

# Untersuchungen zur Diffusion und Reaktion von Kohlenstoff auf Nickel- und Eisenoberflächen sowie von Beryllium auf Wolfram

Der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
vorgelegte Abhandlung

von

Almut Wiltner  
geboren am 27. Februar 1973  
in Annaberg-Buchholz

1. Gutachter: Prof. Dr. Volker Dose
2. Gutachter: Prof. Dr. Ernst Rößler

Tag der Einreichung: 30.04.2004  
Tag des Kolloquiums: 27.10.2004



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Apparatur und Experimentführung</b>	<b>8</b>
2.1	Aufbau der Apparatur . . . . .	8
2.1.1	XPS-Analysesystem . . . . .	8
2.1.2	Präparationskammer . . . . .	9
2.2	Ablauf der Experimente . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie</b>	<b>11</b>
3.1	Historischer Überblick . . . . .	11
3.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	11
3.3	Struktur der Spektren . . . . .	13
3.4	Fit-Prozedur . . . . .	14
3.5	Bindungsenergien . . . . .	15
3.6	Valenzbandregion . . . . .	16
3.7	Berechnung der Schichtdicke . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Kohlenstoffsichten bei Raumtemperatur</b>	<b>20</b>
4.1	Wachstumsmodus . . . . .	21
4.2	Charakterisierung der Kohlenstoffsichten . . . . .	23
4.3	Kohlenstoff auf Fe(110) . . . . .	26
4.4	Kohlenstoff auf Ni(111) und Ni(100) . . . . .	30
4.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	32
<b>5</b>	<b>Thermisches Verhalten der Kohlenstoffsichten</b>	<b>38</b>
5.1	Thermischer Meßablauf . . . . .	40
5.1.1	Kohlenstoffsichten auf Fe(110) . . . . .	40
5.1.2	Kohlenstoffsichten auf Ni(111) und Ni(100) . . . . .	42
5.2	Kinetischer Meßablauf . . . . .	45
5.2.1	Reaktionskinetik . . . . .	45
5.2.2	Reaktionen und zugehörige kinetische Parameter . . . . .	46
5.2.3	Ermittlung der kinetischen Parameter . . . . .	47
5.3	Modellierung der Prozesse und Ergebnisse . . . . .	52
5.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung der Messungen an Kohlenstoffsichten</b>	<b>63</b>

<b>7</b>	<b>Das System Beryllium-Wolfram</b>	<b>67</b>
7.1	Berylliumschichten bei Raumtemperatur . . . . .	67
7.1.1	Charakterisierung der Berylliumschichten . . . . .	68
7.2	Legierungen und das Be-W-System . . . . .	72
7.3	Thermisches Verhalten von Berylliumschichten . . . . .	74
7.3.1	Messungen bei konstanter Temperatur . . . . .	78
7.3.2	Tiefenprofile . . . . .	80
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung der Messungen an Berylliumschichten</b>	<b>83</b>
<b>9</b>	<b>Schlußbetrachtung</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>

## 1 Einleitung

Ober- und Grenzflächen beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften von Materialien bzw. die daran ablaufenden Reaktionen sowie die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat. Durch eine gezielte Präparation definierter Oberflächen bzw. deren Zusammensetzungen können diese Wechselwirkungen verstärkt oder unterdrückt werden. Zumeist stellen definierte Oberflächen auch Modellsysteme für Reaktionen dar, die kontrolliert ablaufen sollen. Dünne Oxidfilme werden beispielsweise als Modellsysteme für die heterogene Katalyse untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen stehen im Zusammenhang mit Untersuchungen hinsichtlich der Plasma-Wand-Wechselwirkungen in einem Fusionsexperiment. Bei diesen Messungen werden Ober- und Grenzflächenphänomene bezüglich der Materialien in einem solchen Fusionsexperiment untersucht. In naher Zukunft soll Energie aus der Fusion von Deuterium und Tritium in einem Reaktor bereitgestellt werden. Für die Fusion dieser Teilchen müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein: Zum einen muß das Gasgemisch auf genügend hohe Temperaturen gebracht werden, damit ein Plasma vorliegt und die Ionen eine ausreichend hohe kinetische Energie aufweisen. Desweiteren muß dieses Plasma in einem Magnetfeldkäfig eingeschlossen werden. Außerdem muß die Teilchendichte im Plasmagefäß groß sein. Von den prinzipiell möglichen Reaktionen läuft die Fusion von Deuterium (D) und Tritium (T) bei den niedrigsten Plasmatemperaturen mit dem höchsten Wirkungsquerschnitt ab. Bei der Fusion entstehen Neutronen, die der Energiegewinnung dienen. Die dem Plasma ausgesetzte Oberfläche in einem Fusionsexperiment bzw. Fusionsreaktor wird auch als "Erste Wand" bezeichnet. An dieser finden die größten Veränderungen durch das Plasma und den Teilchenbeschuß statt. An der "Ersten Wand" werden durch Erosion (Zerstäubung) der Materialien, ablaufende chemische Prozesse und Redeposition der erodierten Teilchen Mischsysteme erzeugt. Darunter werden die entstehenden Schichten, verursacht durch den Transport von Teilchen oder Materialien im Plasmagefäß bzw. die durch den Beschuß mit Ionen oder energetischen Teilchen modifizierten Materialien, zusammengefaßt. Entsprechend der derzeitigen Planung für das Fusionsexperiment ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) werden Kohlenstoff (C) bzw. faserverstärkte Graphite, Wolfram (W) und Beryllium (Be) als Erste Wand-Materialien verwendet [Parker (2000), Aymar (1997), Shimomura et al. (1999)]. Der Einsatz dieser Materialien erfolgt aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie hohe thermische Belastbarkeit, Wasserstoff-Rückhaltevermögen, Zerstäubungsausbeute, Reaktivität und Lebensdauer im Plasma [Raffray et al. (1997)]. Die Hauptgefäßwände werden mit Be ausgekleidet. Die Verwendung von Be wurde bereits erfolgreich im Großexperiment "Joint European Torus" (JET) getestet. Bereiche, die besonders hohen Teilchenflüssen ausgesetzt sind (Divertor), werden mit W respektive C versehen. Beide Materialien zeichnen sich durch eine hohe thermische Belastbarkeit aus. Eine Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Wandmaterialien und entstehender Mischsysteme ist daher von zentraler Bedeutung [Causey (2002)]. Die Gruppe "Plasma-Wand-Wechselwirkung" am IPP befaßt sich u.a. mit Problemen der physikalischen und chemischen Erosion [Garcia-Rosales (1994)]. Diese

Prozesse werden durch den Teilchenbeschuß an den Erste Wand-Materialien hervorgerufen. Physikalische Erosion (Zerstäubung) ist bedingt durch den Beschuß mit energetischen Teilchen. Die Zerstäubungsausbeute ( $Y$ ) wird durch Plasmaparameter und Materialeigenschaften bestimmt und ist definiert als mittlere Anzahl an Atomen, die pro einfallendem Teilchen erzeugt werden. Es gilt, Materialien zu finden, die eine geringe Zerstäubungsausbeute aufweisen, um eine möglichst geringe Konzentration an Verunreinigungen im Plasma zu erreichen. Verunreinigungen führen durch Strahlungsverluste zur unerwünschten Abkühlung des Plasmas. Es wurden maximale Konzentrationen für Materialien ermittelt, die in einem Fusionsplasma noch tolerierbar sind [*Garcia-Rosales (1994)*]. Diese Konzentrationen sind stark von der Kernladungszahl ( $Z$ ) abhängig. Hoch- $Z$ -Materialien (wie z.B. Wolfram) werden daher nur in ausgewählten Bereichen der "Ersten Wand" eingesetzt, um ihre Konzentration im Plasma möglichst gering zu halten. Be als Niedrig- $Z$ -Material dagegen wird, wie erwähnt, einen Großteil der "Ersten Wand" bedecken. Verunreinigungen im Plasma entstehen durch die erwähnte physikalische Erosion der Wandmaterialien, aber auch durch die Erosion von Wasserfilmen an den Gefäßwänden oder von oxidierten Oberflächen. Bei der Verwendung von Kohlenstoff bzw. faserverstärkten Graphiten als Wandmaterial ist desweiteren die chemische Zerstäubung zu beachten. Dabei werden durch den Wasserstoff (bzw. Isotope davon) Kohlenwasserstoffe erzeugt, die wiederum in das Plasma gelangen und dieses verunreinigen. Es hat sich gezeigt, daß durch Zusatz von Bor (B) oder Titan (Ti) die Zerstäubungsausbeute verringert werden kann [*Roth et al. (1992)*].

## Untersuchungen an Mischsystemen

Die Auswahl der Wandmaterialien für das geplante Fusionsexperiment ITER bzw. für die in Betrieb befindlichen Experimente JET oder ASDEX Upgrade (Axialsymmetrisches Divertorexperiment) erfolgt nicht zuletzt aufgrund der durchgeführten Untersuchungen. Die Analyse der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Wandmaterialien bzw. zwischen Wandmaterialien und Plasmabestandteilen dient dem Verständnis der ablaufenden Prozesse. Die Wandmaterialien werden aufgrund der Ergebnisse in den durchgeführten Messungen gezielt in ausgewählten Bereichen eingesetzt.

Einen Themenschwerpunkt stellen Kohlenstoffschichten oder Kohlenstoffproben und deren Wechselwirkung mit Wandmaterialien und Plasmabestandteilen dar. Dazu wurden dünne Kohlenstoff-Filme auf die entsprechenden Substrate (u.a. Be, W) aufgebracht. Außerdem wurden diese Systeme (sowohl dünne Filme als auch Volumenproben) mit Ionen beschossen, um die bereits vorgestellten Prozesse der physikalischen und chemischen Erosion grundlegend zu untersuchen. Die Analyse von dünnen Filmen wird zum einen durch die Analysemethoden bzw. deren Informationstiefen vorgegeben, zum anderen stellen diese Filme ein geeignetes Modellsystem für die Prozesse in einem Fusionsexperiment dar. Die Plasmabestandteile können, je nach Weglänge im Plasmagefäß, an anderen Wandbereichen abgeschieden werden und führen so z.B. zur Bildung von Kohlenstoff-Filmen.

Bezüglich der Wechselwirkungen von Wandmaterialien wurden die binären Systeme Kohlenstoff auf Beryllium, Wolfram, Titan und Silicium untersucht. Kohlenstoff und Beryllium zeigten dabei eine ausgeprägte Carbiddbildung [Goldstraf (2000), Goldstraf und Linsmeier (2000), Goldstraf et al. (2001)]. Eine Beeinflussung dieser Reaktion ist durch den Beschuf von Beryllium mit  $C^+$  bzw.  $CO^+$  beobachtet worden [Goldstraf et al. (1999), Goldstraf (2000), Goldstraf und Linsmeier (2001)]. Bei der Untersuchung der Reaktionen von Kohlenstoff und Wolfram, Titan bzw. Silicium wurde ebenfalls eine Carbiddbildung beobachtet [Miller (1997), Luthin und Linsmeier (2000), Luthin (2000), Luthin und Linsmeier (2001a), Linsmeier et al. (2001b)]. Kohlenstoff-Filme auf Titan bzw. das inverse System (Titan auf Graphit) wurden mit Edelgasen (Argon, Helium) oder Deuterium (D) beschossen. Dabei wurden die Prozesse physikalische Erosion, Carbiddbildung und chemische Erosion beobachtet [Luthin et al. (2001), Luthin (2000), Klages et al. (2003)]. Für Wolframoxide verlief die Wechselwirkung mit Kohlenstoff je nach vorliegender Oxidationsstufe in unterschiedlichem Ausmaf [Luthin (2000), Luthin und Linsmeier (2001b)]. Weitere Messungen an Beryllium und Kohlenstoff auf Beryllium werden derzeit unter Verwendung umfangreicher Oberflächen-Analysemethoden durchgeführt [Linsmeier et al. (2001a)]. Außerdem wird dieses System hinsichtlich der Beeinflussung durch Ionen-Beschuf (speziell Deuterium) untersucht.

Die Wechselwirkung von Kohlenstoff und reaktiven Substraten führt, wie beschrieben, zur Carbiddbildung. Diese Bildungsreaktion kann exotherm ( $\Delta G_f^0 < 0$ ) oder endotherm ( $\Delta G_f^0 > 0$ ) ablaufen. Liegt eine exotherme Reaktion vor, so ist die Bildung der Produkte unter Standardbedingungen bevorzugt, während bei einer endothermen Reaktion diese erst bei höheren Temperaturen abläuft. Alle bisher im Rahmen der Untersuchung zur Bildung von Mischsystemen analysierten Carbide ( $Be_2C$ ,  $SiC$ , W- und Ti-Carbide) weisen eine exotherme Bildungsreaktion auf. Es stellt sich daher die Frage, wie die Carbiddbildung bei endothermen Carbiden erfolgt und ob es, verglichen mit den exothermen Carbiden, zu einem deutlich unterschiedlichen Verhalten bei der Deponierung bei Raumtemperatur und nachfolgendem Heizen kommt. Es sind drei Carbide bekannt, die eine endotherme Bildungsreaktion aufweisen: Nickel-, Eisen- und Plutoniumcarbide. Die Untersuchungen an letzterem Substrat sind aufgrund der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Plutonium-Isotope ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Strahler) nicht praktikabel [Holleman und Wiberg (1995)]. In Tabelle 1 sind die freien Standardbildungsenergien (Gibbs-Enthalpien) für die erwähnten Carbide zusammengefaßt [Barin (1995)].

Für das prinzipielle Verständnis der Carbiddbildungsreaktion sowie der thermischen Beeinflussung dieser Reaktion in Abhängigkeit von den thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften sind zunächst grundlegende Messungen an einfachen Modellsystemen erforderlich. Die Wechselwirkung von Kohlenstoffschichten mit den erwähnten Substraten wurde daher sowohl aufgrund der Verwendung dieser Substrate als Wandmaterial (W, Be), als auch wegen der thermodynamischen (exotherme Carbiddbildungsreaktion) und der strukturellen Eigenschaften der gebildeten Carbide untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate (Eisen, Nickel) werden vor allem aufgrund der endothermen Carbiddbildungsreaktion untersucht.

Carbid	$\Delta G_f^0$ [eV]	Bemerkung
TiC	-1,87	
Be <sub>2</sub> C	-1,19	
SiC	-0,73	
WC	-0,40	
W <sub>2</sub> C	-0,23	
Fe <sub>3</sub> C	+0,21	-0,02 (900 K)
Ni <sub>3</sub> C	+0,66	> 0 (bis 800 K)

**Tabelle 1:** Gibbs-Bildungsenthalpien [Barin (1995)] für die in [Miller (1997)], [Goldstraf (2000)] und [Luthin (2000)] untersuchten Carbide, sowie Fe<sub>3</sub>C und Ni<sub>3</sub>C.

Berylliumschichten werden in dieser Arbeit erstmals analysiert. Als Substrat wird Wolfram als ein typisches Wandmaterial verwendet, da dieses binäre System (Be/W) bisher wenig untersucht wurde. Beide Metalle bedecken einen Großteil der Gefäßwände. Eine detaillierte Analyse der ablaufenden Reaktionen in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke und der Proben­temperatur ist daher unbedingt erforderlich.

An dieser Stelle erfolgt zunächst ein Überblick über Messungen an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen, die mit verschiedenen Analysemethoden oder unter anderen Voraussetzungen erfolgt sind.

## Messungen an Kohlenstoff auf Nickel und Eisen

Die Wechselwirkung von Kohlenstoff und Nickel ist vor allem im Hinblick auf den Einsatz von Nickel als Katalysator (steam reforming) von großem technischen Interesse [Holleman und Wiberg (1995)]. Hinsichtlich der Verwendung als Katalysator wurde besonders die Wechselwirkung von Nickel mit Kohlenwasserstoffen oder Kohlenmonoxid untersucht [Erley und Wagner (1978), Zdansky et al. (1994), Nakano et al. (2000), Nakano und Nakamura (2001), Nakano et al. (2002), Neubauer et al. (2002)]. Die Kohlenstoff-Filme wurden dabei durch das Angebot von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen über 420 K, Adsorption von Kohlenwasserstoffen bei 300 K und nachfolgender thermischer Zersetzung (bis 600 K) oder Disproportionierung von CO (300-600 K) präpariert. Dabei steht weniger die Deponierung von Kohlenstoff-Filmen und die thermische Analyse dieser Schichten im Vordergrund, vielmehr dient diese Herangehensweise der Untersuchung von Modell-Reaktionen in der heterogenen Katalyse. Es können mit dieser Experimentführung sowohl aktive Spezies als auch Reaktionsmechanismen charakterisiert werden. Desweiteren wurde in diesem Zusammenhang ein Oberflächenprozeß, die “clock reconstruction” [Onuferko et al. (1979), Klink et al. (1993), Klink et al. (1995), Klink et al. (1996)] auf verschiedenen Nickeloberflächen eingehend untersucht. Durch Kohlenstoff wird bei Bedeckungen von weniger als 1 Monolage eine Rekonstruktion der Nickel-Oberfläche

beobachtet. Dieser Prozeß wird mit der Bildung einer Carbidgephase erklärt. Da bei den bisher beschriebenen Untersuchungen die Deponierung der Kohlenstoff-Filme durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (Ethen, Methan) oder Kohlenmonoxid erfolgt, stellt sich die Frage nach der Wechselwirkung von Graphit mit Nickel. Graphitartige Filme wurden durch Segregation von Kohlenstoff nach dessen Lösung im Volumen bei hohen Temperaturen präpariert [Eizenberg und Blakely (1979a), Eizenberg und Blakely (1979b)]. Bei anschließender thermischer Behandlung dieser Graphitschicht wurde die Bildung einer Kohlenstoff-Monolage beobachtet, bevor der gesamte Kohlenstoff im Volumen gelöst wird. Desweiteren wurde Nickel auf Graphit aufgebracht und dabei der Wachstumsmodus und die Reaktivität untersucht [Egelhoff und Tibbetts (1979a), Bäumer et al. (1995), Marcus und Hinnen (1997)]. Außerdem wurde die thermische Stabilität von Nickelcarbid ( $\text{Ni}_3\text{C}$ ) mit verschiedenen Analysemethoden untersucht [Hofer et al. (1950), Sinharoy et al. (1978), Sinharoy und Levenson (1978), Smith et al. (1979)].

Das binäre System Eisen-Kohlenstoff wurde vor allem im Zusammenhang mit der Stahlherstellung untersucht. Desweiteren wird Eisen, wie bereits für Nickel beschrieben, in der Katalyse (Fischer-Tropsch-Prozeß) verwendet [Holleman und Wiberg (1995)]. Die Präparierung von Kohlenstoffschichten wurde analog zu Nickel durch Segregation von Kohlenstoff aus dem Volumen oder durch Heizen von Eisen in einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre erreicht [Grabke et al. (1977), Lee und Montano (1985), Panzner und Diekmann (1985), Arabczyk et al. (1993)]. Dünne Carbidgefilme wurden durch Plasma-Gasphasen-Deposition [Li et al. (1999)] oder Kohlenstoff-Implantation [Königer et al. (1997)] hergestellt.

## Messungen von Beryllium auf Wolfram

Messungen an diesem System wurden in der Literatur bezüglich der Austrittsarbeitsänderung von Wolfram bei Beschichtung mit Beryllium untersucht. Oberflächen, die eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen (Alkali- und Erdalkalimetalle), sind als Elektronenemitter von technischem Interesse. Beryllium-Filme auf Wolfram-Einkristalloberflächen wurden mittels Messung der Austrittsarbeitsänderung, sowie unter Verwendung von Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), thermischer Desorptionmessungen (TDS) und Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) untersucht [Sidorski et al. (1979), Zuber et al. (1979), Schlenk und Bauer (1980), Chrzanowski und Bauer (1986)]. Die Struktur der Beryllium-Filme ist dabei sowohl von der Bedeckung, den untersuchten Substratoberflächen, als auch der folgenden thermischen Behandlung abhängig. Verschiedene Überstrukturen wurden beschrieben. Detaillierte AES- und vor allem XPS-Messungen hinsichtlich der Reaktion oder Vermischung von Beryllium und Wolfram wurden nicht durchgeführt.

## Zielsetzung

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist die Untersuchung von Wechselwirkungen in den binären Systemen Kohlenstoff-Eisen bzw. -Nickel und Beryllium-Wolfram. Eisen und Nickel werden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften bezüglich der Carbiddbildungsreaktion (endotherme Bildungsreaktion) gewählt. Es soll eine umfassende Untersuchung der Carbiddbildungsreaktion auf Eisen und Nickel erfolgen und diese mit den bisher verwendeten Substraten (Ti, Si, Be, W) und den dabei ablaufenden Reaktionen verglichen werden. Außerdem soll der Einfluß der Oberflächenorientierung auf die Diffusion von Kohlenstoff und die Carbiddbildung geklärt werden. Die Untersuchung von Kohlenstoffschichten auf Eisen und Nickel und der thermischen Stabilität dieser Filme ist außerdem von technologischem Interesse, da das Vakuumgefäß in einem Fusionsexperiment aus Edelstahl, dessen Hauptbestandteile Ni und Fe sind, besteht. Desweiteren wird im Fusionsexperiment ITER für die der "Ersten Wand" nachgestellten Wandbereiche Eurofer (Eisenlegierung, *Lindau und Schirra (2001)*, *Ehrlich (2001)*) verwendet. Die Untersuchung von Beryllium und Wolfram ist von besonderer Wichtigkeit, da beide Materialien für die "Erste Wand" von Interesse sind, und es bisher kaum Messungen an diesem System gibt. Besonders die Diffusion von Be und die Reaktion in diesem intermetallischen System soll analysiert werden. Dabei stellen die Reaktivität bei Raumtemperatur, die thermisch induzierte Legierungsbildung, sowie die Stabilität der Berylliumschichten bei höheren Temperaturen die Schwerpunkte der durchgeführten Messungen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine oberflächensensitive Analysemethode, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), angewandt. Mit Hilfe dieser Meßmethode können die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse, wie z.B. Carbid-, Legierungsbildung oder Diffusion, detailliert untersucht werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Kohlenstoff-Filme werden durch Abscheiden aus der Gasphase mit dem Substrat bei Raumtemperatur deponiert. Damit ist keine thermische Zersetzung von adsorbierten Kohlenwasserstoffverbindungen oder Lösung von Kohlenstoff bei hohen Temperaturen, wie für die in der Literatur beschriebenen Messungen, notwendig. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesse Kohlenstoff-Diffusion und Carbiddbildung wird somit ermöglicht. Auch die Reaktivität nach der Deponierung bei Raumtemperatur kann mit diesen Kohlenstoffschichten untersucht werden. Desweiteren ist es möglich, mit dem verwendeten Kohlenstoffverdampfer gezielt Schichtdicken von weniger als einer Monolage bis zu einigen Nanometern (bis zu 9 nm) zu präparieren. Damit kann auch der Einfluß der Kohlenstoffmenge auf die angesprochenen Prozesse analysiert werden. Dünne Berylliumschichten auf Wolfram werden erstmals mit der Analysemethode XPS untersucht. Ebenso wie die Kohlenstoffschichten können die Schichtdicken über einen weiten Bedeckungsbereich (Monolagen bis etwa 5 nm) deponiert werden. Damit können für dieses wenig untersuchte System, Be/W, grundlegende Fragestellungen über einen großen Schichtdickenbereich geklärt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Systeme ergeben sich zusammenfassend die folgenden Fragestellungen.

## **Untersuchungen an Kohlenstoffschichten**

- Reaktivität der Kohlenstoff-Filme nach der Deponierung bei Raumtemperatur
- Einfluß der Oberflächenorientierung auf die Reaktivität bei Raumtemperatur
- Thermisches Verhalten der Kohlenstoff-Filme in Abhängigkeit von Substrat und Oberflächenorientierung
- Quantifizierung von Kohlenstoffdiffusion und Carbiddbildung
- Analyse des Einflusses der Oberflächenstruktur auf diese Prozesse

## **Untersuchungen an Berylliumschichten**

- Reaktivität der Schichten nach der Deponierung bei Raumtemperatur
- Thermische Stabilität von Beryllium-Filmen
- Analyse der Bildung einer intermetallischen Phase
- Untersuchung von Diffusion und Reaktivität

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. Zunächst werden in Kapitel 2 die experimentellen Voraussetzungen vorgestellt. Anschließend erfolgt in Kapitel 3 eine Zusammenfassung der Grundlagen für die Meßmethode XPS und die Auswertung der resultierenden Spektren. Die Charakterisierung der Kohlenstoff-Filme nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur wird in Kapitel 4 vorgestellt. In Kapitel 5 wird auf das thermische Verhalten der Kohlenstoff-Filme eingegangen. Dabei werden die Ergebnisse hinsichtlich der Substrate, der Oberflächenorientierung und der Meßabläufe vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Messungen an Kohlenstoff-Filmen und ein Vergleich mit den zuvor untersuchten Substraten (Be, Si, Ti, W) erfolgt in Kapitel 6. Das System Beryllium-Wolfram und die Messungen an diesem sind Bestandteil von Kapitel 7. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Messungen erfolgt in Kapitel 8. Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Betrachtung in Kapitel 9.

## 2 Apparatur und Experimentführung

Im folgenden werden zunächst die apparativen Voraussetzungen und anschließend die experimentelle Durchführung der Messungen vorgestellt. Für die später beschriebenen Arbeiten findet eine Vakuumapparatur Verwendung, deren detaillierte Beschreibung in der Arbeit von S. Miller [Miller (1997)] zu finden ist. Wesentliche Veränderungen an der Apparatur sind nicht notwendig geworden. Für die Präparierung der Berylliumschichten wurde ein zusätzlicher Verdampfer integriert. Außerdem konnte der Basisdruck in der Analysechamber entscheidend verbessert werden. Der Basisdruck ist während der Messungen im niedrigen  $10^{-8}$  Pa-Bereich. Besonders für die Messungen an den Berylliumschichten muß und kann ein ausreichend niedriger Druck ( $1\text{-}2\cdot 10^{-8}$  Pa) erreicht werden.

### 2.1 Aufbau der Apparatur

#### 2.1.1 XPS-Analysesystem

Die XPS-Analysen werden an einem kommerziellen ESCA-System der Firma Physical Electronics (PHI ESCA 5600) durchgeführt. Neben einer Standard-Röntgenquelle, die sowohl Al  $K\alpha$ - als auch Mg  $K\alpha$ -Strahlung liefert, ist die XPS-Kammer mit einer Quelle für monochromatische Röntgenstrahlung versehen. Monochromatische Strahlung hat eine kleinere Energie-Halbwertsbreite und bietet damit den Vorteil der besseren Energieauflösung. Aus der Monochromatisierung resultiert gleichzeitig eine Fokussierung der Strahlung. Die Monochromatisierung wird durch eine Rowland-Anordnung zwischen Al  $K\alpha$ -Strahlung und dem Quarz-Kristall (Orientierung (100)) erreicht, indem die Bragg-Beziehung eingehalten wird. Von der erzeugten Röntgenstrahlung werden die Bremsstrahlung, Satelliten, sowie die Al  $K\beta$ -Anteile unterdrückt, während für den Al  $K\alpha$ -Anteil die Bragg-Beziehung erfüllt ist und monochromatische Röntgenstrahlung ( $h\nu=1486,6$  eV) auf die Probe fokussiert wird. Zusätzlich zur geringen Energie-Halbwertsbreite wird damit eine erhöhte Ortsauflösung während der Analyse erreicht. Die Al-Anode ist mit zwei Filamenten versehen, die sowohl eine diffuse (7 mm-Filament) als auch eine fokussierte (2 mm-Filament) Bestrahlung der Probe ermöglichen. Für die Messungen wird ausschließlich das 2 mm-Filament verwendet.

Der Winkel zwischen Röntgenstrahlung und Eintrittsachse des Analysators beträgt  $90^\circ$ . Durch Drehen der Probe können verschiedene Austrittswinkel für die Photoelektronen eingestellt und damit unterschiedliche Informationstiefen gewählt werden. Auf diesen Aspekt der Oberflächenanalyse wird in Kapitel 4 näher eingegangen. Nach Verlassen der Probe erreichen die Photoelektronen den Analysator. Das XPS-System ist mit einem hemisphärischen Analysator ausgestattet. Die Auflösung wird durch Einstellen der Apertur und Linsen ausgewählt. Die Apertur begrenzt den Bereich auf der Probe, der analysiert werden soll, während die Linsen den Eintrittsspalt in den Analysator regulieren. Dieses XPS-System verfügt über fünf Aperturen und drei mögliche Linseneinstellungen. Die Auflösung des Analysators steigt mit abnehmender Apertur. Damit verbunden ist eine sinkende Zählrate. Es gilt, ein gutes Ver-

hältnis von gewünschter Auflösung und Zählrate zu finden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beträgt der Durchmesser des Analyseflecks 0,8 mm. Der Analysator wird bei konstanter Durchtrittsenergie (engl.: pass energy) betrieben. Bei Eintritt der Photoelektronen in die dem Analysator vorangestellten Linsen, werden diese durch Anlegen der Durchtrittsenergie auf einen konstanten Wert abgebremst bzw. beschleunigt. Durch Anlegen dieser Energie wird eine konstante Auflösung über den gesamten Bindungsenergiebereich erreicht. Die Durchtrittsenergie wird je nach gewünschter Auflösung zwischen 93,90 eV für Übersichtsspektren und 2,95 eV für hochaufgelöste Spektren gewählt. Ebenso wie für die Apertur, steigt die Auflösung des Systems mit sinkender Durchtrittsenergie, bei damit verbundener Abnahme der Zählrate.

Die Linearität der Bindungsenergieachse wird durch die Messung von Kupfer (Cu  $2p_{3/2}$ , 932,7 eV), Silber (Ag  $3d_{5/2}$ , 368,3 eV) und Gold (Au  $4f_{7/2}$ , 84,0 eV) überprüft. Die Position des Au  $4f_{7/2}$ -Peaks stellt zugleich den Bezugspunkt für die gemessenen Bindungsenergien dar. Aus der Halbwertsbreite (FWHM, full-width-at-half-maximum) und der Lage der Fermikante für eine Ag-Probe wird die Auflösung des XPS-Systems zu 0,26 eV bestimmt [Miller (1997)]. Die Analysechamber weist neben dem XPS-System eine Ionenkanone (Specs IQE 12/38) zur Präparierung sauberer Substratoberflächen auf. Alle Proben werden mit Argon-Ionen ( $Ar^+$ , 3 keV) gereinigt. Anschließend wird das Argon durch Ausheizen der Proben bis 970 K ausgetrieben. Diese Vorgehensweise wird wiederholt, bis keine Verunreinigungen an der Probenoberfläche in den XPS-Spektren nachweisbar sind. Für die zu untersuchenden Mischsysteme finden Einkristalle unterschiedlicher Orientierung sowie polykristalline Proben Verwendung. Die Einkristalle, Ni(111), Ni(100) und Fe(110), werden aufgrund ihrer höheren Reinheit verglichen mit polykristallinen Substraten verwendet. Gerade für die Untersuchung der Kohlenstoff-Diffusion oder chemischen Reaktionen ist eine ausreichende Reinheit unabdingbar. Außerdem soll der Einfluß der Oberflächenorientierung auf die zu untersuchenden Prozesse analysiert werden. Die verwendeten Oberflächen unterscheiden sich dabei in ihrer Packungsdichte (vgl. Kapitel 4). Die Beryllium-Filme werden auf polykristalline Wolframproben aufgebracht. Wie in Kapitel 7 beschrieben, sind die aufgedampften Berylliumschichten mit Sauerstoff verunreinigt, daher wird auf die Verwendung von Wolfram-Einkristallen verzichtet.

### 2.1.2 Präparationskammer

Die gereinigten Proben werden in der Präparationskammer mit den zu untersuchenden Schichten bedampft. Während der Aufdampf- und Heizexperimente kann das im Vakuumsystem befindliche Restgas mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers untersucht werden. Zusätzlich zum Kohlenstoffverdampfer ist diese Kammer mit einer Berylliumquelle versehen worden. Der Aufbau beider Verdampfer (Omicron, Typ EFM3) ist vergleichbar. Das Verdampfungsgut wird durch Elektronenstrahlheizung auf die notwendigen Temperaturen gebracht. Für die Kohlenstoffschichten wird ein Graphitstab (Goodfellow, 99,999 %) verwendet. Typische Aufdampfparameter sind eine Beschleunigungsspannung von 1200 V und ein Emis-

sionsstrom von 90 mA. Der Restgasdruck während der Aufdampfexperimente ist im niedrigen  $10^{-7}$  Pa-Bereich. Der Berylliumverdampfer ist mit einem Heiztiegel (Berylliumoxid, BeO) versehen, in den das Beryllium (HEK GmbH, 99,999 %) eingefüllt wird. Die Parameter für diesen Verdampfer sind eine Beschleunigungsspannung von 800 V und ein Emissionsstrom von 25 mA. Für die Berylliumschichten muß ein besonders niedriger Restgasdruck gewährleistet werden. Die Kombination von Turbomolekular- und Titansublimationspumpe in Verbindung mit einer effektiven Kühlfalle (Flüssigstickstoff) stellt einen genügend niedrigen Basisdruck ( $2 - 4 \cdot 10^{-8}$  Pa) zur Verfügung. Während der Aufdampfexperimente wird Sauerstoff, der in Form von BeO im Verdampfungsgut vorliegt, freigesetzt. Durch die hohe Reaktivität von Beryllium mit Sauerstoff ( $\Delta G_f^0 = -579,1$  kJ/mol bei 298 K), ist das Verdampfungsgut nur begrenzt zu reinigen. Die präparierten Berylliumschichten sind daher mit Sauerstoff (bis zu 15%) verunreinigt.

## 2.2 Ablauf der Experimente

Nach der Reinigung der Probenoberflächen werden die Filme mit der gewünschten Schichtdicke aufgebracht. Die Aufdampfzeit für eine Schichtdicke bis zu wenigen Nanometern beläuft sich bei beiden Verdampfern auf einige Minuten. Für die Kohlenstoffschichten kann von einer Depositionsmenge von etwa 0,8 nm/min ausgegangen werden. Im Vergleich dazu wird Beryllium mit etwa 0,4 nm/min deponiert. Die Schichten werden zunächst mittels XPS analysiert. Die Standardparameter dafür werden wie folgt gewählt. Zur Analyse der Reinheit der aufgedampften Schichten werden Übersichtsspektren mit einer Durchtrittsenergie von 93,90 eV gemessen. Für die hochaufgelösten Spektren wird eine Durchtrittsenergie von 2,95 eV zur Analyse einzelner Energiebereiche gewählt. Der Austrittswinkel für die Photoelektronen wird zu  $22^\circ$  (Winkel zur Oberflächennormalen) eingestellt. Damit wird die Informationstiefe maximiert und die Analyse speziell des Interfaces und der in dieser Region ablaufenden Prozesse ermöglicht. Zur zusätzlichen Information werden Spektren unter einem flacheren Austrittswinkel ( $60^\circ$  zur Oberflächennormalen) aufgenommen. Dadurch wird die Oberflächenempfindlichkeit erhöht und eine Analyse der Verteilung der einzelnen Signalanteile in den Kohlenstoff-Filmen ermöglicht. Anschließend werden die Heizexperimente durchgeführt. Dabei sind zwei Varianten möglich. Zum einen werden die Proben auf die gewünschte Temperatur gebracht, wobei eine möglichst kurze Aufheizdauer gewählt wird. Die Proben werden bis zu 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemperatur erneut analysiert. Diese Experimentführung soll im folgenden als **Thermischer Meßablauf** bezeichnet werden. Im Vergleich dazu werden Experimente, bei denen die Probe für mehrere Stunden bei einer konstanten Temperatur gehalten und während dieser Heizdauer mittels XPS analysiert werden, als **Kinetischer Meßablauf** bezeichnet. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese Bezeichnungen nur aufgrund der Experimentführung gewählt werden, sie stellen keinen physikalischen Sachverhalt dar.

## 3 Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

### 3.1 Historischer Überblick

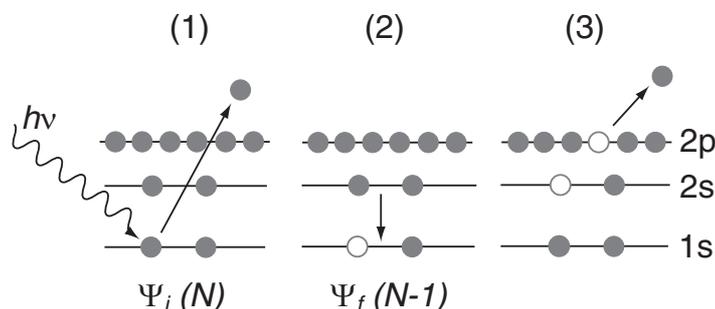
Nach der Beobachtung des photoelektrischen Effekts durch Hertz (1887) und Hallwachs (1895) konnte Lenard (1902) diesen Prozeß quantitativ messen. Die theoretische Beschreibung des Photoeffekts gelang Einstein (1905), der erstmals einen Bezug zwischen Photonen ( $h\nu$ ), kinetischer Energie der Photoelektronen ( $E_{kin}$ ) und der Austrittsarbeit ( $\phi$ ) des Systems herstellte. Es sind verschiedene Entwicklungen bezüglich Anregungsstrahlung und Instrumentation erfolgt. Die Energie der Anregungsstrahlung muß dabei groß genug sein, um die Atome zu ionisieren. Neben der Röntgen- finden auch Ultraviolett- (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, UPS) und Synchrotronstrahlung (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) oder Elektronen (Auger-Elektronen-Spektroskopie, AES) Verwendung. Die erste instrumentelle Umsetzung eines XPS-Systems und die Aufnahme eines XP-Spektrums erfolgte durch Siegbahn (1956) [Siegbahn (1982)], in dessen Gruppe auch der umfassende und allgemeine Begriff für die XPS-Analyse eingeführt wurde, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

### 3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Für eine detaillierte Einführung in die Meßmethode und die Theorie des Emissionsprozesses sei auf die zahlreich vorhandene Literatur verwiesen [Barr (1994), Briggs und Seah (1985), Egelhoff (1986), Hüfner (1995)]. An dieser Stelle erfolgt eine kurze Übersicht über den Emissionsprozeß und die Interpretation der Spektren.

Eine schematische Darstellung des Emissionsprozesses für eine Einteilchennäherung ist in Abb. 1 gezeigt. Der Grundzustand ( $\Psi_i(N)$ , Zustand 1), der auch als initial state bezeichnet wird, stellt die Ausgangssituation dar. Durch die Anregung ( $h\nu$ ) und Emission eines Photoelektrons wird ein Loch erzeugt (Zustand 2 in Abb. 1). Erfolgt die Anregung mit Röntgenstrahlung, führt dies zur Emission eines Photoelektrons aus dem kernnahen Bereich (engl.: core level). Die XPS-Analyse wird daher auch als Core Level-Spectroscopy bezeichnet. Dieser angeregte Zustand ( $\Psi_f(N-1)$ , Zustand 2) wird auch als Endzustand, bzw. final state bezeichnet. Durch den Übergang eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau in das Rumpfniveau wird dieser Zustand stabilisiert. Der Übergang erfolgt durch Relaxation. Das emittierte Photoelektron weist eine charakteristische kinetische Energie auf. Die Auswertung dieser Energie liefert sowohl die chemische (Element-) als auch die Analyse des Bindungszustandes, in dem das Photoelektron gebunden war. Diese Methode gibt demnach Aufschluß über die Probenzusammensetzung und das Vorliegen chemischer Bindungen bzw. über die chemische Umgebung des Atoms, welches das Photoelektron emittiert hat.

Die XP-Spektren zeigen neben den gewünschten XPS- auch Auger-Signale. Diese entstehen während der Phase 3 in Abb. 1. Infolge der Stabilisierung des Systems in Phase 2 kann ein weiteres Elektron aus einem höheren Energieniveau emittiert werden. Dieses Elektron (Auger-



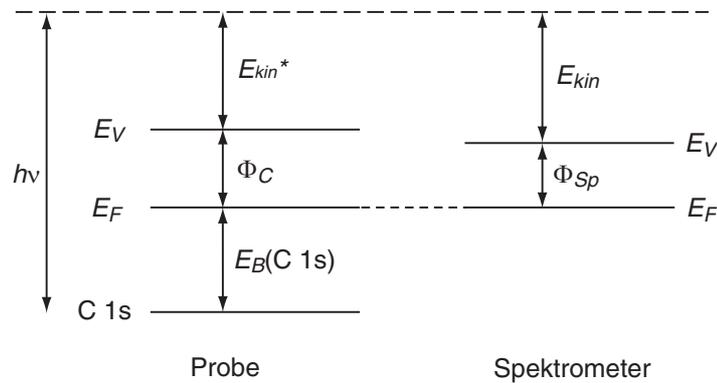
**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des XPS-Prozesses.  $\Psi_i(N)$  stellt den Grundzustand und  $\Psi_f(N-1)$  den Endzustand dar.

elektron) hat eine kinetische Energie, die durch die drei am Auger-Prozess beteiligten Orbitale gekennzeichnet ist. Somit ergeben sich für die Auger-Signale charakteristische, scharfe Linien, die ähnlich der XPS-Analyse für die Bestimmung der Probenzusammensetzung und der Bindungszustände Verwendung finden. Vergleicht man diese beiden Spektroskopiemethoden, so besteht der Unterschied, neben der unterschiedlichen Anregung, in der Komplexität der resultierenden Signale. Während XPS durch den Grund- und Endzustand (2 Niveaus) gekennzeichnet ist, resultieren die Auger-Signale aus den Übergängen zwischen 3 Niveaus. XPS ist durch die mittlere freie Weglänge ( $\lambda$ ) der Photoelektronen auf wenige Nanometer begrenzt und damit sensitiv für die Oberfläche. Dieser Wert ( $\lambda$ ) wird bestimmt durch Materialeigenschaften, wie Atomdurchmesser bzw. Dichte, aber auch durch die Anregungsenergie bzw. kinetische Energie des Photoelektrons. In Kapitel 3.6 wird auf diesen Aspekt näher eingegangen.

Der Zusammenhang zwischen Anregungs-, Bindungs- und kinetischer Energie ist in Abb. 2 dargestellt. Das Photoelektron verläßt demnach den Festkörper, wenn die Anregungsenergie groß genug ist, um die Austrittsarbeit des Festkörpers zu überwinden. Obwohl Probe und Spektrometer nicht die gleiche Austrittsarbeit aufweisen, kann man aus der Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen ( $E_{kin}$ ) und der zuvor bestimmten Austrittsarbeit des Spektrometers ( $\Phi_{sp}$ ) auf die Bindungsenergie des Photoelektrons ( $E_B$ ) schließen. Den Zusammenhang zwischen diesen Größen gibt Gleichung 1.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_S \quad (1)$$

Anstelle der Austrittsarbeit für die Probe ( $\Phi_S$ ) wird der entsprechende Wert für das Spektrometer verwendet. Probe und Spektrometer sind elektrisch kontaktiert und damit auf dem gleichen Potential. Die Fermienergien von Probe und Spektrometer sind demnach identisch und stellen den gemeinsamen Bezugspunkt dar.

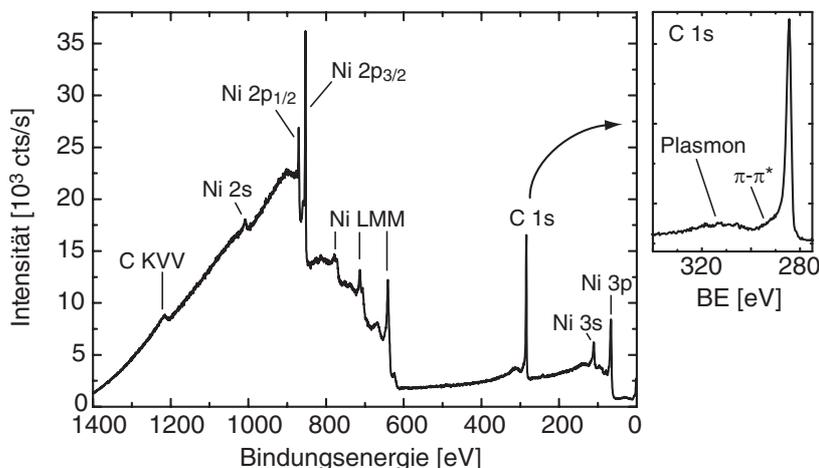


**Abbildung 2:** Zusammenhang zwischen Anregungs- ( $h\nu$ ), Bindungs- ( $E_B$ ) und kinetischer Energie ( $E_{kin}$ ) der Photoelektronen für den XPS-Prozess am Beispiel einer kohlenstoffhaltigen Probe ( $\Phi_C$ ).

### 3.3 Struktur der Spektren

Abb. 3 zeigt ein Übersichtsspektrum (Bindungsenergie 0-1400 eV) von einer Kohlenstoffschicht auf Nickel (Schichtdicke 1,3 nm). Die charakteristischen XPS-Signale, C 1s und Ni 2p, sind gekennzeichnet. Neben den XPS- sind auch die Auger-Linien (Ni LMM, C KVV), Signale von Photoelektronen aus höheren Energieniveaus (Ni 3s und 3p) und das Valenzband (0-20 eV) zu erkennen. Verbunden mit der Emission des Photoelektrons kann es zur Anregung weiterer Elektronen im Festkörper kommen. Das emittierte Photoelektron weist dadurch eine geringere kinetische Energie auf. Dieser zusätzliche Anregungsprozess findet während der Relaxation statt und führt zu Linien bei höherer Bindungsenergie (entsprechend der verringerten kinetischen Energie). Wird bei diesem Zweielektronenprozess ein weiteres Elektron emittiert, kommt es zu "Shake-off-Satelliten". Verlässt das angeregte Elektron den Festkörper nicht, wird dies als "Shake-up" Prozess bezeichnet. Diese zusätzlichen Linien enthalten Informationen über die Elementzusammensetzung und den chemischen Zustand der Elemente. Infolge der Plasmonanregung (kollektive Elektronenschwingungen) werden außerdem Energieverlustpeaks beobachtet. Diese Feinstruktur ist durch äquidistante Linien ( $\Delta E_B = 20-30$  eV) bei höheren Bindungsenergien bezogen auf den Primärpeak gekennzeichnet. Verwendung findet diese Feinstruktur z.B. zur Analyse kohlenstoffhaltiger Proben [Barr (1994), Retzko et al. (2001), Leiro et al. (2003)].

Die XPS-Signale weisen zudem Multiplett-Aufspaltungen auf. Ursache für die Aufspaltung ist die Spin-Spin-Kopplung zwischen Lochzustand und ungepaarten Elektronen. Dieser Effekt ist somit vom Endzustand gekennzeichnet. Desweiteren kommt es durch Spin-Bahn-Kopplungen zu Multiplett-Aufspaltungen, wobei dieser Prozess durch den Grundzustand gekennzeichnet ist. Zu einer Spin-Bahn-Kopplung kann es bei s-Elektronen nicht kommen, da diese einen Bahndrehimpuls von 0 aufweisen. Je nach vorliegendem Gesamtdrehimpuls wird das Photoelektron mit unterschiedlicher kinetischer Energie emittiert, was zur Aufspaltung des Signals



**Abbildung 3:** Übersichtsspektrum und Identifizierung der Signale für einen Kohlenstoff-Film (1,3 nm) auf Nickel. Gekennzeichnet sind XPS- und Auger-Linien. Weitere typische Signale sind verursacht durch “Shake-up”- bzw. “Shake-off”-Prozesse und Plasmonanregung. Desweiteren zeigt das Nickel-Signal eine Multiplett-Aufspaltung im 2p-Signal (Ni 2p<sub>3/2</sub> und Ni 2p<sub>1/2</sub>).

führt. Die Flächen unter den Anteilen ( $I(S + 1/2)$  und  $I(S - 1/2)$ ) hängen entsprechend Gleichung 2 mit dem Spin ( $S$ ) zusammen. Für die 2 p-Signale ( $S = 1$ ) ergibt sich demnach ein Intensitätsverhältnis für die 2 p<sub>3/2</sub> und 2 p<sub>1/2</sub>-Anteile von 2:1.

$$\frac{I(S + 1/2)}{I(S - 1/2)} = \frac{S + 1}{S} \quad (2)$$

Die XPS-Signale zeigen eine lorentzförmige Verbreiterung. Diese Peakform resultiert aus der Lebensdauer des untersuchten Zustands. Bedingt durch die endliche Auflösung der Röntgenstrahlung und das Passieren der Photoelektronen von Blenden, sind die Signale außerdem gaußförmig verbreitert. Zusätzlich führt die Störung des Atomverbundes bei der Schaffung eines Lochzustandes zu Gitterschwingungen, den Phononen. Diese führen ebenfalls zu einer gaußförmigen Verbreiterung. Die Gitterschwingungen sind temperaturabhängig, der Einfluß auf die Peakform ist allerdings gering. Bei leitenden Festkörpern kommt es außerdem zu einer asymmetrischen Linienform. Die elektronischen Zustände in einem solchen Festkörper sind oberhalb des Fermi-niveaus kontinuierlich verteilt. Eine Anregung, wie im Shake-up Prozeß beschrieben, führt demnach nicht zu einer diskreten Feinstruktur, sondern zu einer Verbreiterung des Signals zu höheren Bindungsenergien. Diese asymmetrische Form ist in den Metall-Signalen (Fe 2p, Ni 2p und W 4f) zu beobachten.

### 3.4 Fit-Prozedur

Ausgehend von den zuvor beschriebenen Effekten im Zusammenhang mit dem Emissionsprozeß, werden die resultierenden XPS-Signale mit einer kommerziellen Software [*MultiPak*

(1999)] ausgewertet. Für eine ausführliche Beschreibung der Fit-Routine und der verwendeten Algorithmen sei auf *Miller (1997)* verwiesen. Von den Spektren wird zunächst ein Shirley-Untergrund abgezogen [*Shirley (1972)*]. Dieser integrale Untergrund resultiert aus inelastischen Streuprozessen und führt zu einem allmählichen Anstieg des Signals zu höheren Bindungsenergien. Die nach Abzug des Shirley-Untergrundes resultierenden Spektren werden im Falle der Kohlenstoffsignale mit Gauß-Lorentz-Funktionen und bei den Metall-Peaks mit asymmetrischen Gauß-Lorentz-Funktionen angepaßt. In *Doniach und Šunjić (1970)* wurde die asymmetrische Linienform für leitende Festkörper berechnet. Die hier verwendete Fit-Routine verwendet eine Näherung dieser berechneten Linienform. Auf die Spektren, die darauf angewandte Fit-Prozedur und die resultierende Zusammensetzung der Signale wird in den Kapiteln 4 und 7 nochmals eingegangen.

### 3.5 Bindungsenergien

Wie bereits zuvor erwähnt, sind die emittierten Photoelektronen durch elementspezifische Bindungsenergien gekennzeichnet. Die Bindungsenergie ist gemäß Gleichung 1 mit der Anregungsstrahlung und der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen verbunden. Ausgehend von der Betrachtung, daß die Bindungsenergie eines Elektrons durch Grund- und Endzustand gekennzeichnet sind, erhält man zunächst die einfache Relation zwischen Bindungsenergie ( $E_B$ ) und den totalen Energien des Grund- ( $E_i^N$ ) und Endzustandes ( $E_f^{N-1}$ ). Eine weiterführende Beschreibung der Bindungsenergie wird in Gleichung 3 gegeben.  $E_B$  wird darin bestimmt durch die Atom-Bindungsenergie ( $E_B(Atom)$ ), die chemische Verschiebung ( $\Delta E_B$ ), den Madelung- ( $\Delta E_{Mad}$ ) und Relaxationsterm ( $\Delta E_R$ ).

$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^N$$

$$E_B = E_B(Atom) + \Delta E_B + \Delta E_{Mad} + \Delta E_R \quad (3)$$

Dabei stellt die Atombindungsenergie den Grundzustand und der Relaxationsterm den Endzustand dar. Der Madelungterm ist nur bei ionischen Kristallen zu beachten. Die chemische Verschiebung beinhaltet den Einfluß der Oxidationszustände und Veränderungen der chemischen Umgebung auf das Photoelektron. Der Relaxationsterm faßt die Veränderungen im System während der Relaxationsphase zusammen.

Es wird vielfach versucht, die chemische Verschiebung, die bedingt durch die Reaktion von Elementen oder Adsorbat-induziert auftritt, theoretisch zu ermitteln [*Egelhoff (1986)*]. Zumeist wird die totale Energie berechnet. Dabei wird von der Hartree-Fock-Näherung ausgegangen, bei der das untersuchte Photoelektron vor einem statischen Elektronenhintergrund betrachtet wird. Desweiteren wird die totale Energie auch in Dichte-Funktional-Rechnungen ermittelt. Ein allgemeinerer Ansatz beinhaltet die Korrelation von thermodynamischen Größen mit der chemischen Verschiebung. Dieses Modell wurde von *Mårtensson und Johansson* erfolgreich auf Legierungen und “surface core level shifts” angewandt [*Johansson und Mårtensson (1980)*,

*Mårtensson und Nilsson (1995)*]. Der Grundzustand eines Elementes ( $A$ ) stellt den Ausgangspunkt dar, das durch den Photoemissionsprozeß entstandene Loch wird als Element mit einem zusätzlichen Proton, also einem Nachbarerement mit einer Kernladung von  $(A+1)$  betrachtet. Der Lochzustand soll vollständig abgeschirmt sein.

$$\Delta E_B = E(A; B) + E(A + 1, A) - E(A + 1; B) \quad (4)$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes konnten die chemischen Verschiebungen in Legierungen und die "surface core level shifts" von Metallen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet werden [*Steiner et al. (1981)*, *Boyen et al. (1993)*, *Aldén et al. (1994)*]. Prinzipiell wird für die Aufstellung des vorgestellten Ansatzes ein Born-Haber-Kreislauf angenommen. Es wurden für die Berechnung von Bindungsenergieverschiebungen die Lösungsenergien oder Segregationsenergien für die einzelnen Anteile,  $E(A; B)$ ,  $E(A + 1; A)$  und  $E(A + 1; B)$ , verwendet. Mit ersteren erhält man chemische Verschiebungen in Legierungen, mit letzteren die "surface core level shifts". Da die Lösungsenergien nicht für alle Mischsysteme tabelliert sind, wurde ein semiempirischer Ansatz zur Berechnung dieser aufgestellt [*Miedema et al. (1980)*]. In die Rechnung fließen Materialparameter wie Atomvolumen und Austrittsarbeit, ein. Auch wenn die einzelnen Parameter einen physikalischen Hintergrund aufweisen, hat die Berechnung der chemischen Verschiebung entsprechend der  $(A + 1)$ -Näherung den Nachteil, daß man diese ohne Berücksichtigung von Grund- und Endzustand berechnet. Der Bezug zu Grund- ( $E(A; B)$ ) und Endzustand ( $E(A + 1; A)$  und  $E(A + 1; B)$ ) ist lediglich qualitativ zu betrachten. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten hat dennoch zur vielfachen Anwendung dieser Näherung geführt.

### 3.6 Valenzbandregion

Zusätzlich zur Analyse der kernnahen XPS-Niveaus sind Veränderungen im Valenzband oder der Fermikante von Interesse. Für die Analyse des Valenzbandes und der vorhandenen Zustandsdichte am Fermi-niveau wird im allgemeinen die Analyse-methode UPS, also die Anregung der Valenzelektronen mit Ultraviolettstrahlung, verwendet. Aber auch mit Röntgenstrahlen werden Photoelektronen aus dem Valenzband angeregt und können analysiert werden. Dabei unterscheiden sich die beiden Analysemethoden in den Wirkungsquerschnitten zwischen der entsprechenden Ionisationsstrahlung und den angeregten Niveaus. Bei Verwendung von Al  $K\alpha$ -Strahlung ist der Wirkungsquerschnitt für die kernnahen Niveaus am höchsten [*Scofield (1976)*]. Außerdem steigt dieser Wirkungsquerschnitt mit der Kernladungszahl ( $Z$ ). Mit ultravioletter Strahlung (z.B. HeII) werden dagegen die Valenzbänder angeregt, wobei die Auflösung für diesen Bindungsenergiebereich bei etwa 80 meV liegt. Die Informationstiefe bei der UPS ist außerdem auf die ersten Atomlagen begrenzt [*Henzler und Göpel (1994)*]. Da für die Quantifizierung der gemessenen Bindungsenergieverschiebung die genaue Lage der Fermikante beachtet werden muß [*Egelhoff (1986)*], erfolgt auch eine Analyse der Valenzbandregion. Neben der Lage der Fermikante wird im Rahmen der durchgeführten Mes-

sungen auch die Breite des Valenzbandes und eine Verschiebung des Schwerpunktes analysiert. Bei Messungen an Metallclustern auf verschiedenen Substraten [Egelhoff und Tibbetts (1979a), Egelhoff und Tibbetts (1979b), Mason (1983)] und an Legierungen [Kleinman und Landers (1995), Mårtensson et al. (1981)] wurde z.B. eine Veränderung des Valenzbandes beobachtet. Die Feinstruktur des Valenzbandes, die der Zustandsdichte entspricht, kann unter Verwendung der Röntgenstrahlung nicht detailliert aufgelöst werden. Veränderungen in der Bandbreite und der Lage des Schwerpunktes werden jedoch ausreichend gut aufgelöst und liefern somit zusätzliche Informationen über ablaufende Reaktionen und damit verbundene Veränderungen der Zustandsdichten.

### 3.7 Berechnung der Schichtdicke

Wie bereits ausgeführt, bietet die XPS-Analyse die Möglichkeit der Elementanalyse. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung kann auch quantifiziert werden. Werden z.B. Kohlenstoffschichten auf ein Substrat aufgebracht, verändert sich die mittlere freie Weglänge ( $\lambda$ ) der Substratphotoelektronen. Diese werden durch die aufgebrachte Kohlenstoffschicht entsprechend einem Lambert-Beerschen Gesetz in ihrer Intensität, also Zählrate, verringert. Die emittierten Photoelektronen werden somit durch das umgebende Material auf dem Weg an die Oberfläche gestreut. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge ist Gegenstand kontroverser Betrachtungen [Jablonski und Powell (1999), Jablonski und Powell (2002), Lesiak et al. (1989), Tanuma et al. (1988), Tanuma et al. (1991a), Tanuma et al. (1991b), Tanuma et al. (1997), Werner (1992), Gries (1995), Gries (1996)]. Die resultierenden Werte variieren um bis zu einem Faktor zwei. In die verschiedenen Berechnungen fließen Materialeigenschaften (Dichte, Atomvolumen) und Fit-Parameter ein. Jablonski und Powell (2002) geben einen umfassenden Überblick über die verschiedenen Ansätze und die daraus resultierenden Werte. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete "universelle Gleichung" (5) resultiert aus einer Vielzahl an Messungen der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ( $< 1$  bis 1500 eV). Für reine Elemente wird  $\lambda$  (in nm) entsprechend Gleichung 5 berechnet [Seah und Dench (1979)]. Bei der Untersuchung von anorganischen oder organischen Verbindungen wird die Gleichung leicht variiert.

$$\lambda(E_{kin}) = \frac{538}{E_{kin}^2} a + 0,41 a^{3/2} E_{kin}^{1/2} \quad (5)$$

Dabei sind  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Photoelektronen (in eV) und  $a$  der Atomdurchmesser (in nm) des Materials, welches das Photoelektron passiert. Für die Berechnung des Atomdurchmessers von Kohlenstoff wird die Dichte der deponierten Kohlenstoffschichten zu  $1,8 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Dieser Wert weicht von den Dichten von Graphit ( $2,27 \text{ g/cm}^3$ ) und Diamant ( $3,51 \text{ g/cm}^3$ ) ab [Holleman und Wiberg (1995)]. Messungen an Kohlenstoff-Filmen, die durch Magnetronsputterverfahren deponiert wurden, ergeben einen Wert von  $1,9 \text{ g/cm}^3$  [Martin et al. (1984)]. Die resultierenden Schichtdicken, bei Annahme einer Dichte für die untersuchten Kohlenstoffschichten von  $1,8 \text{ g/cm}^3$ , stimmen, wie in Goldstrak (2000) beschrieben,

gut mit den Werten überein, die mit XPS und einer weiteren quantitativen Analyse- methode, Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), bestimmt wurden. Die Berechnung der Schichtdicken mit den gemäß Gleichung 5 ermittelten  $\lambda$ -Werten ist damit gerechtfertigt. Für eine weiterführende Betrachtung sei auf Kapitel 4 verwiesen. Für die Quantifizierung der Berylliumschichten wird die Dichte des metallischen Berylliums ( $1,85 \text{ g/cm}^3$ ) verwendet. Vergleichende Messungen mit RBS stehen für diese Schichten noch aus. In Kapitel 7 wird auf die Quantifizierung erneut eingegangen.

Für die Berechnung der Schichtdicken wird ein Lagenwachstum angenommen. Aus den gemessenen Intensitäten von Substrat ( $I_S$ ) und Film ( $I_F$ ) kann die Schichtdicke entsprechend Gleichung 6 und 7 berechnet werden [Briggs und Seah (1985)]. Sowohl die mittlere freie Weglänge ( $\lambda$ ) der Photoelektronen als auch der Analysewinkel ( $\theta$ ) fließen in die Berechnung ein. Die Werte für  $\lambda$  entsprechen der Abschwächung von Photoelektronen aus dem Substrat durch den Film ( $\lambda_S^F$ ) und von Photoelektronen aus dem Film abgeschwächt durch diesen Film ( $\lambda_F^F$ ).

$$I_S = I_S^\infty \exp\left(-\frac{d_F}{\lambda_S^F \cos \theta}\right) \quad (6)$$

$$I_F = I_F^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{d_F}{\lambda_F^F \cos \theta}\right)\right] \quad (7)$$

Demnach ist für die Berechnung der Schichtdicke auch die Angabe der jeweiligen Intensitäten für ein sauberes Substrat ( $I_S^\infty$ ) und einen dicken Film ( $I_F^\infty$ ) erforderlich. Beide Intensitäten sind im Verlauf der Messungen nicht zu bestimmen. Die Substratintensität vor Aufbringen der Schicht kann nicht verwendet werden, da für die Deponierung der Schichten die Probe in die Präparationskammer transferiert werden muß und sich demzufolge die Position des Meßflecks verändert. Gleiches gilt für die Intensität eines dicken Films. Die Meßbedingungen (z.B. Position der Probe) können sich zwischen den Meßserien verändern, was eine Verwendung dieser Werte problematisch macht. Anstelle der Berechnung der Schichtdicken mit Gleichung 6 oder 7, wird das Verhältnis aus beiden Gleichungen gebildet (Gleichung 8). In die Berechnung der Schichtdicke fließen demnach sowohl Substrat- als auch Schichtintensität ein.

$$\underbrace{\frac{I_F}{I_S} \cdot \frac{S_S}{S_F}}_r = \underbrace{\left[\exp\left(\frac{1}{\lambda_S^F \cos \theta}\right)\right]}_m^{d_F} - \underbrace{\left[\exp\left(\frac{1}{\lambda_S^F \cos \theta} - \frac{1}{\lambda_F^F \cos \theta}\right)\right]}_n^{d_F} \quad (8)$$

$$m^{d_F} - n^{d_F} - r = 0 \longrightarrow d_F \quad (9)$$

Das Verhältnis der nicht bekannten Intensitäten für ein sauberes Substrat respektive einen unendlich dicken Film ( $I_S^\infty$  und  $I_F^\infty$ ) wird durch die Empfindlichkeitsfaktoren ( $S$ ) der reinen Elemente ersetzt (Gleichung 10). Diese Faktoren werden von den Elementen bestimmt und sind für das verwendete XPS-System und die entsprechenden Einstellungen (Blenden) tabelliert [PC-ACCESS ESCA (1999)]. Diese Faktoren ergeben sich aus dem zuvor erwähnten

Wirkungsquerschnitt zwischen der Al  $K\alpha$ -Strahlung und den kernnahen Niveaus für jedes Element. Den Zusammenhang zwischen  $I_S^\infty$ ,  $I_F^\infty$  und  $S_S$  bzw.  $S_F$  stellt Gleichung 10 dar.

$$\frac{I_S^\infty}{I_F^\infty} = \frac{S_S}{S_F} \quad (10)$$

Die Analyse der aufgedampften Schichtdicken ist durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen durch diesen Film limitiert. Dabei wird die Intensität der gemäß Gleichung 1 mit der elementspezifischen kinetischen Energie emittierten Photoelektronen auf dem Weg durch das sie umgebende Material an die Oberfläche abgeschwächt. Da die kernnahen Niveaus sowohl für Eisen als auch für Nickel bei hohen Bindungsenergien liegen und die Photoelektronen dementsprechend eine geringe kinetische Energie aufweisen, wird das Substratsignal durch einen Kohlenstoff-Film stark abgeschwächt. Die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen aus dem Substrat ist dementsprechend klein (siehe Gleichung 5). Die maximal mögliche Schichtdicke, bei der noch das Substratsignal sichtbar ist, beläuft sich auf etwa 9 nm. Für die Beryllium-Filme haben die entsprechenden Bindungsenergien weniger Einfluß, da sowohl der W 4f- als auch der Be 1s-Peak bei niedrigen Bindungsenergiwerten liegen. Die Photoelektronen werden mit einer hohen kinetischen Energie emittiert. Dementsprechend sind auch die mittleren freien Weglängen für die aus diesen Niveaus emittierten Photoelektronen vergleichbar (siehe Tabelle 2). Im Falle des Be-Signals ist der geringe Empfindlichkeitsfaktor von entscheidender Bedeutung. Dieser Faktor limitiert die minimal mögliche Schichtdicke, bei der ein Be 1s Signal mit einer ausreichend großen Zählrate gemessen werden kann. Die Empfindlichkeitsfaktoren für die entsprechenden Elemente sowie die resultierend aus Gleichung 5 ermittelten mittleren freien Weglängen für die jeweils analysierten Photoelektronen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

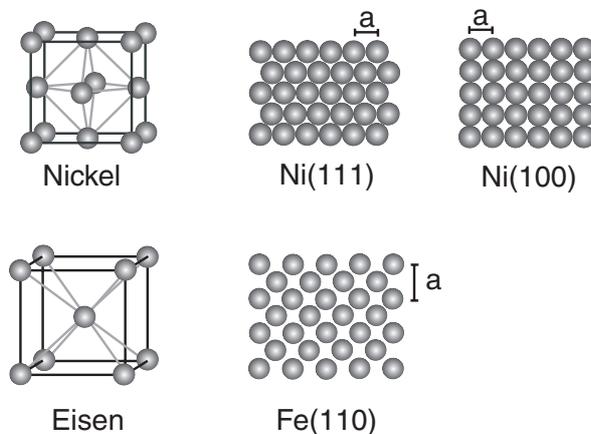
XPS-Signal	$\lambda$ [nm]	Empfindlichkeitsfaktor, $S$
Ni 2p <sub>3/2</sub> (durch C-Schicht)	1,082	2,435
Fe 2p <sub>3/2</sub> (durch C-Schicht)	1,201	1,791
C 1s (durch C-Schicht)	1,494	0,296
Be 1s (durch Be-Schicht)	1,365	0,074
W 4f <sub>7/2</sub> (durch Be-Schicht)	1,403	2,959

**Tabelle 2:** Zusammenstellung der nach Gleichung 5 berechneten mittleren freien Weglängen ( $\lambda$ ) und der Empfindlichkeitsfaktoren ( $S$ ) für das verwendete XPS-System und die in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme [PC-ACCESS ESCA (1999)].

## 4 Kohlenstoffschichten bei Raumtemperatur

Die bei Raumtemperatur aufgetragenen Kohlenstoff-Filme werden zunächst mit XPS analysiert. Durch Variation des Analysewinkels werden zusätzlich zur Zusammensetzung in der mit XPS zugänglichen Tiefe Informationen in unterschiedlicher Analysetiefe erzielt. Bei einem Austrittswinkel von  $22^\circ$  (zur Oberflächennormalen) wird vor allem das Interface untersucht. Die später vorgestellten Messungen bei  $60^\circ$  ergänzen diese Analysen, da bei diesen Analysen die Oberflächenempfindlichkeit vergrößert und die Informationstiefe dementsprechend verringert ist.

Die Kohlenstoff-Filme werden auf Ni(111), Ni(100) und Fe(110) aufgebracht. Die Oberflächenorientierungen sind in Abb. 4 veranschaulicht. Nickel liegt als kubisch dichtest gepacktes (face centered cubic, f.c.c.) Metall vor. Die Einkristalloberflächen (111) und (100) unterscheiden sich deutlich in der Dichte der Oberflächenatome. Während die (111)-Ebene die dichtest gepackte Volumenordnung repräsentiert, zeigt die (100)-Ebene eine wesentlich offenere Struktur. Eisen kristallisiert in der kubisch innenzentrierten Packung (body centered cubic, b.c.c.). Die (110)-Ebene entspricht der dichtest gepackten Fläche für diese Anordnung. Diese Oberflächenorientierungen repräsentieren damit sowohl besonders offene als auch dichte Strukturen und ermöglichen eine grundlegende Untersuchung der Kohlenstoffdiffusion in Abhängigkeit von der Oberflächenanordnung.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Volumenstruktur von Nickel und Eisen sowie der untersuchten Oberflächenorientierungen, Ni(111), Ni(100) und Fe(110). Die Gitterkonstanten ( $a$ ) betragen 0,354 (Ni) und 0,289 nm (Fe) [Inorganic Crystal Structure Database (2004)].

Der Atomdurchmesser von Nickel beträgt 0,249 nm [Inorganic Crystal Structure Database (2004)]. Im Vergleich dazu ist der Atomdurchmesser von Kohlenstoff im Diamant 0,154 nm [Holleman und Wiberg (1995)]. Aus einem geometrischen Vergleich der Atomanordnungen entsprechend der (111)- und (100)-Oberflächen können die eingelagerten Atome (in dem Fall

Kohlenstoff) nicht größer als  $0,103 (= (\sqrt{2}-1) \cdot r_{Ni})$  respektive  $0,182 \text{ nm} (= (\sqrt{3}-1) \cdot r_{Ni})$  sein. Auf der Ni(100)-Oberfläche bieten die größeren vierfach koordinierten Muldenplätze dementsprechend ausreichend Platz für den Kohlenstoff im Vergleich zu den dreifach koordinierten Plätzen einer (111)-Oberfläche. Bei der Diffusion von Kohlenstoff werden entsprechend der Lückengröße deutliche Unterschiede zwischen diesen beiden Oberflächen erwartet. Verglichen mit Nickel in einer f.c.c.-Anordnung und einer Raumerfüllung von 74,05%, sinkt dieser Wert bei einer b.c.c.-Anordnung (Eisen, Atomdurchmesser 0,248 nm) auf 68,02% [Müller (1996)]. Die Lückengröße einer (110)-Oberfläche ist geometrisch betrachtet, vergleichbar mit der (111)-Oberfläche eines f.c.c.-Metalls. Allerdings ist die Packungsdichte geringer, die eingelagerten Atome können dementsprechend größer sein als der oben abgeschätzte Grenzwert.

#### 4.1 Wachstumsmodus

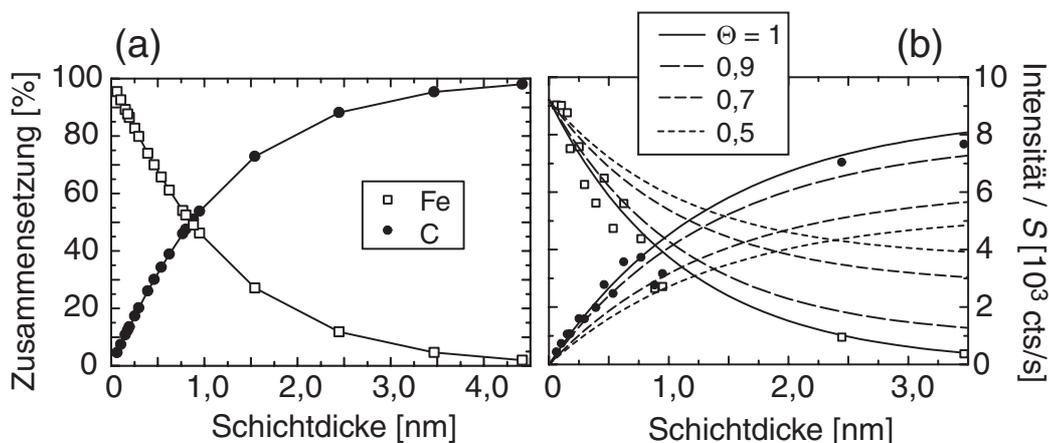
Unter Verwendung von XPS als Analysemethode werden nicht nur quantitative und qualitative Aussagen bezüglich Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten getroffen. Diese Meßmethode ermöglicht ebenso eine Abschätzung des Wachstumsmodus. Eine Zusammenstellung der möglichen Modi und der Beeinflussung dieser findet sich in Samwer (2001). Für den auftretenden Wachstumsmodus sind zum einen thermodynamische Aspekte (Oberflächenenergien von Substrat, Film und Interface) entscheidend. Da das System während der Filmdeponierung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt, müssen zum anderen kinetische Aspekte betrachtet werden. Der Wachstumsmodus kann dann entgegen thermodynamischer Voraussagen variieren. Für das kinetisch kontrollierte Wachstum sind Parameter wie Teilchenfluß während der Deponierung, die Adatomdiffusion und die Beschaffenheit der Probe (Stufendichte, Defekte) von Bedeutung.

Ausgehend von thermodynamischen Aspekten unterscheidet man drei mögliche Formen: Inselwachstum (Volmer-Weber-Modus), Lagenwachstum (Frank-van der Merwe-Modus) und Lagen- gefolgt von Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Modus). Eine Unterscheidung des Wachstumsmodus mit XPS erfolgt ausgehend von den in Kapitel 3 vorgestellten Gleichungen 6, 7 unter zusätzlicher Berücksichtigung der partiellen Bedeckung  $\Theta$  (Gleichungen 11 und 12). Bei Lagenwachstum ist  $\Theta=1$ . Nach Einsetzen von  $\Theta=1$  folgen die zuvor vorgestellten Gleichungen (6 und 7), nach denen die Schichtdicke berechnet wird. Liegt Inselwachstum vor, besitzt  $\Theta$  Werte kleiner als 1.

$$I_S = I_S^\infty (1 - \Theta) + \Theta I_S^\infty \exp\left(-\frac{d_F}{\lambda_S^F \cos \theta}\right) \quad (11)$$

$$I_F = \Theta I_F^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{d_F}{\lambda_F^F \cos \theta}\right)\right] \quad (12)$$

Die Intensitäten für das saubere Substrat ( $I_S^\infty$ ) und einen dicken Film ( $I_F^\infty$ ) werden durch Auftragung der gemessenen Intensitäten ( $I_S$  und  $I_F$ ) in Abhängigkeit von der Schichtdicke



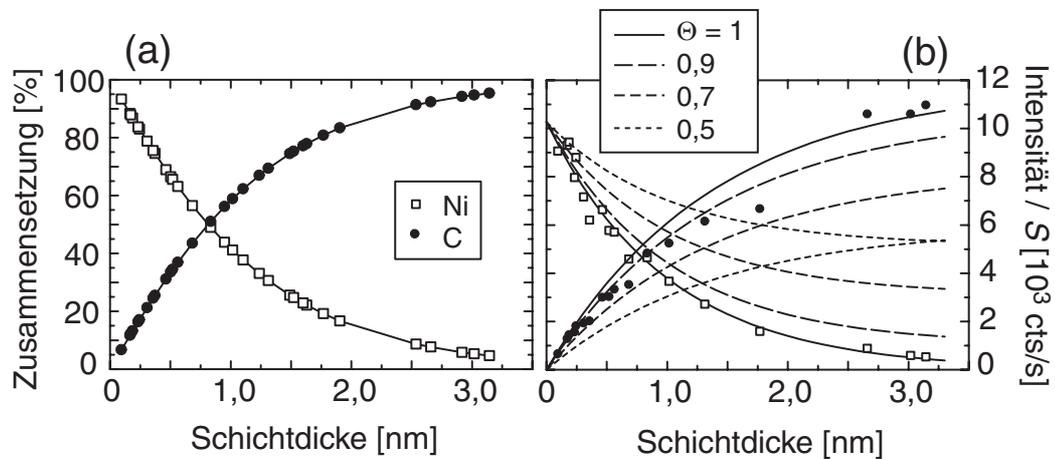
**Abbildung 5:** Zusammensetzung der Probenoberfläche auf Fe(110) in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtdicke (a). In b sind die mit dem Empfindlichkeitsfaktor ( $S$ ) normierten Signalintensitäten von Fe und C sowie der theoretische Kurvenverlauf bei Lagenwachstum ( $\Theta = 1$ ) und Inselwachstum ( $\Theta = 0,5 - 0,9$ ) dargestellt.

( $d_F$ ) und anschließender Extrapolation gegen 0 ( $I_S^\infty$ ) bzw.  $\infty$  ( $I_F^\infty$ ) abgeschätzt.

In Abb. 5a sind die relativen Intensitäten in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtdicke sowie die Intensitäten der C 1s bzw. Fe 2p<sub>3/2</sub>-Signale (b) dargestellt. Die Signalintensitäten in Abb. 5b sind zur besseren Veranschaulichung mit dem Empfindlichkeitsfaktor,  $S$  (siehe Tabelle 2), normiert. Die mit  $\Theta$ -Werten von 0,5-1,0 gekennzeichneten Kurven geben den theoretischen Verlauf bei entsprechender Bedeckung wieder.

Für die Untersuchung des Wachstumsmodus (Abb. 5b) wird eine Aufdampfserie verwendet. Bei dieser Serie wird auf eine Reinigung der Probe zwischen den Deponierungsschritten verzichtet, da die Schichten ohne Sauerstoffkontamination aufgebracht werden. Desweiteren ist der Aufdampfbereich (Durchmesser: 1 cm) größer als der Probendurchmesser (0,5 cm). Eine gleichmäßige Filmdeponierung ist somit gewährleistet. Der in Abb. 5 gezeigte Intensitätsverlauf des Fe 2p<sub>3/2</sub>-Signals entspricht einer Bedeckung von 1, also Lagenwachstum. Das C 1s-Signal läßt ebenso auf ein Lagenwachstum schließen. In der Literatur liegen vergleichbare Messungen mit AES oder XPS nicht vor. Messungen an segregiertem Kohlenstoff (LEED) deuteten auf die Bildung von Graphitlagen hin *Arabczyk et al. (1993)*.

Eine entsprechende Auswertung von Kohlenstoff-Filmen auf den Nickeloberflächen ist in Abb. 6 dargestellt. Die beiden Oberflächen unterscheiden sich nicht in der Abnahme der Substratintensitäten mit der aufgetragenen Schichtdicke. In Abb. 6a sind daher beide Oberflächen zusammen dargestellt. Die Abschätzung des Wachstumsmodus erfolgt mit Kohlenstoffschichten auf Ni(100) in Abb. 6b. Die Aufdampfserie entspricht den Meßpunkten bis 1,3 nm. Alle weiteren Kohlenstoffschichten sind separat deponiert worden. Für die Aufdampfserie gilt das zuvor beschriebene Verfahren, die Probenoberfläche wird zwischen den Deponierungsschritten

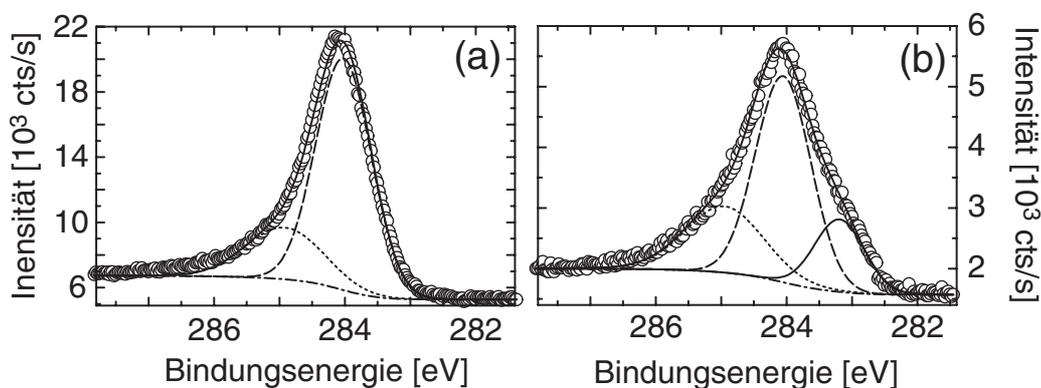


**Abbildung 6:** Darstellung der Zusammensetzung von Kohlenstoffschichten auf Ni(111) und Ni(100) (a). In b sind die normierten Signalintensitäten von Ni(100) und C sowie der berechnete Kurvenverlauf bei Lagenwachstum ( $\Theta = 1$ ) und Inselwachstum ( $\Theta = 0,5 - 0,9$ ) gezeigt.

nicht gereinigt. Das Substratsignal läßt wiederum auf ein Lagenwachstum schließen, während das Kohlenstoffsignal einer Bedeckung von etwa 0,9 – 1 (bis 1,3 nm) entspricht. Die Streuung der C 1s-Signalintensitäten läßt keine eindeutige Bestimmung des  $\Theta$ -Wertes zu, da unter Berücksichtigung der separat aufgedampften Schichten auch ein Lagenwachstum möglich wäre. Dieses Verhalten wird durch die sehr unterschiedlichen Empfindlichkeitsfaktoren (Tab. 2) hervorgerufen. Deshalb zeigt das C 1s-Signal eine größere Streuung im Vergleich zum Ni 2p-Signal. Im Rahmen der durchgeführten Messungen läßt sich somit ein Lagenwachstum nur abschätzen. Über vergleichbare Messungen an Kohlenstoffschichten auf Nickel wurde bisher in der Literatur nicht berichtet. Die untersuchten Schichten wurden, wie in Kapitel 1 beschrieben, durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen oder Segregation von Kohlenstoff präpariert und sind demnach mit den im Rahmen dieser Arbeit deponierten Schichten nicht zu vergleichen. Das inverse Systeme -Nickel auf Graphit- wurde in der Literatur gut untersucht. In diesen Fällen gehen die Autoren von Inselwachstum aus [Bäumer *et al.* (1995), Marcus und Hinnen (1997)]. Die Deponierung wurde in diesen Fällen in Abhängigkeit von der Proben temperatur (90 K bzw. 300 K) untersucht.

## 4.2 Charakterisierung der Kohlenstoffschichten

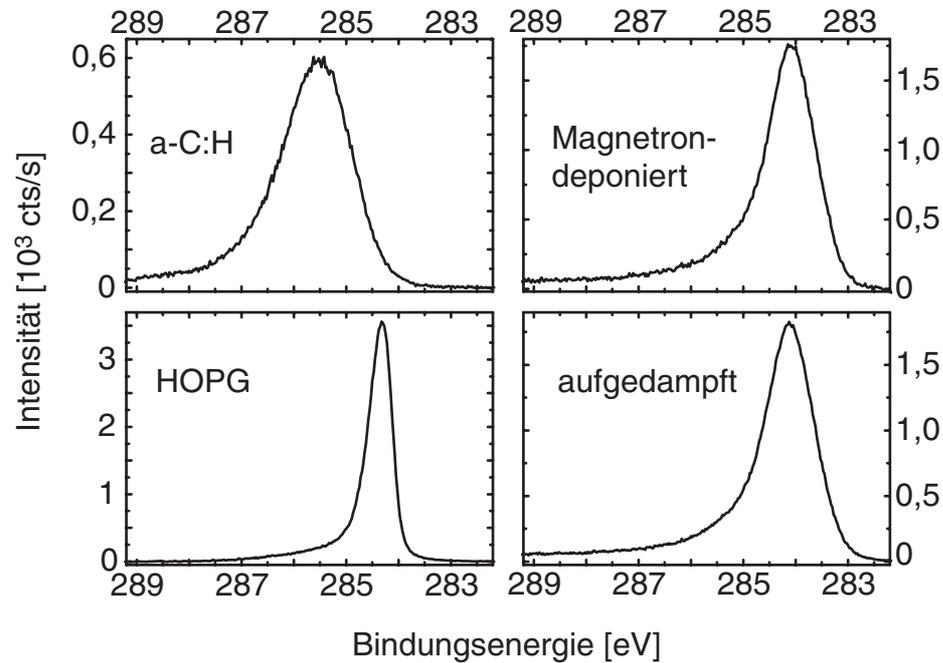
Die in der XPS-Anlage aufgedampften Kohlenstoffschichten werden zunächst analysiert und mit Referenzproben verglichen. Werden die C 1s-Signale mit maximaler experimenteller Auflösung bei einer Durchtrittsenergie von 2,95 eV analysiert, werden die einzelnen Anteile besonders gut identifiziert. Die Auswertung erfolgt mit der Fit-Routine *MultiPak* (1999). Dabei werden die C 1s-Signalanteile mit Gauß-Lorentz-Funktionen angepaßt. Aus Messungen



**Abbildung 7:** Vergleich der C 1s-Spektren einer Kohlenstoffschicht auf Au (a) und Fe (b). Die dargestellten Spektren bestehen aus graphitischem (- -) und ungeordnetem (...) Kohlenstoff. Auf dem reaktiven Substrat Fe wird außerdem ein carbidischer Anteil (-) identifiziert. Die Darstellung zeigt desweiteren den Shirley-Untergrund (- · -) und die Einhüllende aller Peak-Anteile (-), die sehr gut mit den Datenpunkten (o) übereinstimmt.

von Kohlenstoffschichten auf Gold [Luthin (2000), Luthin und Linsmeier (2001a)], die unter gleichen Experimentbedingungen durchgeführt wurden, ist die Zusammensetzung der C 1s-Signale bekannt. Gold ist bezüglich Kohlenstoff ein inertes Substrat und ermöglicht somit eine Charakterisierung der Kohlenstoffschichten hinsichtlich ihrer bei unterschiedlichen Bindungsenergien gemessenen Peakanteile für diese Präparationsbedingungen. Entsprechend der Bindungsenergie des C 1s-Signals bestehen die elementaren Kohlenstoffschichten auf Gold aus einem graphitischen (geordneten), sowie einem ungeordneten Anteil. In Abb. 7a ist das C 1s-Spektrum einer Kohlenstoffschicht (5,0 nm) auf Gold dargestellt.

Der geordnete Anteil liegt bei einer Bindungsenergie von 284,2 eV. Dieser Wert entspricht dem einer reinen Graphitreferenzprobe (hochorientierter pyrolytischer Graphit, HOPG). Der ungeordnete Anteil wird bei einer HOPG-Probe nicht beobachtet (siehe Abb. 8). Ein ungeordneter Anteil kann jedoch auch auf HOPG durch Ionenbeschuss erzeugt werden [Luthin (2000)]. Durch den Ionenbeschuss mit chemisch inertem Argon ( $\text{Ar}^+$ ) als Projektil, wird die lokale Ordnung im Graphit zerstört. In einem idealen Graphit liegen Kohlenstoffebenen vor, in denen die C-Atome  $\text{sp}^2$ -hybridisiert sind. Durch den Ionenbeschuss werden die Kohlenstoffbindungen teilweise gebrochen, es liegen dann C-Atome vor, die  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sind. Die Bindungsenergie für  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff ist zu höheren Werten verschoben. Für die hier untersuchten Schichten ergibt sich eine Bindungsenergie von 285,1 eV ( $\Delta E_B=0,9$  eV). Dieser Wert entspricht der in Dementjev et al. (1998) und Diaz et al. (1996) ermittelten Differenz zwischen den Bindungsenergien von  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Die Ermittlung des Verhältnisses von  $\text{sp}^2$ - zu  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atomen mit XPS ist Bestandteil zahlreicher Untersuchungen [Haerle et al. (2001), Jackson und Nuzzo (1995), Retzko und



**Abbildung 8:** Vergleich der C 1s Signale verschiedener Kohlenstoffproben. Die a-C:H Schicht (auf Si) zeigt eine Verschiebung des Intensitätsmaximums zu höheren Werten. Eine HOPG-Probe verdeutlicht die "ideale" Peakstruktur eines Graphits, während die in einer Magnetronspalter- und der XPS-Anlage aufgedampften Schichten den ungeordneten Anteil aufweisen.

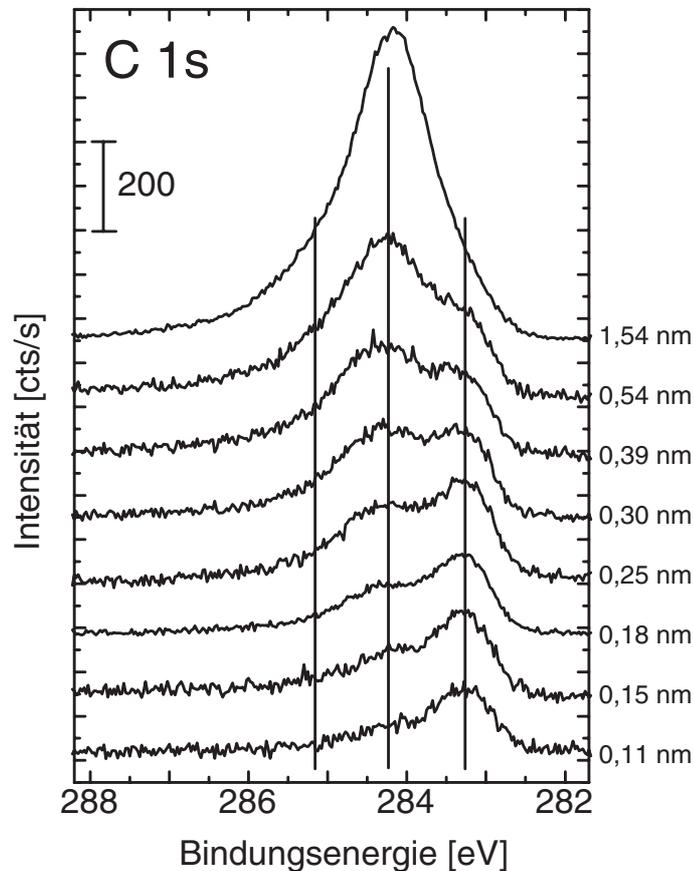
Unger (2003), Tay et al. (1999)]. Dabei wurden Kohlenstoffproben unterschiedlicher Dichte (1,6 bis  $> 4 \text{ g/cm}^3$ ) analysiert. In diesen Messungen ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen Dichte und dem ermittelten Verhältnis von  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff [Diaz et al. (1996), Haerle et al. (2001)]. Die Verschiebung zwischen beiden Anteilen wurde dabei zu 0,9 eV bestimmt. In theoretischen Rechnungen wurde dieser Wert unabhängig von der Dichte zu 1,0 eV bestimmt [Haerle et al. (2001)]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten entsprechen demnach einer Dichte von etwa  $1,8 \text{ g/cm}^3$ , was dem in Goldstrack (2000) beschriebenen Wert entspricht. Die Terminologie "ungeordneter" Kohlenstoff wurde gewählt, um die Unterschiede in der räumlichen Anordnung des Kohlenstoffs hervorzuheben. Inwieweit die  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atome in der idealen tetraedrischen Anordnung vorliegen, lässt sich im Rahmen dieser Messungen nicht klären. Die Summe aus geordnetem und ungeordnetem Kohlenstoff wird im folgenden als elementarer, also nicht reagierter, Kohlenstoff bezeichnet. Vergleicht man die verschiedenen Kohlenstoffproben in Abb. 8, wird die oben erwähnte Terminologie bestätigt. Es sind ein a-C:H-Film auf Si, eine HOPG-Probe, sowie zwei Kohlenstoffschichten gezeigt. Diese Schichten wurden in einer Magnetronspalteranlage auf Si abgeschieden und in der XPS-Anlage auf Au aufgedampft. Die a-C:H-Schicht zeigt eine deutli-

che Verschiebung zu höheren Werten. Eine H-Terminierung wird daher als Ursache für das Auftreten des ungeordneten Anteils ausgeschlossen. Einen weiteren Hinweis auf die fehlende H-Terminierung liefert die Magnetron-Schicht. Bei diesem Verfahren, das auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet wird, dient ein Graphittarget als Kohlenstoffquelle. Zwischen Substrat und Target wird ein Plasma gezündet und die geladenen Teilchen werden in Richtung Substrat beschleunigt. Als sogenanntes Reaktivgas wird Argon verwendet, das zunächst zur Substratreinigung verwendet wird und nachfolgend die Kohlenstoffteilchen aus dem Target erodiert. Die gute Übereinstimmung zwischen einer in der XPS-Anlage aufgedampften Schicht und einer in der Magnetronspalter-Anlage deponierten Schicht spricht demnach für einen Ordnungseffekt als Ursache für den zusätzlichen Kohlenstoffanteil. Außerdem wird damit die verwendete Dichte von  $1,8 \text{ g/cm}^3$  bestätigt. In *Martin et al. (1984)* wird die Dichte einer mit Magnetronspalterverfahren deponierten Kohlenstoffschicht zu  $1,9 \text{ g/cm}^3$  bestimmt. Ergänzend ist in Abb. 8 ein C 1s-Signal für eine HOPG-Probe gezeigt. Der ungeordnete Anteil fehlt vollständig im Spektrum. Das C 1s-Signal ist außerdem, aufgrund der weitreichenden Ordnung, wesentlich schmaler. Auch in den Valenzbandspektren bestätigt sich die vergleichbare Struktur von den in der XPS-Anlage bzw. mit dem Magnetronspalterverfahren deponierten Schichten. Die Feinstruktur ist im Vergleich zu HOPG wesentlich diffuser, eine Ähnlichkeit zum Graphit respektive deutliche Unterschiede zur a-C:H-Schicht sind jedoch gut zu erkennen.

Auf reaktiven Substraten (Abb. 7b) wird neben dem elementaren Kohlenstoff eine weitere Spezies bei niedrigeren Bindungsenergien identifiziert. Dieser Anteil wird Carbiden zugeordnet. Durch die veränderte Elektronendichte im Carbid ist dieser Signalanteil zu niedrigeren Werten verschoben. Grundsätzlich wird eine Verschiebung zu geringeren Werten beobachtet, wenn die Elektronendichte ansteigt. Eine Anregung aus diesem Bindungszustand erfordert demgemäß eine kleinere Energie, die kinetische Energie des Photoelektrons ist entsprechend größer. Andere Carbide zeigen die gleiche Tendenz zu niedrigeren Bindungsenergien [*Goldstrahl (2000)*, *Luthin (2000)*, *Reinke und Oelhafen (1999)*, *Moulder et al. (1995)*], wobei die chemische Verschiebung unterschiedliche Größen aufweisen kann.

### 4.3 Kohlenstoff auf Fe(110)

In den Fe 2p-Signalen wird nach dem Aufbringen von Kohlenstoff auf die saubere Metalloberfläche keine Veränderung der Halbwertsbreite oder ein zusätzlicher Peakanteil identifiziert. Der Fe 2p-Peak besteht nach dem Aufdampfen von Kohlenstoff vor allem aus dem metallischen Substratsignal, kleinere Änderungen in dem Signal können nicht analysiert werden. Für das Gesamtsignal wird jedoch eine Verschiebung zu höheren Werten ( $\Delta E_B = 0,2 \text{ eV}$ ) beobachtet. Diese Signalverschiebung tritt unmittelbar nach der Deponierung von Kohlenstoff auf und wird mit dem Carbidanteil im Substrat erklärt. Da das Fe 2p-Signal jedoch, wie beschrieben, vor allem aus dem unveränderten Metall-Signalanteil besteht, wird für die Untersuchung der Reaktivität von Kohlenstoffschichten auf Eisen bei Raumtemperatur deshalb

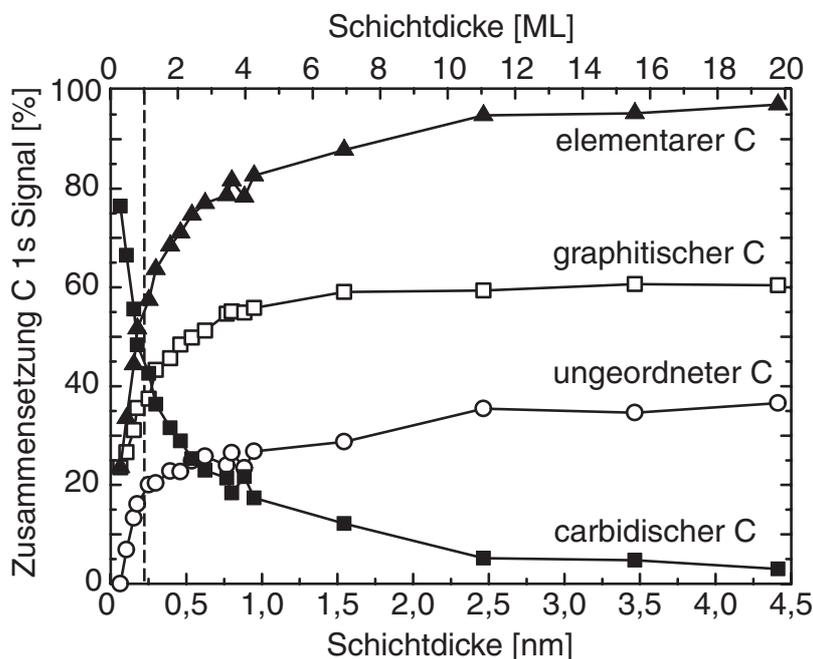


**Abbildung 9:** Zusammenstellung von Kohlenstoffschichten zunehmender Dicke auf Fe(110). Das C 1s-Signal zeigt neben dem elementaren Kohlenstoff einen Carbidgehalt bei niedrigeren Bindungsenergien.

ausschließlich das C 1s-Signal verwendet.

In Abb. 9 sind die C 1s-Signale in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Schulter bei einer niedrigeren Bindungsenergie im Vergleich zur Position des elementaren Kohlenstoffs. Dieser Anteil am C 1s-Signal entspricht dem Kohlenstoff, der chemisch als Carbidgehalt an Eisen gebunden vorliegt. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Carbidgehalt abgeschwächt. Das C 1s-Signal wird dann vom vorliegenden elementaren Kohlenstoff bestimmt. Der ungeordnete Anteil führt zu einer sichtbaren Schulter bei 285,1 eV.

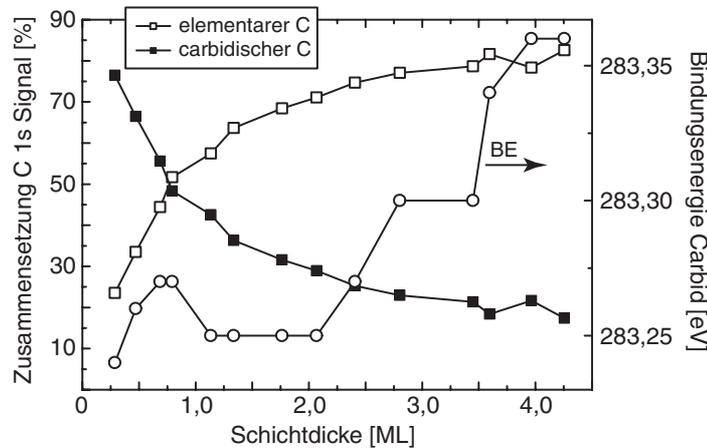
Eine quantitative Analyse der Signalanteile ist in Abb. 10 gezeigt. Zunächst wird bei Schichtdicken  $< 1$  ML vor allem carbidgehaltiger Kohlenstoff im C 1s-Signal identifiziert. Durch Extrapolation des Verlaufes gegen Null ergibt sich ein maximaler Carbidgehalt von 85%. Bei 1 ML wird neben dem bereits vorhandenen elementaren Kohlenstoff ein Carbidgehalt von etwa 45% beobachtet. Durch zusätzliche Deponierung von Kohlenstoff steigt der Anteil des elementaren



**Abbildung 10:** Quantitative Auswertung der C 1s-Signale von Kohlenstoffschichten auf Fe(110). Im C 1s-Signal werden ein Carbidgebiet (■) limitiert auf das Interface, sowie graphitischer (□) und ungeordneter (○) Kohlenstoff identifiziert. Der elementare (▲) Kohlenstoff setzt sich aus dem graphitischen und ungeordneten Anteil zusammen.

Kohlenstoff stark an, der Carbidgebiet nimmt entsprechend ab. Dieser Intensitätsverlauf läßt darauf schließen, daß carbidischer Kohlenstoff nur im Bereich der ersten Monolage auf dem Substrat vorliegt. Der zusätzliche elementare Kohlenstoff führt zu einer Abschwächung der Photoelektronen, die am Carbidgebiet emittiert werden. Auf die Limitierung des Carbidgebiets auf das Interface wird im Zusammenhang mit Kohlenstoffschichten auf Nickel näher eingegangen. Eine Quantifizierung der Carbidgebietmenge mittels XPS ist nicht möglich. Die Berechnung der Carbidgebietdicke aus den Signalintensitäten von carbidischem und elementarem Kohlenstoff oder Eisen gemäß der vorgestellten Gleichung 8 kann nicht vorgenommen werden. Die Signalintensität des Carbidgebiets ist zu gering, außerdem sind der Empfindlichkeitsfaktor für Kohlenstoff in unterschiedlichen chemischen Umgebungen (carbidgebiet, elementarer C) und die mittleren freien Weglängen von Substratphotoelektronen durch die Carbidgebietschicht nicht bekannt. Der Verlauf des C 1s-Signals in Abhängigkeit von der Schichtdicke und die später im Zusammenhang mit Messungen an Kohlenstoffschichten auf Nickel vorgenommene Variation des Analysewinkels zeigen jedoch, daß die Carbidgebietmenge etwa 1 ML beträgt und auf das Interface beschränkt ist.

Der elementare Kohlenstoff zeigt einen steten Anstieg des ungeordneten Anteils bis zu einem Verhältnis von etwa 0,6 (ungeordneter/geordneter Anteil). Dieser Wert weicht von dem in



**Abbildung 11:** Analyse der Bindungsenergie des Carbidgehalts bezogen auf den Graphitpeak bei 284,2 eV. Die Bindungsenergie erreicht nach etwa 4 ML den Volumenwert (283,4 eV). Für Schichtdicken < 4 ML ergibt sich eine zusätzliche Verschiebung um 0,2 eV. Das C 1s-Signal setzt sich aus Carbidgehalt (■) und elementarem Kohlenstoff (□) zusammen.

Luthin (2000) und Goldstraß (2000) ermittelten Verhältnis von 0,3 ab. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Abstand zwischen graphitischem und ungeordnetem Kohlenstoff zu 0,9 eV festgesetzt. Die Halbwertsbreiten betragen 1,0 (graphitisch) und 1,4 eV (ungeordneter Anteil). Mit diesen Werten gelingt eine ausgezeichnete Anpassung aller Spektren. In Luthin (2000) wird die Bindungsenergie des ungeordneten Anteils zu 285,2 eV (FWHM: 1,2 eV) bestimmt. Daraus resultiert der vergleichsweise große Anteil an ungeordnetem Kohlenstoff für die in dieser Arbeit beschriebenen Kohlenstoffsichten. Im folgenden soll auf die Lage des Carbidgehalts bezüglich des Graphitanteils eingegangen werden. Bei der Angabe der Bindungsenergie muß stets auch der Bezugspunkt beachtet werden [Egelhoff (1986)]. Bei Festkörpern wird die Bindungsenergie in Bezug auf das Fermi-niveau angegeben. Üblicherweise werden in der Literatur die ermittelten Bindungsenergien auf das Substratsignal, den Goldpeak oder bei Kohlenstoffproben auf den Graphitanteil bezogen. Bei den hier untersuchten Schichten stehen der Graphitpeak, das Metallsignal sowie das Valenzband zur Verfügung. Das Valenzband zeigt eine Verschiebung um 0,2 eV zu höheren Werten. Diese Verschiebung wird bereits nach einer Bedeckung < 1 ML analysiert. Nachfolgende Kohlenstoffdeponierung führt zu keiner weiteren Verschiebung. Das Metallsignal verschiebt ebenfalls um 0,2 eV zu höheren Werten. Wie für das Valenzband wird diese Verschiebung bereits bei einer Bedeckung von weniger als 1 ML beobachtet. Bei weiterer Kohlenstoffdeponierung erfolgt keine zusätzliche Veränderung in der Lage des Metallsignals und der Valenzbandregion. Eine detaillierte Analyse des C 1s-Signals zeigt jedoch eine Abhängigkeit der Peakpositionen von der Bedeckung. Sowohl der Abstand zwischen Graphit (284,2 eV) und Carbidgehalt (Abb. 11) als auch die Halbwertsbreite (0,7  $\rightarrow$  1,0 eV) ändern sich mit zunehmender Bedeckung. Mason (1983) und Egelhoff

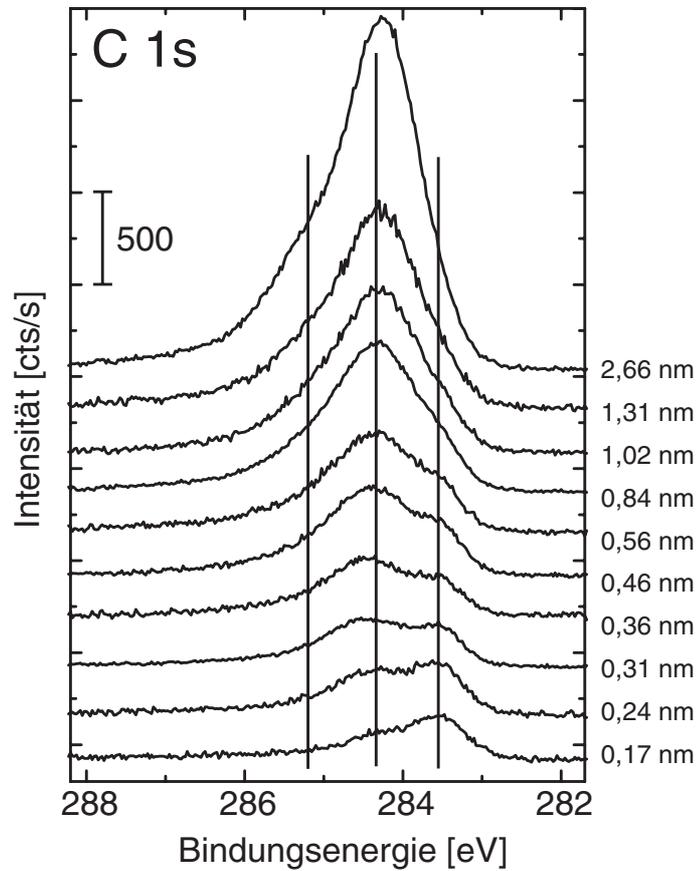
(1986) berichten über bedeckungsabhängige Bindungsenergien bei der Deponierung von Metallen auf Graphit. Die Autoren gehen in diesem Fall von einem Teilchengrößeneffekt aus. Bei der Deponierung von vergleichbaren Kohlenstoffschichten auf Beryllium [*Goldstrak (2000)*] und Wolfram [*Luthin (2000)*] wurde ebenfalls eine Verschiebung des Carbidpeaks bei geringen Schichtdicken beobachtet. Auf diesen Aspekt wird nachfolgend im Zusammenhang mit einem Modell zur Abschätzung der Bindungsenergien eingegangen. Abschließend läßt sich feststellen, daß der im Rahmen der beschriebenen Messungen ermittelte Wert für das Carbid zu 283,4 eV bestimmt wird. Dieser Wert stimmt gut mit Messungen von *Shabanova und Trapeznikov (1975)*, *Arabczyk et al. (1993)* und *Panzner und Diekmann (1985)* überein.

#### 4.4 Kohlenstoff auf Ni(111) und Ni(100)

Wie bereits bezüglich des Wachstumsmodus erwähnt wurde (Abb. 6), zeigen die untersuchten Nickeloberflächen eine vergleichbare Abhängigkeit der C 1s- und Ni 2p-Signale von der Schichtdicke. Für das Metallsignal gilt das im vorangegangenen Kapitel ausgeführte Verhalten. Da das Metall das Substrat darstellt, wird das Ni 2p-Signal durch das reine Metall bestimmt. Eine Veränderung der Halbwertsbreite oder ein weiterer Signalanteil sind daher nicht sichtbar. Die Position des Metallsignals verschiebt, wie zuvor für das Fe 2p-Signal beschrieben, bereits nach der Deponierung von weniger als 1 ML Kohlenstoff um 0,2 eV zu höheren Werten. Diese Verschiebung wird dem Carbid zugeordnet, eine weitere Auswertung des Metallsignals wird jedoch nicht vorgenommen, da der unveränderte Metallanteil im Ni 2p-Signal deutlich überwiegt.

Für die quantitative Auswertung der Zusammensetzung der Kohlenstoffschichten wird deshalb ausschließlich das C 1s-Signal verwendet. In Abb. 12 sind C 1s-Signale mit wachsender Schichtdicke gezeigt. Bei niedrigeren Bindungsenergien, verglichen mit Graphit, wird der Carbidanteil identifiziert. Mit steigender Schichtdicke nimmt diese Intensität ab, das C 1s-Signal wird dann, wie bereits für Kohlenstoffschichten auf Eisen beschrieben, durch den elementaren Kohlenstoffanteil bestimmt. Bei einer Schichtdicke von 2,66 nm ist der ungeordnete Anteil deutlich als Schulter bei einer Bindungsenergie von 285,1 eV zu sehen.

Die quantitative Auswertung der C 1s-Signale ist in Abb. 13 gezeigt. Der Verlauf des Carbidanteils ist vergleichbar mit dem für Kohlenstoffschichten auf Eisen beschriebenen Verhalten. Der Carbidanteil erreicht extrapoliert gegen Null maximal 75%, bei einer Schichtdicke von 1 ML beträgt dieser Anteil 45%. Zusätzlich aufgedampfter Kohlenstoff ist elementar und schwächt die Photoelektronen vom Carbidinterface ab. Einen weiteren Hinweis auf die Limitierung des Carbids auf das Interface gibt Abb. 14. Bei der Analyse einer Kohlenstoffschicht unter Variation des Austrittswinkels für die detektierten Photoelektronen, wird eine unterschiedliche Informationstiefe erreicht. Je flacher der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Analysator ist, desto geringer ist die zugängliche Informationstiefe. In Abb. 14 ist eine Kohlenstoffschicht (1,6 nm), die unter zwei verschiedenen Winkeln analysiert wurde, gezeigt. Unter einem Winkel von 60° (a) ist die Oberflächenempfindlichkeit größer.

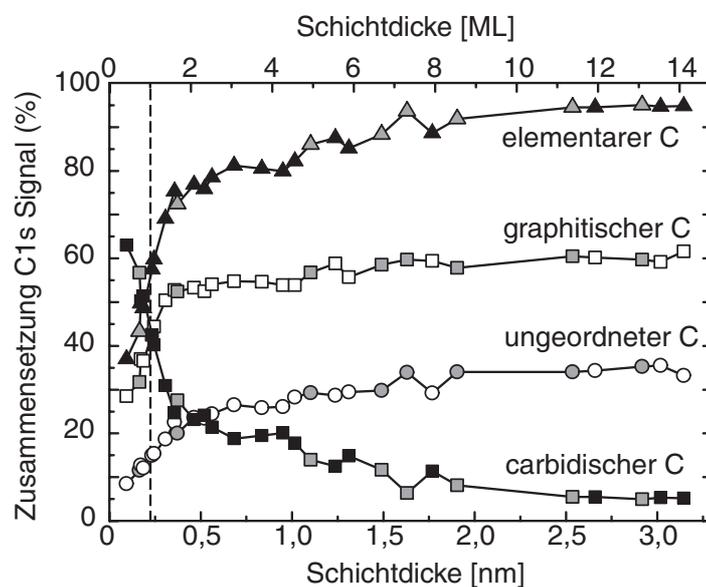


**Abbildung 12:** C 1s-Signal von Kohlenstoffschichten auf Ni(100) in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke. Die Linien markieren die Lage der Signalanteile, Carbid, graphitischer und ungeordneter Kohlenstoff.

Das C 1s-Signal zeigt einen höheren Carbidgehalt (18%) verglichen mit der Messung bei  $22^\circ$  (Carbidgehalt 5%, b). Desweiteren ist die deutlich reduzierte Zählrate bei steigender Oberflächenempfindlichkeit zu erkennen. Ein optimales Verhältnis von Informationstiefe und Zählrate wird unter einem Austrittswinkel von  $22^\circ$  erreicht. Außerdem ist unter diesem Winkel das Interface auch bei dickeren Kohlenstoffschichten zugänglich und erlaubt somit eine Analyse der in dieser Tiefenregion ablaufenden Reaktionen.

Das Verhältnis von ungeordnetem zu geordnetem Kohlenstoff beläuft sich auf etwa 0,6 und entspricht damit dem bereits beschriebenen Verhalten von vergleichbaren Kohlenstoffschichten auf Fe(110).

Für die Bestimmung der Bindungsenergie des Carbidgehalts gelten die vorangegangenen Ausführungen. Sowohl das Ni 2p-Signal als auch das Valenzband verschieben um 0,2 eV zu höheren Werten, wobei diese Änderung des Intensitätsmaximums bereits nach der Deponierung

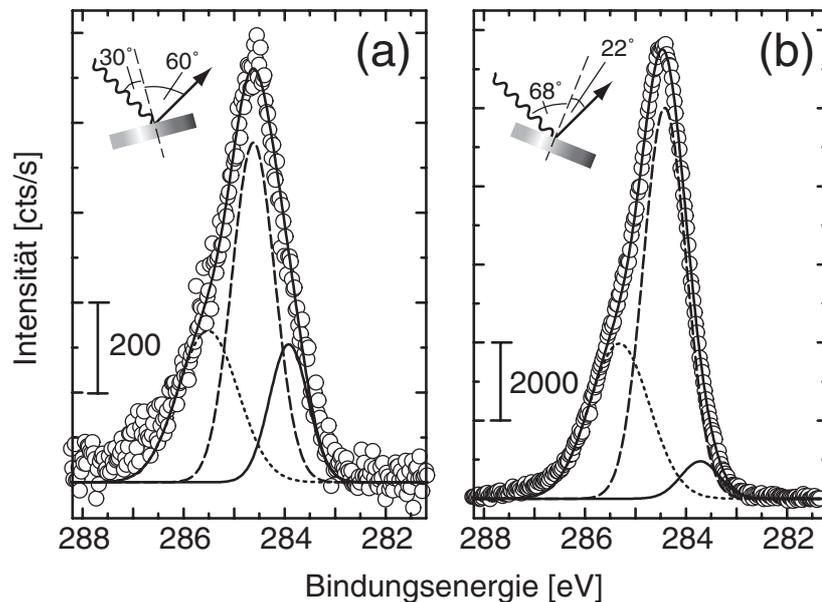


**Abbildung 13:** Zusammensetzung des C 1s-Signals auf Nickel. Die grau gefüllten Symbole markieren die Ni(111)-Oberfläche, die anderen Symbole repräsentieren die Messungen an der Ni(100)-Oberfläche. Im C 1s-Signal werden ein Carbidgehalt (■), sowie elementarer Kohlenstoff (▲) bestehend aus graphitischem (□) und ungeordnetem C (○) identifiziert.

von weniger als 1 ML Kohlenstoff auftritt. Die Analyse der Bindungsenergieverschiebung des Carbidsignals zeigt einen mit Kohlenstoffschichten auf Fe vergleichbaren Trend (Abb. 15). In Abb. 15 ist die absolute Bindungsenergie des Carbidgehalts gezeigt. Der Carbidgehalt ist bei geringen Schichtdicken (1-2 ML) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Mit steigender Schichtdicke wird bei etwa 4 ML der Volumenwert für das Carbidgehalt (283,5 eV) erreicht. Der zusätzlich zur Verschiebung von carbidischem Kohlenstoff verglichen mit Graphit beobachtete Wert ( $\Delta E_B = -0,7$  eV) beträgt -0,25 eV und liegt demnach in der Größenordnung für Kohlenstoffschichten auf Fe. Werden Bedeckungen  $< 1$  ML aufgebracht, wird zunächst ein Bindungsenergiewert beobachtet, der in etwa dem Volumenwert entspricht. Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Bindungsenergiewert für den Carbidgehalt von 283,5 eV stimmt sehr gut mit Vergleichswerten in der Literatur überein [Sinharoy et al. (1978), Zdansky et al. (1994)].

#### 4.5 Diskussion der Ergebnisse

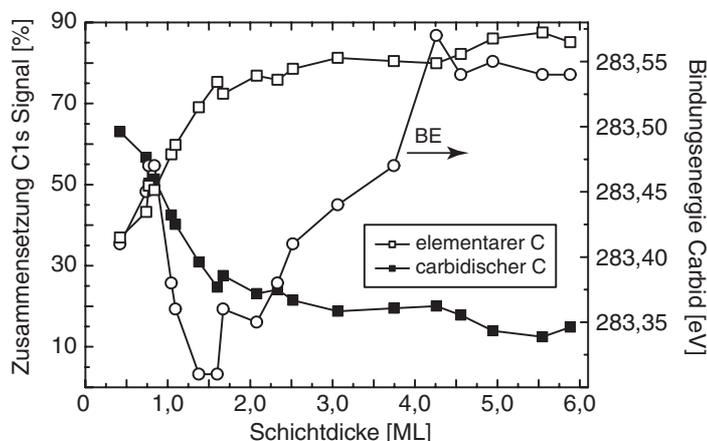
Die Ab- bzw. Zunahme der Signalintensitäten von Substrat und Kohlenstoff mit steigender Schichtdicke deuten im Falle von Eisen (Abb. 5) auf ein Lagenwachstum hin. Für Kohlenstoffschichten auf Nickel (Abb. 6) lässt sich mit der Abnahme des Ni 2p-Signals ebenfalls ein Lagenwachstum ermitteln. Das C 1s-Signal zeigt eine große Streuung der Datenpunkte, es



**Abbildung 14:** Abhängigkeit der Zusammensetzung des C 1s-Signals vom Analysewinkel. Die oberflächenempfindlichere Messung weist einen höheren Carbidgehalt auf (a).

kann jedoch mit diesem Signal im Rahmen der Meßgenauigkeit ein Lagenwachstum abgeschätzt werden. Sowohl auf Eisen als auch auf Nickel nehmen die Substratintensitäten sehr schnell (exponentiell) ab, was mit einer vollständigen Bedeckung des Substrats mit Kohlenstoff erklärt werden kann.

Kohlenstoffschichten können mit verschiedenen Verfahren aufgebracht werden. Diese reichen vom Aufdampfen entsprechend der vorgestellten Schichten, über Magnetronsputterverfahren und thermisches Zersetzen von Kohlenwasserstoffen bis zur Plasma-Gasphasendeposition. Die resultierenden Schichten unterscheiden sich dabei in ihrem H-Gehalt bzw. im Verhältnis von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Die elektronische und atomare Struktur wurde in der Literatur mit verschiedenen Methoden untersucht [McFeely et al. (1974), Haerle et al. (2001), Jackson und Nuzzo (1995), Reinke et al. (1996), Reinke und Oelhafen (1997), Reinke und Oelhafen (1998), Retzko et al. (2001), Retzko und Unger (2003), Schelz et al. (1996)]. Bei der Analyse "amorpher" Kohlenstoffschichten, die zumeist mit Sputterverfahren hergestellt wurden, gehen die Autoren von  $sp^3$ - und  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff aus und erklären damit die Anteile im C 1s-Signal. Ein Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten C 1s-Spektren an HOPG und an mit unterschiedlichen Verfahren präparierten Kohlenstoffschichten (Abb. 8) verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die HOPG-Probe zeigt ein scharfes Intensitätsmaximum ohne einen ungeordneten Anteil. Die Halbwertsbreite (0,5 eV) ist aufgrund der weitreichenden Ordnung geringer als bei den aufgedampften Schichten (graphitischer Anteil: 1,0 eV). Die mit Magnetronsputterverfahren deponierte Schicht ist mit den in der XPS-Anlage



**Abbildung 15:** Darstellung der Abhängigkeit der Bindungsenergie des Carbidsignals bezogen auf den Graphitpeak bei 284,2 eV. Zusätzlich zur chemischen Verschiebung für den carbidischen Kohlenstoff (Volumenwert 283,5 eV) wird eine weitere Verschiebung bei Bedeckungen von 1-2 ML zu niedrigeren Werten identifiziert.

aufgedampften Filmen vergleichbar. Es wird ein zusätzlicher Anteil bei höheren Bindungsenergien identifiziert. Deutlich verschieden davon ist das C 1s-Spektrum der a-C:H-Schicht. Das Signal ist zu höheren Werten verschoben und ist breiter. Die in der XPS-Anlage aufgedampften Schichten bestehen aus elementarem Kohlenstoff. Dieser setzt sich aus geordnetem und ungeordnetem Kohlenstoff zusammen.

Bei der Deponierung von Kohlenstoffschichten auf reaktive Substrate, ist ein zusätzlicher Peak im C 1s-Signal sichtbar, der dem entsprechenden Carbid zugeordnet wird. Die Metallsignale (Fe 2p und Ni 2p) sowie das Intensitätsmaximum des Valenzbandes verschieben dabei um 0,2 eV. In Tabelle 3 sind die Bindungsenergien für die Kohlenstoffanteile und Carbide zusammengestellt. Die Literaturwerte sind auf den Referenzwert von Graphit (284,2 eV) bezogen. Die quantitative Auswertung der C 1s-Signale ergibt die folgenden Resultate: Mit steigender Schichtdicke nimmt die Intensität des Carbidanteils stark ab. Eine Quantifizierung der Carbidmenge ist unter Verwendung der Signalintensitäten und der Berechnung gemäß Gleichung 8 nicht möglich. Aus der Abnahme des Carbidsignals und der winkelabhängigen Darstellung dieses Anteils wird die Begrenzung des Carbids auf die erste Monolage abgeleitet. Obwohl es sich bei beiden Carbiden um endotherme Verbindungen handelt, die dementsprechend bei Raumtemperatur nicht stabil sein sollten, wird das Carbid bereits nach dem Aufdampfen von Kohlenstoff gebildet. Aus massenspektrometrischen Messungen mit einem baugleichen Verdampfer und vergleichbaren Aufdampfbedingungen ist die Verteilung der vom Graphitstab emittierten Spezies bekannt. Neben atomarem Kohlenstoff werden auch Cluster ( $C_2$  und  $C_3$ ) emittiert [Luthin (2000)]. Die thermische Energie, mit der die Atome und Cluster die Oberfläche erreichen, kann nicht für das Auftreten des Carbids bei Raumtemperatur ursäch-

Verbindung	Signal	$E_B^{exp}$ [eV]	$E_B^{Lit}$ [eV]
graphitischer C	C 1s	284,2	284,3-284,5 [Moulder et al. (1995)] 284,2 [Luthin (2000)]
ungeordneter C	C 1s	285,1	285,2 [Luthin (2000)] 285,1 [Haerle et al. (2001)]
Fe <sub>3</sub> C	C 1s	283,4	283,6 [Shabanova und Trapeznikov (1975)] 283,6 [Arabczyk et al. (1993)] 283,1 [Panzner und Diekmann (1985)] 283,5 [Li et al. (1999)]
	Fe 2p <sub>3/2</sub>	707,1	708,0 [Shabanova und Trapeznikov (1975)] 707,3 [Li et al. (1999)]
Ni <sub>3</sub> C	C 1s	283,5	283,6 [Sinharoy et al. (1978)] 283,5 [Zdansky et al. (1994)]
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	853,0	853,8 [Gibbs et al. (1980)]

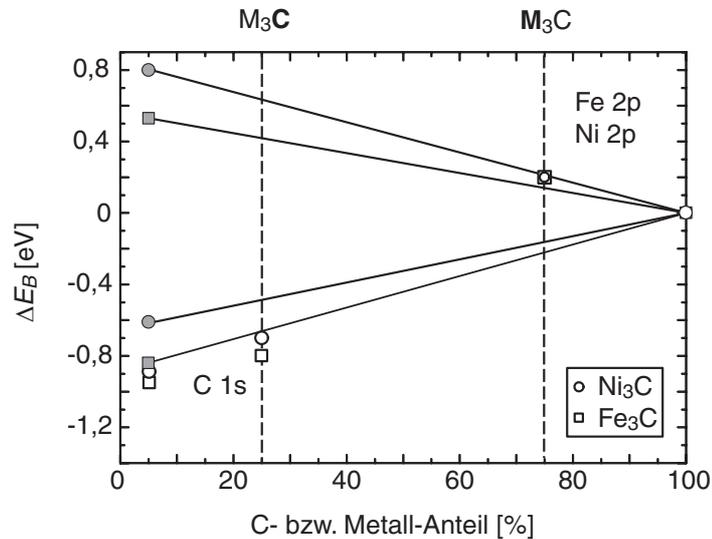
**Tabelle 3:** Zusammenstellung der ermittelten Bindungsenergien ( $E_B^{exp}$ ) für die Anteile im elementaren Kohlenstoff und die entsprechenden Carbide. Die Literaturwerte ( $E_B^{Lit}$ ) wurden auf den Graphitwert bei 284,2 eV bezogen.

lich sein. Für Kohlenstoff auf Nickel wurde in der Literatur eine Oberflächenrekonstruktion beschrieben [Onuferko et al. (1979)], bei der die Nickelatome in der ersten Metallage durch den benachbarten Kohlenstoff seitwärts verschoben werden und der Kohlenstoff damit seine Koordinationszahl erhöht. Die Autoren beschreiben diesen Kohlenstoff als carbidisch. Der Kohlenstoff weist dabei einen verringerten C-Ni-Abstand aus, ist also teilweise in die erste Metallage inkorporiert. Diese Oberflächenrekonstruktion wurde bei Bedeckungen von 0,2-0,6 ML auf den Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen beobachtet [Klink et al. (1993), Klink et al. (1995)]. Bei geringeren Bedeckungen war der Kohlenstoff zufällig auf der Nickeloberfläche verteilt. Bei Bedeckungen von mehr als 0,6 ML (aber noch weniger als 1 ML), war der Kohlenstoff regelmäßig, graphitartig auf der Oberfläche verteilt und eine weitere Rekonstruktion dieser beiden Oberflächen wurde nicht beobachtet. Für Bedeckungen ab 1 ML wurde in der Literatur ebenfalls über eine Graphitschicht berichtet [Rosei et al. (1983), Eizenberg und Blakely (1979a), Eizenberg und Blakely (1979b)]. Unter der Annahme, daß eine derartige Rekonstruktion auch bei den in dieser Arbeit deponierten Schichten auftritt, kann damit die Bildung des Carbids nach der Deponierung bei Raumtemperatur erklärt werden. Das anfänglich vorhandene Carbide liegt demnach als Oberflächencarbid vor. Außerdem kann mit dieser Oberflächenrekonstruktion bzw. der Ausbildung einer Graphitschicht auf diesem Carbide bei Bedeckungen ab 0,6 ML der hier beobachtete Carbideanteil <100% bei Erreichen von 1 ML erklärt werden. Für eine abschließende Klärung der Oberflächenbeschaffenheit sind je-

doch zusätzliche Analysemethoden erforderlich (STM, LEED). Vergleichbare Messungen von Kohlenstoffschichten auf Fe-Oberflächen liegen in der Literatur nicht vor. Da der prinzipielle Verlauf der Zusammensetzung des C 1s-Signals mit dem für Kohlenstoffschichten auf Nickel beobachteten Verlauf übereinstimmt, kann für Eisen von einer vergleichbaren Oberflächenrekonstruktion ausgegangen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit deponierten Schichten zeigen neben der chemischen Verschiebung des Carbidgehalts bezogen auf den Graphitanteil eine zusätzliche Verschiebung zu niedrigeren Werten. Bei Bedeckungen von weniger als 1 ML wird zunächst eine Peakposition für den Carbidgehalt beobachtet, die, im Falle von Kohlenstoffschichten auf Ni, nahezu dem Volumenwert des Carbids entspricht. Für Kohlenstoff-Filme auf Fe(110) ist die Variation der Bindungsenergie schwächer ausgeprägt. Ab etwa 1 ML verschiebt der Carbidgehalt zu niedrigeren Werten und steigt nach einem Minimum bei 1-2 ML erneut an, bis der Volumenwert ab etwa 4 ML erreicht wird. Die Zunahme der Bindungsenergie im Bedeckungsbereich von 1 bis 4 ML ist auf allen untersuchten Oberflächen sichtbar. Von einer Bindungsenergieverschiebung zu niedrigeren Werten wurde in der Literatur bei der Deponierung von Metallen auf unterschiedlich reaktiven Substraten berichtet [Egelhoff und Tibbetts (1979a), Egelhoff und Tibbetts (1979b), Mason et al. (1977), Mason (1983)]. Dabei wurde eine Verschiebung des Metallsignals in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtdicke beobachtet. Die Autoren erklärten diese Verschiebung mit einem Teilchengrößeneffekt. Isolierte Atome zeigen demnach andere elektronische Eigenschaften als Atomgruppen bzw. größere Metallcluster. Für die im Rahmen dieser Arbeit deponierten Schichten kann ein derartiger Teilchengrößeneffekt allein die auftretenden Änderungen der Bindungsenergie nicht erklären. In diesem Fall wäre eine kontinuierliche Änderung der Bindungsenergie zu erwarten. Vielmehr wird der Verlauf der chemischen Verschiebung sowohl mit der zuvor vorgestellten Oberflächenrekonstruktion als auch mit einem Teilchengrößeneffekt erklärt. Die Änderung der Bindungsenergie für den carbidischen Kohlenstoff bis 1-2 ML geht einher mit den in der Literatur beschriebenen Oberflächenänderungen induziert durch den Kohlenstoff. Besonders die Verschiebung des carbidischen Anteils bis zu Bedeckungen von weniger als 1 ML und das anschließend beobachtete Minimum bei Bedeckungen von 1-2 ML sprechen für Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit. Der folgende kontinuierliche Anstieg der Bindungsenergie bis zum Erreichen des Volumenwerts für die Carbide wird mit einem Teilchengrößeneffekt erklärt.

Durch einen einfachen thermodynamischen Ansatz [Steiner et al. (1981), Mårtensson und Nilsson (1995)] können die chemischen Verschiebungen mit den Lösungsenthalpien korreliert werden (siehe Gleichung 4). Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme werden die entsprechenden Enthalpien gemäß Miedema et al. (1980) näherungsweise berechnet. In die Berechnung fließen Parameter wie die Austrittsarbeit und das Atomvolumen sowie empirische Skalierungsfaktoren ein. Dabei ist zu beachten, daß diese Gleichung nur für geringe Konzentrationen des Elements  $A$  in  $B$  gilt. Für eine exakte Berechnung der chemischen Verschiebung muß die Stöchiometrie der Verbindung beachtet werden. Näherungsweise kann jedoch von einem linearen Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und dem



**Abbildung 16:** Vergleich experimentell ermittelter Bindungsenergieverschiebungen für die Carbide (Volumenwerte und Bedeckungsbereich von 1-2 ML) mit den gemäß Gleichung 4 berechneten Werten (graue Symbole).

A-Anteil ausgegangen werden [Mårtensson et al. (1981)]. Unter Verwendung der semiempirischen Gleichung ergeben sich die in Abb. 16 grau markierten Werte. Diese entsprechen den Bindungsenergieverschiebungen, die bei einem Teilchengrößeneffekt auftreten (geringe Konzentration von  $A$  in  $B$ ) und führen zur maximalen Verschiebung. Bei 100%  $A$ -Anteil liegt der Volumenwert für  $A$  vor ( $\Delta E_B = 0$  eV). Die ermittelten Werte für die Substratsignale in  $\text{Ni}_3\text{C}$  und  $\text{Fe}_3\text{C}$  (jeweils 0,2 eV) sind entsprechend der Mengenverhältnisse eingetragen. Für die Metalle ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten. Die für die Carbidanteile im C 1s-Signal ermittelten Bindungsenergieverschiebungen zeigen einen größeren Shift als der entsprechend Gleichung 4 berechnete Wert. Zum Vergleich mit den maximal möglichen chemischen Verschiebungen (geringe Konzentration von  $A$ ) sind die bei Bedeckungen von 1-2 ML beobachteten zusätzlichen Bindungsenergieverschiebungen des carbidischen Signalanteils angegeben. Es läßt sich feststellen, daß die mit der semiempirischen Gleichung ermittelten Lösungsenthalpien und die gemäß der  $(A+1)$ -Näherung berechneten Werte den gemessenen Verlauf für den carbidischen Anteil wiedergeben. Damit wird die Annahme eines Teilchengrößeneffekts als Ursache für die Bindungsenergieverschiebung in diesem Bedeckungsbereich bestätigt.

## 5 Thermisches Verhalten der Kohlenstoffschichten

Bevor auf die Meßabläufe eingegangen wird, erfolgt eine Übersicht über die Carbide und die erwarteten Temperaturabhängigkeiten bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffschicht und Substrat. Es existieren drei Carbidklassen, die ionischen ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ), kovalenten (Borcarbide) und metallischen Carbide (Wolfram-, Titan-, Eisencarbide,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ) [Holleman und Wiberg (1995)]. Die Einteilung erfolgt anhand der Bindungsart. Ionische Carbide werden aufgrund der vorliegenden Bindung auch als salzartig bezeichnet. Die kovalenten, oder auch harten, Carbide werden durch die vorhandene gerichtete Bindung charakterisiert. Metallische Carbide sind Verbindungen, in denen der Kohlenstoff in die Lücken der Metallgitter eingelagert wird. Voraussetzung für die Einlagerung von Kohlenstoffatomen ( $r_C = 0,154$  nm im Diamant) in das Metallgitter ist ein Grenzradius für die Metallatome von  $0,135$  nm [Holleman und Wiberg (1995)].

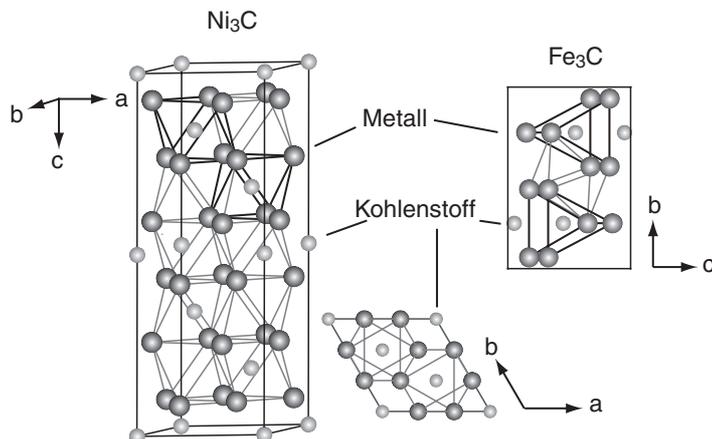


Abbildung 17: Kristallstrukturen für  $\text{Ni}_3\text{C}$  und  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Bei den Titancarbid ( $r_{Ti} = 0,145$  nm) werden dabei die Oktaederlücken des hexagonalen Metallgitters (h.c.p.) sukzessive besetzt. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl an substöchiometrischen Verbindungen ( $\text{Ti}_x\text{C}_y$ ). Alle Lücken sind nie besetzt, ein  $\text{TiC}$  gibt es also nicht [Inorganic Crystal Structure Database (2004), Miller (1997)]. Wolfram ( $r_W = 0,141$  nm) bildet eine kubisch innenzentrierte Volumenstruktur (b.c.c.) aus. Das Wolframgitter bietet Oktaederlücken ausreichender Größe (siehe  $r_W$ ), allerdings wird bei diesem Metallgitter eine Verzerrung der Volumenstruktur bedingt durch die Einlagerung von Kohlenstoffatomen beobachtet. In der Verbindung  $\text{W}_2\text{C}$  liegt das Metallgitter nach der Umordnung in Form einer hexagonal-dichtesten Packung (h.c.p.) vor. Die Hälfte aller vorhandenen Oktaederlücken wird von Kohlenstoffatomen besetzt [Inorganic Crystal Structure Database (2004), Müller (1996)]. Das zweite bekannte Wolframcarbide,  $\text{WC}$ , entsteht durch Einlagerung von Kohlenstoffatomen in trigonal prismatische Lücken innerhalb einer hexagonal-primitiven Wolframstruktur [Inor-

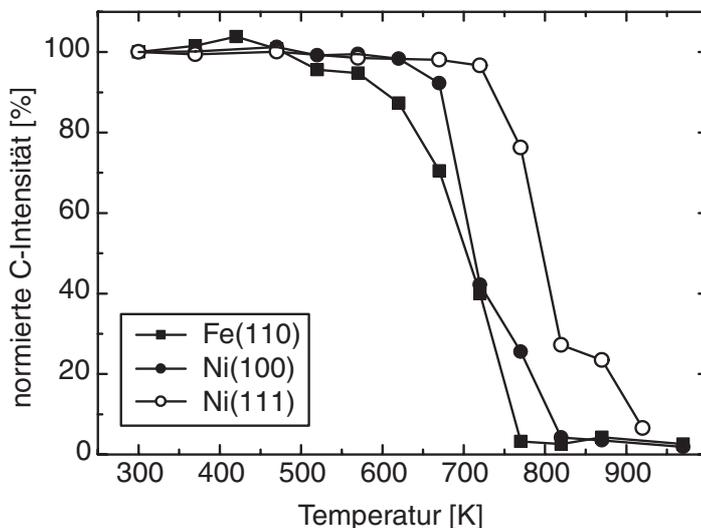
Material	$E_D$ [eV]	Temperaturbereich
$\alpha$ -Eisen	0,83	233-623 K
Nickel	1,51	373-803 K

**Tabelle 4:** Aktivierungsenergie für die Kohlenstoffdiffusion im Volumen für den angegebenen Temperaturbereich [Landolt-Börnstein (1990)].

ganic Crystal Structure Database (2004), Müller (1996)]. Von Nickel ( $r_{Ni} = 0,125$  nm) ist ein Carbide der Zusammensetzung  $Ni_3C$  bekannt (Abb. 17) [Massalski et al. (1996)]. Das Metallgitter (f.c.c.) ordnet sich dabei in eine hexagonal-dichteste Packung um. Der Kohlenstoff wird in die vorhandenen Oktaederlücken eingelagert [Inorganic Crystal Structure Database (2004)]. Dies entspricht prinzipiell der  $W_2C$ -Struktur. Allerdings werden weniger Oktaederlücken besetzt. Eisen ( $r_{Fe} = 0,126$  nm) liegt wie Wolfram in einer b.c.c.-Anordnung vor. Die Oktaederlücken bieten bei diesem Metallgitter nicht ausreichend Platz für die Einlagerung von Kohlenstoffatomen. Das Fe-C-Phasendiagramm [Massalski et al. (1996)] zeigt mehrere Eisencarbid, wobei  $Fe_3C$  (Cementit) die Verbindung darstellt, die bei den niedrigsten Temperaturen (ab etwa  $400^\circ C$ ) in Form von festen Mischungen (Perlit, Austenit) auftritt. Für dieses Carbide kommt es wiederum zu einer Umlagerung des b.c.c.-Metallgitters. Es bildet sich eine orthorhombische Struktur mit Kohlenstoffatomen in Lücken, die den trigonal-prismatischen im WC ähneln (Abb. 17) [Inorganic Crystal Structure Database (2004)].

Für die bisher untersuchten Kohlenstoffsichten (auf W, Ti, Si und Be) wurde mit steigender Proben temperatur und damit verbundener erhöhter Mobilität der Kohlenstoffatome eine beginnende Einlagerung in das Metallgitter beobachtet. Da mit XPS nur Informationen über die ersten Nanometer an der Oberfläche zugänglich sind (vgl. Tab. 2), wird für die hier untersuchten Kohlenstoffsichten ebenfalls eine Abnahme des Kohlenstoffsignals mit einsetzender Diffusion (Mobilität) erwartet. Vergleicht man die Literaturwerte für die Diffusion von Kohlenstoff in beiden Metallen (siehe Tabelle 4, Landolt-Börnstein (1990)), sollte diese Reaktion auf Eisen bei den im Vergleich zu Nickel niedrigeren Temperaturen einsetzen. Ein weiterer Einfluß auf den Beginn der Diffusion stellt die Oberflächenstruktur dar. Es wird ein deutlicher Unterschied zwischen Ni(100) und Ni(111) erwartet, wobei auf Ni(100) mit den größeren Adsorptionsplätzen und der offeneren Struktur die Diffusion bei niedrigeren Temperaturen verglichen mit Ni(111) einsetzen sollte. Auf diesen Aspekt wurde in Kapitel 4 im Zusammenhang mit der Abschätzung der Grenzzadien in Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung eingegangen.

Für eine Untersuchung des thermischen Verhaltens der Kohlenstoffsichten werden zwei Experimentführungen gewählt. Mit dem thermischen Meßablauf soll das Verhalten der Kohlenstoffsichten über einen weiten Temperaturbereich (bis 970 K) untersucht werden. Die damit identifizierten Reaktionen werden mit dem kinetischen Meßablauf näher untersucht und quantifiziert. Da es sich bei beiden Carbiden um endotherme Verbindungen handelt, können so



**Abbildung 18:** Vergleich der normierten C-Intensitäten mit der Probestemperatur für Kohlenstoffschichten auf Fe(110), Ni(100) und Ni(111).

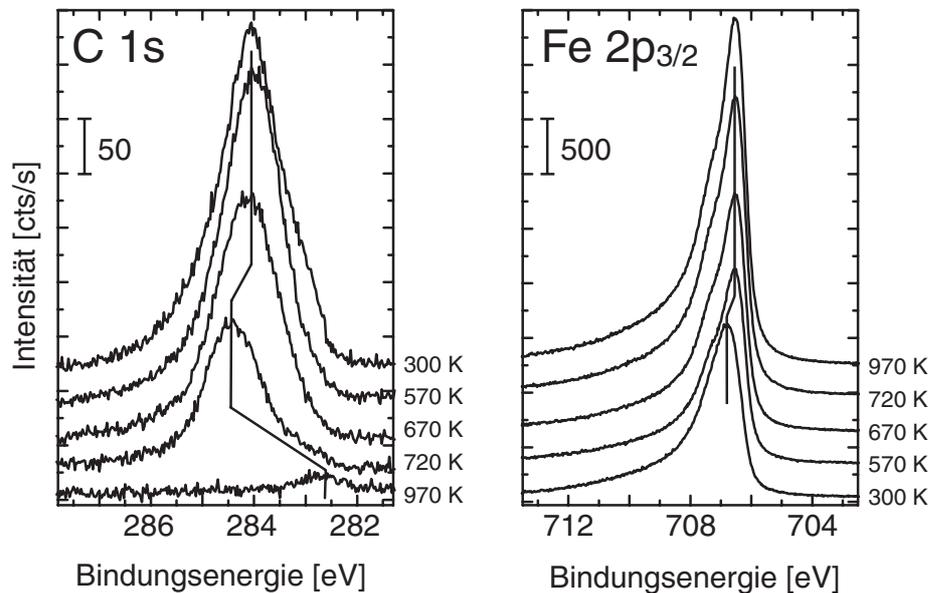
auch die Bildungsreaktionen analysiert werden.

## 5.1 Thermischer Meßablauf

In Abb. 18 ist die normierte C 1s-Intensität von Kohlenstoffschichten auf den untersuchten Substraten (Fe(110), Ni(100) und Ni(111)) in Abhängigkeit von der Probestemperatur dargestellt. Bei Temperaturen um 400 K wird auf Fe(110) zunächst eine scheinbar erhöhte C-Menge ermittelt. Diese Zunahme könnte durch die Glättung der Kohlenstoffschichten mit einsetzender Heizung verursacht werden. Der Verlust an Kohlenstoff aus der mit XPS zugänglichen Informationstiefe setzt je nach Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Ab 620 K beginnt dieser Prozeß auf der Fe(110)-Oberfläche. Die beiden Ni-Substrate zeigen eine Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Orientierung der Oberfläche. Der Verlust an Kohlenstoff auf Ni(100) setzt um 670 K ein, während auf Ni(111) erst ab 770 K eine deutliche Abnahme der C-Intensität beobachtet wird. Auf allen Substraten sinkt die Kohlenstoffintensität innerhalb eines Temperaturbereiches von 200 K nahezu vollständig auf 0. Bis 970 K wird auf allen untersuchten Substraten eine Restbedeckung  $< 1$  ML beobachtet.

### 5.1.1 Kohlenstoffschichten auf Fe(110)

In Abb. 19 sind die C 1s- und Fe  $2p_{3/2}$ -Signale einer 0,8 nm dicken Kohlenstoffschicht nach dem Heizen bei den angegebenen Temperaturen dargestellt. Die Heizdauer ist 10 Minuten pro Temperaturschritt. Das Metallsignal zeigt zwischen 300 und 570 K eine Verschiebung zu niedrigeren Werten ( $\Delta E_B = -0,2$  eV). Dieser Wert entspricht der Verschiebung, die im

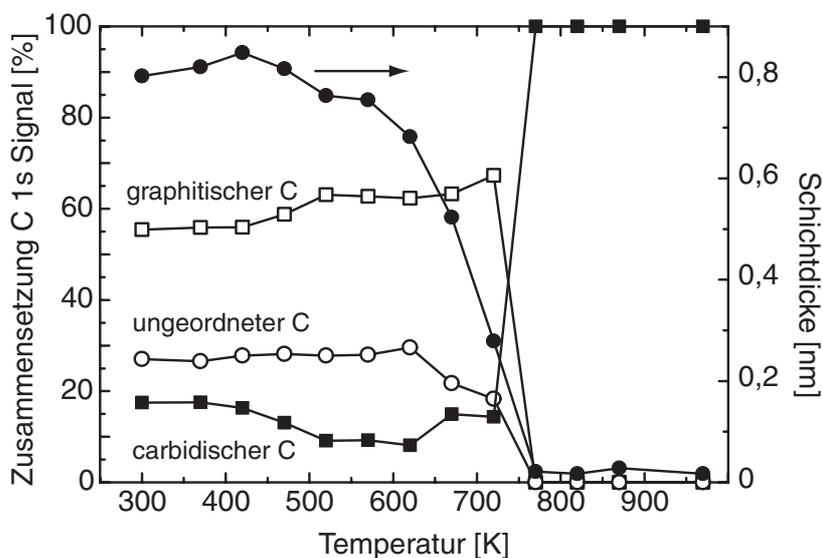


**Abbildung 19:** Substrat- und C 1s-Signale in Abhängigkeit von der Proben­temperatur. Gezeigt ist eine 0,8 nm dicke Kohlenstoffschicht. Die Linien markieren den Verlauf des Peakmaximums.

vorangegangenen Kapitel nach der Deponierung von geringen Mengen Kohlenstoff beobachtet wird. Auch das Valenzband verschiebt innerhalb des Temperaturbereichs um  $-0,2$  eV.

In den C 1s-Signalen dagegen wird ein deutlich anderes Verhalten beobachtet. In dem Temperaturbereich bis 570 K nimmt die Carbidentensität, die als Schulter bei niedrigen Bindungsenergie­werten (283,4 eV) sichtbar ist, ab. Bei Temperaturen um 720 K ist eine Verschiebung des Gesamtsignals zu höheren Werten zu erkennen ( $\Delta E_B = +0,4$  eV), bis bei 970 K und Bedeckungen  $< 1$  ML das Kohlenstoffsignal nahezu vollständig verschwunden ist. Diese Verschiebung im Temperaturbereich ab 720 K ist nur im C 1s-Signal zu beobachten. Eine Veränderung der Meßbedingungen kann somit als Ursache ausgeschlossen werden. Vergleicht man die Veränderungen im C 1s-Signal mit Abb. 18, geht diese mit der Diffusion des Kohlenstoffs einher. Wie zuvor ausgeführt wurde, lagert sich das Metall für die Einlagerung des Kohlenstoffs um. Eine veränderte Oberflächenstruktur bedingt durch die einsetzende Diffusion des Kohlenstoffs wird als mögliche Ursache für die beobachtete Verschiebung angenommen.

In Abb. 20 ist die quantitative Auswertung der C 1s-Signale dargestellt. Mehrere "Phasen" können identifiziert werden. Im Temperaturbereich 400–500 K (Phase I) nimmt die Intensität des carbidischen Kohlenstoffs ab. Das Gesamtsignal bleibt in diesem Bereich konstant. Ein Verlust des Kohlenstoffs in das Volumen wird somit ausgeschlossen. Das anfänglich gebildete Oberflächen­carbidgeht demnach zersetzt. Die Intensität des graphitischen Kohlenstoffs nimmt entsprechend zu. Während der weiteren Heizschritte bleibt eine geringe Carbidentensität erhalten, das Carbidgeht demnach nicht komplett zersetzt. Im Temperaturbereich



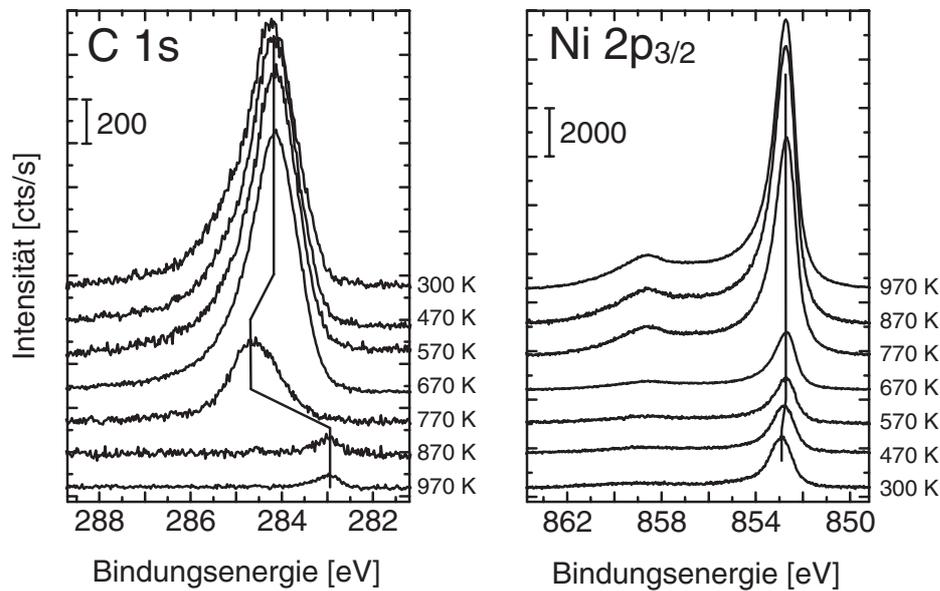
**Abbildung 20:** Zusammensetzung des C 1s-Signals auf Fe(110) mit steigender Proben­temperatur. Die Abnahme der Schichtdicke (●) verdeutlicht den Verlauf des Gesamtsignals.

400–670 K (Phase II) wird die Umordnungsreaktion identifiziert. Dabei wird der ungeordnete Anteil ( $sp^3$ -hybridisierter C) in den graphitischen ( $sp^2$ -hybridisierter C) umgewandelt. Phase III beginnt mit einsetzender Diffusion (ab 670 K). Das Gesamtkohlenstoffsignal nimmt innerhalb von 200 K auf eine Kohlenstoffmenge von weniger als 1 ML ab. Im mit XPS zugänglichen Oberflächenbereich besteht das C 1s-Signal oberhalb von 670 K ausschließlich aus carbidge Kohlenstoff. Phase IV, die ab 770 K beginnt, ist durch eine konstante Restmenge an Kohlenstoff ( $< 1$  ML) gekennzeichnet. Bei den Analysen im Rahmen des kinetischen Meßablaufs (Kapitel 5.2.3) werden Messungen vorgestellt, die diese Beobachtungen bestätigen. Die Ausbildung einer konstanten Restbedeckung wird im folgenden mit der Kohlenstoffsegregation erklärt.

Die beschriebenen Phasen sind unabhängig von der aufgetragenen Schichtdicke zu unterscheiden. Die Carbidgezersetzung (Phase I) ist allerdings nur bei dünnen Filmen deutlich zu erkennen. Da das Carbidge am Interface vorliegt und der zusätzlich vorhandene elementare Kohlenstoff die Photoelektronen vom Interface abschwächt, können kleinere Veränderungen in der Carbidgeintensität nicht detektiert werden.

### 5.1.2 Kohlenstoffschichten auf Ni(111) und Ni(100)

In Abb. 21 sind die C 1s- und Ni  $2p_{3/2}$ -Signale für einen Kohlenstoff-Film (1,8 nm) auf Ni(100) in Abhängigkeit von der Heiztemperatur dargestellt. Der Verlauf ist mit Kohlenstoffschichten auf Fe(110) (Abb. 19) vergleichbar. Das Substratsignal verschiebt im Temperaturbereich

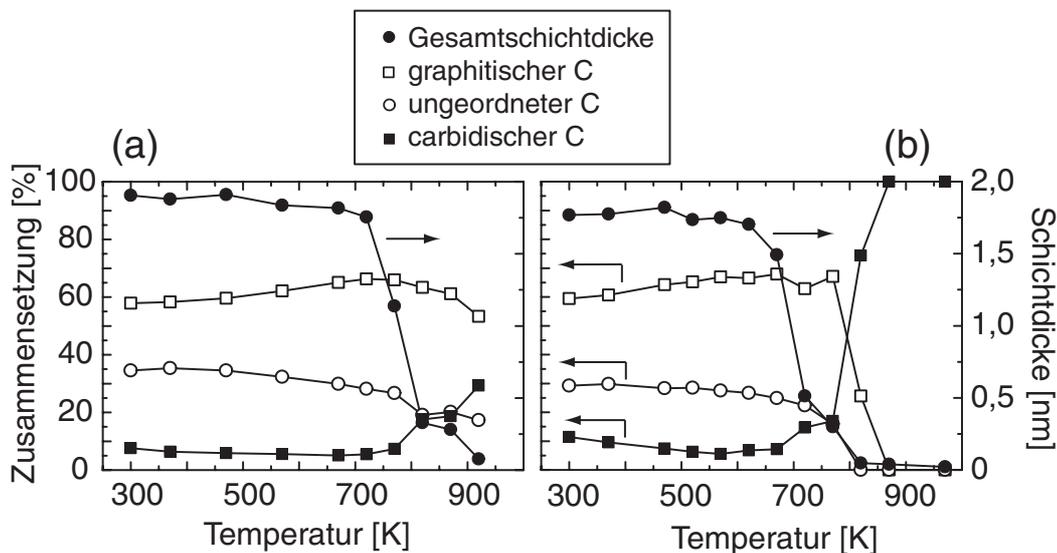


**Abbildung 21:** Abhängigkeit der C 1s- und Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signale von der Proben­temperatur. Gezeigt ist ein 1,8 nm Kohlenstoff­film auf Ni(100). Die Linien veranschaulichen den Verlauf des Signalmaximums.

bis 570 K um -0,2 eV und erreicht damit den Wert für metallisches Ni. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Oberflächenstruktur, Schichtdicke und Heizdauer. Nachfolgendes Heizen führt zu keiner weiteren Veränderung in der Lage des Ni 2p-Signals. Das Valenzband zeigt einen identischen Verlauf ( $\Delta E_B = -0,2$  eV).

Das C 1s-Signal wiederum verschiebt ab 700 bzw. 800 K um +0,4 eV zu höheren Werten. Der Temperaturbereich, in dem diese Veränderung auftritt, hängt von der Oberflächenstruktur ab. Wie für Kohlenstoffschichten auf Fe gezeigt wurde, beginnt diese Verschiebung mit einsetzender Kohlenstoffdiffusion. Die Temperaturen, bei denen die Diffusion einsetzt, sind für Ni(100) und Ni(111) verschieden (vgl. Abb. 18). Die Verschiebung ist bei Ni(100) ab 700 K und bei Ni(111) ab 800 K zu erkennen. Analog zu Fe müssen die Substrat­atome für die Einlagerung des Kohlenstoffs in die Lücken des Metallgitters umgelagert werden. Rechnungen mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie zur Diffusion von C in Ni bestätigen eine solche Umordnung des Substrats [Jacob (2004)]. Auf diesen Aspekt wird in Kapitel 5.4 nochmals eingegangen. Für eine Klärung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenstruktur und Bindungsenergie sind ergänzende Messungen (STM, LEED) erforderlich.

Die Zusammensetzung des C 1s-Signals ist in Abb. 22 gezeigt. Es sind zwei Kohlenstoffschichten vergleichbarer Schichtdicke auf Ni(111) (in 22a) und Ni(100) (in 22b) dargestellt. Die Heizdauer beträgt jeweils 30 Minuten pro Temperaturschritt. In beiden Abbildungen sind erneut die verschiedenen Phasen (I-IV) zu erkennen. Beginnend mit Phase I, der Carbidezersetzung, ist diese nur auf der Ni(100)-Oberfläche im Carbidgehalt zu erkennen. Auf



**Abbildung 22:** Zusammensetzung des C 1s-Signals auf Ni(111) in (a) und Ni(100) in (b) mit steigender Proben­temperatur. Die Abnahme der Schichtdicke (●) verdeutlicht den Verlauf des Gesamtsignals.

der Ni(111)-Oberfläche wird die Carbidgezetzungsreaktion im Falle von dünnen Filmen (z.B. 0,4 nm) ebenfalls identifiziert. Auf beiden Substraten wird die Umordnungsreaktion (Phase II) beobachtet. Der graphitische Anteil nimmt im Vergleich zum ungeordneten Kohlenstoff zu. In den Phasen I und II bleibt die Gesamtkohlenstoffmenge konstant. Die Veränderungen im C 1s-Signal laufen demnach nur in der Kohlenstoffschicht bzw. am Interface ab. Mit einsetzender Diffusion nimmt der relative Carbidanteil zu (Phase III). Dabei ist, wie zuvor angeführt wurde, die Einsatztemperatur für die Diffusion von der Oberflächenorientierung abhängig. Der Kohlenstoff verschwindet innerhalb von 200 K nahezu vollständig aus dem mit XPS zugänglichen Tiefenbereich. Der an der Oberfläche verbleibende Kohlenstoff ist im Falle der Ni(111)-Oberfläche noch nicht komplett carbidisiert. Eine dünne Kohlenstoffschicht (0,4 nm) zeigt in diesem Temperaturbereich (> 800 K) ebenfalls neben carbidischem auch elementaren Kohlenstoff. Auf Ni(100) verbleibt auch bei dicken Filmen nur carbidischer Kohlenstoff an der Oberfläche. In dem als Phase IV (Segregation) bezeichneten Temperaturbereich, der für die Ni(100)-Oberfläche bei 870 K beginnt, ist das C 1s-Signal wiederum durch eine konstante Kohlenstoffrestbedeckung gekennzeichnet. Bei der Ni(111)-Oberfläche ist diese Phase ab 920 K zu erkennen. Der oben erwähnte dünnere Film auf Ni(111) (Dicke 0,4 nm) zeigt ab 920 K ebenfalls eine konstante Restbedeckung.

Ausgehend von diesen ersten Ergebnissen sollen die einzelnen Reaktionen näher untersucht werden. Die Temperaturen, bei denen diese Reaktionen ablaufen, werden entsprechend den Abb. 20 und 22 gewählt.

## 5.2 Kinetischer Meßablauf

Die zuvor beschriebenen Messungen zeigen die C 1s-Signale nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. Für Kohlenstoffschichten auf W wurden bereits XPS-Analysen bei hohen Temperaturen angewandt, um die Aktivierungsbarrieren für die Gesamtreaktion zu ermitteln [Luthin (2000)].

Werden XPS-Analysen bei höheren Temperaturen durchgeführt, muß zunächst die Beeinflussung des Signals durch die Probertemperatur untersucht werden. Durch die Erhöhung der Gitterschwingungen (Phononen) wird eine Verbreiterung der Signale erwartet [Citrin et al. (1974)]. Wie bereits in Kapitel 2 angeführt wurde, ist der Einfluß der Phononen auf die Signalverbreiterung jedoch gering. In den hier gemessenen C 1s-Spektren wird übereinstimmend damit keine Verbreiterung  $> 0,1$  eV beobachtet.

Der Meßablauf gestaltet sich wie folgt. Die Kohlenstoffschicht wird bei Raumtemperatur zunächst charakterisiert. Anschließend wird die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die einzelnen Spektren werden über einen Zeitraum von etwa 6-7 Minuten gemessen. Es wird nur das C 1s-Signal betrachtet, um eine möglichst gute Zeitauflösung zu erreichen. Im vorangegangenen Kapitel wurden die Metallsignale in Abhängigkeit von der Probertemperatur gezeigt (Abb. 19 und 21). Die Metallsignale liefern keine weitere Information, da sich nur die Lage des Peaks im Zusammenhang mit der Carbidzersetzung verändert. Die Analyse der C 1s-Signale mit hochaufgelösten Spektren dient der im folgenden beschriebenen Quantifizierung. In Zeitabständen von etwa 30 Minuten werden Übersichtsspektren aufgenommen. Aus diesen Übersichtsspektren wird die Schichtdicke gemäß der vorgestellten Gleichung 8 ermittelt. Die Gesamtheizdauer beträgt etwa 3 Stunden. Nach dem Abkühlen auf 300 K wird die Probe erneut analysiert.

Zur Ermittlung der einzelnen kinetischen Parameter stehen demnach verschiedene Spektren zur Verfügung. Mit Hilfe der zeitabhängigen Abnahme der Gesamtschichtdicke (Übersichtsspektren) können die hochaufgelösten C 1s-Signale quantifiziert werden. Dieses Verfahren wird im folgenden näher vorgestellt. Die hochaufgelösten C 1s-Signale wiederum beinhalten die Information über die ablaufenden Reaktionen und deren Zeitabhängigkeit.

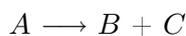
### 5.2.1 Reaktionskinetik

Entsprechend der vorliegenden Reaktionskinetik bzw. der Zeitabhängigkeit ergeben sich Reaktionen 0. bis  $x$ . Ordnung [Wedler (1987)]. Der Wert  $x$  kann neben ganzen auch rationale Zahlen annehmen. Die Reaktionsordnung wird durch Auftragen der Mengenveränderung gegen die Zeit bestimmt. Bei einer Reaktion 1. Ordnung, liegt ein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln[A]$  und  $t$ , entsprechend Gleichung 14, vor.  $A$  soll der Ausgangsstoff sein,  $B$  und  $C$  repräsentieren die Endprodukte. Der Wert  $k$  stellt die Geschwindigkeitskonstante für die betrachtete Reaktion dar. Gleichung 13 gibt demnach die Abnahme des Ausgangsstoffes mit der Zeit wieder. Unter Annahme der Anfangsbedingung  $[A]_{t=0} = [A]_0$  ergibt sich Gleichung 14. Übertragen auf die hier untersuchten Systeme stellen  $[A]$  die Schichtdicke zu jedem Zeitpunkt

Prozeß	C 1s	elem. C	graph. C	ungeord. C	carb. C	k-Wert
Diffusion	↓	↓	↓	↓	↓	$k_D$
Carbidbildung	-	↓	↓	↓	↑	$k_C$
Umordnung	-	-	↑	↓	-	$k_O$
Carbidzersetzung	-	↑	↑	↑	↓	$k_Z$
Segregation	↑	↑	↑	↑	↑	$k_S$

**Tabelle 5:** Zusammenstellung der ablaufenden Prozesse, der entsprechenden  $k$ -Werte sowie der Auswirkungen auf das Gesamtsignal und die darin identifizierten Anteile.

$t \neq 0$  und  $[A]_0$  die anfängliche Schichtdicke dar.



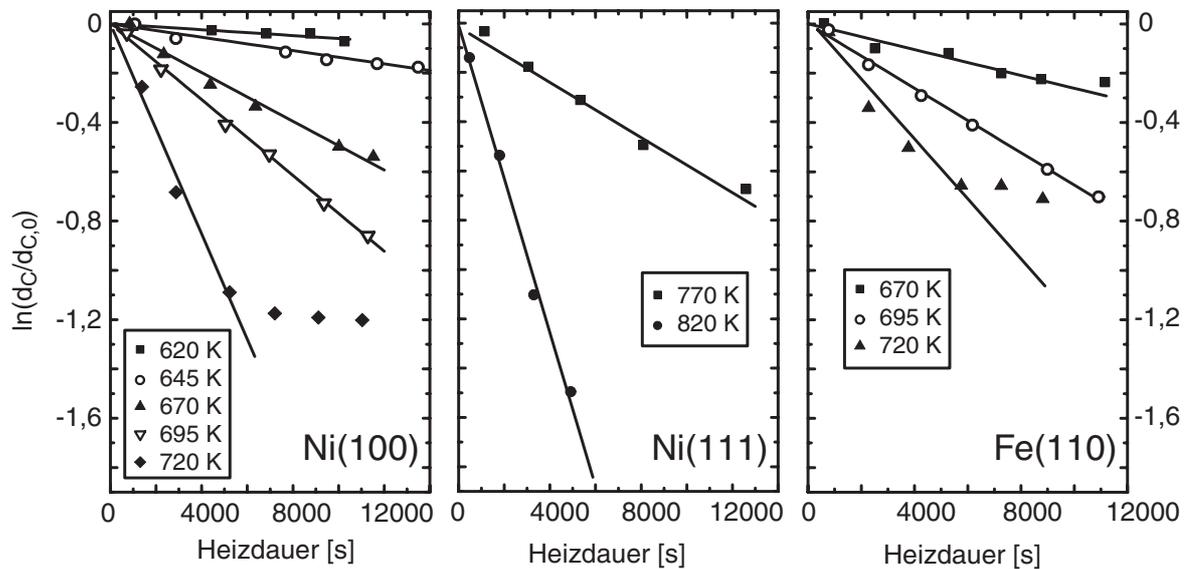
$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad (13)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t \quad (14)$$

### 5.2.2 Reaktionen und zugehörige kinetische Parameter

Entsprechend dem thermischen Meßablauf wurden verschiedene Phasen bzw. Reaktionen identifiziert. Diese Reaktionen sind die Carbidzersetzung (I), die Umordnungsreaktion (II), die Diffusion (III) und schließlich die Segregation (IV). Wird die Probe bei einer konstanten Temperatur gehalten, muß die Segregation des Kohlenstoffs (Phase IV) nicht berücksichtigt werden. Desweiteren werden Temperaturen ausgewählt, bei denen die Carbidzersetzung (Phase I) bereits abgelaufen ist. Die im folgenden beschriebenen Messungen zeigen, daß diese Annahme berechtigt ist, da die Carbidzersetzung sehr schnell abläuft und damit bereits während der Aufheizphase abgeschlossen ist. Für die kinetischen Messungen sind demnach Phase II und III zu beachten. Die kinetischen Parameter für den Umordnungsprozeß und die Kohlenstoffdiffusion können aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Zur Veranschaulichung gibt Tabelle 5 einen Überblick über alle ablaufenden Reaktionen und die Auswirkungen dieser Prozesse auf das C 1s-Signal und die darin enthaltenen Anteile.

Die in Tabelle 5 angegebenen Reaktionen führen zu einer Ab- (↓) bzw. Zunahme (↑) des entsprechenden Signals. ‘-’ steht für Reaktionen, die keinen Einfluß auf diesen Signalanteil haben. Die Diffusion führt demnach für das Gesamtsignal und alle darin enthaltenen Anteile zu einer Abnahme der Intensität. Die Carbidbildung war bei dem zuvor vorgestellten thermischen Meßablauf nicht eindeutig zu erkennen. Dies ist bedingt durch die Experimentführung und die endotherme Bildungsreaktion. Im kinetischen Meßablauf bei konstant hohen Temperaturen läuft die Carbidbildungsreaktion, wie im folgenden gezeigt werden wird, ab und führt



**Abbildung 23:** Abnahme der Kohlenstoffschichtdicken auf Ni(100), Ni(111) und Fe(110) bei den untersuchten Temperaturen. Die Abnahme des C 1s-Signals entspricht einer Reaktion 1. Ordnung.

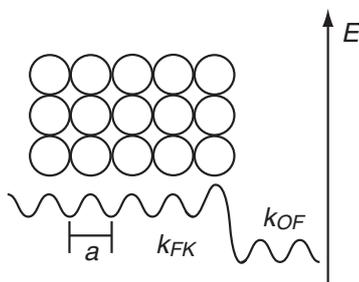
zu einer Abnahme des elementaren und dementsprechend einer Zunahme des carbidischen Anteils. Das Gesamtsignal wird von dieser Reaktion nicht beeinflusst. Während der Umordnungsreaktion bleiben das C 1s-Signal, der elementare und carbidische Anteil unverändert. Diese Reaktion führt zu einer Abnahme des ungeordneten und einer entsprechenden Zunahme des graphitischen Anteils. Die beiden verbleibenden Reaktionen, Carbidzersetzung und Segregation, werden für die Ermittlung der kinetischen Parameter (Diffusion, Carbidbildung und Umordnungsreaktion), wie oben erläutert wurde, aufgrund der Experimentführung nicht berücksichtigt.

### 5.2.3 Ermittlung der kinetischen Parameter

In Abb. 23 sind die Abnahmen der Kohlenstoffschichtdicken auf Ni(100), Ni(111) und Fe(110) resultierend aus den Übersichtsspektren für die untersuchten Temperaturen dargestellt. Die Abnahme des Gesamtsignals entspricht der Diffusion und ermöglicht damit die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante ( $k_D$ ) für diesen Prozeß. Die Diffusion ist eine Reaktion 1. Ordnung (siehe Gleichung 14). Die Auftragung in Abb. 23 stimmt mit einer Reaktion 1. Ordnung ( $\ln(d_c/d_{C,0})$ ) überein, da die Abnahme mit einer Gerade angepaßt werden kann. Der Verlust des Kohlenstoffs in das Volumen erfolgt auf allen untersuchten Oberflächen innerhalb von 200 K, damit stehen für die Ermittlung der  $k_D$ -Werte nur eine begrenzte Anzahl von Datenpunkten (Heiztemperaturen) zur Verfügung.

Die experimentellen Grenzen der Meßmethode sind für die Analyse bei einer Proben tempera-

tur von 720 K auf Ni(100) und Fe(110) ersichtlich. Die Diffusion verläuft bei dieser Reaktion schnell und der Kohlenstoff verschwindet entsprechend rasch aus der zugänglichen Informationstiefe. Der Kurvenverlauf entspricht nur für einen gewissen Zeitabschnitt einer Reaktion 1. Ordnung. Ab etwa 100 min verläuft die Abnahme des C 1s-Signals sehr viel langsamer. Dies kann mit der begrenzten Löslichkeit des Kohlenstoffs, aber vor allem auch mit der für die Einlagerung des Kohlenstoffs erforderlichen Umordnung des Metallgitters, erklärt werden. Die Diffusion des Kohlenstoffs in das Volumen ist ein zusammengesetzter Prozeß. Der Begriff "Diffusion" beinhaltet die Überwindung der Oberflächenbarriere zum Erreichen der ersten Metallzwischengitterplätze, die Diffusion durch das Volumen und die Umordnung des Metalls. In Abb. 24 sind die Aktivierungsbarrieren für die Oberflächen- ( $k_{OF}$ ) und Volumendiffusion ( $k_{FK}$ ) schematisch dargestellt.



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung von Oberflächen- und Volumendiffusion.  $k_{OF}$  und  $k_{FK}$  sind die entsprechenden Diffusionskonstanten,  $a$  ist die Gitterkonstante und  $E$  die Energie.

Für die Volumendiffusion wird eine Bewegung entlang der Lücken im Metallgitter angenommen [Glicksman (2000)]. Bei der Oberflächendiffusion bewegen sich die Atome über die verschiedenen Adsorptionsplätze (Mulden-, Brückenplätze). Sowohl für die Oberflächen- als auch die Volumendiffusion ergibt sich ein Arrhenius-Zusammenhang (Gleichung 15) zwischen Diffusionskonstante ( $k_D$ ), Aktivierungsbarriere ( $E_D$ ) und  $T$ .  $k_0$  stellt den Vorfaktor dar,  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante. Literaturwerte für die Volumendiffusion von Kohlenstoff in Fe und Ni sind in Tabelle 4 (S. 39) angegeben.

$$k_D(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Geht man für die hier untersuchten Teilprozesse von Folgereaktionen aus, wird der Gesamtprozeß vom langsamsten Schritt bestimmt [Wedler (1987)]. Dieser langsamste Schritt ist für die Messungen zugänglich. Aus Abb. 23 ist zu entnehmen, daß der Gesamtprozeß für Temperaturen bis 695 K durch eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben wird. Ab 720 K sind bei den Messungen auf Ni(100) und Fe(110), wie oben beschrieben, zwei Reaktionsabschnitte zu erkennen. Für die Ermittlung der  $k_D$ -Werte wird ausschließlich der erste Zeitabschnitt verwendet. Mit den so ermittelten Werten für  $k_D(T)$  wird die Aktivierungsbarriere für die

Substrat	$E_D$ [eV]	$k_0$ [s <sup>-1</sup> ]
Fe(110)	1,3±0,2	2,01 · 10 <sup>5</sup>
Ni(100)	1,4±0,1	2,66 · 10 <sup>6</sup>
Ni(111)	1,9±0,1	9,81 · 10 <sup>7</sup>

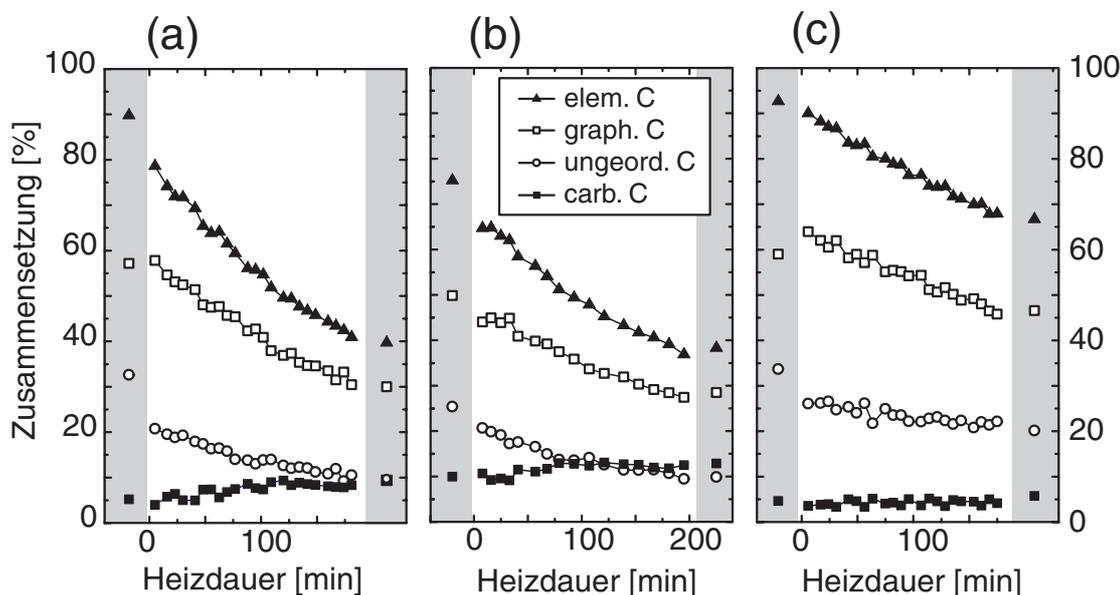
**Tabelle 6:** Experimentell ermittelte Aktivierungsbarrieren sowie  $k_0$  für den Diffusionsprozeß.

Diffusion entsprechend einer Arrhenius-Auftragung ermittelt.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse für die untersuchten Substrate zusammengestellt. Die Aktivierungsbarrieren bestätigen das Ergebnis des thermischen Meßablaufs. Fe(110) zeigt die geringste Aktivierungsbarriere, gefolgt von Ni(100) und Ni(111). Mit Hilfe der ermittelten  $k_D$ -Werte werden nachfolgend die C 1s-Signale, die zwischen den Übersichtsspektren aufgenommen werden, quantifiziert. Die Abnahme der Gesamtschichtdicke wird für die untersuchte Heizdauer mit den ermittelten  $k_D$ -Werten gemäß Gleichung 14 berechnet. Die mit der Fit-Prozedur angepaßten C 1s-Signale und die daraus resultierenden Peakanteile werden in die entsprechenden Schichtdicken für jeden einzelnen Signalanteil umgerechnet. Dabei wird von einer Gleichverteilung der Peakanteile ausgegangen. Wie bereits in Kapitel 4 ausgeführt wurde, kann die Carbidmenge gemäß Gleichung 8 mit Empfindlichkeitsfaktoren und mittleren freien Weglängen für die einzelnen Signalanteile nicht ermittelt werden.

In Abb. 25 sind die C 1s-Signalanteile auf Ni(100), Ni(111) und Fe(110) für jeweils eine Temperatur dargestellt. Die grau unterlegten Werte entsprechen den Zusammensetzungen bei Raumtemperatur vor bzw. nach der Messung bei den ausgewählten Temperaturen. Es sind Verläufe für Kohlenstoffschichten auf Ni(100) in (a), Ni(111) in (b) und Fe(110) in (c) dargestellt. Die Temperatur bei den Messungen an der Ni(100)- und Fe(110)-Oberfläche (Schichtdicke: 2,7 bzw. 3,5 nm) beträgt 695 K. Für die Ni(111)-Oberfläche (Schichtdicke: 1,5 nm) ist die Messung bei 770 K dargestellt. Auf allen Substraten setzt bereits während der Aufheizphase bis zur Ermittlung des ersten Datenpunktes die Diffusion ein. Auch die Umordnungsreaktion beginnt bei niedrigen Temperaturen, wie in Abb. 20 und 22 gezeigt wurde, und führt zu einer Abnahme des ungeordneten Anteils bereits während der Aufheizphase. An dieser Stelle sei an Abb. 20 und 22 und die darin identifizierten Phasen erinnert. Die konstante Restbedeckung in Phase IV von weniger als 1 ML wurde mit der Segregation des Kohlenstoffs begründet. Diese Erklärung wird mit den hier vorgestellten Messungen bestätigt. Die Segregation des Kohlenstoffs nach Abschluß der Heizexperimente und der nachfolgenden Abkühlphase führt zur geringfügigen Zunahme des gesamten C 1s-Signals. Dabei wird keine ausgezeichnete Zunahme eines einzelnen C 1s-Signalanteils beobachtet. Diese Beobachtung wurde auch in Tabelle 5 berücksichtigt.

Entsprechend der in Tabelle 5 dargestellten Zusammenhänge zwischen den Signalintensitäten und  $k$ -Werten können die kinetischen Parameter aus den C 1s-Signalanteilen bzw. aus den daraus berechneten Schichtdicken der einzelnen Anteile ermittelt werden. Dabei ist zu



**Abbildung 25:** Zusammensetzung der C 1s-Signale auf Ni(100) in (a), Ni(111) in (b) und Fe(110) in (c) vor, während und nach den Messungen bei ausgewählten Temperaturen. Die Schichtdicken betragen 2,7 nm auf Ni(100), 1,5 nm auf Ni(111) und 3,5 nm auf Fe(110). Dargestellt sind die Messungen bei 695 K für Ni(100) und Fe(110) sowie bei 770 K für die Ni(111)-Oberfläche.

beachten, daß die einzelnen C 1s-Signalanteile von verschiedenen Reaktionen beeinflusst werden. Der elementare Kohlenstoffanteil nimmt sowohl durch die Diffusion, als auch durch die Carbiddbildung ab. Der graphitische und ungeordnete Anteil werden durch die Diffusion, die Carbiddbildung und die Umordnungsreaktion beeinflusst.

Zunächst wird aus der Abnahme des elementaren Kohlenstoffanteils die Geschwindigkeitskonstante,  $k_C$  (Carbiddbildung), bestimmt. Es gelten die folgenden Annahmen:

- Abnahme der Gesamtschichtdicke ( $\Delta d_{ges}$ ) führt zur Bestimmung von  $k_D$  (siehe Tabelle 6).
- Abnahme der Schichtdicke des elementaren C-Anteils führt zur Bestimmung von  $k_e$ .
- Unter der Annahme, daß  $k_e = k_D + k_C$  ist, wird  $k_C$  ermittelt.

Die Auftragung der elementaren Kohlenstoffanteile sollte demnach stets ein größeres  $k_e$  verglichen mit  $k_D$  ergeben. In Abb. 26 sind die Schichtdicken der elementaren Anteile in den C 1s-Signalen auf Ni(111) und Ni(100) und die resultierenden  $k_e$ -Werte (als Gerade) gezeigt. Die  $k_e$ -Werte sind stets größer als  $k_D$ , eine Ermittlung der kinetischen Parameter für die Carbiddbildungsreaktion ( $k_C$ ) ist damit sinnvoll möglich. Aus der Arrhenius-Auftragung von  $k_C(T)$  ergeben sich die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte für die Aktivierungsbarrieren

Substrat	$E_C$ [eV]	$k_0$ [s <sup>-1</sup> ]
Ni(100)	1,3±0,2	2,13 · 10 <sup>4</sup>
Ni(111)	1,1±0,4	2,05 · 10 <sup>2</sup>

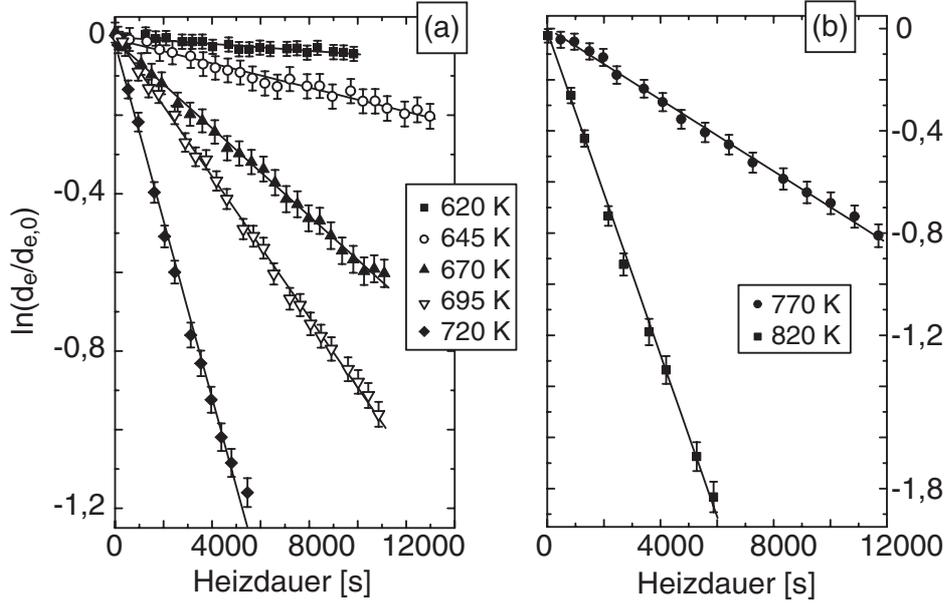
**Tabelle 7:** Experimentell ermittelte Aktivierungsbarrieren ( $E_C$ ) und  $k_0$ -Werte für die Carbidbildung auf Ni(111) und Ni(100). Die  $k_C(T)$ -Werte werden unter der Annahme, daß  $k_e = k_D + k_C$  gilt, berechnet. Die  $E_C$ -Werte ergeben sich aus einer Arrhenius-Auftragung von  $k_C(T)$ .

der Carbidbildungsreaktion auf Ni(100) und Ni(111).

Für Fe(110) ist eine Auswertung gemäß diesem dargestellten Weg nicht möglich. Gleichzeitig limitiert das beobachtete thermische Verhalten von Kohlenstoffschichten auf Fe(110) die Anzahl der möglichen Temperaturen entsprechend einem kinetischen Meßablauf. Die Temperaturen für diesen Meßablauf (670, 695 und 720 K) werden bezüglich des in Abb. 20 gezeigten thermischen Verhaltens von Kohlenstoffschichten gewählt. Die resultierenden  $k_e$ -Werte sind stets größer als  $k_D$ , eine Arrhenius-Auftragung der drei ermittelten  $k_C$ -Werte führt jedoch nicht zum Ziel. Eine Angabe der Aktivierungsbarriere ( $E_C$ ) und von  $k_0$  für die Fe(110)-Oberfläche ist damit zunächst nicht möglich. In Kapitel 5.3 wird eine Möglichkeit vorgestellt, diese Parameter abzuschätzen.

Entsprechend Tabelle 5 können aus den Messungen bei ausgewählten Temperaturen auch die kinetischen Parameter für die Umordnungsreaktion bestimmt werden. Die graphitischen und ungeordneten Signalanteile werden jedoch zusätzlich zur Umordnungsreaktion durch die Diffusion und Carbidbildung beeinflusst. Eine Analyse der Abnahme des ungeordneten oder der entsprechenden Zunahme des graphitischen Anteils führt, im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Carbidbildungsreaktion, nicht zum Ziel. Es ist kein vergleichbarer, einfacher Zusammenhang zwischen den einzelnen Signalanteilen und daraus resultierenden  $k$ -Werten abzuleiten. Im folgenden Kapitel wird ein Modell vorgestellt, mit dem die Aktivierungsbarrieren und  $k_0$ -Werte für diese Reaktion abgeschätzt werden können.

Wie in Kapitel 4 ausgeführt wurde, wird eine Verschiebung der C 1s-Signale bei Temperaturen, die den hier ausgewählten entsprechen, beobachtet (Abb. 19 und 21). Bei dieser Experimentführung wird die Beobachtung bestätigt. Allerdings ist die Bestimmung der Verschiebung durch einen fehlenden Bezugspunkt (Metallsignal oder Valenzbandregion) nicht möglich. Die Verschiebung wird für das gesamte Signal beobachtet, was dem in Abb. 19 und 21 gezeigten Verhalten entspricht. Apparativ bedingte Ursachen können ausgeschlossen werden, da während der Messung einer Goldfolie bei 720 K entsprechend dieser Experimentführung eine Verschiebung von maximal ±0,1 eV beobachtet wird. Die C 1s-Signale werden demnach durch die beschriebenen Oberflächen- und Volumenprozesse beeinflusst. Eine mögliche Ursache ist, wie bereits erwähnt wurde, die Umordnung des Metalls bedingt durch die Carbidbildung bzw. Kohlenstoffdiffusion.



**Abbildung 26:** Abnahme der Schichtdicken des elementaren Kohlenstoffs auf Ni(111) und Ni(100) gemäß einer Reaktion 1. Ordnung. Die Geraden entsprechen den ermittelten  $k_e$ -Werten. Die kinetischen Parameter für die Carbiddbildungsreaktion ( $k_C$ ) ergeben sich aus der Gleichung:  $k_C = k_e - k_D$ .

### 5.3 Modellierung der Prozesse und Ergebnisse

Die im vorangegangenen Kapitel ermittelten kinetischen Parameter für die Diffusion und Carbiddbildung werden in einem Modell zur Berechnung der  $k_O$ -Werte und Aktivierungsbarrieren ( $E_O$ ) für die Umordnungsreaktion verwendet. Mit den voneinander abhängigen C 1s-Signalanteilen bzw. den berechneten Schichtdicken werden entsprechend der angegebenen Zusammenhänge (Tabelle 5) Differentialgleichungen aufgestellt:

$$\frac{d[d_{ges}]}{dt} = -k_D \cdot d_{ges} \quad (16)$$

$$\frac{d[d_c]}{dt} = \frac{d[d_{ges}]}{dt} - \frac{d[d_e]}{dt} = -k_e \cdot (d_{ges} - d_e) \quad (17)$$

$$\frac{d[d_u]}{dt} = \frac{d[d_e]}{dt} - \frac{d[d_g]}{dt} = -k_O \cdot (d_e - d_g) \quad (18)$$

Die erste Gleichung (16) entspricht der bereits vorgestellten Annahme, daß die Diffusion ( $k_D$ ) als Gesamtprozeß betrachtet wird und alle Signalanteile ( $d_{ges}$ ) gleichermaßen beeinflußt werden. Außerdem wird eine Reaktion 1. Ordnung angenommen, was dem in Abb. 23 gezeigten Verhalten entspricht. Die nächste Gleichung (17) gibt den Zusammenhang zwischen Gesamtsignal ( $d_{ges}$ ), elementarem Kohlenstoff ( $d_e$ ) und carbidischem Anteil ( $d_c$ ) wieder. Die im vorangegangenen Kapitel entsprechend der vereinfachten Annahme ( $k_e = k_C + k_D$ ) ermittelten

Temperatur [K]	$k_C^{exp}$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_C^{Modell}$ [s <sup>-1</sup> ]
670	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$
695	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$
720	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$4,32 \cdot 10^{-5}$

**Tabelle 8:** Vergleich der experimentell ermittelten  $k_C^{exp}$  mit den unter Verwendung des Modells abgeschätzten  $k_C^{Modell}$ -Werten für die Carbidbildungsreaktion auf Fe(110).

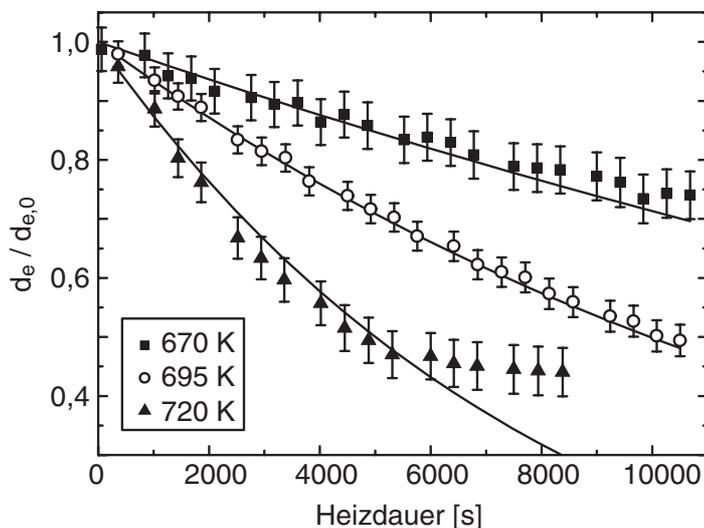
kinetischen Parameter für die Carbidbildung werden in dem Modell getestet. Die dritte Gleichung (18) beschreibt den Zusammenhang zwischen graphitischem ( $d_g$ ) und ungeordnetem Kohlenstoff ( $d_u$ ) und entspricht damit der Umordnungsreaktion. Die einzelnen Gleichungen sind voneinander abhängig und ermöglichen somit eine Abschätzung der Parameter für die Umordnungsreaktion unter Berücksichtigung der ermittelten  $k_D$ - und  $k_C$ -Werte. Die Lösung der Differentialgleichungen erfolgt mit *Mathematica* (2003) unter der Annahme der Randbedingung  $d_x|_{t=0} = d_{x,0}$  für das C 1s-Gesamtsignal und alle darin enthaltenen Anteile.

$$d_{ges}(t) = d_{ges,0} \cdot e^{(k_D \cdot t)} \quad (19)$$

$$d_e(t) = e^{(k_C \cdot t)} \left[ d_{e,0} + d_{ges,0} \left( -1 + e^{-(k_C + k_D)t} \right) \right] \quad (20)$$

$$d_g(t) = e^{-k_O t} \left[ d_{g,0} + d_{e,0} \left( -1 + e^{(k_C + k_O)t} \right) + d_{ges,0} \left( -e^{(k_C + k_O)t} + e^{(-k_D + k_O)t} \right) \right] \quad (21)$$

Zunächst wird die Carbidbildungsreaktion von Kohlenstoffschichten auf Fe(110) abgeschätzt. Die in Kapitel 5.2.3 vorgestellten Messungen geben einen ersten Anhaltspunkt über die Größenordnung der  $k_C$ -Werte. Die entsprechend dem zuvor vorgestellten Verfahren experimentell ermittelten  $k_C^{exp}$ -Werte für die Carbidbildungsreaktion auf Fe(110) sind in Tabelle 8 mit den unter Verwendung des Modells (Gleichung 20) abgeschätzten Werten ( $k_C^{Modell}$ ) verglichen. In Abb. 27 sind die Schichtdicken des elementaren Kohlenstoffanteils auf Fe(110) für die untersuchten Temperaturen dargestellt. Die abgeschätzten  $k_C$ -Werte reproduzieren den Verlauf innerhalb der Fehlergrenzen. Die Aktivierungsenergie ( $E_C$ ), bestimmt unter der Annahme eines Arrhenius-Verhaltens, ergibt sich demnach zu 1,1 eV. Die Carbidbildungsreaktion auf Eisen weist damit eine mit Ni(111) vergleichbare Aktivierungsbarriere auf. In allen untersuchten Fällen sind die ermittelten Aktivierungsbarrieren kleiner als der für die Diffusion resultierende Wert. Dies bestätigt die Ausführungen zur Diffusion als Gesamtprozeß. Die Diffusion ist für die Carbidbildung erforderlich, da es sich um Einlagerungscarbide handelt und die Kohlenstoffatome demnach in die Lücken des Metallgitters diffundieren müssen. Erst mit einer ausreichend großen Mobilität können die Kohlenstoffatome die Lücken im Metallgitter erreichen. Die Diffusionsbarriere beinhaltet sowohl die Überwindung der Oberflächenlage als auch die Bewegung im Volumen (siehe Abb. 24). Letztere sollte vergleichbar mit der Carbidbildung sein, da die untersuchten Carbide, wie erwähnt, Einlagerungsverbindungen darstellen.

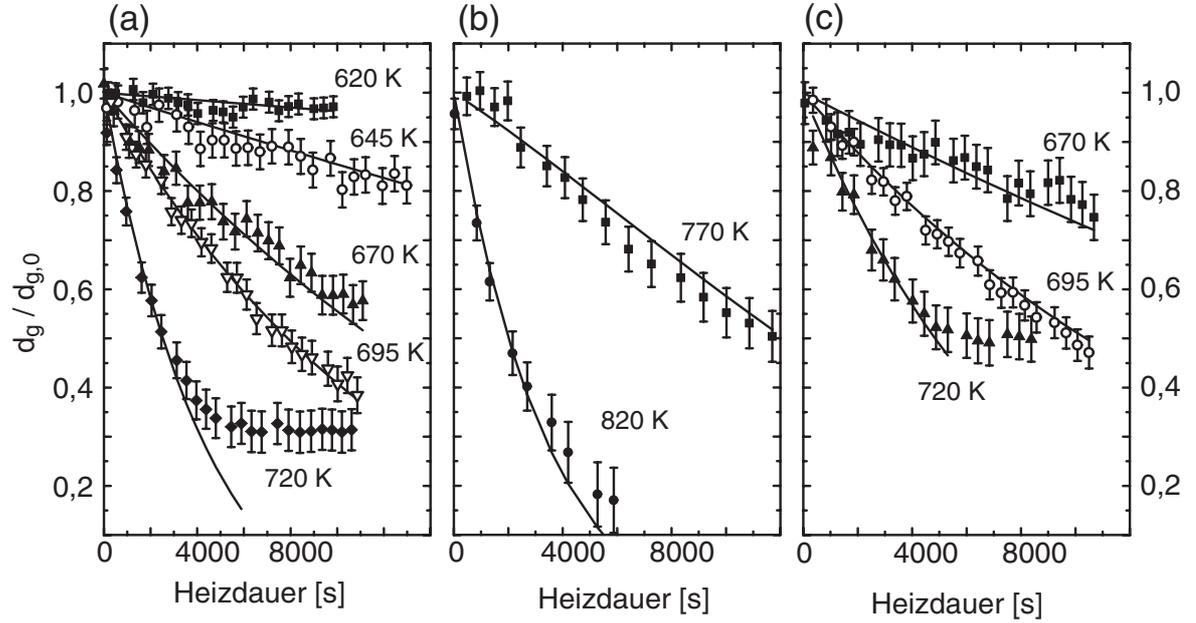


**Abbildung 27:** Abnahme der Schichtdicken des elementaren Kohlenstoffs auf Fe(110). Die abgeschätzten  $k_C$ -Werte (eingezeichnete Linien, Tabelle 8) geben den Verlauf der Datenpunkte wieder.

Mit den experimentell ermittelten  $k_D$  und  $k_C$ , bzw. den abgeschätzten  $k_C$ -Werten im Fall von Fe(110), werden nachfolgend die kinetischen Parameter für die Umordnungsreaktion bestimmt. Einen ersten Anhaltspunkt dazu geben Messungen von Kohlenstoffschichten auf Gold [Luthin (2000)]. Für die Ermittlung der  $k_O$ - und  $E_O$ -Werte stehen Messungen auf Ni(100), Ni(111) und Fe(110) zur Verfügung. Da die Umordnungsreaktion unabhängig vom Substrat abläuft, werden vergleichbare Ergebnisse für die durchgeführten Messungen erwartet. In Abb. 28 sind die normierten Schichtdicken der graphitischen Signalanteile ( $d_g/d_{g,0}$ ) auf Ni(100), Ni(111) und Fe(110) für die untersuchten Temperaturen gezeigt. Die Ergebnisse der Ni(100)- und Fe(110)-Oberflächen können mit den gleichen Werten ( $k_O$ ) modelliert werden (siehe Tabelle 9). Auf der Ni(111)-Oberfläche wird der Verlauf der Schichtdicken der graphitischen Kohlenstoffanteile mit etwas kleineren  $k_O$ -Werten abgeschätzt (Tabelle 9). Die Aktivierungsbarriere ( $E_O$ ) ergibt sich trotz dieser Variation auf allen Oberflächen einheitlich zu 0,9 eV, was dem erwarteten Verhalten entspricht.

Substrat	$E_O$ [eV]	$k_O$ [ $s^{-1}$ ]
Fe(110)	0,87	170
Ni(100)	0,87	170
Ni(111)	0,89	80

**Tabelle 9:** Zusammenstellung der mit dem Modell abgeschätzten kinetischen Parameter ( $E_O$  und  $k_O$ ) für die Umordnungsreaktion auf Fe(110), Ni(100) und Ni(111).



**Abbildung 28:** Abschätzung des  $k_O$ -Wertes (—) für die Umordnungsreaktion mit den Schichtdicken des graphitischen Kohlenstoffanteils. Der graphitische Anteil ist auf den Anfangswert normiert. Ni(100) (a) und Fe(110) (c) zeigen vergleichbare  $k_O$ -Werte, während der Verlauf für Ni(111) (b) etwas kleinere  $k_O$ -Werte ergibt.

Abschließend soll die Zersetzungsreaktion mit einem Modell beschrieben und die entsprechenden kinetischen Parameter ( $k_Z$  und  $E_Z$ ) abgeschätzt werden. Analog zu den zuvor beschriebenen Gleichungen wird ein Satz von Differentialgleichungen aufgestellt und mit *Mathematica* (2003) gelöst:

$$\frac{d[d_{ges}]}{dt} = -k_D \cdot d_{ges} \quad (22)$$

$$\frac{d[d_{c1}]}{dt} = \frac{d[d_{ges}]}{dt} - \frac{d[d_e]}{dt} = -k_Z \cdot (d_{ges} - d_e) \quad (23)$$

$$\frac{d[d_u]}{dt} = \frac{d[d_e]}{dt} - \frac{d[d_g]}{dt} = -k_O \cdot (d_e - d_g) \quad (24)$$

Anstelle der Carbidbildung wird somit die Zersetzungsreaktion berücksichtigt. Zur besseren Unterscheidung von der bisherigen Auswertung wird das anfänglich vorhandene Carbid (Oberflächen-carbid) mit  $d_{c1}$  gekennzeichnet. Die Lösung der Differentialgleichungen ergibt die folgenden Gleichungen (25, 26), mit denen, wie zuvor für die Umordnungsreaktion vorgestellt, die kinetischen Parameter für die Zersetzungsreaktion unter Berücksichtigung von Diffusionsprozeß und Umordnungsreaktion abgeschätzt werden.

$$d_e(t) = d_{ges,0} \cdot e^{-k_D \cdot t} + (-d_{ges,0} + d_{e,0}) \cdot e^{-k_Z \cdot t} \quad (25)$$

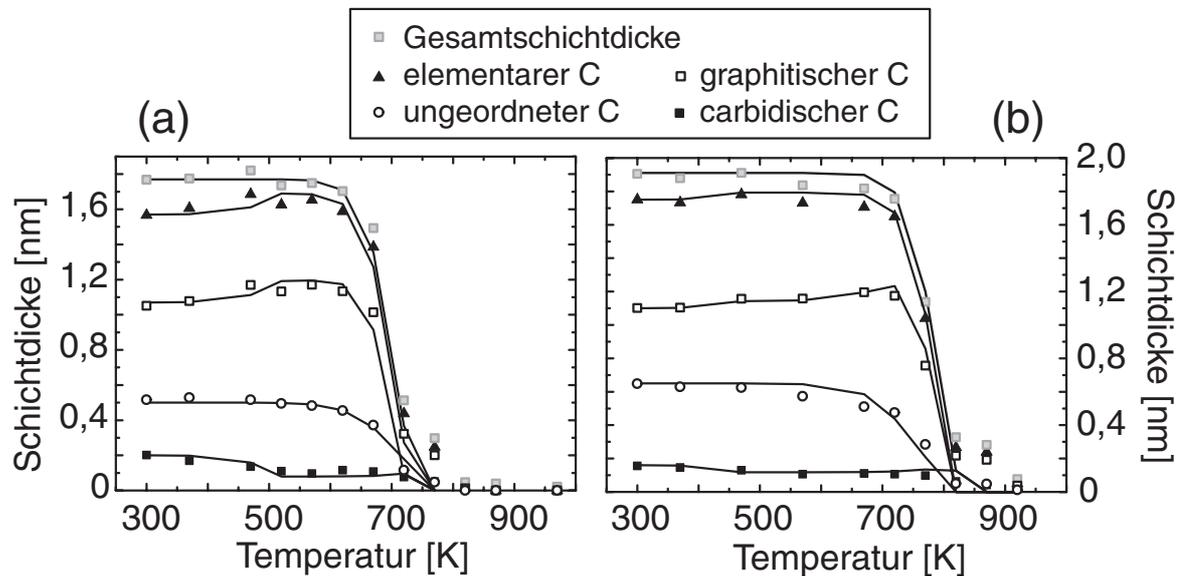
$$d_g(t) = (-d_{e,0} + d_{g,0}) \cdot e^{-k_O \cdot t} + d_{e,0} \cdot e^{-k_Z \cdot t} + d_{ges,0} \left( e^{-k_D \cdot t} - e^{-k_Z \cdot t} \right) \quad (26)$$

Die Zersetzungsreaktion kann, wie eingangs dieses Kapitels beschrieben, nicht mit dem kinetischen Meßablauf analysiert werden. Die Ermittlung der kinetischen Parameter erfolgt mit den Messungen entsprechend dem thermischen Meßablauf. Diese Reaktion wird mit Messungen quantifiziert, die in Abb. 20 und 22 dargestellt sind. Zunächst müssen Vorbetrachtungen angestellt werden. Es ist die Experimentführung zu beachten. Die Messungen erfolgen nach dem Heizschritt und Abkühlung auf Raumtemperatur. Damit verlängert sich die Heizdauer (10 min für Fe(110) bzw. 30 min für die Nickeloberflächen) um die Aufheiz- und Abkühlphasen. Während dieser Zeit reagieren die einzelnen Anteile bereits bzw. die Reaktion schreitet weiter voran. Die Heizdauer ist entsprechend um einen Faktor zu skalieren. Wird die Diffusion gemäß dieser Experimentierführung analysiert und die resultierenden  $k'_D$ -Werte mit den zuvor bestimmten ( $k_D$ ) verglichen, gelingt die Ermittlung des Korrekturfaktors für die Heizdauer. Die  $k$ -Werte für alle betrachteten Reaktionen werden entsprechend Gleichung 27 korrigiert.

$$d_x(T_i) = d_x(T_{i-1}) \cdot e^{-c \cdot k(T_i)t} \quad (27)$$

Somit können die einzelnen Schichtdicken ( $d_x$ ) für den betrachteten Heizschritt ( $T_i$ ) berechnet werden. Für jeden Heizschritt werden die Anfangswerte ( $d_x(T_{i-1})$ ) benötigt. Diese Anfangswerte sind die Anfangsschichtdicken nach der Deponierung bei 300 K für den ersten Heizschritt bzw. die resultierenden Werte nach jedem vorangegangenen Heizschritt ( $T_{i-1}$ ). Der Korrekturfaktor ( $c$ ) wird für die 30 Minuten-Heizdauer zu  $3,5 \pm 0,5$  bestimmt. Für die 10 Minuten-Heizschritte ergibt sich ein  $c$  von  $10 \pm 1$ . Neben der Korrektur der Heizdauer ist zu beachten, daß mehrere Phasen im thermischen Verhalten identifiziert werden (siehe Kapitel 5.1.1 und 5.1.2). Anfänglich laufen Umordnungs- und Zersetzungsreaktion ab. Mit einsetzender Diffusion beginnt die Carbiddbildung. Bei der Modellierung des prinzipiellen Verlaufs werden dementsprechend zwei Temperaturbereiche betrachtet. Bei niedrigen Temperaturen werden die Signalanteile mit  $k_D$ ,  $k_Z$  und  $k_O$  beschrieben. Führt die Diffusion zur Abnahme des Gesamtsignals, setzt der zweite Temperaturbereich ein. In diesem werden  $k_D$ ,  $k_O$  und  $k_C$  zur Beschreibung verwendet. Eine gleichzeitige Betrachtung von  $k_C$  und  $k_Z$  ist nicht möglich, da  $k_Z$  stets größer als  $k_C$  ist und somit immer die Zersetzung "gewinnen" würde. Durch das beobachtete thermische Verhalten ist das beschriebene Vorgehen gerechtfertigt. Die Zersetzungsreaktion läuft nur bei niedrigen Temperaturen ab, während die Carbiddbildungsreaktion mit der Diffusion einhergeht. Bei allen untersuchten Oberflächen wird die Aktivierungsbarriere unter der Annahme eines Arrhenius-Verhaltens für diesen Prozeß zu 0,5 eV abgeschätzt ( $k_0 = 5 \text{ s}^{-1}$ ). In Abb. 29 sind die Meßdaten mit dem berechneten Modell verglichen. Die Meßdaten und das Modell zeigen für die Nickeloberflächen eine gute Übereinstimmung.

Die Zersetzung des Carbids führt entsprechend der vorgestellten Annahmen und der resultierenden Gleichung für  $k_Z$  zur Zunahme des elementaren Kohlenstoffanteils und speziell zur



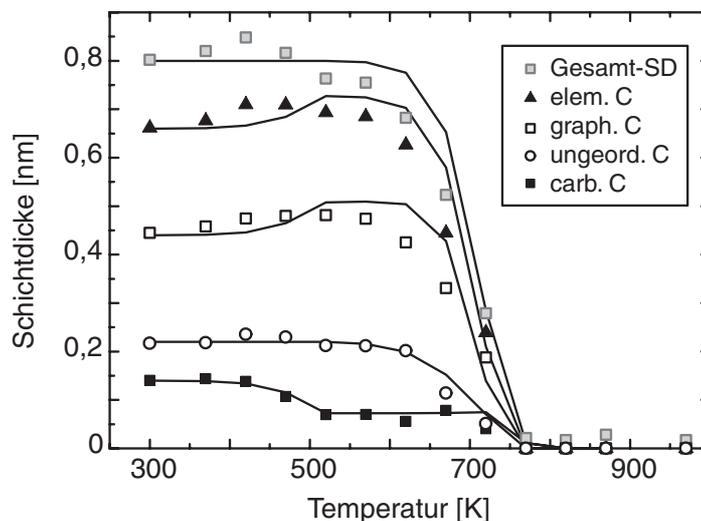
**Abbildung 29:** Thermisches Verhalten von Kohlenstoffschichten auf Ni(100) in (a) und Ni(111) in (b). Das Modell (—) reproduziert den prinzipiellen Verlauf. Gezeigt sind die in Abb. 22 vorgestellten Kohlenstoffschichten.

Zunahme des graphitischen Kohlenstoffs (siehe auch Tabelle 5). Diese Annahme wird durch die Datenpunkte bestätigt. Das vorgestellte Modell gibt alle Reaktionen wieder. Modell und Datenpunkte stimmen auch für Kohlenstoffschichten auf Fe(110) im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (Abb. 30). Aus der Erhöhung der Schichtdicke mit einsetzender Heizung (siehe auch Abb. 18), die im Modell nicht berücksichtigt wird, resultiert eine zusätzliche Zunahme des elementaren und graphitischen Kohlenstoffs. Daraus ergibt sich die weniger gute Übereinstimmung für diese Signalanteile.

#### 5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Kohlenstoffschichten werden mit zwei Experimentführungen untersucht, die das thermische Verhalten der Schichten in Abhängigkeit von deponierter Schichtdicke und Oberflächenstruktur untersuchen. Werden die Kohlenstoffschichten mit der kinetischen Experimentführung untersucht, ist desweiteren eine Analyse der ablaufenden Reaktionen und eine Ermittlung der entsprechenden kinetischen Parameter möglich.

Im thermischen Meßablauf wird die Metastabilität der endothermen Carbide ( $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\text{Ni}_3\text{C}$ ) sichtbar. Sind die Schichtdicken dünn genug, um eine Analyse der Carbidschicht am Interface zu ermöglichen, ist die Metastabilität als Carbidezersetzung und damit verbundener Abnahme der Signalintensität bis 570 K zu erkennen. Werden dickere Schichten untersucht, ist eine Variation der Carbidintensität am Interface (es liegt maximal 1 ML Carbid vor, siehe Kapitel 4) nur schwer zu analysieren. Für  $\text{Ni}_3\text{C}$  berichteten *Hofer et al. (1950)*, *Sinharoy et al.*



**Abbildung 30:** Thermisches Verhalten von Kohlenstoffschichten auf Fe(110) verglichen mit Ergebnissen entsprechend dem Modell (eingezeichnete Linien). Dargestellt ist die in Abb. 20 vorgestellte Kohlenstoffschicht.

(1978), Sinharoy und Levenson (1978) sowie Smith et al. (1979) von einer beginnenden Zersetzung zwischen 320 und 470 K, gefolgt von einer kompletten Zersetzung des Carbids ab 670 K. Die Carbidschichten wurden dabei durch Deponierung von Nickel auf Graphit präpariert ( $> 14$  ML). Die Analyse erfolgte mit AES. Die Nickelfilme auf Graphit wurden über einen Zeitraum von mehr als 30 Minuten geheizt. Untersuchungen von bedeckungsabhängigen Oberflächenstrukturen auf Ni(100) [Klink et al. (1993)], Ni(111) [Klink et al. (1995), Rosei et al. (1983)] und Ni(110) [Klink et al. (1996)] zeigten eine Rekonstruktion dieser Oberflächen nach der Deponierung von Kohlenstoff durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (siehe Kapitel 4). Wurden die so präparierten Kohlenstoff-Filme, die mit dem Vorliegen eines Oberflächencarbids beschrieben wurden, geheizt ( $> 600$  K), berichteten die Autoren von einer Umstrukturierung der Filme zum graphitischen Kohlenstoff [Klink et al. (1995)]. Das Vorliegen von graphitischem Kohlenstoff wurde dabei mit STM-Messungen (Rastertunnelmikroskopie) beobachtet. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffschichten unterscheiden sich von den erwähnten Arbeiten. Verglichen mit den Messungen zur Oberflächenrekonstruktion sind die hier beschriebenen Kohlenstoffschichten deutlich dicker (mehr als 1 ML) und die Deponierung von Kohlenstoff erfolgt bei Raumtemperatur aus der Gasphase. Desweiteren wird die Carbidezersetzung in dieser Arbeit bis 570 K beobachtet, wobei kein kompletter Verlust des Carbids auftritt. Das Ausbleiben einer kompletten Carbidezersetzung wird durch die unterschiedliche Experimentführung erklärt. Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschätzte Aktivierungsbarriere für die Carbidezersetzung von 0,5 eV stimmt sehr gut mit den von Sinharoy et al. (1978) ermittelten Wert überein (siehe Tabelle 10). Die Zersetzung des

carbidgeischen Anteils für die hier beschriebenen Messungen erfolgt innerhalb der Kohlenstoffschicht und wird mit einer beginnenden Mobilität der C-Atome am Interface erklärt. In diesem Temperaturbereich wird die Diffusion des Kohlenstoffs in das Substrat ausgeschlossen, da das C 1s-Gesamtsignal konstant bleibt. Messungen bei konstanten Temperaturen haben außerdem gezeigt, daß erst ab 645 K (Ni(100) und Fe(110)) bzw. 670 K (Ni(111)) eine merkliche Abnahme des C 1s-Signals durch Diffusion zu beobachten ist. Ein Volumencarbid, wie in Abb. 17 gezeigt, liegt demnach noch nicht vor. Das anfänglich detektierte Carbid liegt vielmehr als Oberflächen-carbid vor. Auf diesen Aspekt wurde im Zusammenhang mit der Oberflächenrekonstruktion in Kapitel 4 eingegangen. Strukturanalysen an diesen Oberflächen-carbiden wurden nicht vorgenommen, da die Veränderungen auf das Interface beschränkt sind und damit die Untersuchung z.B. mit XRD (X-ray Diffraction) nicht möglich ist. Die Zersetzung des Oberflächen-carbids wird somit durch eine Umstrukturierung am Interface begründet.

Sowohl im thermischen als auch im kinetischen Meßablauf ist die Umordnungsreaktion im elementaren Kohlenstoff sichtbar. Diese Reaktion führt zur Zunahme des graphitischen Kohlenstoffs und entsprechenden Abnahme des ungeordneten Anteils. Die Signalanteile wurden in Kapitel 4 vorgestellt. Sie resultieren aus Ordnungseffekten im elementaren Kohlenstoff. Die beiden Anteile im elementaren Kohlenstoff unterscheiden sich in ihrer Stabilität. Der  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoff stellt, vergleichbar mit Diamant, die metastabile Anordnung dar, während der  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoff (Graphit) die thermodynamisch stabile Anordnung repräsentiert. Die Umordnungsreaktion beginnt bereits mit dem ersten Heizschritt ( $> 370$  K). Diese Reaktion wurde auf den bisher untersuchten Substraten ebenfalls beobachtet [Goldsträß (2000), Luthin (2000)]. Die Umordnungsreaktion läuft dabei im gleichen Maße ab, was durch die im Rahmen dieser Arbeit abgeschätzte Aktivierungsbarriere (0,9 eV) bestätigt wird.

Mit Messungen bei konstanten Temperaturen gelingt die Quantifizierung der Diffusion und der Carbidgebildung. Für die Diffusion ist zu beachten, daß diese als Gesamtprozeß betrachtet wird. Es ergeben sich für die dichtesten Substratoberflächen (Fe(110) und Ni(111)), die jeweils die Volumen-anordnung repräsentieren, größere Aktivierungsbarrieren als entsprechende Literaturwerte (Tabelle 4 und 6). Der für die offenere Struktur, Ni(100), ermittelte Wert stimmt dagegen gut mit dem Literaturwert für die Volumendiffusion überein. Die höhere Aktivierungsbarriere für Ni(111) und Fe(110) resultiert aus dem zusätzlichen Oberflächenanteil während der Überwindung der ersten Metallage (siehe Abb. 24). Die hier ermittelten Aktivierungsbarrieren für die Carbidgebildung sind kleiner als die Diffusionsbarrieren (Tabelle 7 und 8). Da die untersuchten Carbide Einlagerungsverbindungen darstellen, die durch Migration von Kohlenstoffatomen in die Lücken des Metallgitters entstehen, sollte dieser Wert in etwa der Volumendiffusion entsprechen. Für die Ni(100)-Oberfläche entspricht der ermittelte Wert für die Carbidgebildung ( $E_C = 1,3$  eV) nahezu der ermittelten Diffusionsbarriere ( $E_D = 1,4$  eV). Bei dieser offenen Oberflächenstruktur ist der Anteil, zur Überwindung der ersten Metallage entsprechend gering.

Theoretische Berechnungen unter Verwendung der Dichtefunktional-Theorie (DFT) erlauben

Substrat	$E_D^{exp}$ [eV]	$E_D^{tab}$ [eV]	$E_D^{DFT}$ [eV]	$E_C^{exp}$ [eV]	$E_Z^{exp}$ [eV]	$E_Z^{tab}$ [eV]	$E_O^{exp}$ [eV]
Ni(100)	1,4	1,5 <sup>a</sup>	1,45	1,3	0,5	0,5 <sup>b</sup> (2,5) <sup>b,c</sup>	0,9
Ni(111)	1,9	1,5 <sup>a</sup>	1,92	1,1	0,5	0,5 <sup>b</sup> (2,5) <sup>b,c</sup>	0,9
Fe(110)	1,3	0,8 <sup>a</sup>	1,45	1,1	0,5		0,9

**Tabelle 10:** Vergleich der experimentell ermittelten Aktivierungsenergien [eV] für die C-Diffusion ( $E_D^{exp}$ ), Carbidbildung ( $E_C^{exp}$ ), Carbidezersetzung ( $E_Z^{exp}$ ) und Umordnungsreaktion ( $E_O^{exp}$ ) mit Literaturdaten ( $E_D^{tab}$ ,  $E_Z^{tab}$ ) und DFT-Rechnungen ( $E_D^{DFT}$ ). Die Literaturdaten sind Landolt-Börnstein (1990) (a), Sinharoy et al. (1978) (b) und Hofer et al. (1950) (c) entnommen. Der Unterschied für die tabellierten  $E_Z$ -Werte ergibt sich aus der Untersuchung dünner  $N_3C$ -Filme (b) bzw. von Volumenproben (b, c).

die Modellierung einer Oberfläche durch einen endlichen Cluster oder eine Superzelle unter der Anwendung periodischer Randbedingungen. Letztere Methode eignet sich besonders bei leitenden Metalloberflächen. Für die Beschreibung der Diffusion von Kohlenstoff an Ni(111), Ni(100) und Fe(110) wird diese Methode gewählt [Jacob (2004)]. Die erwähnte Superzelle wird durch eine 2x2-Einheitszelle, die sich über fünf Lagen erstreckt, beschrieben. Die ersten beiden Oberflächenlagen können unter dem Einfluß von Kohlenstoff relaxieren, die unteren drei Lagen sind fixiert. Die Kohlenstofflage kann ebenfalls relaxieren. Die Kohlenstoffdiffusion wird durch das gleichzeitige Drücken der Adsorbatlage unter die erste Oberflächenlage des Metalls beschrieben. Auf der Ni(111)-Oberfläche liegen die Kohlenstoffatome in f.c.c. (dreifach koordinierten) Plätzen vor. Nach der Überwindung der ersten Metallage besetzen die Kohlenstoffatome die Oktaederlücken im Metallgitter. Die Kohlenstoffbedeckung beträgt für die Berechnung der Diffusionsbarriere 1/4 ML. Bei größeren Bedeckungen kann die erste Nickelatomlage nicht relaxieren und die Aktivierungsbarriere kann nicht sinnvoll berechnet werden. Außerdem wird die Auswärtsdiffusion, also die Migration der Kohlenstoffatome zurück an die Oberfläche, berechnet. Für diese beiden Prozesse ergibt sich eine einheitliche Diffusionsbarriere von 1,92 eV. Entsprechend der Geometrie der Ni(100)-Oberfläche nehmen die Kohlenstoffatome vierfach koordinierte Muldenplätze ein. Bei der Berechnung der Diffusion an dieser Oberfläche ist zu beachten, daß direkt unter den Kohlenstoffatomen ein Nickelatom in der zweiten Lage angeordnet ist. Der vertikalen Migration der Kohlenstoffatome unter die Oberflächenlage folgt demnach eine horizontale Verschiebung in eine bipyramidale Lücke im Metallgitter. Für die Ni(100)-Oberfläche wird die Diffusionsbarriere mit einer gleichen Kohlenstoffbedeckung von 1/4 ML unter Berücksichtigung von Einwärts- und Auswärtsbewegung berechnet. Die Aktivierungsenergie beträgt 1,45 eV. Diese berechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein (Tabelle 10). Gleichzeitig wird in diesen Berechnungen eine Umstrukturierung der Oberfläche bestätigt. Für die Ni(111)-Oberfläche werden die Nickelatome in der ersten Lage bis zu 0,7 Å aus der Ebene verdrängt.

Im vorhergehenden Kapitel (5.3) wurde ein Modell vorgestellt, mit dem unter Verwendung der kinetischen Parameter für die Diffusion und Carbiddbildung die entsprechenden  $k$ -Werte für die Umordnungsreaktion und Carbidezersetzung abgeschätzt werden konnten. Die Güte der abgeschätzten Werte wurde abschließend anhand der Messungen entsprechend dem thermischen Meßablauf für Kohlenstoffschichten auf den untersuchten Substratoberflächen getestet. Der prinzipielle Verlauf der Schichtdicken wird durch das Modell wiedergegeben. Geringe Abweichungen resultieren aus der Segregation des Kohlenstoffs während der Abkühlphase. Die Segregation ist für beide Substrate (Fe und Ni) bedingt durch die geringe Löslichkeit des Kohlenstoffs im jeweiligen Metall. In  $\alpha$ -Eisen werden bei 1011 K 0,018% Kohlenstoff gelöst [Holleman und Wiberg (1995)]. Nickel vermag bei 1600 K 2,7% Kohlenstoff zu lösen [Massalski et al. (1996)]. Kohlenstoffschichten auf Nickel zeigen desweiteren ein Plateau in der Abnahme des Gesamtsignals über einen Temperaturbereich von 50 K (siehe Abb. 22). Dieses Plateau ist auf Ni(111) deutlicher ausgeprägt, als auf Ni(100). Der Verlauf der Gesamtschichtdicke ist mit dem bei Kohlenstoffschichten auf Wolfram beobachteten vergleichbar [Luthin (2000)]. Im Temperaturbereich, in dem die Carbiddbildung auf Wolfram abläuft, wurde dabei ein Plateau im Gesamtsignal beobachtet. Über einen weiten Temperaturbereich (1000-1500 K) blieb dabei das Gesamtsignal unverändert. Die Quantifizierung des C 1s-Signals zeigte keine Veränderung der Kohlenstoffanteile, das in diesem Temperaturbereich vorliegende Carbidd ( $W_2C$ ) war somit stabil. Dieses Plateau ist für die Nickeloberflächen deutlich schwächer ausgeprägt ( $\sim 50$  K). Es wird jedoch auf beiden Oberflächen und bei dünnen Filmen (0,4 nm) beobachtet. Demnach gibt es auch auf Nickel einen Temperaturbereich, in dem die beginnende Carbiddbildung zum verlangsamten Verlust des Kohlenstoffs in das Volumen führt. An dieser Stelle sei an die für die Carbiddbildung notwendige Umordnung des Metallgitters erinnert. Eine experimentelle Bestätigung für die Umstrukturierung liegt nicht vor. Messungen bei konstant hohen Temperaturen deuten jedoch ebenfalls auf dieses Verhalten hin (siehe Abb. 23). Die Abnahme der Kohlenstoffschichten zeigt dabei für die Untersuchung bei 720 K (an Ni(100)) mindestens zwei Reaktionsabschnitte, wobei der erste Zeitabschnitt für die Ermittlung der kinetischen Parameter entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verwendet wurde. Kohlenstoffschichten auf Fe(110) zeigen dagegen in den Messungen gemäß dem thermischen Meßablauf kein Plateau (Abb. 30). Die Diffusion von Kohlenstoff führt auf diesem Substrat zum schnellen Verlust des deponierten Kohlenstoffs. Dies wird durch die ermittelte, im Vergleich zu den Nickeloberflächen geringere Aktivierungsbarriere für die Diffusion, bestätigt. Eine Carbiddbildungsphase in Form eines Plateaus kann in dieser Messung nicht beobachtet werden. Bei Analysen entsprechend dem kinetischen Meßablauf zeigt sich jedoch ein Verhalten, das dem für Ni beschriebenen entspricht. Bei der Untersuchung bei 720 K kann die Abnahme des Gesamtsignals, wie auch auf Ni(100), nicht durch eine einzige Gerade beschrieben werden. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das beobachtete thermische Verhalten von Kohlenstoffschichten mit den strukturellen Eigenschaften der untersuchten Oberflächen und den Diffusionsbarrieren korreliert. Die endotherme Carbiddbildungsreaktion ( $E_C = 1,1 - 1,3$  eV) führt zu einem Plateau im thermischen Verhalten, das für die Ni(111)-Oberfläche mit der

höchsten Diffusionsbarriere (1,9 eV) am stärksten ausgeprägt ist, gefolgt von Ni(100) mit einer Aktivierungsenergie von 1,4 eV. Auf Fe(110) ( $E_D = 1,3$  eV) ist ein solches Plateau nicht mehr sichtbar.

Bezugnehmend auf die Fragestellungen, die zu Beginn dieser Abhandlung gestellt wurden, lassen sich die folgenden Ergebnisse zusammenfassen:

- Es wird die Bildung eines Oberflächencarbids bei Raumtemperatur unabhängig von der Oberflächenorientierung sowohl auf Fe als auch auf Ni beobachtet.
- Das metastabile Carbid wird auf allen Substraten bis 570 K zersetzt.
- Die Einsatztemperatur der Diffusion ist abhängig sowohl von dem Substrat als auch der Oberflächenstruktur (Fe(110) < Ni(100) < Ni(111)).
- Die Carbidbildung ist für diese endothermen Systeme nur während der Messung bei hohen Temperaturen sichtbar.
- Die Carbidbildung geht einher mit der Kohlenstoffdiffusion.
- Die kinetischen Parameter für die beobachteten Teilreaktionen können direkt aus den Messungen bzw. unter Verwendung eines Modells ermittelt werden.

## 6 Zusammenfassung der Messungen an Kohlenstoffschichten

Kohlenstoffschichten wurden im Rahmen der Untersuchung zur "Plasma-Wand-Wechselwirkung" auf verschiedenen Substraten präpariert. In *Miller (1997)* standen die Wechselwirkung von Titan mit Graphit und Diamant im Mittelpunkt. *Goldstraf (2000)* befaßte sich mit dem System Kohlenstoff-Beryllium, außerdem wurde der Einfluß von energetischen Teilchen ( $C^+$  und  $CO^+$ ) auf die Carbidbildung bzw. die Erosion gebildeter Schichten untersucht. Bei *Luthin (2000)* schließlich wurden die Kohlenstoffschichten zunächst charakterisiert und desweiteren die Wechselwirkung dieser mit Wolfram, Silicium und Titan untersucht. Die Carbidbildung und die Erosion der Kohlenstoffschichten wurde unter dem Einfluß von Argonionen analysiert. Die beschriebenen Systeme weisen Carbide mit unterschiedlichen Strukturen auf, die Bildung der Carbide ist jedoch in allen Fällen exotherm und führt zu deutlich sichtbaren Carbidmengen bereits nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur. Eisen und Nickel dagegen bilden erst bei höheren Temperaturen Carbide, die Bildungsreaktionen sind endotherm. Die Carbidstrukturen von  $Ni_3C$  und  $Fe_3C$  sind vergleichbar mit den Wolfram- und Titancarbiden, die Kohlenstoffatome werden in die Lücken des Metallgitters eingelagert.

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Kohlenstoffschichten mit Fe und Ni untersucht. Die Analyse der Carbidbildung auf Eisen und Nickel erfolgt mit XPS, einer Meßmethode, die empfindlich gegenüber Veränderungen der chemischen Umgebung der oberflächennahen Atome ist. Neben der Elementanalyse ist auch eine quantitative Auswertung möglich. Die Kohlenstoffschichten zeigen auf beiden Metalloberflächen bereits nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur einen carbidischen Anteil. Dieser ist jedoch auf das unmittelbare Interface begrenzt. Dabei liegt maximal eine ML Oberflächencarbid vor. Die exothermen Systeme zeigen, verglichen damit, deutlich mehr Carbid. Bei Bedeckungen von 1 ML wird bei diesen Substraten im Unterschied zu den hier beschriebenen Untersuchungen ausschließlich Carbid nachgewiesen. Die Carbidmenge nimmt z.B. auf Be auch in den weiteren Lagen noch zu, bevor nach etwa 6 ML die Menge an elementarem Kohlenstoff zunimmt [*Goldstraf (2000)*]. Die endothermen Systeme weisen bei 1 ML bereits elementaren Kohlenstoff auf, der Carbidanteil beträgt 45%. Die geringe Reaktivität bei Raumtemperatur korreliert mit den thermodynamischen Eigenschaften.

In der Literatur wurde vielfach über eine Oberflächenrekonstruktion der Ni(100)- und Ni(111)-Oberfläche berichtet [*Klink et al. (1993)*, *Klink et al. (1995)*]. Dieser Prozeß wurde mit der Bildung einer Carbidphase erklärt. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wird in Übereinstimmung damit von einem Oberflächencarbid ausgegangen, das nach der Deponierung von Kohlenstoff bei Raumtemperatur vorliegt. Dieser Oberflächenprozeß könnte auch die beobachteten Bindungsenergieverschiebungen im C 1s-Signal verursachen. Auf der Fe(110)-Oberfläche wird ebenfalls eine Bindungsenergieverschiebung im C 1s-Signal beobachtet. Für diese Oberfläche wird daher von einem vergleichbaren Prozeß ausgegangen. Das thermische Verhalten der Kohlenstoffschichten ist abhängig von der Carbidstruktur und

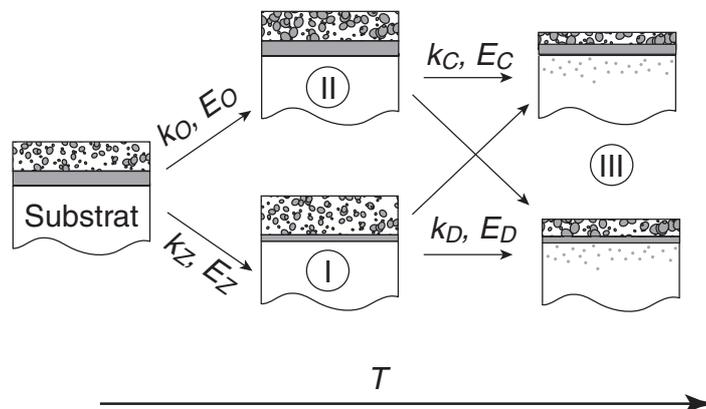
den thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Silicium und Beryllium bilden ionische Carbide. Innerhalb der mit XPS zugänglichen Tiefe wird das Carbid in der entsprechenden Stöchiometrie nachgewiesen. Weiteres Heizen führt zu keiner Veränderung, die Carbidmenge ist konstant. Titan und Wolfram dagegen bilden Einlagerungscarbide. Für die Bildung dieser ist die Diffusion von Kohlenstoffatomen in die Lücken des Metallgitters notwendig. Die Carbidbildung setzt mit beginnender Diffusion ein. Auf Titan wurde eine ausgeprägte Diffusion beobachtet, die zu einem vollständigen Verlust des Kohlenstoffs in das Volumen führte. Auf Wolfram wurde eine Plateauphase über einen Temperaturbereich von 500 K beobachtet, in dem das Subcarbid ( $W_2C$ ) stabil ist und das C 1s-Signal keine Veränderung aufweist. In *Luthin (2000)* wurden außerdem die Aktivierungsbarrieren für die Diffusion des Kohlenstoffs in polykristallines und einkristallines Wolfram ermittelt. Die entsprechenden Werte wurden zu 0,8 bzw. 1,1 eV bestimmt. Der niedrigere Wert für das polykristalline Substrat wurde mit Korngrenzen und Gitterfehlern und entsprechender Diffusion entlang dieser Korngrenzen erklärt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des thermischen Verhaltens von Kohlenstoffschichten auf Eisen und Nickel werden Einkristalle unterschiedlicher Oberflächenorientierung verwendet. Das thermische Verhalten von Kohlenstoffschichten auf Fe(110) ist unabhängig von der deponierten Schichtdicke und der gewählten Heizdauer. Eine dickere Kohlenstoffschicht (9 nm) auf Fe(110) zeigt auch bei einer Heizdauer von 10 Minuten pro Temperaturschritt ein vergleichbares thermisches Verhalten. Nickel dagegen zeigt deutlich langsamere Reaktionen. Nach der Deponierung von vergleichbaren Schichtdicken werden bei den gleichen Temperaturen, aber verschiedenen langen Heizphasen (10 bzw. 30 min), unterschiedliche Zusammensetzungen im C 1s-Signal beobachtet. Die ablaufenden Reaktionen sind nach 10 Minuten noch nicht abgeschlossen. Für die Nickeloberflächen wurden die Kohlenstoffschichten daher für 30 Minuten geheizt. Die angesprochenen Reaktionen sind als vier Phasen im C 1s-Signal zu erkennen. Die bereits für Kohlenstoffschichten auf Gold und den reaktiven Substraten beschriebene Umordnungsreaktion (Phase II, *Luthin (2000)*) setzt ab etwa 400 K ein und führt zur Zunahme des graphitischen Anteils im elementaren Kohlenstoff. Die Reaktion ist unabhängig vom Substrat. In Übereinstimmung damit wird eine einheitliche Aktivierungsbarriere von 0,9 eV für die hier untersuchten Systeme bestimmt. Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Schichten zeigen desweiteren eine Carbidzersetzung (Phase I) bis zu Temperaturen von etwa 570 K. Die Carbidzersetzung wird nur bei den endothermen Carbiden beobachtet und ist durch deren thermodynamische Eigenschaften bedingt. Während der Carbidzersetzung bleibt die Gesamtschichtdicke konstant. Der elementare Kohlenstoffanteil nimmt entsprechend zu. Ein kompletter Verlust des carbidischen Kohlenstoffs wird nicht beobachtet. Dieser Prozeß wird demnach durch eine beginnende Mobilität der Kohlenstoffatome innerhalb der Kohlenstoffschicht verursacht. Das Oberflächencarbid ist metastabil und wird entsprechend zersetzt. Diese Beobachtung stimmt mit Untersuchungen an Volumencarbiden ( $Ni_3C$ , *Hofer et al. (1950)*) und dünnen Carbidfilmen ( $Ni_3C$ , *Sinharoy et al. (1978)*), sowie Kohlenstoff-Filmen, die im Zusammenhang mit der bereits erwähnten

Oberflächenrekonstruktion untersucht wurden [*Klink et al. (1995)*], überein. Vergleichbare Messungen an Eisenoberflächen liegen bisher in der Literatur nicht vor. Auf beiden Substraten (Ni, Fe) wird die Carbidezersetzung bei den gleichen Temperaturen beobachtet, die ermittelte Aktivierungsbarriere stimmt entsprechend überein. Für die untersuchte Fe(110)-Oberfläche wird daher ebenfalls von einem metastabilen Oberflächencarbid ausgegangen. Abhängig von Substrat und Oberflächenstruktur setzt die Diffusion (Phase III) bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Die beobachteten Temperaturen entsprechen dem Trend der in der Literatur beschriebenen Aktivierungsbarrieren (Tabelle 6). Die Diffusion von Kohlenstoff in Fe(110) setzt ab 620 K ein, gefolgt von Ni(100) (670 K) und Ni(111) (770 K). Dabei läuft die Diffusion des Kohlenstoffs innerhalb eines Temperaturbereichs von 200 K ab und führt zum vollständigen Verlust des Kohlenstoffs aus den mit XPS analysierbaren Tiefen. Der an der Oberfläche nachweisbare Restkohlenstoff ( $< 1$  ML) resultiert aus der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs in beiden Metallen und der Segregation während der Abkühlphase (Phase IV). Werden die Proben bei entsprechend hohen Temperaturen ( $> 800$  bzw.  $900$  K) analysiert, ist kein Kohlenstoff in den Übersichtsspektren nachweisbar. Bereits bei den Experimenten entsprechend dem kinetischen Meßablauf führt die Segregation des Kohlenstoffs während der Abkühlphase zur Zunahme der Kohlenstoffintensität (Abb. 25). Winkelabhängige Messungen bestätigen die Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche.

Die so identifizierten Reaktionen werden durch kinetische Messungen quantifiziert. Aus der Abnahme der Schichtdicken bei verschiedenen Temperaturen gelingt die Ermittlung der Aktivierungsenergie für die Diffusion. Dabei ist zu beachten, daß bei dieser Experimentführung die Diffusion des Kohlenstoffs als Gesamtprozeß betrachtet wird. Der Prozeß setzt sich zusammen aus der Überwindung der ersten Metallage und der weiteren Bewegung im Metall über Zwischengitterplätze. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind demnach größer als die in *Landolt-Börnstein (1990)* tabellierten Werte. Die Literaturdaten für die Aktivierungsenergien wurden mit Markerexperimenten ermittelt und ergeben die Volumenwerte. Theoretische Berechnungen der Diffusionsbarrieren mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein (Tabelle 10). Die DFT-Rechnungen bestätigen außerdem die Umstrukturierung der Oberfläche. Die erste Metallage wird verdrängt, damit der Kohlenstoff die nächste Lage erreichen kann.

Unter Verwendung der  $k_D(T)$ -Werte für die Diffusion werden die C 1s-Signale quantifiziert. Aus den Schichtdicken für den elementaren Kohlenstoffanteil wird die Aktivierungsbarriere für die Carbidbildung bestimmt (Tabelle 10). Die Abnahme des elementaren Kohlenstoffs schreitet dabei schneller voran, als dies mit einer reinen Diffusion zu beschreiben wäre. Die schnellere Abnahme resultiert aus dem zusätzlichen Verlustkanal, der Carbidbildung. Für die Nickeloberflächen gelingt die Bestimmung der Aktivierungsbarriere unmittelbar aus den Experimenten. Die Messungen auf Fe(110) ergeben  $k_C(T)$ -Werte, die mit einer Arrhenius-Auftragung keine sinnvolle Auswertung ermöglichen. Bei Verwendung eines Modells zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen und C 1s-Signalanteilen, kann die Aktivierungsbarriere für die



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung der identifizierten Phasen im thermischen Verhalten von Kohlenstoffschichten und deren Abhängigkeiten. Die jeweiligen kinetischen Parameter sind direkt aus den Messungen zugänglich oder können mit einem Modell ermittelt werden.

Carbidbildung auf Fe(110) bestimmt werden. Ebenso kann die Umordnungsreaktion über diesen Weg quantifiziert werden (Tabelle 10). Diese Reaktion läuft auf allen bisher untersuchten Substraten im gleichen Maße ab. Die mit den Messungen auf Fe(110), Ni(100) und Ni(111) bestimmte Aktivierungsbarriere bestätigt diese Beobachtung. Wird anstelle der Carbidbildung die Carbidzersetzung in das Modell integriert, gelingt eine Bestimmung der kinetischen Parameter für diese Reaktion (Tabelle 10). Mit diesem Modell kann der thermische Meßablauf gut reproduziert werden. Bei diesen Auswertungen wird die Segregation vernachlässigt. Dieser Prozeß beeinflusst nicht die Ergebnisse des kinetischen Meßablaufs, führt aber zu Abweichungen zwischen Modell und Experiment im thermischen Meßablauf. Mit Hilfe der Meßmethode XPS gelingt die chemische Analyse dünner Kohlenstoffschichten und die Quantifizierung einzelner Teilreaktionen. Die ermittelten Ergebnisse werden durch theoretische Rechnungen bestätigt. Eine schematische Übersicht zu den ablaufenden Reaktionen und den entsprechenden kinetischen Parametern gibt Abb. 31. Die markierten Phasen (I bis III) beziehen sich auf die Carbidzersetzung (I), Umordnungsreaktion (II) und Diffusion bzw. Carbidbildung (III). Die beiden letztgenannten Reaktionen laufen im gleichen Temperaturbereich ab und sind nur mit dem kinetischen Meßablauf zu unterscheiden und damit zu quantifizieren.

## 7 Das System Beryllium-Wolfram

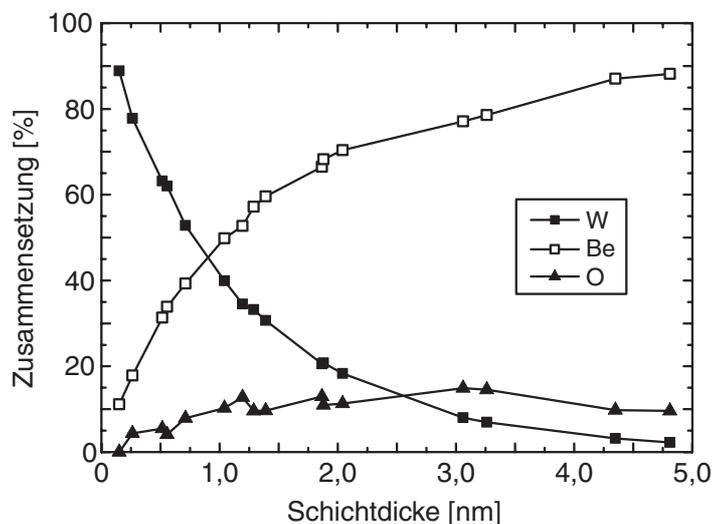
Wolfram wird oft als Substrat für Legierungen oder epitaktisches Metallwachstum verwendet. *Campbell et al. (1990)* deponierten z.B. Nickel und Palladium auf W(110) und untersuchten die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsicht mit XPS. *Bürgener et al. (2003)* untersuchten Indiumschichten auf W(110), sowie die Reaktion dieser Schichten mit Sauerstoff. In *Bürgener und Goldmann (2003)* berichteten die Autoren über die Legierungsbildung von Silber und Gold auf W(110). Dabei wurden sowohl das Substrat, als auch die deponierten Schichten mit XPS analysiert. Die Wechselwirkung von Beryllium und Wolfram ist wenig untersucht [*Zuber et al. (1979)*, *Sidorski et al. (1979)*, *Schlenk und Bauer (1980)* und *Chrzanowski und Bauer (1986)*]. Je nach verwendeter Wolfram-Oberfläche wurden mit LEED-Analysen unterschiedliche Überstrukturen für den Beryllium-Film beobachtet. Die Autoren begründeten das Ausbilden unterschiedlicher Überstrukturen mit dem geringeren Atomdurchmesser von Be verglichen mit Wolfram. W-Oberflächen, die stark korrigiert vorliegen (z.B. W(211)), wurden dabei mit Be "aufgefüllt", bevor die Be-Schichten aufgewachsen sind. Die thermische Behandlung dieser Schichten führte zur Desorption von Be zunächst aus Multilag, gefolgt von der Monolagendesorption. Detaillierte XPS-Analysen bei Raumtemperatur und nach Heizexperimenten liegen in der Literatur bisher nicht vor.

In dieser Arbeit werden die Berylliumschichten bei Raumtemperatur aufgedampft. Als Substrat wird polykristallines, poliertes Wolfram verwendet. Die Wolframproben werden durch Zerstäubungs- ( $3 \text{ kV Ar}^+$ ) und Heizzyklen (970 K) gereinigt. Nach der Reinigung werden die Wolframproben mit Übersichts- bzw. hochaufgelösten Spektren analysiert. Da die Wolframoberfläche während der Messung von hochaufgelösten Spektren mit einer Sauerstoff-Submonolagenschicht belegt wird (Basisdruck  $1 - 2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ ), erfolgt unmittelbar vor der Filmdeponierung erneut ein Reinigungsschritt durch Ionenbeschuß. Anschließend werden die Beryllium-Filme deponiert. Der Basisdruck während der Schichtdeponierung ist kleiner  $4 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ .

### 7.1 Berylliumschichten bei Raumtemperatur

Wie in Kapitel 2 erwähnt wurde, sind die Berylliumschichten durch Sauerstoff verunreinigt (10 – 15%). Beryllium und Sauerstoff bilden sehr schnell das entsprechende Oxid [*Linsmeier und Wanner (2000)*]. Die Gibbs-Enthalpie ( $\Delta G_f^0$ ) für die Bildung von Berylliumoxid (BeO) ist 6,0 eV [*Barin (1995)*]. Zusätzlich führt diese Reaktion zu einer Ansammlung von Sauerstoff während der Messungen im XPS-Analysesystem (20% O im Durchschnitt), obwohl der Restgasdruck hinreichend gut ist.

Für die Berechnung der Schichtdicken werden zunächst die mittleren freien Weglängen für die Be 1s- und W 4f-Photoelektronen benötigt (Gleichung 5). Es wird eine Dichte von  $1,85 \text{ g/cm}^3$  für Beryllium angenommen [*Holleman und Wiberg (1995)*]. Die Quantifizierung der Schichtdicke erfolgt gemäß den Gleichungen 8 bzw. 9. Es liegen keine vergleichenden Messungen mit



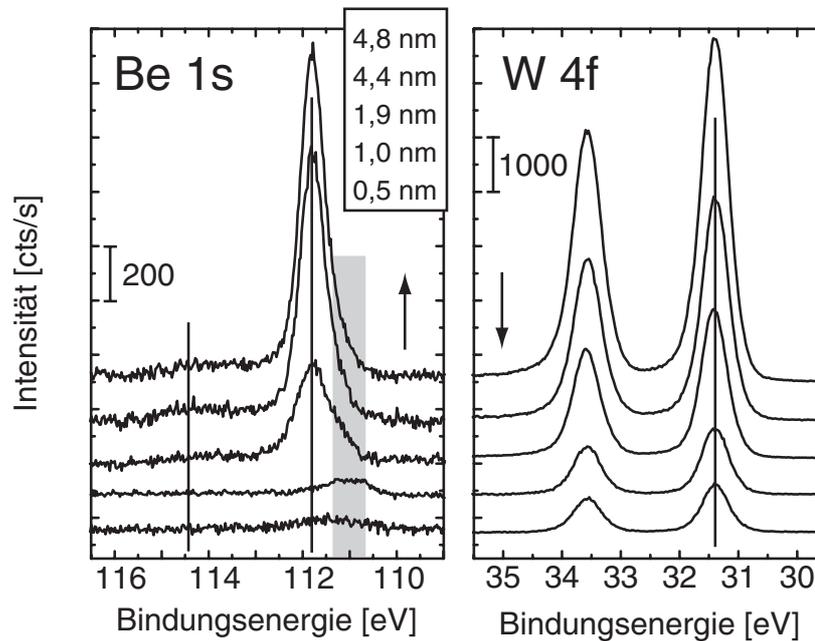
**Abbildung 32:** Zusammensetzung der Berylliumschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Filme sind stets mit Sauerstoff verunreinigt.

anderen Analysemethoden vor, die eine abweichende Dichte für die Filme nahelegen würden. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß die resultierenden Schichtdicken bestätigt werden können.

In Abb. 32 sind die deponierten Schichtdicken und die mit XPS ermittelte Zusammensetzung der Oberfläche dargestellt. Der Sauerstoffanteil ( $\sim 10\%$ ) ist bei allen Schichten zu erkennen. Eine Abschätzung des Wachstumsmodus, wie für die Kohlenstoffschichten auf Fe und Ni gezeigt (siehe Kapitel 4), ist aufgrund der geringen Zählrate für das Be 1s-Signal und die Verunreinigung mit Sauerstoff nicht möglich. In *Schlenk und Bauer (1980)* gehen die Autoren entsprechend den AES-Analysen von einem Lagenwachstum von Be-Schichten auf W bis zu einer Schichtdicke von mindestens 3 ML aus. Die Abnahme des Substratsignals deutet bei den hier untersuchten Be-Schichten ebenfalls auf ein Lagenwachstum hin. Das W 4f-Signal nimmt mit steigender Schichtdicke exponentiell ab. Diese Abnahme ist mit den Messungen an Kohlenstoffschichten vergleichbar (Kapitel 4).

### 7.1.1 Charakterisierung der Berylliumschichten

In Abb. 33 sind Be 1s- und W 4f-Signale mit zunehmender Schichtdicke zusammengestellt. Die Linien im Be 1s-Bereich markieren die Position des oxidischen bzw. metallischen Anteils. Im grau unterlegten Bereich kann bei geringen Schichtdicken ein weiterer Anteil identifiziert werden, der im folgenden einer Be-W-Legierung zugeordnet wird. Das W 4f-Signal wird hauptsächlich vom Metall bestimmt. Die Position des metallischen Anteils ist markiert. Das W 4f-Signal zeigt keinen oxidischen Anteil ( $\text{WO}_2$ : 32,8 eV und  $\text{WO}_{2+x}$ : 35,7 eV, *Luthin*

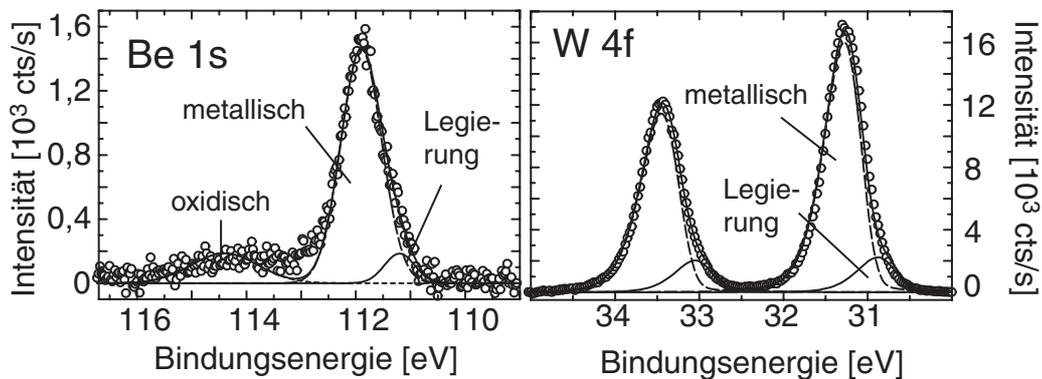


**Abbildung 33:** Be 1s- und W 4f-Signalregion mit zunehmender Schichtdicke. Die Linien markieren die metallischen (W: 31,4 eV und Be: 111,8 eV) und für Beryllium zusätzlich den oxidischen Anteil (114,8 eV).

(2000)). Nach der Deponierung des Beryllium-Films wird eine gleichmäßige Verbreiterung des Substratsignals beobachtet (0,45  $\rightarrow$  0,5 eV).

Aufgrund des Sauerstoffanteils soll zunächst das Be 1s-Signal untersucht werden. Für die Anpassung der Spektren werden die Bindungsenergien von metallischem Be (111,8 eV) und oxidischem Be (BeO: 114,8 eV) verwendet [Goldstrahl (2000), Linsmeier und Wanner (2000)] und während der Fitprozedur festgehalten. Die einzelnen Signalanteile werden mit Gauß-Lorentz-Funktionen beschrieben. Die Halbwertsbreite der Signalanteile wird variiert. Für die Anpassung der Be 1s-Signale ist ein weiterer Anteil bei niedrigeren Bindungsenergien (111,1 eV) notwendig. Dieser Anteil ist bei geringen Schichtdicken in den Spektren gut zu erkennen. Der metallische und der Legierungsanteil können während der Fitprozedur sowohl in der Halbwertsbreite, als auch im Abstand zueinander variieren. Die Position des oxidischen Signalanteils wird festgehalten und stellt damit einen Bezugspunkt dar.

Das W 4f-Signal wird mit asymmetrischen Gauß-Lorentz-Funktionen angepaßt. Den Bezugspunkt stellt zum einen das  $5 p_{3/2}$ -Signal (37,0 eV, Moulder et al. (1995)) dar. Zum anderen werden die Signalflächen und -positionen des W  $4f_{5/2}$  und  $4f_{7/2}$  entsprechend Gleichung 2 bzw. Moulder et al. (1995) festgehalten. Das Verhältnis aus beiden Anteilen ergibt sich theoretisch zu  $3/4$  ( $S = 3$ ). Für die sauberen Metallsubstrate wird ein Verhältnis von 0,77 bestimmt, das auch für die Anpassung der W 4f-Signale nach der Deponierung der Berylliumschichten

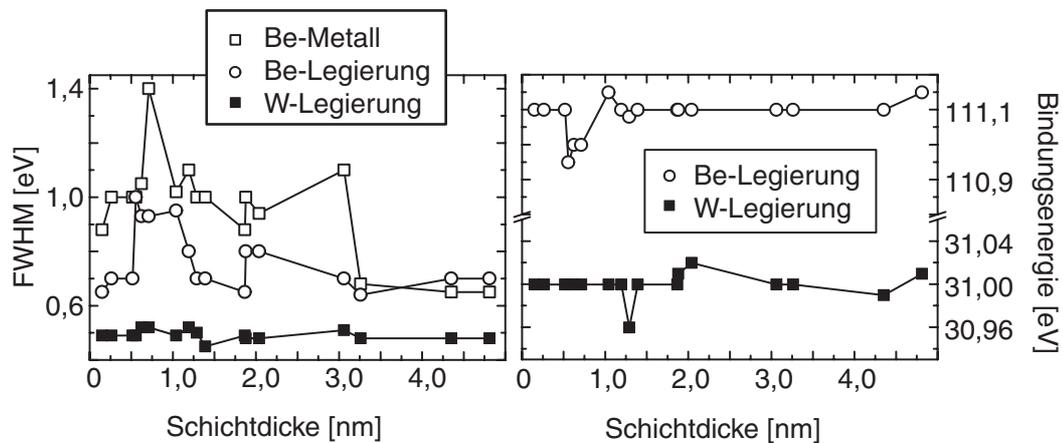


**Abbildung 34:** Anpassung des Be 1s- und W 4f-Signals für eine Berylliumschicht (1,9 nm) nach der Deponierung bei Raumtemperatur.

verwendet wird. Der Abstand zwischen den beiden Signalen des W 4f-Dubletts ist 2,17 eV, im Vergleich zu 2,18 eV entsprechend *Moulder et al. (1995)*. Mit den festgesetzten Fitparametern gelingt die Anpassung der W 4f-Spektren. Für die Anpassung wird ein zusätzlicher Signalanteil bei 31,0 eV notwendig. Dieser Legierungsanteil im W 4f-Signal ist nach der Deponierung bei Raumtemperatur sehr gering (bis zu 9%). In Abb. 34 sind die Be 1s- und W 4f-Signale für eine Schichtdicke von 1,9 nm dargestellt. Im Be 1s-Signal ist der oxidische Anteil (FWHM: 1,45 eV) deutlich zu erkennen. Desweiteren sind der metallische (FWHM: 0,88 eV) und Legierungsanteil (FWHM: 0,65 eV) eingezeichnet. Die Halbwertsbreiten sind von der deponierten Schichtdicke abhängig (Abb. 35). Für den metallischen und den Legierungsanteil ergibt sich eine maximale Halbwertsbreite bei etwa 0,8 nm ( $\sim 4$  ML). Die Halbwertsbreiten der metallischen und Legierungsanteile im W 4f-Signal ändern sich dagegen kaum.

Mit den beschriebenen Fitparametern ergeben sich für den Legierungsanteil Bindungsenergien von 111,1 eV (Be 1s) und 31,0 eV (W 4f<sub>7/2</sub>). Literaturwerte liegen für das System Be/W nicht vor. Beide Signalanteile sind zu niedrigeren Werten, verglichen mit der Position des jeweiligen Metalls, verschoben ( $\Delta E_B = -0,7$  und  $-0,4$  eV). Dies erscheint zunächst nicht plausibel, da die Bindungsenergieverschiebung näherungsweise mit der Elektronegativität bzw. Elektroendichte korreliert wird. Bei Legierungen ist ein solch einfacher Zusammenhang nicht gültig. Untersuchungen an Legierungen zeigen in der Literatur keinen allgemeingültigen Trend. In *Steiner et al. (1981)* sind einige Legierungen mit den gemessenen chemischen Verschiebungen zusammengestellt. Die Bindungsenergieverschiebungen können für beide Metalle das gleiche Vorzeichen aufweisen (z.B. PdAl: +2,15 (Pd) und +0,35 eV (Al)) oder verschieden sein (z.B. CuAu: -0,25 (Cu) und +0,30 eV (Au)).

Im Gegensatz zu den Messungen an Kohlenstoffschichten auf Ni und Fe, wird für das W 4f-Signal keine Verschiebung mit zunehmender Schichtdicke beobachtet. Die Variation der Bindungsenergie ist kleiner als 0,1 eV. Das Be 1s-Signal zeigt eine geringe Verschiebung, bis

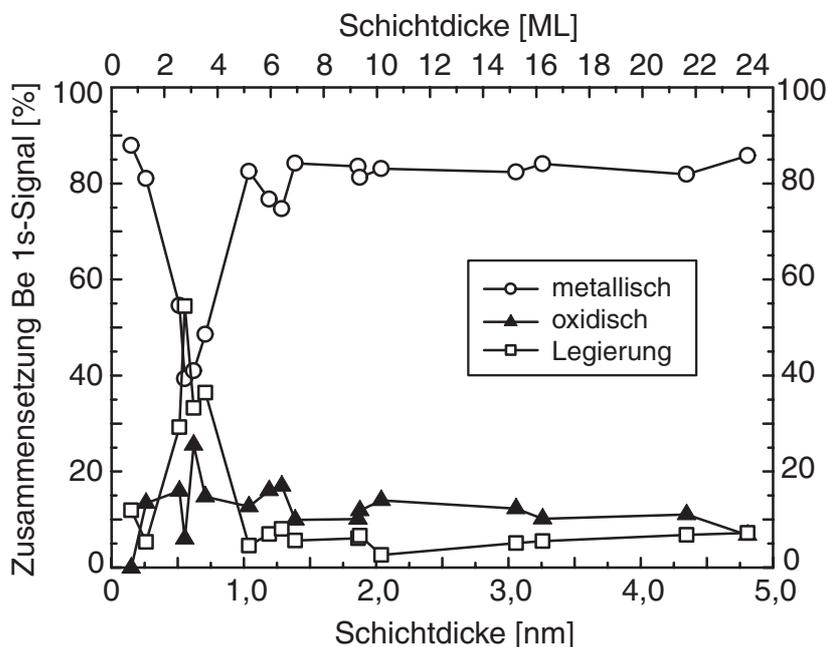


**Abbildung 35:** Verlauf der Halbwertsbreiten für die Anteile im Be 1s-Signal sowie den Legierungsanteil im W 4f-Signal. Für den jeweiligen Metallpeak (nicht dargestellt) wird der gleiche Verlauf beobachtet. Die Bindungsenergien für die Legierungsanteile sind auf die Position des Metallanteils bezogen und zeigen keine Schichtdickenabhängigkeit.

bei etwa 4 ML ein konstanter Wert beobachtet wird. Aufgrund der niedrigen Zählrate für das Be 1s-Signal sind die Bindungsenergien für Messungen an Be-Schichten von weniger als 2 ML mit einer großen Meßunsicherheit behaftet. Die zusätzlich beobachtete Verschiebung des Legierungsanteils zwischen 2 und 4 ML ( $\Delta E_B = -0,15$  eV) korreliert mit dem Verlauf der Halbwertsbreite.

Die Quantifizierung des Be 1s-Signals ist aufgrund des niedrigen Empfindlichkeitsfaktors (Anregungsquerschnitts) und damit verbundener geringer Zählrate insbesondere bei geringen Schichtdicken schwierig. Bei Schichtdicken bis etwa 2 ML ist, wie bereits erwähnt, die Be 1s-Signalintensität sehr gering und die Quantifizierung entsprechend mit einer Unsicherheit behaftet. In Abb. 36 ist die Zusammensetzung des Be 1s-Signals mit zunehmender Be-Schichtdicke gezeigt. Das W 4f-Signal besteht hauptsächlich aus dem Metallanteil (> 90%) und liefert somit keine Information über die Zusammensetzung für die Be-Schichtdicken bis zu 2 ML.

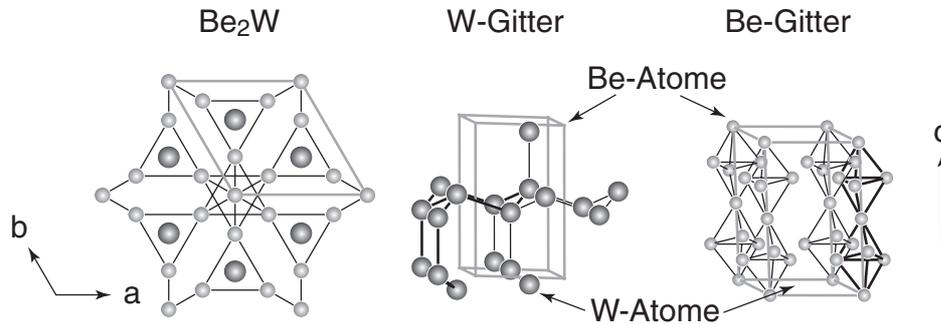
Der Verlauf des Be 1s-Signals deutet auf einen zunehmenden Legierungsanteil bis etwa 4 ML hin. Die Zunahme ist, bedingt durch die Meßunsicherheit bis zu Be-Schichten von 2 ML, nicht eindeutig zu quantifizieren. Diese Zunahme des Legierungsanteils korreliert mit den Halbwertsbreiten der Signalanteile, die bei 4 ML ein Maximum aufweisen. Der Anteil der Legierung am Gesamtsignal beträgt bei 3 – 4 ML 55%. Der Sauerstoffanteil an der Oberfläche beträgt, wie zuvor beschrieben, 10 – 15%. Im Be 1s-Signal sind bis zu 15% der Berylliumschicht oxidiert. Aufgrund der bereits bei einem Austrittswinkel von  $22^\circ$  niedrigen Zählrate für das Be-Signal wird auf eine winkelabhängige Analyse der Berylliumschichten verzichtet.



**Abbildung 36:** Quantitative Zusammensetzung des Be 1s-Signals nach der Deponierung der Berylliumschichten bei Raumtemperatur. Die Signale bestehen aus dem metallischen (○), oxidischen (▲) und Legierungsanteil (□).

## 7.2 Legierungen und das Be-W-System

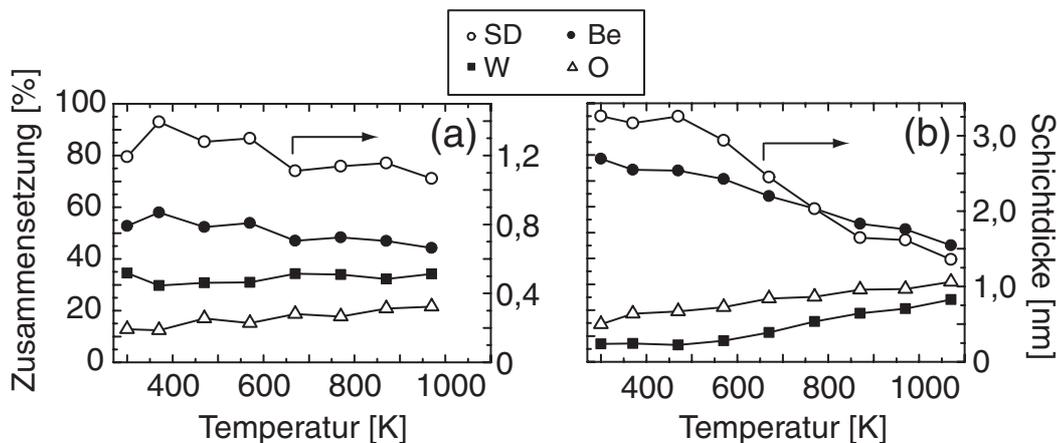
Bei Mischungen zweier Metalle ist die Bildung geordneter oder ungeordneter Legierungen vom Atomradius der Elemente, der Kristallstruktur und chemischen Natur der Metalle abhängig. Dies soll an einigen Beispielen erläutert werden. Sind die Atomradien vergleichbar und die chemischen Eigenschaften ähnlich, können die Metalle beliebig gemischt werden. Ein Beispiel dafür ist das System Au-Ag. Beide Metalle haben vergleichbare Atomradien (Ag: 0,1445 nm und Au: 0,1442 nm), sind chemisch ähnlich (Edelmetalle) und weisen identische Kristallstrukturen auf (f.c.c.) [Holleman und Wiberg (1995), Müller (1996)]. Die Metalle bilden Mischkristalle, bei denen die Atompositionen in einer f.c.c.-Anordnung statistisch von Ag und Au besetzt sind. Sind die Atomradien dagegen unterschiedlich, die Kristallstruktur und chemischen Eigenschaften hingegen vergleichbar, werden bevorzugt geordnete Legierungen bei entsprechender Zusammensetzung der Mischphase gebildet. Ein Beispiel für geordnete Legierungen bei vollständiger Mischbarkeit stellt das Cu-Au-System dar. Die Atomradien der Metalle unterscheiden sich deutlich (Cu: 0,1278 nm). Es werden drei geordnete Legierungen beobachtet: AuCu, Au<sub>3</sub>Cu und AuCu<sub>3</sub>. Desweiteren gibt es für dieses System und die jeweiligen Mischphasen eine spezifische Temperatur, bei der die geordnete in eine ungeordnete Legierung übergeht. Dieser Phasenübergang wird auch als Ordnungs-Umordnungs-Umwandlung



**Abbildung 37:** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Be}_2\text{W}$  (Lavesphase, Prototyp  $\text{Mg}_2\text{Zn}$ ), bei dem das W-Untergitter dem hexagonalen Diamanten entspricht. Das Be-Untergitter besteht aus flächenn- und eckenverknüpften Tetraedern vergleichbar mit der Anordnung im Be-Metall (h.c.p.).

bezeichnet. Unterscheiden sich die chemischen Eigenschaften, werden ebenfalls bevorzugt geordnete Legierungen gebildet. Ein klassisches Beispiel dafür ist das Zn-Cu-System (“Messing”). Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der beiden Metalle tritt in diesem System eine begrenzte Mischbarkeit auf.

Übertragen auf das Be-W-System sind die folgenden Elementeigenschaften zu beachten. Die Atomradien der Metalle unterscheiden sich deutlich, Be: 0,1113 nm und W: 0,141 nm [Holleman und Wiberg (1995)]. Auch die chemischen Eigenschaften sind entsprechend der Anordnung im Periodensystem verschieden. Beryllium ist ein Erdalkalimetall, während Wolfram zu den Übergangsmetallen gehört. Die Kristallstrukturen der Metalle stimmen ebenfalls nicht überein. Beryllium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Anordnung (h.c.p.), Wolfram weist eine kubisch innenzentrierte (b.c.c.) Packung auf. Dementsprechend werden bei möglicher Mischbarkeit geordnete Legierungen erwartet. Das Be-W-Phasendiagramm weist drei Bereiche mit Mischungen bekannter Zusammensetzung auf,  $\text{Be}_{22}\text{W}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{W}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$  [Masalski et al. (1996)]. Die letztgenannte Verbindung ist zwischen  $> 500^\circ\text{C}$  und  $2250^\circ\text{C}$  stabil. Die Schmelzpunkte von Beryllium und Wolfram liegen bei  $1278^\circ\text{C}$  bzw.  $3410^\circ\text{C}$  [Holleman und Wiberg (1995)]. Die Struktur von  $\text{Be}_2\text{W}$  entspricht dem Prototyp  $\text{Mg}_2\text{Zn}$ , einer Lavesphase [Müller (1996), *Inorganic Crystal Structure Database* (2004)]. In dieser Gruppe werden Legierungen der Stöchiometrie  $\text{MM}'_2$  zusammengefasst, bei denen  $a_M > a_{M'}$  ist. Die Wolframatomatome sind im  $\text{Be}_2\text{W}$  entsprechend einem hexagonalen Diamanten angeordnet. Die in Abb. 37 dargestellte Struktur des  $\text{Be}_2\text{W}$  entsteht durch stapelweises Anordnen von W- und  $\text{Be}_4$ -Lagen. Die W- und Be-Untergitter sind zur besseren Veranschaulichung separat dargestellt. Die W-Atome bilden sesselartige Sechsecke in der  $a$ - $b$ -Ebene und senkrecht dazu bootartige Sechsecke, was der Anordnung im hexagonalen Diamant entspricht. Das Be-Untergitter besteht aus abwechselnd flächenn- und eckenverknüpften Tetraedern entlang der  $c$ -Achse. Diese Anordnung ist vergleichbar mit der hexagonal dichtesten Packung im Be-Metall. Neben den erwähnten Verbindungen existieren im Phasendiagramm Bereiche begrenzter Mischbarkeit



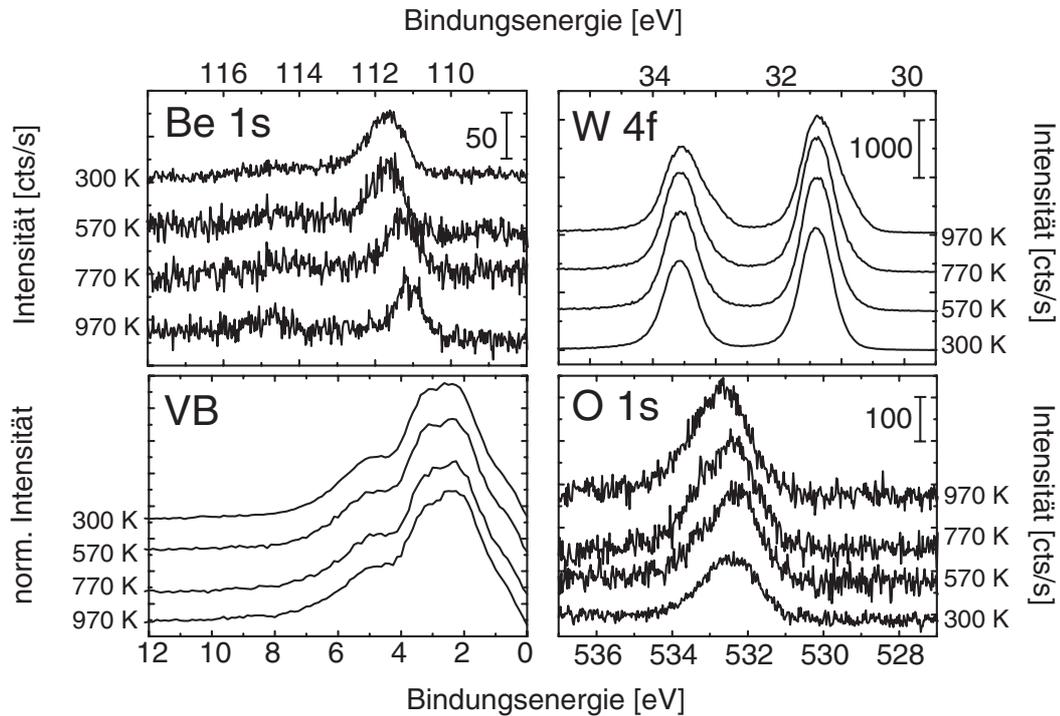
**Abbildung 38:** Thermisches Verhalten von Berylliumschichten auf Wolfram. Abgebildet sind die Zusammensetzung der Schichten und die resultierende Schichtdicke (SD).

von Be in W (bis etwa 4% Be in W) sowie eine Mischungslücke.

### 7.3 Thermisches Verhalten von Berylliumschichten

Für die Untersuchung des thermischen Verhaltens werden die Berylliumschichten in 100 K-Schritten für jeweils 30 min geheizt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur analysiert. In Abb. 38 sind zwei Meßserien dargestellt, bei denen die deponierte Schichtdicke 1,2 nm (a) bzw. 3,3 nm (b) beträgt. Die in (a) abgebildete Zusammensetzung der Schicht ändert sich im untersuchten Temperaturbereich bis 970 K kaum. Einzig der Sauerstoffgehalt steigt von 13% auf 22%. Die Zunahme des Sauerstoffanteils ist bedingt durch die Dauer der Meßserien. Für eine gesamte Meßserie, wie sie in Abb. 38 dargestellt ist, werden bis zu 3 Meßtage benötigt. Die Berylliumschicht sammelt in dieser Zeit Sauerstoff aus dem Restgas auf. Die Gesamtschichtdicke wird, wie zuvor beschrieben, ohne Berücksichtigung des Sauerstoffanteils aus den Substrat- (W 4f) und Be 1s-Signalintensitäten berechnet. Dabei wird für die Berechnung der mittleren freien Weglänge der entsprechenden Photoelektronen (Gleichung 5) von einer einheitlichen Dichte der Schicht auch während der Heizexperimente ausgegangen. Die berechneten Werte sind Gesamtschichtdicken und beinhalten eine gleichmäßige Verteilung des Legierungsanteils.

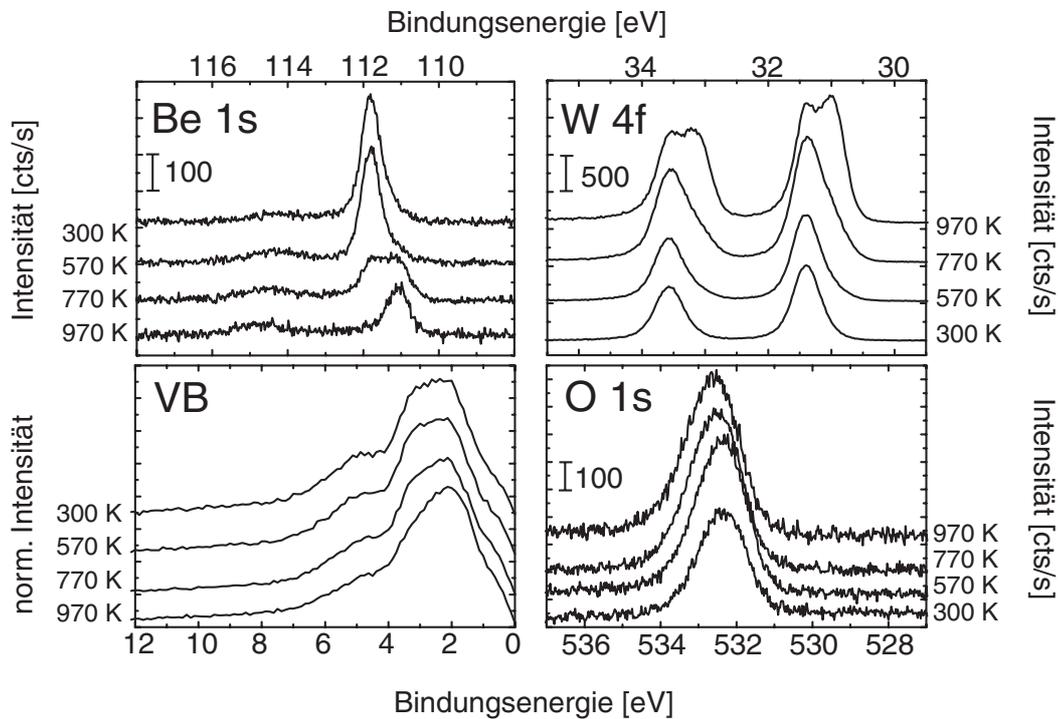
Die in (b) dargestellte Zusammensetzung ändert sich ab 670 K stetig. Damit verbunden nimmt die Be-Schichtdicke langsam ab. Die nach dem Heizschritt bei 970 K resultierende Schichtdicke beträgt 1,6 nm. Der weitere Heizschritt (1070 K) führt zu einer geringfügigen Abnahme auf 1,4 nm. Die verbliebene Schicht ist damit vergleichbar mit der in (a) dargestellten Schichtdicke (1,2 → 1,1 nm). Der Sauerstoffanteil steigt für die in Abb. 38b gezeigte Be-Schicht von 15% auf 31% an. Bei der Analyse einer 3,1 nm dicken Schicht wird das Er-



**Abbildung 39:** Analyse der Bindungsenergieregionen von Be, W, O und Valenzband für den in Abb. 38a dargestellten Film.

gebnis von Abb. 38b bestätigt. Die dabei resultierende Schichtdicke nach dem Heizschritt bei 970 K beträgt 1,7 nm. Ein kompletter Verlust des Berylliums bis 1070 K wird in allen untersuchten Fällen nicht beobachtet.

Für die Analyse der Schichtzusammensetzung werden die Be 1s-, O 1s-, W 4f- und Valenzbandregionen untersucht. In Abb. 39 sind diese Regionen für die in Abb. 38a dargestellte Schicht zusammengefasst. Eine detaillierte Analyse des Be 1s-Signals wird durch die niedrige Zählrate erschwert. Eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Werten ( $\Delta E_B = -0,7$  eV) und eine Zunahme des oxidischen Anteils (114,8 eV) sind jedoch zu erkennen. Die Gesamtintensität ändert sich kaum (vgl. Abb. 38a). Im W 4f-Signal ist eine Verbreiterung zu niedrigeren Werten zu erkennen. Ein oxidischer Anteil wird im Substratsignal nicht beobachtet. Das Valenzband weist eine Verschmälerung mit zunehmender Proben temperatur auf. In diesem Signal sind mindestens zwei Anteile zu erkennen. Die XPS-Messungen an Be-Schichten nach Deponierung bei Raumtemperatur sind mit denen an sauberen W-Substraten vergleichbar, die Schulter bei etwa 5 eV tritt bei sauberen Substraten ebenfalls auf. Diese Schulter nimmt bei den Heizexperimenten in ihrer Intensität ab. Beide Signalanteile, die erwähnte Schulter ( $\sim 5$  eV) und der Hauptpeak ( $\sim 2,3$  eV), verschieben zu niedrigeren Werten ( $\Delta E_B$ : 0,2-0,3 eV). Das O 2p-Signal bei 6-8 eV wird nicht beobachtet [Goldstrak (2000)]. Im O 1s-Signal ist die In-

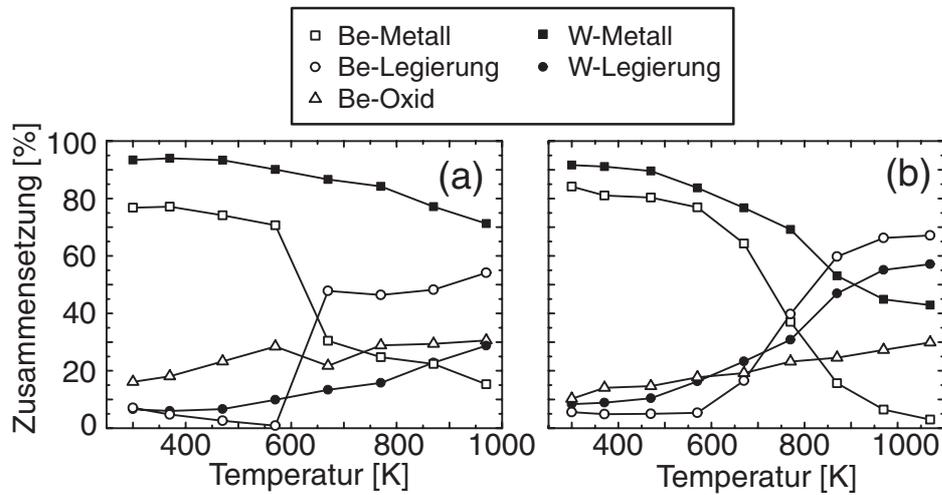


**Abbildung 40:** Thermisches Verhalten der XPS-Signale von Be, W, O und Valenzband mit steigender Proben­temperatur für den in Abb. 38b dargestellten Be-Film.

tensitätszunahme mit steigender Proben­temperatur zu erkennen. Der Gesamtpeak verschiebt zu höheren Werten, wobei auch die Peakbreite zunimmt.

Vergleicht man den zuvor vorgestellten Film (1,2 nm) mit einem dickeren (3,3 nm), werden die Veränderungen in den einzelnen Signalen verdeutlicht. Abb. 40 gibt einen Überblick über die XPS-Analysen für den Beryllium-Film mit einer anfänglichen Schichtdicke von 3,3 nm. Das Be 1s-Signal zeigt wiederum eine Verschiebung zu niedrigeren Werten. Der oxidische Anteil im Be 1s-Signal nimmt ebenso zu. Im W 4f-Signal tritt der Signalanteil bei niedrigeren Werten als getrennt aufgelöster Peak hervor. Das Substratsignal zeigt keinen oxidischen Anteil und keine Verbreiterung zu höheren Bindungsenergien. Der Verlauf des O 1s-Signals ist dem zuvor betrachteten ähnlich. Die Gesamtintensität verschiebt zu höheren Werten und der Peak wird breiter. Im Valenzband wird die Verschmälerung deutlich sichtbar, verbunden mit einer Verschiebung zu niedrigeren Werten.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der einzelnen XPS-Signale resultiert aus der Informationstiefe für diese Analysemethode. Die Berylliumschicht mit einer anfänglichen Schichtdicke von 1,2 nm beinhaltet einen wesentlich höheren Metallanteil im W 4f-Signal. Bei der Analyse einer dickeren Schicht (3,3 nm) wird weniger Substrat erfaßt, diese Messung ist empfindlicher für Veränderungen am Interface und in der Be-Schicht. Die vergleichbare Gesamtschichtdicke,



**Abbildung 41:** Quantitative Auswertung der Be 1s- und W 4f-Signale für die in Abb. 38 dargestellten Berylliumschichten. Das W 4f-Signal wird mit einem metallischen (■) und einem Legierungsanteil (●) angepaßt. Das Be 1s-Signal beinhaltet einen oxidischen (△), metallischen (□) und Legierungsanteil (○). Die in (a) bzw. (b) dargestellten Schichtzusammensetzungen entsprechen den Schichten in Abb. 38a bzw. b.

die nach den Heizexperimenten bei 970 K an der Oberfläche verbleibt, deutet auf die Bildung einer stabilen Legierungsphase hin. Für die dünnere Schicht folgt daraus, daß kein Berylliumverlust beobachtet wird. Substrat und Schicht vermischen sich jedoch. Die dickere Schicht zeigt ebenfalls diese Vermischung in der verbleibenden Be-Schicht.

Im folgenden werden die vorgestellten XPS-Signale quantifiziert. Mit Hilfe der vorgestellten Fitparameter (Kapitel 7.1, Abb. 34) werden die Be 1s- und W 4f-Regionen angepaßt. Die quantitative Auswertung ist in Abb. 41 dargestellt. In (a) ist die Berylliumschicht mit einer anfänglichen Schichtdicke von 1,2 nm abgebildet. Die Verläufe des Be 1s- und W 4f-Signals unterscheiden sich erheblich. Im Be 1s-Signal nimmt bei 670 K der Legierungsanteil von anfänglich 7% auf 54% zu. Nachfolgendes Heizen ändert die Zusammensetzung kaum. Der oxidische Anteil nimmt stetig zu. Die deponierte Schicht beinhaltet 16% BeO. Nach dem Heizschritt bei 970 K sind 31% des Berylliums oxidiert. Das W 4f-Signal zeigt einen allmählichen Anstieg des Legierungsanteils von 7% auf 29%. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, daß die Zählrate für das Be 1s-Signal sehr gering ist. Die Quantifizierung ist demnach mit einer Meßunsicherheit (etwa 5%) für das Be 1s-Signal behaftet. Die Legierungsbildung ist jedoch anhand der Bindungsenergieverschiebung von -0,7 eV gut zu erkennen. Da der oxidische Anteil nicht verschiebt, kann diese Intensität als zusätzlicher Bezugspunkt für die Bindungsenergieskala verwendet werden.

Die dickere Schicht (3,3 nm, Abb. 41b) zeigt für Substrat- und Schichtsignale einen vergleichbaren Verlauf. Im Be 1s-Signal nimmt der Legierungsanteil zunächst ab 570 K (5%),

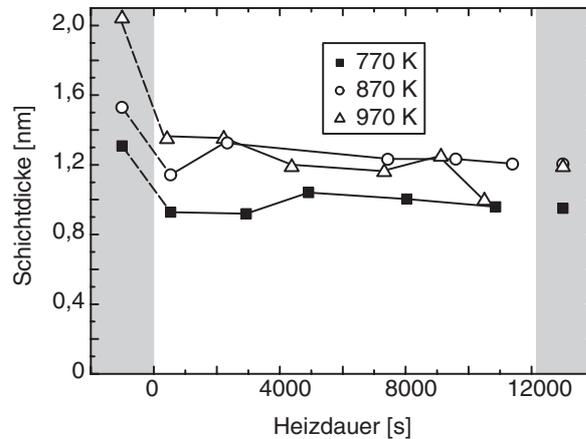
deutlicher jedoch ab 870 K zu. Der Anteil am Gesamtsignal beträgt nach dem Heizen bei 1070 K 67%. Der BeO-Anteil steigt stetig von 10% auf etwa 30% an. Der zusätzliche Heizschritt bei 1070 K führt im Be 1s-Signal zu einer weiteren Veränderung der Zusammensetzung. Der Legierungsanteil nimmt weiter zu, während der Anteil des im Oxid gebundenen Berylliums konstant bleibt. Analog zum Be 1s-Signal wird im W 4f-Signal eine erste Zunahme des Legierungsanteils (15%) ab 570 K beobachtet. Nach dem Heizschritt bei 1070 K sind 57% des Wolframs in der mit XPS zugänglichen Tiefe in der Legierung gebunden. Es ist wiederum zu beachten, daß das Be 1s-Signal eine geringe Zählrate aufweist und die Analyse des Signals damit erschwert wird. Daraus resultieren Abweichungen zwischen Substrat- und Schichtzusammensetzung. Der in Abb. 41b ermittelte höhere Legierungsanteil im Substratsignal wird auch im Valenzband deutlich. Die Verschmälerung ist bei dieser dickeren Schicht ausgeprägter. Das breite d-Band des Wolframs wird durch das hinzulegierte s-Metall (Be) verändert. Für eine detaillierte Auswertung ist die Auflösung der Valenzbandfeinstruktur nicht geeignet. Vergleichbare Messungen in der Literatur an anderen Legierungen bestätigen jedoch diese Analyse. Wird beispielsweise zu Au (schmales d-Band) Zn hinzulegiert, erscheint das Valenzband verschoben, auch wenn sich die einzelnen d-Bänder nicht überlagern. Die Verschiebung resultiert in diesem Fall aus der veränderten Gitterkonstante des Au-Substrats während der Legierungsbildung [Hüfner (1995)].

Um die Stöchiometrie der gebildeten Legierung zu bestimmen, werden die entsprechenden Anteile in den W 4f- und Be 1s-Signalen für die dickere Schicht zueinander ins Verhältnis gesetzt. Bei 970 K ergibt sich eine Zusammensetzung von  $\text{Be}_{2,2}\text{W}$ , nach dem Heizschritt bei 1070 K ist die stöchiometrische Zusammensetzung des  $\text{Be}_2\text{W}$  erreicht. Für die dünnere Schicht wird das Verhältnis von Be/W, jeweils gebunden in der Legierung, zu 2,4 bestimmt. Für die letztere Analyse gilt wiederum die Einschränkung, daß die Substratintensität aufgrund der mit XPS zugänglichen Informationstiefe überbewertet wird. Bei der dickeren Schicht ist, verglichen dazu, ein geringerer Anteil des Substrats mit XPS zugänglich.

Nachdem das prinzipielle thermische Verhalten vorgestellt wurde, erfolgt eine Analyse an Be-Schichten bei konstanten Temperaturen. Mit diesen Messungen soll die Reaktivität zwischen Substrat und Schicht untersucht werden.

### 7.3.1 Messungen bei konstanter Temperatur

Der Meßablauf ist wie in Kapitel 5 im Zusammenhang mit der Bestimmung von kinetischen Parametern für die an Kohlenstoffschichten beobachteten Teilreaktionen beschrieben. Nach der Deponierung und Analyse bei Raumtemperatur werden die Be-Schichten über mehrere Stunden bei ausgewählten Temperaturen geheizt. Während dieser Heizphase werden Übersichtsspektren für die Schichtdickenbestimmung und hochaufgelöste Spektren für die Analyse der Legierungsbildung aufgenommen. Für die Auswertungen zur Legierungsbildung wird nur das W 4f-Signal verwendet, da die Zählrate für das Be 1s-Signal entsprechend dieser Experimentführung nicht sinnvoll ausgewertet werden kann. Zunächst wird die Schichtdickenände-

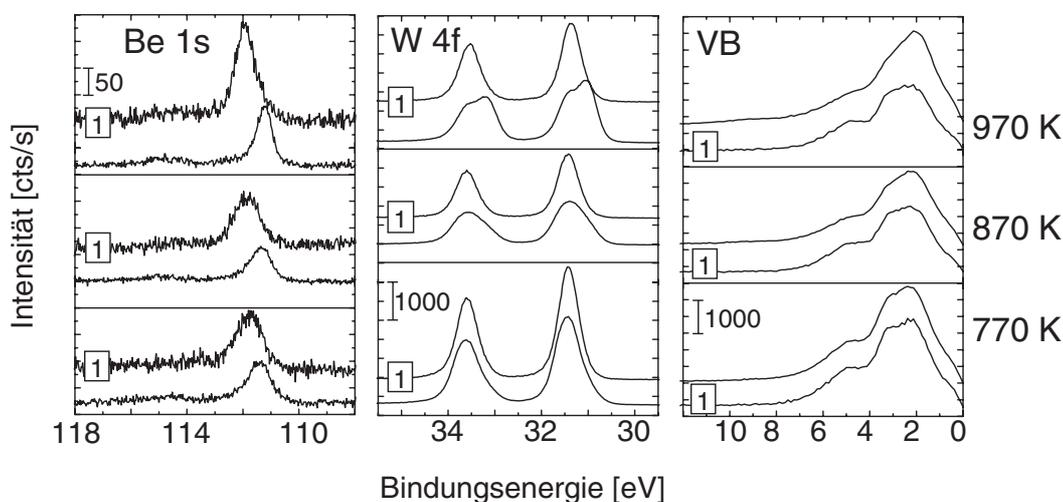


**Abbildung 42:** Be-Schichtdicken auf polykristallinem W vor, während und nach den Heizexperimenten bei 770, 870 und 970 K. Der Be-Verlust setzt bereits während der Aufheizphase ein.

rung betrachtet. In Abb. 42 sind die Ergebnisse für 770, 870 und 970 K zusammengestellt. Nach der vergleichsweise kurzen Aufwärmphase wird unabhängig von der anfänglich deponierten Be-Menge eine vergleichbare Dicke beobachtet, die sich im weiteren Meßverlauf kaum verändert. Der Verlust des Berylliums findet demzufolge sehr rasch, während der Aufheizphase statt. Nach Abschluß der Heizexperimente wird eine Schichtdicke von 1,0 bis 1,2 nm ermittelt. Während der Abkühlungsphase ändert sich die Schichtdicke nicht weiter. Unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts (10% zu Beginn, 14-20% nach den Heizexperimenten) sind die resultierenden Zusammensetzungen und Schichtdicken nach den Heizexperimenten vergleichbar. Damit wird das zuvor beschriebene Verhalten bestätigt.

Bei den zuvor vorgestellten Experimenten wurde eine anfängliche Reaktion ab 570 K, eine wesentlich stärker ausgeprägte ab 870 K beobachtet (Abb. 38). Dies wird in diesen durchgeführten Experimenten ebenfalls bestätigt. Die entsprechenden XPS-Signale sind in Abb. 43 zusammengefaßt. Dabei stellen die mit (1) markierten Spektren den Zustand nach der Präparierung bei Raumtemperatur dar. Die Vergleichsspektren entsprechen dem Zustand nach Abschluß der Heizexperimente und der Abkühlung auf Raumtemperatur. Bereits bei 770 K ist in allen Spektren die einsetzende Reaktion zu erkennen. Sowohl das Substrat- als auch das Schichtsignal verschieben zu niedrigeren Werten. Das Valenzband zeigt eine Verschmälerung, ebenfalls verbunden mit einer Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Werten. Die Reaktivität ist umso deutlicher ausgeprägt, je höher die Proben temperatur gewählt wird. Die O 1s-Signale (nicht abgebildet) zeigen die bereits beschriebene Verbreiterung und Verschiebung zu höheren Werten, die bei allen Temperaturen gleichermaßen abläuft.

Die W 4f-Signale werden mit einer Durchtrittsenergie von 2,95 eV analysiert. Die quantitative Auswertung ist in Abb. 44 dargestellt. Die grau unterlegten Bereiche stellen den Zustand vor bzw. nach den Heizexperimenten dar. Übereinstimmend mit den Beobachtungen in Abb. 42



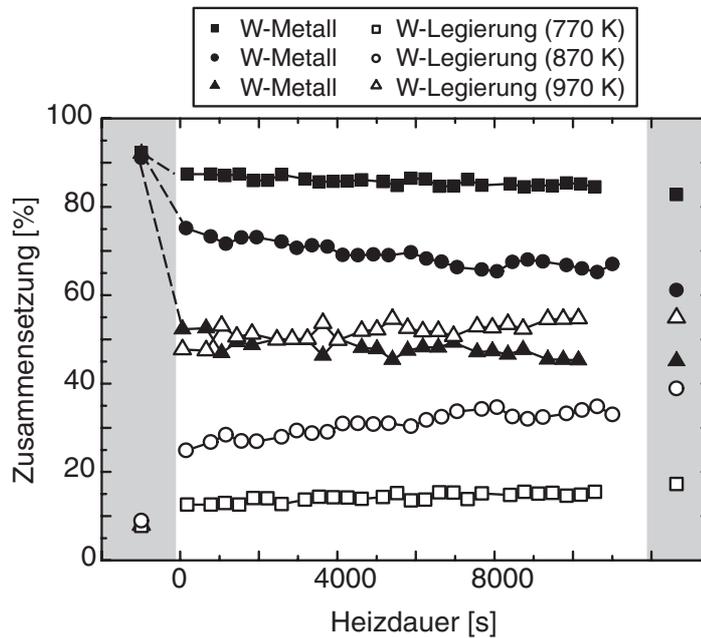
**Abbildung 43:** Veränderungen in den Be 1s, W 4f- und Valenzbandregionen vor (1) und nach Abschluß der Heizexperimente bei 770, 870 und 970 K.

beginnt bereits während der Aufwärmphase die Reaktion. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Änderung der Zusammensetzung im W 4f-Signal. Bei 770 K wird mit fortschreitender Heizdauer keine weitere Veränderung beobachtet. Die Messungen bei 870 K zeigen eine erhöhte Reaktivität und der Anteil der Legierungsphase nimmt auch während der Heizphase weiter zu. Bei 970 K ist die Reaktivität während der Aufwärmphase nochmals größer, nachfolgendes Heizen führt jedoch zu keiner erhöhten Legierungsbildung. An dieser Stelle sei an Abb. 42 erinnert. Die nach der Aufwärmphase verbliebenen Schichtdicken sind im Rahmen der Auswertegenauigkeit vergleichbar. Es bestätigen sich die im vorigen Kapitel getroffenen Aussagen. Es bildet sich in allen Fällen eine etwa 1-1,2 nm dicke Mischschicht.

Je nach untersuchter Heiztemperatur bildet sich eine unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung der Legierungsphase aus. Nach Abschluß der Experimente ist das Verhältnis (Be/W) der Legierungsanteile bei 5/1 (770 K), 3/1 (870 K) und 2/1 (970 K). Dies stimmt ebenfalls mit den Beobachtungen im vorigen Kapitel überein. Die Zusammensetzung der aus dem Phasendiagramm bekannten Legierung  $\text{Be}_2\text{W}$  wird erst bei hohen Temperaturen (970 K) erreicht.

### 7.3.2 Tiefenprofile

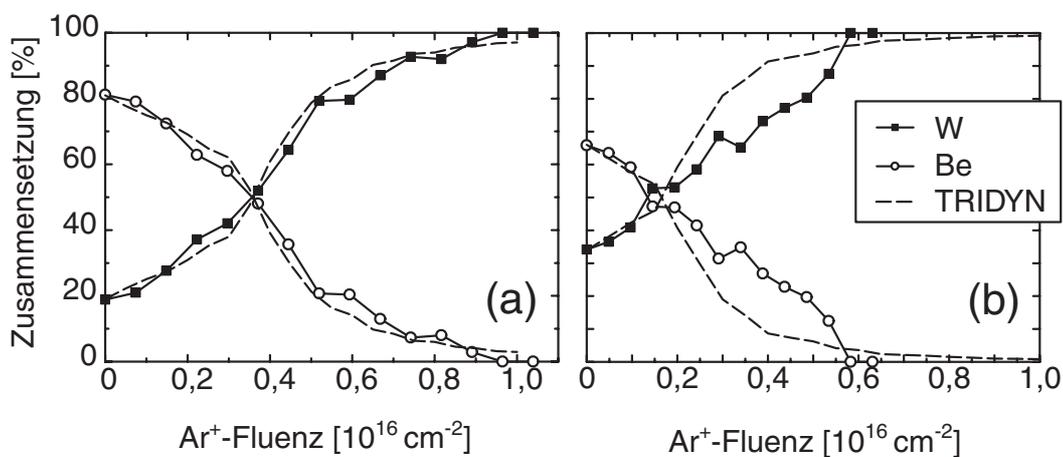
Nachfolgend soll untersucht werden, ob der Berylliumverlust während der Heizexperimente aus der Desorption oder Diffusion resultiert. Der Be-Verlust wurde sowohl bei der Analyse des thermischen Verhaltens, als auch bei den Messungen bei konstanten Temperaturen (670–970 K) beobachtet. Mit dem derzeitigen Aufbau der Präparationskammer ist es nicht möglich, die Be-Desorption mit massenspektrometrischen Messungen zu bestätigen. Für die



**Abbildung 44:** Quantitative Zusammensetzung der W 4f-Signale während der Heizexperimente. Die grau unterlegten Bereiche entsprechen der Zusammensetzung vor respektive nach den Experimenten. Das W 4f-Signal enthält einen Metall- (geschlossene Symbole) und Legierungsanteil (offene Symbole).

Analyse des Be-Verlustes werden daher nach Abschluß der Heizexperimente, die bei konstanten Temperaturen durchgeführt wurden, die verbleibenden Be-Schichten mit einem Ionenstrahl ( $\text{Ar}^+$ , 3 kV) abgetragen. Die Zusammensetzung der Schicht wird in situ mit XPS analysiert. Der Ionenstrahl trägt die Oberfläche in einer Fläche von 0,9 (Abb. 45a) bzw. 1,26 cm<sup>2</sup> (Abb. 45b) ab. Die Probe wird unter einem Winkel von 45° beschossen und analysiert. Die resultierenden Tiefenprofile werden mit TRIDYN-Rechnungen verglichen. TRIDYN ist ein Monte-Carlo-Programm basierend auf TRIM.SP [Möller und Eckstein (1984)]. Das Programm modelliert die kinematische Wechselwirkung zwischen Projektil und Substrat in einer Zweierstoß-Näherung. Dabei wird die Zusammensetzung der Probe bzw. die Ionenstrahl-induzierte Veränderung dieser in die Rechnungen integriert. Die Zusammensetzung des Substrats wird dynamisch angepaßt. Für eine Einführung in die physikalischen Grundlagen sei auf Eckstein (1991) verwiesen.

In Abb. 45a ist das Tiefenprofil für eine bei Raumtemperatur deponierte Schicht (1,9 nm) dargestellt. Induziert durch den Ionenstrahl wird eine Verbreiterung des Interfaces beobachtet. Dieser Mischeffekt wird durch die TRIDYN-Rechnung sehr gut beschrieben. Die modellierete TRIDYN-Kurve gibt den Verlauf des Tiefenprofils ausgezeichnet wieder. Die bei 970 K geheizte Be-Schicht (1,2 nm) (Abb. 45b) zeigt einen flacheren Verlauf der Konzentrationen im Tiefenprofil. Dieser Verlauf kann mit den TRIDYN-Rechnungen nicht modelliert werden



**Abbildung 45:** Tiefenprofile einer bei Raumtemperatur deponierten Be-Schicht (1,9 nm, a) sowie einer bei 970 K geheizten Schicht (1,2 nm, b). Zum Vergleich sind die TRIDYN-Rechnungen für die entsprechenden Zusammensetzungen und Schichtdicken angegeben (- -).

und deutet auf eine Vermischung von Be und W hin. Die gebildete Be-W-Mischphase ist jedoch auf einen geringen Tiefenbereich beschränkt. Mit dieser begrenzten Diffusion kann der Verlust an Be aus dem Oberflächenbereich innerhalb der Aufwärmphase (siehe Abb. 42) nicht erklärt werden. Ein Vergleich der Tiefenprofile für die verbliebenen Schichtdicken nach den Heizexperimenten bei konstanten Temperaturen verdeutlicht dies ebenso. Zum einen sind die Be-Schichtdicken unabhängig von der aufgetragenen Menge und Heiztemperatur nahezu gleich (1,0-1,2 nm, Abb. 42). Zum anderen bestätigt eine Analyse der Tiefenprofile die Annahme einer begrenzten Vermischung. Die Abnahme der Be-Mengen in der analysierten Tiefe ist für die untersuchten Temperaturen identisch mit dem in Abb. 45b dargestellten Tiefenprofil.

## 8 Zusammenfassung der Messungen an Berylliumschichten

Die Reaktivität von Be und W wurde im Rahmen dieser Arbeit bei Raumtemperatur und Probertemperaturen bis 1070 K untersucht. Bereits nach der Deponierung bei Raumtemperatur wird die Bildung einer Legierung am Interface beobachtet. Zusätzlich deponiertes Be liegt metallisch vor. Obwohl die Schicht mit Sauerstoff verunreinigt ist, wird nur ein geringer Anteil des Be oxidiert. Durch die ausgeprägt exotherme Reaktion von Be und O gelingt keine vollständige Reinigung des Verdampfungsguts. Desweiteren reagiert die Be-Schicht mit O-Spezies aus dem Restgas unter der Bildung von BeO. Das Be 1s-Signal besteht trotz des Sauerstoffanteils hauptsächlich aus metallischem und dem Legierungsanteil. Der Oxidanteil im Be 1s-Signal weist über den gesamten untersuchten Schichtdickenbereich vergleichbare Mengen auf. Das W 4f-Signal zeigt keinen oxidischen Anteil. Gemäß den Messungen von *Riffe und Wertheim (1998)* sollte bereits eine Submonolagen-Bedeckung mit Sauerstoff Änderungen im W 4f-Signal verursachen. Mit steigender Sauerstoff-Bedeckung wurde dabei eine Verbreiterung des W 4f-Signals zu höheren Bindungsenergien beobachtet, bis bei 31,75 eV ein zusätzlicher Signalanteil erscheint ( $\Theta_O > 0,5$  ML). Für die hier untersuchten W-Substrate wird ein solcher Peakanteil nicht beobachtet. Der Sauerstoff ist in der gesamten Schicht verteilt und führt zu keiner Veränderung im Substratsignal.

Messungen in der Literatur von Be-Schichten auf W-Einkristallen zeigten je nach Oberflächenbeschaffenheit und Bedeckung unterschiedliche Überstrukturen [*Sidorski et al. (1979)*, *Zuber et al. (1979)*, *Schlenk und Bauer (1980)*]. Die Autoren führten diese Beobachtungen auf den geringen Be-Atomdurchmesser (0,11 nm) und die untersuchten W-Oberflächenorientierung zurück. Die Be-Atome wurden teilweise in die W-Oberfläche eingelagert. Die hier beschriebenen Be-Schichten werden auf polykristallines W deponiert. Strukturuntersuchungen liegen für dieses System nicht vor. Die anfänglich identifizierte Legierungsphase an der Oberfläche wird ebenso durch die teilweise Einlagerung des Be in das W-Substrat erklärt. Die Bildung dieser Phase wird in beiden Signalen (Be 1s und W 4f) als Verschiebung zu niedrigeren Werten identifiziert. Im Substratsignal ist der Legierungsanteil gering, während das Be 1s-Signal einen deutlich größeren Anteil aufweist. Dieser Unterschied wird durch die Informationstiefe der Analysemethode verursacht. Der Legierungsanteil im Be 1s-Signal steigt bis zu einer Schichtdicke von 4 ML an. Dieser Anstieg korreliert mit dem Maximum der Halbwertsbreite des Signals. In Tabelle 11 sind die gemessenen Bindungsenergien für die analysierten Signale zusammengefaßt. Soweit vorhanden sind entsprechende Literaturwerte angegeben. Desweiteren werden die Bindungsenergieverschiebungen gemäß der  $(A + 1)$ -Näherung berechnet. Für das W  $4f_{7/2}$ -Signal wird die chemische Verschiebung für den Legierungsanteil zu  $\Delta E_B = -0,44$  eV (Experiment: -0,4 eV) berechnet. Der Legierungsanteil im Be 1s-Signal sollte demnach um  $\Delta E_B = -0,03$  eV (Experiment: -0,7 eV) verschoben. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die mit der Näherung berechneten Werte nur für geringe Konzentrationen von  $A$  in  $B$  gelten bzw. einer Verschiebung resultierend aus einem Teilchengrößeneffekt entsprechen. Für das Substrat (W) stimmt der berechnete Wert gut mit dem experimentell bestimmten über-

XPS-Signal	Signalanteil	$E_B$ [eV]	Literaturwert [eV]
Be 1s	Metall	111,8	111,8 [ <i>Goldstrak (2000)</i> ]
			111,8 [ <i>Moulder et al. (1995)</i> ]
	Oxid	114,8	113,9 [ <i>Goldstrak (2000)</i> ]
			114,8 [ <i>Linsmeier und Wanner (2000)</i> ]
Legierung	111,1	113,8 [ <i>Moulder et al. (1995)</i> ]	
W 4f	Metall	31,4	31,4 [ <i>Luthin (2000)</i> ]
			31,4 [ <i>Moulder et al. (1995)</i> ]
	Legierung	31,0	

**Tabelle 11:** Experimentell ermittelte Bindungsenergien für die Be 1s und W 4f-Signale verglichen mit Literaturwerten.

ein, während der Legierungsanteil im Be 1s-Signal eine deutlich größere Verschiebung als der berechnete Vergleichswert aufweist.

Die deponierten Schichten werden bis 1070 K für jeweils 30 min geheizt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur analysiert. Die resultierende Schichtdicke nach 970 K wird in den untersuchten Fällen zu 1,2-1,4 nm bestimmt. Das thermische Verhalten ist abhängig von der deponierten Schichtdicke. Es lassen sich 3 Dickenbereiche ermitteln: (1)  $d_{Be} < 1,2$  nm, (2)  $d_{Be} = 1,2 - 3,0$  nm und (3)  $d_{Be} > 3,0$  nm. Eine Be-Schicht mit einer anfänglichen Schichtdicke bis 1,2 nm zeigt keine Schichtdickenabnahme bis 970 K, während dickere Schichten einen Be-Verlust zeigen, bis die Schichtdicke etwa 1,4 nm beträgt. Der Unterschied zwischen Dicken gemäß den Bereichen (2) und (3) besteht in der Geschwindigkeit der Be-Abnahme. Be-Schichten mit einer Bedeckung im Bereich (2) zeigen eine sehr schnelle Abnahme innerhalb weniger Minuten gefolgt von einer konstanten Be-Schichtdicke, die von der Temperatur unabhängig ist. Im Bereich (3) dagegen sind die Be-Schichten wesentlich stabiler und ein Be-Verlust ist nur langsam zu beobachten. Eine Erklärung könnte die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Be und W in der Legierung bzw. metallischem Be auf der bereits gebildeten Legierung respektive dem Be-Metall sein. Die reproduzierbare Bildung der 1,4 nm dicken Schicht wird durch die Bildung einer stabilen Mischphase zwischen Be und W begründet. Die Bildung dieser Mischschicht erfolgt ab 670 K. Werden Schichtdicken größer als diese Mischschicht, jedoch weniger als etwa 3 nm aufgebracht, setzt ein schneller Verlust des Be ein, das nicht in der Mischschicht gebunden vorliegt. Bei Schichtdicken größer 3 nm dagegen ist der Verlust des metallischen Be sehr viel langsamer, da in diesem Fall eine größere Menge metallischen Be vorliegt. Aus der Dampfdruckkurve für festes Be ergibt sich bei 670 K ein Dampfdruck von  $2,5 \cdot 10^{-14}$  Pa und ein Teilchenfluß von  $8,6 \cdot 10^4$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Bei 970 K wird der Dampfdruck von Be zu  $1,5 \cdot 10^{-6}$  Pa mit einem Fluß von  $4,3 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> berechnet [*Lide und Frederikse (1994)*]. Entsprechend diesen Werten kann der Dampfdruck von Be über festem Be bei 670 K

vernachlässigt werden, erst ab etwa 970 K ist der Dampfdruck signifikant.

Während der thermischen Experimentführung wird in den untersuchten Bindungsenergieeregionen eine kontinuierliche Änderung beobachtet. Im Be 1s- und W 4f-Signal nimmt der Legierungsanteil zu, bis bei 970 K das stöchiometrische Verhältnis entsprechend  $\text{Be}_2\text{W}$  erreicht ist. Die beobachtete Verschiebung des Legierungsanteils in beiden Signalen zu niedrigeren Werten nach der Deponierung bei Raumtemperatur wird bestätigt. Einen weiteren Hinweis auf die zwischen Be und W ablaufende Reaktion gibt die Valenzbandregion. Es wird eine deutliche Verschmälerung, verbunden mit einer Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Werten, beobachtet. Das O 2p-Signal bei 6,3 eV [Riffe und Wertheim (1998)] wird nicht beobachtet. Wie zuvor ausgeführt wurde, liegt der Sauerstoff in der gesamten Be-Schicht vor und ist somit im Valenzband schwer zu analysieren. Desweiteren wird keine Bildung von W-Oxiden beobachtet. Der während der Heizphasen aufgesammelte Sauerstoff wird ebenfalls in die Schicht inkorporiert. Das O 1s-Signal zeigt eine Verbreiterung zu höheren Werten. In Linsmeier und Wanner (2000) wurde eine derartige Verbreiterung und Verschiebung bei der Reaktion von Be mit atomarem O beobachtet. Mit molekularem O erschien das O 1s-Signal dagegen schmaler und bei niedrigeren Werten. Bei dem Beschuß einer Be-Probe mit  $\text{CO}^+$  wurde dagegen eine Verschiebung des Signals zu niedrigeren Werten beobachtet ( $\Delta E_B = -0,4$  eV) [Goldstrak (2000)]. Die Erhöhung des O-Anteils während der hier beschriebenen Experimente wird durch das Restgas (vor allem Wasser) verursacht. Ein Erscheinungsbild, wie für die Wechselwirkung mit atomarem O beschrieben, wird mit dem Vorliegen von Wasser erklärt. Die Anreicherung des Sauerstoffs an der Oberfläche führt zur Zunahme des oxidischen Anteils im Be 1s-Signal. Das W 4f-Signal zeigt dagegen keinen entsprechenden Anteil. Die entsprechenden Oxide des Wolframs sind, wie auch  $\text{BeO}$ , deutlich zu höheren Bindungsenergieewerten verschoben. Die quantitative Auswertung der Be 1s- und W 4f-Signale zeigt eine beginnende Reaktion von Be und W ab 670 K. Während der dünnere Film (1,2 nm) im Be 1s-Signal eine deutliche Zunahme des Legierungsanteils zeigt, verändert sich das Signal für den dickeren Film wesentlich langsamer. Im Gegensatz dazu ist die Legierungsbildung im W 4f-Signal für den dickeren Film eindeutig zu analysieren. Im Falle des dünneren Films ist die Reaktion nur als Verbreiterung des W 4f-Signals auszumachen. Diese Beobachtungen werden durch die Meßmethode und deren Informationstiefe vorgegeben. Bei der Analyse des dünneren Films wird das Substrat überbewertet, dementsprechend wird mehr metallisches W nachgewiesen. Für eine eindeutige Bestimmung der Temperatur, bei der die Legierungsphase gebildet wird, erfolgen zusätzliche Messungen bei ausgewählten Temperaturen (670 bis 970 K). Die Probe wird mit unterschiedlichen Schichtdicken bedampft und für mehrere Stunden bei der entsprechenden Temperatur analysiert. Die deponierten Schichtdicken entsprechen in der oben erwähnten Einteilung dem Bereich (2). Zunächst bestätigt sich die obige Beobachtung des Be-Verlusts bis auf eine stabile Schichtdicke von etwa 1,0-1,2 nm. Der Be-Verlust setzt bereits während der Aufheizphase, unabhängig von den ausgewählten Heiztemperaturen, ein. Weiteres Heizen führt zu keiner Veränderung der Schichtdicke. Desweiteren wird eine Erhöhung der Reaktivität mit steigender Temperatur beobachtet. Der Legierungsanteil nimmt ebenso

während der Aufheizphase deutlich zu. Bei 870 und 970 K steigt der Anteil auch bei weiterem Heizen an. Dabei wird eine besonders deutliche Reaktivität bei 870 K gemessen, während bei 970 K der Legierungsanteil zwar größer ist, die weitere Reaktion jedoch nicht weiter erhöht ist. Das Be-W-Phasendiagramm [Massalski *et al.* (1996)] zeigt drei mögliche Legierungen der Zusammensetzung  $\text{Be}_{22}\text{W}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{W}$  und  $\text{Be}_2\text{W}$ . Entsprechend der Experimentführung wird die Bildung der  $\text{Be}_2\text{W}$ -Phase erwartet, die gleichzeitig die Verbindung darstellt, die über den größten Temperaturbereich stabil ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung von 2:1 wird erst bei hohen Temperaturen (970 K) erreicht. Es gilt zu beachten, daß die Bestimmung der Stöchiometrie in dünnen Filmen zu einer Überbewertung des metallischen W-Substrats führt. Zur weiteren Analyse der Be-Diffusion in W wurden Tiefenprofile nach Abschluß der Heizexperimente durchgeführt. Die Meßdaten für einen bei Raumtemperatur deponierten Be-Film und das mit TRIDYN berechnete Tiefenprofil zeigen die typische Verbreiterung des Interfaces bedingt durch den Ionenbeschuß. Gleichzeitig bestätigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen Meßdaten und TRIDYN-Simulation die berechnete Schichtdicke. Die nach den Heizexperimenten analysierten Schichten zeigen eine identische Abnahme des Be-Signals mit der Tiefe. Ein Vergleich der Tiefenprofile mit TRIDYN-Rechnungen bestätigt die geringe Diffusion des Be in W, da die Abweichung zwischen beiden Kurven gering ist. Der Be-Verlust kann demnach nicht durch eine Be-Diffusion verursacht werden, vielmehr muß ein weiterer Verlustkanal betrachtet werden. Dies ist die Desorption von Be. Auf W-Einkristallobereflächen (110) wurde in der Literatur eine Desorption aus Multilag, beginnend bei Temperaturen größer 880 K beobachtet [Schlenk und Bauer (1980)]. Be-Filme auf W(211) zeigten sogar erst ab 1020 K eine Multilagendesorption [Chrzanowski und Bauer (1986)]. Die Wechselwirkung zwischen Be und W-Einkristallobereflächen ist demnach, verglichen mit den hier untersuchten polykristallinen Substraten, erhöht.

Bezüglich der anfangs (Kapitel 1) erwähnten Fragestellungen, lassen sich die folgenden Ergebnisse für die Messungen an Be-Schichten auf W zusammenfassen:

- Es wird eine Be-W-Oberflächenlegierung bei Raumtemperatur gebildet.
- Ab 670 K setzt die weitere Legierungsbildung ein.
- Die stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Be}_2\text{W}$  ist ab 970 K erreicht.
- Die Diffusion von Be in W ist begrenzt auf die gebildete Mischschicht.
- Das thermische Verhalten der Be-Schichten ist abhängig von der anfänglich deponierten Schichtdicke, die Mischschicht (maximal 1,4 nm) wird immer beobachtet.
- Der Be-Verlust ist bedingt durch die beginnende Desorption ab 670 K. Es wird eine Abhängigkeit des Be-Verlustes von der deponierten Schichtdicke beobachtet.

## 9 Schlußbetrachtung

Die vorgestellten Messungen hatten zum Ziel, die Wechselwirkung von Kohlenstoff mit Eisen und Nickel sowie Beryllium und Wolfram zu untersuchen. Die Analyse dieser Systeme ist aufgrund der Verwendung entsprechender Materialien in der "Ersten Wand" oder als Strukturmaterialien in Fusionsexperimenten von Interesse. Die Messungen wurden mit einer oberflächensensitiven Methode an dünnen Filmen durchgeführt, um Reaktionen speziell am Interface detailliert untersuchen zu können.

### Konsequenzen für die Wandmaterialien

Kohlenstoff, Beryllium und Wolfram als Wandmaterialien wurden bezüglich der Bildung der Carbide durch thermische Behandlung oder Ionenbeschuß [Goldstrak (2000), Luthin (2000)], sowie der Wechselwirkung mit Wasserstoff [Schmid (2002)] bzw. dem Beschuß mit Kohlenstoff [Goldstrak (2000), Schmid (2002)] untersucht. Die Systeme wurden dabei hinsichtlich der physikalischen und chemischen Erosion in einem Fusionsexperiment bzw. -reaktor detailliert untersucht. Die Wahl der Wandmaterialien wird durch diese beiden Prozesse (physikalische und chemische Erosion) bestimmt. Die physikalische Erosion ist bei Niedrig- $Z$ - (Be, C) höher als bei Hoch- $Z$ -Materialien (W). Die Verunreinigungskonzentration, die in einem Fusionsplasma toleriert werden kann, ist ebenso von  $Z$  abhängig. Je höher  $Z$ , umso geringer ist die Verunreinigungskonzentration, die toleriert werden kann. Niedrig- $Z$ -Materialien werden daher in Wandbereichen in einem Fusionsexperiment eingesetzt, die hohen Teilchenflüssen ausgesetzt sind. Für Kohlenstoff muß zusätzlich die chemische Erosion durch den H-Beschuß beachtet werden. Bedingt durch diese Prozesse werden die Wandmaterialien von den auftreffenden Teilchen erodiert und je nach Weglänge im Plasma an unterschiedlichen Wandbereichen redeponiert. Die Erosion von Wandbestandteilen und der Transport der Teilchen im Plasma führt zur Bildung von Mischsystemen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Einen Schwerpunkt stellen dabei Berylliumschichten dar. Trifft das redeponierte Beryllium z.B. auf Wandbereiche aus Wolfram (Divertor) kommt es zur Legierungsbildung. Bei thermischer Behandlung dieser Be-Schichten entstehen stabile Mischschichten von etwa 1,4 nm. Darüber hinaus deponiertes Be wird bei Temperaturen über 670 K desorbiert und gelangt so erneut in das Plasmagefäß. Werden jedoch Schichten größer 3 nm deponiert, führt der niedrige Dampfdruck des metallischen Berylliums zur wesentlich langsameren Desorption des Be. Die Diffusion von Be in W ist auf die gebildete Mischschicht begrenzt.

Die Plasmagefäßwände in einem Fusionsexperiment sind mit Oxidschichten und Wasserfilmen verunreinigt. Ein Fusionsplasma enthält demzufolge neben den H-Isotopen und erodierten Wandmaterialien auch Sauerstoff. Vor allem die Wandbereiche aus Be werden aufgrund der exothermen Oxidbildungsreaktion diesen Sauerstoff binden. Die hier deponierten Schichten enthalten Sauerstoff, das Beryllium liegt jedoch nur zu einem geringen Anteil oxidiert vor. Die Legierungsbildung überwiegt deutlich. Auch das Substrat wird durch den Sauerstoff in

der Be-Schicht nicht beeinflusst.

### Konsequenzen für Strukturmaterialien

Die Gefäßbauteile (Vakuumgefäß in einem Fusionsexperiment) bzw. die Wärmesenkeneinheiten sind der "Ersten Wand" nachgestellt und werden als Strukturmaterialien bezeichnet. Zu den Strukturmaterialien gehören u.a. Edelstahl (Hauptbestandteile: Ni, Fe) und Eurofer (Hauptbestandteil: Fe). Die erodierten Wandmaterialien bzw. die Plasmaverunreinigungen werden im Plasmagefäß entlang der Magnetfeldlinien transportiert, bis eine Neutralisierung stattfindet oder Feldlinien erreicht werden, die auf die Prallplatten führen. Die neutralisierten Plasmateilchen werden nicht länger durch das Magnetfeld eingeschlossen und können somit auf die Gefäßwände gelangen. Kohlenstoff ist, wie beschrieben, sowohl durch die physikalische als auch die chemische Erosion im Plasma als Verunreinigung vorhanden und kann demnach auch auf den Strukturmaterialien redeponiert werden.

Anhand der hier beschriebenen Untersuchungen an Kohlenstoffschichten auf Eisen und Nickel lassen sich die folgenden Konsequenzen abschätzen. In Eisen und Nickel wird eine beginnende Diffusion des Kohlenstoffs ab Temperaturen größer 670 K (Fe(110) und Ni(100)) beobachtet. Die Strukturmaterialien bestehen nicht aus einkristallinen Einheiten, wie die hier untersuchten Modellsysteme. Die Diffusion des Kohlenstoffs in Eisen und Nickel wird entsprechend bei niedrigeren Temperaturen erwartet, da die Migration entlang von Korngrenzen erleichtert sein sollte. Auf diesen Aspekt wurde in der Arbeit von *Luthin (2000)* im Zusammenhang mit der Untersuchung von Kohlenstoffschichten auf Wolfram eingegangen. Für die in einem Fusionsexperiment verwendeten Strukturmaterialien wird aufgrund der durchgeführten Messungen ein Verlust des Kohlenstoffs in das Volumen erwartet. Bedingt durch die Segregation des Kohlenstoffs in Fe und Ni, wird an diesen Oberflächen eine geringe Kohlenstoffrestbedeckung ausgebildet, die in Form des Carbids stabil vorliegt. Für die Gefäßwände wird ebenso eine geringe Löslichkeit für den Kohlenstoff nach Abkühlung der Materialien auf Raumtemperatur erwartet. Inwieweit der diffundierte Kohlenstoff die Materialeigenschaften beeinflusst, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Da beide Metalle eine Umlagerung während der Carbiddbildung aufweisen, können sich nachfolgend auch die Materialeigenschaften ändern. Die Einlagerung von Kohlenstoff in Eisen wird bekanntermaßen in der Stahlherstellung genutzt und führt zu deutlich besseren Materialeigenschaften des Stahls verglichen mit reinem Eisen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß für ein grundlegendes Verständnis der in einem Fusionsexperiment ablaufenden Prozesse Untersuchungen an definierten Modellsystemen erforderlich sind. Diese Modellsysteme ermöglichen Aussagen zu den Wechselwirkungen zwischen Wandmaterialien und Plasmabestandteilen und ergänzen damit Messungen, die direkt an einem Fusionsexperiment vorgenommen werden.

## Abbildungsverzeichnis

1	Darstellung des XPS-Prozesses . . . . .	12
2	Zusammenhang zwischen den Energiebeträgen im XPS-Prozeß . . . . .	13
3	Übersichtsspektrum einer Kohlenstoffschicht auf Ni(100) . . . . .	14
4	Metall- und Oberflächenstrukturen . . . . .	20
5	Untersuchung des Wachstumsmodus auf Eisen . . . . .	22
6	Untersuchung des Wachstumsmodus auf Nickel . . . . .	23
7	Anpassung der C 1s-Signale . . . . .	24
8	Vergleich verschiedener Kohlenstoffproben . . . . .	25
9	C 1s-Signal auf Fe(110) . . . . .	27
10	Analyse des C 1s-Signals auf Fe(110) . . . . .	28
11	Verschiebung des Carbidsignals auf Fe . . . . .	29
12	C 1s-Signal auf Ni(100) . . . . .	31
13	Analyse des C 1s-Signals auf Ni(111) und Ni(100) . . . . .	32
14	Winkelabhängigkeit des C 1s-Signals auf Ni(111) . . . . .	33
15	Bindungsenergieverschiebung des Carbidsignals auf Ni . . . . .	34
16	Vergleich der chemischen Verschiebungen mit berechneten Werten . . . . .	37
17	Kristallstrukturen für Ni <sub>3</sub> C und Fe <sub>3</sub> C . . . . .	38
18	Normierte C-Intensität in Abhängigkeit von Proben temperatur . . . . .	40
19	C 1s- und Fe 2p <sub>3/2</sub> -Signal in Abhängigkeit von der Proben temperatur . . . . .	41
20	Auswertung des C 1s-Signals auf Fe nach Heizexperimenten . . . . .	42
21	Abhängigkeit des C 1s- und Ni 2p <sub>3/2</sub> -Signals von der Proben temperatur . . . . .	43
22	Auswertung des C 1s-Signals auf Ni nach Heizexperimenten . . . . .	44
23	Abnahme der Schichtdicken bei verschiedenen Proben temperaturen . . . . .	47
24	Schematische Darstellung von Oberflächen- und Volumendiffusion . . . . .	48
25	Quantitative Zusammensetzung der C 1s-Signale vor, während und nach den Messungen bei hohen Temperaturen . . . . .	50
26	Abnahme des elementaren Kohlenstoffs auf Ni(111) und Ni(100) . . . . .	52
27	Abnahme des elementaren Kohlenstoffs auf Fe(110) . . . . .	54
28	Graphitischer Kohlenstoff auf Ni(100), Ni(111) und Fe(110) und abgeschätzte $k_O$ -Werte. . . . .	55
29	Vergleich von Modell und Meßdaten für Ni(100) und Ni(111) . . . . .	57
30	Vergleich von Meßdaten und Modell für Fe(100) . . . . .	58
31	Identifizierte Phasen im thermischen Verhalten von Kohlenstoffschichten . . . . .	66
32	Zusammensetzung der deponierten Berylliumschichten . . . . .	68
33	Be 1s- und W 4f-Bindungsenergiebereiche mit zunehmender Schichtdicke . . . . .	69
34	Anpassung der Be 1s- und W 4f-Signale . . . . .	70
35	Bindungsenergien und Halbwertsbreiten für die Legierungsanteile bzw. metallischen Peaks . . . . .	71

36	Zusammensetzung des Be 1s-Signals nach Deponierung bei Raumtemperatur	72
37	Kristallstruktur von $\text{Be}_2\text{W}$ . . . . .	73
38	Änderung der Schichtzusammensetzung und -dicke von Be auf W mit der Pro- bentemperatur. . . . .	74
39	Bindungsenergieregionen von Be, W und O sowie das Valenzband für einen 1,2 nm dünnen Film . . . . .	75
40	XPS-Signale für einen 3,3 nm dünnen Be-Film . . . . .	76
41	Quantitative Auswertung der XPS-Signale für Berylliumschichten . . . . .	77
42	Abnahme der Schichtdicke während der Heizexperimente . . . . .	79
43	XPS-Signale von Be, W und Valenzband vor und nach Abschluß der Heizex- perimente . . . . .	80
44	Quantitative Zusammensetzung des W 4f-Signals während der Heizexperimente	81
45	Änderung der Oberflächenzusammensetzung unter Ionenbeschuß . . . . .	82

**Tabellenverzeichnis**

1	Gibbs-Bildungsenthalpien für Carbide . . . . .	4
2	Mittlere freie Weglängen und Empfindlichkeitsfaktoren . . . . .	19
3	Bindungsenergien für C-Schichten und Carbide . . . . .	35
4	Aktivierungsenergie für Kohlenstoffdiffusion . . . . .	39
5	Ablaufende Prozesse und $k$ -Werte . . . . .	46
6	Experimentell ermittelte Aktivierungsbarrieren für C-Diffusion . . . . .	49
7	Experimentell ermittelte Aktivierungsbarrieren für Carbiddbildung . . . . .	51
8	Vergleich von experimentell ermittelten und abgeschätzten $k_C$ -Werten . . . . .	53
9	Abgeschätzte kinetische Parameter für Umordnungsreaktion . . . . .	54
10	Aktivierungsbarrieren für C-Diffusion, Carbiddbildung, Carbidezersetzung und Umordnung . . . . .	60
11	Bindungsenergien für die analysierten XPS-Signale . . . . .	84

## LITERATUR

### Literatur

- M. Aldén, H.L. Skriver und B. Johansson.  
*Physical Review B*, **50**, 16 (1994) S. 12118.
- W. Arabczyk, F. Storbeck und H.J. Müssig.  
*Applied Surface Science*, **65/66** (1993) S. 94.
- R. Aymar.  
*Fusion Engineering and Design*, **36** (1997) S. 9.
- I. Barin.  
*Thermochemical Data of Pure Substances*, Bd. 1&2.  
VCH, Weinheim, 3. Aufl., (1995).
- T.B. Barr.  
*Modern ESCA*.  
CRC Press, Inc., Boca Raton, (1994).
- M. Bäumer, J. Libuda und H.J. Freund.  
*Surface Science*, **327** (1995) S. 321.
- H.G. Boyen, G. Indlekofer, P. Oelhafen, M. Dürrwächter und P. Häussler.  
*Journal of Non-Crystalline Solids*, **156-158** (1993) S. 263.
- D. Briggs und M.P. Seah.  
*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*.  
John Wiley & Sons, Chichester, (1985).
- M. Bürgener, A. Bukaluk, M. Cyrankiewicz, A. Goldmann, R. Siuda und M. Trzcinski.  
*Surface Science*, **529** (2003) S. 490.
- M. Bürgener und A. Goldmann.  
*Surface Science*, **531** (2003) S. 329.
- R.A. Campbell, J.A. Rodriguez und D.W. Goodman.  
*Surface Science*, **240** (1990) S. 71.
- R.A. Causey.  
*Journal of Nuclear Materials*, **300** (2002) S. 91.
- E. Chrzanowski und E. Bauer.  
*Surface Science*, **173** (1986) S. 106.
- P.H. Citrin, P. Eisenberger und D.R. Hamann.  
*Physical Review Letters*, **33** (1974) S. 965.

## LITERATUR

- A.P. Dementjev, M.N. Petukhov und A.M. Baranov.  
*Diamond and Related Materials*, **7** (1998) S. 1534.
- J. Diaz, G. Paolicelli, S. Ferrer und F. Comin.  
*Physical Review B*, **54**, 11 (1996) S. 8064.
- S. Doniach und M. Šunjić.  
*Journal of Physics C*, **3** (1970) S. 285.
- W. Eckstein.  
*Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*.  
Springer Series in Materials Science 10. Springer-Verlag, Berlin, (1991).
- W. Egelhoff.  
*Surface Science Reports*, **4/5** (1986) S. 255.
- W.F. Egelhoff und G.G. Tibbetts.  
*Solid State Communications*, **29** (1979a) S. 53.
- W.F. Egelhoff und G.G. Tibbetts.  
*Physical Review B*, **19**, 10 (1979b) S. 5028.
- K. Ehrlich.  
*Fusion Engineering and Design*, **56-57** (2001) S. 71.
- M. Eizenberg und J.M. Blakely.  
*Surface Science*, **237-244** (1979a) S. 228.
- M. Eizenberg und J.M. Blakely.  
*Journal of Chemical Physics*, **71**, 8 (1979b) S. 3467.
- W. Erley und H. Wagner.  
*Surface Science*, **74** (1978) S. 333.
- C. Garcia-Rosales.  
*Journal of Nuclear Materials*, **211** (1994) S. 202.
- R.A. Gibbs, N. Winograd und V.Y. Young.  
*Journal of Chemical Physics*, **72**, 9 (1980) S. 4799.
- M.E. Glicksman.  
*Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles and Applications*.  
J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, (2000).

## LITERATUR

- H.P. Goldstraß.  
*Carbidbildung auf Beryllium.*  
Doktorarbeit, Universität Bayreuth, (2000).
- P. Goldstraß, W. Eckstein und Ch. Linsmeier.  
*Journal of Nuclear Materials*, **266-269** (1999) S. 581.
- P. Goldstraß, K.U. Klages und Ch. Linsmeier.  
*Journal of Nuclear Materials*, **290-293** (2001) S. 76.
- P. Goldstraß und Ch. Linsmeier.  
*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **161-163** (2000) S. 411.
- P. Goldstraß und Ch. Linsmeier.  
*Journal of Nuclear Materials*, **290-293** (2001) S. 71.
- H.J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber und H. Viefhaus.  
*Surface Science*, **63** (1977) S. 377.
- W.H. Gries.  
*Journal of Vacuum Science and Technology*, **A13**, 3 (1995) S. 1304.
- W.H. Gries.  
*Surface and Interface Analysis*, **24** (1996) S. 38.
- R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello und A. Baldereschi.  
*Physical Review B*, **65**, 4 (2001) S. 045101.
- M. Henzler und W. Göpel.  
*Oberflächenphysik des Festkörpers.*  
Teubner Verlag, Stuttgart, (1994).
- L.J.E. Hofer, E.M. Cohn und W.C. Peebles.  
*Journal of Physical and Colloid Chemistry*, **54** (1950) S. 1161.
- A.F. Holleman und E. Wiberg.  
*Lehrbuch der Anorganischen Chemie.*  
Walter de Gruyter, Berlin, (1995).
- S. Hüfner.  
*Photoelectron Spectroscopy.*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1995).
- Inorganic Crystal Structure Database.  
Version 1.3.3, NIST, FIZ Karlsruhe, Gaithersburg, (2004).

## LITERATUR

- A. Jablonski und C.J. Powell.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **100** (1999) S. 137.
- A. Jablonski und C.J. Powell.  
*Surface Science Reports*, **47** (2002) S. 33.
- S.T. Jackson und R.G. Nuzzo.  
*Applied Surface Science*, **90** (1995) S. 195.
- T. Jacob.  
Persönliche Mitteilung.  
(2004).
- B. Johansson und N. Mårtensson.  
*Physical Review B*, **21**, 10 (1980) S. 4427.
- K.U. Klages, A. Wiltner, J. Luthin und Ch. Linsmeier.  
*Journal of Nuclear Materials*, **313-316** (2003) S. 56.
- G.G. Kleinman und R. Landers.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **76** (1995) S. 319.
- C. Klink, L. Olesen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard und N.D. Lang.  
*Physics Review Letters*, **71**, 26 (1993) S. 4350.
- C. Klink, I. Stensgaard, F. Besenbacher und E. Lægsgaard.  
*Surface Science*, **342** (1995) S. 250.
- C. Klink, I. Stensgaard, F. Besenbacher und E. Lægsgaard.  
*Surface Science*, **360** (1996) S. 171.
- A. Königer, C. Hammerl, M. Zeitler und B. Rauschenbach.  
*Physical Review B*, **55**, 13 (1997) S. 8103.
- Landolt-Börnstein.  
*Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Bd. 26.  
Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- Y.C. Lee und P.A. Montano.  
*Surface Science*, **149** (1985) S. 471.
- J.A. Leiro, M.H. Heinonen, T. Laiho und I.G. Batirev.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **128** (2003) S. 205.
- B. Lesiak, A. Jablonski, Z. Prussak und P. Mrozek.  
*Surface Science*, **223** (1989) S. 213.

## LITERATUR

- S.J. Li, H. Yumoto, M. Shimotomai und M. Ishihara.  
*Thin Solid Films*, **345** (1999) S. 23.
- D.R. Lide und H.P. Frederikse.  
*Handbook of Chemistry and Physics*.  
CRC Press, Boca Raton, 75. Aufl., (1994).
- R. Lindau und M. Schirra.  
*Fusion Engineering and Design*, **58-59** (2001) S. 781.
- Ch. Linsmeier, P. Goldstraß und K.U. Klages.  
*Physica Scripta*, **T94** (2001a) S. 28.
- Ch. Linsmeier, J. Luthin und P. Goldstraß.  
*Journal of Nuclear Materials*, **290-293** (2001b) S. 25.
- Ch. Linsmeier und J. Wanner.  
*Surface Science*, **454-456** (2000) S. 305.
- J. Luthin.  
*Untersuchung zur chemischen Wechselwirkung bei der Bildung von Kohlenstoff-Mischsystemen*.  
Dissertation, Universität Bayreuth, (2000).
- J. Luthin und Ch. Linsmeier.  
*Surface Science*, **454-456** (2000) S. 78.
- J. Luthin und Ch. Linsmeier.  
*Physica Scripta*, **T91** (2001a) S. 134.
- J. Luthin und Ch. Linsmeier.  
*Journal of Nuclear Materials*, **290-293** (2001b) S. 121.
- J. Luthin, H. Plank, J. Roth und Ch. Linsmeier.  
*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **182** (2001) S. 218.
- P. Marcus und C. Hinnen.  
*Surface Science*, **392** (1997) S. 134.
- N. Mårtensson und A. Nilsson.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **75** (1995) S. 209.
- N. Mårtensson, R. Nyholm, H. Calén, J. Hedman und B. Johansson.  
*Physical Review B*, **24**, 4 (1981) S. 1725.

## LITERATUR

- C. Martin, E.T. Arakawa, T.A. Callcott und J.C. Ashley.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **35** (1984) S. 307.
- M.G. Mason.  
*Physical Review B*, **27**, 2 (1983) S. 748.
- M.G. Mason, L.J. Gerenser und S.-T. Lee.  
*Physical Review Letters*, **39**, 5 (1977) S. 288.
- T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian und L. Kacpzak.  
*Binary Alloy Phase Diagrams*.  
Version 1.0, Materials Park, Ohio, 2. Aufl., (1996).
- Mathematica.  
Ver 5.01, Wolfram Research, Inc., (2003).
- F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak und D.A. Shirley.  
*Physical Review B*, **9**, 12 (1974) S. 5268.
- A.R. Miedema, P.F. Châtel und F.R. de Boer.  
*Physica*, **100B** (1980) S. 1.
- S. Miller.  
*Untersuchung der chemischen Wechselwirkung von Titan und Kohlenstoff mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie*.  
Dissertation, Universität Bayreuth, (1997).
- W. Möller und W. Eckstein.  
*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2** (1984) S. 814.
- J.F. Moulder, 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).
- U. Müller.  
*Anorganische Strukturchemie*.  
Teubner Verlag, Stuttgart, (1996).
- MultiPak.  
Ver. 6.1A, Physical Electronics, (1999).
- H. Nakano, S. Kawakami, T. Fujitani und J. Nakamura.  
*Surface Science*, **454-456** (2000) S. 295.
- H. Nakano und J. Nakamura.  
*Surface Science*, **482-485** (2001) S. 341.

## LITERATUR

- H. Nakano, J. Ogawa und J. Nakamura.  
*Surface Science*, **514** (2002) S. 256.
- R. Neubauer, C.M. Whelan, R. Denecke und H.-P. Steinrück.  
*Surface Science*, **507-510** (2002) S. 832.
- J.H. Onuferko, D.P. Woodruff und B.W. Holland.  
*Surface Science*, **87** (1979) S. 357.
- G. Panzner und W. Diekmann.  
*Surface Science*, **160** (1985) S. 253.
- R. Parker.  
*Nuclear Fusion*, **40** (2000) S. 473.
- PC-ACCESS ESCA.  
Ver. 6.0, Rev. B, Physical Electronics, (1999).
- A.R. Raffray, G. Federici, V. Barabash, H.D. Pacher, H.W. Bertels, A. Cardella, R. Jakeman, K. Ioki, G. Janeschitz, R. Parker, R. Tivey und C.H. Wu.  
*Fusion Engineering and Design*, **37** (1997) S. 261.
- P. Reinke, G. Francz und P. Oelhafen.  
*Thin Solid Films*, **290-291** (1996) S. 148.
- P. Reinke und P. Oelhafen.  
*Journal of Applied Physics*, **81**, 5 (1997) S. 2396.
- P. Reinke und P. Oelhafen.  
*Diamond and Related Materials*, **7** (1998) S. 177.
- P. Reinke und P. Oelhafen.  
*Diamond and Related Materials*, **8** (1999) S. 155.
- I. Retzko, J.F. Friedrich, A. Lippitz und W.E.S. Unger.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **121** (2001) S. 111.
- I. Retzko und W.E.S. Unger.  
*Advanced Engineering Materials*, **5**, 7 (2003) S. 519.
- D.M. Riffe und G.K. Wertheim.  
*Surface Science*, **399** (1998) S. 248.
- R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia und P. Perfetti.  
*Physical Review B*, **28**, 2 (1983) S. 1161.

## LITERATUR

- J. Roth, C. Garcia-Rosales, R. Behrisch und W. Eckstein.  
*Journal of Nuclear Materials*, **191-194** (1992) S. 45.
- K. Samwer.  
*Encyclopedia of Materials: Science and Technology Sec. 1.9*.  
Pergamon Press, (2001).
- S. Schelz, T. Richmond, P. Kania, P. Oelhafen und H.J. Güntherrodt.  
*Surface Science*, **359** (1996) S. 227.
- W. Schlenk und E. Bauer.  
*Surface Science*, **94** (1980) S. 528.
- K. Schmid.  
*Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Erosion von Wolfram durch Kohlenstoff*.  
Dissertation, Universität Bayreuth, (2002).
- J.H. Scofield.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8** (1976) S. 129.
- M.P. Seah und W.A. Dench.  
*Surface and Interface Analysis*, **1** (1979) S. 2.
- I.N. Shabanova und V.A. Trapeznikov.  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **6** (1975) S. 297.
- Y. Shimomura, R. Aymar, V. Chuyanov, M. Huguet und R. Parker.  
*Nuclear Fusion*, **39**, 9 (1999) S. 1295.
- D.A. Shirley.  
*Physical Review B*, **5**, 12 (1972) S. 4709.
- Z. Sidorski, S. Zuber und J. Polanski.  
*Surface Science*, **80** (1979) S. 626.
- K. Siegbahn.  
*Reviews of Modern Physics*, **54** (1982) S. 709.
- S. Sinharoy und L.L. Levenson.  
*Thin Solid Films*, **53** (1978) S. 31.
- S. Sinharoy, M.A. Smith und L.L. Levenson.  
*Surface Science*, **72** (1978) S. 710.
- M.A. Smith, S. Sinharoy und L.L. Levenson.  
*Journal of Vacuum Science and Technology*, **16**, 2 (1979) S. 462.

## LITERATUR

- P. Steiner, S. Hufner, N. Mårtensson und B. Johansson.  
*Solid State Communications*, **37** (1981) S. 73.
- S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn.  
*Surface and Interface Analysis*, **11** (1988) S. 577.
- S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn.  
*Surface and Interface Analysis*, **17** (1991a) S. 911.
- S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn.  
*Surface and Interface Analysis*, **17** (1991b) S. 927.
- S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn.  
*Surface and Interface Analysis*, **25** (1997) S. 25.
- B.K. Tay, X. Shi, H.S. Tan und D.H.C. Chua.  
*Surface and Interface Analysis*, **28** (1999) S. 231.
- G. Wedler.  
*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*.  
VCH, Weinheim, (1987).
- W.S.M. Werner.  
*Surface and Interface Analysis*, **18** (1992) S. 217.
- E.O.F. Zdansky, A. Nilsson und N. Mårtensson.  
*Surface Science*, **310** (1994) S. L583.
- S. Zuber, Z. Sidorski und J. Polanski.  
*Surface Science*, **87** (1979) S. 375.

## Veröffentlichungen

K.U. Klages, A. Wiltner, J. Luthin, Ch. Linsmeier

*Deuterium bombardment of carbon and carbon layers on titanium*

Journal of Nuclear Materials, **313-316**, (2003) S. 56, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Interactions, Gifu, Mai 2002.

M. Balden, J. Roth, E. de Juan Pardo, A. Wiltner

*Chemical erosion of atomically dispersed doped hydrocarbon layers by deuterium*

Journal of Nuclear Materials, **313-316**, (2003) S. 348, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Interaction, Gifu, Mai 2002.

K. Schmid, A. Wiltner, Ch. Linsmeier

*Measurement of Beryllium Depth Profiles in Carbon*

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **219-220** (2004) S. 947, Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Ion Beam Analysis, Albuquerque, June 2003.

A. Wiltner, Ch. Linsmeier

*Formation of endothermic carbides on iron and nickel*

Physica Status Solidi A, **201** 5, (2004) S. 881, Issue of the 4<sup>th</sup> German-Brazilian-Workshop on Applied Surface Science, Ringberg, September 2003.

Ch. Linsmeier, J. Luthin, K. U. Klages, A. Wiltner, P. Goldstraß

*Formation and Erosion of Carbon-Containing Mixed Materials on Metals*

Physica Scripta, **T111**, (2004) S. 86, Issue of the 10<sup>th</sup> Carbon Workshop, Jülich, September 2003.

## Vorträge / Posterpräsentationen

Thermally induced formation of endothermic carbides on metal surfaces (Posterpräsentation)

Veranstaltung: Gordon Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces

Ort: Ventura

Datum: Februar 2003

Untersuchung der Carbiddbildung auf Eisen und Nickel (Vortrag)

Veranstaltung: DPG Frühjahrstagung

Ort: Technische Universität Dresden

Datum: März 2003

Formation of endothermic carbides on iron and nickel (Posterpräsentation)

Veranstaltung: 4<sup>th</sup> German-Brazilian-Workshop on Applied Surface Science

Ort: Schloß Ringberg

Datum: September 2003

## Danksagung

Mein Dank gilt den folgenden Personen, die entscheidenden Einfluß auf das Gelingen der Arbeit hatten:

Herrn Prof. Dr. Dr. Volker Dose für die Möglichkeit, diese Arbeit am Bereich Oberflächenphysik durchzuführen, die wissenschaftliche Betreuung in dieser Zeit, sowie die kritische Begutachtung und die zahlreichen Denkanstöße bei wissenschaftlichen Veranstaltungen und Vorträgen.

Herrn Dr. Christian Linsmeier für seine stete Unterstützung, den notwendigen Druck und die Überlassung ausreichenden Freiraums. Durch seine Bereitschaft zur Diskussion und seine humorvolle Motivation war die Arbeit durch eine herzliche und persönliche Atmosphäre geprägt.

Ganz besonders meinem Mann für seine Hilfe und Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotionsphase. Seine liebevolle Zuneigung und vor allem seine Geduld, auch wenn ich es ihm immer mal wieder sehr schwer gemacht habe, waren mir eine sehr große Stütze.

Herrn Dr. Karl Ertl für seine freundliche Unterstützung, aufmunternde Worte und die kritische Begutachtung des Manuskripts.

Herrn Dr. Klaus Schmid für seine Hilfe bei allen Computer-Fragen, sowie seine kompetente Einführung in die TRIDYN-Rechnungen. Außerdem danke ich ihm für die Hilfestellung bei der Entwicklung des Modells mit Mathematica.

Herrn Dr. Timo Jacob für die DFT-Rechnungen zur Diffusion und Bindungsenergieverschiebung, sowie seine Geduld, diesen Themenkomplex einem "Experimentator" nahezubringen.

Herrn Dr. Joachim Roth für die Möglichkeiten zur Präsentation der Ergebnisse und das stete Interesse am Fortschreiten der Arbeit.

Herrn Konrad Klages für die vielen Anregungen während der durchgeführten Arbeiten.

Der gesamten Arbeitsgruppe Plasma-Wand-Wechselwirkung für die herzliche Aufnahme und die stete Hilfsbereitschaft.

Dem gesamten Bereich Oberflächenphysik, insbesondere dem technischen Personal. Herr Gehringer war stets zu kurzfristigen Arbeiten an der XPS-Apparatur bereit.

Dem Bereich Materialforschung, besonders Frau Matern, die hervorragende Substrat-Oberflächen präpariert hat. Mein Dank gilt desweiteren Herrn Dr. Martin Balden für seine Bereitschaft, XRD-Messungen auch an dünnen Filmen durchzuführen und Herrn Stefan Lindig, der in kompetenter Weise Aufnahmen am Elektronenmikroskop vorgenommen hat.

Meiner Familie, die durch ihre Neugier und ihr Interesse sowie die liebevolle Unterstützung einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hat.



Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Doktorarbeit selbst angefertigt und außer den angegebenen keine weiteren Hilfsmittel verwendet habe.

Garching, den 9. November 2004

(Almut Wiltner)