erhöhter Anteil von  $\text{Be}_2\text{C}$  über den gesamten Temperaturbereich beobachtet. Der Verlust des Berylliumoxids bei 1200 K fällt geringer aus als für die Analysetiefe  $d2$ . Durch die erhöhte Informationstiefe ist der relative Anteil des Wolframs bei 1200 K höher als für die vorangegangenen Analysetiefen.

$d4$  ( $E_{\text{kin}} = 700 \text{ eV}$ ) Für diese Messungen ist die Informationstiefe am höchsten. Verglichen mit den vorangegangenen Tiefen wird hier bei Raumtemperatur der maximale Anteil an metallischem Beryllium nachgewiesen. Da sich die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  bei Raumtemperatur auf das Interface beschränkt, ist der Carbidgehalt im Vergleich zur Tiefe  $d3$  hier nicht erhöht. Im Temperaturverlauf folgt der relative Anteil des Berylliumcarbids dem bisher beobachteten Trend und ist für die größte Analysetiefe maximal. Dies deutet auf eine Carbidgebildung hin, die am Interface beginnt und bis zur Oberfläche fortschreitet. Der relative Anteil des Berylliumoxids ist in dieser Informationstiefe im Vergleich zur vorangegangenen wieder erniedrigt. In größeren Analysetiefen liegt demnach kein weiteres  $\text{BeO}$  vor. Bei 1200 K nehmen auch hier die relativen Anteile von  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{BeO}$  ab. Der elementare Kohlenstoff zeigt bei 1200 K keinen Anstieg mehr. In Anbetracht dieser Entwicklung ist zu erwarten, dass bei 1200 K der Anteil des elementaren Kohlenstoffs für noch größere Informationstiefen abnimmt. Dies wird ebenfalls in den Laborexperimenten beobachtet, in denen die Analysetiefen durchgehend größer sind als mit den Messungen variabler Photonenenergie.

Die genaue Analyse der einzelnen Temperaturschritte führt zu dem Ergebnis, dass die in den Laborexperimenten ablaufenden Prozesse auch in den tiefenaufgelösten Messungen nachgewiesen werden. Mit steigender Temperatur wächst der relative Anteil des Berylliumcarbids, bis bei hohen Temperaturen die Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$  einsetzt. Bei der Temperatur 1020 K zeigt die relative Zusammensetzung einen weiteren Anstieg des Carbidgehalts. Dieser ist jedoch nicht auf weitere  $\text{Be}_2\text{C}$ -Bildung zurückzuführen, da bei 850 K bereits kein metallisches Beryllium mehr vorliegt, das zur weiteren Reaktion dient. Der Anstieg kann somit nur auf eine Veränderung der Morphologie zurückzuführen sein. In diesem Temperaturbereich wird in den Laborexperimenten eine beginnende Inselbildung beobachtet. Durch Inselbildung gelangt mehr Berylliumcarbid in oberflächennahe Bereiche, so dass hier ein Anstieg beobachtet werden kann. Eine Diffusion von Kohlenstoff zum Substrat führt ebenfalls zu einem Anstieg des relativen  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteils. Ab 850 K wird die Bildung von  $\text{W}_2\text{C}$  beobachtet, bei 1200 K kann WC nachgewiesen werden.

Die Messreihen am Synchrotron haben einen Zugang zu tiefenaufgelösten Informationen ermöglicht, der so im Laborexperiment nicht möglich ist. Die Messung bei Raumtemperatur spiegelt die präparierte Schichtreihenfolge wider: Bei der geringsten Informationstiefe dominiert Kohlenstoff und weder metallisches Beryllium noch Wolfram liefern einen signifikanten Beitrag zur Gesamtzusammensetzung. Mit zunehmender Tiefe wächst zunächst der Anteil von Beryllium und bei großen Analysetiefen auch der Anteil von Wolfram. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Berylliumcarbidgebildung am C/Be-Interface beginnt, und dass sich das Carbid von dort bis zur Oberfläche ausbreitet. Weiterhin kann bei 1200 K und der geringsten Informationstiefe metallisches Wolfram nachgewiesen werden. Somit wurden mit unterschiedlichen Methoden (XPS, ISS, tiefenaufgelöstes XPS) Hinweise auf Inselbildung gefunden. Die Methode erlaubt außerdem eine Untersuchung der Be/W-Grenzfläche. Im vorliegenden Fall steht jedoch nicht ausreichend Beryllium zur Verfügung, welches zu einem signifikanten Anstieg des Legierungsanteils beitragen könnte, da der Großteil des Metalls in oxidischer Form

gebunden ist. Diesbezüglich war es möglich nachzuweisen, dass sowohl Beryllium zur Oberfläche, als auch Sauerstoff ins Volumen diffundiert.

Eine zusammenfassende und vergleichende Darstellung der ternären Systeme, die mit XPS analysiert wurden, findet sich in Abschnitt 6.

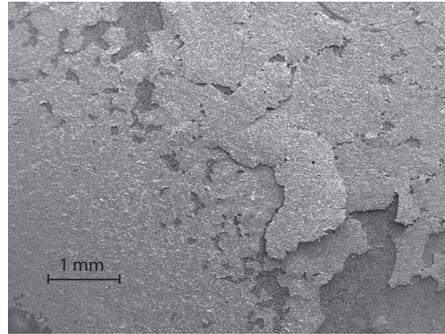
### 5.3.6 C/W/Be

In den bisher behandelten Experimenten wurde Wolfram als Substrat verwendet und Beryllium und Kohlenstoff (mit Schichtdicken im Bereich einiger Nanometer) deponiert. Abschließend wird mit einem alternativen Ansatz ein C/W/Be-System untersucht, bei dem Beryllium als Substrat dient und die Dicke der Wolfram- und Kohlenstoffschicht jeweils mehrere 100 nm beträgt. Durch diese Herangehensweise können der Einfluss sehr großer Materialreservoirs und Diffusionsprozesse auf großen Längenskalen untersucht werden. Proben dieser Größenordnung können mit Methoden analysiert werden, die für sehr dünne Schichten nur begrenzt sinnvoll anwendbar sind. In erster Linie steht hier RBS (vgl. Abschnitt 2.5) zur Verfügung. Um zu untersuchen, bei welchen Temperaturen Diffusionsprozesse bei diesen Längenskalen einsetzen, ist es notwendig, gleichartige Proben zu jeweils unterschiedlichen Temperaturen zu heizen und zu vermessen. Schließlich können die Diffusionsprozesse in Abhängigkeit von der Heizdauer charakterisiert und somit der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Es wird ein Berylliumsubstrat durch Zerstäuben von Wolfram, bzw. Kohlenstoff in einer Magnetronanlage beschichtet, wobei die Schichtdicke des Wolframs etwa 400 nm, die des Kohlenstoffs etwa 300 nm beträgt. Der Kohlenstoff an der Oberfläche dient auch hier aufgrund seiner geringen Reaktivität gegenüber Sauerstoff als passivierende Schicht. Die Schichten werden mittels PVD (*physical vapor deposition*) aufgetragen. Während die Atome beim Aufdampfen thermische Energie ( $\sim$ meV) haben, werden sie beim Zerstäuben durch Stöße mit Ionen aus einer Kathode losgelöst [128, 129] und haben eine größere Energie ( $\sim$ eV). In [11] wird beobachtet, dass die C 1s-Spektren aufgedampfter und magnetrondeponierter Schichten ein gleiches Verhältnis von geordnetem zu ungeordnetem Anteil aufweisen. Auch die Dichten sind vergleichbar ( $\rho_{\text{Magnetron}} = 1,9 \text{ g/cm}^3$  [84],  $\rho_{\text{Aufdampfen}} = 1,8 \text{ g/cm}^3$  [9]).

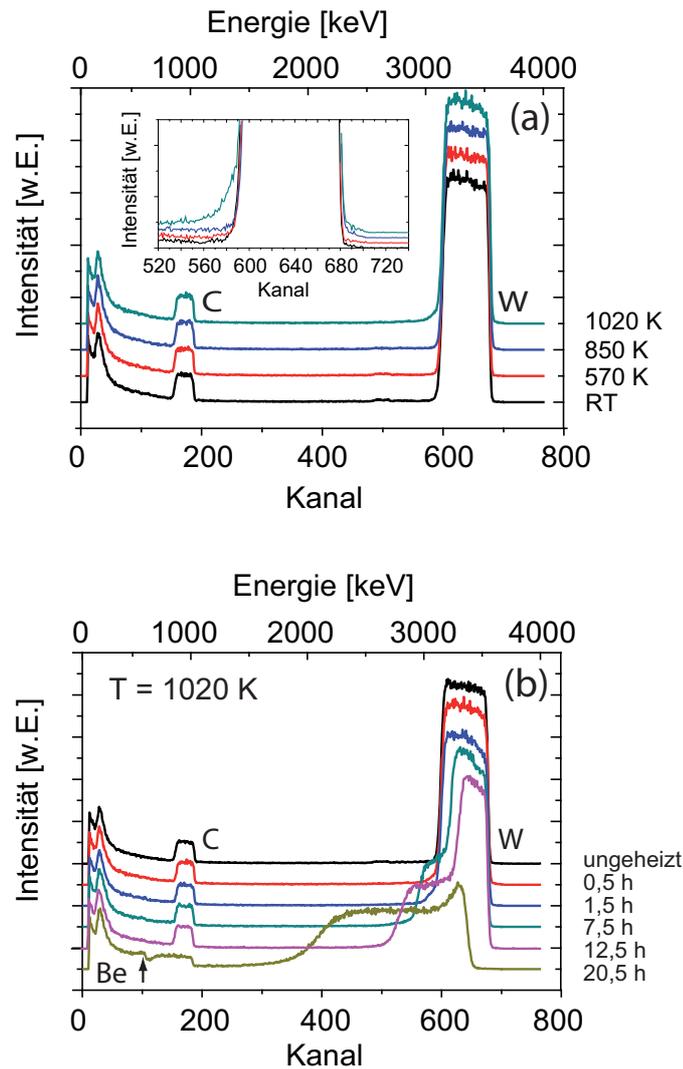
Für die Beschichtung der Proben werden Wolfram- und Kohlenstoff-Sputtertargets mit Argon zerstäubt. Auf diese Weise werden fünf gleichartige Proben C/W/Be hergestellt. Für die Analyse ist es auch hier wieder notwendig, für jeden Temperaturschritt eine unbehandelte Probe zu verwenden. Es ist darauf zu achten, keine bereits behandelte Probe zu einer noch höheren Temperatur zu heizen, da die Veränderung des chemischen Gradienten die weiteren kinetischen Prozesse beeinflusst. Die Heizschritte sind 570, 850, 1020 und 1200 K. Eine Probe dient als unbehandelte Referenz. Bei 570 und 850 K wird für 60 Minuten geheizt, bei 1020 und 1200 K für 30 Minuten. Bei der höchsten Temperatur 1200 K wird während der Heizphase ein Druck von  $p = 10^6 \text{ Pa}$  nicht überschritten. Abbildung 5.29 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der C/W/Be-Probe, die für 30 Minuten auf 1200 K geheizt wurde. Die hohe thermische

Spannung in den Schichten bei dieser Temperatur führt dazu, dass sich die oberste Lage ablöst. Die RBS-Methode ist empfindlich auf Rauigkeiten auf der Oberfläche, so dass eine sinnvolle Analyse dieses Temperaturbereichs nicht möglich ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird keine Ablösung der Schichten beobachtet, so dass diese Temperaturbereiche sinnvoll untersucht werden können.



**Abbildung 5.29:** REM-Aufnahme eines C/W/Be-Systems nach 30 Minuten Heizen bei 1200 K. Die hohe thermische Spannung führt zu einem Ablösen der Schichten.

Abbildung 5.30(a) zeigt die Rückstreuenspektren der Temperaturen von RT bis 1020 K. Es können in diesem Stadium der Temperaturbehandlung nur Wolfram und Kohlenstoff nachgewiesen werden. Beryllium befindet sich in einer großen Tiefe (Verschiebung zu kleineren Kanälen) und ist außerdem ein Element mit niedriger Kernladungszahl, deren Zählraten gering sind. In den Spektren sind bei diesen Temperaturen und Heizedauern keine signifikanten Änderungen festzustellen. Die eingesetzte Grafik zeigt einen Ausschnitt des Wolframpeaks. Nach einer Heizedauer von 30 Minuten bei 1020 K sind lediglich die Anfänge der Diffusionsprozesse zu beobachten. Das Wolframsignal zeigt bei 1020 K erstmals eine Verbreiterung zu kleineren Kanälen. Diese Beiträge sind Wolframatomen in größeren Tiefen zuzuordnen. In [60] wird eine 235 nm dicke Wolframschicht auf Beryllium präpariert und ebenfalls zwischen sukzessiven Heizzyklen mit RBS analysiert. Bis 970 K wird keine Reaktion beobachtet, ab 1070 K setzt die Diffusion von Beryllium in Wolfram ein. Nach 5 Stunden hat sich eine stöchiometrische  $\text{Be}_{12}\text{W}$ -Schicht ausgebildet. Da die Temperatur in diesem Experiment um 50 K höher ist als im Experiment zur Untersuchung des ternären Systems, ist der Legierungsprozess bereits früher abgeschlossen. Durch die exponentielle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur (Gleichung 3.11) ist die Reaktionsgeschwindigkeit (bei einer angenommenen Aktivierungsenergie von 2 eV) für das um 50 K wärmere System etwa um Faktor 3 erhöht.

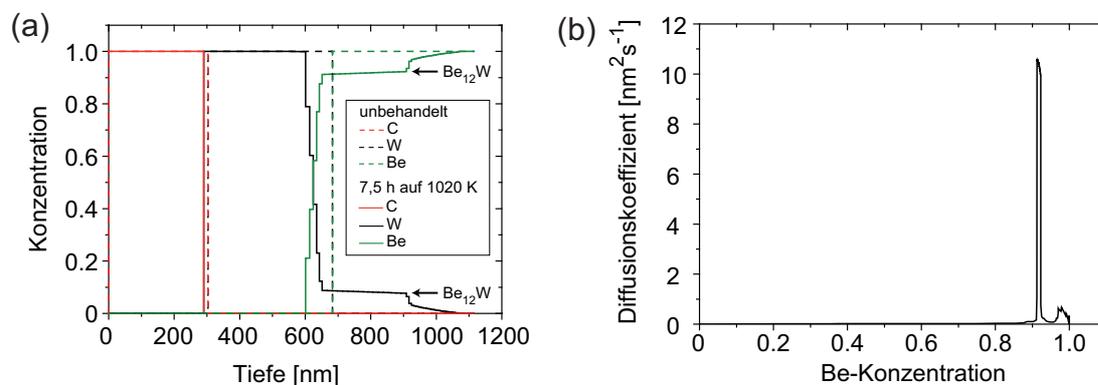


**Abbildung 5.30:** (a) RBS-Daten (4 MeV,  $^4\text{He}^+$ ) eines C/W/Be-Systems (300 nm/ 400 nm) für vier verschiedene Temperaturen (RT, 570 und 850 K für 1 h, 1020 K für 0,5 h geheizt). Die eingesetzte Grafik zeigt eine Vergrößerung des Wolframpeaks. (b) RBS-Daten bei konstanter Temperatur für verschiedene Heizdauern. Bis 12,5 h nur Be-W Interdiffusion, bei 20,5 h Carbidsierung des Kohlenstoffs.

Abbildung 5.30(b) zeigt die RBS-Daten einer Temperaturbehandlung bei 1020 K mit fortschreitender Heizdauer. Das Wolframsignal verbreitert sich mit zunehmender Heizdauer zu kleineren Energien. Nach 12,5 Stunden auf 1020 K wird die Kohlenstoffschicht noch nicht beeinflusst. Das Beryllium ist noch nicht bis zur Kohlenstoffschicht diffundiert und die Carbidbildung zwischen Kohlenstoff und Wolfram spielt bei dieser Temperatur nur eine geringe Rolle. In [10] wird eine 1,2 nm dicke Kohlenstoffschicht auf Wolfram von Raumtemperatur bis 1270 K (100 K-Schritte) für jeweils 30 Minuten geheizt und anschließend mit XPS analysiert. Zwar setzt sich das C 1s-Signal nach dem

Heizschritt bei 1070 K hauptsächlich aus den Wolframcarbiden zusammen, es ist jedoch noch ein kleiner Anteil graphitischen Kohlenstoffs vorhanden, der erst bei höheren Temperaturen verschwindet. Auf den Längenskalen (große Schichtdicken) im vorliegenden Experiment ist die Carbidbildung zwischen Wolfram und Kohlenstoff offensichtlich vernachlässigbar gering. Die Vorderkanten der Peaks von Kohlenstoff und Wolfram sind nach 12,5 Stunden unverändert. Demnach liegt Kohlenstoff nach wie vor an der Oberfläche und auch beim C/W-Interface handelt es sich um einen scharfen Übergang. Die Diffusion beschränkt sich auf das System Beryllium und Wolfram.

Nach 20,5 Stunden werden deutliche Veränderungen im Spektrum beobachtet. Die Wolframvorderkante hat sich deutlich zu niedrigeren Energien verschoben, das Signal ist insgesamt zu kleineren Energien verbreitert. Gleiches trifft auf das Kohlenstoffsignal zu. Nach dieser langen Heizdauer wird zum ersten Mal Beryllium im Spektrum nachgewiesen. Die Verschiebungen der C- und W-Vorderkanten können mit einer Berylliumdiffusion zur Oberfläche erklärt werden. Die Datenlage lässt zunächst zwar keinen eindeutigen Schluss zu, ob es sich um Be-Diffusion in Wolfram, W-Diffusion in Beryllium oder eine Kombination aus beiden handelt, doch können Ergebnisse aus vergleichbaren Experimenten hinzugezogen werden. Sowohl Untersuchungen der binären Systeme mit Schichtdicken im Nanometerbereich, als auch die des binären Systems W/Be mit 235 nm Schichtdicke, legen nahe, dass es sich bei Beryllium um die bewegliche Spezies handelt.



**Abbildung 5.31:** (a) Tiefenprofil eines C/W/Be-Systems (300 nm/ 400 nm) nach einer Heizdauer von 7,5 h (durchgezogene Linien). Die gestrichelten Linien zeigen das Profil der unbehandelten Probe nach der Präparation. Nach 7,5 h hat sich eine  $\text{Be}_{12}\text{W}$ -Phase ausgebildet, das Kohlenstoffprofil ist noch unverändert. (b) Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für Be in W, der aus dem Tiefenprofil bestimmt werden kann.

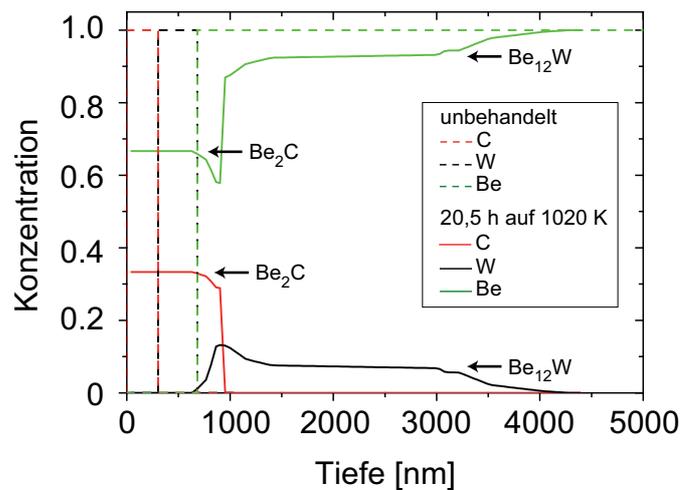
Im vorliegenden System C/W/Be diffundiert Be vollständig sowohl durch das Wolfram als auch durch die Kohlenstoffschicht und bildet  $\text{Be}_{12}\text{W}$  und  $\text{Be}_2\text{C}$ . Die Informationen über die Stöchiometrien können aus dem RBS-Tiefenprofil (s. unten) gewonnen werden. Im System Be/W mit Schichtdicken im Nanometerbereich wird beobachtet, dass

die Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$  auf das Interface beschränkt ist. Das vorliegende Experiment zeigt, dass weder  $\text{Be}_{12}\text{W}$  noch  $\text{Be}_2\text{C}$  auf die Grenzflächen beschränkt sind. Falls im Laufe des Experiments  $\text{Be}_2\text{W}$  an der Grenzfläche gebildet wird, ist dessen Menge nicht ausreichend, um im Rückstreupektrum nachgewiesen zu werden. In Abschnitt 2.6.1.1 wurde gezeigt, dass der Anteil von  $\text{Be}_2\text{W}$  im Temperaturbereich zwischen 770 und 870 K signifikant ansteigt. In den vorliegenden Messungen wird bei 850 K keine Änderung im Spektrum beobachtet. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Diffusion auf dieser Längenskala noch nicht zu nachweisbaren Änderungen führt oder auf die Beobachtung, dass sich die Ausbildung der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Legierung auf das Interface beschränkt. Bei höheren Temperaturen sorgt das große Berylliumreservoir für die Bildung von  $\text{Be}_{12}\text{W}$ . Ähnlich wie in den ternären Systemen  $\text{Be}/\text{C}/\text{W}$  und  $\text{C}/\text{Be}/\text{W}$  werden auch keine neuen Verbindungen, sondern nur die chemischen Phasen beobachtet, die bereits aus Untersuchungen der binären Systeme bekannt sind.

Für eine genauere Auswertung werden die Heizschritte nach 7,5 und 20,5 Stunden herangezogen. Die RBS-Daten werden mit SIMNRA angepasst und somit ein Konzentrationsstiefenprofil ermittelt. Das Profil ist zunächst aus einzelnen Schichten verschiedener elementarer Zusammensetzung aufgebaut. Unter der Annahme einer berechneten Dichte ( $1/\rho = \sum_i [c_i/\rho_i]$ ) kann dann für jede Schicht aus der Flächendichte deren Schichtdicke bestimmt werden. Abbildung 5.31 zeigt das Tiefenprofil nach einer Heizdauer von 7,5 Stunden mit Vergleichsdaten der unbehandelten Probe in (a), sowie die Darstellung des von der Berylliumkonzentration abhängigen Diffusionskoeffizienten von Be in W in (b). Nach einer Heizdauer von 7,5 h (Abb. (a)) ist ein Teil des Wolframs zu  $\text{Be}_{12}\text{W}$  legiert, das Kohlenstoffsignal ist noch unverändert. Das Konzentrationsstiefenprofil zeigt im Tiefenbereich von 660 bis 900 nm eine Stöchiometrie von  $\text{Be}:\text{W}=12:1$ . Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse des binären Systems  $\text{W}/\text{Be}$ , bei dem sich ebenfalls eine  $\text{Be}_{12}\text{W}$ -Stöchiometrie ausbildet (kein  $\text{Be}_2\text{W}$  oder  $\text{Be}_{22}\text{W}$ ).

Mit Hilfe einer Boltzmann-Matano Analyse [130] kann der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient für Be in W bestimmt werden. Mit der Methode wird aus dem Konzentrationsstiefenprofil der Diffusionskoeffizient ermittelt unter den Voraussetzungen, dass (1) die Schichten zu Beginn des Experiments scharf getrennt sind und (2) die diffundierenden Atome das jeweils andere Material nicht vollständig durchwandern. Für ein binäres System muss gewährleistet sein, dass keines der beiden Materialien die Oberfläche des jeweils anderen erreicht. Das Tiefenprofil in Abbildung 5.31(a) zeigt eine Durchmischung von Wolfram und Beryllium um das  $\text{W}/\text{Be}$ -Interface und für beide Elemente ein noch vorhandenes Reservoir, das nicht reagiert hat. Das Experiment erfüllt demnach die Voraussetzungen für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

Abbildung 5.31(b) zeigt den Verlauf des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Be-Konzentration. Für Berylliumkonzentrationen  $c_{\text{Be}} \lesssim 0,9$  ist der Diffusionskoeffizient mit Werten von  $D(c, T = 1020 \text{ K}) < 0,1 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  vernachlässigbar klein. Erst ab einer Berylliumkonzentration von  $c_{\text{Be}} \approx 0,91$ , was in einer Wolframmatrix der Stöchiometrie von  $\text{Be}_{12}\text{W}$  entspricht, steigt der Diffusionskoeffizient signifikant. Der ermittelte Wert beträgt  $D(c = 0,91, T = 1020 \text{ K}) = 10,6 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ .



**Abbildung 5.32:** Tiefenprofil eines C/W/Be-Systems (300 nm/ 400 nm) nach einer Heizdauer von 20,5 h (durchgezogene Linien). Das Wolfram ist vollständig legiert, der Kohlenstoff zu Be<sub>2</sub>C carbidisiert. Die gestrichelten Linien zeigen das Profil der unbehandelten Probe nach der Präparation.

Abbildung 5.32 zeigt das Tiefenprofil des C/W/Be-Systems (300 nm/ 400 nm) nach 20,5 h auf 1020 K. Die Wolframschicht ist vollständig legiert, der Kohlenstoff ist zu Be<sub>2</sub>C carbidisiert. Im Tiefenbereich von 1200 bis 3000 nm beträgt die Stöchiometrie Be:W=12:1. Die Legierung erstreckt sich somit über einen deutlich größeren Tiefenbereich als nach 7,5 h. An dieser Stelle ist nochmals darauf hinzuweisen, dass die Temperatur der Probe mit einem IR-Pyrometer bestimmt wird. Hierfür geht die Emissivität von Kohlenstoff ein, der mit einer 300 nm dicken Schicht die Probe abschließt. Diffundiert jedoch Beryllium an die Oberfläche und bildet Be<sub>2</sub>C, ist nicht auszuschließen, dass sich die Emissivität der Probe ändert. Es kann also zu Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung kommen, die wiederum die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse beeinflussen. Da reiner Graphit die höchste Emissivität aufweist, kann die Berylliumdiffusion zur Oberfläche die Emissivität verringern, was eine Unterschätzung der tatsächlichen Temperatur nach sich zieht. In diesem Fall ist der bestimmte Diffusionskoeffizient kleiner als der tatsächliche Wert. Der Einfluss dieser Prozesse dürfte jedoch nur gering sein, da während der Heizphase nur Abweichungen von wenigen K festgestellt wurden.

Für die Heizdauer von 20,5 h sind aufgrund der Berylliumdiffusion zur Oberfläche die Voraussetzungen für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten Be in C nach Boltzmann-Matano nicht erfüllt. Das Konzentrationsverhältnis von Kohlenstoff zu Beryllium entspricht im Tiefenbereich von 0 bis etwa 700 nm dem Verhältnis von Be<sub>2</sub>C. Die Kohlenstoffschicht ist also vollständig carbidisiert.

## Zusammenfassung der Ergebnisse zum System Be-C-W

Das System Be-C-W zeigt an den jeweiligen Grenzflächen bereits bei Raumtemperatur die Bildung von Carbiden ( $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ , WC), bzw. die Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$ . Die Analysen der Experimente zeigen, dass während der Temperaturbehandlungen ausschließlich Verbindungen entstehen, die bereits aus den Untersuchungen der binären Systeme bekannt sind: Sämtliche Signale in den XP-Spektren können eindeutig bereits bekannten Verbindungen zugeordnet werden. Es treten keine Peaks bei anderen Bindungsenergien auf, die das Einführen ternärer Verbindungen erfordern würden. Es lassen sich weiterhin drei Temperaturregionen unterscheiden. Die genauen Grenzen hängen hierbei von der Schichtreihenfolge der untersuchten Systeme ab. Von Raumtemperatur bis etwa 470 K führen weder Diffusion noch chemische Reaktionen zu signifikanten Änderungen, ab 570 K wird Berylliumcarbid gebildet. Die Schichtreihenfolge hat hierbei Einfluss auf die Carbidbildungstemperatur, da der chemische Gradient zwischen Beryllium und Wolfram eine treibende Kraft für die Be-Diffusion, und infolgedessen für die Carbidisierung der C-Zwischenschicht, ist. Die dominante Komponente in diesem Temperaturbereich ist  $\text{Be}_2\text{C}$ . Die Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$  wird nur gebildet (ab etwa 770 K), wenn nach der Carbidbildung noch metallisches Beryllium vorhanden ist. Das Wolframcarbid  $\text{W}_2\text{C}$  wird nur gebildet (ab etwa 970 K), falls nach der  $\text{Be}_2\text{C}$ -Bildung noch elementarer Kohlenstoff zur Verfügung steht. Bei hohen Temperaturen werden weiterhin  $\text{Be}_2\text{C}$ -Inseln beobachtet. Sofern  $\text{Be}_2\text{W}$  gebildet wurde, dissoziiert die Legierung ab 1170 K. Ab etwa 1170 K setzt ebenfalls die Dissoziation des Berylliumcarbids ein. Das entstehende Beryllium desorbiert von der Oberfläche, der Kohlenstoff diffundiert in das Wolframsubstrat und bildet Wolframcarbide. Zunächst entsteht nur  $\text{W}_2\text{C}$ , ab 1270 K auch WC.

Abhängig vom Reservoir des vorhandenen Berylliums wird  $\text{Be}_2\text{W}$  oder  $\text{Be}_{12}\text{W}$  gebildet. Bei großem Be-Reservoir (Substrat) wird  $\text{Be}_{12}\text{W}$  gebildet. Der Diffusionskoeffizient für Beryllium in Wolfram wurde für  $T = 1020 \text{ K}$  bestimmt. Für Berylliumkonzentrationen  $c_{\text{Be}} \lesssim 0,9$  ist der Diffusionskoeffizient mit Werten von  $D(c, T = 1020 \text{ K}) < 0,1 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$  vernachlässigbar klein. Erst ab einer Berylliumkonzentration von  $c_{\text{Be}} \approx 0,91$  (entspricht in einer Wolframmatrix der Stöchiometrie von  $\text{Be}_{12}\text{W}$ ) steigt der Diffusionskoeffizient signifikant. Der ermittelte Wert beträgt  $D(c = 0,91, T = 1020 \text{ K}) = 10,6 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ . Bei 1020 K werden für große Reservoirs (mehrere 100 nm) von Kohlenstoff und Wolfram an der C/W-Grenzschicht keine signifikanten Diffusionsprozesse beobachtet, die Carbidbildung ist auf das Interface begrenzt.

## 6 Vergleichende Diskussion und Zusammenfassung

Zu Beginn der Arbeit wurde dargelegt, welche Ziele bei den Durchführungen der Experimente verfolgt werden. Die Fragestellungen werden nun noch einmal aufgegriffen und erläutert. Es soll im Einzelnen zusammengefasst und diskutiert werden, welche Ergebnisse gewonnen wurden.

### I. Vervollständigung der Datenbasis binärer Systeme

- *Untersuchung der Wechselwirkung von Beryllium und Kohlenstoff (Be/C)*

Für das System Be/C wurde zunächst der Wachstumsmodus untersucht. Diese Fragestellung stand zunächst nicht im Vordergrund, deren Beantwortung liefert jedoch wertvolle Informationen für die Mechanismen, die während der Experimente beobachtet wurden. Es wurde eine Aufdampfserie, also ein Experiment mit schrittweiser Erhöhung der deponierten Materialmenge, durchgeführt. Schon bei Raumtemperatur zeigt sich für die kleinste Bedeckung ein carbidischer Anteil im Signal, das jedoch trotzdem vom metallischen Anteil dominiert wird. Diese Beobachtung kann mit Inselbildung erklärt werden, für die sich auch in weiteren Analysen Hinweise finden. Das Gesamtsignal ist für kleine Bedeckungen zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Während sich oxidischer und carbidischer Anteil mit zunehmender Bedeckung kaum ändern, nimmt vor allem der metallische Anteil während der Aufdampfserie zu. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten wurden für die Bindungsenergieverschiebung bei kleinen Bedeckungen in Erwägung gezogen. Eine ähnliche Verschiebung wurde in den winkelabhängigen Messungen zu Be/C beobachtet. Ein Ladungstransfer von C zu Be kann nicht ausgeschlossen werden, doch liefert ein *surface core level shift* für alle Beobachtungen ein konsistentes Bild.

Diese Analysen des Wachstumsmodus sind eine grundlegende Voraussetzung für das Verständnis der Diffusionsprozesse in den Systemen Be/C und Be/C/W.

- ▷ *Entstehung chemischer Komponenten und Bestimmung der Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen chemischen Verbindungen vorliegen*

Es wurden Be/C-Systeme verschiedener Be-Schichtdicken untersucht. Die Dicken der Berylliumschichten haben Einfluss auf die Temperaturen, bei denen die Carbidbildung einsetzt. Die Verbindung Be<sub>2</sub>C ist die einzige chemische Verbindung, die im System Be-C auftritt. Für kleine Schichtdicken unterhalb von 0,7 nm ist die vollständige Carbidisierung bereits bei 570 K

abgeschlossen. Bei unvollständiger Bedeckung führt die bereits bei geringeren Temperaturen einsetzende Oberflächendiffusion zur Carbiddbildung. Ist die bedeckende Schicht geschlossen, so ist die Diffusion ins Volumen bestimmend. Für alle Schichtdicken  $d_F > 1,35$  nm wird die einsetzende Carbiddbildung erst bei Temperaturen oberhalb von 720 K beobachtet.

Für das Berylliumcarbid wird, abhängig von der vorhandenen Menge, eine Bindungsenergieverschiebung im Be 1s- und C 1s-Signal beobachtet. Da diese mit der Carbiddmenge korreliert, wird diese Beobachtung auf einen Teilchengrößeneffekt zurückgeführt. In diesem Zusammenhang sind zusätzliche Informationen über die erste Monolage besonders hilfreich. Das System Be/C kann mit ISS nur bedingt untersucht werden, da Kohlenstoff mit der Methode nicht nachgewiesen wird. In den ISS-Messungen des Systems Be/C/W wird jedoch Wolfram nachgewiesen in einem Temperaturbereich, in dem noch kein  $\text{Be}_2\text{C}$ -Verlust beobachtet wird. Dies kann nur auf eine Änderung in der Morphologie der Oberfläche (Inselbildung) zurückgeführt werden. Obwohl die Bindungsenergieverschiebung im System Be/C also mit einem Teilchengrößeneffekt (der von der Carbiddmenge abhängt) erklärt werden kann, kann auch eine Änderung der Inselnform (bei konstanter Carbiddmenge) nicht ausgeschlossen werden.

Mit einsetzender Carbiddbildung wird gleichzeitig ein Ansteigen des Anteils von elementarem Kohlenstoff beobachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Inselstruktur des Berylliumcarbids. Ein Vergleich mit dem System Be/W, bei dem Lagenwachstum nachgewiesen wird, zeigt bei einsetzender Legierungsbildung eine Abnahme des Substratsignals. Ab 1220 K beginnt die Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$  und es kommt zur Sublimation von metallischem Beryllium.

▷ *Charakterisierung von Sublimationsprozessen*

Bei 1220 K wird ein erster Verlust des Berylliumcarbids auf dem Kohlenstoffsubstrat beobachtet, ab 1320 K wird kein  $\text{Be}_2\text{C}$  mehr nachgewiesen. Im gleichen Temperaturbereich wird im ternären System Be-C-W der Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  beobachtet. Obwohl kein elementarer Kohlenstoff vorliegt, wird dort bei dieser Temperatur  $\text{W}_2\text{C}$  gebildet. Dies lässt auch für das binäre System den Schluss zu, dass das Carbid bei dieser Temperatur dissoziiert. Der resultierende Kohlenstoff verbleibt auf der Oberfläche, das Beryllium desorbiert.

▷ *Charakterisierung von Diffusionsprozessen*

Mit der entsprechenden Experimentführung konnten für die beiden Systeme Be/C(PG) und Be/C(HOPG) die Aktivierungsenergien für die Diffusion bestimmt werden. Mit Schichtdicken von  $d_F > 1,9$  nm kann hierbei von geschlossenen Schichten ausgegangen werden. Diese Unterscheidung zwischen vollständiger und unvollständiger Bedeckung aus dem binären System ist relevant für das System Be/C/W, bei dem für geringe Berylliumschichtdicken schon ein früheres Einsetzen der Carbiddbildung bei  $T = 570$  K

---

beobachtet wird (auch für das System Be/C(PG) wird für Schichtdicken  $d_F < 0,7$  nm einsetzende Carbidsierung bereits bei 570 K beobachtet). Die für das System Be/C bestimmten Aktivierungsenergien sind somit nicht auf das ternäre System übertragbar. Für PG bewegen sich die Temperaturen für die Carbiddbildung im Bereich 585 bis 635 K. Für das HOPG-Substrat sind Temperaturen zwischen 810 und 855 K notwendig, um in angemessener Zeit die Vorgänge zu charakterisieren.

Beide Substrate zeigen in den ersten Minuten des Heizexperiments eine schnelle Abnahme des Berylliumanteils, die bei längerer Heizedauer in eine langsamere Abnahme übergeht. Diese Beobachtung kann durch Carbiddbildung am Interface (Diffusionsbarriere) und auch durch Inselbildung (Abnahme des Berylliumsignals durch Umstrukturierung der Oberfläche) erklärt werden. Die Be-Abnahme für Be/C(PG) wurde im linearen Bereich ausgewertet und die Aktivierungsenergie zu  $E_A = 1,8 \pm 0,1$  eV bestimmt. Mit diesem Wert konnte die Temperatur der einsetzenden Carbiddbildung für den thermodynamischen Messablauf rekonstruiert werden. Hierzu wurde der Zusammenhang  $[A](T_i) = [A](T_{i-1}) \cdot e^{-c \cdot k_D(T_i)t}$  herangezogen, also die temperaturabhängige Änderung der Materialmenge  $[A]$ . Das beste Ergebnis wurde für  $c = 10$  erzielt.

HOPG zeigt einen anderen Verlauf der Be-Abnahme mit zunehmender Heizedauer. Eine plausible Erklärung für diese Beobachtungen liefert die Annahme, dass das Berylliumcarbidd zunächst epitaktisch auf dem einkristallinen Substrat aufwächst. Ist eine kritische Dicke erreicht, ordnet sich das Carbidd um und nimmt seine eigene (größere) Gitterkonstante an. Dieser Übergang macht sich in einer schnelleren Diffusion von Beryllium durch  $\text{Be}_2\text{C}$ , also einer schnelleren Abnahme des Be-Signals, bemerkbar. Die Aktivierungsenergie für das System Be/C(HOPG) wurde zu  $E_A = 2,1 \pm 0,7$  eV bestimmt. Der große Fehler ist auf die Unsicherheiten in der Wahl des Bereichs der linearen Abnahme bei der Auswertung zurückzuführen. Auch hier konnte der thermodynamische Messablauf rekonstruiert werden, es wurde ebenfalls mit  $c = 10$  das beste Ergebnis erzielt.

▷ *Einfluss der Kohlenstoffstruktur auf die kinetischen Prozesse*

Der Einfluss der Kohlenstoffstruktur wurde hinsichtlich des Anteils an geordnetem Kohlenstoff im Substrat und hinsichtlich der Oberflächenmorphologie untersucht, indem verschiedene Experimente mit PG- und HOPG-Substraten durchgeführt wurden. Die Vergleichsmessungen zeigen für HOPG-Substrat erst bei höheren Temperaturen eine einsetzende Carbiddbildung als für PG. Es stehen dort einerseits weniger ungepaarte Bindungselektronen zur Verfügung und außerdem findet keine Korngrenzendiffusion statt. Dies führt dazu, dass erst bei 870 K Carbiddbildung beobachtet wird.

Auch bei Morphologieuntersuchungen zeigen PG und HOPG deutliche Unterschiede. Die Systeme wurden für verschiedene Temperaturen mit winkelabhängiger Photoelektronenemission vermessen. Während HOPG glatt

ist (auf  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  sind die Höhenunterschiede  $< 3 \text{ nm}$ ), zeigt PG in AFM-Aufnahmen grobe Hügelstrukturen in der Größenordnung von etwa  $100 \text{ nm}$ . Für HOPG können die Verläufe der ARXPS-Messungen mit anfänglichen Lagen erklärt werden, die ab  $870 \text{ K}$  in Inselstrukturen aufbrechen. Die Messungen des Systems Be/C(PG) zeigen Verläufe der Intensitätsverhältnisse, die mit einer planen Substratoberfläche nicht erklärt werden können. Hier hat die Rauigkeit entscheidenden Einfluss. Erst ab  $770 \text{ K}$  können die Daten mit einem Modell der Inselstruktur angepasst werden. Bei dieser Temperatur wird in den XP-Spektren eine nahezu vollständige Carbidisierung beobachtet und im IS-Spektrum ist bei  $770 \text{ K}$  erstmals kein Beryllium mehr nachzuweisen.

Für die winkelabhängigen Experimente Be/C(PG) ist ein Vergleich mit der Aufdampfsreihe Be/C(PG) hilfreich. Die kleinste Bedeckung weist bereits einen dominanten metallischen Anteil auf. Da das Metall in Kontakt mit der Grenzfläche jedoch carbidisiert, weist diese Beobachtung auf eine lateral inhomogene Verteilung des Berylliums auf der Oberfläche hin. Das Metall ordnet sich in Form von Inseln an, in denen noch metallischer Anteil vorhanden ist. Auf der Oberfläche diffundierende Atome sammeln sich in den Tälern der Hügelstruktur.

- *Untersuchung der Wechselwirkung von Beryllium und Wolfram (Be/W) für  $T > 970 \text{ K}$* 
  - ▷ *Bestimmung/Eingrenzung der Temperaturbereiche, in denen die aus Voruntersuchungen bekannten Verbindungen vorliegen*

Bei der Analyse des Systems Be/W steht die Wechselwirkung eines großen Wolfram- mit einem kleinen Berylliumreservoir im Vordergrund. Die chemischen und physikalischen Vorgänge bis  $970 \text{ K}$  sind bereits im Vorfeld gut charakterisiert worden. Beryllium wächst auf Wolfram in Form von Lagen auf (Frank-Van der Merwe-Wachstum) und bildet bereits bei Raumtemperatur die Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$ . Eine weitere Legierungsbildung ist bei  $570 \text{ K}$  zu beobachten, ab  $870 \text{ K}$  steigt der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Anteil signifikant. Die Ausdehnung des  $\text{Be}_2\text{W}$  beschränkt sich dabei auf einen schmalen Bereich am Interface. Im Gegensatz zum System Be/C führt Energiezufuhr nicht zu Inselbildung, sondern es liegen weiterhin Lagen vor. Ab  $670 \text{ K}$  wird eine Desorption von metallischem Beryllium von der Oberfläche beobachtet, mit zunehmender Temperatur verringert sich die Berylliummenge weiter. Der relative Anteil der Legierung steigt bis  $1070 \text{ K}$  weiter an, ab  $1170 \text{ K}$  liegt nur noch metallisches Wolfram vor. Auch beim Berylliumcarbid sind bei diesen Temperaturen Verluste zu beobachten. Der Verlust des Berylliumcarbids  $\text{Be}_2\text{C}$  kann mit Dissoziation und anschließender Desorption von Be erklärt werden. Es liegt nahe, dass dem Verlust von  $\text{Be}_2\text{W}$  ebenfalls dieser Mechanismus zugrunde liegt, zumal nach dem letzten Temperaturschritt mit NRA kein signifikanter Berylliumanteil in der Probe nachzuweisen ist.

---

## II. Analyse ternärer Systeme aus den Wandmaterialien Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram in Bezug auf:

- *Entstehung chemischer Verbindungen und Bestimmung der Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen chemischen Verbindungen vorliegen*

Ohne Ausnahme zeigen die Experimente mit ternären Systemen, dass sich die chemischen Verbindungen auf jene beschränken, die bereits aus den Analysen der binären Systeme bekannt sind ( $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Be}_2\text{W}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{W}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  und  $\text{WC}$ ). Es werden keine Verbindungen aus allen drei Materialien Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram gebildet. Es zeigt sich weiterhin, dass die Entstehung der chemischen Verbindung in hohem Maß von den Experimentparametern abhängt. Hier spielt das Materialreservoir eine entscheidende Rolle. Insbesondere die Legierung  $\text{Be}_{12}\text{W}$  wird nur gebildet, wenn das Berylliumreservoir ausreichend groß ist, andernfalls liegt  $\text{Be}_2\text{W}$  vor. Generell wird im ternären System Be-C/W bevorzugt Berylliumcarbid gebildet. Andere Verbindungen treten auf, wenn nach der Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  noch weiteres Beryllium, bzw. elementarer Kohlenstoff zur Verfügung steht. Die Anordnung der Schichten hat Einfluss auf die Temperaturbereiche, in denen die Komponenten entstehen, da die Atome unter Umständen erst andere Lagen durchqueren müssen, bevor es zur Carbid- oder Legierungsbildung kommen kann.

Die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  wird ab 570 K beobachtet, dessen Dissoziation setzt bei 1170 K ein. Im Falle überschüssigen Berylliums setzt die Legierungsbildung von  $\text{Be}_2\text{W}$  bei 670 K ein, wie im System Be/W steigt der Anteil der Legierung ab 870 K signifikant. Ab 1070 K wird ein Verlust von  $\text{Be}_2\text{W}$  beobachtet. Für ein großes Berylliumreservoir kann ab 1020 K die Bildung von  $\text{Be}_{12}\text{W}$  nachgewiesen werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bedingt durch die Analysemethode (RBS) Änderungen auf den Längenskalen, die mit XPS analysiert werden (einige Nanometer), nicht aufgelöst werden können. Steht elementarer Kohlenstoff zur Verfügung, kommt es ab 870 K zu einem Anstieg von  $\text{W}_2\text{C}$ , andernfalls erst ab der Dissoziationstemperatur von  $\text{Be}_2\text{C}$  (1170 K). Bei Temperaturen ab 1070 K wird  $\text{WC}$  gebildet. Nach der Dissoziation von Berylliumcarbid sind metallisches Wolfram und dessen carbidische Verbindungen dominant. Wenn keine Berylliumverbindungen mehr vorliegen (1270 K), kann das System schließlich als binäres System C-W betrachtet werden.

- *Charakterisierung von Sublimationsprozessen*

Im untersuchten Temperaturbereich bis 1270 K tritt keine Sublimation von Kohlenstoff oder Wolfram auf. Da auch keine Sublimation der chemischen Verbindungen beobachtet wird, spielt nur die Sublimation von metallischem Beryllium eine Rolle. Auch hier nimmt das Materialreservoir wesentlichen Einfluss. Es kann zur Sublimation von Be kommen, wenn nach der Bildung von Berylliumcarbid noch weiteres metallisches Beryllium vorliegt. Dann ist die Ausgangslage ähnlich zum System Be/W, in dem ab 670 K Berylliumverluste beobachtet werden.

Liegt kein metallisches Beryllium vor, geht den Sublimationsprozessen im ternären System die Dissoziation von Berylliumcarbid voraus. In allen untersuchten Systemen kommt es bei hohen Temperaturen zur Bildung von Wolframcarbiden, obwohl teilweise kein elementarer Kohlenstoff mehr zu deren Bildung zur Verfügung steht. Dies ist auf die Dissoziation von  $\text{Be}_2\text{C}$  zurückzuführen. Während das entstehende Beryllium bei diesen Temperaturen (ab 1170 K) sublimiert, führt der Kohlenstoff zur Bildung von  $\text{W}_2\text{C}$  und WC.

- *Charakterisierung von Diffusionsprozessen: Einfluss des Materialreservoirs und Einfluss/Entstehung von Diffusionsbarrieren*

Um den Einfluss des Materialreservoirs und Diffusionsbarrieren zu untersuchen, wurden Schichtsysteme verschiedener Dicken und Schichtreihenfolgen untersucht. Die Variation der Schichtdicke ist ebenfalls eine Variation des Materialreservoirs. Die Reihenfolge ist für kinetische Prozesse im Fall sich ausbildender Diffusionsbarrieren relevant. Im Folgenden werden die Experimente mit Variation von Reservoir und Schichtreihenfolge zusammengefasst. Es ist für die Diskussion notwendig, die bereits besprochenen Temperaturregimes der einzelnen Verbindungen, sowie die auftretenden Sublimationsprozesse zu berücksichtigen.

Das System Be/C/W mit C-Überschuss zeigt bereits bei Raumtemperatur die Bildung von Carbiden an beiden Grenzflächen Be/C und C/W. Eine vollständige Carbidsierung von Be zu  $\text{Be}_2\text{C}$  ist bei 570 K abgeschlossen. Ab dieser Temperatur steht kein metallisches Beryllium mehr zur Verfügung. Im binären System wird bei kleinen Schichtdicken ( $d_F = 0,7$  nm) ebenfalls bereits bei 570 K eine vollständige Carbidsierung festgestellt. Da im System Be/C/W das Beryllium durch eine Kohlenstoffzwichenschicht vom Wolfram getrennt wird, hat der chemische Gradient zwischen Beryllium und Wolfram Auswirkungen auf die Carbidsbildung. Im inversen System C/Be/W sind durchgehend höhere Temperaturen für die Carbidsbildung zu beobachten. Über einen weiten Temperaturbereich bis 1070 K ändert sich die Zusammensetzung der Probe nur unwesentlich, ab 1170 K wird ein Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  beobachtet und bei 1270 K kann keine Berylliumverbindung mehr nachgewiesen werden. Durch das Experiment Be/C/W mit Be-Überschuss kann geklärt werden, dass es sich bei dem Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  um eine Dissoziation des Carbids handelt. Ab 970 K diffundiert der noch vorhandene elementare Kohlenstoff in das Substrat und bildet das Wolframsubcarbids  $\text{W}_2\text{C}$ . Es wird ein deutlicher Anstieg von  $\text{W}_2\text{C}$  im W 4f-Signal nachgewiesen, dessen Beitrag zur Gesamtzusammensetzung bei dieser Temperatur ist allerdings verschwindend gering. Ab 1170 K liegen ausschließlich metallisches Wolfram und dessen carbidische Verbindungen auf der Probe vor. Das Wolframcarbids WC wird ab 1270 K beobachtet. Während der gesamten Temperaturbehandlung wird für ein Be/C/W-System mit C-Überschuss kein  $\text{Be}_2\text{W}$  gebildet.

Die Analysen der Experimente Be/C/W mit Be-Überschuss zeigen ebenfalls eine Carbidsbildung bei Raumtemperatur an beiden Grenzflächen. Aus der Analyse der C 1s-Bindungsenergieregion geht eindeutig hervor, dass die vollständige Carbidi-

---

sierung des vorhandenen Kohlenstoffs zu  $\text{Be}_2\text{C}$  bei 670 K abgeschlossen ist. Bis 1070 K zeigt sich dort keine Veränderung der Zusammensetzung. Im Be 1s-Signal ist bis 1070 K jedoch ein Ansteigen des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteils zu beobachten. Da kein elementarer Kohlenstoff mehr zur Verfügung steht, um weiteres Berylliumcarbid zu bilden, ist diese Beobachtung auf Umordnungsprozesse zurückzuführen. Das metallische Beryllium diffundiert zum Wolframsubstrat, so dass der relative Anteil von  $\text{Be}_2\text{C}$  steigt, da die oberflächennahen Atome (bedingt durch die XPS-Methode) überbewertet werden.

Auch in der ISS-Analyse wird eine Verringerung des Be-Anteils mit steigender Temperatur beobachtet. Die Be-Diffusion führt zu einem Anstieg des  $\text{Be}_2\text{W}$ -Anteils im W 4f-Signal ab 770 K. Das IS-Spektrum zeigt nach der Präparation des Kohlenstoffs und auch nach der Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  keinen Beitrag von Wolfram, so dass von einer vollständigen Bedeckung ausgegangen werden kann. Bei 670 K wird im System Be/W ein beginnender Be-Verlust durch Desorption beobachtet. Verluste durch Desorption können auch für Be/C/W nicht ausgeschlossen werden, der steigende Anteil von  $\text{Be}_2\text{W}$  im W 4f-Signal setzt jedoch eine Diffusion von Beryllium zum Substrat voraus. Offensichtlich ist das große Wolframreservoir eine treibende Kraft für die Be-Diffusion. Dieser chemische Gradient hat auch Einfluss auf die Carbidsierung der C-Zwischenschicht. Es ist zu beobachten, dass im System Be/C/W die Carbidsierung bereits bei geringeren Temperaturen abgeschlossen ist als für den Fall Be/C.

Ab 1170 K wird ein signifikanter Anstieg von  $\text{W}_2\text{C}$  beobachtet. Diesem kommt eine besondere Bedeutung zu, zumal bei dieser Temperatur kein elementarer Kohlenstoff mehr zur Bildung von Wolframcarbiden zur Verfügung steht. Bei dieser Temperatur wird weiterhin ebenfalls ein Verlust von  $\text{Be}_2\text{W}$  und  $\text{Be}_2\text{C}$  beobachtet. Die Dissoziation des Berylliumcarbids stellt Kohlenstoff für die Bildung von  $\text{W}_2\text{C}$  zur Verfügung. Das verbleibende Beryllium desorbiert, wie im System Be/W untersucht, bei diesen Temperaturen vollständig von der Oberfläche. Auch in diesem System dominieren bei hohen Temperaturen Wolfram und dessen carbidische Verbindungen. WC wird ab 1270 K gebildet.

In den Experimenten C/Be/W wird bei Raumtemperatur an den Grenzflächen  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$  beobachtet. Eine vollständige Carbidsierung wird erst bei 770 K festgestellt, was der Temperatur der Carbidbildung im System Be/C entspricht. Die Carbidsierung ist also bei höheren Temperaturen abgeschlossen als im System Be/C/W. Die ISS-Analysen von C/Be/W zeigen nach der Deponierung von Beryllium keinen W-Anteil und nach der Deponierung von Kohlenstoff keinen C-Anteil mehr. Es handelt sich jeweils um vollständige Bedeckung. Weiterhin hat der chemische Gradient zwischen Beryllium und Wolfram in dieser Konfiguration keinen Einfluss auf die Kohlenstoffschicht. Eine Zunahme der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Legierung wird ab 670 K beobachtet, was mit Ergebnissen aus Untersuchungen des binären Systems übereinstimmt. Ab 1170 K ist kein  $\text{Be}_2\text{W}$  mehr vorhanden und auch der Anteil des  $\text{Be}_2\text{C}$  nimmt ab. Auch hier wird Kohlenstoff für die Bildung von  $\text{W}_2\text{C}$  und WC zur Verfügung gestellt. Analog zu den Systemen Be/C/W sind ab 1270 K

keine Berylliumverbindungen mehr nachzuweisen.

Die Analysen der Experimente C/Be/W mit C-Überschuss zeigen bei Raumtemperatur die Bildung von  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$  an den Grenzflächen. Das vorhandene Beryllium ist nach Heizen der Probe auf 670 K vollständig carbidiert. Die zu Beginn bei Raumtemperatur gebildete Legierung wird im Experiment mit Kohlenstoffüberschuss zu  $\text{Be}_2\text{C}$  umgesetzt. Die Legierung wird in den Untersuchungen stets nur dann bei höheren Temperaturen gebildet, wenn ein Überschuss an metallischem Beryllium vorhanden ist. Der C-Überschuss sorgt für einen dominanten Anteil des elementaren Kohlenstoffs über einen weiten Temperaturbereich. Erst ab 970 K wird ein deutlicher Anstieg des Wolframsubcarbids beobachtet. Auch im System Be/C/W mit C-Überschuss wird ab 970 K  $\text{W}_2\text{C}$  gebildet. Ist bei dieser Temperatur kein elementarer Kohlenstoff mehr vorhanden, können erst Wolframcarbide entstehen, wenn  $\text{Be}_2\text{C}$  dissoziiert. Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen beginnt die  $\text{Be}_2\text{C}$ -Dissoziation bei 1170 K. Ab 1270 K kann keine Berylliumverbindung mehr nachgewiesen werden.

Generell lassen sich die temperaturabhängigen Zusammensetzungen der ternären Systeme in drei Teilbereiche untergliedern. Die genauen Übergangstemperaturen hängen hierbei von der Schichtreihenfolge ab. Bis 570, bzw. 770 K wird ausschließlich Berylliumcarbid gebildet. Die folgenden Reaktionen sind abhängig von den Reservoirs noch vorhandener Reinelemente. Steht Beryllium zur Verfügung, wird  $\text{Be}_2\text{W}$  gebildet. Je nach Schichtreihenfolge geht dem zunächst eine Diffusion durch eine  $\text{Be}_2\text{C}$ -Zwischenschicht voraus. Steht noch elementarer Kohlenstoff zur Verfügung, wird ab etwa 970 K  $\text{W}_2\text{C}$  und bei höheren Temperaturen WC gebildet. Bei hohen Temperaturen dissoziieren die Berylliumverbindungen: Ab 1170 K ist kein  $\text{Be}_2\text{W}$  mehr vorhanden, bei 1270 K ist auch das vorhandene Berylliumcarbid komplett dissoziiert. Bei diesen Temperaturen liegen nur noch W,  $\text{W}_2\text{C}$  und WC vor. Die ISS-Analysen der ternären Systeme zeigen bei 1070 K einen Beitrag von Wolfram, obwohl in den XP-Spektren bei dieser Temperatur noch kein Verlust von  $\text{Be}_2\text{C}$  beobachtet wird. Diese Beobachtung ist auf Umordnungsprozesse auf der Oberfläche (Inselbildung) zurückzuführen.

Um zusätzliche Informationen zu den Diffusionsprozessen zu gewinnen, wurden Messungen variabler Photonenenergie am System C/Be/W am Synchrotron durchgeführt. Am Synchrotron besteht die Möglichkeit, die Energie der einfallenden Photonen zu verändern. Eine Änderung der einfallenden Photonenenergie hat eine Änderung der kinetischen Energie der Elektronen zur Folge. Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper von ihrer kinetischen Energie abhängt, lässt sich mit dieser Vorgehensweise die XPS-Informationstiefe variieren. Im Rahmen der Doktorarbeit wurde diese Methode erstmals erfolgreich auf die Analyse ternärer Schichtsysteme angewendet. Im Experiment wurden für ein C/Be/W-System die Temperaturen 300, 530, 850, 1020 und 1200 K angefahren. Es wurden vier verschiedene Informationstiefen ausgeleuchtet, wobei die kinetischen Energien 60, 300, 480 und 700 eV gewählt wurden. Die entsprechenden Informationstiefen sind  $d1$  (oberflächennah,  $E_{\text{kin}} = 60$  eV) bis  $d4$  (größte Infor-

---

mationstiefe,  $E_{\text{kin}} = 700 \text{ eV}$ ).

Die Messung bei Raumtemperatur spiegelt die präparierte Schichtreihenfolge wider: Bei der geringsten Informationstiefe dominiert Kohlenstoff und weder metallisches Beryllium noch Wolfram liefern einen signifikanten Beitrag zur Gesamtzusammensetzung. Mit zunehmender Tiefe wächst zunächst der Anteil von Beryllium und bei großen Analysetiefen auch der Anteil von Wolfram. Die Analysen führen zu dem Ergebnis, dass die Bildung des Berylliumcarbids an der C/Be-Grenzfläche (bereits bei Raumtemperatur) beginnt und sich mit steigender Temperatur langsam bis zur Oberfläche ausbreitet. Bei hohen Temperaturen diffundiert der Kohlenstoff von der Oberfläche in darunterliegende Schichten. Bei der kleinsten Informationstiefe  $d_1$  wurde bei hohen Temperaturen (1200 K) metallisches Wolfram nachgewiesen, was auf eine Freilegung des Substrats durch Desorptionsprozesse zurückzuführen ist. Gleichzeitig wird eine Reduktion des  $\text{Be}_2\text{C}$ -Anteils beobachtet. Das bestätigt die Beobachtungen der XPS- und ISS-Analysen im Labor. Ab 850 K wird in den tiefenaufgelösten Messungen die Bildung vom  $\text{W}_2\text{C}$  beobachtet. Bei 1020 K steigt der Anteil des  $\text{Be}_2\text{C}$ , obwohl kein metallisches Beryllium mehr zur Bildung zur Verfügung steht. Diese Beobachtung ist auf Umordnungsprozesse zurückzuführen. Auch in den Laborexperimenten wird bei 1070 K eine Inselbildung beobachtet. Ab 1200 K kann WC nachgewiesen werden.

Die Experimente zeigen wie beschrieben eine wesentliche Abhängigkeit der Entstehung chemischer Verbindungen vom Materialreservoir. Das Berylliumcarbid ist die dominierende Komponente im System und fungiert als Diffusionsbarriere sowohl für Beryllium, als auch für Kohlenstoff. Chemische Verbindungen, deren Bildung bei einem Überschuss von Beryllium, bzw. Kohlenstoff nach der Berylliumcarbidbildung möglich ist, entstehen erst bei höheren Temperaturen, wenn die Elemente durch eine  $\text{Be}_2\text{C}$ -Zwischenschicht vom Wolfram getrennt sind.

Um den Einfluss deutlich größerer Materialreservoirs zu untersuchen, wurde das System C/W/Be mit Schichtdicken im Bereich mehrerer 100 nm mit Ionenstrahlanalyse vermessen. Es wurden die Temperaturen 570, 850, 1020 und 1200 K angefahren. Ein Heizen für 30 Minuten auf 1200 K führt zu hohen thermischen Spannungen in der Probe und zu einem Ablösen der Schichten. Bei den Temperaturen 570 und 850 K sind mit der RBS-Methode noch keine Diffusionsprozesse nachweisbar. Nach 7,5 Stunden auf 1020 K wird die Kohlenstoffschicht noch nicht beeinflusst. Das Beryllium ist noch nicht bis zur Kohlenstoffschicht diffundiert, die Diffusion beschränkt sich auf das System Beryllium und Wolfram. Mit diesen Randbedingungen kann der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Der ermittelte Wert beträgt  $D(c = 0,91, T = 1020 \text{ K}) = 10,6 \text{ nm}^2\text{s}^{-1}$ . Nach einer Heizdauer 20,5 Stunden ist die Wolframschicht vollständig zu  $\text{Be}_{12}\text{W}$  legiert und der Kohlenstoff zu  $\text{Be}_2\text{C}$  carbidisiert.

## 7 Schlussbetrachtung: Relevanz für ITER

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden erstmals, aufbauend auf Voruntersuchungen binärer Systeme, Wechselwirkungen im ternären Stoffsystem der ITER-Wandmaterialien Beryllium, Kohlenstoff und Wolfram untersucht. Im Vordergrund standen hierbei Prozesse, die bei Zufuhr thermischer Energie ablaufen. Zugrunde lagen verschiedene Untersuchungen binärer Systeme. Hier wurde bereits die Carbidbildung bei thermischer Behandlung untersucht [10]. Weiterhin standen bereits der Einfluss von Ionenbeschuss [9] und die Wechselwirkung mit Wasserstoff [131] im Mittelpunkt. Während des Plasmabetriebs kommt es zu Erosion der Wandmaterialien, die an anderer Stelle im Gefäß wieder redeponiert werden können. Diese Prozesse führen zur Entstehung von Mischmaterialien, deren fusionsrelevanten Eigenschaften verschieden sind von denen der ursprünglichen Reinelemente. Das langfristige Ziel ist ein Verständnis von Mischsystemen hinsichtlich fusionsrelevanter Materialeigenschaften wie Wasserstoffrückhalt, Erosionsrate und Schmelztemperatur. Voraussetzung zur Charakterisierung dieser Eigenschaften ist ein umfassendes Verständnis thermodynamischer und kinetischer Prozesse bei der Entstehung der Mischsysteme. Die Untersuchungen des ternären Systems Be-C-W in der vorliegenden Arbeit haben hier wichtige Beiträge geliefert. Die Ergebnisse sind relevant für ein Verständnis der ablaufenden Prozesse im Fusionsexperiment ITER.

Zunächst wurde festgestellt, dass im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1270 K für ternäre Schichtsysteme keine Verbindungen aus allen drei Materialien gebildet werden. Die Reaktionen beschränken sich auf Verbindungen, die bereits aus Untersuchungen binärer Systeme bekannt sind. Hierbei handelt es sich um  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Be}_2\text{W}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{W}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$  und  $\text{WC}$ . Die Legierungsbildung ist hierbei abhängig vom vorhandenen Berylliumreservoir. Bei ausreichender Be-Menge wird  $\text{Be}_{12}\text{W}$  gebildet, ansonsten beschränkt sie die Reaktion auf die Bildung von  $\text{Be}_2\text{W}$ . Weiterhin wurde festgestellt, dass sich die Legierungen nur bilden, wenn genügend metallisches Beryllium vorliegt. Es wurde beobachtet, dass das bereits gebildete  $\text{Be}_2\text{W}$  unter Kohlenstoffzufuhr zu  $\text{Be}_2\text{C}$  und  $\text{W}$  umgesetzt wird. Beide Berylliumverbindungen dissoziieren bei hohen Temperaturen. Ein vollständiger Verlust von  $\text{Be}_2\text{W}$  wird bei 1170 K beobachtet, der von  $\text{Be}_2\text{C}$  beginnt ebenfalls bei dieser Temperatur. Aus der Dissoziation entstandenes metallisches Beryllium sublimiert von der Oberfläche, Kohlenstoff und Wolfram stehen weiterhin zur Verfügung. Für ITER bedeutet dies, dass bei entsprechender thermischer Belastung demnach Beryllium auch ohne chemische Erosion oder physikalische Zerstäubung ins Plasma gelangt. Die Dissoziationstemperatur ist in einem Bereich, in dem die verbliebenen Materialien C und W Wolframcarbide bilden können. Ab etwa 1170 K liegen hauptsächlich metallisches Wolfram und dessen carbidische Verbindungen  $\text{W}_2\text{C}$  und

---

WC vor.

Wenn die Wandmaterialien durch Plasmadisruptionen während des Betriebs häufig hohen thermischen Energien ausgesetzt sind, ist davon auszugehen, dass die Wolframcarbide als Mischmaterialien dominieren. Bewegen sich die Temperaturen im Bereich, in dem noch keine Dissoziationsprozesse einsetzen, ist Berylliumcarbid vorherrschend. Für weitere Untersuchung der fusionsrelevanten Eigenschaften sind daher insbesondere die Verbindungen  $\text{Be}_2\text{C}$  und die Wolframcarbide interessant. Für Berylliumcarbid ist bereits bekannt, dass der Kohlenstoff kein Wasserstoff binden kann, wenn er in Form von  $\text{Be}_2\text{C}$  vorliegt [72]. Das hat entscheidenden Einfluss auf die Rückhaltung von Tritium im Reaktor.

# Publikationen

## Literatur

- Investigation of chemical phase formation in the ternary system beryllium, carbon and tungsten with depth-resolved photoemission spectroscopy. Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Oberkofler, M.; Reinelt, M.; Balden, M.; Herrmann, A.; Lindig, S.; Paper accepted.
- Thermal induced structural changes of a-C and a-C:Ti films analyzed by NEXAFS and XPS. Adelhelm, C.; Balden, M.; Kost, F.; Herrmann, A.; Lindig, S.; Journal of Physics: Conference series, accepted.
- Deuterium retention in tungsten exposed to low-energy, high-flux clean and carbon-seeded deuterium plasmas. Alimov, V. Kh.; Roth, J.; Causey, R. A.; Komarov, D. A.; Linsmeier, Ch.; Wiltner, A.; Kost, F.; Lindig, S.; Journal of Nuclear Materials (2008), 375(2), 192-201.
- Beryllium deposition on International Thermonuclear Experimental Reactor first mirrors: Layer morphology and influence on mirror reflectivity. De Temmermann, G.; Baldwin, M. J.; Doerner, R. P.; Nishijima, D.; Seraydarian, R.; Schmid, K.; Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Marot, L.; Journal of Applied Physics (2007), 102(8).
- Structural investigation of the Be-W intermetallic system. Wiltner, A.; Kost, F.; Lindig, S.; Linsmeier, Ch.; Physica Scripta, T (2007), T128, 133-136.
- Binary beryllium-tungsten mixed materials. Linsmeier, Ch.; Ertl, K.; Roth, J.; Wiltner, A.; Schmid, K.; Kost, F.; Bhattacharyya, S. R.; Baldwin, M.; Doerner, R. P.; Journal of Nuclear Materials (2007), 363-365 1129-1137.

## Poster und Vorträge

- Studies on the ternary Be-C-W system. Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Vortrag am Institut für Materialphysik im Weltraum (DLR), Köln.
- Laboratory studies on the ternary Be-C-W system. Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Vortrag Special Expert Working Group Meeting 2008, IPP Garching.

- 
- Investigation of chemical phase formation in the ternary system beryllium, carbon and tungsten with depth-resolved XPS. Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Oberkofler, M.; Reinelt, M.; Balden, M.; Herrmann, A.; Lindig, S.; Posterbeitrag zur PSI 2008, Toledo, Spanien.
  - First results from beryllium on carbon. Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Vortrag Special Expert Working Group Meeting 2007, Abingdon, UK.
  - Reactions in the ternary Be-C-W system, Kost, F.; Linsmeier, Ch.; Vortrag Special Expert Working Group Meeting 2007, Abingdon, UK.
  - The interaction of beryllium, carbon and tungsten, Kost, F.; Ringbergseminar 2007.

# Literaturverzeichnis

- [1] *www.energieforschung-bmbf.de. Bundesministerium für Bildung und Forschung.*
- [2] HAEGELE, M.: *Entwicklung und Projektion: Wie viele Menschen werden in Zukunft auf der Erde leben?* Deutsche Stiftung Weltbevölkerung (DSW).
- [3] *www.ipcc.ch. Intergovernmental Panel on Climate Change.*
- [4] *Kernfusion.* Technischer Bericht, Forschungszentrum Jülich, Forschungszentrum Karlsruhe, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 2006.
- [5] *Summary of the ITER final design report.* Technischer Bericht, 2001.
- [6] FEDERICI, G., A. LOARTE und G. STROHMAYER: *Assessment of erosion of the ITER divertor targets during type I ELMs.* Plasma Physics and Controlled Fusion, 45(9):1523–1547, 2003.
- [7] BARABASH, V., A. PEACOCK, S. FABRITSIEV, G. KALININ, S. ZINKLE, A. ROWCLIFFE, J.-W. RENSMAN, A.A. TAVASSOLI, P. MARMY, P.J. KARDITSAS, F. GILLEMOT und M. AKIBA: *Materials challenges for ITER - Current status and future activities.* Journal of Nuclear Materials, 367-370(Part 1):21–32, August 2007.
- [8] MAISONNIER, D., I. COOK, P. SARDAIN, R. ANDREANI, L. DI PACE, R. FORREST, L. GIANCARLI, S. HERMSMEYER, P. NORAJITRA, N. TAYLOR und D. WARD: *A Conceptual Study of Commercial Fusion Power Plants.* Technischer Bericht, EFDA, 2004.
- [9] GOLDSTRASS, P.: *The formation of carbide on beryllium.* Dissertation, IPP-Report 9/126, 2000.
- [10] LUTHIN, J.: *Untersuchung zur chemischen Wechselwirkung bei der Bildung von Kohlenstoff-Mischsystemen.* Dissertation, Universität Bayreuth, 2000.
- [11] WILTNER, A.: *Untersuchungen zur Diffusion und Reaktion von Kohlenstoff auf Nickel- und Eisenoberflächen sowie von Beryllium auf Wolfram.* Doktorarbeit, IPP-Report, 2004.
- [12] EINSTEIN, A.: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.* Annalen der Physik, 17:132, 1905.
- [13] BRIGGS, D. und M.P. SEAH: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.* John Wiley & Sons, Chichester, 1985.

- [14] SEAH, M.P. und W.A. DENCH: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis, 1:2, 1979.
- [15] TANUMA, S., C.J. POWELL und D.R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 Elements over the 50-2000 eV range*. Surface and Interface Analysis, 17:911, 1991.
- [16] TANUMA, S., C. J. POWELL und D. R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*. Surface and Interface Analysis, 21(3):165–176, 1994.
- [17] TANUMA, S., C.J. POWELL und D.R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths. IV. Analysis of the Gries inelastic scattering model predictive IMFP equation*. Surface and Interface Analysis, 25:25, 1997.
- [18] TANUMA, S., C.J. POWELL und D.R. PENN: *Calculations of electron inelastic mean free paths for 21 materials*. Surface and Interface Analysis, 11:577, 1988.
- [19] GRIES, W. H.: *A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons*. Surface and Interface Analysis, 24(1):38–50, 1996.
- [20] *Quantification in XPS using SpecsLab and CasaXPS, Handbuch zur Specs-Software*.
- [21] MOULDER, J.F., W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN, J. CHASTAIN und R.C. KING: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota, 1995.
- [22] WAGNER, C. D., L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND und L. H. GALE: *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*. Surface and Interface Analysis, 3(5):211–225, 1981.
- [23] PC-ACCESS ESCA. Ver. 6.0, Rev. B, Physical Electronics, 1999.
- [24] GELIUS, U.: *Binding Energies and Chemical Shifts in ESCA*. Physica Scripta, 9(3):133–147, 1974.
- [25] LINSMEIER, CH.: *Auger electron spectroscopy*. Vacuum, 6/7:673, 1994.
- [26] DONIACH, S. und M. ŠUNJIĆ: *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. Journal of Physics C, 3:285, 1970.
- [27] MULTIPAK. Ver. 8.1A, Physical Electronics, 1999.
- [28] MILLER, S.: *Untersuchung der chemischen Wechselwirkung von Titan und Kohlenstoff mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1997.

- [29] SHIRLEY, D. A.: *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Phys. Rev. B, 5(12):4709, Juni 1972.
- [30] BAND, I. M., YU. I. KHARITONOV und M. B. TRZHASKOVSKAYA: *Photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for X-ray line energies in the range 0.132-4.509 keV targets:  $1 \leq Z \leq 100$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 23(5):443–505, Mai 1979.
- [31] YEH, J. J. und I. LINDAU: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32(1):1–155, Januar 1985.
- [32] REILMAN, R. F., A. MSEZANE und S. T. MANSON: *Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8(5):389–394, 1976.
- [33] JABLONSKI, A.: *Database of correction parameters for the elastic scattering effects in XPS*. Surface and Interface Analysis, 23(1):29–37, 1995.
- [34] JABLONSKI, A. und C. J. POWELL: *Elastic-electron-scattering effects on angular distributions in X-ray-photoelectron spectroscopy*. Physical Review B, 50(7):4739, August 1994.
- [35] SEAH, M. P. und I. S. GILMORE: *Simplified equations for correction parameters for elastic scattering effects in AES and XPS for  $Q$ ,  $\beta$  and attenuation lengths*. Surface and Interface Analysis, 31(9):835–846, 2001.
- [36] FADLEY, C. S., R. J. BAIRD, W. SIEKHAUS, T. NOVAKOV und S. E. L. BERGSTROEM: *Surface analysis and angular distributions in X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 4(2):93–137, 1974.
- [37] EBEL, M. F.: *Determination of the reduced thickness of surface layers by means of the substrate method*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 22(2):157–172, 1981.
- [38] BUSSING, T. D. und P. H. HOLLOWAY: *Deconvolution of concentration depth profiles from angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy data*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 3(5):1973–1981, September 1985.
- [39] FULGHUM, J. E.: *Determination of overlayer thickness by angle-resolved XPS: A comparison of algorithms*. Surface and Interface Analysis, 20(2):161–173, 1993.
- [40] AARNINK, W. A. M., A. WEISHAUPHT und A. VAN SILFHOUT: *Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers*. Applied Surface Science, 45(1):37–48, August 1990.
- [41] SCHULTZ LASSEN, T.: *QUASES-ARXPS*. Version 1.1.0, 2004.

- [42] TAGLAUER, E.: *Ion Scattering Spectroscopy*. Ion Spectroscopies for Surface Analysis, 2, 1991.
- [43] CHU, W.K., J. MAYER und M.A. NICOLET: *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [44] MAYER, M.: *SIMNRA User's Guide*. IPP Report 9/113, URL: <http://www.rzg.mpg.de/mam/>, 1997.
- [45] MARTIENSEN, W.: *Handbook of condensed matter and materials data*. Springer, 2005.
- [46] PIERSON, H.O.: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes Publications, 1993.
- [47] MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1996.
- [48] MASSALSKI, T.B., H. OKAMOTO, P.R. SUBRAMANIAN und L. KACPRZAK: *Binary Alloy Phase Diagrams*. Version 1.0. Materials Park, Ohio, 1996.
- [49] HOLLEMAN, A. F., N. WIBERG und E. WIBERG: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, 101. Auflage, 1995.
- [50] EPICIER, T., J. DUBOIS, C. ESNOUF, G. FANTOZZI und P. CONVERT: *Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides  $M_2C_{1-x}$  - II. In situ high temperature study on  $W_2C_{1-x}$  and  $Mo_2C_{1-x}$* . Acta Metallurgica, 36:1903, 1988.
- [51] BARIN, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, Band 1&2. VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1995.
- [52] *Inorganic Crystal Structure Database 2004*. Version 1.3.3, NIST, FIZ Karlsruhe, Germany, 2004.
- [53] *Diamond 2006*. Version 3.1d, Crystal Impact GbR, 2006.
- [54] CHRZANOWSKI, E. und E. BAUER: *The adsorption of beryllium on the tungsten (211) surface*. Surface Science, 173:106, 1986.
- [55] SCHLENK, W. und E. BAUER: *Beryllium films on the tungsten (110) surface*. Surface Science, 94:528, 1980.
- [56] SIDORSKI, Z., S. ZUBER und J. POLANSKI: *Adsorption of beryllium on (211) oriented tungsten single crystal: Work function changes and energy losses of scattered electrons*. Surface Science, 80:626, 1979.
- [57] ZUBER, S., Z. SIDORSKI und J. POLANSKI: *Work function and loss spectra of beryllium layers adsorbed on tungsten single crystals with (110) and (100) orientations*. Surface Science, 87:375, 1979.
- [58] BALDWIN, M.J., R.P. DOERNER, D. NISHIJIMA, D. BUCHENAUER, W.M. CLIFT, R.A. CAUSEY und K. SCHMID: *Be-W alloy formation in*

- static and divertor-plasma simulator experiments*. Journal of Nuclear Materials, 363-365:1179–1183, Juni 2007.
- [59] DOERNER, R.P., M.J. BALDWIN und R.A. CAUSEY: *Beryllium-tungsten mixed-material interactions*. Journal of Nuclear Materials, 342(1-3):63–67, Juni 2005.
- [60] WILTNER, A., F. KOST, S. LINDIG und CH. LINSMEIER: *Structural investigation of the Be/W intermetallic system*. Physica Scripta, T128:133–136, 2007.
- [61] LINSMEIER, CH., K. ERTL, J. ROTH, A. WILTNER, K. SCHMID, F. KOST, S.R. BHATTACHARYYA, M. BALDWIN und R.P. DOERNER: *Binary beryllium-tungsten mixed materials*. Journal of Nuclear Materials, 363-365:1129–1137, Juni 2007.
- [62] CHAO, B. S., J. GONZALEZ-HERNANDEZ, D. A. PAWLIK, S. R. OVSHINSKY, J. SCHOLHAMER, J. L. WOOD und K. PARKER: *Structural changes induced by thermal annealing in W/C multilayers*. In: *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, Band 1547, Seiten 196–211, San Diego, CA, USA, Januar 1992. SPIE.
- [63] MODI, M. H., G.S. LODHA, S.R. NAIK, A.K. SRIVASTAVA und R.V. NANDEDKAR: *Smoothing of tungsten-carbon interfaces and change in interface asymmetry on heat treatment*. Thin Solid Films, 503(1-2):115–120, Mai 2006.
- [64] LIN, M.-H.: *Synthesis of nanophase tungsten carbide by electrical discharge machining*. Ceramics International, 31(8):1109–1115, 2005.
- [65] YEH, J.J., R.L. PFEFFER, M.W. COLE, M. OHRING und J.E. YEHODA: *Reactions between tungsten and molybdenum thin films and polycrystalline diamond substrates*. Diamond and Related Materials, 5(10):1195–1203, August 1996.
- [66] LEROY, W. P., C. DETAVERNIER, R. L. VAN MEIRHAEGHE und C. LAVOIE: *Thin film solid-state reactions forming carbides as contact materials for carbon-containing semiconductors*. Journal of Applied Physics, 101(5):053714–10, März 2007.
- [67] BARZILAI, S., A. RAVEH und N. FRAGE: *Annealing of niobium coatings deposited on graphite*. Vacuum, 79(3-4):171–177, August 2005.
- [68] HATANO, Y., M. TAKAMORI, K. NOGITA, K. MATSUDA, S. IKENO und K. WATANABE: *Influence of microstructure of tungsten on solid state reaction rate with amorphous carbon film*. Journal of Nuclear Materials, 337-339:902–906, März 2005.
- [69] HILDEBRANDT, D., P. WIENHOLD und W. SCHNEIDER: *Mixed-material coating formation on tungsten surfaces during plasma exposure in TEXTOR-94*. Journal of Nuclear Materials, 290-293:89–93, März 2001.

- [70] LUTHIN, J. und CH. LINSMEIER: *Carbon films and carbide formation on tungsten*. Surface Science, 454-456:78–82, Mai 2000.
- [71] GOLDSTRASS, P. und CH. LINSMEIER: *Formation of mixed layers and compounds on beryllium due to  $C^+$  and  $CO^+$  bombardment*. Journal of Nuclear Materials, 290-293:71–75, März 2001.
- [72] ASHIDA, K. und K. WATANABE: *Chemical compound formation and its analysis in the beryllium-carbon binary system at elevated temperatures*. Fusion Engineering and Design, 37(2):307–315, September 1997.
- [73] TZENG, C.-T., J.-Y. YUH, W.-S. LO, R.-Y. CHU und K.-D. TSUEI: *Growth of  $Be_2C(100)$  films on  $Be(0001)$  substrate using  $C_{60}$  as precursor*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 20(6):1934–1938, November 2002.
- [74] ROTH, J., W. R. WAMPLER und W. JACOB: *Release of deuterium from carbon-deuterium films on beryllium during carbide formation and oxidation*. Journal of Nuclear Materials, 250(1):23–28, November 1997.
- [75] ANDERL, R. A., R. A. CAUSEY, J. W. DAVIS, R. P. DOERNER, G. FEDERICI, A. A. HAASZ, G. R. LONGHURST, W. R. WAMPLER und K. L. WILSON: *Hydrogen isotope retention in beryllium for TOKAMAK plasma-facing applications*. Journal of Nuclear Materials, 273(1):1–26, Juni 1999.
- [76] NIEH, T. G., J. WADSWORTH und A. JOSHI: *Interfacial reaction between carbon and beryllium*. Scripta Metallurgica, 20(1):87–92, Januar 1986.
- [77] GOLDSTRASS, P, K.U. KLAGES und CH. LINSMEIER: *Surface reactions on beryllium after carbon vapour deposition and thermal treatment*. Journal of Nuclear Materials, 290-293:76–79, 2001.
- [78] LUTHIN, J. und CH. LINSMEIER: *Characterization of electron beam evaporated carbon films and compound formation on titanium and silicon*. Physica Scripta, T91:134, 2001.
- [79] DEMENTJEV, A.P., M.N. PETUKHOV und A.M. BARANOV: *The unique capability of X-ray photon spectroscopy and X-ray excited Auger electron spectroscopy in identifying the  $sp^2/sp^3$  ratio on the surface of growing carbon films*. Diamond and Related Materials, 7:1534, 1998.
- [80] DIAZ, J., G. PAOLICELLI, S. FERRER und F. COMIN: *Separation of the  $sp^3$  and  $sp^2$  components in the  $C1s$  photoemission spectra of amorphous carbon films*. Physical Review B, 54:8064, 1996.
- [81] HAERLE, R., E. RIEDO, A. PASQUARELLO und A. BALDERESCHI:  *$sp^2/sp^3$  hybridization ratio in amorphous carbon from  $C 1s$  core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation*. Physical Review B, 65(4):045101, 2001.
- [82] LINSMEIER, CH. und J. WANNER: *Reactions of oxygen atoms and molecules with Au, Be, and W surfaces*. Surface Science, 454-456:305–309, Mai 2000.

- [83] MATHEMATICA. Version 6.03, Wolfram Research, Inc., 2008.
- [84] MARTIN, C., E.T. ARAKAWA, T.A. CALLCOTT und J.C. ASHLEY. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 35:307, 1984.
- [85] OURA, K., V.G. LIFSHITS und A.A. SARANIN: *Surface Science*. Springer, London, 2003.
- [86] TOUGAARD, SVEN: *QUASES background analysis of XPS/AES*. Version 4.2, 1999.
- [87] HARIKUMAR, K.R., S. GHOSH und C.N.R. RAO: *X-ray photoelectron spectroscopic investigations of Cu-Ni, Au-Ag, Ni-Pd, and Cu-Pd bimetallic clusters*. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(4):536–540, Januar 1997.
- [88] EBERHARDT, W., P. FAYET, D. M. COX, Z. FU, A. KALDOR, R. SHERWOOD und D. SONDERICKER: *Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters*. *Physical Review Letters*, 64(7):780, Februar 1990.
- [89] LOZZI, L., M. PASSACANTHANDO, P. PICOZZI, S. SANTUCCI und M. DE CRESCENZI: *XPS, AES and EELS studies of Cr clusters on graphite*. *Zeitschrift fuer Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26(0):51–53, März 1993.
- [90] MINATI, L., G. SPERANZA, L. CALLIARI, V. MICHELI, A. BARANOV und S. FANCHENKO: *The influence of metal nanoparticle size distribution in photoelectron spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(34):7856–7861, August 2008.
- [91] MASON, M.G.: *Electronic structure of supported small metal clusters*. *Physical Review B*, 27(2):748, 1983.
- [92] WERTHEIM, G. K.: *Core-electron binding energies in free and supported metal clusters*. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*, 66(1):53–63, März 1987.
- [93] JIRKA, I.: *An ESCA study of copper clusters on carbon*. *Surface Science*, 232(3):307–315, Juni 1990.
- [94] WERTHEIM, G. K., S. B. DICENZO und D. N. E. BUCHANAN: *Noble- and transition-metal clusters: The d bands of silver and palladium*. *Phys. Rev. B*, 33(8):5384, April 1986.
- [95] BÄUMER, M. und H.-J. FREUND: *Metal deposits on well-ordered oxide films*. *Progress in Surface Science*, 61(7-8):127–198, August 1999.
- [96] PAN, J.-M., U. DIEBOLD, L. ZHANG und T. E. MADEY: *Ultrathin reactive metal films on TiO<sub>2</sub>(110): growth, interfacial interaction and electronic structure of chromium films*. *Surface Science*, 295(3):411–426, Oktober 1993.
- [97] CHAUG, Y. S., N. J. CHOU und Y. H. KIM: *Interaction of Ti with fused silica and sapphire during metallization*. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 5(4):1288–1291, Juli 1987.

- [98] ZHANG, Z. und V. E. HENRICH: *Electronic interactions in the vanadium/TiO<sub>2</sub>(110) and vanadia/TiO<sub>2</sub>(110) model catalyst systems*. Surface Science, 277(3):263–272, Oktober 1992.
- [99] OGAWA, S. und S. ICHIKAWA: *Observation of induced dipoles between small palladium clusters and alpha-(0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Physical Review B, 51(23):17231, Juni 1995.
- [100] SARAPATKA, T.J.: *Pd- induced charge transports with Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al interface formation*. Journal of Physical Chemistry, 97(4):11274–11277, Juli 1993.
- [101] XU, M. C., H. J. QIAN, F. Q. LIU, K. IBRAHIM, W. Y. LAI und S. C. WU: *Ultrathin Pb film growth on Cu(111) studied by photoemission*. Solid State Communications, 117(5):327–332, Januar 2001.
- [102] GÜRTLER, K. und K. JACOBI: *Coverage and adsorption-site dependence of core-level binding energies for tin and lead on Al(111) and Ni(111)*. Surface Science, 134(2):309–328, November 1983.
- [103] RODRIGUEZ, J. A., R. A. CAMPBELL und D. W. GOODMAN: *Interaction of ultrathin films of copper with rhodium(100) and ruthenium(0001): an XPS study*. Journal of Physical Chemistry, 95(6):2477–2483, März 1991.
- [104] RODRIGUEZ, J. A., R. A. CAMPBELL und D. W. GOODMAN: *Electronic interactions in bimetallic systems: Core-level binding energy shifts*. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Band 9, Seiten 1698–1702, Toronto, Canada, Mai 1991. AVS.
- [105] BARALDI, A., S. LIZZIT, K. POHL, P. HOFMANN und S. DE GIRONCOLI: *Multilayer thermal expansion of Be(0001) determined from surface core level shifts*. Europhysics Letters, 64(3):364–370, 2003.
- [106] JOHANSSON, L. I., P.-A. GLANS und T. BALASUBRAMANIAN: *Fourth-layer surface core-level shift on Be(0001)*. Physical Review B, 58(7):3621, August 1998.
- [107] ALDEN, M., H. L. SKRIVER und B. JOHANSSON: *Surface core-level shifts for simple metals*. Physical Review B, 50(16):12118, Oktober 1994.
- [108] LU, W. J., D. T. SHI, A. BURGER und W. E. COLLINS: *Comparison of morphology and interfacial composition of Pd ultrathin films on 6H-SiC and 4H-SiC at different annealing temperatures*. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Band 17, Seiten 1182–1190, Baltimore, Maryland (USA), Juli 1999. AVS.
- [109] WIGREN, C., J. N. ANDERSEN, R. NYHOLM und U. O. KARLSSON: *Epitaxial silicide formation in the Mg/Si(111) system*. Surface Science, 289(3):290–296, Juni 1993.
- [110] AN, K. S., R. J. PARK, J. S. KIM, C. Y. PARK, C. Y. KIM, J. W. CHUNG, T. KINOSHITA und A. KAKIZAKI: *Photoemission study for*

- Mg/Si(111)1×1 surface*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 80:165–168, Mai 1996.
- [111] MORAM, M.A., S.V. NOVIKOV, A.J. KENT, C. NÜRENBERG, C.T. FOXON und C.J. HUMPHREYS: *Growth of epitaxial thin films of scandium nitride on 100-oriented silicon*. Journal of Crystal Growth, 310(11):2746–2750, Mai 2008.
- [112] WU, S. Y., M. HONG, A. R. KORTAN, J. KWO, J. P. MANNAERTS, W. C. LEE und Y. L. HUANG: *High-quality thin single-crystal gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on Si(111)*. Appl. Phys. Lett., 87(9):091908–3, August 2005.
- [113] CHALDYSHEV, V. V., B. NIELSEN, E. E. MENDEZ, YU. G. MUSIKHIN, N. A. BERT, ZH. MA und T. HOLDEN: *Zinc blende GaAs films grown on wurtzite GaN/sapphire templates*. Applied Physics Letters, 86(13):131916–3, März 2005.
- [114] ZDYB, R.: *Growth of Pb on Si(335)-Au surface*. Journal of Non-Crystalline Solids, In Press, Corrected Proof.
- [115] QUINN, J. und F. JONA: *New results on the reaction of Si(111) with Mg*. Surface Science, 249(1-3):L307–L311, Juni 1991.
- [116] VANDRE, D., L. INCOCCIA und G. KAINDL: *Formation of the MgSi(111) interface studied by surface EXAFS*. Vacuum, 41(1-3):687–689, 1990.
- [117] VISSERS, R., M.A. VAN HUIS, J. JANSEN, H.W. ZANDBERGEN, C.D. MARIOARA und S.J. ANDERSEN: *The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys*. Acta Materialia, 55(11):3815–3823, Juni 2007.
- [118] SMITH, R. A. P., C. W. ARMSTRONG, G. C. SMITH und P. WEIGHTMAN: *Observation of a surface chemical shift in carbon 1s core-level photoemission from highly oriented pyrolytic graphite*. Physical Review B, 66(24):245409, Dezember 2002.
- [119] BALASUBRAMANIAN, T., J. N. ANDERSEN und L. WALLDEN: *Surface-bulk core-level splitting in graphite*. Phys. Rev. B, 64(20):205420, November 2001.
- [120] NECAS, D., P. K LAPETEK und C. ANDERSON: *Gwyddion*. Version 2.5, 2007.
- [121] LINSMEIER, CH.: *Oberflächenanalytische Untersuchungen von getragenen Rhodium-Modellkatalysatoren*. Doktorarbeit, IPP-Report, 1994.
- [122] KNÖZINGER, H. und E. TAGLAUER: *Toward supported oxide catalysts via solid-solid wetting*. Catalysis, 10:1–40, 1993.
- [123] OVERBURY, S.H., P.A. BERTRAND und G.A. SOMORJAI: *The surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions*. Chemical Reviews, 75:547–560, 1975.
- [124] KELLY, B.T.: *Physics of graphite*. Appl. Sci. Publ., 1981.

- [125] WILTNER, A. und CH. LINSMEIER: *Formation of a surface alloy in the beryllium-tungsten system*. Journal of Nuclear Materials, 337-339:951–955, März 2005.
- [126] MIKHAILOV, S.N., L.C.A. VAN DEN OETELAAR und H.H BRONGERSMA: *Strong matrix effect in low-energy He<sup>+</sup> ion scattering from carbon*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 93:210–214, 1994.
- [127] OETELAAR, L.C.A. VAN DEN, S.N. MIKHAILOV und H.H. BRONGERSMA: *Mechanism of neutralization in low-energy He<sup>+</sup> ion scattering from carbidic and graphitic carbon species on rhenium*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 85(1-4):420–423, März 1994.
- [128] MAHAN, G.D.: *Theory of photoemission in simple metals*. Physical Review B, 2(11):4334, 1970.
- [129] OHRING, M.: *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992.
- [130] SCHMID, K., A. WILTNER und CH. LINSMEIER: *Measurement of beryllium depth profiles in carbon*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 219-220:947–952, Juni 2004.
- [131] SCHMID, K.: *Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Erosion von Wolfram durch Kohlenstoff*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2002.

# Danksagung

Als erstes möchte ich Prof. Dr. Bradshaw danken für die Übernahme der akademischen Betreuung und für die Möglichkeit, am Institut für Plasmaphysik zu promovieren.

Dr. Christian Linsmeier danke ich für seine ausgezeichnete Betreuung, für die Freiräume, die ich während der wissenschaftlichen Arbeit hatte und seine jederzeit offene stehende Bürotür.

Dr. Almut Wiltner danke ich für die Einarbeitung in den Umgang mit der Anlage und für das geduldige Beantworten der Fragen gerade in der Anfangsphase.

Ich möchte Dr. Klaus Schmid danken für seinen Support in Softwareangelegenheiten und insbesondere für seine Unterstützung bei der Durchführung der RBS-Experimente. Besonderer Dank geht an das Synchrotron-Team, das weder Reisen und Nachtschichten, noch unzureichende Ernährung und Schlafmangel gescheut hat: Matthias Reinelt, Christoph Adelhelm, Martin Balden, Martin Oberkofler, Aurelia Herrmann, Stefan Lindig, Martin Köppen und Rainer Piechoczek. Außerdem herzlichen Dank an die Betreuer der Beamline-Endstationen MUSTANG und SURICAT Gianina Gavrilla, Maria Brzezinskaya und Antje Vollmer.

Ich danke Christoph Adelhelm, Aurelia Herrmann und Martin Trindl für AFM-Messungen diverser Proben und Kazuyoshi Sugiyama für seine Unterstützung am Beschleuniger. Vielen Dank an Stefan Lindig für seine Zeit an der REM- und der XRD-Anlage.

Ich danke Udo von Toussaint für das Schreiben diverser Programme und für seine Hilfestellung auf dem Gebiet der Datenauswertung.

Ich danke Thomas Dürbeck und Thomas Schwarz-Selinger für ihren kompetenten Rat in Vakuumfragen und ihr Vertrauen, mich an (gruppenfremden) Schränken voller Bauteile (die wieder zurückgingen), vergehen zu dürfen.

Ich danke Matthias Reinelt und Martin Oberkofler für Diskussionen und Anregungen bezüglich und jenseits der Doktorarbeit. Außerdem geht besonderer Dank für die schöne Arbeitsatmosphäre an alle Doktoranden und Diplomanden im Bereich, die im Laufe der Jahre kamen und gingen, insbesondere an Thomas Köck, Christoph Adelhelm, Aurelia Herrmann, Peter Worbs, Verena Paffenholz, Martin Köppen, Susanne Köppl, Fabio Genoese, Michael Schlüter und den guten Rainsch. Gemeinsam beginnen und alle Hochs und Tiefs der Arbeit erleben durfte ich mit Heun Lee, dessen besonderen Humor ich nur weiterempfehlen kann.

Ich danke dem Beschleuniger-Triumvirat Joachim Dorner, Michael "Fuaße" Fußeder und Arno Weghorn für Kleinigkeiten und nicht ganz so Kleinigkeiten rund um Vakuum, Beschleuniger und die bayrische Sprache.

Ich danke den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für das Anfertigen und Optimieren von allerlei Bauteilen.

Ich danke meinen Eltern für jede erdenkliche Unterstützung während Doktorarbeit und

Studium und meinem Bruder Christian für seinen Rat rund um das Leben des Wissenschaftlers. Ganz besonderer Dank geht an Stephanie, die mich immer aufgebaut und unterstützt hat.

That's all folks!

*-Looney Tunes Cartoons*