



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

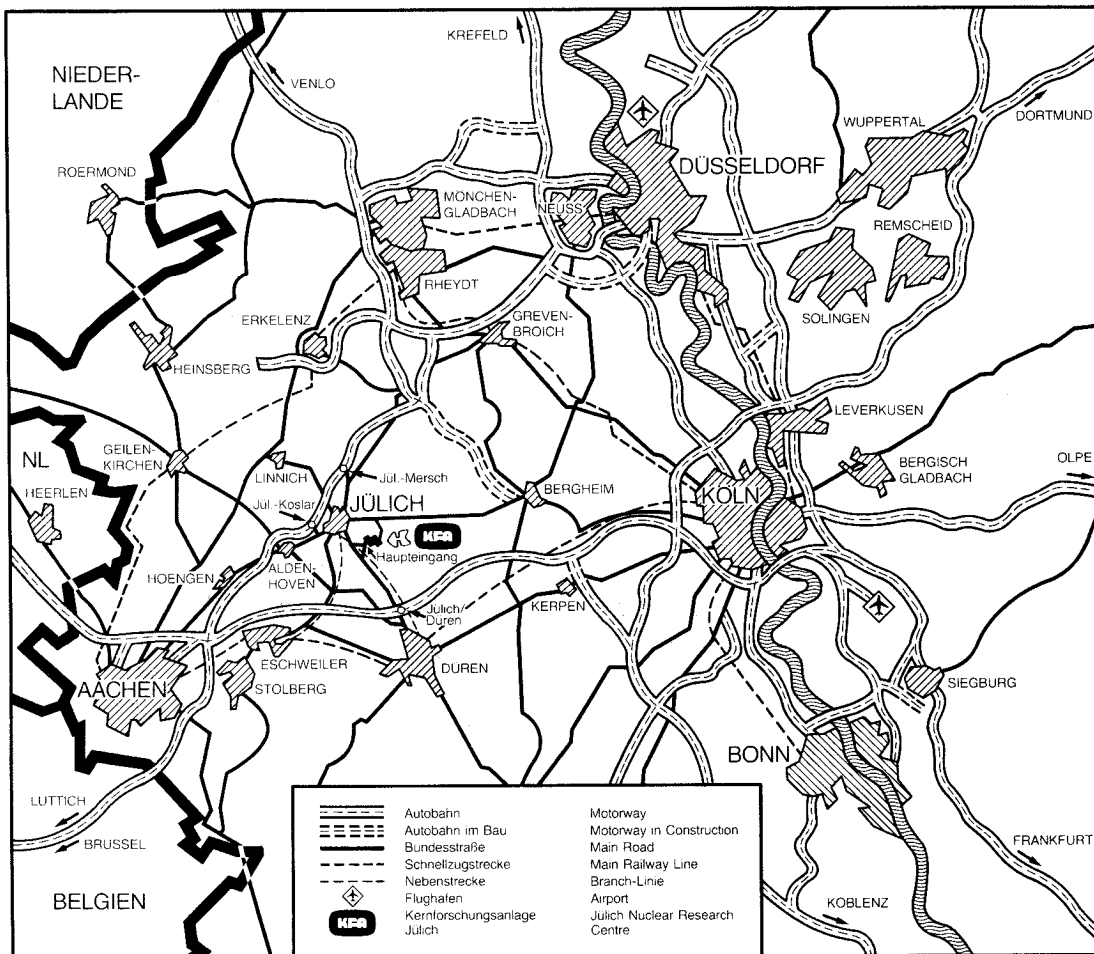
Institut für Plasmaphysik

**Untersuchungen zum Transport von
Wasserstoff und seiner Freisetzung
an amorphen, wasserstoffhaltigen
Kohlenstoffschichten (a-C:H)**

von

Jürgen Pillath

Jül-2292
Juli 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2292
 Institut für Plasmaphysik Jülich-2292
 D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Untersuchungen zum Transport von Wasserstoff und seiner Freisetzung an amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten (a-C:H)

von

Jürgen Pillath

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1. 1.	Die Plasma-Wand-Wechselwirkung in der Fusionsforschung	1
1. 2.	Wandkonditionierung	4
1. 3.	Karbonisierung	5
1. 4.	Motivation und Ziel der Arbeit	9
2.	Hochfrequenzunterstützte Glimmentladungen	12
2. 1.	Technik und Klassifizierung der Entladungstypen	12
2. 2.	Eigenschaften der RG-Entladung	13
2. 3.	Karbidisierung und Karbonisierung	14
3.	Karbonisierungsschichten	16
3. 1.	Klassifizierung und Struktur von amorphen Kohlenstoffschichten	16
3. 2.	Eigenschaften von Karbonisierungsschichten (a-C:H-Schichten)	23
3. 2. 1.	Mechanische Eigenschaften	24
3. 2. 2.	Haftvermögen	25
3. 2. 3.	Optische Eigenschaften	27
3. 2. 4.	Elektrische Eigenschaften	28
3. 2. 5.	Chemische Eigenschaften und Erosionsverhalten	29
3. 2. 6.	Anwendungen von a-C:H-Schichten	32
4.	Theorie der Wasserstoffpermeation durch Metalle	33
4. 1.	Allgemeines	33
4. 2.	Der stationäre Fall und die Permeationszahl W	37
4. 3.	Der instationäre Fall	40
4. 4.	Die asymmetrische Membran	41
5.	Experimentaufbau und Kalibriermessungen	43
5. 1.	Experimenteller Aufbau	43
5. 2.	Meßmethoden	49
5. 3.	Kalibriermessungen	56
5. 4.	Konditionierung	67
6.	Theoretische Betrachtungen zur Wasserstoffpermeation durch a-C:H-beschichtete Metallmembranen	75

7.	Experimente zur Wasserstoffpermeation durch die karbonisierte Eisenmembran	84
7. 1.	Allgemeine Vorbemerkungen	84
7. 2.	Permeationsmessungen bei molekularer Beaufschlagung der karbonisierten Membran	87
7. 3.	Permeationsverlauf während der Karbonisierung	91
7. 4.	Stationäre Permeationsmessungen bei atomarer Beaufschlagung der karbonisierten Membran mit Wasserstoff	93
7. 5.	Dynamik der Permeationssignale bei atomarer Beaufschlagung mit Wasserstoff	102
7. 6.	Wasserstoffpermeation aus α -C:H unter dem Einfluß von RG-Entladungen in Edelgasen	107
7. 7.	Einfluß von RG-Entladungen in Edelgasen auf die plasmainduzierte Permeation von Wasserstoff durch die karbonisierte Membran	111
8.	Theoretische Betrachtungen zur Wasserstofffreisetzung und zum Wasserstoffrecycling an α-C:H-Schichten	114
9.	Experimente zur Wasserstofffreisetzung und zum Wasserstoffrecycling an α-C:H-Schichten	124
9. 1.	Vorbemerkungen	124
9. 2.	Wasserstofffreisetzung bei einer RG-Entladung in Argon	124
9. 3.	Wasserstoffrecycling und Isotopenaustausch	128
9. 4.	Freisetzung des implantierten Deuteriums durch RG-Entladungen in Argon	133
9. 5.	Vergleichende Betrachtungen zur Dynamik des Freisetzungs- und Permeationsverhaltens	134
10.	Bedeutung der Ergebnisse für das Wasserstoffrecycling in Tokamaks	138
11.	Zusammenfassung	144
	Literaturverzeichnis	147

1. Einleitung

1. 1. Die Plasma-Wand-Wechselwirkung in der Fusionsforschung

Die zur Zeit aussichtsreichsten Konzepte zur Energiegewinnung durch kontrollierte Kernfusion gehen vom magnetischen Einschluß eines Deuterium-Tritium-Plasmas in der Tokamakkonfiguration aus, in der folgende Kernreaktion ablaufen soll (z.B. [Raeder81]) :



Für eine sich selbst erhaltende Fusionsreaktion muß die durch die α -Teilchen im Plasma deponierte Leistung mindestens gleich den Leistungsverlusten durch Strahlung und Transportprozesse sein. Für den Fall eines reinen D-T-Plasmas führt dies auf die Zündbedingung

$$n\tau_E \geq 1,6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}\text{s} \quad (1-2)$$

für eine Plasmatemperatur von ca. 15 keV im günstigsten Fall. Dabei ist n die Plasmadichte und τ_E die totale Energieeinschlußzeit. Sie ist ein Maß für die Zeit, in der ein Plasma seine Energie aufgrund von Strahlungs- und Transportverlusten verliert. Abb. 1-1 zeigt den Verlauf der Zündkurve für den verunreinigungsfreien Fall. Damit ein System zündfähig ist, muß es einen Punkt oberhalb dieser Zündkurve erreichen.

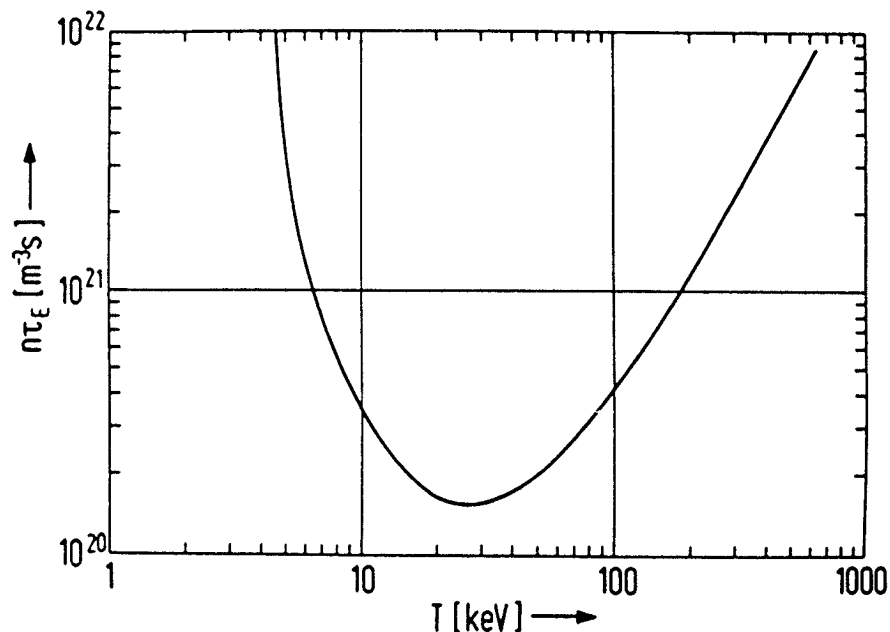


Abb. 1-1 Zündkurve für ein reines D-T-Plasma. (Entnommen aus [Raeder81].)

Die Anwesenheit von Verunreinigungsatomen mittlerer und hoher Kernladungszahl Z , die

nicht vollständig ionisiert sind, führt zu zusätzlichen Strahlungsverlusten. Durch weitere Ionisierung und Anregung dieser Ionen verlieren Elektronen aus dem Plasma Energie, die anschließend bei einem Elektroneneinfang als Rekombinationsstrahlung oder bei elektronischer Abregung des Ions als Linienstrahlung aus dem Plasma abgestrahlt wird. Bei letzterer ist die abgestrahlte Leistung ungefähr proportional zu Z^{3-4} . Verunreinigungsatome im Plasma führen auch zur Erhöhung der Bremsstrahlungsverluste, die durch die Ablenkung der Elektronen im Feld der relativ schweren Ionen entstehen. Die Leistungsdichte dieser Verluststrahlung ist proportional zu Z^2 .

Die direkte Folge von Plasmaverunreinigungen ist somit - neben einer Verdünnung des Plasmas - die Zunahme der Energieverluste durch Strahlung und damit die Abnahme der Energieeinschlußzeit τ_E , wodurch das Erreichen der Zündbedingung (1-2), (Abb. 1-1) noch mehr erschwert wird.

Die bedeutsamsten Quellen für Verunreinigungen des Plasmas sind die nach der Kernreaktion (1-1) entstehenden Heliumkerne, gewissermaßen die Asche des Fusionsprozesses, und die Wechselwirkung des Plasmas mit den umgebenden Gefäßwänden. Dieser Kontakt des Plasmas mit den materiellen Wänden ist jedoch, zumindest in einem gewissen Umfang, unvermeidbar. Zum einen ist für die Entfernung des Heliums aus dem Fusionsplasma letztendlich ein Plasma-Wand-Kontakt erforderlich. Zum anderen ist auch ein vollständiger magnetischer Plasmaeinschluß nicht realisierbar. So muß die bei der Fusionsreaktion freiwerdende Energie durch elektromagnetische Strahlung oder über einen energiereichen Teilchenfluß aus dem Plasma abgeführt werden. Aber auch bei bestehenden Forschungsmaschinen, in denen die Zündbedingung nicht erreicht wird, findet eine rege Wechselwirkung zwischen dem Plasma und den umgebenden Gefäßwänden statt. Die Ursache dafür sind Ladungsaustauschprozesse, durch die energiereiche Neutralteilchen gebildet werden, die dann, ungehindert durch das Magnetfeld, die Wand erreichen können. Ein sehr wichtiger weiterer Mechanismus sind auch Stöße zwischen den Wasserstoffionen und Elektronen im Plasma, wodurch diese aus dem einschließenden Magnetfeld hinausdiffundieren und in die Abschälschicht gelangen können. Dort verlaufen die magnetischen Flußflächen nicht mehr geschlossen, sondern schneiden die Wand bzw. die Limiter. Diese Limiter, oder auch die Divertorplatten in einer Divertorkonfiguration, sind die Komponenten eines Tokamaks, die als erste Elemente die räumliche Plasmaausdehnung begrenzen und dadurch am stärksten mit dem Plasma in Kontakt treten. An diesen thermisch hochbelastbaren Bauelementen treten damit auch die höchsten Teilchen- und Wärmeflüsse auf. Flußdichten von $10^{18} - 10^{19}$ Deuteronen/cm²s wurden am Limiter des Tokamak TEXTOR¹ gemessen. Demgegenüber

¹ Der Tokamak TEXTOR (Torus Experiment for Technology Oriented Research) des Institutes für Plasmaphysik (IPP) der Kernforschungsanlage Jülich (KFA) ist ein Großexperiment, an dem speziell die Problematik der Plasma-Wand-Wechselwirkung in der Fusionsforschung untersucht wird.

liegt die Teilchenflußdichte auf die erste Wand um einige Größenordnungen niedriger bei typisch $10^{15}/\text{cm}^2\text{s}$. Der totale Fluß teilt sich dabei ungefähr im Verhältnis 1:1 auf die Limiter und die Wandflächen im TEXTOR auf [Samm87]. Die typische Energie der auf die Limiter auftreffenden Teilchen liegt zwischen 10 und einigen 100 eV.

Die unmittelbare Folge dieser Plasma-Wand-Wechselwirkung ist die Verunreinigung des Plasmas mit Wandmaterial bzw. den auf den Wandoberflächen adsorbierten Stoffen durch Zerstäubungs- (sputtering) und chemische Erosionsprozesse. Innerhalb der Fusionsforschung kommt deshalb der Untersuchung der Plasma-Wand-Wechselwirkung eine große Bedeutung zu.

Die in einem Tokamakplasma auftretenden Verunreinigungen werden üblicherweise je nach ihrer Ordnungszahl Z in zwei Klassen aufgeteilt:

a) Mittel- und Hoch-Z-Verunreinigungen bestehen in der Regel aus Metallen wie Fe, Cr, Ni und ggf. Mo aus den Wand- und Strukturelementen, die zumeist aus Edelstahl oder Inconel (einer Ni-Basis-Legierung) gefertigt sind. Zerstäubungsprozesse spielen hier die wichtigste Rolle bei der Freisetzung. Insbesondere bei Anwesenheit von Verunreinigungen im Plasma steigt die Zerstäubungsrate sehr rasch an. So ist die Ausbeute im Fall des physikalischen Sputterprozesses von Wandmaterial durch schwere Ionen wesentlich größer als durch Protonen oder Deuteronen, zumal sie durch ihren zumeist höheren Ionisierungsgrad im Schichtpotential der Randschicht vor der Wand stärker beschleunigt werden. Typische Werte der Aufprallenergien, wie sie an TEXTOR ermittelt wurden, liegen bei ca. 80 eV für Wasserstoffionen, aber 500 eV für vollionisierte Sauerstoffionen [Pospieszyk87]. Eine größere Kontamination mit Metallatomen kann sogar zur "Selbstzerstäubung" führen - ein lawinenartig anwachsender Prozeß.

Durch lokale Bogenbildung oder durch Verdampfen bzw. Sublimieren als Folge thermischer Überbelastung kann außerdem Wandmaterial ins Plasma gelangen.

b) Niedrig-Z-Verunreinigungen bestehen in den heutigen Maschinen im wesentlichen aus Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O). Obwohl die Konzentration dieser Elemente in Edelstahl und Inconel sehr niedrig ist (<100 ppm), hat es sich herausgestellt, daß die Oberflächen dieser bevorzugt eingesetzten Legierungen mit einer mehrere 10 nm dicken sauerstoff- und kohlenstoffreichen Schicht bedeckt sind, die sich selbst durch sorgfältigste Behandlung und Reinigung (Ultraschallbäder, Elektropolieren) nicht entfernen läßt [Betz74/Dietz76].

Wie Experimente von Dietz und Waelbroeck gezeigt haben [Dietz77/Dietz79], bildet atomarer Wasserstoff aus dem Plasma durch chemische Reaktion an dieser Oberflächenschicht mit hohen Raten flüchtige Produkte wie CH_4 , H_2O und CO bzw. CO_2 . Ein analoger Vorgang bei der Erosion von Wandkomponenten aus Graphit durch

Wasserstoff und Sauerstoffverunreinigungen führt ebenfalls zur Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffoxiden. Diese Gase gelangen schnell ins Plasma, werden dort dissoziiert und ionisiert und tragen so zu einer raschen Kontamination des Tokamakplasmas bei. Daneben sorgen auch die schon erwähnten Zerstäubungsprozesse ebenfalls für eine Freisetzung dieser Niedrig-Z-Verunreinigungen.

1. 2. Wandkonditionierung

Die stark anwachsenden Strahlungsverluste bei zunehmender Kontamination des Plasmas machen es erforderlich, die Verunreinigungskonzentration so klein wie möglich zu halten. Ein einfaches Beispiel [Winter88] soll hier im Fall des Tokamak TEXTOR die Empfindlichkeit eines Plasmas gegenüber Verunreinigungen demonstrieren:

Im typischen Fall enthält eine Plasmafüllung $3 \cdot 10^{20}$ Wasserstoffatome. Wird nur 1/10 einer Monolage Sauerstoff in das Plasma freigesetzt, so entspricht dies $7 \cdot 10^{19}$ Sauerstoffatomen (1 Monolage (ML) entspricht ca. $2 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm²), d.h. etwa 25% der Protonenkonzentration. Bei vollständiger Ionisation der Sauerstoffatome würde sich der gesamte Elektroneninhalt des Plasmas nahezu verdreifachen.

Es müssen daher leistungsfähige Verfahren angewendet werden, um die leichten Verunreinigungen möglichst vollständig von den Metalloberflächen zu entfernen. Hierzu wurde am Institut für Plasmaphysik der KFA Jülich ein Konditionierungsverfahren entwickelt, das auf Reinigungsentladungen in Wasserstoffplasmen basiert [Winter80/Winter81/Waelbroeck80/Waelbroeck84]. Dabei wird die chemische Reaktivität von atomarem Wasserstoff genutzt, der in einer hochfrequenzunterstützten Glimmentladung (RG-Entladung, s. Kap. 2) im Gasdurchstrom gebildet wird. Hierbei erfolgt eine chemische Reaktion der atomaren Wasserstoffteilchen mit dem Kohlenstoff und Sauerstoff auf den Wandoberflächen zu flüchtigen Gasen, die aus dem Gefäß abgepumpt werden. Es gelang, diese Reinigungsentladungen gezielt zu optimieren. Erforderlich ist hierbei ein hoher kontinuierlicher Fluß atomaren Wasserstoffs auf die Wand bei einer so niedrigen Dichte und Temperatur der Entladung, daß eine Ionisation und damit die Redeposition der gebildeten Gasmoleküle weitgehend vermieden wird. Durch dieses Glimmreinigungsverfahren lassen sich die Niedrig-Z-Verunreinigungen soweit reduzieren, daß sich stabile Tokamakplasmen mit befriedigenden Eigenschaften (mit $Z_{\text{eff}} \approx 2-3$)² erzielen lassen. Es zeigte sich jedoch, daß nach der Reduzierung von Sauerstoff und Kohlenstoff die Metallverunreinigungen eine um so wichtigere Rolle spielen. Insbesondere bei dem Betrieb von Zusatzheizverfahren, wie der Einkopplung

² $Z_{\text{eff}} = (\sum n_i Z_i^2) / n_e$ ist die effektive Ordnungszahl des Plasmas, wobei n_i die Dichte der Atome mit der Ordnungszahl Z_i und n_e die Elektronendichte im Plasma sind. Für ein verunreinigungsfreies Wasserstoff- bzw. Deuteriumplasma ist $Z_{\text{eff}} = 1$.

elektromagnetischer Wellen zur Ionenzyklotronresonanzheizung, ergab sich durch den erhöhten Leistungsfluß zur Wand während des Heizimpulses eine starke Freisetzung von Metallen. Die Folge davon war, daß nahezu die gesamte zugeführte zusätzliche Energie durch Metalle aus dem Plasmazentrum abgestrahlt wurde und die Tokamakentladung unkontrolliert zusammenbrach. Um dieses Problem zu umgehen, ist deshalb die Verwendung eines Wandmaterials, das lediglich aus Elementen niedriger Kernladungszahl besteht, wünschenswert. Das im nächsten Abschnitt beschriebene Karbonisierungsverfahren bietet die Möglichkeit, die gesamten Wandflächen eines Tokamaks mit einem geeigneten Niedrig-Z-Material zu beschichten.

1. 3. Karbonisierung

Bei der im Institut für Plasmaphysik der KFA Jülich entwickelten Karbonisierung [Winter84/Winter87a] handelt es sich um ein neuartiges Verfahren zur Wandkonditionierung. Dabei wird ein dünner, "diamantähnlicher", amorpher, wasserstoffhaltiger Kohlenstofffilm (a-C:H-Film) in situ auf die gesamte dem Plasma zugewandte Innenfläche abgeschieden. Solche Kohlenstoffschichten können mit einer RG-Entladung in einem CH_4/H_2 -Gemisch deponiert werden. Die Moleküle werden in einem Glimm-Plasma ionisiert, im Kathodenfall auf ca. 300 eV beschleunigt und in die Wandoberfläche implantiert (s. Kap. 2). Bei geeigneter Prozeßführung wächst dann dort eine homogene, amorphe Schicht auf. Da die metallische Wand eine Äquipotentialfläche darstellt, ermöglicht die Glimmentladung eine weitgehend homogene Beschichtung selbst bei komplizierter Geometrie der Wandflächen.

Durch die Bedeckung der gesamten plasmazugewandten Oberfläche mit amorphem Kohlenstoff wird die Freisetzung von Metallen durch Plasma-Wand-Wechselwirkungsprozesse praktisch vollständig unterdrückt [Winter87a]. Nach der Karbonisierung von TEXTOR konnten Metallkonzentrationen von ca. $1 \cdot 10^{-5}$, bezogen auf die Elektronenkonzentration n_e , erreicht werden, die damit im Vergleich mit nicht-karbonisierten Wänden um einen Faktor 50 niedriger liegen. Eine Reduktion der Sauerstoffverunreinigungen um einen Faktor 5-8 auf $n_O/n_e = (2-6) \cdot 10^{-3}$ konnte ebenfalls beobachtet werden. Der Anstieg der Kohlenstoffkonzentration auf Werte von $n_C/n_e \approx 1\%$ im Plasmakern ist hingegen relativ gering und aufgrund der niedrigen Kernladungszahl von $Z = 6$ nicht so gravierend. Die Verbesserungen der Plasmaeigenschaften spiegeln sich auch in einer Absenkung von Z_{eff} auf Werte von ca. 1,5 wider, die routinemäßig in einer karbonisierten Maschine erreicht werden können. Als Folge dieser guten Plasmareinheit ließ sich eine erhebliche Verbesserung der Betriebsbedingungen, wie höhere Plasmadichte, höherer Energieinhalt, größere Pulsdauer - auch mit Zusatzheizverfahren - , erreichen.

Obwohl die typischerweise im TEXTOR abgeschiedenen a-C:H-Filme eine Dicke von nur 100 - 200 nm haben, erreichen sie unter normalen Bedingungen eine Lebensdauer von mehreren 100 Tokamakentladungen [Winter87a]. Die Ursache dafür liegt in der relativ geringen Erosionsrate der a-C:H-Schichten von 0,01 - 0,1 C-Atome/H-Atom durch Wasserstoffatome bzw. -ionen [Vietzke87a], so daß auch bei den hohen auftretenden Wasserstoffflüssen im Tokamak (TEXTOR: Limiter: 10^{18} - 10^{19} Atome/cm²s; Wand: ca. 10^{15} Atome/cm²s) die erwähnte lange Lebensdauer erreicht wird. Weiterhin unterstützt auch ein wirksamer Redepositionsprozeß von Kohlenstoff die Haltbarkeit der Beschichtung: Die gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden in der Randschicht des Plasmas ionisiert und erneut deponiert. Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich bei diesem redeponierten Kohlenstoff wiederum um a-C:H handelt und sich praktisch nicht von der ursprünglich aufgetragenen Schicht unterscheidet [Wienhold87a]. Eine Neukarbonisierung wird damit in der Regel erst nach einer Verunreinigung der Kohlenstoffschicht durch Metallatome (z.B. durch Zerstäubung von den Metalllimitern) notwendig. In Verbindung mit Graphitlimitern (sog. "Ganz-Kohlenstoff-Maschine") läßt sich somit eine weitere Erhöhung der Standzeit von a-C:H-Schichten im Tokamak erzielen. Im Falle von TEXTOR ist nach dem Einsatz von Graphitlimitern seit Mitte 1985 normalerweise eine Neukarbonisierung erst nach 1000 - 2000 Entladungen erforderlich [Winter87b/Waelbroeck87].

Ein weiterer Vorteil der a-C:H-Schichten besteht in der Möglichkeit, diese schnell wieder entfernen zu können, wenn dies z.B. nach einer Metallkontamination der Schicht erwünscht ist. Als Verfahren eignet sich hier die chemische Reaktion von Wasserstoffionen aus einer RG-Entladung mit dem Kohlenstoff der Beschichtung zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die abgepumpt werden. Die Verwendung von He/O₂-Gemischen in einer Reinigungsentladung ermöglicht die Abtragung der a-C:H-Schicht darüber hinaus mit einer noch wesentlich höheren Effizienz [Pankow86].

Sei Ende 1984 wird das Karbonisierungsverfahren am TEXTOR routinemäßig eingesetzt und hat auch inzwischen weltweit bei vielen Tokamaks Verbreitung erfahren.

Die Karbonisierung führt aber nicht nur zu einer starken Unterdrückung der Hoch-Z-Verunreinigungen, sondern beeinflußt auch das sogenannte Recycling-Verhalten eines Tokamaks. Als Recycling [Wilson81] bezeichnet man den wiederholten Austausch von Wasserstoffteilchen aus dem Plasma und aus der Wand. Statistisch gesehen läuft so ein Austauschvorgang mehrere Male während einer Tokamakentladung ab. Die mittlere Verweilzeit eines Wasserstoffatoms im Plasma wird als Teilcheneinschlußzeit τ_p bezeichnet. Bei den typischen Entladungsbedingungen im TEXTOR liegt τ_p bei ca. 80 ms [Wolf86]. D.h. bei einer Entladungsdauer von ca. 4 s durchläuft im statistischen Mittel jedes Teilchen 50 mal einen Recycling-Zyklus.

Der Recyclingkoeffizient R gibt die Zahl der aus der Wand freigesetzten

Wasserstoffatome³ pro auftreffendes Wasserstoffatom an. Je nachdem ob $R > 1$ oder $R < 1$ ist, kann die Plasmadichte, auch in Anwesenheit externer Wasserstoffquellen, wie der Neutralteilcheninjektion (NI), der Pelletinjektion oder des Gaseinlasses, zu- oder abnehmen. Für eine aktive Dichteregulierung des Plasmas in Kombination mit Pelletinjektion oder Neutralteilcheninjektion als Zusatzheizverfahren sind Werte von $R < 1$ erforderlich. Der Recyclingkoeffizient ist eine zeitabhängige Größe, die auch von der Wasserstoffkonzentration in der Wand und der Energieverteilung des auftreffenden Wasserstoffflusses abhängig ist und die während einer Tokamakentladung stark variieren kann. Im Gegensatz zu den meisten Metallen, in denen nur eine geringe Wasserstoffkonzentration vorliegt (z.B. Edelstahl: ≤ 100 ppm), können a-C:H-Schichten große Mengen an Wasserstoff enthalten. Ein typischer Wert liegt bei einem Verhältnis $H/C \approx 0,4$ [Winter87c]. Der Wasserstoffgehalt in nur einer Monolage der Schicht ($8 \cdot 10^{14}$ H-Atome/cm²) entspricht damit ungefähr der Gesamtmenge in einer Plasmafüllung. Es ist daher nicht erstaunlich, daß die Karbonisierung massive Auswirkungen auf das Wasserstoffrecycling hat.

Die Wasserstoffkonzentration im Material hängt jedoch von der Vorgeschichte ab und wird natürlich auch von den Festkörpereigenschaften wie der Diffusionskonstanten D und Oberflächeneigenschaften wie der Rekombinationsratenkonstanten ($2\sigma k_r$) (s. Kap. 4) [Waelbroeck84b] für Wasserstoff beeinflusst.

Für den Fall metallischer Wände wurde ein Recycling-Modell entwickelt [Waelbroeck82] und in einer Vielzahl von Fällen in Labor- und Tokamakexperimenten überprüft [Waelbroeck81/Winter84b/Rota86], so daß eine qualitative und quantitative Beschreibung der Vorgänge praktisch lückenlos möglich ist. In diesem Fall kann man eine einzige Recyclingkonstante R_C definieren (s. Kap. 5) :

$$R_C = D/2\sigma k_r \quad , \quad (1-3)$$

durch die die Materialeigenschaften für das Recycling erfaßt werden. Die charakteristische Recyclingzeit

$$\tau_R = R_C/\alpha\varphi \quad (1-4)$$

ist ein Maß für die Zeitdauer, bis etwa die Hälfte des eindringenden Wasserstoffflusses in Form von Molekülen reemittiert wird. Für Zeiten $t \gg \tau_R$ nimmt der Recyclingkoeffizient R einen Wert von 1 an. Am Beispiel von Inconel (mit

³ In den Fällen, in denen im folgenden eine Unterscheidung zwischen den Wasserstoffisotopen notwendig ist, wird explizit auf Wasserstoff (H_2) und Deuterium (D_2) hingewiesen. Bei den allgemeinen Betrachtungen wird der Einfachheit halber nur von "Wasserstoff" gesprochen.

$R_C = (1-2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) erhält man somit charakteristische Recyclingzeiten unter 1 ms am Limiter ($\varphi = 10^{18} - 10^{19} \text{ H-Atome/cm}^2\text{s}$) und einige Sekunden an der Wand ($\varphi = 10^{15} \text{ H-Atome/cm}^2\text{s}$). In einer Maschine mit metallischen Strukturelementen sind demnach die Limiter sehr schnell im stationären Zustand ($R = 1$), die Wand nimmt jedoch während der gesamten Entladung hindurch mehr Wasserstoff auf, als sie abgibt ($R < 1$) [Winter88].

Demgegenüber ist das Recyclingverhalten in einer karbonisierten Maschine wesentlich komplexer [Winter87b]. Je nach Vorgeschichte und Betriebstemperatur treten Recyclingkoeffizienten $R < 1$ und $R > 1$ auf; bei Temperaturänderungen der Wandflächen durch Teilchenbeschuß kann dies auch während einer einzelnen Tokamakentladung eintreten [Thomas87]. Verantwortlich für dieses vielschichtige Verhalten ist der - verglichen mit Metallen - sehr hohe Gehalt an Wasserstoff, bzw. die Fähigkeit einer an Wasserstoff verarmten Karbonisierungsschicht, Wasserstoff in hohem Maße aufzunehmen und zu binden. Die Art der Vorbehandlung und die Wandtemperatur wirkt sich deshalb viel stärker aus als in einer Maschine mit metallischen Wänden.

So zeigen frisch abgeschiedene Karbonisierungsschichten einen Recyclingkoeffizienten $R > 1$ über viele Entladungen hinweg, da sie einen hohen Anteil an Wasserstoff besitzen, der sich durch teilcheninduzierte Desorption freisetzen läßt. In einer Tokamakentladung macht sich dies durch einen Anstieg der Plasmadichte auch nach Beendigung des externen Gaseinlasses bemerkbar. Diese Nachlieferung des Wasserstoffes aus der Schicht führt dazu, daß bei einer Entladung, die zunächst in einem anderen Wasserstoffisotop als dem in der Schicht gebundenen (z.B. Deuterium-Plasma und a-C:H-Schicht) gezündet wird, ein rascher Austausch der Isotope im Plasma während der Entladung stattfindet; d.h. die Tokamakentladung beginnt in reinem Deuterium und endet schließlich mit einem Verhältnis $H/D \approx 4 - 5$.

Bei höheren Temperaturen ($\geq 350^\circ\text{C}$) findet eine starke thermische Ausgasung von Wasserstoff aus der Schicht statt. Durch die somit verringerte Wasserstoffkonzentration innerhalb der Schicht läßt sich ein Recyclingkoeffizient $R < 1$ erreichen und über eine Vielzahl von Entladungen aufrechterhalten. Dabei wirkt offensichtlich die Ausgasung zwischen den Tokamakentladungen einem andauernden Wiederanstieg der Wasserstoffkonzentration entgegen. Bei den Entladungen zeigt sich folglich eine starke Abnahme der Dichte nach Beendigung des Gaseinlaßpulses.

Während bei tieferen Temperaturen ($\leq 150^\circ\text{C}$) die Schicht nur im Bereich der Implantationstiefe an der Wechselwirkung mit den Wasserstoff-Wandflüssen teilnimmt, scheint sie im Falle hoher Temperaturen mit ihrem gesamten Volumen beteiligt zu sein. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung des Wasserstofftransportes innerhalb der Karbonisierungsschichten.

Eine weitere Beeinflussung der Recyclingeigenschaften läßt sich auch durch Glimmentladungen in Helium erreichen. Die dadurch hervorgerufene Reduzierung des

Wasserstoffgehaltes der Schicht bewirkt gleichfalls eine Steigerung des Aufnahmevermögens für Wasserstoff in nachfolgenden Tokamakentladungen, gleichbedeutend einer Erniedrigung des Recyclingkoeffizienten.

Auch wasserstoffimplantierter Graphit zeigt hinsichtlich des Recycling- und Ausgasungsverhaltens, der chemischen Erosionsrate beim Beschuß mit Wasserstoffionen und der teilcheninduzierten Desorption ein ganz ähnliches Verhalten wie die a-C:H-Schichten [Vietzke87a/Vietzke87b/Winter87c]. In beiden Fällen ist ihre Struktur amorph und die Sättigungskonzentration von Wasserstoff vergleichbar. Es ist somit gerechtfertigt anzunehmen, daß sich die Ergebnisse der Untersuchungen des Wasserstoffrecyclings an karbonisierten Maschinen auch auf solche mit graphitischen Wänden übertragen lassen.

1. 4. Motivation und Ziel der Arbeit

Obwohl heutzutage Graphit und a-C:H-Schichten bevorzugt als Wandmaterial in Tokamaks eingesetzt werden, war die genaue Kenntniss der komplexen Vorgänge beim Wasserstoffrecycling und der Isotopenkontrolle äußerst lückenhaft. Auch die gesamte Problematik des Transportes von Wasserstoff und seine Inkorporation in a-C:H, gerade im Hinblick auf den späteren Einsatz von radioaktivem Tritium in Fusionsanlagen, war nur unzureichend untersucht. So war insbesondere der Rekombinations- und mikroskopische Transportmechanismus bei der Molekülfreisetzung sowie die Substitution von Wasserstoff in der Schicht durch Wasserstoffisotope aus dem Plasma noch nicht geklärt.

Ziel der Arbeit sollte deshalb die Untersuchung zweier wichtiger Punkte sein:

Zum einen sollten die Prozesse der teilcheninduzierten Wasserstoffdesorption aus a-C:H-Schichten analysiert und aufgeklärt werden.

Eng damit verknüpft ist andererseits die Problematik des Wasserstofftransportes in a-C:H-Filmen, die den zweiten wichtigen Themenkreis in dieser Arbeit bilden sollte.

In beiden Fragestellungen sollten sowohl die chemischen Aspekte (z.B. Molekülbildung, Reaktionsraten) wie auch die rein physikalischen (Stoßprozesse, Zerstäubungsvorgänge) berücksichtigt werden.

Es wurden dazu Simulationsexperimente in Laborversuchen durchgeführt, die eine genauere Untersuchung der Phänomene und eine bessere Interpretation der gewonnenen Ergebnisse ermöglichen, als es bei einem Tokamakversuch möglich wäre. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, daß die Bedingungen sowohl bei der Beschichtung, als

auch bei den Plasma-Simulationsexperimenten, weitgehend der Situation in einem Tokamak entsprechen, damit die ermittelten Resultate auf die dort herrschenden Zustände übertragbar sind.

Gemäß der unterschiedlichen Fragestellung wurden auch zwei unterschiedliche experimentelle Methoden eingesetzt.

Die teilcheninduzierte Desorption bei Beaufschlagung der a-C:H-Schicht mit niederenergetischen Ionen aus einer Hochfrequenz- bzw. Glimmentladung wurde mit Hilfe massenspektrometrischer Analysen untersucht.

Für die Aufklärung der Transportphänomene in a-C:H wurde die bekannte und bereits in vielen Experimenten gut charakterisierte Permeationstechnik [Walbroeck84b/Rota86/Banno87] eingesetzt, bei der der Durchtritt von Wasserstoff durch eine dünne, in unserem Fall mit a-C:H beschichtete, Metallmembran gemessen wird. Ein Vergleich mit dem Verhalten der unbeschichteten Membran läßt somit Rückschlüsse auf die Vorgänge in der a-C:H-Schicht zu.

Der gezielte Einsatz von Wasserstoff bzw. Deuterium erlaubte in beiden Versuchsreihen die Unterscheidung zwischen Teilchen aus dem Plasma und solchen aus der Schicht, wobei auch die chemischen Reaktionen verfolgt werden können.

Bei Experimenten mit Edelgasen konnten dagegen gerade die chemischen Einflüsse ausgeschaltet werden und damit die rein physikalischen Phänomene ungestört beobachtet werden.

Den grundlegenden Gedanken bildet bei allen diesen Experimenten eine allgemeine Flußbilanzierung für den eindringenden, permeierenden und reemittierten Wasserstoff bzw. Deuteriumfluß. Sie lautet im einfachsten, d.h. stationären Fall, wenn weder ein Einfang noch eine Freisetzung von Wasserstoff in oder aus der Schicht stattfindet:

$$\varphi_{\text{in}} = \varphi_{\text{R}} + \varphi_{\text{P}} \quad (1-5)$$

Dabei sind φ_{in} , φ_{R} , φ_{P} die eindringende, reemittierende und permeierende Wasserstoff- bzw. Deuteriumflußdichte. Insbesondere auch im instationären Fall, wenn Gl. (1-5) nicht mehr gültig ist, ermöglicht eine genaue Bilanzierung der Flüsse eine Aussage über die Vorgänge in der a-C:H-Schicht.

Im folgenden soll nun ein Überblick über die Technik der Rf- und RG-Entladungen gegeben werden (Kap. 2), wie sie für die a-C:H-Beschichtungen (Karbonisierung) und für die Simulationsexperimente verwendet werden.

Nach einer allgemeinen Beschreibung des strukturellen Aufbaus und der Eigenschaften von a-C:H-Schichten (Kap. 3) folgt eine Zusammenfassung der theoretischen Beschreibung der Wasserstoffpermeation durch Metalle nach dem Modell von Waelbroeck [Waelbroeck84b], soweit dies für das Verständnis und die Interpretation der

Permeationsmessungen an der karbonisierten Eisenmembran erforderlich ist (Kap. 4).

Der Aufbau der Versuchsanordnung und ihre Kalibrierung und Konditionierung wird in Kap. 5 erläutert.

Kap. 6 und 7 sowie Kap. 8 und 9 geben eine Darstellung der durchgeführten Permeations- bzw. Recyclingmessungen sowie eine theoretische Beschreibung der Zusammenhänge.

Schlußfolgerungen und eine Diskussion bezüglich der Auswirkungen auf den Einsatz von Karbonisierungsschichten in der weiteren Fusionsforschung bilden den Abschluß des beschreibenden Teils dieser Arbeit.

2. Hochfrequenzunterstützte Glimmentladungen

2. 1. Technik und Klassifizierung der Entladungstypen

Reinigungsentladungen in Wasserstoff wurden von Waelbroeck, Winter et al. [Waelbroeck80/Winter80] als Konditionierungsverfahren von Ultra-Hoch-Vakuum- (UHV) Gefäßen aus Edelstahl entwickelt. Die Grundlage dieser Technik ist die Bildung hochreaktiver Wasserstoffionen und -atome, die mit den Verunreinigungen auf den metallischen Wänden reagieren können. Wie bereits erwähnt, befindet sich auf den Metalloberflächen auch nach gründlicher Reinigung (Ultraschallbäder etc.) eine mehrere 10 nm dicke Schicht, die hauptsächlich aus Sauerstoff und Kohlenstoff besteht. Der reaktive Wasserstoff bildet mit diesen Substanzen flüchtige Verbindungen wie H_2O , CH_4 und höhere Kohlenwasserstoffe, die von der Wand desorbieren können. Ebenso werden CO und CO_2 freigesetzt. Wird die Entladung im Gasdurchstrom betrieben, dann werden diese flüchtigen Reaktionsprodukte zusammen mit dem Wasserstoff kontinuierlich abgepumpt und somit aus dem System entfernt.

In Abb. 2-1 ist das Verfahren schematisch dargestellt.

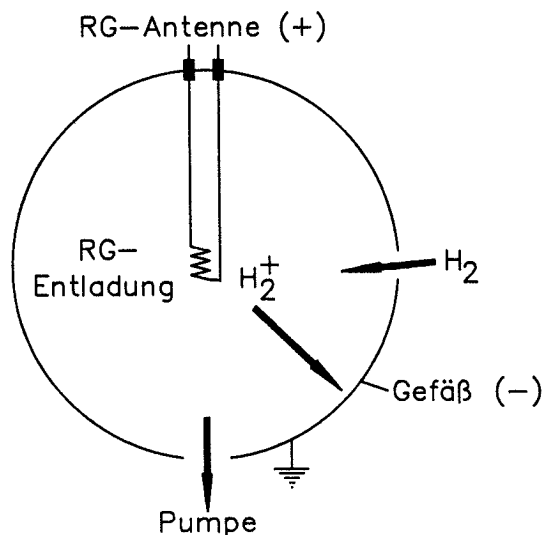


Abb. 2-1 Schematische Anordnung für den Betrieb von RG-Entladungen.

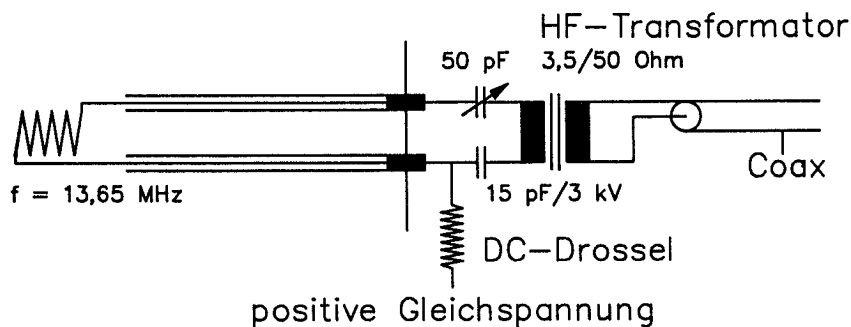


Abb. 2-2 Elektrische Schaltung der RG-Antenne und des Koppelnetzwerkes.

Im Vakuumgefäß befinden sich eine oder auch mehrere Elektroden, die von der geerdeten Gefäßwand elektrisch isoliert sind. Eine solche Elektrode wird durch eine Spule gebildet, die als Induktivität zu einem Serienschwingkreis gehört (Abb. 2-2). Über einen HF-Transformator zur Impedanzanpassung wird diesem Schwingkreis die Ausgangsspannung eines Hochfrequenzgenerators (Sender) zugeführt. Die dabei verwendeten Frequenzen liegen dabei im Bereich von einigen MHz. Im Resonanzfall steht dann an der Spule eine hochfrequente Wechselspannung an, die bei einer ausreichend hohen Güte des Schwingkreises mehrere 100 Volt betragen kann. Zufällig im Gas vorhandene Ionen und freie Elektronen werden in diesem Hochfrequenzfeld beschleunigt und ionisieren durch Stoßprozesse weitere Moleküle und Atome. Als Folge davon weitet sich die Entladung, ausgehend von der HF-Spule, weiter aus. Die unterschiedliche Beweglichkeit von Ionen und Elektronen sowie der Größenunterschied von HF-Spule und Gefäßwand führt dazu, daß die HF-Spule zur Anode und die geerdete Gefäßwand zur Kathode wird, zwischen denen der Hochfrequenzstrom gleichgerichtet wird. In diesem elektrischen Feld werden ionisierte Wasserstoffteilchen (H^+ , H_2^+ , H_3^+) in Richtung auf die Wand beschleunigt, die dadurch also mit einem kontinuierlichen Fluß reaktiven Wasserstoffes beaufschlagt wird. Dieser Entladungstyp wird als (induktiv) gekoppelte Hochfrequenz- (HF-) Entladung oder auch als Rf-Entladung (radio frequency) bezeichnet.

Durch Anlegen einer zusätzlichen Gleichspannung zwischen Antenne (+) und Gefäßwand (-) nimmt die Entladung den Charakter einer Gleichstrom-Glimmentladung an, für die die Bezeichnung "hochfrequenzunterstützte Glimmentladung" oder "radio frequency assisted glow discharge (RG-Entladung)" üblich ist.

Vor der Wand bildet sich der für Glimmentladungen typische Kathodenfall aus, in dem die Ionen auf die Gefäßwand zu beschleunigt werden. Die Flußdichte wie auch die Energie der auf die Wand auftreffenden Plasmateilchen sind in einer solchen RG-Entladung höher als in der Rf-Entladung mit gleicher HF-Leistung.

2. 2. Eigenschaften der RG-Entladung

Der Vorteil der RG-Entladung gegenüber einer reinen DC-Glimmentladung liegt in der Möglichkeit, diese bei kleineren Gasdrücken betreiben zu können. Wie die Untersuchungen von Waelbroeck und Winter gezeigt haben, ist für eine gute Reinigungswirkung ein niedriger Arbeitsdruck nötig, um das Saugvermögen des angeschlossenen Pumpsystems optimal ausnutzen zu können. Bei den üblicherweise im TEXTOR und in Simulationsexperimenten wie in dieser Arbeit eingesetzten Systemen mit HF-Leistungen bis zu 100 W können die Rf- und RG-Entladungen bis unter einen Druck

von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar $^4(\text{H}_2)$ betrieben werden. Dieser minimale Betriebsdruck liegt somit um einen Faktor 20 - 30 niedriger als bei einer reinen DC-Glimmentladung (U_{DC} bis ca. 1000 V typ.). In diesem Druckbereich beträgt das effektive Saugvermögen der Turbomolekularpumpen nahezu 100 %.

Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar liegt auch die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Gas bei ca. 10 cm und übertrifft damit die Breite des Kathodenfalls von ca. 5 cm. Dies ist die Voraussetzung dafür, daß die Ionen den Kathodenfall möglichst stoßfrei und damit ohne Energieverlust durchlaufen können. Dies ist besonders wichtig bei der Karbonisierung, bei der die Energie der schichtbildenden Ionen die Eigenschaften der Karbonisierungsschichten stark beeinflusst (s. Kap. 3).

Messungen des Plasmapotentials U_p mit Langmuir-Sonden in solchen Rf- und RG-Entladungen [Amemiya87/Banno87] ergaben Werte von ca. 20 - 30 V für Rf- und 250 - 300 V für RG-Entladungen. Einfache, positiv geladene Ionen aus dem Plasma würden mit dieser Energie auf die geerdete Wand auftreffen.

Die Abhängigkeit der Flußdichte von den Entladungsparametern und dem Betriebsdruck sowie die Meßmethode selbst sind in Kap. 5 erläutert.

2. 3. Karbidisierung und Karbonisierung

Zur Abscheidung der Karbonisierungsschichten (a-C:H-Schichten) werden ebenfalls RG-Entladungen eingesetzt. Als Prozeßgas werden flüchtige Kohlenwasserstoffe verwendet oder, wie in unseren Experimenten, ein Gemisch aus Methan und Wasserstoff. Analog zur Entladung in Wasserstoff werden die Moleküle im Plasma ionisiert, im Kathodenfall beschleunigt und in die Wandoberfläche implantiert. In diesen Entladungen ist das Plasmapotential gegenüber einer Entladung in reinem Wasserstoff praktisch unverändert und damit auch die Energie des Teilchenflusses auf die Wand.

An dieser Stelle müssen jetzt zwei Prozeßbereiche voneinander unterschieden werden.

Bei geringen Flüssen von Kohlenstoff auf die Wand ($< 10^{12}$ C-Atome/cm²s) und hoher Wandtemperatur (> 300 °C) kann der gesamte auftreffende Kohlenstoff schnell in das Metall hineindiffundieren. Die Kohlenstoffdiffusionsrate ist dabei vergleichbar mit der Auftreffrate. Es wächst dann keine Kohlenstoffschicht auf der Wand auf, sondern es entsteht nur eine oberflächennahe karbidische Schicht. Diese sogenannte Karbidisierung hat sich zur Konditionierung von Fusionsanlagen als unzureichend erwiesen. Sie wird

⁴ Da i.a. bei den verwendeten Meßgeräten und in den technischen Unterlagen noch die Angaben in mbar gebräuchlich sind, werden die Drücke im folgenden ebenfalls in mbar angegeben. Es besteht mit den gesetzlichen Einheiten der Zusammenhang:

$10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ bar}$; $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa}$.

aber manchmal noch zur Verbesserung des Haftvermögens von a-C:H-Schichten eingesetzt.

Bei höheren Kohlenstoffflüssen ($> 10^{13}$ C-Atomen/cm²s) und niedrigerer Wandtemperatur (< 300 °C) wächst auf der Wand eine makroskopische wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht auf. Dieses Karbonisierungsverfahren zur Abscheidung einer a-C:H-Schicht als Wandmaterial im Tokamak hat sich als äußerst geeignet erwiesen.

Eine Erläuterung der Prozeßführung und -kontrolle zu diesem Verfahren findet sich in Kap. 7. Der Mechanismus des Schichtwachstums, die Struktur und einige grundlegende Eigenschaften der Karbonisierungsschichten werden im nächsten Kapitel behandelt.

3. Karbonisierungsschichten

Im folgenden sollen der Schichtaufbau, die Struktur und die Eigenschaften von a-C:H-Schichten ausführlicher erläutert werden, soweit es für die Interpretation der später diskutierten Meßergebnisse des Wasserstofftransportes, der Wasserstofffreisetzung und -implantation in Karbonisierungsschichten und für ihren Einsatz im Tokamak von Belang ist.

3. 1. Klassifizierung und Struktur von amorphen Kohlenstoffschichten

Harte, amorphe Kohlenstoffschichten werden seit 1971 untersucht und in der Literatur beschrieben [Aisenberg71]. Seither sind in den letzten Jahren mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Schichten entwickelt worden. Neben dem bereits beschriebenen RG-Verfahren (Kap. 2) können amorphe, wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten auch durch Sputterprozesse oder auch durch direkten Beschuß eines Substrates mit Kohlenwasserstoffionen ($C_nH_m^+$) aus einer Ionenquelle abgeschieden werden (Übersicht in [Angus86b]). Für eine homogene, großflächige in-situ Beschichtung, wie sie in einem Tokamak erforderlich ist, eignet sich allerdings nur eine plasmachemische Deposition aus der Gasphase. Diese amorphen Kohlenstoffschichten können auf eine große Vielzahl von festen Materialien abgeschieden werden. Sie zeichnen sich durch ihre ungewöhnliche Struktur und ihre außergewöhnlichen Eigenschaften aus. Sie sind typischerweise dichter, härter und gegen chemische Einwirkungen und mechanische Abnutzung resistenter als andere feste Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoffpolymere.

Es handelt sich bei den a-C:H-Schichten um eine Klasse von Stoffen, die in ihren Eigenschaften über eine große Bandbreite variieren können. Je nach Herstellungsverfahren unterscheiden sich die abgeschiedenen Kohlenstofffilme sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrem Wasserstoffgehalt. Es ist deshalb angebracht, eine Klassifizierung dieser Stoffklasse einzuführen. Angus [Angus86a] hat vorgeschlagen, eine solche Einordnung über ihre atomare Zusammensetzung und ihre molare Atomdichte ρ_N vorzunehmen, die durch

$$\rho_N = \rho / \sum_i x_i m_i \quad (3-1)$$

gegeben ist. Dabei ist

- ρ die Dichte der Schicht,
- x_i die atomare Konzentration von Element i und
- m_i die molare Masse des Elementes i.

Abb. 3-1 zeigt die Atomdichte ρ_N für verschiedene Materialien.

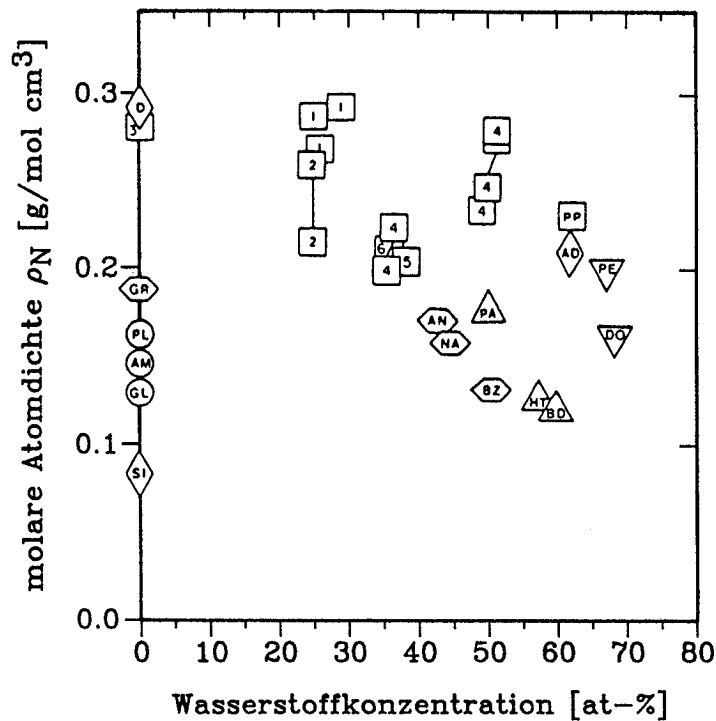


Abb. 3-1 Zusammenhang zwischen der Atomdichte ρ_N und der Wasserstoffkonzentration x_H für verschiedene Kohlenstoffmaterialien.

Es bedeutet: (1)-(6) dichte Kohlenstoff- bzw. Kohlenwasserstofffilme, (AD) Adamantan, (AM) amorpher Kohlenstoff, (AN) Anthracen, (BD) Butadien, (BZ) Benzol, (D) Diamant, (DO) Dodekan, (GL) glasartiger Kohlenstoff, (GR) Graphit, (HT) Hexatrien, (NA) Naphtalin, (PA) Polyacetylen, (PE) Polyethylen, (PL) Polyine, (PP) plasmapolymerisierter Kohlenstoff, (SI) Silizium. (Nach [Angus87].)

Die harten, amorphen Kohlenwasserstoffschichten liegen hier im Gebiet zwischen Diamant und den höheren Kohlenwasserstoffen. Sie weisen im Gegensatz zu anderen Kohlenwasserstoffen mit $\rho_N > 0,2$ eine größere Atomdichte auf.

Die Bezeichnung dieser Kohlenstoffschichten ist in der Literatur vielfältig und nicht immer ganz eindeutig. So werden sie "dichte Kohlenstoffschichten" genannt oder aufgrund ihrer Härte, Transparenz und geringen elektrischen Leitfähigkeit als "harte" oder "diamantartige Kohlenstoffschichten" bezeichnet, da ihre Eigenschaften denen des Diamant ähnlicher sind als denen von Graphit. Der Begriff "i-carbon" wurde von Weissmantel [Weissmantel82] vorgeschlagen und soll darauf hindeuten, daß die Schichten üblicherweise durch Deposition energiereicher Ionen aufwachsen. In letzter Zeit hat sich jedoch die Bezeichnung "a-C:H"-Schichten für die harten, amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschichten durchgesetzt.

In mehreren Untersuchungen [Winter87a/Winter87c/Pankow86] hat sich herausgestellt, daß diese a-C:H-Schichten mit den Karbonisierungsschichten, wie sie in unseren Simulationsexperimenten erzeugt und im TEXTOR zur Wandkonditionierung eingesetzt werden, identisch sind. Im folgenden werden dann auch die Begriffe "a-C:H"- bzw. "Karbonisierungs"-Schicht gleichberechtigt nebeneinander verwendet.

Die Schichteigenschaften und der Wasserstoffgehalt werden stark durch die Energie und die Zusammensetzung der auftreffenden Kohlenwasserstoffmolekülonen bei der Schichtabscheidung beeinflusst (Abb. 3-2) [Angus86b].

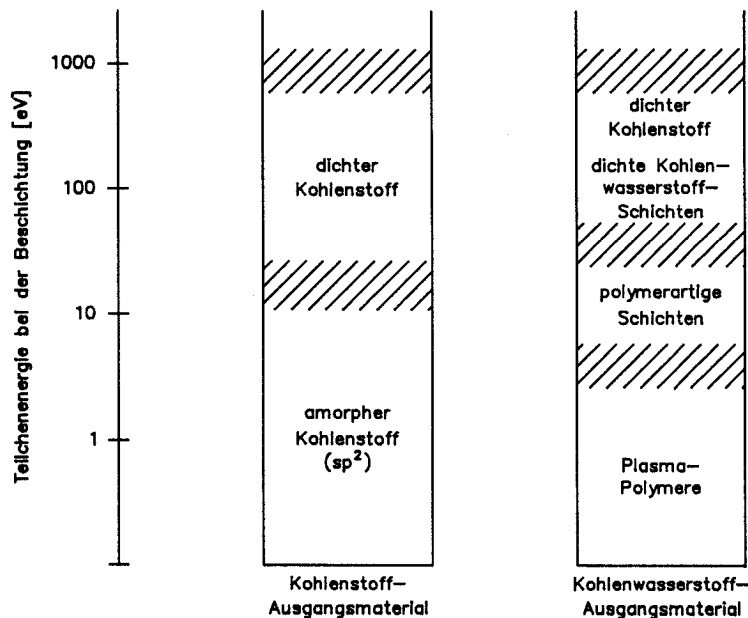


Abb. 3-2 Einfluß der Teilchenenergie beim Schichtaufbau auf die Schichteigenschaften. (Nach [Angus86].)

So wird bei einer Energie von nur wenigen eV eine polymerartige Schicht abgeschieden, die zwar ebenfalls eine amorphe Struktur aufweist, transparent und gegen chemische Angriffe relativ resistent ist, jedoch eine wesentlich geringere Härte und mechanische Beständigkeit aufweist als a-C:H-Filme. Mit steigender Energie der implantierten Ionen nimmt die Härte der Filme zu und man erhält a-C:H-Schichten.

Obwohl bis heute noch nicht alle Details der Schichtstruktur und der Prozesse während des Schichtaufbaus geklärt sind, existieren doch recht plausible Vorstellungen über die Bildung der Kohlenstoffschichten. Beispielsweise werden in einem RG-Plasma die vorhandenen Kohlenwasserstoffionen im Schichtpotential vor der Wand beschleunigt und auf der Oberfläche deponiert. Beträgt die Energie der auftreffenden Ionen nur einige eV (bis ca. 50 eV), so werden die inneren Bindungen der Ionen bei der Deposition nur teilweise aufgebrochen. Die entstehenden freien Valenzen ermöglichen auf der Oberfläche des Substrates eine Reaktion der Ionenbruchstücke untereinander und gegebenenfalls auch mit dem Substrat. Es bildet sich eine polymerartige Schicht aus, in der auch noch Strukturen der Ionen aus dem Plasma enthalten sind. Experimente, in denen die thermische Ausgasung dieser Schichten untersucht wurde, zeigten dann auch, daß dabei bevorzugt höhere Kohlenwasserstoffe (C₃H₃⁺, C₂H₄⁺,...) freigesetzt wurden [Wild87a].

Bei höheren Aufprallenergien (> 100 eV) übersteigt diese sehr stark die inneren

chemischen Bindungsenergien der Molekülionen (einige eV). Die Ionen werden deshalb beim Aufprall auf die Wand vollständig in ihre einzelnen Bestandteile zerlegt. Es wurde daher mehrfach berichtet, daß die Eigenschaften und der Wasserstoffgehalt dieser a-C:H-Schichten nicht von der Art des verwendeten Prozeßgases (z.B. CH₄, C₆H₆, Acetylen, ...) abhängt, die Atome also ihre "Erinnerung" über ihre Vergangenheit vor dem Depositionsprozeß verlieren.

Charakteristisch für diese a-C:H-Schichten ist der große Anteil von tetraedrischen sp³-hybridisierten C-C-Bindungen (Diamantbindungen). Fink, Dischler et al. [Fink83/Dischler83] haben durch Analysen mittels Infrarotspektroskopie und inelastischer Elektronenstreuung ein Verhältnis von 68 % sp³-, 30 % sp²- und 2 % sp¹-hybridisierten Bindungen in der a-C:H-Schicht ermittelt. Die Schicht besteht jedoch nicht aus einem Gemisch von 68 % Diamant und 30 % Graphit, sondern ist vielmehr makroskopisch homogen und von amorpher Struktur. Dies ist wiederholt durch Elektronenbeugungsuntersuchungen festgestellt worden [Winter87c/Dischler85/Weissmantel82]. Abb. 3-3 [Dischler85/Robinson87] zeigt ein einfaches, zweidimensionales Schema einer regelmäßigen, 100 %-igen sp³-Diamant- (a) bzw. 100 %-igen sp²-Graphitstruktur (b). In Abb. 3c ist dagegen ein zusammengesetztes Netzwerk einer amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht dargestellt.

Im einfachsten Modell besteht somit ein a-C:H-Film aus einer zufälligen Vernetzung sp³- und sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome, wobei einzelne Bindungen durch H-Atome besetzt sind. Dischler [Dischler83] findet nach Untersuchungen der infrarotspektroskopischen Feinstruktur von C-H-Schwingungsbanden um 3,4 µm, daß der Wasserstoff hauptsächlich in CH-Gruppen (ca. 60 %) und CH₂-Gruppen (ca. 40 %) gebunden ist.

Es werden jedoch auch Strukturen mit stärkerem heterogenen Charakter vorgeschlagen. Im Modell von McKenzie et al. [McKenzie83] besteht die Schicht aus einer nicht-kristallinen Zwei-Phasen-Struktur aus polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffregionen, die durch sp³-hybridisierte C-C-Bindungen miteinander verbunden sind.

Ein Mechanismus für die bevorzugte Bildung tetraedrischer sp³-Bindungen beim Schichtaufbau wurde erstmals von Spencer [Spencer87] vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, daß der Ionenfluß auf die Substratoberfläche sowohl zum Schichtwachstum beiträgt, als auch eine gewisse Zerstäubung bereits deponierten Materials bewirkt. Die Betrachtung der charakteristischen Energien, die für das Schichtwachstum von Belang sind (Tab. 1), legt die Vermutung nahe, daß die sp³-Strukturen gegen Zerstäubung resistenter sind als die graphitischen sp²-Vorläufer oder die sp¹-Verbindungen. Die typischen Ionenenergien von 50 bis 500 eV beim Schichtaufbau liegen gerade oberhalb der Grenzenergie, d.h. der Verlagerungsenergie, bei der Kohlenstoffzerstäubung stattfindet. Zu der kleineren Verlagerungsenergie von Graphit- (25 eV) gegenüber

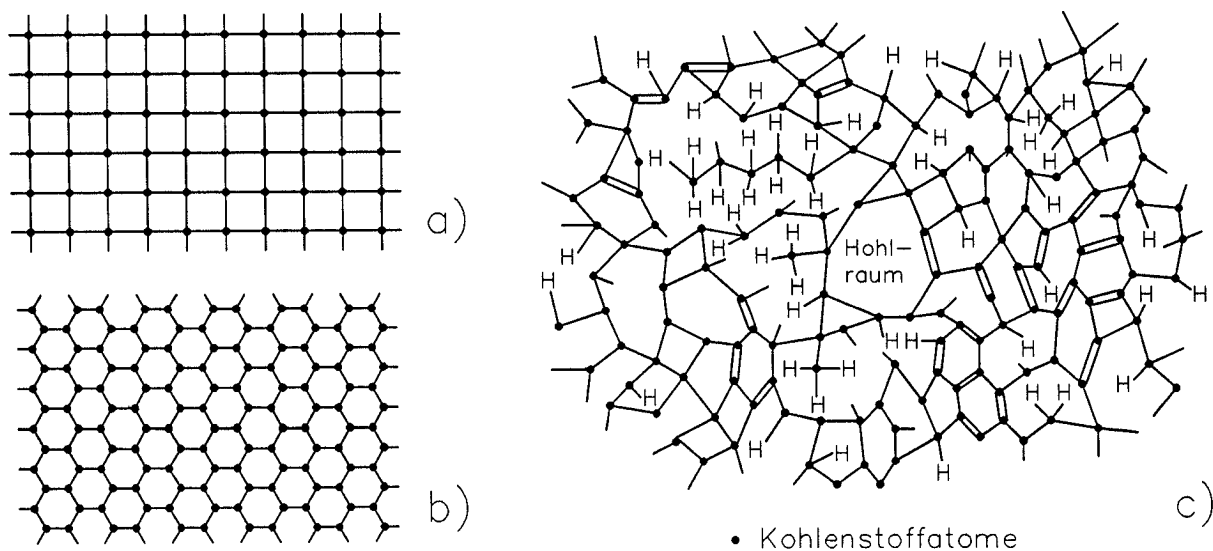


Abb. 3-3 Vereinfachte Darstellung der Struktur von

a) Diamant

b) Graphit und

c) amorphem Kohlenstoff.

(Entnommen aus [Dischler85/Robinson87].)

Tabelle 1 Typische Energien für verschiedene Prozesse

(Angaben aus [Angus86b])

Energie in eV	Erläuterung
10 - 500	typische Aufprallenergien der Ionen beim Schichtaufbau in einer Rf- oder RG-Entladung.
80	Versetzungsenergie für Kohlenstoffatome in Diamant
25	Versetzungsenergie für Kohlenstoffatome in Graphit
15	Grenzenergie für Graphitzerstäubung
7,43	Intraplanare Bindungsenergie in Graphit
0,86	Interplanare Bindungsenergie in Graphit
7,41	Bindungsenergie in Diamant
3,5	typische Bindungsenergie in Kohlenwasserstoffen

Diamantstrukturen (80 eV) kommt noch hinzu, daß die Bindungsenergie der graphitischen sp^2 -Vorläufer in der Nähe der Oberfläche eher von der Größe der interplanaren Bindungsenergie (0,86 eV) als von der höheren intraplanaren Bindungsenergie (7,43 eV) ist. Auch dieses Verhältnis spricht für eine bevorzugte Zerstäubung dieser sp^2 -Strukturen.

Damit allein ist jedoch noch nicht die anfängliche Bildung der sp^3 -C-C-Bindungen erklärt. So bilden Kohlenwasserstoffe mit niedriger Wasserstoffkonzentration normalerweise bevorzugt sp^1 - oder sp^2 -Konfigurationen, während in den a-C:H-Schichten die sp^3 -Bindungen überwiegen, obwohl auch hier das Verhältnis der Wasserstoff- zur Kohlenstoffkonzentration nur 0,15 bis 0,60 beträgt. Jedoch scheinen trotzdem bei dem extremen thermodynamischen Ungleichgewicht während des Beschichtungsprozesses sp^3 -Strukturen zu entstehen. Zur Erklärung wurde vorgeschlagen, daß freier atomarer Wasserstoff, wie er bei der Dissoziation der auftreffenden Ionen entsteht, freie Kohlenstoffvalenzen sättigen und damit die sp^3 -Konfigurationen stabilisieren kann [Angus86b]. Die Verwendung von gesättigten Kohlenwasserstoffen oder sogar von H_2/CH_4 -Gemischen, wie sie in unseren Experimenten eingesetzt werden, führt darüber hinaus zu einem großen Überschuß an Wasserstoff bei der Schichtbildung, wodurch die Absättigung der freien Bindungen durch H-Atome stark begünstigt wird. Es bleibt anzumerken, daß bereits bei Verwendung von reinem Methan als Prozeßgas das Verhältnis $H/C = 4$ ist.

Zerstäubungsprozesse sowie stoßinduzierte Freisetzung von Wasserstoff aus der aufwachsenden Schicht können gleichzeitig für eine Reduzierung der Wasserstoffkonzentration in der a-C:H-Schicht auf Werte von 13 % - 38 % sorgen. Der Anteil des in der Schicht gebundenen Wasserstoffes verringert sich damit bei höheren Temperaturen sowie mit zunehmender Energie der auftreffenden Teilchen bei der Beschichtung [Robinson87].

Darüber hinaus hat sich auch gezeigt, daß sich der Wasserstoffgehalt der Schichten durch nachträglichen Beschuß mit schweren Ionen verringern läßt. In den Kapiteln 7 und 9 werden dazu Experimente mit RG-Entladungen in Edelgasen und ihre Auswirkungen auf die a-C:H-Filme beschrieben.

Nach den bisherigen Modellvorstellungen sorgt der Wasserstoff auch innerhalb der Schicht für eine Absättigung freier Valenzen, die nicht an C-C-Bindungen teilnehmen und für eine Stabilisierung der sp^3 -Konfigurationen. Einen Hinweis darauf geben auch die thermischen Ausgasungsexperimente von a-C:H-Schichten, in denen diese bis über 600 °C aufgeheizt wurden [Dischler83]. Die Experimentatoren ermittelten, daß mit einer Freisetzung des Wasserstoffs bei Temperaturen > 400 °C ein Übergang von sp^3 - zu sp^2 -hybridisierten Bindungen stattfand. Bei 600 °C wies die Schicht nur noch einen graphitischen Charakter (sp^2) auf.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Winter et al. [Winter87c] und Philipps et al. [Philipps87] angegeben. Sie untersuchten die thermische Ausgasung von a-C:H-Schichten mittels Massenspektroskopie der freigesetzten gasförmigen Produkte. Die Filme befanden sich auf einem Edelstahlträger, der durch direkten Stromdurchgang aufgeheizt wurde.

Bei langsamer schrittweiser Aufheizung zeigten die untersuchten a-C:H-Schichten bei ca. 500 °C nicht mehr die charakteristischen Interferenzfarben, sondern nahmen eine schwärzliche Färbung an, die als eine Umwandlung der Schichten in eine graphitische Struktur interpretiert wurde. Die bis dahin freigesetzte Wasserstoffmenge betrug ungefähr 50 % des anfangs in der Schicht gebundenen Wasserstoffes.

Ein Beispiel eines solchen Desorptions-Massenspektrums zeigt Abb. 3-4. Die Probe, die mit einer a-C:H-Schicht von ca. 200 nm beschichtet war, wurde mit einer konstanten Aufheizrate von 7 °C/s erhitzt. Im wesentlichen wurde die Freisetzung von Wasserstoff über einen breiten Temperaturbereich beobachtet. Die Wasserstoffausgasung beginnt gleich oberhalb der Beschichtungstemperatur (hier 200 °C) und setzt sich bis über 1100 °C fort.

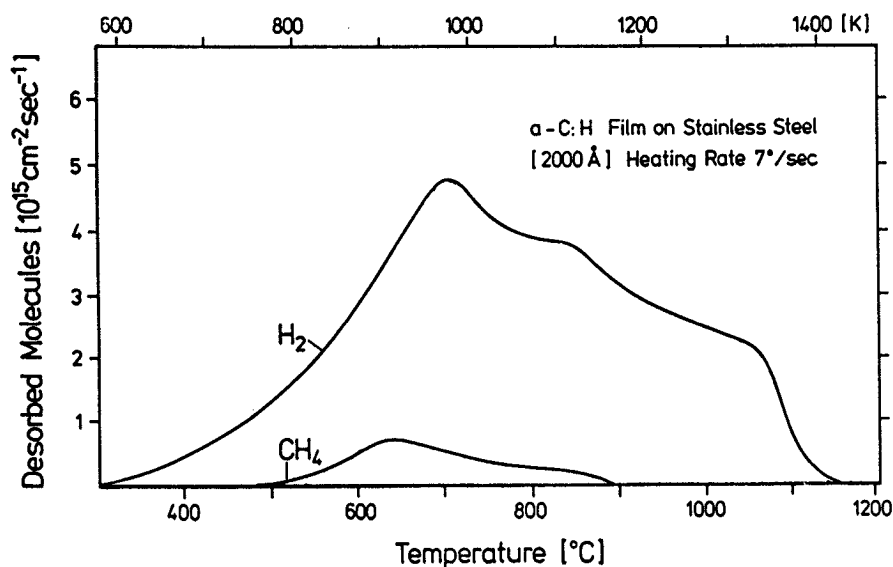


Abb. 3-4 Thermische H₂- und CH₄-Desorption aus einer 200 nm dicken a-C:H-Schicht auf Edelstahl. (Entnommen aus [Winter88].)

Bei den Experimenten wurde auch die Freisetzung von Methan beobachtet, die 2 bis 12 % der desorbierten Wasserstoffmenge betragen kann. Bei Proben mit einer höheren CH₄-Desorption wurden auch C₂H₄-Moleküle mit einem Anteil von ca. 20 % der Methanmenge festgestellt. Wild und Koidl [Wild87a] fanden bei ihren Experimenten zur thermischen Ausgasung von a-C:H-Filmen eine Abhängigkeit zwischen der Ionenenergie bei der Beschichtung und der Wasserstoff- bzw. Kohlenwasserstofffreisetzung. Nach ihren Messungen nimmt der Anteil an thermisch desorbierbarem Methan sowie an höheren Kohlenwasserstoffen mit steigender Ionenenergie während der Beschichtung ab.

Die a-C:H-Schichten weisen demnach in Bezug auf das Ausgasungsverhalten von Kohlenwasserstoffen ein ganz ähnliches Verhalten wie Graphit auf, der durch Implantation mit Wasserstoff gesättigt wurde [Philipps87].

Die große Anzahl der sp^3 -hybridisierten C-Atome verleiht nun der a-C:H-Schicht ihre ungewöhnlichen, "diamantartigen" Eigenschaften, die mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten erlauben - auch außerhalb der Fusionsforschung, wo sie bereits großtechnisch mit sehr gutem Erfolg seit einigen Jahren zur Anwendung kommen. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über ihre Eigenschaften und die wichtigsten Erkenntnisse über ihr Verhalten unter verschiedenen Bedingungen gegeben werden.

3. 2. Eigenschaften von Karbonisierungsschichten (a-C:H-Schichten)

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Literaturdaten über typische a-C:H-Schichten zusammengefaßt und mit denen von Diamant bzw. Graphit verglichen. Die Werte in Klammern wurden für die Karbonisierungsschichten ermittelt, wie sie im TEXTOR zum Einsatz kommen.

Tabelle 2 Eigenschaften von a-C:H-Schichten im Vergleich mit Diamant und Graphit
(Angaben aus [Dischler85/Weast87])

Eigenschaft bei Raumtemperatur	a-C:H	Diamant	Graphit
Dichte [g/cm ³]	1,1-2,0 (1,4-1,65)	3,515	2,255
Wasserstoffgehalt (H/C) (%)	0,15-0,60 (0,4) 13-38 (29)	0,001-0,010 0,1-1,0	-- --
mittlerer C-C-Abstand d_{C-C}	0,25 nm	0,252 nm	0,335 nm (interplanar) 0,145 nm (intraplanar)
Brechungsindex n	1,8-2,4 (2,4)	2,4	--
optische Energielücke [eV]	0,8-1,8	5,48	--
spezifischer elektrischer Widerstand [Ω cm]	$1-10^{16}$ ($1-10^7$)	10^{16}	$13,75 \cdot 10^{-4}$
C-Hybridisierung	68 % sp^3 30 % sp^2 2 % sp^1	100 % sp^3	100 % sp^2
Härte (Vickers) [kg/mm ²]	3000-5000	6900-9600 (abhängig von der Kristallrichtung)	12

3. 2. 1. Mechanische Eigenschaften

Die spezifische Dichte ρ von a-C:H-Schichten liegt mit 1,1 - 2,0 g/cm³ für ein Material aus Kohlenwasserstoffen sehr hoch. Der atomare Anteil von Wasserstoff wird je nach Herstellungsbedingungen mit 13 % bis 38 % angegeben. Für Karbonisierungsschichten aus TEXTOR wurden mit Rutherford-Rückstreuemessungen [Winter87a] Werte von $H/C \approx 0,4 \pm 0,1$, entsprechend einer atomaren Wasserstoffkonzentration von ca. 30 % ermittelt. Ein Vergleich der dabei gemessenen Kohlenstoffbelegung mit der makroskopisch bestimmten Schichtdicke ergibt damit einen mittleren C-C-Abstand von 0,25 nm. Für diese Karbonisierungsfilme kann man daraus eine mittlere Dichte von $\rho = 1,40 - 1,65 \text{ g/cm}^3$ berechnen.

Rauhigkeitsmessungen von a-C:H-Schichten zeigten, daß diese sehr glatt sind. Die Oberflächen wurden z.B. mit einer Diamantnadel eines Schichtdickenmeßgerätes abgetastet. Dabei wird der Verlauf der Höhenniveaus auf der Oberfläche bestimmt. Innerhalb der Meßgenauigkeit des Gerätes von ca. 5 nm sind dabei die Schichten vollkommen glatt und es wird allenfalls die Oberflächenstruktur des tragenden Substratmaterials erfaßt [Winter88].

Verschiedene Untersuchungen zur makroskopischen Homogenität der Schichten wurden mittels Licht- und Elektronenmikroskopie durchgeführt. Bis zu 1000-facher Vergrößerung erwiesen sich die a-C:H-Filme im Lichtmikroskop als vollständig homogen und strukturlos, insbesondere konnten keine Poren in der Oberfläche festgestellt werden. Lediglich auf Kupfer zeigte sich in der Anfangsphase ein unterschiedlich starkes Schichtwachstum auf verschieden gerichteten Körnern. Mit zunehmender Schichtdicke erhält man aber auch hier eine einheitliche, strukturlose Bedeckung mit a-C:H [Pankow86].

Weitere Strukturuntersuchungen von Karbonisierungsschichten aus TEXTOR wurden mit Elektronenbeugungs- und Elektronentransmissionsmikroskopieverfahren von Winter [Winter87c] durchgeführt. Dabei ließ das Fehlen von ausgeprägten scharfen Debeye-Scherrer-Ringen bei der Elektronenbeugung auf die amorphe Struktur der a-C:H-Filme schließen. Es wurden lediglich diffuse Intensitätshalos, wie sie auch bei Gläsern oder Flüssigkeiten auftreten, beobachtet. Transmissionsaufnahmen von 60 nm dicken Schichten zeigten jedoch ein körniges Abbild, das auf die Anwesenheit von Mikrostrukturen in der Größenordnung von 1 nm hinweist. Die Beschaffenheit dieser Strukturen ist allerdings noch unklar. Jedoch finden sich seit einiger Zeit in der Literatur Hinweise auf das Vorhandensein von Mikroporen oder Mikrohohlräumen in der a-C:H-Schicht. Kögel et al. [Kögel88] haben Messungen der Positronenlebensdauer mit langsamen Positronenstrahlen in a-C:H-Schichten durchgeführt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse lassen sich durch die Anwesenheit von Mikrohohlräumen mit einer charakteristischen Dimension von ca. 0,5 nm erklären. Die Konzentration liegt in der

Größenordnung von mindestens 3 Vol-%.

Orlov et al. [Orlov87] untersuchten die Oberflächenrauigkeit von a-C:H-Filmen durch die Messung der Adsorptionsisothermen von Xenon. Auch sie fanden eine mikroporöse Struktur der Schicht und geben einen mittleren effektiven Porendurchmesser von 0,8 nm an.

Schließlich stellte sich bei der Untersuchung des Transportes von Wasserstoff in der Schicht heraus, daß Wasserstoffmoleküle eine große Beweglichkeit aufweisen [Wild87a/Pillath87/Pillath89]. Auch dieses Verhalten, das in Kap. 7 ausführlich erörtert wird, weist auf eine solche Mikroporosität der amorphen Kohlenstofffilme hin.

Obwohl es schwierig ist, die Härte sehr dünner Schichten zu messen, fällt bereits bei einem qualitativen Test auf - bei dem die a-C:H-Schicht mit einer Stahlnadel geritzt wird -, daß eine Zerstörung der Schicht wahrscheinlich nur durch eine Deformation des Trägermaterials eintritt. Trotz aller Schwierigkeiten bei der Härtebestimmung findet man dazu Angaben in der Literatur [Weissmantel79/Gambino80/Bubenzer83/Anderson79]. Mit Werten von 3000 - 5000 kg/mm² (nach Vickers) liegt der Härtegrad von a-C:H im Vergleich zu anderen Materialien (Diamant: 6900 - 9600 kg/mm²; SiC: 2335 kg/mm²) erstaunlich hoch.

Der Reibungskoeffizient für a-C:H ist relativ niedrig. Werte bis herab zu 0,01 - 0,19 [Enke80] bzw. 0,09 - 0,19 [Weissmantel82] werden angegeben.

3. 2. 2. Haftvermögen

Das Haftvermögen der a-C:H-Schichten hängt in erster Linie vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates sowie von der Schichtdicke ab [Pankow86]. Oberflächenverunreinigungen und oxidierte Metalloberflächen führten stets zu ablösenden Schichten. Eine Vorbehandlung des Substratmaterials durch Reinigung im Ultraschallbad und eine Reinigungsentladung in Wasserstoff vor der Karbonisierung zur Reduktion der Oberflächenoxide ist deshalb unbedingt erforderlich.

Allgemein ergeben sich auf Silizium, Molybdän und Wolfram sehr gut haftende Schichten, die sich selbst nach Monaten oder Jahren Lagerung an Luft nicht ablösen und selbst eine Reinigung im Ultraschallbad überstehen. Hingegen ist das Haftvermögen auf Nickel, Inconel 625 und Edelstahl, insbesondere bei sehr glatter, polierter Oberfläche, bedeutend schlechter. Eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, z.B. durch Ätzen, scheint zu einer Verbesserung zu führen. Im Tokamak TEXTOR, dessen erste Wand (Liner) aus Inconel 625 besteht, ergaben sich jedoch stets sehr gut haftende Schichten. Die Beobachtung der Materialabhängigkeit legt die Vermutung nahe, daß ein karbidischer Übergang (Interface) zwischen Substrat und a-C:H-Schicht zu einer guten Haftvermittlung führt. Eine solche Karbidbildung am Interface wurde auch bei vielen

Substraten durch Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) nachgewiesen [Besocke87/Littmark89].

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Schichthaftung ist die Schichtdicke selbst. Zu große Schichtdicken führen unweigerlich zu einer Ablösung vom tragenden Substratmaterial (Abb. 3-5).



Abb. 3-5 Vom Substrat (Edelstahl) abgelöste a-C:H-Schicht (Dicke ca. 130 nm). Trotz starker Faltenbildung bleibt die Schicht noch zusammenhängend. (Gesamtvergrößerung ca. 250-fach).

Die Ablösungen zeigen meist ein geschlossenes Faltenbild ohne Risse. Dieses Bild weist auf das Vorhandensein starker innerer Druckspannungen in der Schicht hin. Dazu werden in der Literatur Werte angegeben, die bis zu 10^{10} N/m^2 reichen [Enke80/Turner80]. Überschreitet die gesamte Druckspannung die Haftkraft zwischen Substrat und Schicht, erfolgt Ablösung. Die kritische Dicke hängt dabei vom verwendeten Substratmaterial ab. Bei gut geeigneten Materialien wie Molybdän, Wolfram und Silizium können sehr gut haftende Schichtdicken bis über 500 nm erreicht werden.

Es bleibt anzumerken, daß die Ablösungen i.a. erst beim Kontakt mit atmosphärischer Luft eintraten. Eine mögliche Ursache liegt in der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit [Pankow86]. So wurde auch meist ein Beginn der Ablösungen vom Schichtrand aus beobachtet.

3. 2. 3. Optische Eigenschaften

a-C:H-Schichten sind transparent und bei kleinen Schichtdicken unter 100 nm farblos. Darüber hinaus nehmen sie auf matten Oberflächen (z.B. Keramik) eine gelblich-bräunliche Färbung an. Auf blanken und reflektierenden Materialien zeigen sie mit zunehmender Schichtdicke Interferenzfarben (Farben dünner Blättchen). Am Substrat und an der Schichtoberfläche reflektiertes Licht kann miteinander interferieren. Eine Auslöschung der Wellenzüge durch destruktive Interferenz tritt ein, wenn bei senkrechtem Lichteinfall die Bedingung

$$nd = m\lambda/2 \quad (m = 1,3,5,\dots) \quad (3-2)$$

erfüllt ist. Dabei ist n der Brechungsindex, d die Schichtdicke und λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. Beim Einfall weißen Lichtes weist die Schicht dann die Komplementärfarbe auf. Über diese Farben ist eine gute Schichtdickenbestimmung möglich [Moravec80]. Sehr genaue Untersuchungen und Berechnungen dazu wurden von Wienhold und Littmark [Wienhold87b] durchgeführt. Die beiden Autoren haben bei ihren Rechnungen nicht nur Schichteigenschaften, sondern auch die Reflexionseigenschaften des Substrates, die Spektralverteilung des einfallenden Lichtes und die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges berücksichtigt. Damit ist eine Dickenbestimmung über die Interferenzfarben mit einem Fehler von 10 % bei Schichtdicken unter 100 nm und kleinerem Fehler bei größeren Dicken möglich. Bei den Rechnungen wurde beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erreicht, wenn für die a-C:H-Schicht ein relativ hoher Brechungsindex n von 2,4, entsprechend dem von Diamant, angenommen wurde. Hingegen findet man in der Literatur Werte, die typisch zwischen 1,8 und 2,2 [Dischler85/Bubenzer83/Angus86b] liegen, jedoch werden vereinzelt auch höhere Angaben gemacht. Eine Beeinflussung des Brechungsindex innerhalb der gegebenen Grenzen ist dabei durch geeignete Wahl der Ionenenergie bei der Beschichtung möglich.

Ein weiterer interessanter Punkt bei der Charakterisierung von a-C:H-Schichten ist die Untersuchung der Photolumineszenz. Aufgrund mehrerer Untersuchungen [z.B. Bubenzer83] schlägt Angus [Angus86b] ein einfaches Kriterium zur Unterscheidung zwischen "harten" a-C:H-Schichten und "weichen" polymerartigen Schichten vor: Polymerartige Filme zeigen im Gegensatz zu den a-C:H-Schichten bei Bestrahlung mit UV-Licht eine intensive weiße Lumineszenz. Mit karbonisierten Proben aus einer Beschichtung für Experimente dieser Arbeit wurden qualitative Tests durchgeführt. Dabei ergab sich jedoch selbst im intensiven Laserlicht mit einer Wellenlänge $\lambda = 308$ nm keine sichtbare Lumineszenz. Auch dies ist als Hinweis zu deuten, daß es sich bei den in dieser Arbeit beschriebenen und verwendeten

Karbonisierungsschichten um harte a-C:H-Filme handelt.

3. 2. 4. Elektrische Eigenschaften

a-C:H-Schichten weisen eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf. Für den spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{el} werden in der Literatur je nach Herstellungsbedingungen Werte zwischen 1 und $10^{16} \Omega\text{cm}$ angegeben [Angus86b]. In unseren Simulationsexperimenten und im TEXTOR hergestellte a-C:H-Schichten zeigen einen spezifischen Widerstand von 1 bis $10^7 \Omega\text{cm}$. Gambino [Gambino80] wies darauf hin, daß nach der Perkolationstheorie zumindest die Hälfte aller Bindungen sp^2 -hybridisiert sein müßten, um eine nennenswert höhere elektrische Leitfähigkeit zu erhalten. Dann würde sich ein Netzwerk von π -Orbitalen über die gesamte Schicht ausbreiten.

Generell wird eine Zunahme der Leitfähigkeit bei höheren Substrattemperaturen während der Beschichtung gefunden [Angus86b]. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Modell der inneren Schichtstruktur. Bekanntermaßen erhöht eine höhere Temperatur beim Beschichtungsvorgang gerade den Anteil graphitischer sp^2 -Bindungen. Damit steigt dann auch die Wahrscheinlichkeit für eine Überlappung der π -Orbitale und somit die elektrische Leitfähigkeit.

Weiterhin ist die Leitfähigkeit der a-C:H-Schichten auch von der Temperatur T bei der Messung abhängig. Bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur gilt vielfach ein einfacher Zusammenhang für die spezifische elektrische Leitfähigkeit [Angus86b]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad . \quad (3-3)$$

Dabei liegt σ_0 in der Größenordnung von $10^1 - 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie E_a liegt zwischen 0,2 und 1 eV. Sowohl σ_0 wie auch E_a hängen stark von der Beschichtungstemperatur ab.

Eine Dotierung der a-C:H-Schichten mit Fremdatomen (z.B. B oder P) kann zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen führen [Jones80/Meyerson80]. Es wurden dabei sowohl p- wie auch n-leitende Filme hergestellt. Die Beeinflussung der Leitfähigkeit erwies sich jedoch nicht so stark, wie bei der Dotierung von Halbleitern oder auch amorphem Silizium (a-Si:H).

Eine wichtige Konsequenz der geringen elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich für die Beschichtung in einer RG-Entladung bzw. durch Ionenstrahlverfahren. Der mit steigender Schichtdicke zunehmende Gesamtwiderstand kann zu einer Aufladung der Schichtoberfläche und damit zu einer Abstoßung der Ionen führen. Die Energie der auftreffenden Ionen während des Beschichtungsvorgangs wird somit verringert. Als Folge davon können die Schichteigenschaften dickenabhängig werden. Die Verwendung

von Hochfrequenzentladungen erscheint deshalb bei stark isolierenden, dicken Schichten ratsam.

3. 2. 5. Chemische Eigenschaften und Erosionsverhalten

Die a-C:H-Schichten zeigen eine sehr hohe chemische Beständigkeit gegen korrosive Chemikalien, organische Lösungsmittel und selbst gegen konzentrierte Säuren (HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄) und Laugen (KOH, NaOH) [Dischler85]. Selbst ein Gemisch aus 3 Teilen H₂SO₄ und 1 Teil HNO₃, in dem außer Diamant alle Kohlenwasserstoffpolymere und graphitischen Kohlenstoffe löslich sind, greift a-C:H-Schichten nicht an [Angus86b]. Durch das Fehlen von makroskopischen Poren bleibt auch das Trägermaterial vor dem chemischen Angriff geschützt.

Allerdings können die a-C:H-Schichten durch chemisch reaktive Ionen oder Radikale erodiert werden. Insbesondere die Einwirkung thermischer H- bzw. D-Atome und energiereicher H- bzw. D-Ionen wurde untersucht [Vietzke87b]. Es besteht dabei eine komplexe Abhängigkeit von der Schichttemperatur und der Energie und der Größe der auftreffenden Wasserstoffflußdichte.

Bei der Reaktion thermischer (T = 2800 K) H-Atome mit a-C:H-Schichten zeigte sich ein breites Spektrum von Kohlenwasserstoffen als Erosionsprodukte. Die totale Erosionsausbeute wurde dabei zu ungefähr 0,04 C-Atome pro auftreffendes Atom ermittelt. Der größte Anteil entfällt dabei auf die Bildung von CH₃-Radikalen mit einem Verhältnis von CH₃/H ~ 0,008, entsprechend ca. 20 % der Erosionsausbeute. Isotopenexperimente mit Deuterium führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß nur sehr wenig gemischte Moleküle (C_xH_yD_z) gebildet werden. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß der in der a-C:H-Schicht gebundene Wasserstoff nicht in Form von Kohlenwasserstoffen sondern vielmehr als HD erodiert wird. Vietzke et al. schlagen daher ein Modell vor, in dem zuerst der gebundene Wasserstoff mit dem auftreffenden Deuterium zu HD reagiert und dann entweicht. Die freie Bindung am C-Atom kann dann durch ein Deuterium-Atom abgesättigt werden. Wiederholte Substitution von H- durch D-Atome führt schließlich zur Bildung von CD₃ oder anderen voll-deuterierten Kohlenwasserstoffen, die dann desorbieren.

Ein ganz ähnliches Verhalten wurde in der gleichen Arbeit auch beim Beschuß mit energiereichen (2,5 keV) Wasserstoff- bzw. Deuterium-Ionen gefunden. Die dabei beobachtete Ausbeute für die Methanbildung liegt dabei bei mit CD₄/D = 0,04 etwa 5-mal so hoch wie im Experiment mit thermischen Atomen; die totale Erosionsausbeute betrug ungefähr das Doppelte. Als Haupterosionsprodukt wurde hier CD₄ beobachtet. C₂D_x konnte noch in einem Anteil von ca. 30 % der CD₄-Ausbeute festgestellt werden, während höhere Kohlenwasserstoffe nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Auch

hier wurde wieder die geringe Produktion gemischter Moleküle beobachtet.

Die Erosionsreaktionen zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, wie sie in Abb. 3-6 für die Bildung der Haupterosionsprodukte CH_3 und CD_4 bei der Wechselwirkung von

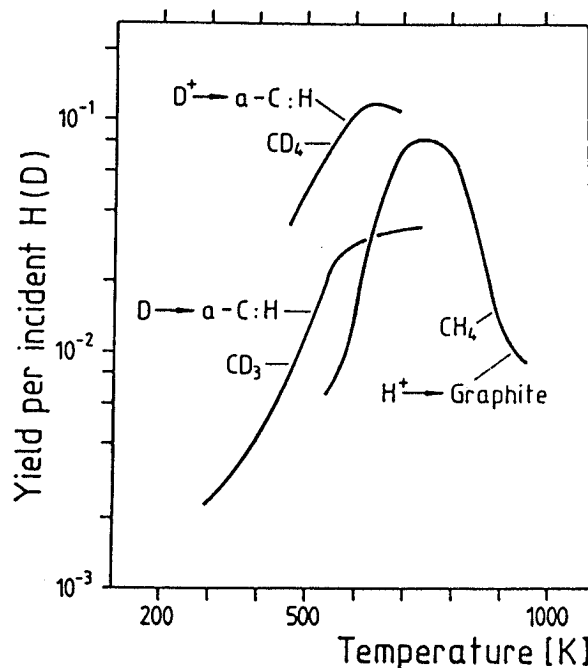


Abb. 3-6 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsausbeuten für die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim Beschuß von Graphit und a-C:H mit thermischen Deuteriumatomen sowie mit 2,5 keV H- und D-Ionen. (Entnommen aus [Vietzke87b].)

thermischen D-Atomen und 2,5 keV-D- und H-Ionen mit Graphit und a-C:H-Schichten dargestellt ist. Ausgehend von Raumtemperatur steigt die Ausbeute zunächst um ca. eine Größenordnung steil an. Bei der Erosion von a-C:H knickt die Kurve dann im Bereich von 250 °C bis 350 °C ab und bleibt bei einer Ausbeute von ca. $(3 - 4) \cdot 10^{-2}$ (für thermische Atome) bzw. $(1 - 2) \cdot 10^{-1}$ (für energetische Ionen) annähernd konstant.

Ein zunächst ähnlicher Kurvenverlauf wird auch bei der Erosion von Graphit durch energetische Wasserstoffionen beobachtet. Der starke Anstieg des Kurvenverlaufes führt zu einem ausgeprägten Maximum bei ca. 500 °C, in dem die Werte für die Erosionsausbeuten mit denen für a-C:H vergleichbar sind. Zu höheren Temperaturen erfolgt dann eine starke Verringerung der chemischen Erosion.

Die anderen Reaktionsprodukte (höhere Kohlenwasserstoffe) sind hier nicht gezeigt; sie weisen jedoch prinzipiell einen ganz ähnlichen Verlauf auf.

Der anfängliche Anstieg der Reaktionsausbeute mit steigender Temperatur deutet auf einen thermisch aktivierten chemischen Erosionsprozeß hin. Mit zunehmend höherer Temperatur scheint dann jedoch eine sofortige thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte stattzufinden, wodurch infolge dessen die Ausbeute wieder abnimmt. Diese Vermutung wird unterstützt durch die Tatsache, daß das Maximum der Kurven für

die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist [Vietzke87c]. Dies steht im Einklang damit, daß längerkettige Kohlenwasserstoffverbindungen i.a. schon bei kleineren Temperaturen thermisch dissoziieren. Im Fall des Methanmoleküls tritt eine Zersetzung erst oberhalb von ca. 600 °C merklich in Erscheinung [Weast87] und stimmt qualitativ gut überein mit dem Auftreten des Maximums der Methanbildung an Graphit.

Bei den a-C:H-Schichten läßt sich hingegen die Kurve nicht vollständig bis zu sehr hohen Temperaturen bestimmen, da bereits vorher eine Zerstörung der Schicht durch thermische Ausgasung eintritt [Philipps87]. Hier deutet nur ein Abknicken auf die beginnende thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte hin.

Winter [Winter88] hat die Erosion von a-C:H-Schichten durch Deuteriumionen aus einer RG-Entladung in einem Testgefäß sowie im TEXTOR untersucht. Die mittlere Energie der auftreffenden Ionen betrug dabei 120 eV/D⁺. Auch er fand als Haupterosionsprodukte CD₄, C₂D₄ und C₃D₆ im Verhältnis 18 : 6 : 1. Die Methanbildungsrate bei Raumtemperatur wurde zu 0,01 - 0,03 CD₄ pro auftreffendes D-Ion ermittelt. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß es sich hierbei um eine Nettoerosionsrate handelt, da ein Teil der erodierten Kohlenwasserstoffe durch die RG-Entladung wieder redeponiert wird. Die so ermittelten Werte stellen deshalb nur eine untere Grenze der tatsächlichen Erosionsausbeute dar.

Sehr hohe Erosionsausbeuten zeigt die Reaktion atomaren Sauerstoffs mit a-C:H. Bei der Untersuchung der Abtragungsraten von a-C:H-Schichten in einem Testgefäß durch Glimmentladungen in einem He/O₂-Gemisch wurden Nettoerosionsraten von 0,3 - 0,5 C-Atomen pro auftreffendes O-Atom gefunden [Pankow86]. Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 300 °C wurde keine signifikante Temperaturabhängigkeit festgestellt. CO, CO₂ und H₂O wurden als Hauptprodukte der Erosionsreaktion gebildet. Für das Verhältnis von CO zu CO₂ wurde ein Wert von CO/CO₂ ≈ 10 ermittelt. Sowohl die Reaktionsrate als auch das CO/CO₂ - Verhältnis stehen damit in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen, wie sie bei der Untersuchung des Erosionsverhaltens von Graphit durch Sauerstoff gewonnen wurden [Vietzke87d]. Glimmentladungen in einem Helium-Sauerstoff-Gemisch können deshalb zur raschen und vollständigen Entfernung von a-C:H-Schichten eingesetzt werden.

Bei der Erosion von amorphen Kohlenstoffschichten durch RG-Entladungen in Wasserstoff wie auch mit Sauerstoff zeigte sich bei kleinen Entladungsströmen stets eine lineare Abhängigkeit zwischen Erosionsrate und auftreffender Flußdichte der reaktiven Teilchen. Bei höheren Strömen erreicht man jedoch schließlich einen Sättigungswert, der durch ein Gleichgewicht zwischen Abbaurrate und Redepositionsrate gebildet wird.

3. 2. 6. Anwendungen von a-C:H-Schichten

Wenn auch in dieser Arbeit die Verwendung von Karbonisierungsschichten in Fusionsanlagen im Vordergrund steht und damit natürlich auch diejenigen ihrer Eigenschaften besondere Beachtung erhalten, die für die Fusionsforschung von Relevanz sind, so haben doch die a-C:H-Schichten aufgrund ihrer außergewöhnlichen "diamantartigen" Eigenschaften ebenso auf vielen anderen Gebieten Anwendung gefunden. Einige wenige Beispiele seien hier kurz erwähnt.

Ihre Härte und ihre chemische Resistenz gegen aggressive Substanzen ermöglicht ihre Verwendung als hochbeanspruchbare Schutzschichten auf vielen Substraten oder sogar zur Oberflächenvergütung von Werkzeugen. Durch ihren geringen Reibungskoeffizienten sind sie als Beschichtungsmaterial insbesondere von trockenen Lagern, oder wo es auf gute Notlaufeigenschaften ankommt, geeignet. Da a-C:H-Schichten auch physiologisch sehr gut verträglich sind, kommen sie auch innerhalb der medizinischen Technik zum Einsatz [Lettington87]. Hier wird z.B. ihr Einsatz als Beschichtungsmaterial für künstliche Gelenke diskutiert, in denen die Verwendung von Schmiermitteln wie Öl oder Fett selbstverständlich nicht möglich ist.

Gerade ihre sehr hohe chemische Beständigkeit und ihr großer spezifischer elektrischer Widerstand eröffnet auch die Möglichkeit, a-C:H-Schichten als Schutz und als Diffusionsbarriere in der Halbleitertechnik einzusetzen [Mirtich87]. Ebenso ist ein Schutz von dünnen Glasfasern vor schädlicher Feuchtigkeit durch amorphe Kohlenstoffschichten realisierbar [Lettington87].

Die Transparenz von a-C:H-Schichten gestattet auch ihre Anwendung als Schutzschicht auf optischen Komponenten. In diesem Zusammenhang ist besonders die hohe Transmission im Infrarotbereich und ihr Brechungsindex von $n \approx 2$ zu erwähnen. Damit lassen sich mit a-C:H-Schichten optimale Anti-Reflex-Schichten auf Germanium-Fenstern und -Linsen abscheiden ($n_{Ge} = 4$). Mit einer beidseitigen a-C:H-Beschichtung war es möglich, die Reflektion einer Germanium-Scheibe für die Lichtwellenlänge $\lambda = 16,2 \mu m$ (CO₂-Laser) von 53 % auf 0,2 % zu reduzieren [Dischler85].

Über diese wenigen Beispiele hinaus befinden sich derzeit viele weitere Anwendungsmöglichkeiten von a-C:H-Schichten in der Untersuchung.

4. Theorie der Wasserstoffpermeation durch Metalle

4. 1. Allgemeines

Da in den später beschriebenen Versuchen die Vorgänge des Wasserstofftransportes in α -C:H durch vergleichende Messungen an der unbeschichteten und an der karbonisierten Eisenmembran untersucht wurden, wobei selbstverständlich die Permeationseigenschaften der metallischen Membran eine entscheidende Rolle spielen, sollen in diesem Kapitel, in Anlehnung an die Darstellung in [Wienhold86], die Modellvorstellungen und Schlußfolgerungen zur Theorie der Wasserstoffpermeation durch Metalle zusammengefaßt und erläutert werden, soweit sie für diese Arbeit von Relevanz sind.

Mit dem Begriff der Permeation wird der gesamte Vorgang des Gasdurchtritts durch feste Stoffe bezeichnet. Man unterscheidet dabei Prozesse, die an der Oberfläche des Festkörpers ablaufen und die das Eindring- und Freisetzungverhalten bestimmen, von solchen, die im Volumen für den Transport der Gasatome verantwortlich sind. Ausgehend von diesen grundlegenden Oberflächen- und Volumenprozessen hat Waelbroeck für Metalle, die Wasserstoff endotherm lösen, d.h. kein Hydrid bilden, ein universell einsetzbares Modell entwickelt, das durch alle bisher durchgeführten zahlreichen Experimente zur Wasserstoffpermeation durch Metalle bestätigt worden ist. Eine umfassende, ausführliche Beschreibung des Modells findet sich in [Waelbroeck84b], wo auch ein Vergleich mit anders gearteten Ansätzen aus der Literatur gezogen wird.

Metalle, deren innere Elektronenschalen nicht vollständig besetzt sind, haben ein Lösungsvermögen für Wasserstoff. In diesen Metallen löst sich der Wasserstoff atomar als Proton und Elektron. Die Elektronen der gelösten H-Atome ergänzen dann die Elektronenhüllen der Metallatome. Die Elektronenaffinität der Metalle ist somit bestimmend für deren Wasserstofflösungsvermögen [Himmeler50]. Die Protonen verteilen sich auf Zwischengitterplätze und können durch Einzelsprünge im Metallgitter diffundieren. Diese internen Transportprozesse lassen sich atomistisch mit der Sprungratentheorie beschreiben [Leibfried60/Kehr75]. Für die Behandlung der Permeationsvorgänge genügt jedoch i.a. die makroskopische Beschreibung über die Diffusionsgleichungen.

Geht man davon aus, daß die Dicke der Metallmembran klein gegenüber ihrer geometrischen Oberflächenausdehnung ist, so braucht man nur den eindimensionalen Fall zu betrachten. Nach dem 2. Fickschen Gesetz gilt:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad . \quad (4-1)$$

Die Diffusionskonstante D wird dabei für die hier diskutierten Metalle von der Wasserstoffkonzentration c als unabhängig angesehen. Da es sich bei der Diffusion um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt, ist die Diffusionskonstante jedoch von der Temperatur abhängig. Die mögliche Anwesenheit von Störstellen und Einfangzentren im Material soll an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden. Durch sie kann insbesondere das Zeitverhalten bei der Permeation stark verändert werden, während sie auf die sich einstellenden stationären Permeationsflußdichten keinen Einfluß ausübt.

Unter diesen Voraussetzungen hängt die Lösung der Gl. (4-1) für die Permeation von Wasserstoff von einem primären Gasraum (Primärseite) durch eine Membran in einen sekundären Gasraum (Sekundärseite) nur von den speziellen Randbedingungen ab, d.h. von dem Eintritts- und Freisetungsverhalten des Wasserstoffs an den Membranoberflächen.

In Abb. 4-1 sind die beim Permeationsvorgang auftretenden Flußdichten schematisch dargestellt.

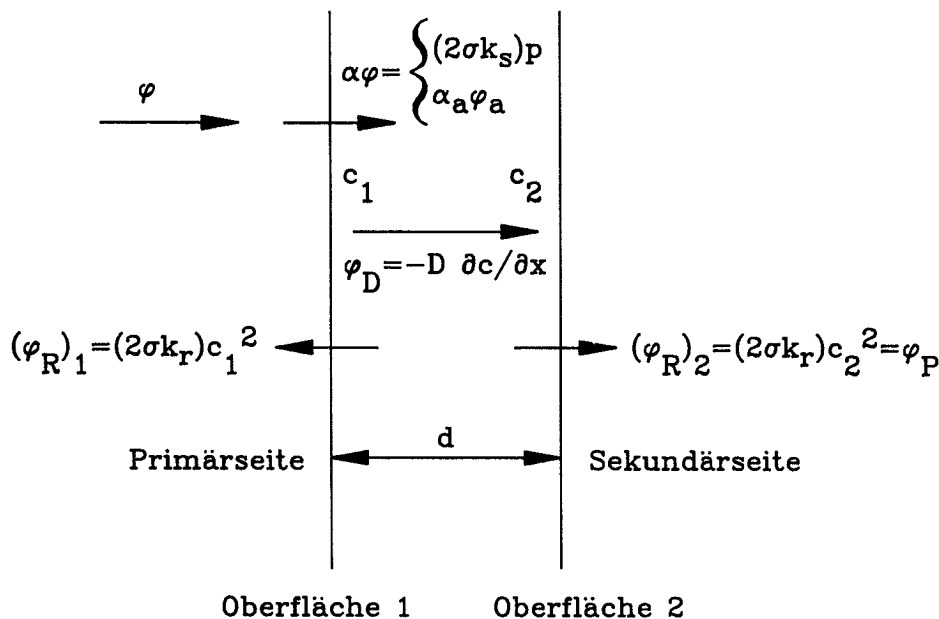


Abb. 4-1 Schematische Darstellung der auftretenden Flüsse bei der Permeation von Wasserstoff durch eine Metallmembran der Dicke d . Die Wasserstoffkonzentrationen $c_{1,2}$ im Randbereich sind zusätzlich eingetragen.

Von den auf die Oberfläche auftreffenden Wasserstoffteilchen mit der Flußdichte φ dringt der Teil $\alpha\varphi$ in das Metall ein. α ist somit die Eindringwahrscheinlichkeit für die Teilchen. Dabei kann es sich um Moleküle handeln, die erst an der Oberfläche dissoziieren müssen, um atomar in das Metallgitter eindringen zu können. In diesem Fall molekularer Beaufschlagung (Index m) läßt sich die auftreffende Flußdichte φ_m über die Flächenstoßrate Z_A angeben, die gegeben ist durch :

$$Z_A = \sqrt{N_A/2 M k_B T} p , \quad (4-2)$$

mit M als Masse der Moleküle und N_A als Avogadro-Konstante. Für die eindringende Flußdichte $\alpha\varphi$ gilt somit:

$$\alpha\varphi = 2\alpha_m Z_A = 2\alpha_m \varphi_m A/A_0 = 2\alpha_m \varphi_m \sigma . \quad (4-3)$$

Dabei ist α_m die Eindringwahrscheinlichkeit und der Faktor 2 rechnet die Moleküle in Atome um. Der Oberflächenrauhigkeitsfaktor $\sigma = A/A_0$ berücksichtigt die Tatsache, daß die Dissoziation der Moleküle auf der gesamten tatsächlichen Oberfläche A stattfindet, während die Teilchenflüsse auf die geometrische Oberfläche A_0 bezogen sind. σ ist somit ein Maß für die Oberflächenrauhigkeit der Membran.

Der Wurzelausdruck in Gl. (4-2), die Eindringwahrscheinlichkeit α_m und die Oberflächenrauhigkeit σ lassen sich zu einer neuen, phänomenologischen Konstante ($2\sigma k_g$) zusammenfassen, durch die das Verhältnis von eindringender Flußdichte $\alpha\varphi$ und molekularem Druck p gegeben ist:

$$\alpha\varphi = (2\sigma k_g) p . \quad (4-4)$$

Bei einem Fluß φ_a von Atomen (Index a) und energetischen Ionen auf die Oberfläche kann der Anteil α_a direkt in das Material eindringen, während der Rest $1-\alpha_a$ reflektiert wird. In diesem Fall gilt für den eindringenden Fluß:

$$\alpha\varphi = \alpha_a \varphi_a . \quad (4-5)$$

Das direkte Eindringen der Atome in das Metallgitter entspricht einem exothermen Lösungsvorgang. Entsprechend hoch ist demnach die Eindringwahrscheinlichkeit α_a . Sie wurde für thermische Atome mit 0,2 bis 0,5 gemessen [Livshits78/Ali-Khan79] und liegt für höherenergetische Teilchen nahe bei eins [Eckstein76/Baskes84]. Demgegenüber ist die Eindringwahrscheinlichkeit α_m für Moleküle wesentlich kleiner, da diese erst dissoziieren müssen. Für Metalle wie Eisen und Edelstähle werden Werte im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-10} angegeben [Waelbroeck79].

Bei den üblicherweise bei Permeationsexperimenten benutzten Temperaturen unterhalb 600°C ist die Freisetzung von Wasserstoffatomen aus der Membranoberfläche sehr unwahrscheinlich. Die Wasserstofffreisetzung erfolgt über die Rekombination zweier Atome zu einem Wasserstoffmolekül, das dann in den Gasraum austreten kann. Die freigesetzte Wasserstoffflußdichte φ_R ist demnach von der Konzentration c in Oberflächennähe quadratisch abhängig. Analog zum Vorgang beim Eintritt des

Wasserstoffes läßt sich auch hier eine Ratenkonstante ($2\sigma k_r$) definieren, die den gesamten Freisetzungsprozeß beschreibt:

$$\varphi_R = (2\sigma k_r) c^2 \quad . \quad (4-6)$$

Die Rauigkeit σ berücksichtigt hier wiederum, daß der Rekombinationsvorgang auf der gesamten Oberfläche stattfindet. Der Faktor 2 steht für die formale Umrechnung von Molekülen in Atome, so daß auch die austretende molekulare Flußdichte, wie auch alle übrigen Flußdichten, in Atomen/cm²s angegeben werden.

Die Flußdichte φ_D der durch Diffusion transportierten Wasserstoffatome ist nach dem 1. Fickschen Gesetz gegeben durch:

$$\varphi_D = -D \partial c(x,t)/\partial x \quad . \quad (4-7)$$

Der auf der Primärseite eindringende Teilchenfluß teilt sich in den Fluß auf, der durch Diffusion ins Innere der Membran weitertransportiert wird und den rekombinativen Rückfluß φ_R :

$$\alpha\varphi = \varphi_R + \varphi_D = (2\sigma k_r) c_1^2 - D \partial c/\partial x \Big|_{x=0} \quad . \quad (4-8)$$

Auf der Sekundärseite entspricht die Diffusionsflußdichte φ_D dem hier freigesetzten Permeationsfluß φ_P :

$$\varphi_D = \varphi_P = -D \partial c/\partial x \Big|_{x=d} = (2\sigma k_r) c_2^2 \quad , \quad (4-9)$$

mit d als der Dicke der Membran. c_1 und c_2 sind die zeitabhängigen Randkonzentrationen.

Das Eintreten von Wasserstoff auf der Sekundärseite wird hierbei vernachlässigt. Dies ist jedoch für die meisten Permeationsexperimente zulässig, bei denen die Sekundärseite ständig evakuiert wird und dort der molekulare Wasserstoffdruck um mehrere Größenordnungen niedriger ist als auf der Primärseite.

Wegen der quadratischen Randbedingungen (4-8) und (4-9) ist eine analytische Lösung der Differentialgleichung (4-1) nicht möglich. Für den allgemeinen Fall muß deshalb zur Lösung ein numerisches Verfahren, wie z.B. das Computerprogramm PERI [Wienhold83] herangezogen werden. Für einige Spezialfälle lassen sich jedoch Lösungen in geschlossener Form angeben, die im folgenden behandelt werden.

4. 2. Der stationäre Fall und die Permeationszahl W

Die einfachsten Verhältnisse liegen im stationären Fall vor, d.h. wenn sich bei konstanter Beaufschlagung auf der Primärseite nach längerer Zeit ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Der Verlauf der Wasserstoffkonzentration innerhalb der Membran ist dann zeitlich konstant, d.h. es ist $dc/dt = 0$ und es gilt demnach:

$$\varphi_D = \varphi_P = -D \, dc/dx = -D (c_2 - c_1)/d \quad , \quad (4-10)$$

wobei c_1 und c_2 die stationären Werte der Konzentrationen in der Nähe der Oberfläche sind.

Geht man davon aus, daß die Eintritts- und Freisetzungsratenkonstanten auf beiden Seiten gleich sind:

$$(2\sigma k_s)_1 = (2\sigma k_s)_2 = (2\sigma k_s) \quad (4-11 \, a)$$

$$(2\sigma k_r)_1 = (2\sigma k_r)_2 = (2\sigma k_r) \quad , \quad (4-11 \, b)$$

d.h. daß die Membran symmetrisch ist, so erhält man als Randbedingungen:

$$\text{an der Stelle } x = 0 : \quad \alpha\varphi = (2\sigma k_r) c_1^2 - D (c_2 - c_1)/d \quad (4-12 \, a)$$

$$\text{an der Stelle } x = d : \quad 0 = (2\sigma k_r) c_2^2 + D (c_2 - c_1)/d \quad . \quad (4-12 \, b)$$

Aus diesen Gleichungen (4-12) läßt sich die Permeationsflußdichte φ_P in Abhängigkeit der experimentell bestimmbaren Materialkonstanten $(2\sigma k_r)$ und D , sowie der Membrandicke d und der eindringenden Flußdichte $\alpha\varphi$ ermitteln.

Die Diskussion der Permeationsphänomene vereinfacht sich wesentlich, wenn man das Gleichungssystem (4-12) in dimensionslosen Parametern schreibt:

$$W = Wv^2 + (v - u) \quad (4-13 \, a)$$

$$0 = Wu^2 - (v - u) \quad (4-13 \, b)$$

mit:

$$W = (2\sigma k_r) d c_{st}/D \quad (4-14 \, a)$$

$$v = c_1/c_{st} \quad (4-14 \text{ b})$$

$$u = c_2/c_{st} \quad (4-14 \text{ c})$$

$$c_{st} = \sqrt{\alpha\varphi/(2\sigma k_r)} \quad (4-14 \text{ d})$$

Dabei ist c_{st} die stationäre Konzentration. Gl. (4-14 a) definiert die Permeationszahl W . Aus den Gleichungen (4-13) kann man eine Beziehung zwischen der normierten Konzentration u auf der Rückseite der Membran und der Permeationszahl W erhalten:

$$W = \sqrt{1-u^2}/u^2-u \quad (4-15)$$

Wie im weiteren gezeigt wird, können durch W zwei verschiedene Permeationsbereiche charakterisiert werden.

a) Diffusionsbestimmte Permeation

Für den Grenzfall $u \rightarrow 0$ gilt $W \rightarrow \infty$. Der Konzentrationsgradient erreicht in diesem Fall den größtmöglichen Wert und für die stationären Randkonzentrationen gilt dann:

$$c_1 \approx c_{st} \quad \text{und} \quad c_1 \gg c_2 \quad (4-16)$$

Entsprechend der hohen Konzentration c_1 wird der größte Teil des eindringenden Wasserstoffes wieder auf der Primärseite freigesetzt, während nur der Anteil

$$\varphi_P = (2\sigma k_r)c_2^2 = D c_{st} / d \quad (4-17)$$

permeiert, d.h. daß die Permeationsflußdichte allein durch den Diffusionsprozeß bestimmt wird. Bei molekularer Beaufschlagung der Membran ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Gleichungen (4-4) und (4-14 d) die Richardson-Gleichung [Richardson04]:

$$\varphi_P = D \sqrt{(2\sigma k_s)/(2\sigma k_r)} \sqrt{p}/d = D K_s \sqrt{p}/d \quad (4-18)$$

wobei K_s die Löslichkeit ist.

Für eine Beaufschlagung der Membran mit Atomen folgt zusammen mit Gl. (4-5) für die Permeationsflußdichte:

$$\varphi_P = D \sqrt{\alpha_a \varphi_a / (2\sigma k_r)} / d \quad . \quad (4-19)$$

Für sehr große Werte des Primärdrucks p oder der eindringenden atomaren Flußdichte $\alpha_a \varphi_a$ ist demnach die Permeation diffusionsbestimmt. Dieser Bereich wird durch eine Permeationszahl $W \gg 1$ charakterisiert. Die Gleichungen (4-18) bzw. (4-19) können dann zur näherungsweisen Beschreibung herangezogen werden. In diesem Bereich besteht ein charakteristischer Zusammenhang zwischen dem Permeationsfluß und der Wurzel des Primärdruckes bzw. der Wurzel des auftreffenden atomaren Flusses.

b) Rekombinationsbestimmte Permeation

Für den Grenzfall, daß W gegen Null geht, folgt aus den Gleichungen (4-13) bis (4-15):

$$c_1 = c_2 = c_{st} / \sqrt{2} \quad . \quad (4-20)$$

Der Konzentrationsgradient in der Membran strebt nun gegen den Wert Null. Der Permeationsfluß wird in diesem Fall allein durch die Rekombinationsprozesse an den Oberflächen bestimmt, während die Diffusionsvorgänge im Volumen keinen Einfluß haben. Für eine symmetrische Membran gilt in diesem Fall:

$$\varphi_P = \alpha \varphi / 2 \quad , \quad (4-21)$$

d.h. der eindringende Fluß wird zur Hälfte wieder auf der Primärseite freigesetzt, während die andere Hälfte permeiert.

Für eine molekulare Beaufschlagung gilt somit:

$$\varphi_P = (2\sigma k_a) p / 2 \quad (4-22)$$

und bei einem atomar auftreffenden Fluß:

$$\varphi_P = \alpha_a \varphi_a / 2 \quad . \quad (4-23)$$

Bei sehr kleinen Primärdrücken bzw. sehr kleinen atomar eindringenden Flußdichten ist die Permeation also rekombinationsbestimmt. Dieser Bereich wird durch eine Permeationszahl $W \ll 1$ charakterisiert. Der Permeationsfluß ist in diesem Bereich dem Primärdruck bzw. dem auftreffenden atomaren Teilchenfluß direkt proportional.

4. 3. Der instationäre Fall

Obwohl eine allgemeine analytische Lösung für den instationären Fall nicht angegeben werden kann, läßt sich jedoch aus der experimentell beobachteten zeitlichen Entwicklung des Permeationsflusses eine Aussage über die Diffusionskonstante D des Membranmaterials machen. Bedingt durch die endliche Diffusionsgeschwindigkeit der Atome in der Membran, entsteht eine zeitliche Verzögerung zwischen dem Beginn der Beaufschlagung der Membran und dem Anstieg des Permeationsflusses. Trägt man das Integral

$$I := \int_0^t \varphi_P(t') dt' \quad (4-24)$$

über der Zeit t auf, so erhält man einen Kurvenverlauf, wie er in Abb. 4-2 skizziert ist.

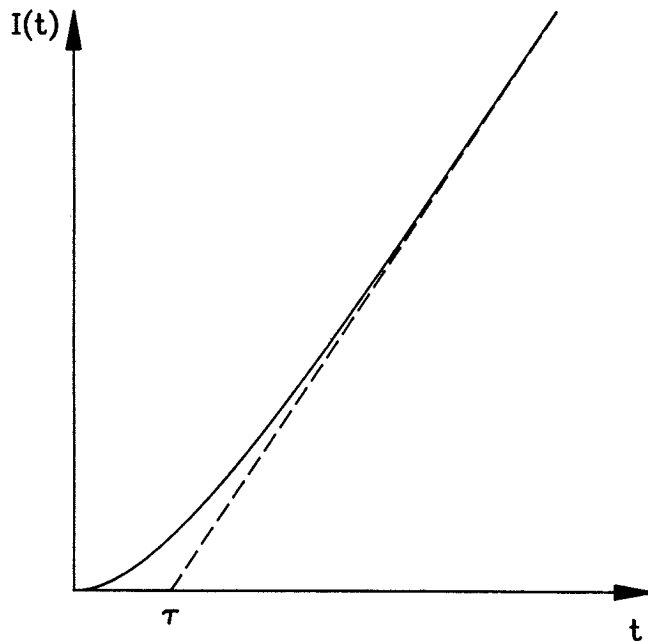


Abb. 4-2 Darstellung des Integrals $I(t) := \int \varphi_P(t') dt'$ in Abhängigkeit der Zeit t . Die Asymptote an den Kurvenverlauf schneidet die Zeitachse bei einer charakteristischen Zeit τ , aus der sich die Diffusionskonstante D ermitteln läßt (s. Text).

Nach längerer Zeit stellt sich ein konstanter Permeationsfluß ein, so daß $I(t)$ linear anwächst. Die Asymptote an den Kurvenverlauf $I(t)$ schneidet die Zeitachse bei einer charakteristischen Zeit τ , die mit der Diffusionskonstanten in folgendem Zusammenhang steht [Crank56]:

$$\tau = d^2/6D \quad (4-25)$$

Dabei wird jedoch vorausgesetzt, daß sich die Randkonzentration c_1 sprunghaft mit der äußeren Druckänderung einstellt. Der sofort beginnende Freisetzungs- und Diffusionsprozeß verhindert jedoch eine solche sprunghafte Änderung, so daß die gemessene Verzögerungszeit im allgemeinen größer ist, als Gl. (4-25) erwarten läßt. Im zunehmend diffusionsbestimmten Bereich, d.h. für den Grenzfall $W \rightarrow \infty$ kann jedoch aus der gemessenen Verzögerungszeit mit Gl. (4-25) die Diffusionskonstante D extrapoliert werden.

4. 4. Die asymmetrische Membran

Die vorangegangenen Betrachtungen gelten nur für eine völlig symmetrische Membran, die auf beiden Oberflächen bezüglich des Eintritts- und Freisetungsverhaltens gleiche Eigenschaften aufweist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Unterschiede, z.B. in der Oberflächenrauigkeit und der Kontamination mit Fremdatomen, nicht ganz vermieden werden können und somit zu einer Abweichung der Oberflächeneigenschaften zwischen Front- und Rückseite der Membran führen. Als Folge davon wird in der Praxis eine mehr oder minder ausgeprägte Asymmetrie der Membran beobachtet, die durch den Asymmetriefaktor A' :

$$A' := (2\sigma k_r)_1 / (2\sigma k_r)_2 \quad (4-26)$$

beschrieben werden kann. Die Indizes bezeichnen dabei die Front- (1) und Rückseite (2) der Membran.

Bezieht man nun die Permeationszahl W auf die als unverändert angenommene Freisetzungsratenkonstante $(2\sigma k_r)_1$ der Frontseite, so läßt sich zeigen, daß sich in den Grenzfällen $W \rightarrow 0$ und $W \rightarrow \infty$ ein ganz ähnliches asymptotisches Verhalten wie im symmetrischen Fall ergibt. Die exakte mathematische Behandlung der für den asymmetrischen Fall modifizierten Ausgangsgleichung führt dann auf allgemeine Lösungen für die stationäre Permeation, die im folgenden ohne Beweis angegeben werden.

Für die diffusionsbestimmte Permeation, d.h. im Fall $W \rightarrow \infty$, gilt bei molekularer Beaufschlagung der Membran:

$$\varphi_p = (D/d) \sqrt{(2\sigma k_s)_1 / (2\sigma k_r)_1} \sqrt{p} = D K_s \sqrt{p} / d \quad (4-27)$$

und bei atomarer Beaufschlagung:

$$\varphi_P = (D/d) \sqrt{\alpha_a \varphi_a / (2\sigma k_r)_1} \quad . \quad (4-28)$$

Im anderen Extremfall, d.h. im rekombinationsbestimmten Bereich mit $W \rightarrow 0$ ergibt sich bei der molekularen Beaufschlagung:

$$\varphi_P = \frac{(2\sigma k_r)_1 (2\sigma k_r)_2}{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2} K_s^2 p = \frac{(2\sigma k_r)_2}{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2} (2\sigma k_a)_1 p \quad (4-29)$$

und bei einem atomar auftreffenden Fluß:

$$\varphi_P = \frac{(2\sigma k_r)_2}{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2} \alpha_a \varphi_a \quad . \quad (4-30)$$

Die Gleichungen für die stationäre Permeation durch die symmetrische Membran sind somit als Spezialfall in den allgemeinen Gleichungen (4-27) bis (4-30) enthalten. Insbesondere die generelle funktionale Abhängigkeit zwischen dem Permeationsfluß und dem Primärdruck bzw. dem auf der Primärseite eindringenden atomaren Fluß ist für die symmetrische und die asymmetrische Membran in beiden Grenzfällen ($W \rightarrow 0$, $W \rightarrow \infty$) gleich. Lediglich der Absolutwert der Permeationsflußdichte wird von der Asymmetrie der Membran beeinflusst.

Es wurde weiterhin gezeigt, daß auch hier das bereits bei der symmetrischen Membran beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Diffusionskonstanten seine Gültigkeit behält.

Im Grenzfall $W \rightarrow \infty$ läßt sich daher auch bei der asymmetrischen Membran die Diffusionskonstante aus dem dynamischen Permeationsverhalten nach Gl. (4-25) berechnen.

5. Experimentaufbau und Kalibriermessungen

5. 1. Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung der Experimente wurde eine bereits bestehende Vakuumapparatur verwendet, die bereits für Untersuchungen von Reinigungsentladungen (Rf- und RG-Entladungen) in Wasserstoff [Waelbroeck80] und für Permeationsexperimente von Wasserstoff durch Metallmembranen [Banno87] eingesetzt wurde. Für unsere Messungen waren jedoch umfangreiche Umbau- und Erweiterungsarbeiten an der Anlage erforderlich. Sie betrafen hauptsächlich die Neuinstallation eines Gaseinlaßsystems und eines differentiell gepumpten Massenspektrometers sowie eines Probenmanipulators.

Ein Umbau des Massenspektrometersystems auf der Sekundärseite der Membran sowie der Austausch bzw. Neuanschluß diverser Druckmeßsysteme vervollständigte die Erweiterungsarbeiten.

Einen schematischen Überblick über den prinzipiellen Aufbau der Versuchsanordnung zeigt Abb. 5-1.

Das Hauptelement besteht aus einem zylindrischen UHV-Gefäß aus Edelstahl von 120 cm Länge und 45 cm Durchmesser. Unter Berücksichtigung aller 15 Flanschstutzen beträgt das Gesamtvolumen 216 l bei einer totalen Oberfläche von $2,98 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ ($2,98 \text{ m}^2$). Beim Betrieb einer Rf- oder RG-Entladung erfüllt das Plasma im wesentlichen nur das zylindrische Hauptvolumen und dringt nicht in die Flanschstutzen ein. Demnach findet ein Plasma-Wand-Kontakt auch nur auf einer Fläche von $2,01 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ ($2,01 \text{ m}^2$) statt.

Die ganze Hauptkammer ist thermisch gut isoliert und bis auf 400 °C elektrisch aufheizbar. Die ausschließliche Verwendung von versilberten Cu-Metallabdichtungen (System ConflatTM) erlaubt auch das Ausheizen der Flanschverbindungen und Stutzen. Die Temperatur wird mittels einer Vielzahl von Ni-Cr-Thermoelementen überwacht. Die gemessene Temperaturverteilung ist nicht sehr homogen und es werden bereits bei einer mittleren Temperatur von 100 °C Schwankungen von 10 - 15 °C beobachtet, die jedoch für die durchgeführten Experimente unerheblich sind.

Evakuiert wird das Hauptgefäß durch eine Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von $S = 220 \text{ l/s}$. Eine zweistufige Drehschieberpumpe mit einem Saugvermögen von $35 \text{ m}^3/\text{h}$ arbeitet als Vorpumpe. Eine Drosselklappe zwischen Hauptkammer und Pumpsystem ermöglicht die Reduzierung bzw. Regelung des effektiven Saugvermögens.

Die Druckmessung erfolgt im Bereich von 10^{-11} mbar bis 10^{-2} mbar über Ionisationsvakuummanometer vom Bayard-Alpert-Typ sowie über spezielle Meßröhren für höhere Druckbereiche bis zu einigen 10^{-2} mbar .

Darüber hinaus sorgen zwei zusätzliche Membran-Kapazitätsmeßsysteme (Typ: BaratronTM von MKS) mit Meßbereichen von 0 - 10 mbar und 0 - 1000 mbar für eine

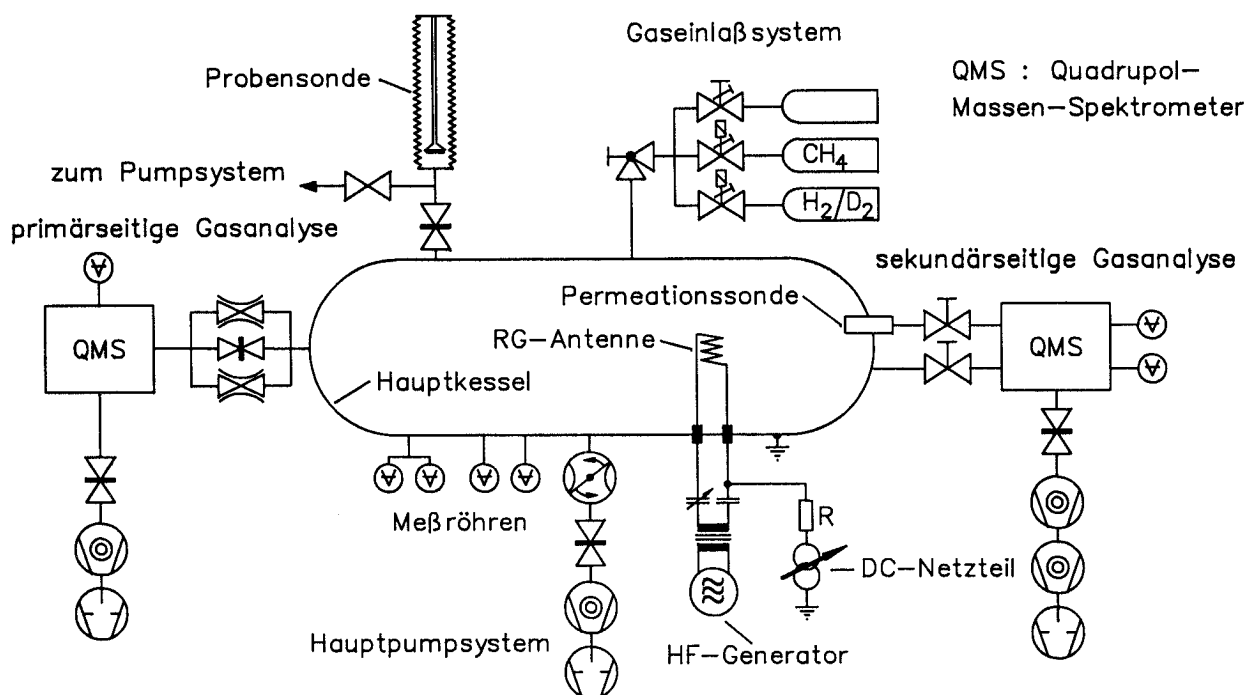


Abb. 5-1 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

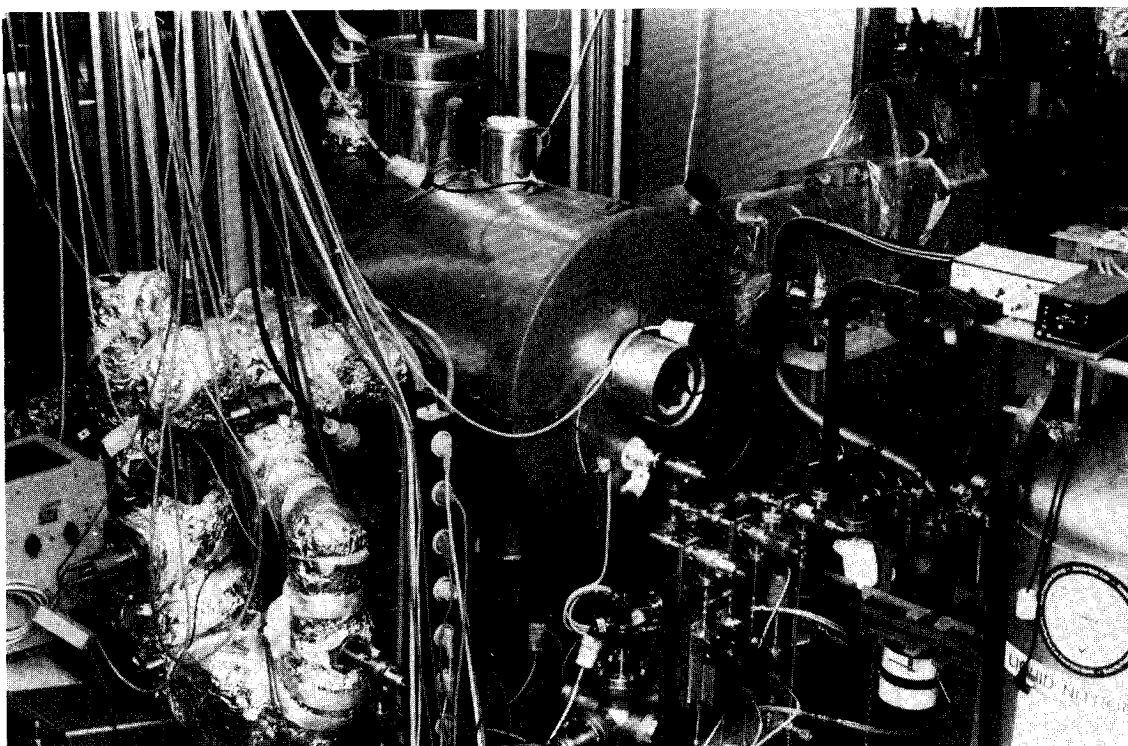


Abb. 5-2 Ansicht des Experimentaufbaus.

lückenlose Druckerfassung bis zum Atmosphärendruck.

Der Basisdruck liegt bei Raumtemperatur im 10^{-10} mbar Bereich.

Das am Hauptkessel angeschlossene Gaseinlaßsystem verfügt über zwei elektronisch gesteuerte Durchflußregler (Regelbereich: 0 - 100 Standard-cm³/min), die den gleichzeitigen Einlaß zweier Gase mit konstanter Durchflußrate und konstantem Mischungsverhältnis gestatten. Über handbetriebene Nadelventile lassen sich darüber hinaus auch wesentlich höhere Gaseinlaßraten (> 100 mbarl/s) einstellen.

Eine kleine Drehschieberpumpe dient zum Abpumpen der Luft oder auch des Spülgases aus dem Leitungssystem des Gaseinlasses, bevor das Hauptventil zum Kessel geöffnet wird.

Um einen sehr schnellen Druckanstieg im Hauptkessel erreichen zu können, ist über ein elektromagnetisch-betätigtes Ventil ein kleines Gasvorratsvolumen von ca. 5 l direkt mit dem Hauptgefäß verbunden. Nach Vorevakuierung des Vorratsvolumens kann dieses mit einem Gasdruck bis zu 1000 mbar gefüllt werden. Die Druckmessung erfolgt hier über ein Kapazitätsmanometer. Nach Schließen des Schiebers zum Hauptpumpensystem erfolgt beim Öffnen des Magnetventils innerhalb von ca. 0,3 s ein plötzlicher Druckausgleich zwischen Hauptkessel und Vorratsvolumen.

Zur Analyse der Gaszusammensetzung oder des Restgases sowie zur He-Lecksuche dient ein differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometersystem (QMS), welches über Drosselventile mit festen, kalibrierten Leitwerten mit dem Hauptkessel verbunden ist. Das Quadrupolmassenspektrometer (Typ 112 von Balzers) arbeitet als Partialdruckmeßgerät für Atome und Moleküle, deren Masse zwischen 1 und 100 atomaren Masseneinheiten liegen kann. Eine nähere Beschreibung über den Aufbau und die Funktionsweise dieses Spektrometertyps findet sich z.B. in [Balzers1].

Auch hier kommt wieder eine Kombination aus einer Turbopumpe ($S = 110$ l/s) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe ($S = 12$ l/s) als Pumpsystem zu Einsatz. Somit ist es möglich, das Massenspektrometersystem bis zu einem Druck von 10^{-1} mbar im Hauptkessel zu betreiben, während der Druck im Analysebereich den für das QMS höchstzulässigen Druck von 10^{-5} mbar nicht übersteigt.

Die Erfassung des Totaldrucks erfolgt wiederum über Ionisationsmanometer.

Der gesamte Analysebereich ist zu Konditionierungszwecken bis auf ca. 250 °C ausheizbar. Die Temperatur wird dabei durch Thermoelemente überwacht.

Über eine isoliert im Hauptkessel eingebaute Antenne kann die Hochfrequenzleistung eines Senders (HF-Leistung $P_{HF} < 100$ W, Frequenz $f = 13,6$ MHz) zur Erzeugung einer Hochfrequenzentladung (Rf-Entladung) in das Plasma induktiv eingekoppelt werden. Die Antenne selbst besteht aus einer Spule aus Edelstahlrohr mit 5,5 Windungen in 5 cm Durchmesser und 7 cm Länge, die durch die Zuleitungen etwa in der Mittelachse des Zylinders positioniert ist. Diese Spule bildet zusammen mit externen Kondensatoren

einen Serienschwingkreis, dessen Resonanzfrequenz auf die Frequenz des Sender abgestimmt ist. Die Ausgangsleistung des Sender und die reflektierte Leistung werden über zwei getrennte HF-Leistungsmeßgeräte erfaßt. Die ins Plasma eingekoppelte Leistung wurde jeweils als die Differenz der beiden Anzeigen angenommen.

Zusätzlich zur hochfrequenten Ausgangsspannung des Sender kann eine Gleichspannung (DC) an die Antenne gelegt werden, wodurch die reine Hochfrequenzentladung in eine hochfrequenzunterstützte Glimmentladung (RG-Entladung) übergeht. Die Antenne wird hierbei als Anode geschaltet, während der geerdete Kessel die Kathode bildet. (Rf- und RG-Entladungen sind ausführlicher in Kap. 2 beschrieben.) Die Gleichspannungsversorgung wird in den Entladungsexperimenten üblicherweise als Stromquelle betrieben, d.h. mit einem bis zu max. 1,5 A einstellbaren, konstanten Ausgangsstrom und variabler, selbstgeregelter Ausgangsspannung bis ca. 1,2 kV. Ein Schutzwiderstand von 250 Ω dient zusätzlich zur Strombegrenzung. Eine damit in Reihe geschaltete Drosselspule verhindert einen Kurzschluß der Hochfrequenzleistung über das Gleichspannungsnetzgerät.

Mit Hilfe des Probenmanipulators lassen sich auf einem kleinen, elektrisch geerdeten Probenhalter kleinere Proben bis auf das Niveau der Gefäßwand in den Kessel einfahren. Durch diese Position und durch die Geometrie des Probenhalters, der mit einem Durchmesser von annähernd 3 cm fast vollständig die Flanschöffnung in der Wand mit 3,5 cm Durchmesser verschließt, wird erreicht, daß die elektrischen Feldlinien im Plasma in der Nähe der Proben möglichst wenig gestört werden. Der Teilchenfluß auf die Proben bei einer Karbonisierung oder auch bei anderen Entladungsexperimenten kann deshalb ebenfalls als ungestört angesehen werden. Die a-C:H-Beschichtung auf den Proben und ihre Beeinflussung durch eventuell stattgefundene Folgeexperimente ist deshalb repräsentativ für die ganze im Kessel abgeschiedene Schicht.

Eine aktive Probenheizung ist zwar nicht möglich, jedoch nehmen die Proben über Wärmestrahlung, oder auch Wärmeleitung bei Versuchen mit höheren Gasdrücken, schnell die Temperatur der Umgebung an. Durch Wärmeverluste über die Befestigung des Probenhalters, aber auch durch zusätzliche Erhitzung durch den Fluß energiereicher Plasmateilchen auf die Proben, werden jedoch Schwankungen der Probentemperatur von 10 - 20 °C um den Wert der Kesseltemperatur beobachtet, der bei den durchgeführten Experimenten üblicherweise bei 100 °C lag. Erfaßt wird die Temperatur über ein Thermoelement in der Mitte des Probenhalters.

Ein Absperrschieber zwischen dem Probenmanipulator sowie ein separater Pumpanschluß ermöglicht einen Probenwechsel, ohne das Hauptgefäß belüften zu müssen. Nach dem Ausbau stehen die Proben zur Schichtdickenmessung bzw. zur Oberflächenanalyse, z.B. mit Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zur Verfügung.

Abb. 5-3 zeigt schematisch den Aufbau der Permeationssonde, die das Hauptgefäß (Primärseite) vom Analysebereich (Sekundärseite) trennt.

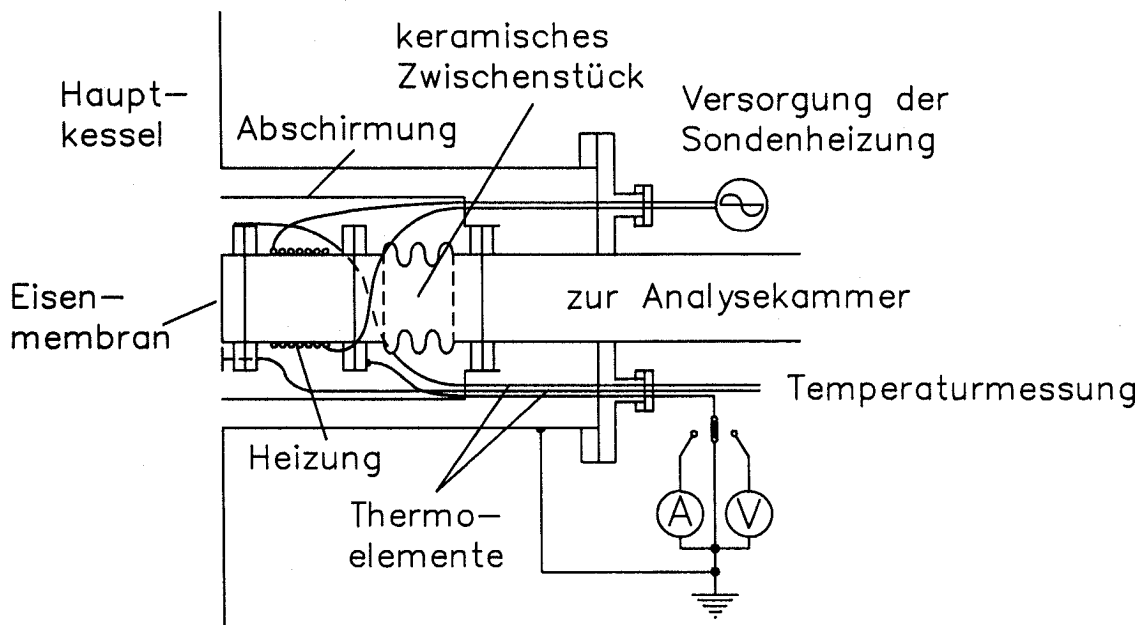


Abb. 5-3 Skizze des Aufbaus der Permeationssonde.

Diese Permeationssonde ist so in einen Flansch am Hauptkessel eingesetzt, daß ihre Frontfläche auf der Höhe der Kesselwand liegt. Auch hier ist die Geometrie so gewählt, daß nur eine möglichst geringe Verzerrung der elektrischen Feldlinien in einer Entladung auftritt.

Die Vorderseite der Permeationssonde ist insgesamt $38,5 \text{ cm}^2$ groß. Die eigentliche aktive Permeationsfläche besteht aus einer $0,125 \text{ mm}$ dicken, $11,3 \text{ cm}^2$ großen, polykristallinen Reineisenmembran, die mit dem Trägerflansch elektronenstrahlverschweißt ist. Für die Eisenmembran wird vom Hersteller (Goodfellow Metals Ltd.) ein Reinheitsgrad von 99,99 % angegeben. Die Hauptverunreinigungen sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3 Verunreinigungen im Membranmaterial (Fe) nach Herstellerangaben
(Konzentrationsangaben in ppm)

Ag	Al	Ca	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	Si
1	2	3	1	2	2	1	1	3

Der übrige Aufbau der Sonde besteht aus 1 mm dickem Edelstahl bzw. 3 mm dicker Keramik, so daß die Permeationsflüsse durch diese Materialien vernachlässigt werden

können. Ein Abschirmblech im Abstand von 5 mm rund um die Sonde dient weiterhin zur Reduzierung des Flusses geladener Teilchen auf die Seitenflächen der Sonde.

Ein keramisches Zwischenstück isoliert den Sondenkopf elektrisch von der Halterung und ermöglicht somit, den elektrischen Nettostrom auf die Membran zu messen sowie ihr elektrisches Potential über eine externe Spannungsquelle zu variieren.

Durch einen Thermocoax-Heizdraht auf dem Sondenkopf läßt sich die Sonde und damit die Membran aktiv aufheizen. Die Membrantemperatur wird mit Hilfe von zwei Ni-Cr-Thermoelementen überwacht, von denen eines am Trägerflansch der Membran befestigt ist. Das andere steht im Kontakt zu einem thermisch isolierten Stück aus Membranmaterial, das ca. 1 cm² groß ist. Zwischen den Anzeigen der beiden Thermoelemente bestand während der durchgeführten Experimente eine Abweichung von höchstens 2 - 3 °C. Die Temperatur der Permeationssonde stellt sich im Vakuum durch Strahlungsaustausch mit der Umgebung ein und lag typisch bei 85 - 90 °C bei einer Kesseltemperatur von 100 °C. Wärmeleitung über das Gas und Beaufschlagung mit energetischen Plasmateilchen führten während der Experimente zu einer Temperaturerhöhung auf maximal 100 °C. Da sich eine Stabilisierung der Temperatur durch Einsatz der Sondenheizung bei wechselnden Versuchsbedingungen als wenig erfolgreich erwies, wurde von der Möglichkeit der aktiven Sondenheizung in den Experimenten zu dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht. Die Temperaturdrift während der Messungen betrug trotzdem nur ca. 5 - 10 °C bei einer Betriebstemperatur von 100 °C, so daß man davon ausgehen kann, daß die Ergebnisse davon nur unwesentlich beeinflusst sind.

Auf der Sekundärseite der Permeationssonde befindet sich ein weiteres UHV-System, in dem der permeierende Gasstrom quantitativ gemessen und massenspektrometrisch analysiert wird. Auch dieses System ist metallgedichtet und für Konditionierungszwecke bis auf 250 °C ausheizbar.

Für den Nachweis sehr kleiner Wasserstoff-Permeationsflüsse ist hier ein besonders niedriger Basisdruck notwendig. Deshalb kommt hier als Pumpsystem eine Reihenschaltung von zwei Turbopumpen mit einem Saugvermögen von jeweils 100 l/s und einer zweistufigen Drehschieberpumpe mit einem Saugvermögen von 14 m³/h zum Einsatz. Der Vorteil dieser "Tandem"-Anordnung wird durch folgende Überlegung verdeutlicht [Balzers2] :

In einer gut konditionierten Anlage, die mit Turbomolekularpumpen evakuiert wird, hängt der auf der Hochvakuumseite erreichbare Endpartialdruck p_0 eines Gases vom Partialdruck p_{part} auf der Vorvakuumseite und der Kompression K der Turbopumpe für dieses Gas ab [Wutz86]:

$$p_0 = p_{\text{part}} / K \quad .$$

(5-1)

Dabei ist die Kompression einer Turbopumpe abhängig von der Molekülmasse m :

$$K \sim \exp(\sqrt{m}) \quad (5-2)$$

Da die Kompression mit $K \approx 1000$ für Wasserstoff am kleinsten ist, dominiert im Endtotaldruck der Wasserstoffanteil. Mit einem Wasserstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, wie er typischerweise am Vakuumanschluß einer zweistufigen Drehschieberpumpe herrscht, ergibt sich demnach auf der Hochvakuumseite ein Endwert des Wasserstoffpartialdruckes von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Der Einsatz von zwei hintereinandergeschalteten Turbopumpen bewirkt eine starke Erhöhung des gesamten Kompressionsverhältnisses, wodurch eine Reduzierung des Endtotaldruckes erreicht werden kann. Dieser liegt mit der benutzten Anordnung bei Raumtemperatur unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar und wird erwartungsgemäß zu fast 75 % von Wasserstoff gebildet.

Die Absolutdruckmessung erfolgt auch hier mit zwei speziellen Ionisationsmeßröhren vom Bayard-Alpert-Typ (Typ IMR 132 und IMR 103 der Firma Balzers zusammen mit einem Steuergerät IMG 040). Ein Quadrupolmassenspektrometer (Typ 511 von Balzers) gestattet eine Partialdruckanalyse sowohl des Restgases auf der Sekundärseite wie auch des Permeationsgasstromes.

5. 2. Meßmethoden

Die Erfassung des Totaldruck- und Partialdruckverlaufes wurde in den Experimenten als grundlegende Methode zur quantitativen Messung der Wechselwirkungsprozesse von Ionen, Atomen und Molekülen mit a-C:H-Schichten eingesetzt. Mit dieser Technik ist es möglich, die Teilchenflüsse in bzw. aus der Schicht sowie die Permeationsflüsse durch die beschichtete Eisen-Membran quantitativ zu erfassen. Die Verwendung von Massenspektrometern zur Partialdruckmessung gestattet dabei auch eine Registrierung verschiedener Gaskomponenten und eine Unterscheidung der Wasserstoffisotope, sowie auch die Kontrolle des Karbonisierungsprozesses und des Schichtabbaus (Dekarbonisierung).

Der allgemeine Zusammenhang zwischen dem gemessenen Druckverlauf und dem Teilchenfluß wird formal über folgende Beziehung hergestellt:

$$dp_i/dt = Q_i(t)/V - p_i(t) S_{\text{eff},i}/V \quad (5-3)$$

Dabei sind

p_i der zeitabhängige Partialdruckverlauf der Komponente i ,
 Q_i der zeitlich variierende freigesetzte oder aufgenommene integrale Gasstrom der Komponente i ,
 V das Volumen der Vakuumapparatur und
 $S_{\text{eff},i}$ das effektive Saugvermögen des angeschlossenen Pumpsystems für das Gas i .
 Für einen Prozeß, an dem im wesentlichen nur eine Gasart, z.B. Wasserstoff, beteiligt ist, gilt diese Gleichung (5-3) dann auch für den Totaldruck p .
 Die Größe

$$\tau_P = V/S_{\text{eff}} \quad (5-4)$$

wird auch als "charakteristische Pumpzeit" des Systems bezeichnet.
 Für den einfachsten Fall, wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ ein zeitlich konstanter Gasstrom $Q = \text{konst.}$ einsetzt, ergibt sich bei konstantem Saugvermögen S_{eff} durch Integration der Differentialgleichung (5-3):

$$p(t) = (Q/S_{\text{eff}}) [1 - \exp(-S_{\text{eff}} t/V)] + p_U = (Q/S_{\text{eff}}) [1 - \exp(-t/\tau_P)] + p_U. \quad (5-5)$$

Gl. (5-5) beschreibt die zeitliche Entwicklung des Druckanstiegs im System, wobei der Basisdruck als Untergrund p_U zu berücksichtigen ist.
 Nach einem hinreichend langen Zeitraum ($t \gg \tau_P$) strebt der Druck im System einem stationären Endwert p_{stat} zu, der durch die Beziehung:

$$p_{\text{stat}} = Q/S_{\text{eff}} + p_U \quad (5-6)$$

gegeben ist. Dieser einfache Zusammenhang ist auch im quasistationären Fall näherungsweise erfüllt, wenn die zeitliche Änderung τ_Q des Gasstromes nur langsam gegenüber der Pumpzeit τ_P verläuft ($\tau_Q \ll \tau_P$). Der Druckanstieg Δp vom Basisdruck auf den (quasi-) stationären Endwert

$$\Delta p = p_{\text{stat}} - p_U = Q/S_{\text{eff}} \quad (5-7)$$

ist somit ein direktes Maß für die pro Zeiteinheit freigesetzte oder einströmende Gasmenge Q .
 Unter Zuhilfenahme der Zustandsgleichung für ideale Gase:

$$pV = Nk_B T \quad (5-8)$$

und der Beziehung

$$Q = V dp/dt \quad , \quad (5-9)$$

mit N : Anzahl der Teilchen im Volumen V ,

k_B : Boltzmannkonstante und

T : absolute Temperatur,

läßt sich der Gasstrom Q in einen Teilchenfluß Φ umrechnen:

$$\Phi := dN/dt = Q/(k_B T) \quad . \quad (5-10)$$

Zwischen den üblicherweise für Q und Φ verwendeten Einheiten besteht somit bei Raumtemperatur (20 °C) die Relation:

$$1 \text{ mbarl/s} \triangleq 2,47 \cdot 10^{19} \text{ Moleküle/s.}$$

Die mittlere Flußdichte φ ergibt sich dann durch Normierung auf die an den betrachteten Prozessen beteiligte geometrische Oberfläche A :

$$\varphi = \Phi/A \quad , \quad (5-11)$$

d.h. bei Experimenten zur Plasma-Wand-Wechselwirkung im Hauptkessel ist hier ein Wert für die Wandfläche $A_W = 2,01 \text{ m}^2$ und bei den Permeationsversuchen der Wert der Membranoberfläche $A_M = 11,3 \text{ cm}^2$ einzusetzen.

Zur Bestimmung des atomaren Wasserstoffflusses auf die Wand beim Betrieb einer Rf- oder RG-Entladung, läßt sich der Wandpump- und -freisetzungseffekt (wall pump and release effect, WPRE) heranziehen [Waelbroeck81/Wienhold84/Winter84b]. Dieses Verfahren soll im folgenden anhand von Abb. 5-4 erläutert werden.

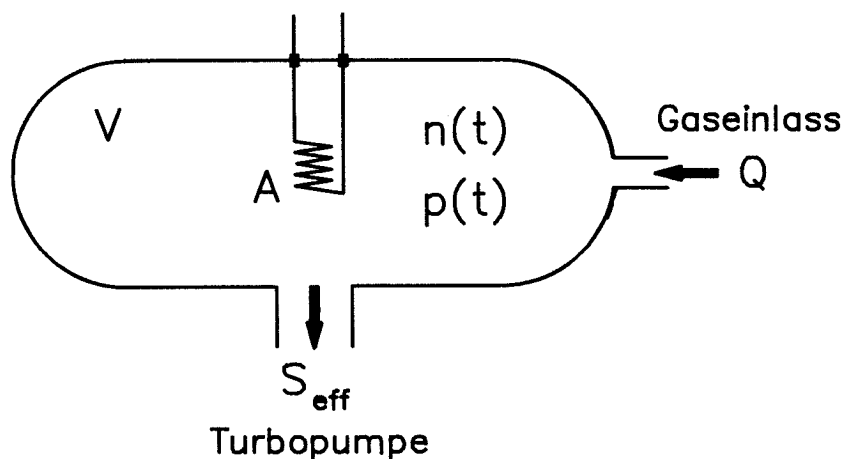


Abb. 5-4 Schematische Versuchsanordnung zur Untersuchung des Wandpump- und -freisetzungseffektes. Bei konstanter Einlaßrate Q und konstantem Saugvermögen S_{eff} stellt sich im Volumen V ein konstanter Druck ein. Die Vorrichtung A dient zur Dissoziation der Wasserstoffmoleküle.

In ein Vakuumgefäß strömt mit einer konstanten Einlaßrate Q Wasserstoff ein, der kontinuierlich mit einem konstanten Saugvermögen S_{eff} abgepumpt wird. Es stellt sich dann ein dynamisches Druckgleichgewicht $p_{\text{stat}} = Q/S_{\text{eff}}$ ein, dem eine stationäre molekulare Dichte $n(0)$ entspricht. Bei Wandtemperaturen $< 600^\circ\text{C}$ und Drücken < 1 mbar kann man davon ausgehen, daß der sich in der Wand lösende Wasserstoffanteil aus der Gasphase gegenüber den in diesen Experimenten beobachteten atomaren Eindringraten vernachlässigbar ist. Wird nun zur Zeit $t = 0$ eine Vorrichtung eingeschaltet, die einen Fluß von Wasserstoffatomen und -ionen auf die Wand erzeugt, so können diese Teilchen in die Wand eindringen und dort in Lösung gehen. Dies führt zu einer sprunghaften Abnahme der molekularen Dichte $n(t)$ im Gefäß. Der Effekt gleicht dem plötzlichen Einschalten einer zusätzlichen Pumpe und wurde zum ersten Mal von Langmuir [Langmuir12] beschrieben.

Bei den hier beschriebenen Experimenten wurde der Wasserstofffluß auf die Wände durch eine Rf- oder RG-Entladung hervorgerufen. Die Flußdichte φ ist dabei entsprechend dem sich ausbildenden Schichtpotential nahezu homogen. Von diesem Fluß tritt der Anteil $\alpha\varphi$ atomar in die Wand ein, während der Rest $(1-\alpha)\varphi$ reflektiert wird. Da jedoch die Eindringwahrscheinlichkeit α für Wasserstoffatome relativ nahe bei Eins liegt (s. Kap. 4) und die Rekombinationsrate von Wasserstoffatomen zu -molekülen im Gasraum aufgrund der niedrigen molekularen Dichte klein ist, wird auch dieser Anteil nach einigen Reflektionen von den umgebenden Wänden aufgenommen.

Als Folge des in die Wand eindringenden Wasserstoffes kommt es zu einem Anstieg der Wasserstoffkonzentration $c(t)$ in der Nähe der Oberfläche. Dies führt zu einer zeitlichen Zunahme des Molekülrückstromes aus der Wand mit der Flußdichte (Gl. (4-6)):

$$\varphi_R(t) = (2\sigma k_r) c^2(t)$$

Die anfängliche Dichteabnahme im Volumen wird somit allmählich wieder kompensiert, bis erneut ein stationärer Zustand erreicht ist. In Abb. 5-5 a ist dieses Verhalten schematisch dargestellt (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist auch der Kurvenverlauf skizziert, den man erwarten würde, wenn die charakteristische Pumpzeit τ_p des System sehr klein oder die Freisetzungsrates gleich Null wäre. Bei einem sehr dicken Wandmaterial, bei dem der diffundierende Anteil vernachlässigbar klein ist, gilt für den neuen stationären Zustand ($t \rightarrow \infty$):

$$\alpha\varphi \approx \varphi_R \quad \text{und} \quad n(t \rightarrow \infty) \approx n(0) .$$

Beim Ausschalten der Entladung steigt nun die Dichte wieder an, da die Wand zunächst noch Wasserstoffmoleküle mit der Flußdichte φ_R emittiert. Mit zunehmender Entleerung der Wand fällt die Dichte wieder auf den ursprünglichen $n(0)$, sofern die Einlaßrate Q

und das Saugvermögen S_{eff} nicht verändert wurden.

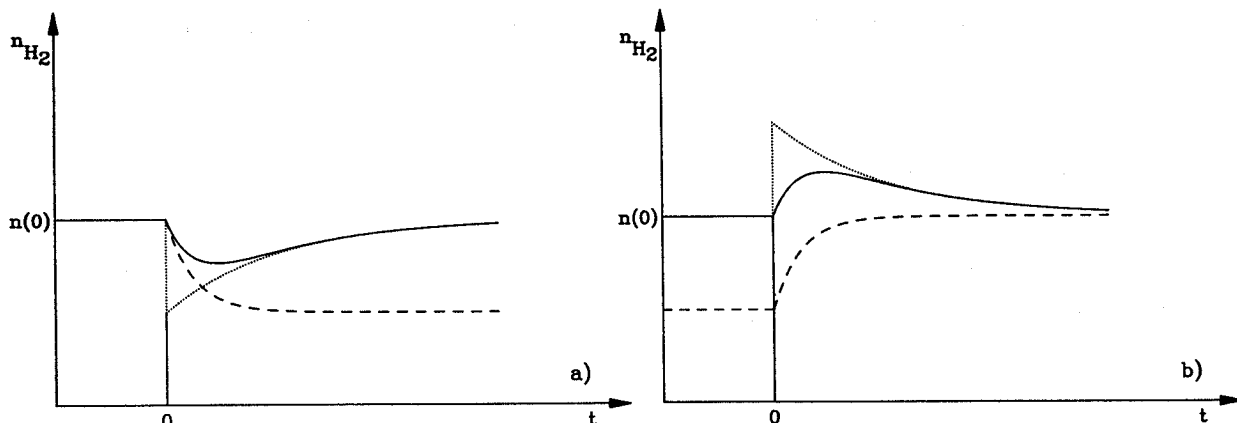


Abb. 5-5 Zeitliche Entwicklung der Dichte $n(t)$ im Volumen V beim Einschalten (a) und Ausschalten (b) der Dissoziationsvorrichtung A (jeweils zum Zeitpunkt $t = 0$).

Wäre die Freisetzungsrates gleich Null, so würde man einen Verlauf beobachten, wie er in der gestrichelten Linie gezeigt ist.

Bei sehr kleiner charakteristischer Pumpzeit τ_p des Vakuumsystems ergäbe sich der idealisierte Verlauf der punktierten Linie.

Der tatsächlich zu beobachtende Verlauf folgt der durchgezogenen Kurve. Der Wiederanstieg bzw. Abfall der Dichte ist durch den ansteigenden bzw. abklingenden Rückfluß aus der Wand bedingt (s. Text).

Bedingt durch die endliche Pumpzeit des Systems beobachtet man einen zeitlichen Verlauf der molekularen Dichte, wie er in Abb. 5-5 b als durchgezogene Linie dargestellt ist. Bei einer vernachlässigbar kleinen Freisetzungsrates würde die Dichte wieder auf das frühere Niveau $n(0)$ ansteigen, da dies in diesem Fall dem Abschalten einer Pumpe gleichkäme.

Für die mathematische Beschreibung der Vorgänge beim Ein- und Ausschalten der Entladung geht man von einer allgemeinen Teilchenbilanz aus. Berücksichtigt man, daß die Wand durch vorhergegangene Experimente bereits Wasserstoff enthalten kann, so gilt für die molekulare Dichte im Gefäß vor dem Einschalten der Entladung:

$$n(0) = E/S_{\text{eff}} + A\varphi_R/(2S_{\text{eff}}) . \quad (5-12)$$

E bezeichnet hier die molekulare Einlaßrate in der Einheit [Moleküle/s] und φ_R ist die bereits vor dem Einschalten der Entladung aus der vom Teilchenaustausch betroffenen Fläche A homogen austretende Flußdichte. Der Faktor $1/2$ berücksichtigt die Umrechnung von Atomen in Moleküle. Für den Einschaltvorgang zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die zeitliche Entwicklung der molekularen Dichte im Volumen V durch die beiden Quellterme E und $A\varphi_R(t)/2$ sowie die beiden Verlustterme $S_{\text{eff}} n(t)$ und $\Phi/2$ beschrieben:

$$V \, dn/dt = E - S_{\text{eff}} n(t) - \Phi/2 + A\varphi_R(t)/2 . \quad (5-13)$$

Φ bezeichnet dabei den Fluß der Atome, die sich im Wandmaterial lösen.

Durch Auflösen der Gl. (5-13) nach E und Einsetzen in Gl. (5-12) erhält man den Ausdruck:

$$V \frac{dn}{dt} = S_{\text{eff}} n(0) - S_{\text{eff}} n(t) + A\varphi_R(t)/2 - A\varphi_R(0)/2 - \Phi/2 . \quad (5-14)$$

Daraus folgt direkt die anfängliche molekulare Dichteänderung beim Einschalten der Entladung ($t = 0$):

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} = - \Phi/(2V) \quad (5-15)$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichte im Gefäß wird damit in Kombination mit Gl. (5-14) durch

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n(0) - n(t)}{\tau_P} + \left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} \left(1 - \frac{A [\varphi_R(t) - \varphi_R(0)]}{\Phi} \right) \quad (5-16)$$

beschrieben. Nach einer hinreichend langen Zeit hat das System näherungsweise den neuen stationären Zustand erreicht. Faßt man nun den Zeitpunkt des Ausschaltens der Entladung als neuen Zeitnullpunkt auf, so gilt:

$$n(0) = E/S_{\text{eff}} + [A\varphi_R(0) - \Phi]/(2S_{\text{eff}}) . \quad (5-17)$$

Beim Ausschalten der Entladung wird die Verlustrate $\Phi = 0$, so daß sich die Dichte gemäß:

$$V \frac{dn}{dt} = E - S_{\text{eff}} n(t) + A\varphi_R(t)/2 \quad (5-18)$$

entwickelt. Eine analoge Vorgehensweise führt in diesem Fall auf eine ähnliche Beziehung für den Einschaltvorgang. Man erhält somit eine kombinierte Gleichung für den Ein- und Ausschaltvorgang:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n(0) - n(t)}{\tau_P} + \left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} \left(1 \pm \frac{A [\varphi_R(t) - \varphi_R(0)]}{\Phi} \right) \quad (5-19)$$

mit $\tau_P = V/S_{\text{eff}}$ als charakteristischer Systempumpzeit. Das Vorzeichen "minus" gilt für

das Einschalten, das "plus" für das Ausschalten des Verlustterms $\Phi/2$.

Die anfängliche Dichteänderung wird in beiden Fällen durch

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} = \pm \Phi/(2V) \quad (5-20)$$

beschrieben.

Wie aus dieser Beziehung ersichtlich ist, kann man aus der Anfangssteigung des Dichteverlaufs beim Ein- und Ausschalten der Entladung den in die Wand eindringenden atomaren Fluß Φ bestimmen. Bei einer weitgehend homogenen Beaufschlagung der Wandfläche, wie sie in einer Rf- oder RG-Entladung stattfindet, braucht man in Gl. (5-20) nur durch die entsprechende Fläche A zu dividieren, um die mittlere eindringende Flußdichte $\alpha\varphi$ zu erhalten:

$$\alpha\varphi = \pm (2V/A) \left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} \quad (5-21)$$

Da die molekulare Dichte dem Druck direkt proportional ist, läßt sich über die Messung der Steigung des Druckverlaufes im Moment des Ein- und Ausschaltens der Entladung die Flußdichte $\alpha\varphi$ bestimmen.

In engem Zusammenhang mit diesen Teilchenaustauschvorgängen stehen auch die Recyclingeigenschaften des Wandmaterials. Substituiert man auch in der allgemeinen Beziehung (5-19) die Dichte durch den Druck, so erhält man nach der Integration:

$$p(t) - p(0) = \Delta p(t) = \left. \frac{dp}{dt} \right|_{t=0} \int_0^t \left(1 \pm \frac{A [\varphi_R(t') - \varphi_R(0)]}{\Phi} \right) \exp[(t'-t)/\tau_P] dt' \quad (5-22)$$

Es wurde gezeigt [Wienhold83/Profant85], daß sich der Term in den geschweiften Klammern als eine Funktion von (t/τ_L) darstellen läßt, wobei die charakteristische Zeit τ_L (Langmuir-Zeit) durch den Ausdruck

$$\tau_L = DA/[(2\sigma k_r)\Phi_a] = D/[(2\sigma k_r)\alpha\varphi] \quad (5-23)$$

gegeben ist, und D die Diffusionskonstante von Wasserstoff im Wandmaterial bezeichnet. Die Zeit τ_L ist also durch die Materialkonstanten D und $(2\sigma k_r)$, sowie durch die Flußdichte $\alpha\varphi$ eindeutig festgelegt. Das von Wienhold et al. entwickelte Computerprogramm PERI [Wienhold83/Profant85] ermöglicht unter anderem die numerische Auswertung der Meßergebnisse nach dem Zusammenhang in Gl. (5-22) und

die Bestimmung von τ_L . Dabei zeigt sich, daß nach dieser Zeit τ_L nach Beginn der Beaufschlagung der leeren Wand die freigesetzte Flußdichte φ_R etwa die Hälfte der Eindringrate $\alpha\varphi$ erreicht. τ_L kann deshalb als ein Maß für das Recyclingverhalten der Wand angesehen werden. Kennt man die eindringende Flußdichte $\alpha\varphi$, z.B. durch Messung der Druckänderung beim Einschalten einer Entladung, dann kann man eine nur noch materialabhängige "Recyclingkonstante" R_C [Waelbroeck82] definieren:

$$R_C = D/(2\sigma k_r) , \quad (5-24)$$

die nach Gl. (5-23) mit τ_L durch

$$R_C = \tau_L \alpha\varphi \quad (5-25)$$

in Zusammenhang steht.

5. 3. Kalibriermessungen

Da bei den durchgeführten Experimenten zur vorliegenden Arbeit die Messung der auftretenden Flüsse über die Änderung der Drücke nach Gl. (5-7) und Gl. (5-21) erfolgte, war eine Kalibrierung der Druckmeßsysteme und des effektiven Saugvermögens auf der Primär- und Sekundärseite der Versuchsanordnung notwendig. Sämtliche Ionisationsmanometer, sowohl am Hauptkessel (Primärseite) wie auch auf der Sekundärseite der Membran, wurden gegen ein Reibungsvakuummeter (Typ: Viscovac der Firma Leybold) kalibriert. Das Prinzip eines solchen Reibungsmanometers beruht darauf, daß in dem Druckbereich unter 10^{-1} mbar die Gasreibung druckabhängig ist. Bei dem verwendeten Gerätetyp wird zur Messung eine kleine, leicht magnetisierte Stahlkugel eingesetzt, die in einem Magnetfeld frei schwebend aufgehängt ist und durch ein magnetisches Drehfeld auf eine hohe Rotationsgeschwindigkeit beschleunigt wird (Anfangsgeschwindigkeit etwa 400 Hz). Aus der druckabhängigen Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit nach Ausschalten des Drehfeldes läßt sich der Totaldruck ermitteln. Die Rotationsfrequenz wird über spezielle Aufnehmerspulen erfaßt, in denen durch das magnetische Moment der Kugel Spannungsimpulse induziert werden. Der Vorteil dieser Art der Druckmessung liegt darin, daß in die Messung und Berechnung des Druckwertes nur mechanische Größen (Oberflächenrauigkeit, Volumen und Masse der Kugel, Masse der Gasmoleküle bzw. -atome etc.) eingehen, die zumeist mit großer Genauigkeit bestimmbar sind. Die angegebene Meßunsicherheit liegt bei diesem Gerät bei der unteren Meßgrenze ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar) bei 10^{-7} mbar und bei der oberen (10^{-1} mbar) bei 10^{-4} mbar. Bei Drücken unterhalb von 10^{-7} mbar überwiegt die magnetische

Restabbremmung so stark die Gasreibung, daß dort eine genaue Druckmessung nicht mehr möglich ist. Die Haupteinschränkung beim Einsatz des Gasreibungsmanometers liegt in der Abhängigkeit von der Masse der Moleküle oder Atome eines Gases, wodurch für die Druckmessung die Zusammensetzung des Gases bekannt sein muß. Ferner lassen sich mit dem Reibungsvakuummeter keine schnellen Druckänderungen erfassen, da für eine genaue Messung der Abbremsung der Kugel, und damit des Druckes, eine längere Meßzeit erforderlich ist. Die mit dem Druck abnehmende Gasreibung führt so für Messungen mit einer Meßunsicherheit von einigen Prozent im Bereich unter 10^{-6} mbar zu Meßzeiten von einigen zehn Sekunden.

Zur Kalibrierung wurde jeweils der Hauptschieber zum Pumpsystem geschlossen und stufenweise ein Gas in das geschlossene Vakuumsystem eingelassen. Der statische Druck wurde dann mit den Ionisations- und dem Reibungsmanometer gemessen. In dem untersuchten Druckbereich ($> 10^{-4}$ mbar) kann der Untergrunddruck im System ($< 10^{-8}$ mbar) vernachlässigt werden. Die Anzeige des Gasreibungsmanometers wurde dann als der wahre bzw. tatsächliche Druck p_{tat} angenommen. Abb. 5-6 und Abb. 5-7 zeigen die Ergebnisse der Kalibrierung für die Druckmeßsysteme am Hauptkessel und im Analysebereich auf der Sekundärseite der Membran.

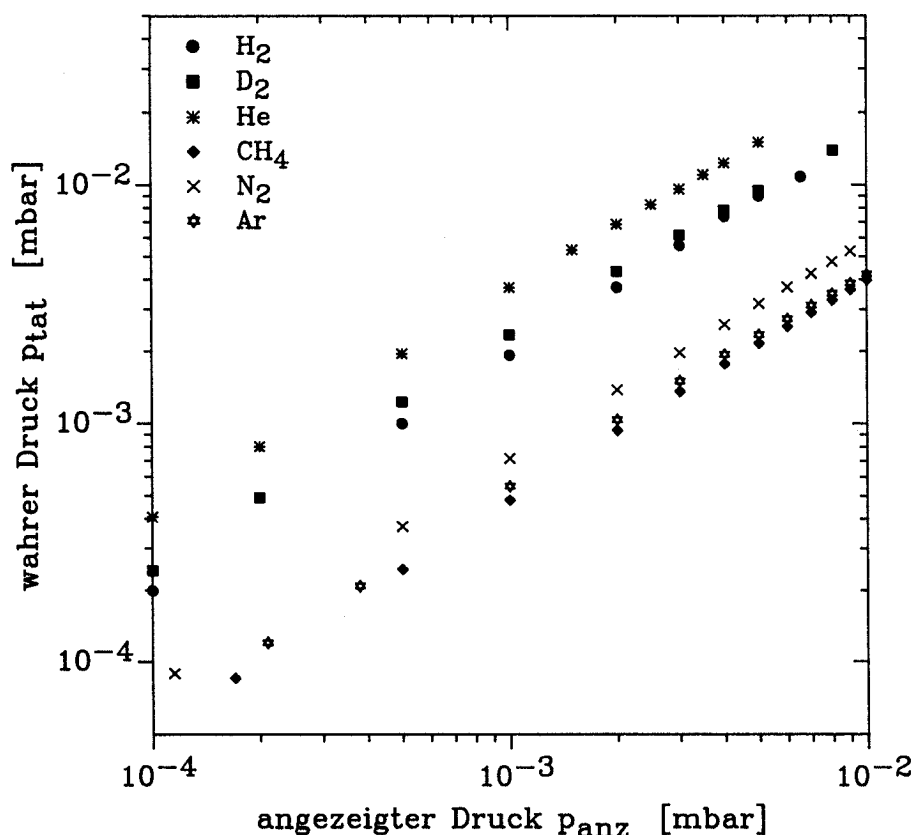


Abb. 5-6 Kalibrierung des Ionisationsmanometers am Hauptkessel. Aufgetragen ist der am Ionisationsmanometer angezeigte Druck p_{anz} gegen den Absolutdruck p_{tat} , der mit Hilfe des Reibungsmanometers gemessen wurde.

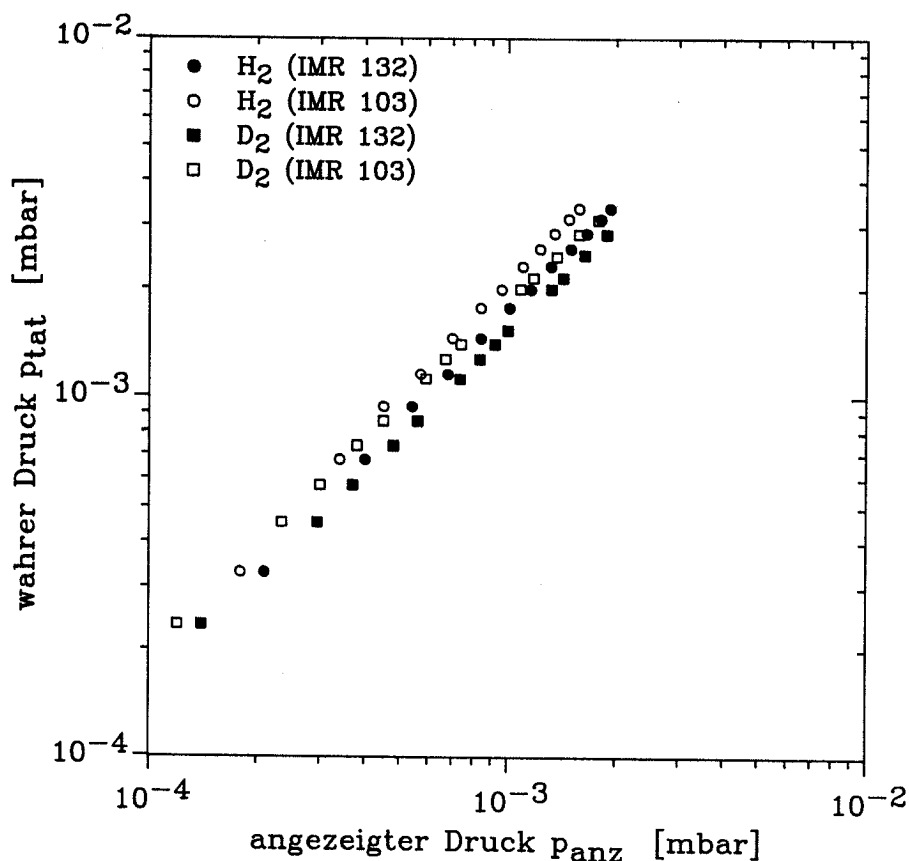


Abb. 5-7 Kalibrierung der beiden Ionisationsmanometerröhren auf der Sekundärseite der Membran. Der tatsächliche Druck p_{tat} wurde mit Hilfe des Reibungsmanometers gemessen.

Aufgetragen ist der wahre Druck p_{tat} gegen den am Ionisationsmanometer angezeigten Druck p_{anz} für verschiedene Gase. Da bei den Permeationsexperimenten nur Wasserstoff und Deuterium eingesetzt wurden, und die Eisen-Membran auch nur für Wasserstoffisotope permeabel ist, brauchte im Analysebereich die Kalibrierung auch nur für diese beiden Gase durchgeführt zu werden.

Die bei den Permeationsexperimenten beobachteten Drücke auf der Sekundärseite lagen tiefer (10^{-9} - 10^{-5} mbar) als der hier kalibrierte Bereich. Jedoch ist eine Kalibrierung der Druckmeßsysteme bei Drücken, die wesentlich kleiner als 10^{-4} mbar sind, mit dieser Methode nicht möglich. Der Grund dafür liegt in der Desorption von Gasen von den Gefäßwänden während der Meßdauer, durch die es zu einem Druckanstieg kommt, der das Meßergebnis verfälscht. Für die Meßwerte außerhalb des kalibrierten Bereiches wurden daher die wahren Werte aus der extrapolierten Kalibrierungskurve entnommen. Die Methode scheint durch den weitgehend linearen Empfindlichkeitsverlauf der Ionisationsmanometer im untersuchten Bereich ($> 10^{-9}$ mbar) gerechtfertigt.

Die Messung höherer Drücke als 10^{-2} mbar im Hauptkessel erfolgt mit zwei Membran-Kapazitätsmanometern, mit einem Meßbereich von 0 - 10 mbar bzw. 0 - 1000 mbar. Der

tatsächliche Druck wird hier aus der druckabhängigen Durchbiegung einer dünnen Metallmembran bestimmt, die als Elektrode eines Kondensators ausgebildet ist. Aus der Änderung der Kapazität läßt sich der Totaldruck ableiten. Entsprechend dem Meßprinzip ist diese Art der Druckmessung nahezu absolut und von der Gasart unabhängig. Der Hersteller gibt für sein System einen Meßgenauigkeit von $\pm 1 \%$, $\pm 0,01$ mbar für den 10 mbar-Meßkopf und von $\pm 1 \%$, $\pm 0,1$ mbar für den 1000 mbar-Meßkopf an. Eine genauere Kalibrierung erübrigt sich demnach für die hier geforderte Genauigkeit.

Die elektronisch gesteuerten Durchflußregler des Gaseinlaßsystems wurden mit einem Seifenfilm-Durchflußmeßgerät kalibriert. Bei diesem Gerät strömt der zu messende Gasdurchfluß auf der einen Seite in ein kleines Glasrohr, das auf der anderen Seite gegen den Atmosphärendruck offen ist. Mit einer speziellen Vorrichtung wird ein Seifenfilm produziert, der den Querschnitt des Glasröhrchens verschließt. Dieser Seifenfilm wandert nun unter dem Einfluß des Gasstromes durch das Glasröhrchen. Über zwei in einem festen Abstand montierte Lichtschranken wird die Zeitdifferenz für die zurückgelegte Wegstrecke des Seifenfilms durch das Röhrchen und damit die Wanderungsgeschwindigkeit ermittelt. Diese ist dem Gasdurchstrom direkt proportional. Nach einer Korrektur für den atmosphärischen Druck und die Temperatur des Gases erhält man den absoluten Wert des Gasdurchflusses, bezogen auf Normalbedingungen.

Die so erhaltenen Werte für den Gasdurchfluß Q sind in Abb. 5-8 für verschiedene Gase in Abhängigkeit des voreingestellten Wertes dargestellt.

Mit Hilfe der kalibrierten Durchflußregler und Druckmeßsysteme läßt sich nun auch das effektive Saugvermögen S_{eff} des Hauptpumpsystems für die verschiedenen Gase in Abhängigkeit des Druckes im Gefäß ermitteln. Das effektive Saugvermögen S_{eff} , das am Ende einer Vakuumleitung wirkt, ist dabei gegenüber dem Saugvermögen S_p der Pumpe reduziert. Es besteht zwischen den Größen der Zusammenhang:

$$1/S_{\text{eff}} = 1/S_p + 1/L \quad , \quad (5-26)$$

wobei L der Leitwert der Verbindungsleitungen zwischen dem Pumpsystem und dem Vakuumgefäß ist. Bei konstanter Einlaßrate Q stellt sich dann nach Gl. (5-7) der stationäre Druck $p = Q/S_{\text{eff}}$ ein, der mittels der kalibrierten Druckmeßsysteme oder auch mit dem Reibungsvakuummeter gemessen wird. Zusammen mit der bekannten Einlaßrate der Gase ergibt sich somit direkt das effektive Saugvermögen des angeschlossenen Pumpsystems.

In Abb. 5-9 sind die ermittelten Werte für das Hauptpumpsystem für verschiedene Gase in Abhängigkeit des stationären Druckes p im Hauptgefäß zusammengefaßt. Bei diesen Messungen war das Drosselventil zwischen Pumpe und Kessel vollständig geöffnet.

Bemerkenswert ist hierbei allerdings, daß für die schwereren Gase eine signifikante

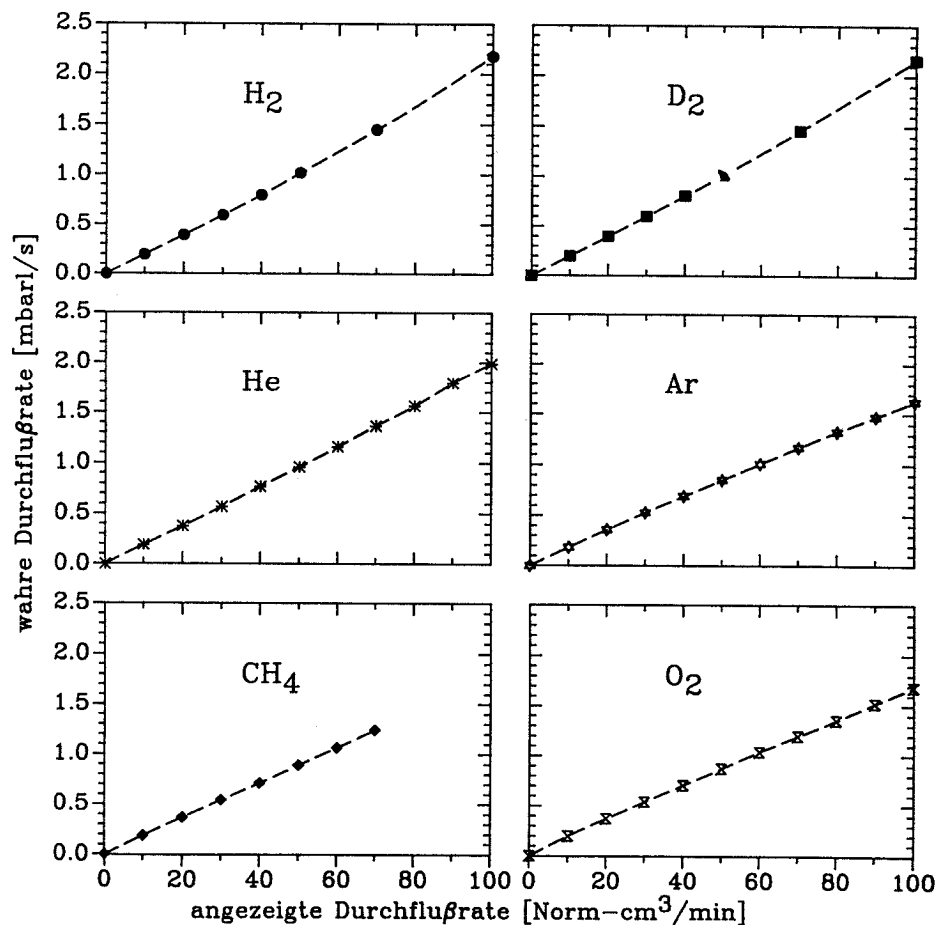


Abb. 5-8 Kalibrierung der Durchflußregler. Aufgetragen ist die angezeigte gegen die tatsächliche Durchflußrate.

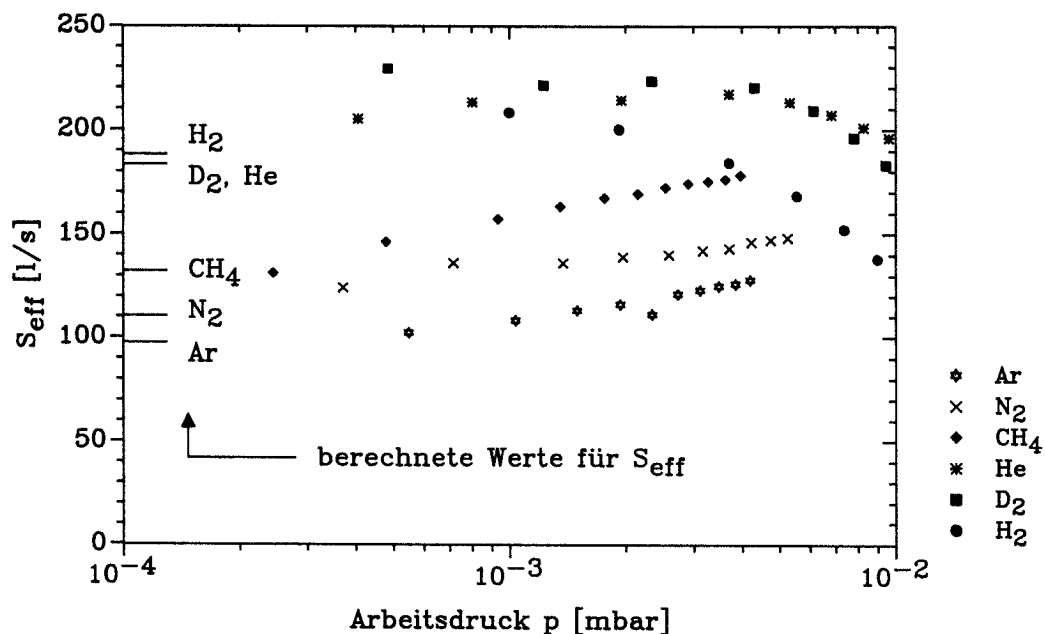


Abb. 5-9 Abhängigkeit des effektiven Saugvermögens S_{eff} des Hauptpumpensystems vom tatsächlichen Arbeitsdruck p im Hauptkessel. Die berechneten Werte für S_{eff} für das molekulare Strömungsgebiet sind ebenfalls angegeben.

Abweichung vom erwarteten Kurvenverlauf auftritt. Das Saugvermögen einer Turbopumpe ist bei kleinen Drücken nahezu konstant und fällt erst ab einem Druck von ca. 10^{-3} - 10^{-2} mbar ab. Während dies auch für die leichten Gase H_2 , D_2 und He gemessen wurde, zeigte sich bei den übrigen Gasen jedoch eine Zunahme des Saugvermögens mit dem Arbeitsdruck im untersuchten Druckbereich.

Um einen systematischen Fehler bei der Kalibrierung des Saugvermögens auszuschließen, wurden einige Messungen noch nach einer anderen Methode durchgeführt. Geht man wiederum von einem stationären Druck bei konstanter Einlaßrate Q aus und schließt zum Zeitpunkt $t = 0$ plötzlich den Gaseinlaß, so nimmt der Druck im Gefäß exponentiell ab. Es gilt dann nach Gl. (5-3) mit $Q = 0$:

$$p(t) = p(0) \exp(-S_{\text{eff}} t/V) . \quad (5-27)$$

In der semilogarithmischen Auftragung erhält man somit den Wert $-S_{\text{eff}}/V$ aus der Geradensteigung und damit bei bekanntem Volumen V das effektive Saugvermögen S_{eff} .

Es zeigt sich, daß die nach dieser Methode ermittelten Werte für S_{eff} innerhalb der statistischen Streuung mit den bereits früher gefundenen Meßwerten für S_{eff} übereinstimmen. Ein systematischer Fehler bei den Kalibriermessungen kann somit ausgeschlossen werden. Eine Erklärung für die Zunahme des effektiven Saugvermögens für die schwereren Gase bei steigendem Druck findet sich bei der näheren Betrachtung des untersuchten Druckbereiches. Bei einem Durchmesser der Rohrverbindung zur Pumpe von 10 cm liegt der Arbeitsbereich gerade im Übergangsbereich von 10^{-2} mbar cm $< (d \cdot p) < 1$ mbar cm, in dem die molekulare Strömung in laminare Strömung übergeht [Wutz86]. Dabei bezeichnet d den Rohrdurchmesser und $\langle p \rangle$ den mittleren Druck im Strömungskanal. In diesem Übergangsbereich der Knudsenströmung nimmt der Leitwert der Rohrverbindung mit steigendem Druck zu; d.h. bei gleichbleibendem Saugvermögen S_p der Turbopumpe steigt auch das effektive Saugvermögen S_{eff} . Da in den hier nicht angegebenen allgemeinen Gleichungen auch die molare Masse des strömenden Gases eingeht, beobachtet man für verschiedene Gase auch einen unterschiedlichen Verlauf $S_{\text{eff}}(p)$.

In Abb. 5-9 sind zusätzlich auch die nach Gl. (5-26) berechneten Werte für S_{eff} bei sehr kleinen Drücken, d.h. im molekularen Strömungsgebiet eingezeichnet. Dabei wurde für das Saugvermögen S_p der Pumpe die vom Hersteller (Pfeiffer/Balzers) angegebenen Werte für die einzelnen Gase eingesetzt. Für die Bestimmung des Leitwertes des Verbindungsstückes zwischen Pumpe und Hauptgefäß wurden die tabellarischen Angaben aus [Balzers2] verwendet. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den berechneten Werten in diesem Bereich relativ gut.

Zur Kalibrierung des effektiven Saugvermögens auf der Sekundärseite der Membran wurde ebenfalls der Druckanstieg bei einer bekannten konstanten Einlaßrate Q für

Wasserstoff bzw. Deuterium gemessen und daraus nach Gl. (5-7) S_{eff} ermittelt. Für den Gaseinlaß wurde ein Testleck nahe der Permeationssonde angeschlossen. Damit ist gewährleistet, daß die Strömungsverhältnisse im Sekundärbereich bei der Kalibrierung möglichst identisch mit denen bei den Permeationsmessungen sind.

Die Leckrate Q_{Gas} des Testlecks wurde zuvor für verschiedene Gase durch den Druckanstieg

$$dp/dt = Q_{\text{Gas}}/V \quad (5-28)$$

in einem kleinen, geschlossenen, vorevakuieren Gefäß bestimmt. Bei bekanntem Volumen V , das in diesem Fall durch Auslitern bestimmt wurde, läßt sich dann der Wert für Q direkt bestimmen.

Für das verwendete Testleck gibt der Hersteller (Leybold) für Helium eine Leckrate Q_{He} von $4,7 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s $\pm 10\%$ an. Bei einem Leck dieser Größenordnung kann man davon ausgehen, daß die Strömung innerhalb der Kapillare größtenteils laminar ist. Die Leckrate Q_{Gas} für andere Gase läßt sich dann nach Herstellerangaben über die dynamische Viskosität η der Gase berechnen [Leybold82] :

$$Q_{\text{Gas}} = Q_{\text{He}} \eta_{\text{He}}/\eta_{\text{Gas}} \quad (5-29)$$

In der folgenden Tabelle sind die experimentell ermittelten sowie die berechneten Werte für das benutzte Testleck zusammengefaßt.

Tabelle 4 Leckraten des Testlecks für verschiedene Gase
(Angaben in mbarl/s)

Gas	experimentell bestimmte Leckrate	berechnete Leckrate	dynamische Viskosität η bei Raumtemperatur
Helium	$4,5 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	$4,7 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	194,1 μP
Wasserstoff	$9,2 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	$10,4 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	87,6 μP
Deuterium	$6,7 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	$7,4 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	124,1 μP
Methan	$7,2 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	$8,4 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	108,7 μP
Argon	$3,7 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	$4,1 \cdot 10^{-4}$ mbarl/s	221,7 μP

(Die Angaben zur dynamischen Viskosität wurden [Weast87] entnommen.)

Mit den experimentell bestimmten Werten Q_{Gas} des Testlecks ergaben sich für das effektive Saugvermögen S_{eff} an den beiden Meßröhren der Sekundärseite folgende Werte:

Tabelle 5 Effektives Saugvermögen auf der Sekundärseite der Membran
(alle Angaben in l/s)

Gas	Meßröhre IMR 132	Meßröhre IMR 103
Wasserstoff	21,0 ± 1,5 (31,3)	76,9 ± 4,5 (70,4)
Deuterium	19,6 ± 1,5 (24,6)	79,3 ± 4,5 (64,3)

Die stark unterschiedlichen Werte für das effektive Saugvermögen an den beiden Meßsystemen erklären sich durch die unterschiedliche Einbauposition relativ zum Pumpsystem im Analysebereich.

Die Werte in den Klammern geben die nach Gl. (5-26) berechneten Werte des effektiven Saugvermögens S_{eff} an. Der gesamte Leitwert L der Vakuumleitung zwischen Pumpe und Meßröhre wurde dabei aus den Leitwerten L_i der Einzelkomponenten berechnet, deren Werte wiederum dem Tabellenwerk in [Balzers2] entnommen wurden. Es gilt dabei der folgende Zusammenhang:

$$1/L = \sum_i 1/L_i \quad . \quad (5-30)$$

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten ist in diesem Fall recht gut. Da bei den Permeationsexperimenten i.a. nur kleine Druckerhöhungen ($< 10^{-5}$ mbar) auftreten, kann man davon ausgehen, daß im molekularen Strömungsgebiet gearbeitet wird und damit ein konstantes effektives Saugvermögen im gesamten interessierenden Meßbereich vorliegt.

Die Permeationsflußdichte φ_P kann dann im quasistationären Fall unter Verwendung von Gl. (5-10) direkt über die ihr proportionale Druckerhöhung $\Delta p = p - p_U$ (p_U = Untergrunddruck) gemessen werden:

$$\varphi_P = 2\Phi_P/A_M = 2Q/(A_M k_B T) = 2\Delta p S_{\text{eff}}/(A_M k_B T) \quad . \quad (5-31)$$

Dabei ist T die absolute Gastemperatur im Ionisationsmanometer und Φ_P der totale Permeationsfluß, der durch die Fläche A_M der Eisenmembran hindurchtritt. Der Faktor 2 berücksichtigt dabei die formale Umrechnung von Molekülen in Atome. Für die Auswertung der weiteren Experimente wurden die experimentell bestimmten Werte für S_{eff} eingesetzt.

Die Quadrupolmassenspektrometer auf der Primär- und Sekundärseite der Membran

wurden ebenfalls mittels des Testlecks kalibriert. Im Druckbereich unterhalb 10^{-5} mbar ist der Ionenstrom I_i der Gasmoleküle und -atome der Masse m_i direkt proportional zum zugehörigen Partialdruck p_i und damit auch zur Einlaß- bzw. Freisetzungsrates Q_i im dynamischen Gleichgewicht:

$$I_i \sim p_i = Q_i / S_{\text{eff},i} \quad (5-32)$$

Mit $S_{\text{eff},i}$ wird hier das effektive Saugvermögen für die Gaskomponente i bezeichnet. Durch Vergleich mit der bekannten Leckrate eines Testlecks läßt sich somit eine Empfindlichkeit des Massenspektrometers bezüglich eines Gasflusses Q_i angeben. Diese Kalibriermessungen mußten des öfteren zwischen den einzelnen Versuchsreihen durchgeführt werden, um eine langzeitliche Empfindlichkeitsänderung der Massenspektrometersysteme berücksichtigen zu können, wie sie vor allem bei dem hier eingesetzten Typ mit einem Sekundärelektronenvervielfacher als empfindlicher Ionendetektor auftreten kann. Ebenso fand eine Neukalibrierung nach allen Service- und Reparaturarbeiten an den Massenspektrometern statt.

Die Bestimmung des in die Wand eindringenden Teilchenflusses bei einer Entladung in Wasserstoff bzw. Deuterium wurde mit Hilfe des in Abschnitt 5. 2. beschriebenen Wandpump- und -freisetzungseffektes durchgeführt. Dabei wurde die Abhängigkeit vom Arbeitsdruck und der Hochfrequenzleistung in einer Rf-Entladung bzw. des Entladungsstromes in einer RG-Entladung untersucht. Da bei den gewünschten niedrigen Gasdrücken die Entladung nicht einfach durch Einspeisung der Hochfrequenzleistung oder durch Anlegen der Hochspannung gezündet werden kann, läßt sich nur der Ausschalteffekt beobachten. Zum Zünden der Entladung wurde, wie auch in allen späteren Versuchen, folgendes Verfahren angewandt:

Am Gaseinlaßsystem wird eine konstante Einlaßrate Q eingestellt. Nach hinreichend langer Zeit stellt sich dann im Kessel ein dynamisches Druckgleichgewicht ein. Nun wird die Hochfrequenzleistung des HF-Senders in die Antenne im Kessel eingekoppelt und der Hauptschieber zur Pumpe geschlossen, bis durch den Druckanstieg die Entladung zündet. Nach dem Öffnen des Hauptschiebers fällt der Druck im Kessel wieder auf den voreingestellten früheren Wert ab, ohne daß die Entladung verlöscht. Anschließend können die gewünschten Werte für die Hochfrequenzleistung und den DC-Entladungsstrom eingestellt werden.

Im Falle der Flußbestimmungen wurde die Entladung noch so lange betrieben, bis sichergestellt war, daß sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, in dem die eindringende Flußdichte $\alpha\varphi$ gleich der von der Wand reemittierten Flußdichte φ_R ist. Beim Ausschalten der Entladung wurde dann der Druckverlauf im Kessel registriert, woraus sich nach Gl. (5-21) die Flußdichte $\alpha\varphi$ berechnen läßt.

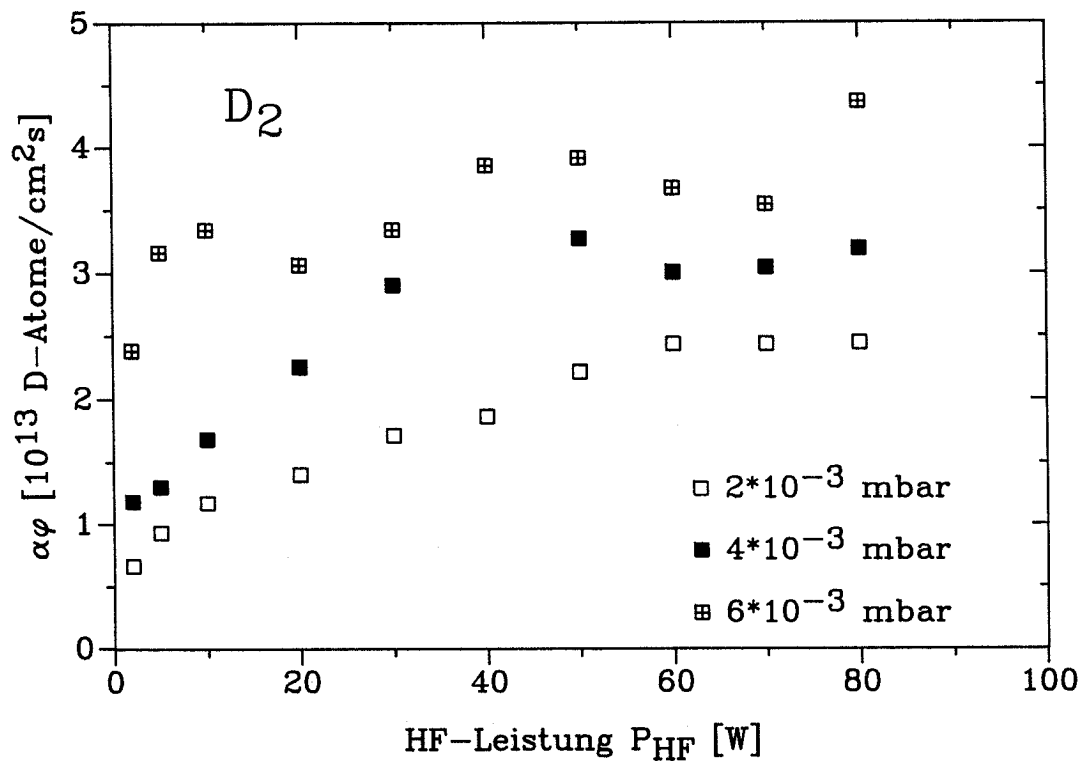
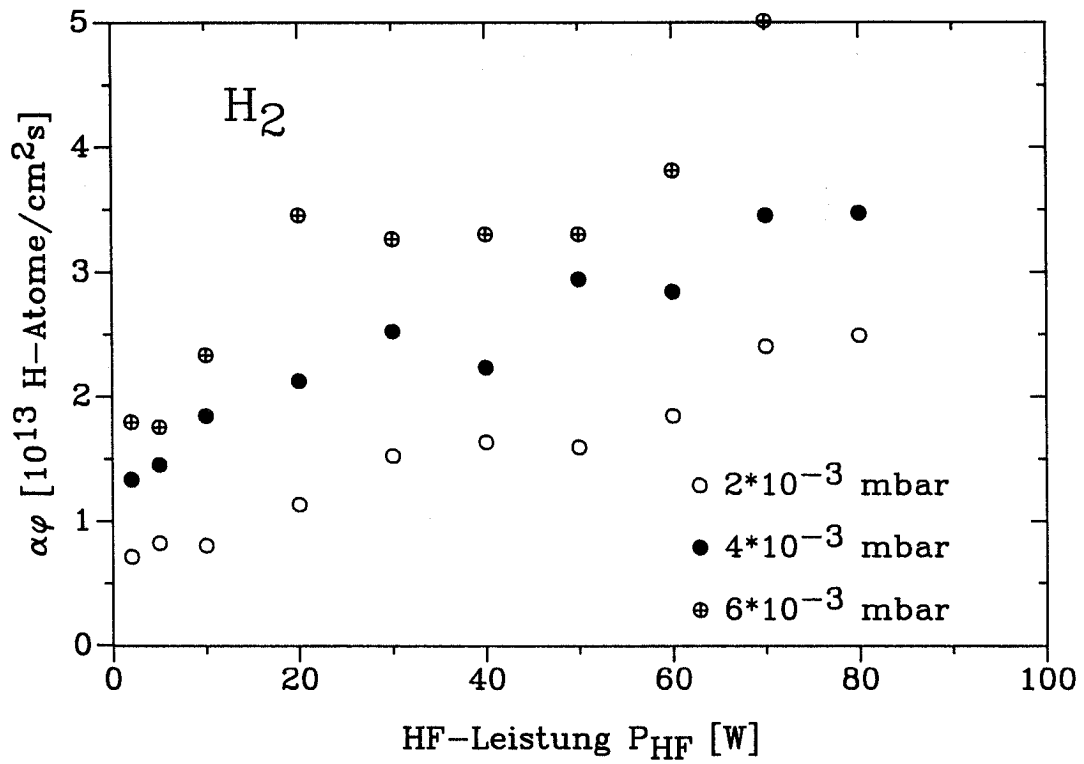


Abb. 5-10 Eindringende Flußdichte α_φ in Abhängigkeit der HF-Leistung P_{HF} bei einer Rf-Entladung in Wasserstoff und Deuterium für verschiedene Arbeitsdrücke.

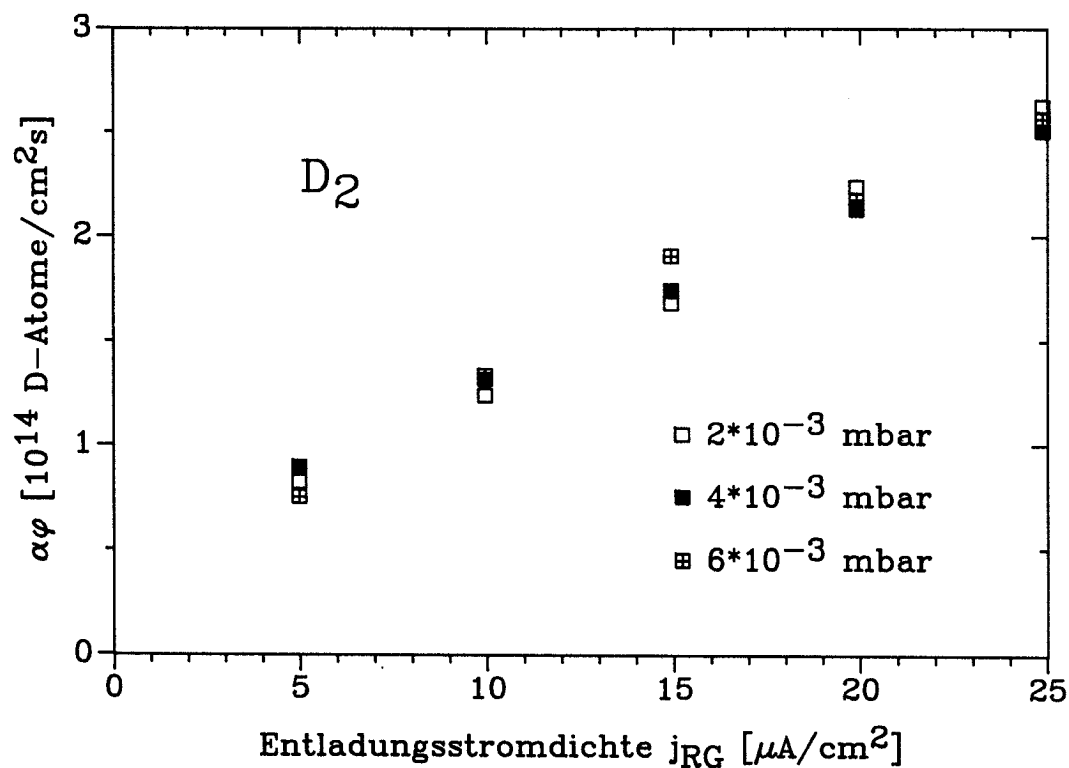
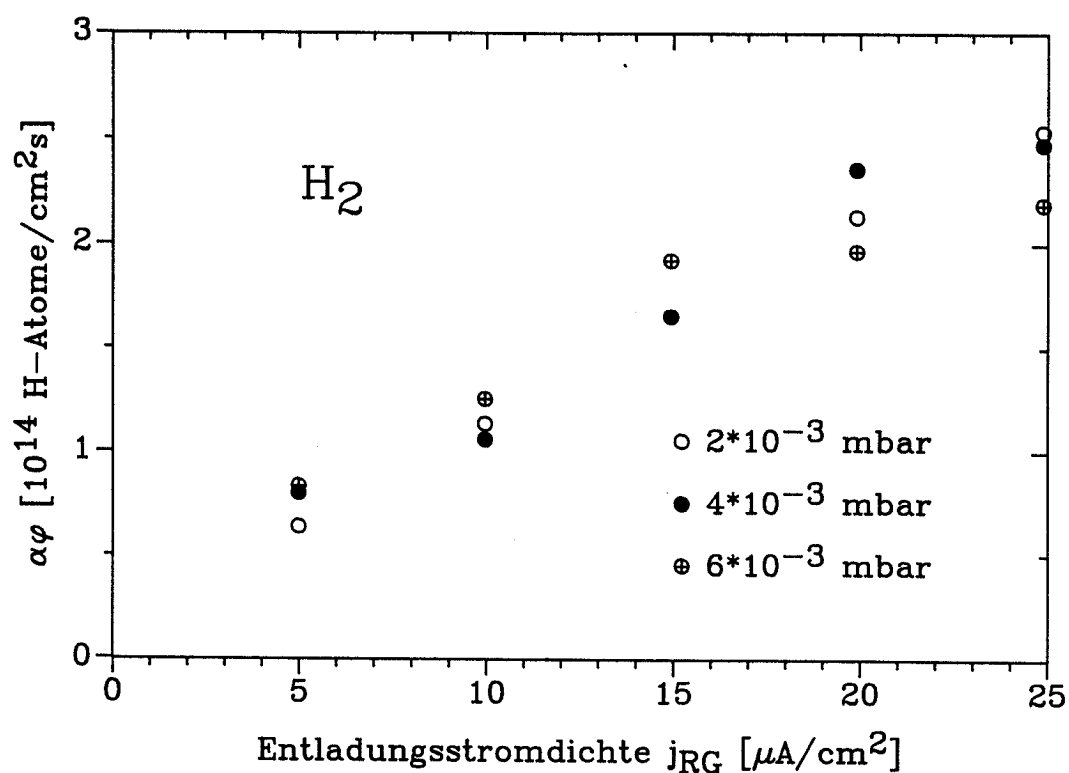


Abb. 5-11 Eindringende Flußdichte $\alpha\varphi$ in Abhängigkeit der Stromdichte j bei einer RG-Entladung in Wasserstoff und Deuterium für verschiedene Arbeitsdrücke.

Die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Abb. 5-10 und 5-11 zusammengefaßt. Die früher von Waelbroeck, Banno und Winter [Waelbroeck80/Banno87/Winter88] gemachten Messungen konnten dabei im Rahmen der experimentellen Genauigkeit bestätigt werden. Sowohl bei der Rf- wie auch bei der RG-Entladung hat der Arbeitsdruck nur einen geringen Einfluß auf den Teilchenfluß zur Wand. Der bestimmende Entladungsparameter ist die ins Plasma eingekoppelte HF-Leistung bzw. der Entladungsstrom. Während jedoch bei der Rf-Entladung mit höherer Hochfrequenzleistung die Flußdichte $\alpha\varphi$ zunehmend langsamer ansteigt, beobachtet man bei der RG-Entladung einen weitgehend linearen Zusammenhang zwischen $\alpha\varphi$ und der Stromdichte j ($j = I_{RG}/A_W$). Es gilt dabei die Relation:

$$1 \mu A/cm^2 \triangleq 10,6 \cdot 10^{12} \text{ H-Atome/cm}^2s ,$$

d.h. mit jeder Elementarladung dringen im Mittel 1,7 Atome in die Wand ein. Der auf die Wand auftreffende Teilchenfluß besteht somit aus einem Gemisch von H^+ -, H_2^+ - und H_3^+ -Ionen.

5. 4. Konditionierung

Ziel des Konditionierungsverfahrens ist die möglichst vollständige Entfernung aller nicht-metallischen Verunreinigungen von den Oberflächen der gesamten Vakuumapparatur und insbesondere von der Eisenmembran der Permeationssonde. Wie bereits erwähnt, verbleibt auf den Oberflächen der Komponenten auch nach sorgfältiger Vorbehandlung durch Beizen und Reinigung in Lösungsmitteln im Ultraschallbad noch eine mehrere Atomlagen dicke Schicht aus Fremdatomen. Es handelt sich dabei im wesentlichen um adsorbierte Gase aus der atmosphärischen Luft wie O_2 , N_2 und H_2O . Durch gründliches Ausheizen der gesamten Vakuumapparatur lassen sich diese adsorbierten Restgase weitgehendst beseitigen. Auf den metallischen Materialien bleibt jedoch eine mehrere 10 nm dicke, oberflächennahe Oxid- und Kohlenstoffschicht zurück. Der bei den Permeationsexperimenten verwendete Wasserstoff kann mit diesen Verunreinigungen flüchtige Verbindungen bilden, die sich, sofern sie nicht vollständig abgepumpt werden, wieder auf den inneren Oberflächen der Anlage und der Membran niederschlagen können. Da, wie in Kap. 6 noch näher erläutert wird, die Permeationseigenschaften der Eisenmembran in empfindlicher Weise von der Oberflächenbedeckung mit Fremdatomen abhängen, ist es erforderlich, auch die Oxid- und Kohlenstoffschichten in der Anlage so weit wie möglich zu entfernen, um eine erneute Kontamination der Membran während der Experimente zu vermeiden. Als geeignetes Verfahren bieten sich die bereits beschriebenen Reinigungsentladungen an, in

denen gezielt durch den reaktiven, atomaren Wasserstoff mit den Verunreinigungen flüchtige Verbindungen gebildet werden, die durch Abpumpen aus dem System entfernt werden.

Entsprechend wurde die Vorgehensweise zur Konditionierung der Versuchsanlage gewählt. Sämtliche neu eingebauten Teile wurden zuvor einer gründlichen Reinigung im Ultraschallbad unterzogen. Anschließend wurde die ganze Anlage in mehreren Stufen bis zur Maximaltemperatur aufgeheizt und mehrere Tage bei dieser Temperatur evakuiert. Die Temperatur des Hauptkessels betrug dabei ca. 350 °C und die der Analysebereiche der Massenspektrometer ca. 200 °C. Die beim Ausheizvorgang maximal erlaubten Temperaturen sind durch die beginnende Oxidation der Kupferdichtungen oberhalb von ca. 350 °C und die thermische Belastbarkeit der elektrischen Durchführungen und Anschlüsse der Meßgeräte gegeben.

Nachdem sich der Druck in den Systemen nur noch langsam änderte, wurden die beiden Massenspektrometerbereiche bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Mehrere, zum Teil mehrtägige Rf-Reinigungsentladungen in Wasserstoff dienten zur Entfernung der Oxid- und Kohlenstoffschichten auf den Metallwänden und der Frontseite der Membran, wobei der Fortgang der Reinigung durch die massenspektrometrische Registrierung der gebildeten Reaktionsprodukte überwacht wurde. Dieser Vorgang wurde solange fortgesetzt, bis praktisch keine Freisetzung von Reaktionsprodukten aus Oberflächenverunreinigungen mehr beobachtet wurde.

Zur Reinigung der Membranzurückseite hat sich aus früheren Untersuchungen [Waelbroeck80/Rota86/Banno87] die Permeation von Wasserstoff durch die Membran bei molekularer Beaufschlagung auf der Primärseite als erfolgreich erwiesen. Der, insbesondere bei hohen Membrantemperaturen, große atomare Wasserstofffluß, der dabei durch die Membran hindurchdiffundiert, kann dann, ganz analog zu der Reaktion der Wasserstoffradikale auf der Frontseite, mit den Verunreinigungen zu flüchtigen Produkten reagieren, die dann auf der Sekundärseite abgepumpt werden. Zu diesem Zweck wurden mehrere Permeationsläufe mit einem Wasserstoffdruck von einigen zehn mbar auf der Primärseite durchgeführt.

Zur Kontrolle des Membranzustandes wurden zwischen den einzelnen Konditionierungsphasen bei unterschiedlichen Kessel- und Membrantemperaturen Meßreihen zur Permeation durchgeführt, in denen die Abhängigkeit des stationären Permeationsflusses vom molekularen Wasserstoffdruck auf der Primärseite und von der HF-Leistung bei Rf-Entladungen untersucht wurde. Mit fortschreitender Konditionierung wurde schließlich keine merkliche Veränderung im Permeationsverhalten der Membran mehr festgestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten dabei die Resultate von Banno [Banno87] bei seinen Untersuchungen zur Wasserstoffpermeation durch Eisen verifiziert werden. Man kann also davon ausgehen, daß dieser Zustand charakteristisch

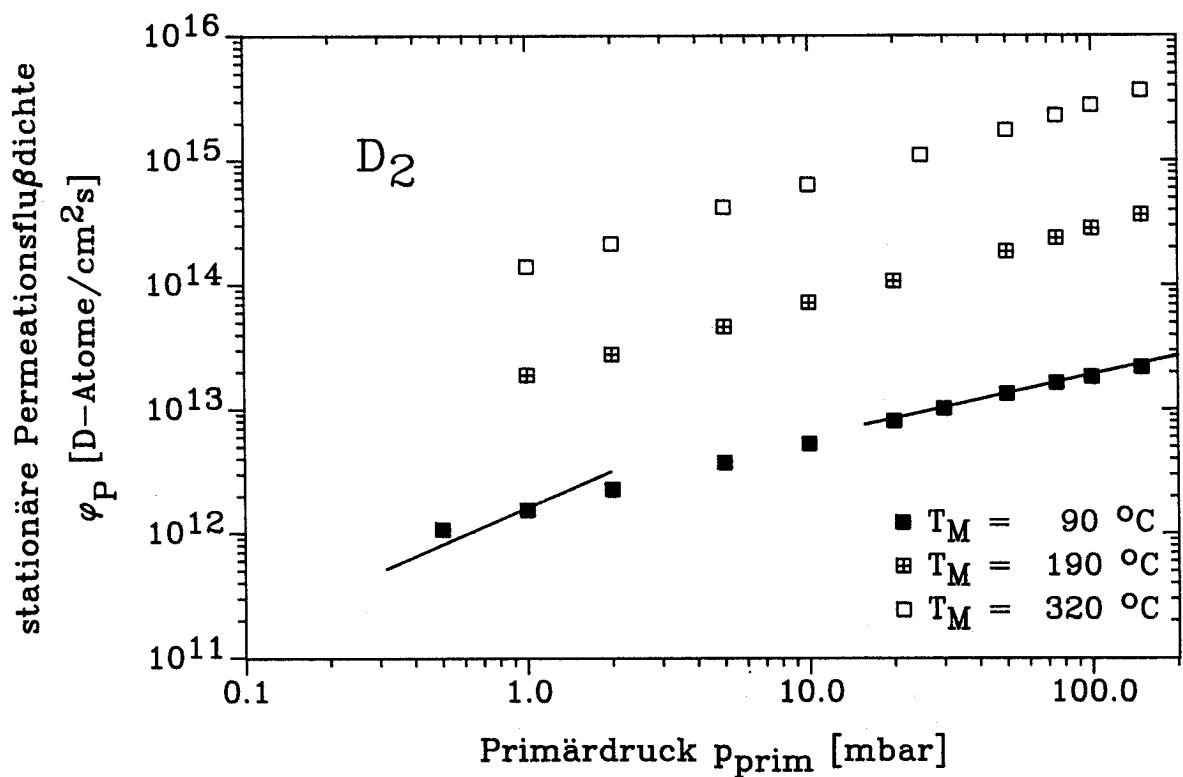
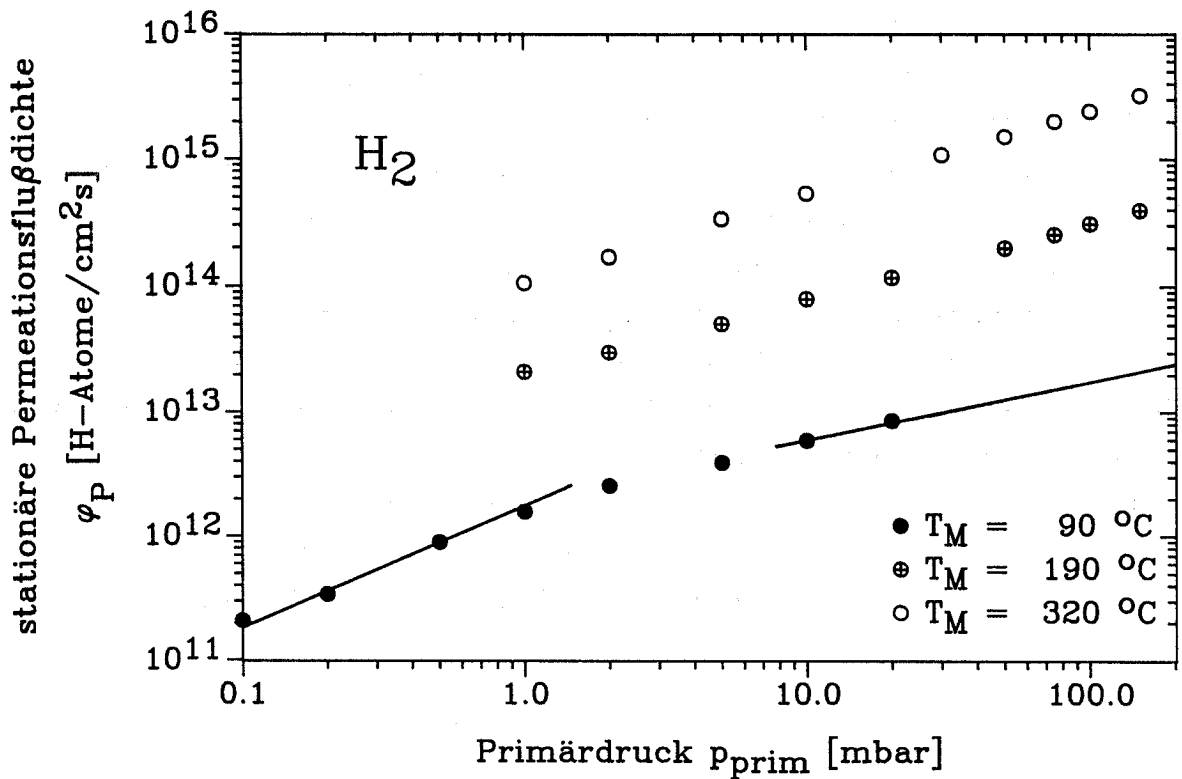


Abb. 5-12 Stationäre Permeationsflußdichte φ_P durch die unbeschichtete Eisenmembran bei molekularer Beaufschlagung mit Wasserstoff und Deuterium in Abhängigkeit des Druckes p_{prim} auf der Primärseite für verschiedene Membrantemperaturen T_M .

für eine "saubere", ungestörte Membran ist und das Permeationsverhalten nicht mehr durch Fremdatome auf den Oberflächen beeinflusst wird.

In Abb. 5-12 und Abb. 5-13 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt. Bei molekularer Beaufschlagung der Membran (Abb. 5-12) lassen sich deutlich die beiden Permeationsbereiche $W \ll 1$ mit $\varphi_P \sim p$ (Steigung = 1 in doppeltlogarithmischer Auftragung) und $W \gg 1$ mit $\varphi_P \sim p^{1/2}$ (Steigung = 1/2) unterscheiden. Da es sich sowohl bei der Dissoziation der Moleküle beim Eintritt in die Membran, als auch beim Diffusionsvorgang innerhalb des Festkörpers um thermisch aktivierte Prozesse handelt, zeigt sich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Permeationsverhaltens. Der Einfluß von Isotopeneffekten bei der Permeation von Wasserstoff und Deuterium ist hingegen nur von untergeordneter Bedeutung.

Bei den Experimenten zur Permeation von niederenergetischen Atomen aus einer Hochfrequenzentladung zeigt sich eine weitgehend lineare Abhängigkeit zwischen dem auf die Membran auftreffenden atomaren Fluß und dem Permeationsfluß (Abb. 5-13).

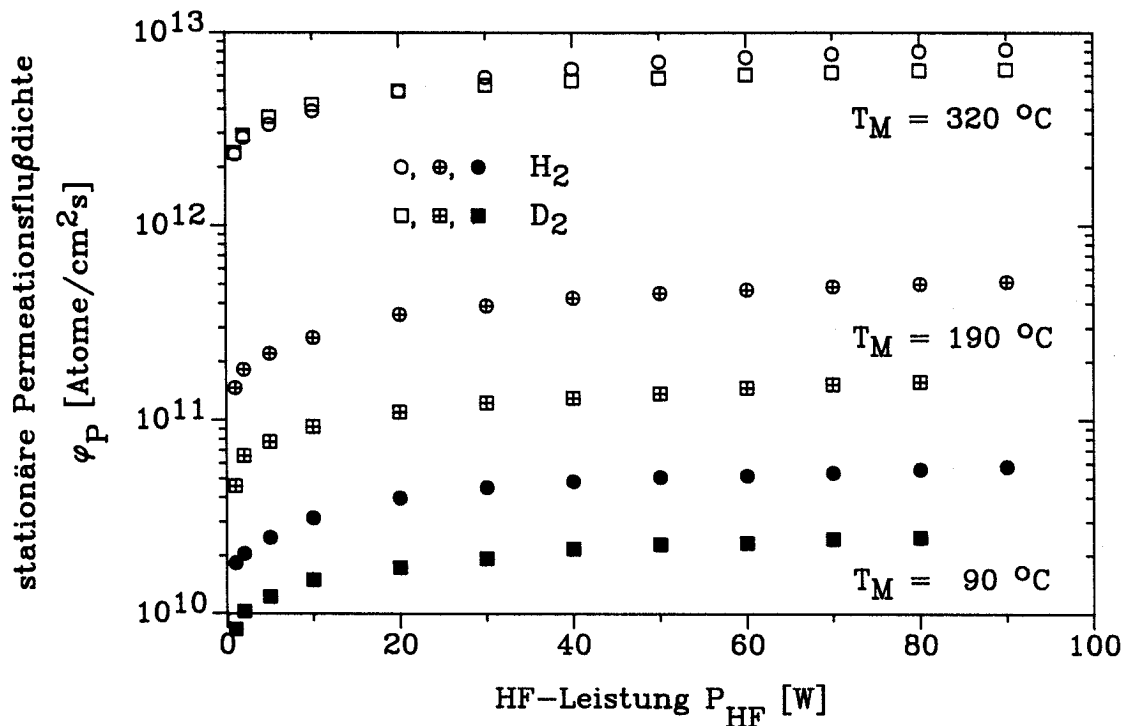


Abb. 5-13 Stationäre Permeationsflußdichte φ_P in Abhängigkeit der HF-Leistung P_{HF} durch die unbeschichtete Membran bei einer Rf-Entladung in Wasserstoff und Deuterium für verschiedene Membrantemperaturen T_M . Der Arbeitsdruck betrug jeweils $4 \cdot 10^{-3}$ mbar. Der von der molekularen Beaufschlagung der Membran herrührende Permeationsanteil ist als Untergrund subtrahiert.

Die Permeation findet deshalb praktisch ausschließlich im $W \ll 1$ -Bereich statt. Ebenso wie bei der molekularen Beaufschlagung finden sich auch hier wie erwartet keine gravierenden Unterschiede für das Permeationsverhalten von Wasserstoff und Deuterium.

Da die Eintrittswahrscheinlichkeit α_a für Atome von der Membrantemperatur unabhängig ist, sollte sich nach Gl. (4-19) bzw. (4-23) auch der Permeationsfluß davon unabhängig verhalten. Daß trotzdem mit steigender Temperatur eine deutliche Zunahme der Permeationsflußdichte beobachtet wird, wurde ausführlich von Banno [Banno87] untersucht und erklärt. Es stellte sich dabei heraus, daß adsorbierte Wasserstoffmoleküle aus der Gasphase auf der Frontseite der Membran einen katalytischen Einfluß auf die Rekombination von Wasserstoffatomen aus dem Membranmaterial ausüben. Als Folge davon wächst die Freisetzungsratenkonstante $(2\sigma k_r)_1$ auf der Frontseite und damit die Asymmetrie der Membran stark mit der temperaturabhängigen Oberflächenbedeckung mit adsorbierten H_2 -Molekülen an. Von Banno wurde eine Erhöhung von $(2\sigma k_r)_1$ bis zu einem Faktor von 10^3 gemessen. Entsprechend ist dann auch nach Gl. (4-28) bzw. (4-30) die Permeationsflußdichte reduziert. Mit steigender Membrantemperatur verringert sich die Oberflächenbedeckung mit adsorbierten Wasserstoffmolekülen, wodurch es zu einem Anstieg des Permeationsflusses kommt. Unterhalb von ca. 100 °C zeigt sich nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, während im Temperaturbereich bis ca. 300 °C der Permeationsfluß rasch zunimmt. Oberhalb von 300 °C werden schließlich konstante Werte für die Wasserstoffpermeation gemessen, die ungefähr $\alpha_a \varphi_a / 2$ entsprechen, wie es für eine symmetrische Membran erwartet wird. Diese Temperaturabhängigkeit konnte in den durchgeführten Permeationsversuchen zur Charakterisierung der Membran qualitativ bestätigt werden. Auch hier wurden Werte für die Permeationsflußdichte φ_P von ca. $\alpha_a \varphi_a / 2$ für Membrantemperaturen $T_M > 300$ °C gemessen (Abb. 5-13).

Bei der Permeation von energiereicheren Teilchen aus einer Glimmentladung in Wasserstoff tritt ein weiteres Phänomen auf, das bereits früher in der Literatur beschrieben wurde [Winter82]. Bedingt durch die hohe Eintrittswahrscheinlichkeit α_a der Atome beobachtet man beim Zünden der Entladung zunächst einen starken Anstieg des Permeationsflusses, der für eine symmetrische Membran schließlich einen Wert erreichen sollte, wie er nach Gl. (4-19) bzw. Gl. (4-23) je nach Permeationsbereich gegeben ist. Der experimentelle Befund (Abb. 5-14) zeigt jedoch, daß nach dem anfänglichen schnellen Anstieg der Permeationsfluß wieder abnimmt und schließlich einen Wert erreicht, der in diesem Fall um einen Faktor von ca. 80 unter dem Wert von $\alpha_a \varphi_a / 2$ liegt, wie er für eine symmetrische Membran im $W \ll 1$ -Bereich erwartet wird. Wird die Entladung kurzzeitig unterbrochen (bis einige Stunden bei $T_M \leq 350$ °C), so zeigt sich beim erneuten Einschaltvorgang keine solche Permeationsspitze. Die Kurve steigt dann vielmehr langsam auf das reduzierte Niveau an und verbleibt auf diesem Wert. Winter et al. [Winter82] haben zur Erklärung dieses Verhaltens einen Mechanismus vorgeschlagen, bei dem durch die auftreffenden energiereichen Atome durch Stoßprozesse neue Defektstellen im oberflächennahen Bereich auf der Frontseite der Membran gebildet werden. Diese Störstellen im Kristallgefüge können dann als bevorzugte

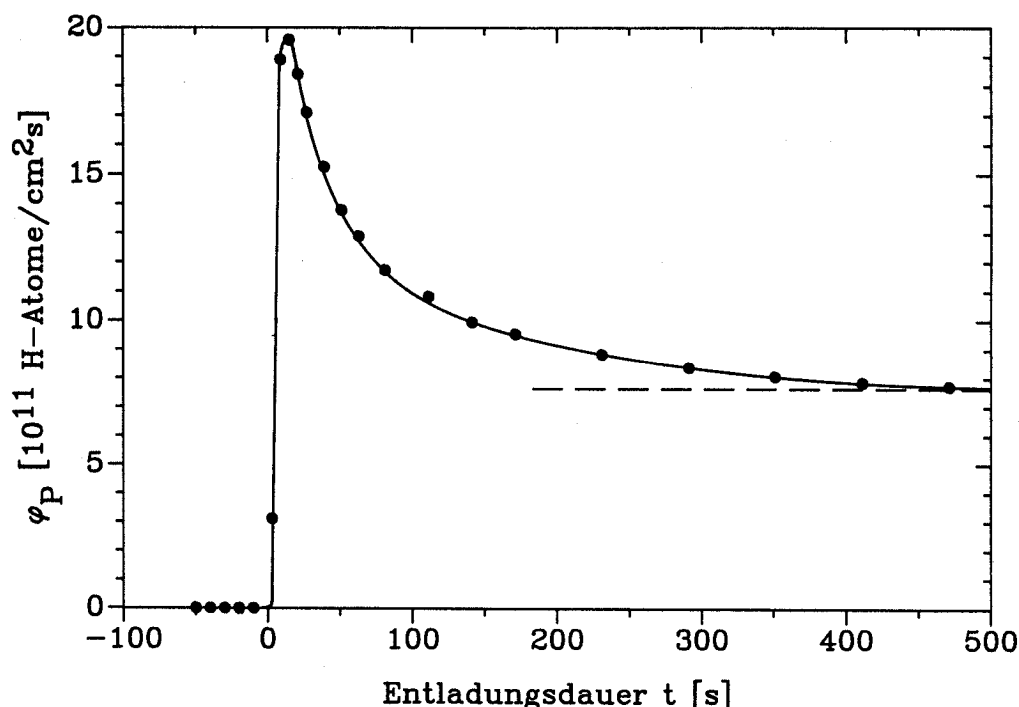


Abb. 5-14 Zeitlicher Verlauf der Permeationsflußdichte φ_P durch die getemperte, unbeschichtete Eisenmembran bei einer RG-Entladung in Wasserstoff. Die Membrantemperatur betrug 320 °C. Der vom Arbeitsdruck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) hervorgerufene Permeationsfluß ist als Untergrund subtrahiert.

Rekombinationszentren für Wasserstoffatome dienen, wodurch die Freisetzungsrates für Wasserstoffmoleküle auf der Frontseite stark heraufgesetzt wird und die Permeationsflußdichte abnimmt. Es hat sich ferner herausgestellt, daß bei Permeationsexperimenten mit niederenergetischen Atomen (15–20 eV) aus einer Rf-Entladung kein vergleichbarer Effekt auftritt, wodurch die Vermutung nahegelegt wird, daß für die Bildung der Defektstellen eine Schwellenergie besteht. Wie die früheren Untersuchungen gezeigt haben, sind die Störstellen nur metastabil und können durch längeres Ausheizen im Vakuum bei erhöhten Temperaturen (z.B. 24 h bei 400 °C) wieder beseitigt werden, wodurch der ursprüngliche Zustand der Membran wiederhergestellt wird. Bei wesentlich niedrigeren Temperaturen wird auch bei längeren Zeiträumen (z.B. 1 Woche bei 40 °C) keine Ausheilung der Defekte beobachtet.

Alle im folgenden beschriebenen Permeationsexperimente gehen von diesem Membranzustand aus, in dem die Freisetzungsratenkonstante $(2\sigma k_r)_1$ auf der Frontseite der Membran nach einer längeren RG-Entladung stark gegenüber derjenigen auf der Rückseite $(2\sigma k_r)_2$ erhöht ist. Die Wahl dieses Referenzzustandes ist erforderlich, da bei dem Karbonisierungsprozeß ebenfalls mit der Bildung von Störstellen durch die auftreffenden Ionen zu rechnen ist. Bei einer ausgeheilten Membran würden sich dann diese Effekte mit denen, die beim Aufwachsen der a-C:H-Schicht auftreten, überlagern.

Da bei den Versuchen zur Permeation bei einer RG-Entladung in Wasserstoff nach höheren integralen Flüssen keine Änderungen im Permeationsverhalten mehr beobachtet werden, kann man dann auch bei den späteren Karbonisierungsexperimenten davon ausgehen, daß dort allein die abgeschiedene a-C:H-Schicht die Wasserstoffpermeation durch die Membran beeinflusst.

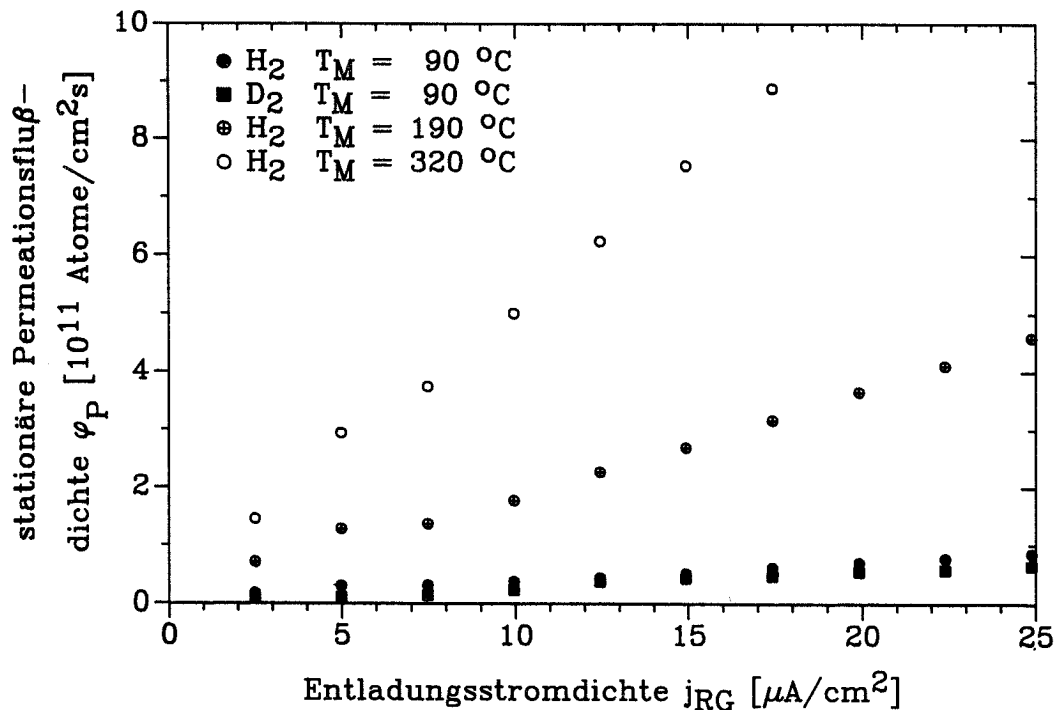


Abb. 5-15 Stationäre Permeationsflußdichte ϕ_P in Abhängigkeit der Stromdichte j_{RG} durch die unbeschichtete Membran bei einer RG-Entladung in Wasserstoff und Deuterium für verschiedene Membrantemperaturen T_M . Der vom Arbeitsdruck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) hervorgerufene Permeationsfluß ist als Untergrund subtrahiert.

In Abb. 5-15 sind die stationären Werte für die Permeationsflußdichte ϕ_P in Abhängigkeit des Entladungsstromes für verschiedene Membrantemperaturen T_M dargestellt. Der Gesamtdruck betrug $4 \cdot 10^{-3}$ mbar. Der Anteil des Permeationsflusses, der durch den molekularen Wasserstoffdruck sowie durch den Hochfrequenzanteil ($5 W_{HF}$) in der Entladung hervorgerufen wurde, ist als Untergrund vom Signal subtrahiert. Der lineare Zusammenhang zwischen dem Permeationsfluß und dem Entladungsstrom, der dem eindringenden Fluß direkt proportional ist, zeigt auch hier, daß innerhalb der betrachteten Bedingungen $W \ll 1$ gilt.

Ein Einfluß einer vorangegangenen RG-Entladung auf die molekular getriebene Wasserstoffpermeation konnte, wie auch in den früheren Untersuchungen von Winter et al., nicht festgestellt werden. Offensichtlich scheinen die Defektstellen auch zu einer

Erhöhung der Eintrittsratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ zu führen. Da sowohl im Bereich $W \ll 1$ wie auch für $W \gg 1$ mit $(2\sigma k_r)_1 \gg (2\sigma k_r)_2$ der Permeationsfluß proportional zum Verhältnis $(2\sigma k_r)_2 / (2\sigma k_r)_1$ ist (Gl. (4-27) und Gl. (4-29)), bleibt der Permeationsfluß bei einer gleichartigen Änderung der Eintritts- und Freisetzungskonstanten konstant.

6. Theoretische Betrachtungen zur Wasserstoffpermeation durch a-C:H-beschichtete Metallmembranen

Im folgenden sollen nun theoretisch die Einflüsse der aufwachsenden a-C:H-Schicht auf das Wasserstoff-Permeationsverhalten erörtert und ein einfaches Modell für die quantitative Beschreibung angegeben werden. Ausgangspunkt dazu ist der im vorigen Kapitel beschriebene Referenzzustand der Eisenmembran.

Wie aus mehreren Untersuchungen bereits bekannt ist [Waelbroeck80/Wienhold84/Winter84a/Wampler87/Antoniazzi89], können Fremdatome auf der Membranoberfläche wie Kohlenstoff oder Schwefel die Freisetzungskonstante und damit den rekombinativen Wasserstoffrückfluß um einen Faktor bis zu 10^3 reduzieren, wodurch der permeierende Anteil entsprechend zunimmt. Zur Deutung dieses Zusammenhangs geht man davon aus, daß durch die Fremdatome die Rekombinationszentren an der Oberfläche besetzt werden, so daß eine Rekombination der Wasserstoffatome zu Molekülen nur noch an dem Bruchteil $(1-\Theta)$ der Oberfläche stattfinden kann. Hierbei bezeichnet Θ den Anteil der mit Fremdatomen bedeckten Oberfläche. Würde an den besetzten Stellen die Rekombination und damit auch der rekombinative Rückfluß vollständig unterdrückt, so müßten bei einer 100 %-igen Bedeckung der Oberfläche sämtliche Atome, die in die Membran eindringen können (z.B. energetische Atome aus einer RG-Entladung mit genügend großer Reichweite), auch permeieren; d.h. es müßte $\varphi_p = \varphi_{in}$ gelten. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den experimentellen Befunden, wie sie bei den später beschriebenen Karbonisierungsexperimenten erhalten wurden. Man muß also davon ausgehen, daß - zumindest im Falle einer a-C:H-Schicht - auch an den besetzten Rekombinationszentren weiterhin eine Rekombination von Wasserstoffatomen zu Molekülen stattfinden kann, wenn diese auch gegenüber einer blanken Oberfläche sehr stark reduziert sein kann. Dies läßt sich in einem Ansatz für die Freisetzungskonstante $(2\sigma k_r)_1$ für die mit a-C:H beschichtete Membranseite (Frontseite) zusammenfassen, indem zwei verschiedene Konstanten $(2\sigma k_r)_f$ für den freien Anteil $(1-\Theta)$ und $(2\sigma k_r)_b$ für den mit C-Atomen besetzten Anteil Θ der Membranoberfläche eingeführt werden:

$$(2\sigma k_r)_1 = (1-\Theta)(2\sigma k_r)_f + \Theta(2\sigma k_r)_b \quad (6-1)$$

Die lineare Abhängigkeit zwischen der Freisetzungskonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und dem Bedeckungsgrad Θ wird gerechtfertigt durch die Tatsache, daß die Rekombination hauptsächlich zwischen Atomen aus dem Volumen und Atomen an der Oberfläche abläuft [Waelbroeck84/Banno87]. Eine Rekombination zweier Adatome ist hingegen wenig wahrscheinlich.

Beim Beschichtungsvorgang handelt es sich um einen statistischen Vorgang, bei dem die auftreffenden Kohlenstoffatome - gleich Regentropfen, die auf eine Steinplatte fallen -

die einzelnen Plätze auf der Oberfläche zufällig besetzen. Da die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmter Platz von einem Atom besetzt wird, klein ist, jedoch die Gesamtzahl der auftreffenden Atome sehr hoch ist, gilt für diesen Fall die Poissonverteilung. Der Anteil $(1-\Theta)$ der freien Plätze gehorcht demnach der Beziehung:

$$1-\Theta = \exp(-N_C/N_R) = \exp(-\langle n \rangle) , \quad (6-2)$$

wobei N_C die Gesamtzahl der abgeschiedenen Kohlenstoffatome, N_R die Zahl der insgesamt auf der Oberfläche zur Verfügung stehenden Plätze (Rekombinationszentren) und $\langle n \rangle = N_C/N_R$ die mittlere Anzahl von Atomen pro Platz bezeichnet. Mit der bekannten Schichtdicke⁵ d , die aus der gemessenen Abscheiderate berechnet wird und dem ebenfalls bekannten mittleren Abstand zweier Kohlenstoffatome $d_{C-C} = 0,25$ nm (Dicke einer Monolage) ergibt sich $\langle n \rangle = d/d_{C-C}$. Aus Gl. (6-1) folgt dann für die Freisetzungskonstante:

$$\begin{aligned} (2\sigma k_r)_1 &= (2\sigma k_r)_f \exp(-d/d_{C-C}) + (2\sigma k_r)_b [1 - \exp(-d/d_{C-C})] = \\ &= (2\sigma k_r)_b + [(2\sigma k_r)_f - (2\sigma k_r)_b] \exp(-d/d_{C-C}) . \end{aligned} \quad (6-3)$$

Für die Wasserstoffpermeation im $W \ll 1$ - Bereich erhält man damit aus Gl. (4-30) für die Permeationsflußdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke der a-C:H-Schicht :

$$\varphi_P = \varphi_{in} \frac{(2\sigma k_r)_2}{(2\sigma k_r)_b + \exp(-d/d_{C-C})[(2\sigma k_r)_f - (2\sigma k_r)_b] + (2\sigma k_r)_2} \quad \text{bzw.} \quad (6-4)$$

$$\varphi_P = \varphi_{in} \frac{1}{1 + \frac{(2\sigma k_r)_b}{(2\sigma k_r)_2} + \exp(-d/d_{C-C}) \left[\frac{(2\sigma k_r)_f}{(2\sigma k_r)_2} - \frac{(2\sigma k_r)_b}{(2\sigma k_r)_2} \right]}$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß alle auftreffenden H-Atome die Eisenmembran erreichen, d.h. ihre Reichweite größer als die Dicke der a-C:H-Schicht ist und $\varphi_{in} = \alpha_a \varphi_a$ gilt.

Mit zunehmender Schichtdicke werden die auftreffenden Atome entsprechend ihrer Energie und der davon abhängigen Reichweitenverteilung zunehmend bereits in der a-C:H-Schicht abgebremst, bis schließlich alle eindringenden Atome vollständig in der

⁵ Zu Anfang der Beschichtung, wenn die Membranoberfläche nur teilweise bedeckt ist, stellt der Begriff der Schichtdicke lediglich eine rechnerische Größe dar, die aus der ermittelten Abscheiderate berechnet werden kann. Erst bei fortgeschrittener Karbonisierung kann man diese Schichtdicke mit der makroskopisch beobachtbaren Größe gleichsetzen.

a-C:H-Schicht absorbiert werden und die Eisenmembran nicht mehr direkt erreichen können. Ein Teil der eindringenden Atome kann anfangs an freien Bindungen innerhalb des a-C:H-Films eingefangen werden. Durch Stöße werden weiterhin gebundene Wasserstoffatome freigesetzt. Die entstehenden freien Bindungen können dann ihrerseits Wasserstoffatome binden. Dieser Prozeß führt damit zu einem Austausch des Wasserstoffes aus der Schicht mit dem eindringenden. Im Laufe der Zeit stellt sich jedoch ein dynamisches Gleichgewicht ein, in dem der Anteil des gebundenen Wasserstoffes zeitlich konstant bleibt, d.h. daß die Einfangrate gleich der Freisetzungsrates für Wasserstoffatome innerhalb der Schicht ist. Der eindringende Wasserstofffluß führt damit zu einer Erhöhung des ungebundenen Wasserstoffes in der a-C:H-Schicht. Wie im nächsten Kapitel beschrieben wird, haben die Permeationsexperimente gezeigt, daß der Wasserstofftransport innerhalb der a-C:H-Schicht durch Wasserstoffmoleküle erfolgt, während Wasserstoffatome nahezu unbeweglich sind. Man kann deshalb davon ausgehen, daß im stationären Fall die eindringenden Atome nach ihrer Abbremsung zu Wasserstoffmolekülen rekombinieren (Volumenrekombination), die innerhalb der a-C:H-Schicht leicht diffundieren.

Erreichen diese Moleküle die primärseitige Oberfläche der Schicht, so werden sie direkt in den Gasraum freigesetzt. Andererseits können sie beim Erreichen der Grenzschicht (Interface) zwischen der a-C:H-Schicht und der Eisenmembran dissoziieren, atomar in die Membran eindringen und schließlich permeieren. Dieser Vorgang verläuft letztendlich analog der Permeation durch die unbeschichtete Membran bei molekularer Beaufschlagung. Nach einiger Zeit stellt sich somit ein stationärer Zustand ein, in dem sich die in die Schicht eindringende atomare Flußdichte φ_{in} aufteilt in eine rekombinative Flußdichte φ_R von Molekülen, die auf der Frontseite in den Gasraum reemittiert werden und eine Permeationsflußdichte φ_P durch die Eisenmembran. In diesem stationären Zustand gilt demnach:

$$\varphi_{in} = \varphi_R + \varphi_P \quad . \quad (6-5)$$

In Abb. 6-1 ist diese Situation schematisch dargestellt. In diesem einfachen Modell wird angenommen, daß die eindringenden Atome in einer schmale Zone um ihre Reichweite x_0 herum implantiert werden und dort zu Molekülen rekombinieren. Nach der Diffusionsgleichung (4-7) bestehen dann für die einzelnen Flußdichten und der Konzentration c der Wasserstoffmoleküle im stationären Zustand die Beziehungen:

$$\varphi_R = c_m D_0 / x_0 \quad (6-6 \text{ a})$$

$$\varphi_P = (c_m - c_1) D_1 / x_1 \quad . \quad (6-6 \text{ b})$$

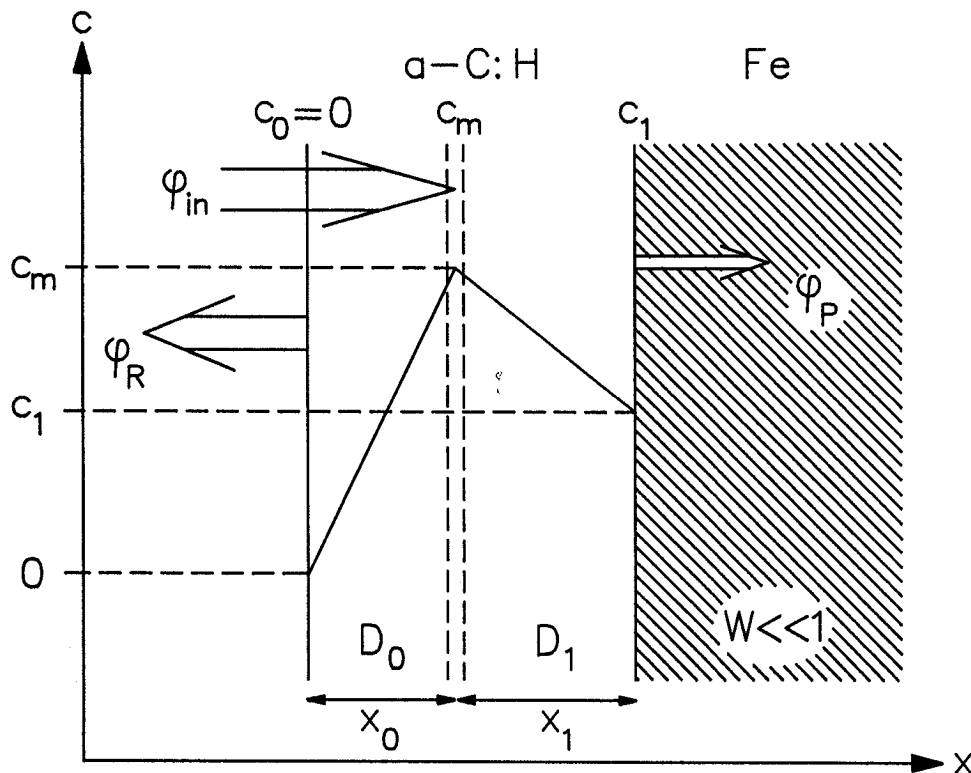


Abb. 6-1 Schematische Darstellung des Modells der Wasserstoffpermeation durch die karbonisierte Eisenmembran bei atomarer Beaufschlagung mit Teilchen aus einer RG- bzw. Rf-Entladung. (Erläuterung im Text.)

Dabei ist c_m die maximale Konzentration innerhalb des Implantationsgebietes und c_1 die Konzentration am Interface zwischen a-C:H-Schicht und der Eisenmembran. Die Konzentration c_0 auf der dem Plasma zugewandten Seite wurde gleich Null gesetzt, da man annehmen kann, daß alle Moleküle, die die Oberfläche des a-C:H-Films erreichen, auch in die Gasphase freigesetzt werden. Mit D_0 und D_1 werden die Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffmoleküle innerhalb der Reichweite der eindringenden Wasserstoffatome und im übrigen Teil der a-C:H-Schicht bezeichnet. Die Unterscheidung in zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten trägt dabei dem Umstand Rechnung, daß durch die Energiezufuhr über die implantierten Teilchen eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Reichweitenbereiches der Teilchen eintreten kann. Man spricht in diesem Fall auch von bestrahlungsinduzierter Diffusion.

Analog zu den Verhältnissen in einem idealen Gas kann man die molekulare Wasserstoffkonzentration c innerhalb der a-C:H-Schicht auch als einen inneren Druck p^* auffassen, der bei konstanter Temperatur der Konzentration c direkt proportional ist. Solange sich die Eisenmembran im rekombinationsbestimmten $W \ll 1$ -Bereich befindet, besteht somit eine lineare Abhängigkeit zwischen der molekularen Wasserstoffkonzentration c_1 am Interface und der Permeationsflußdichte φ_P :

$$p^* \sim c_1 = k\varphi_P .$$

(6-7)

Der Proportionalitätsfaktor k kann aus den Permeationsexperimenten bei molekularer Beaufschlagung der Membran bei kleinen Primärdrücken ($W \ll 1$ -Bereich) ermittelt werden. Die Kombination der Gleichungen (6-5) bis (6-7) führt dann schließlich auf eine Beziehung für die Permeationsflußdichte, die die Abhängigkeit von den Diffusionskoeffizienten und der Schichtdicke d beschreibt:

$$\varphi_P = \varphi_{in} \frac{x_0}{\frac{D_0}{D_1}(d-x_0) + x_0 + k D_0} \quad (6-8)$$

Für die Schichtdicke gilt $d = x_0 + x_1$.

Gemäß dem Ansatz ist die Gleichung (6-8) nur für Schichtdicken gültig, die größer als die Reichweite der eindringenden H-Atome ist; für kleinere Schichtdicken gilt Gl. (6-4). Nach obiger Gleichung (6-8) lassen sich aus dem Kurvenverlauf $\varphi_P(d)$ bei bekanntem eindringenden Fluß φ_{in} und bekannter Reichweite x_0 die Diffusionskoeffizienten D_0 und D_1 bestimmen.

Damit läßt sich dann auch ein Wert für die maximale molekulare Wasserstoffkonzentration c_m innerhalb der Implantationszone angeben. Aus den Gleichungen (6-5) und (6-6) folgt:

$$c_m = \frac{(\varphi_{in} - \varphi_P) x_0}{D_0} = \varphi_{in} \frac{x_0 [(d-x_0) + k D_1]}{D_0 [(d-x_0) + k D_1] + D_1 x_0} \quad (6-9)$$

In Abb. 6-2 ist der gesamte Verlauf des Permeationssignals in Abhängigkeit der a-C:H-Schichtdicke schematisch dargestellt. Der Ausgangszustand ist die unbeschichtete Membran, die aufgrund einer vorangegangenen RG-Entladung in Wasserstoff eine stark erhöhte Oberflächenrekombination auf der Frontseite aufweist. Mit dem Beginn der Karbonisierung werden die Defektstellen durch Kohlenstoffatome besetzt, wodurch die Rekombinationsrate $(2\sigma k_r)_1$ herabgesetzt wird. Folglich steigt der Permeationsfluß gemäß Gl. (6-4) an (Kurve 1). Bei einer großen Reichweite der Atome sollte schließlich ein Maximalwert für die Permeationsflußdichte erreicht werden, wie er für eine vollständige Bedeckung der Oberfläche nach Gl. (6-4) gegeben ist. Mit der weiteren Zunahme der Schichtdicke werden die Atome innerhalb der a-C:H-Schicht abgebremst und rekombinieren zu Wasserstoffmolekülen. Die Permeationsflußdichte nimmt dann nach Gl. (6-8) wieder ab (Kurve 2).

In der experimentellen Praxis wird dieses idealisierte Verhalten jedoch nicht beobachtet. Das liegt daran, daß die eindringenden Atome keine einheitliche Reichweite haben, sondern eine Verteilung um eine mittlere Reichweite aufweisen, die aus dem statistische Charakter der Abbremsung durch Stöße in der a-C:H-Schicht resultiert. Da

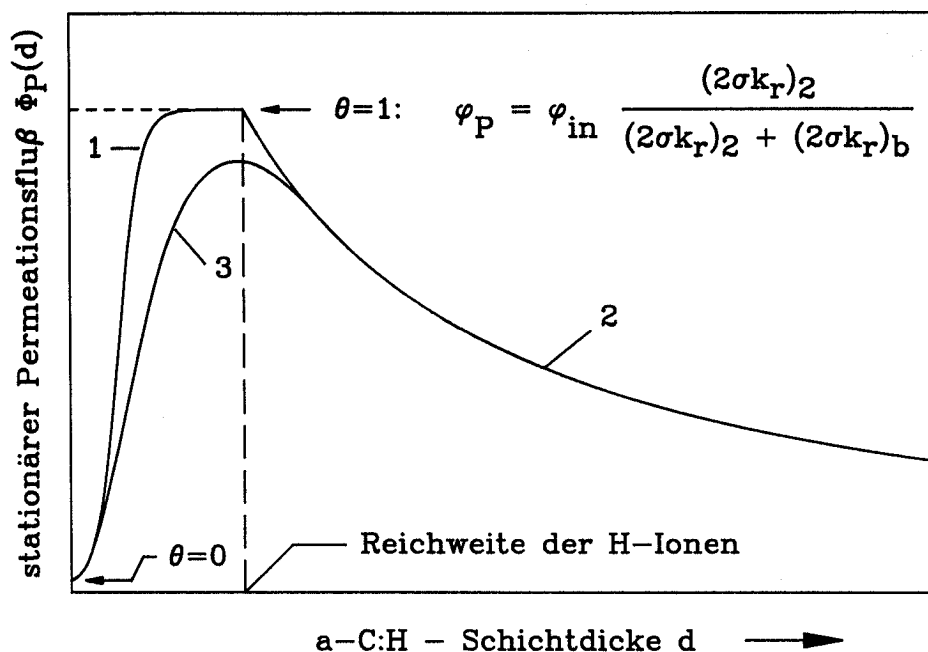


Abb. 6-2 Schematische Darstellung des Verlaufes des Permeationsflusses Φ_P durch eine karbonisierte Metallmembran in Abhängigkeit der Dicke d der a-C:H-Schicht. Durch die Oberflächenbedeckung mit C-Atomen nimmt zunächst der Permeationsfluß zu. Wäre die Reichweite aller eindringenden Wasserstoffatome größer als die Dicke der a-C:H-Schicht, so ergäbe sich ein Verlauf, wie er in Kurve 1 dargestellt ist. Bei einer einheitlichen Reichweite aller eindringenden Teilchen würde bei zunehmender Schichtdicke schließlich der Permeationsfluß wieder abnehmen (Kurve 2). Der Einfluß der Reichweitenverteilung führt schließlich zu einem Verlauf des Permeationssignales, wie er in Kurve 3 dargestellt ist. (Nähere Erläuterung im Text.)

die auftreffenden Atome zudem nicht streng monoenergetisch⁶ sind, wird die Reichweitenverteilung zusätzlich noch verbreitert. Als Folge davon entsteht ein Übergangsbereich in der Nähe der mittleren Reichweite, in dem ein Teil des eindringenden Flusses die Membran direkt erreicht und nach Gl. (6-4) behandelt werden muß, während der übrige Teil in der a-C:H-Schicht rekombiniert und sich gemäß Gl. (6-8) verhält (Kurve 3 in Abb. 6-2). Zusätzlich müßte dann auch die Reichweitenverteilung anstelle des einheitlichen Wertes x_0 in der Beziehung (6-8) berücksichtigt werden. Für sehr kleine ($d \ll x_0$) bzw. sehr große ($d \gg x_0$) Schichtdicken wird jedoch der Einfluß der Verteilungsfunktion sehr klein, so daß in diesen Extremfällen die oben angegebenen Gleichungen zur Beschreibung des

⁶ Durch Stöße innerhalb des beschleunigenden Schichtpotentials können die Ionen teilweise Energie verlieren. Dies führt zu einer Energieverteilung der auftreffenden Atome. Weiterhin besteht der auftreffende Fluß aus einem Gemisch von einfach geladenen Ionen unterschiedlicher Masse (H^+ , H_2^+ , H_3^+). Die Energie eU der Ionen verteilt sich dabei anteilmäßig bei den schwereren Ionen auf mehrere Protonen.

Permeationsverhaltens herangezogen werden dürfen.

Die mittlere Reichweite und die Reichweitenverteilung, wie sie zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse benötigt werden, lassen sich durch numerische Berechnungen ermitteln. Ein bekanntes Computer-Programm für diesen Zweck ist TRIM (TRANsport of Ions in Matter) [Ziegler87], das von Ziegler, Biersack und Littmark entwickelt wurde. Die physikalischen Zusammenhänge und deren mathematische Beschreibung sowie die im Programm verwendeten numerischen Algorithmen sind ausführlich in [Biersack80/Ziegler85] beschrieben. An dieser Stelle soll nur ein kleiner Überblick über das Programm TRIM gegeben werden.

Es handelt sich dabei um ein Monte Carlo-Simulationsverfahren, bei dem eine große Anzahl von Einzelschicksalen bei der Abbremsung von Ionen in Materie verfolgt wird. Jeder Durchlauf beginnt mit einer bestimmten Energie und Richtung. Richtungsänderungen der Teilchen treten bei Stößen mit den zufällig angeordneten Atomen des Absorbers (amorphes Target) auf. Der Energieverlust wird durch die Stöße mit den Atomkernen und durch elektronische Anregung hervorgerufen. Streuwinkel und Energieübertrag werden bei jedem Stoß mittels einer analytischen Näherungsgleichung für das Streuintegral berechnet, die den bestmöglich Kompromiß zwischen Genauigkeit und Rechengeschwindigkeit darstellt. Die Parameter der Einzelprozesse werden dabei im Rahmen der vorgegebenen Bedingungen (Absorberdichte, atomare Zusammensetzung, Bindungsenergien, Teilchenenergie, Projektilmasse etc.) zufällig gewählt (Monte Carlo-Verfahren). Das Programm folgt solange den Wechselwirkungsprozessen, bis die Energie des Ions unterhalb eines festgelegten Wertes gesunken ist oder das Ion das Target verlassen hat. Aus einer Vielzahl solcher Durchläufe ermittelt das Programm neben der Reichweitenverteilung der Ionen auch Ergebnisse, die mit den kinetischen Phänomenen beim Energieverlust zusammenhängen, wie der Produktion von Rückstoßatomen, der Ionisierung des Targets, der Erzeugung von Phononen, den Anteil der rückgestreuten Atome etc. Wie die Untersuchungen der Autoren Ziegler et al. an einer Vielzahl unterschiedlicher Versuchsbedingungen gezeigt haben, stimmen die Ergebnisse dieser Rechnungen recht genau mit den experimentellen Resultaten überein, wobei bei der Reichweitenverteilung eine Abweichung von maximal 10 - 20 % festgestellt wurde. Diese Genauigkeit kann für die in dieser Arbeit betrachteten Fälle als ausreichend angesehen werden, zumal die Energieverteilung der auftreffenden Ionen aus einer Rf- oder RG-Entladung nicht mit der gleichen Sicherheit angegeben werden kann.⁷

In Abb. 6-3 sind die Reichweitenverteilungen für Wasserstoff und Deuterium sowie für Helium und Argon in a-C:H für Energien dargestellt, wie sie typischerweise in RG-Entladungen auftreten. Für jede einzelne Kurve wurden jeweils 10000 Durchläufe

⁷ Eingehende Untersuchungen zur Energieverteilung der auftreffenden Ionen in Abhängigkeit der Entladungsparameter sowohl bei der Karbonisierung wie auch in reinen Wasserstoff- und Edelgasentladungen wären deshalb wünschenswert.

gerechnet. Die Breite dieser Verteilungen entspricht ungefähr dem Übergangsbereich des Verlaufes $\varphi_P(d)$ in Abb. 6-2.

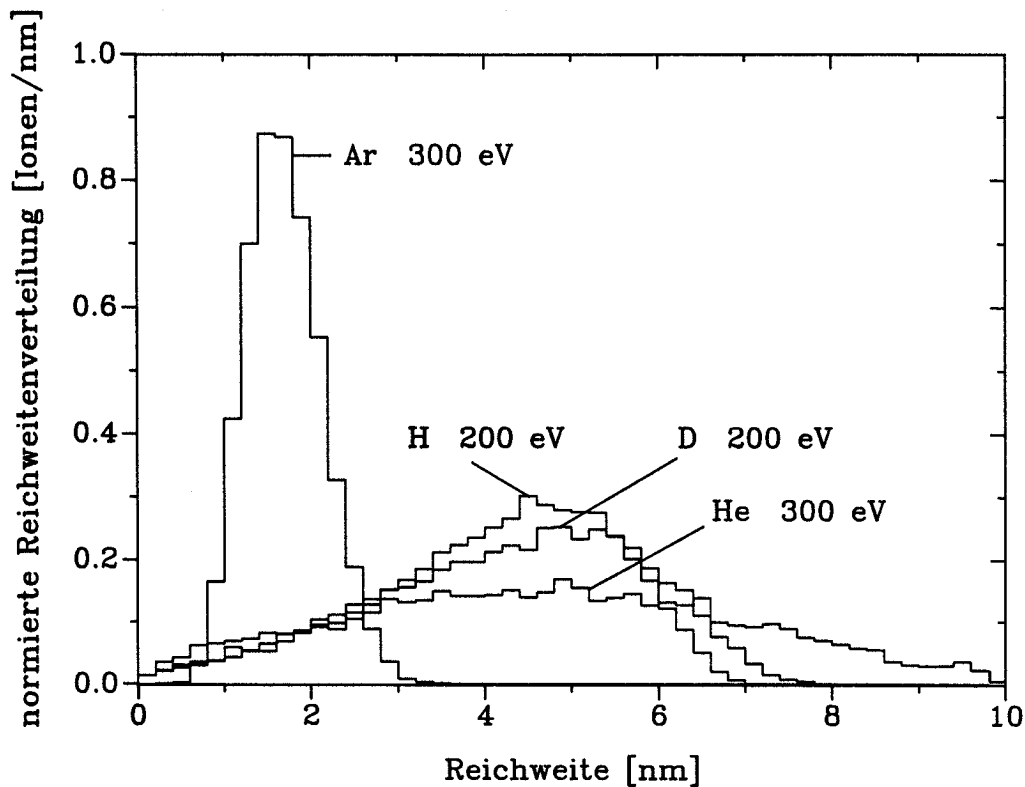


Abb. 6-3 Mit Hilfe des Monte Carlo-Programms TRIM berechnete Reichweitenverteilung für monoenergetische Atome in a-C:H. Für jede Verteilung wurden je 10000 Einzelschicksale der eindringenden Ionen berechnet.

Ein weiterer Punkt, der noch einer genaueren Diskussion bedarf, ist die Frage, ob der Ansatz für die Permeationszahl mit $W \ll 1$, wie er zur Herleitung der Gleichungen (6-4) und (6-8) benutzt wurde, tatsächlich gültig ist. Für die Permeationszahl W einer asymmetrischen Membran gilt [Wienhold86] :

$$W = 2 \frac{dc_{st}}{D} \frac{(2\sigma k_r)_1 (2\sigma k_r)_2}{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2} \quad \text{mit} \quad c = \sqrt{\frac{\alpha\varphi}{(2\sigma k_r)_1}} \quad (6-10)$$

Danach ist im anfänglichen Referenzzustand mit $(2\sigma k_r)_1 \gg (2\sigma k_r)_2$ für nicht zu hohe eindringende Flußdichten $\alpha\varphi$ die Annahme mit $W \ll 1$ gerechtfertigt. Für große Schichtdicken wird die Permeationsflußdichte wiederum sehr klein, so daß auch hier $W \ll 1$ gültig ist. Lediglich im Übergangsbereich kann sich die Membran auch außerhalb dieses Permeationsbereiches befinden. Da dort aufgrund der Reichweitenproblematik jedoch ohnehin keine genauen quantitativen Aussagen möglich sind, ist diese Tatsache für die generellen Zusammenhänge und Ergebnisse nur von untergeordneter Bedeutung.

Die vorangegangene Beschreibung erläutert nur den stationären Fall eines zeitlich konstanten Permeationsflusses durch eine karbonisierte Membran. Die bei den Experimenten beobachtete zeitliche Entwicklung des Permeationsflusses ist jedoch eng mit der Dynamik des Wasserstoffrecyclings auf der Primärseite verknüpft und muß deshalb mit dieser im Zusammenhang betrachtet werden. Die theoretische Beschreibung der dynamischen Permeationsvorgänge erfolgt deshalb zusammen mit der Wasserstofffreisetzung im Kapitel 8.

7. Experimente zur Wasserstoffpermeation durch die karbonisierte Eisenmembran

7. 1. Allgemeine Vorbemerkungen

Sämtliche Experimente sowohl zur Wasserstoffpermeation durch die karbonisierte Membran, als auch zum Wasserstoffrecycling wurden bei einer konstanten Kessel- und damit auch Gastemperatur von 100 °C durchgeführt. Die Temperatur der Membran stellte sich dabei entsprechend auf ca. 90 °C ein. Für die Wahl dieser Temperatur sprechen mehrere Gründe.

Auf der einen Seite ist eine erhöhte Temperatur wünschenswert, um eine schnelle und empfindliche Charakteristik der Eisenmembran sowie eine schnelle Ausgasung der metallischen Wände nach Experimenten mit Wasserstoff zu erhalten.

Andererseits führen höhere Temperaturen auch zu unerwünschten Effekten, wie einem erhöhten Basisdruck und der schnelleren Diffusion von Kohlenstoff aus der a-C:H-Schicht in das Membranmaterial, wodurch verstärkt eine karbidische Oberflächenschicht gebildet werden kann. Weiterhin findet bei höheren Temperaturen eine thermische Ausgasung der a-C:H-Schicht (s. Kap. 3) und ein Ausheilen der Störstellen auf der Frontseite der Eisenmembran statt. Durch diese letzten beiden Effekte würde bei längeren Unterbrechungen der Experimente (z.B. über Nacht oder über das Wochenende) eine kaum reproduzierbare Änderung der Eigenschaften der a-C:H-Schicht und der Eisenmembran bewirkt. Bei einer Temperatur von 100 °C kann man jedoch davon ausgehen, daß diese Effekte keine Rolle spielen.

Wie ferner aus den Untersuchungen von Banno [Banno87] bekannt ist, zeigt der plasmainduzierte Permeationsfluß durch die blanke Eisenmembran im Bereich bis 100 °C nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, so daß hier Temperaturschwankungen nur unwesentlichen Einfluß auf die Meßergebnisse ausüben.

Schließlich ist auch die Temperaturverteilung über den gesamten Kessel mit ± 10 °C bei 100 °C (Kap. 5) noch relativ homogen.

Die Genauigkeit aller Permeationsmessungen ist in erster Linie durch die Bestimmung des Saugvermögens auf der Sekundärseite der Membran begrenzt. Die Kalibrierung mittels eines Testlecks dürfte aufgrund der Unsicherheit bei der Leckrate höchstens auf 10 % genau sein. Zusammen mit übrigen Einflüssen, wie z.B. Empfindlichkeitsänderungen und Nichtlinearitäten der Ionisationsmanometer, muß man eine mögliche Abweichung von ca. 10 - 20 % der ermittelten Werte in Betracht ziehen. Besonders bei sehr kleinen Permeationsflüssen ($< 10^{10}$ H-Atome/cm²s), wenn Fehler bei der Subtraktion des Untergrunddruckes zunehmend an Einfluß gewinnen, ist teilweise mit größeren Ungenauigkeiten zu rechnen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen hingegen ist wesentlich besser und liegt im Bereich von einigen Prozent.

Alle für die Experimente benötigten a-C:H-Schichten wurden aus einer RG-Entladung in einem Gemisch aus 20 % CH₄ und 80 % H₂ bei einem Gesamtdruck von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden. Die Stromdichte betrug dabei ca. $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Überwachung erfolgte mit Hilfe des differentiell gepumpten Quadrupolmassenspektrometers über die Signale der Massen 15 (CH₃⁺) und 16 (CH₄⁺). Die Abscheidung der Kohlenstoffatome auf den Wandflächen bei laufender Entladung führt zu einer Abnahme der zum Methan zugehörigen Massensignale, woraus bei bekanntem Methandurchfluß die Abscheiderate direkt berechnet werden kann. Bei den durchgeführten Karbonisierungen betrug die Depositionsrates ca. 30 - 40 % des Methandurchsatzes, entsprechend ca. $9 \cdot 10^{13}$ C-Atome/cm²s und einer Aufwachsgeschwindigkeit von ca. 0,7 nm/min. Die Schichtdicke d der a-C:H-Schicht wurde dann aus der integralen abgeschiedenen Kohlenstoffmenge ermittelt, wobei eine Wandoberfläche von $2,01 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ und die Dicke einer Monolage von 0,25 nm bei $2 \cdot 10^{15}$ C-Atomen/cm² in einer Monolage zugrunde gelegt wurden. Die angegebenen Schichtdicken stellen somit einen Mittelwert dar. Bei vergleichenden Abschätzungen der Schichtdicke auf der Membran durch visuelle Beobachtung der Interferenzfarben [Wienhold87b] sowie durch Messung des a-C:H-Films auf exponierten Proben mit einem Schichtdickenmeßgerät, konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Werte festgestellt werden. Es wird deshalb im folgenden angenommen, daß die berechnete mittlere Schichtdicke derjenigen auf der Membran entspricht.

Messungen, in denen die Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht werden sollte, wurden derart durchgeführt, daß der Karbonisierungsprozeß mehrfach unterbrochen wurde, um die gewünschten Experimente durchführen zu können. Nach Beendigung der kompletten Meßreihe wurde die a-C:H-Schicht vollständig mit einer RG-Entladung in reinem Wasserstoff wieder entfernt (Dekarbonisierung). Für weitere Versuche wurden dann mit der beschriebenen Karbonisierungstechnik frische a-C:H-Schichten abgeschieden.

Auch der Dekarbonisierungsprozeß wurde mit Hilfe des Massenspektrometers auf der Primärseite überwacht, indem die gebildeten Reaktionsprodukte über die Massenverteilung ihrer Bruchstückionen registriert wurden. Haupterosionsprodukt ist in erster Linie Methan, gefolgt von Kohlenwasserstoffatomen mit 2 C-Atomen, wie z.B. C₂H₄⁺ (Äthylen, Masse 28) mit einem Anteil von ca. 15 - 20 %. Höhere Kohlenwasserstoffe tragen insgesamt weiterhin mit ca. 10 % zur Erosion bei. In Abb. 7-1 ist die für die Apparatur gemessene Nettoerosionsausbeute $\varphi_{\text{C}}/\varphi_{\text{H}}$ durch Methanbildung in Abhängigkeit des auftreffenden Wasserstoffflusses in einer RG-Entladung aufgetragen. Die absoluten Werte wurden durch den Vergleich mit der bekannten Leckrate eines Testlecks ermittelt. Bedingt durch die Toleranz der Leckratenangabe des Testlecks muß man für die angegebenen absoluten Werte mit einem

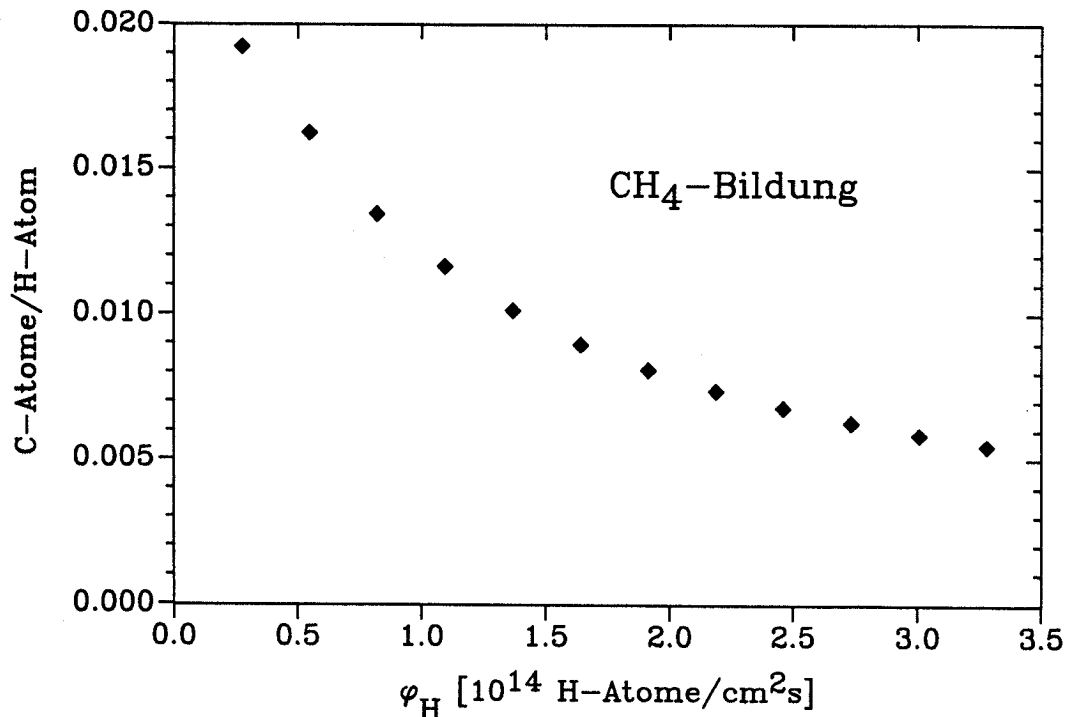


Abb. 7-1 Ausbeute der Methanbildung bei der Erosion der a-C:H-Schicht in einer Reinigungs-RG-Entladung in Wasserstoff. (Kesseltemperatur $T_K = 100$ °C; Arbeitsdruck $p = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar.)

relativen Fehler von ca. 10 - 20 % rechnen. Wie erwartet sinkt die Ausbeute mit steigendem Wasserstofffluß, da die Redeposition des erodierten Kohlenstoffs zunimmt. Die ermittelten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen aus Erosionsversuchen an a-C:H-Schichten mittels Glimmentladungen in Wasserstoff, die in ähnlichen Anlagen durchgeführt wurden [Winter88/Pankow86]. Entsprechend der geringen Nettoausbeute φ_C/φ_H von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ dauert das Abtragen der a-C:H-Schicht rund zehnmal so lange wie der Karbonisierungsvorgang, der zu ihrer Herstellung erforderlich war. Dies führt zwar zu langen Dekarbonisierungszeiten, hat jedoch andererseits den Vorteil, daß bei den Untersuchungen der a-C:H-Schicht mit Wasserstoffatomen die Schicht nur unwesentlich abgetragen wird, solange sich die Versuchsdauer nur über kurze Perioden erstreckt. Man kann deshalb näherungsweise davon ausgehen, daß die Schichtdicke bei den meisten Charakterisierungsexperimenten nicht verändert wurde.

Weiterhin läßt sich über die Erosionsrate auch die Schichtdicke beim Dekarbonisierungsprozeß berechnen, wenn die Ausgangsdicke und der auftreffende Wasserstofffluß bekannt sind. Im Gegensatz zum Karbonisierungsprozeß sind dabei die erhaltenen Werte mit einer höheren Ungenauigkeit behaftet. Besonders bei kleinen Schichtdicken unter ca. 20 nm beobachtet man eine inhomogene Abtragung des a-C:H-Films innerhalb des Kessels und eine reduzierte Erosionsausbeute.

Die Werte der auftreffenden Flußdichten bei einer Entladung lassen sich nicht direkt aus den beobachteten Massensignalen ableiten, da jeweils nur der implantierte Nettofluß bestimmt werden kann. Es wurden daher in den Rechnungen die Werte eingesetzt, die mit Hilfe des Wandpump- und -freisetzungseffektes im metallischen Gefäß ermittelt wurden. Die Bestimmung der eindringenden Flußdichten nach der gleichen Methode im karbonisierten Gefäß ist wegen der komplexen Recyclingvorgänge unmöglich.

Ebenso läßt sich die auftreffende Edelgasflußdichte nicht auf diese Weise ermitteln. Ihr Wert wurde deshalb über den Entladungsstrom I_{RG} berechnet unter der Annahme, daß nur einfach geladene Edelgasionen zur Wand hin beschleunigt werden. Da die Brennspannung der Entladung unter den gegebenen Entladungsparametern in etwa derjenigen bei einer Wasserstoffentladung entspricht, kann man davon ausgehen, daß die Energie der auftreffenden Edelgasionen ebenfalls ca. 300 eV pro Ion beträgt. Genauere Messungen der Energieverteilung wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt.

Bei allen beschriebenen Experimenten wurde die Wandtemperatur konstant gehalten und betrug 100 °C.

7. 2. Permeationsmessungen bei molekularer Beaufschlagung der karbonisierten Membran

In Abb. 7-2 sind die Messungen der stationären Permeationsflußdichte bei molekularer Beaufschlagung der Membran für den Bereich des Primärdruckes von 10^{-2} bis 10^2 mbar für verschiedene Dicken der a-C:H-Schicht dargestellt. Die beiden Permeationsbereiche mit $W \ll 1$ unterhalb von ca. 10^{-1} mbar und mit $W \gg 1$ oberhalb von ca. 10 mbar lassen sich deutlich unterscheiden.

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß zwischen dem Permeationsverhalten der unbeschichteten und dem der beschichteten Membran bis zu den höchsten untersuchten Schichtdicken von ca. 100 nm kein signifikanter Unterschied besteht. Lediglich die kleinen Abweichungen bei sehr niedrigen Drücken könnten auf eine Beeinflussung der Permeationseigenschaften im $W \ll 1$ -Bereich hindeuten. Aufgrund der dort jedoch größeren experimentellen Ungenauigkeiten und der schlechteren Reproduzierbarkeit der Meßwerte läßt sich eine genauere Aussage nicht treffen. (Die Fehlerbalken in Abb. 7-2 repräsentieren lediglich die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen, während die Absolutwerte nur mit einer Genauigkeit von ca. 20 - 30 % angegeben werden können (s.o.)).

Auch eine Glimmentladung in Wasserstoff, die im Anschluß an die Karbonisierung durchgeführt wurde, bewirkte keine Änderung im Verhalten der stationären Permeation.

Die Tatsache, daß die Absolutwerte des Permeationsflusses nicht von der Dicke der a-C:H-Schicht abhängen, läßt darauf schließen, daß der Wasserstofftransport innerhalb

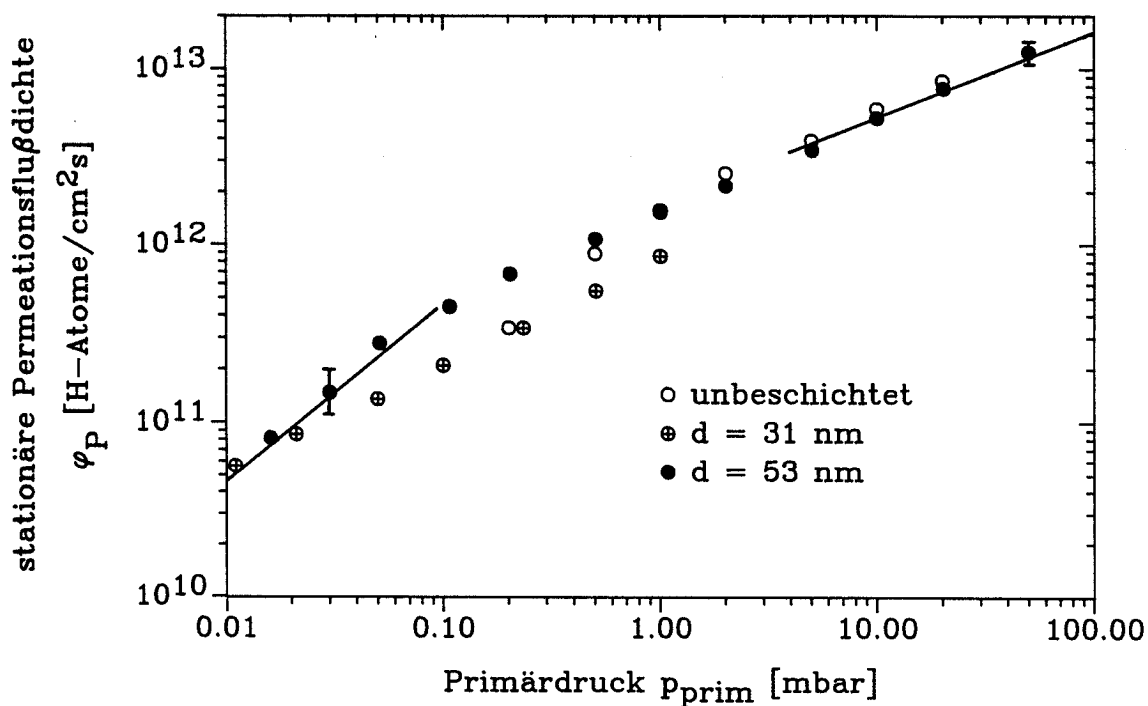


Abb. 7-2 Stationäre Permeationsflußdichte ϕ_P in Abhängigkeit des Primärdrucks p_{prim} bei molekularer Beaufschlagung mit Wasserstoff für die unbeschichtete und die karbonisierte Eisenmembran.

der Schicht durch *Moleküle* stattfindet, wobei der Widerstand der Schicht gegenüber der molekularen Diffusion bedeutend kleiner ist als der für die Permeation durch die reine Eisenmembran. Dabei scheint das Eintritts- und Freisetzungsverhalten am Interface zwischen Schicht und Eisenmembran im wesentlichen unverändert zu bleiben. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, bleibt nach Gl. (4-27) bei gleichartiger Änderung von Eintritts- und Freisetzungskonstanten durch die Karbonisierung der Permeationsfluß im $W \gg 1$ - Bereich erhalten, während andererseits für $W \ll 1$ nach Gl. (4-29) kleine Abweichungen zu erwarten sind. Dies steht im Einklang mit den erhaltenen Meßergebnissen.

Einen weiteren Hinweis auf den molekularen Wasserstofftransport innerhalb der a-C:H-Schicht zeigt auch das folgende Experiment. Die mit einer 53 nm dicken a-C:H-Schicht karbonisierte Eisenmembran wurde einem Primärdruck von 5 mbar Deuterium ausgesetzt. Die Registrierung des Permeationsflusses erfolgte mit Hilfe des Totaldruckanstieges und der Partialdruckanalyse mit dem Massenspektrometer auf der Sekundärseite. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Abb. 7-3. Der Gaseinlaß auf der Primärseite erfolgte bei $t = 0$ und zum Zeitpunkt $t = 118$ min wurde das Deuterium-Gas wieder abgepumpt. Wie aus dem Verlauf der einzelnen Massensignale ersichtlich ist, permeiert allein das Deuterium (D_2 , Masse 4) aus der Gasphase, während der in der a-C:H-Schicht

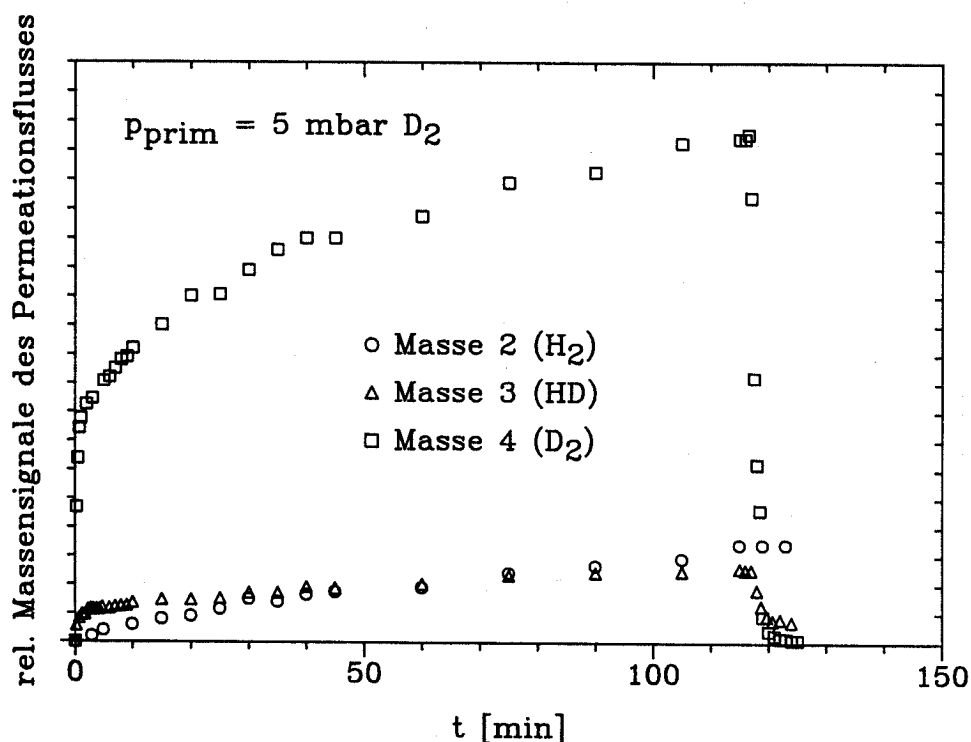


Abb. 7-3 Massensignale des Permeationsflusses bei molekularer Beaufschlagung der karbonisierten Membran (Schichtdicke: 53 nm) mit Deuterium. Der Gaseinlaß erfolgte zum Zeitpunkt $t = 0$.

enthaltene Wasserstoff (H_2 , Masse 2; HD, Masse 3) nicht zum Permeationsfluß beiträgt. Der kleine Anstieg des Signals von Masse 2 und 3 wird in der Ionenquelle des Massenspektrometers durch dissoziierte Deuteriummoleküle (D^+ , Masse 2) und durch Isotopenaustauschreaktionen zwischen dem permeierenden Deuterium und dem auf der Sekundärseite vorhandenen Wasserstoffrestgas verursacht ($H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$). Kontrollmessungen an der unbeschichteten Membran zeigten identische Ergebnisse. Offensichtlich findet damit keine meßbare Wechselwirkung zwischen den auf der Primärseite eindringenden Deuteriummolekülen und dem in der a-C:H-Schicht gebundenen Wasserstoff statt, wie es zu erwarten wäre, wenn das Deuterium in Form von Atomen hindurchdiffundieren würde. In den später beschriebenen Versuchen mit Atomen können solche Austauschprozesse mit dem Wasserstoff aus der Schicht hingegen beobachtet werden.

Aufgrund dieser Messungen werden die früheren Vermutungen über einen molekularen Wasserstofftransport in a-C:H bestätigt. Der Mechanismus des Molekültransportes ist damit allerdings noch nicht geklärt. Jedoch lassen die Untersuchungen von Kögel et al. [Kögel88] und Orlov et al. [Orlov87] die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß die Diffusion der Wasserstoffmoleküle über Mikrohohlräume von ca. 0,5 bis 0,8 nm Größe erfolgt.

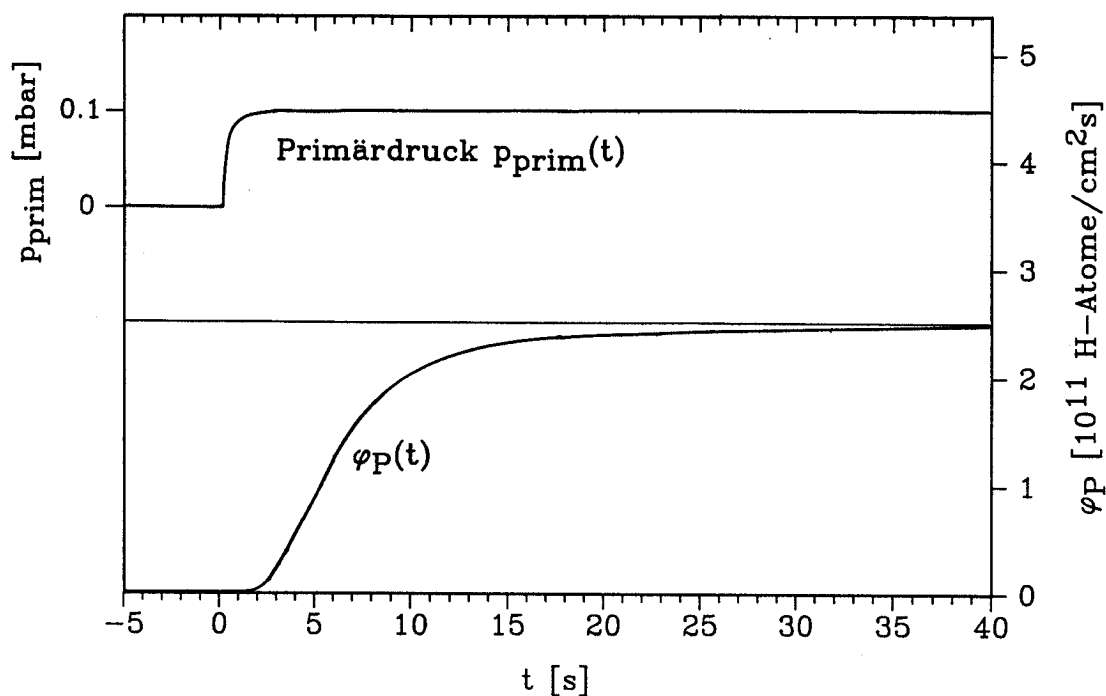


Abb. 7-4 Messung des Zeitverhaltens der Permeationsflußdichte $\varphi_P(t)$ bei einem plötzlichen Wasserstoff-Gaseinlaß auf der Primärseite. Die Schichtdicke betrug 65 nm.

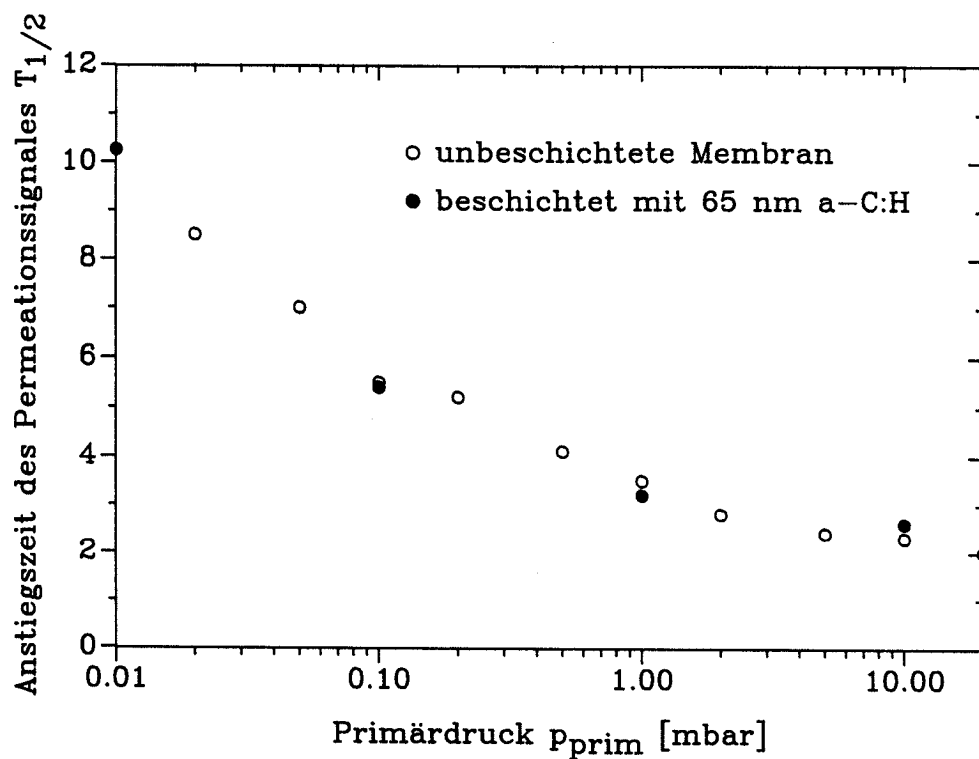


Abb. 7-5 Anstiegszeit $T_{1/2}$ der Permeationsflußdichte $\varphi_P(t)$ auf den halben stationären Endwert für die beschichtete und unbeschichtete Eisenmembran, bezogen auf den Zeitpunkt $t = 0$ des plötzlichen Gaseinlasses auf den Wert p_{prim} .

Mit weiteren Experimenten zur Permeationsdynamik von Wasserstoff durch die beschichtete Eisenmembran sollte versucht werden, die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle durch die a-C:H-Schicht abzuschätzen. Dazu wurde die Vorrichtung des schnellen Gaseinlasses an der Apparatur benutzt. Der Permeationsfluß wurde wiederum über den Druckanstieg auf der Sekundärseite der Membran erfaßt. Eine solche typische Einzelmessung an der unbeschichteten und der beschichteten Membran zeigt Abb. 7-4. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde das Magnetventil zum Vorratsbehälter geöffnet, worauf innerhalb von 0,5 s ein Druckausgleich zwischen dem Vorratsgefäß und dem evakuierten, geschlossenen Hauptgefäß stattfand. Der sich einstellende stationäre Primärdruck betrug in diesem Fall 0,1 mbar. Der daraufhin einsetzende Permeationsfluß steigt im Laufe der Zeit schließlich auf einen konstanten Wert an.

Als Maß für das Zeitverhalten wurde die Zeit $T_{1/2}$ herangezogen, die zwischen dem plötzlichen Druckanstieg auf der Primärseite und dem Erreichen des halben stationären Endwertes der Permeationsflußdichte $\varphi_P(t \rightarrow \infty)/2$ verstreicht.

Solche Experimente wurden für verschiedene Primärdrücke sowohl für die unbeschichtete als auch für die karbonisierte Membran durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7-5 zusammengefaßt. Die Auflösung der Zeitmessung ist bei diesen Versuchen, bedingt durch die elektronische Zeitkonstante des bei der Totaldruckmessung verwendeten Elektrometerverstärkers von ca. 1 s und die Reproduzierbarkeit des stationären Endwertes des Permeationssignals, auf 1 - 2 s beschränkt. Innerhalb dieser Meßgenauigkeit zeigte sich dabei selbst bei der größten untersuchten Schichtdicke von 65 nm keine Verzögerung im Permeationssignal gegenüber der unbeschichteten Membran. Für die Diffusionsgeschwindigkeit und damit den Diffusionskoeffizienten kann man deshalb nur eine untere Grenze angeben, die durch die Apparateauflösung der verwendeten Anlage gegeben ist. Für die makroskopische Diffusion ist $\sqrt{6Dt}$ etwa die Breite, bis zu welcher sich die Teilchen zur Zeit t ausgebreitet haben [Crank56/Becker78]. Setzt man hierin die Dicke der a-C:H-Schicht und die Zeitauflösung der Apparatur ein, so schätzt man für die Diffusionskonstante D der Wasserstoffmoleküle in a-C:H einen Wert von $D > 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ab.

Aus all diesen Experimenten läßt sich somit als Schlußfolgerung festhalten, daß der Transport von Wasserstoff innerhalb der a-C:H-Schicht durch schnelle Diffusion von Molekülen erfolgt. Der Mechanismus des Wasserstofftransportes ist damit gänzlich anders als in Metallen, wo allein Atome über Zwischengitterplätze diffundieren können.

7. 3. Permeationsverlauf während der Karbonisierung

Abb. 7-6 zeigt den Verlauf der Wasserstoff-Permeationsflußdichte in Abhängigkeit der abgeschiedenen a-C:H-Schichtdicke während der anfänglichen Karbonisierung der

Eisenmembran. Zunächst wurde in einer ersten Karbonisierungsphase schrittweise eine 31 nm dicke Schicht abgeschieden, die neun Tage später nach dem gleichen Verfahren auf 53 nm erhöht wurde. Ausgehend von der stationären Permeation im Referenzzustand der Membran wurden 20 % Methan in die laufende Rf-Entladung mit 5 W HF-Leistung zugeführt. Zur Zeit $t = 0$ wurde dann die Gleichspannung hinzugeschaltet und somit das für die Karbonisierung erforderliche RG-Plasma gebildet. Direkt danach beobachtet man einen starken Anstieg des permeierenden Wasserstoffsignals. Bei einer Schichtdicke von ca. 4 bis 5 nm wird schließlich ein Maximum erreicht, nach dem das Permeationssignal wieder abnimmt.

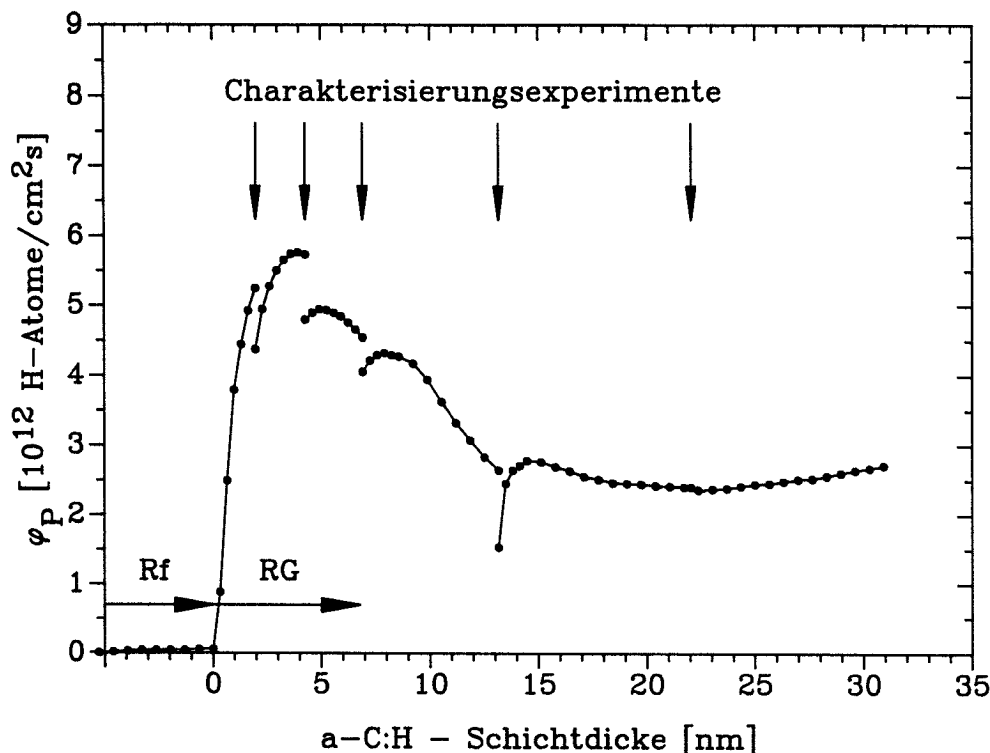


Abb. 7-6 Permeationsflußdichte ϕ_P während des ersten Karbonisierungsprozesses. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurde ausgehend von einer Rf-Entladung in einem H_2/CH_4 -Gemisch die RG-Entladung gebildet. Die Unterbrechungen im Kurvenverlauf markieren die Phasen der Charakterisierungsexperimente.

Während kurzer Pausen von 10 bis 60 min wurden Experimente zur Permeation in reinem Wasserstoff durchgeführt (Unterbrechungen im Kurvenverlauf in Abb. 7-6). Wie man sieht, haben diese Meßphasen auf den generellen Kurvenverlauf keinen Einfluß.

Obwohl es sich bei diesem Permeationssignal um keinen streng stationären Wert handelt, lassen sich anhand dieser Kurve die bereits im vorigen Kapitel theoretisch behandelten Zusammenhänge illustrieren. Der anfängliche starke Anstieg ist auf die Reduzierung der Oberflächenrekombination für Wasserstoffatome durch die abgeschiedenen Kohlenstoffatome zurückzuführen. Mit wachsender Schichtdicke werden die auftreffenden H-Atome zunehmend bereits in der a-C:H-Schicht abgebremst, so daß

schließlich das Permeationssignal fällt. Das Maximum der Kurve korreliert dabei mit der mittleren Reichweite der Wasserstoffatome.

7. 4. Stationäre Permeationsmessungen bei atomarer Beaufschlagung der karbonisierten Membran mit Wasserstoff

In Abb. 7-7 sind die stationären Permeationsmessungen in Abhängigkeit der Schichtdicke des a-C:H-Films dargestellt, wie sie in den Karbonisierungspausen bei Rf- und RG-Entladungen in reinem Wasserstoff gemessen wurden.

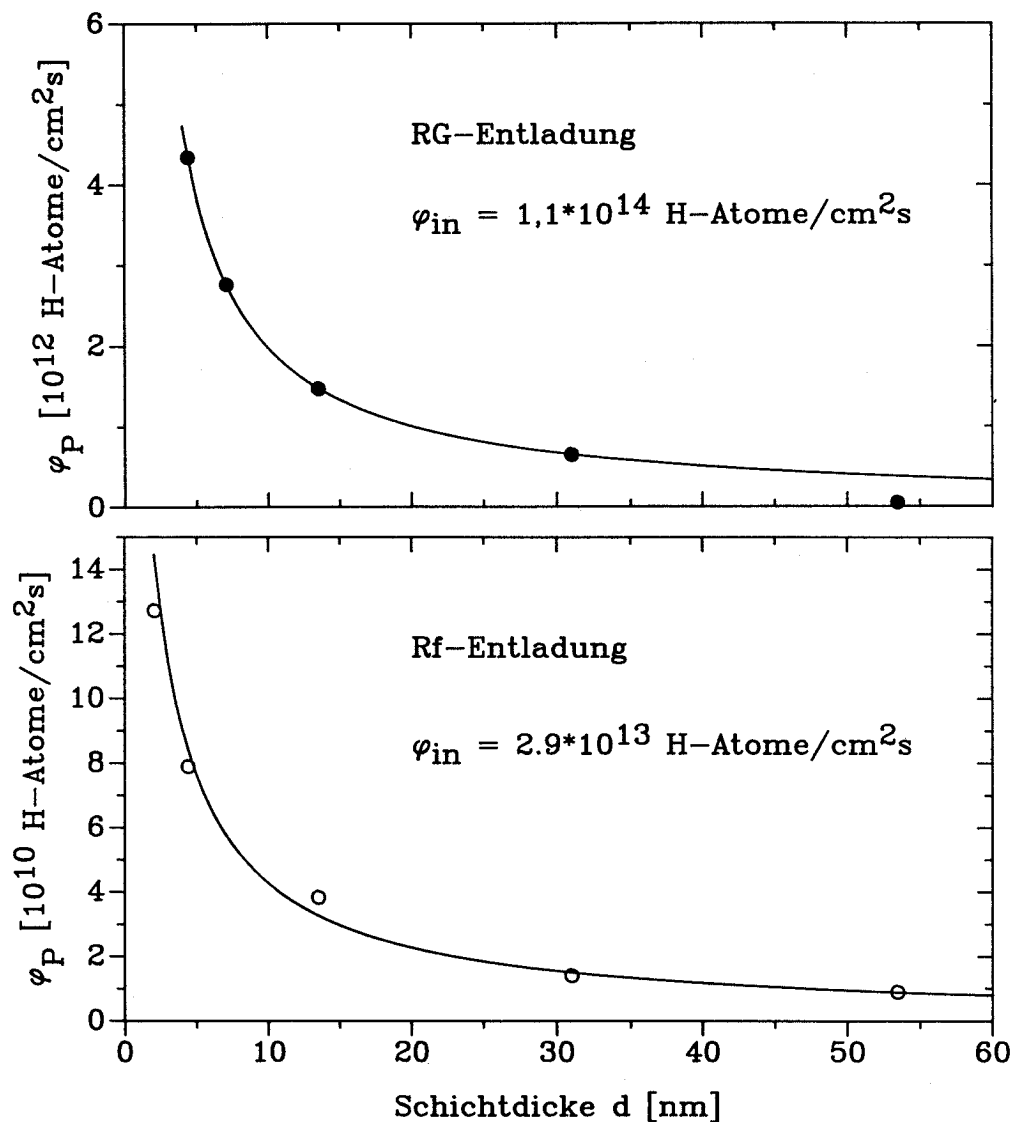


Abb. 7-7 Stationäre Permeationsflußdichte φ_P in Abhängigkeit der Dicke d der a-C:H-Schicht für Rf- und RG-Entladungen in Wasserstoff. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die optimale Anpassung an die Werte nach dem theoretischen Modell.

Der Untergrund der durch den molekularen Wasserstoffdruck hervorgerufenen Permeation wurde jeweils subtrahiert, so daß die gezeigten Meßwerte den durch die auftreffenden Atome verursachten Fluß wiedergeben. Die Kurven zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie in Abb. 7-6, jedoch ist das Maximum im Falle des Rf-Plasmas, bedingt durch die kürzere Reichweite der niederenergetischen Wasserstoffionen (15 - 20 eV), zu kleineren Schichtdicken verschoben. Eine genauere Lokalisierung der Maxima sowie eine genauere Bestimmung des Kurvenverlaufes für sehr kleine Schichtdicken ist hier jedoch problematisch, da bei den Messungen durch die damit verbundene Erosion eine Änderung der geringen Schichtdicke stattfindet und eine Messung des stationären Permeationsflusses bei annähernd konstanter Schichtdicke unmöglich wird.

Für größere Schichtdicken lassen sich die Messungen jedoch gut nach dem im vorigen Abschnitt diskutierten Modell auswerten. Die durchgezogenen Linien in Abb. 7-7 zeigen den theoretischen Verlauf, wie er nach Gl. (6-8) für Schichtdicken größer als die mittlere Reichweite der implantierten H-Atome gegeben ist. Der eindringende Fluß betrug dabei im Falle der RG-Entladung $1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atome/cm²s und bei der Rf-Entladung $2,9 \cdot 10^{13}$ H-Atome/cm²s. Als Reichweite x_0 der Atome wurde die mittlere Reichweite eingesetzt mit $x_0 = 4$ nm für Atome aus der RG-Entladung und $x_0 = 0,5$ nm bei der Rf-Entladung. Diese Werte wurden durch TRIM-Rechnungen ermittelt, wobei eine Teilchenenergie von 200 eV/Proton (RG) bzw. 20 eV (Rf) zugrunde gelegt wurde. (Im Schichtpotential von 300 - 500 V (RG) bzw. 30 - 50 V (Rf) werden hauptsächlich H₂⁺-Ionen aus dem Hauptplasma zur Wand hin beschleunigt.) Der Proportionalitätsfaktor $k = 2,7 \cdot 10^4$ s/cm, der nach Gl. (6-7) die Abhängigkeit des Permeationsflusses von der molekularen Wasserstoffkonzentration am Interface beschreibt, wurde aus den Permeationsexperimenten mit Wasserstoffmolekülen im Bereich $W \ll 1$ gewonnen (Abb. 7-2). Die Diffusionskoeffizienten D_0 und D_1 wurden durch numerische Anpassung an die Meßwerte nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate ermittelt, wobei die Messungen bei Schichtdicken kleiner als der Reichweite der Atome nicht einbezogen wurden. Die so erhaltenen Werte betragen:

$$D_0 = (2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{und} \quad D_1 = (0,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

für die niederenergetischen Atome aus der Rf-Entladung und

$$D_0 = (3,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{und} \quad D_1 = (1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

für die höherenergetischen Atome aus der RG-Entladung.

Zum Vergleich für die Reproduzierbarkeit der Messungen sind in Abb. 7-8 weitere

Messungen der stationären Permeationsflußdichte dargestellt, die während einer späteren Karbonisierung analog zum vorher beschriebenen Experiment erhalten wurden.

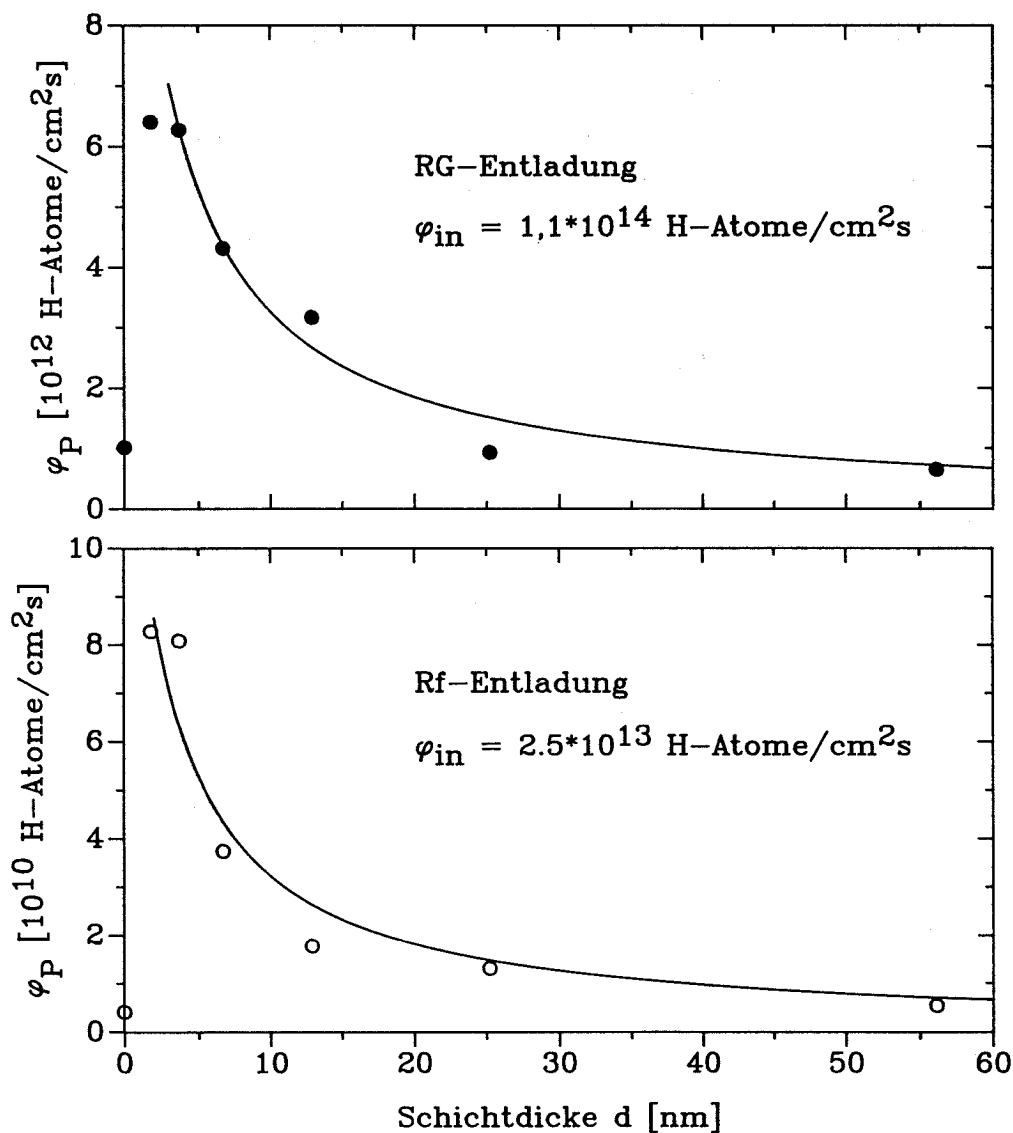


Abb. 7-8 Weitere Messung analog zu Abb. 7-7.

Mit den gleichen Parametern x_0 , k , φ_{in} erhält man hier die beste Anpassung des theoretischen Kurvenverlaufs an die Meßwerte mit

$$D_0 = (3,8 \pm 2,0) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{und} \quad D_1 = (1,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

für die Rf-Entladung und

$$D_0 = (5,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{und} \quad D_1 = (2,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

für die RG-Entladung.

Innerhalb der angegebenen statistischen Fehler stimmen diese Werte sehr gut miteinander überein. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die so ermittelten Werte bei der Messung mit Rf-Plasmen prinzipiell mit einer höheren Ungenauigkeit behaftet sind, da die Reichweite der Teilchen mit 0,5 nm in der Größenordnung der Dicke einer Monolage der a-C:H-Schicht (0,25 nm) liegt. Oberflächeneffekte können deshalb hier eine viel größere Rolle spielen als bei den Versuchen mit dem RG-Plasma.

Den Einfluß einer Variation der Diffusionskoeffizienten D_0 bzw. D_1 auf den theoretischen Verlauf des stationären Permeationsflusses $\varphi_P(d)$ soll Abb. 7-9 illustrieren.

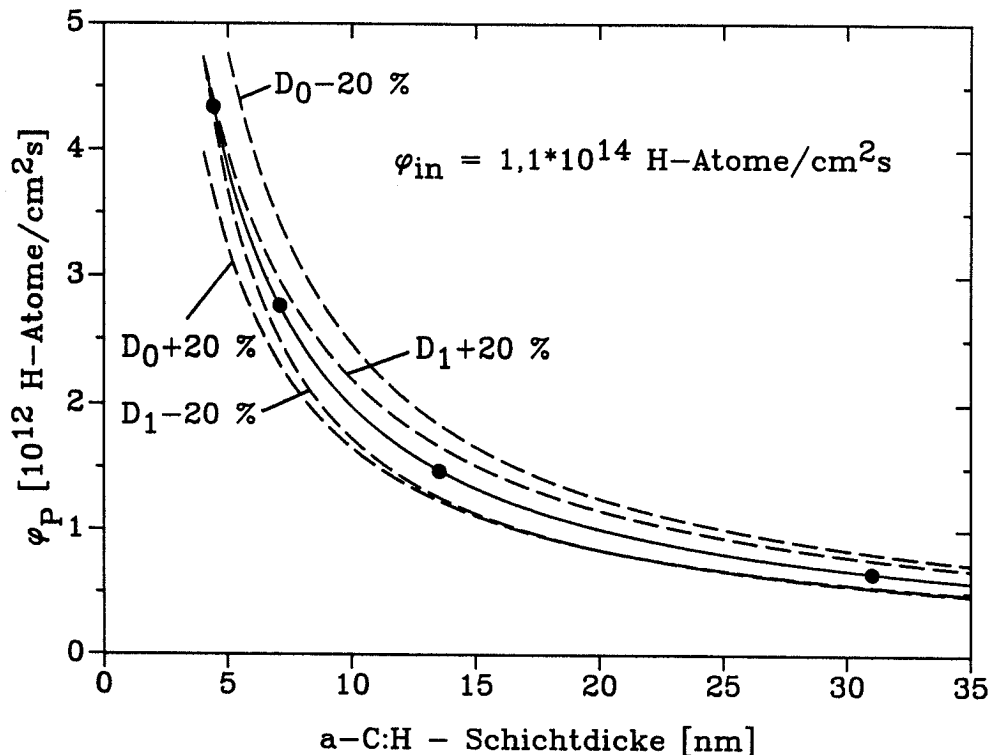


Abb. 7-9 Abhängigkeit des angepaßten Verlaufes $\varphi_P(d)$ von den Diffusionskoeffizienten D_0 und D_1 .

Hier sind noch einmal die Meßwerte aus Abb. 7-7 für die Experimente mit der RG-Entladung gezeigt. Der durchgezogene Verlauf stellt wiederum die beste Anpassung dar, während die gestrichelten Kurven zu leicht variierten ($\pm 20\%$) Diffusionskoeffizienten gehören. Dies zeigt, daß beide Diffusionskoeffizienten, sowohl im Implantationsbereich der Atome (D_0), als auch in der ungestörten a-C:H-Schicht (D_1), den theoretischen Kurvenverlauf ähnlich stark beeinflussen. Es hat sich ferner auch gezeigt, daß eine theoretische Beschreibung nach Art des zugrunde gelegten Modells mit einem einheitlichen Diffusionskoeffizienten $D = D_0 = D_1$ nicht mit den Messungen verträglich ist. Demnach scheint die Annahme einer teilcheninduzierten Diffusion innerhalb der Reichweite der eindringenden Atome gerechtfertigt. Aus den Messungen läßt sich auf

eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten in diesem Bereich gegenüber der a-C:H-Schicht um einen Faktor $D_0/D_1 = (20 - 30)$ schließen.

Mit einem mittleren Wert von $D_1 \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegt der Diffusionskoeffizient für Wasserstoffmoleküle in a-C:H deutlich höher als der untere Schätzwert bei den Experimenten bei molekularer Beaufschlagung. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß bei diesen Versuchen keine zeitliche Verzögerung im Permeationssignal registriert werden konnte. Hingegen ist dieser Wert um mehrere Größenordnungen niedriger als z.B. der Diffusionskoeffizient von ca. $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei 100°C für Wasserstoffatome in Eisen [Louthan76]. Bei wesentlich größeren Schichtdicken ($> 200 \text{ nm}$) müßte deshalb eine zeitliche Beeinflussung des Permeationsflusses meßbar sein. Solche Versuche wurden jedoch nicht durchgeführt, da bei höheren Schichtdicken die Gefahr besteht, daß sich die a-C:H-Schicht vom Substratmaterial ablösen kann.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei diesen Permeationsmessungen ist die Abhängigkeit des stationären Permeationsflusses vom eindringenden Teilchenfluß. In Abb. 7-10 sind solche Messungen für verschiedene a-C:H-Schichtdicken für Rf- und RG-Experimente in Wasserstoff bei einem Totaldruck von $4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ dargestellt.

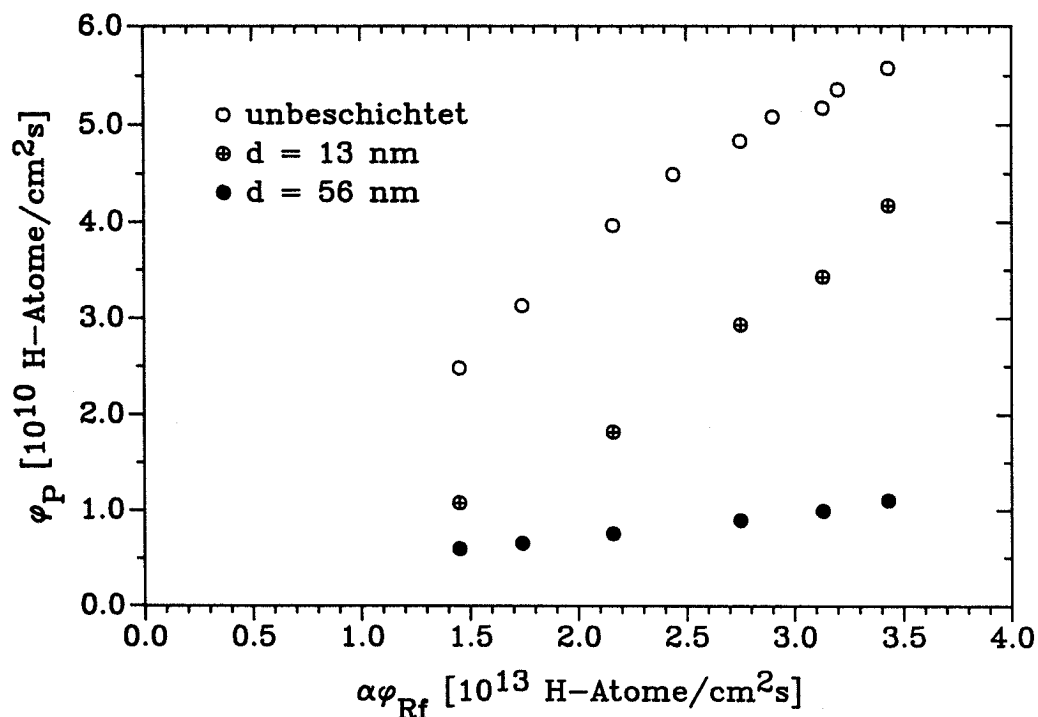


Abb. 7-10 a Stationärer Permeationsfluß φ_P in Abhängigkeit der eindringenden Flußdichte $\alpha\varphi$ bei einer Rf-Entladung in Wasserstoff für verschiedene Schichtdicken. Der vom Arbeitsdruck herrührende Anteil der Permeation ($p = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) ist als Untergrund subtrahiert.

Für Schichtdicken größer als ca. 60 nm lassen sich im Fall der Rf-Entladung wegen des sehr kleinen Permeationssignals keine Messungen mehr durchführen.

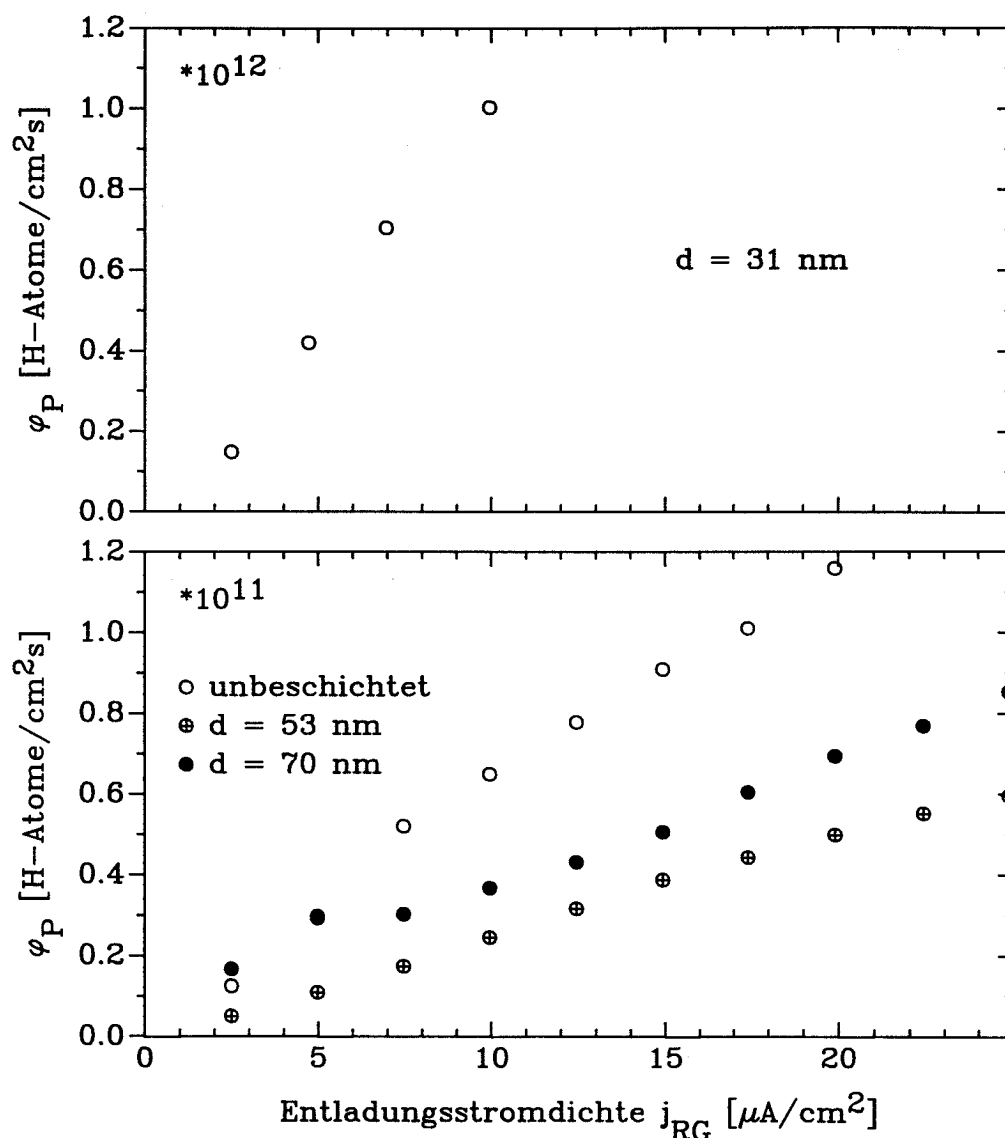


Abb. 7-10 b Stationäre Permeationsflußdichte ϕ_P in Abhängigkeit der Stromdichte bei einer RG-Entladung in Wasserstoff für verschiedene Schichtdicken. Der Untergrund des durch den Arbeitsdruck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) hervorgerufenen Permeationsanteils ist für die Meßwerte berücksichtigt.

Der Anteil der Permeation, der vom molekularen Wasserstoffdruck herrührt, ist wiederum als Untergrund vom Meßsignal subtrahiert. Es zeigt sich ein weitgehend linearer Zusammenhang, wie er nach dem Modell Gl. (6-8) zu erwarten ist. Damit wird auch die Annahme gestützt, daß die Experimente unter den gegebenen Bedingungen im $W \ll 1$ -Bereich stattfinden, wie es in der Herleitung des theoretischen Zusammenhangs vorausgesetzt wurde.

Wie bereits erwähnt, läßt sich der quasi-stationäre Permeationsfluß auch bei der Abtragung der a-C:H-Schicht - der Dekarbonisierung - messen. Zwei exemplarische Meßreihen sind im folgenden gezeigt. Ausgehend von einer Schichtdicke von 42 nm (Abb. 7-11) bzw. 55 nm (Abb. 7-12) wurde die a-C:H-Schichten mit einer RG-

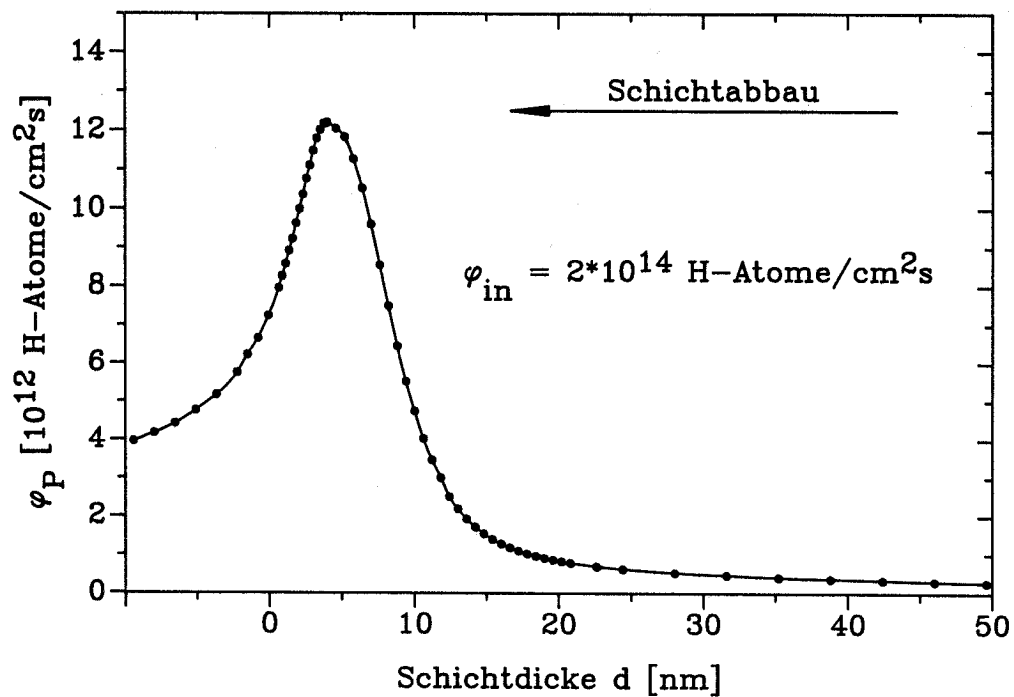


Abb. 7-11 Quasistationärer Permeationsfluß $\varphi_P(d)$ beim Schichtabbau in einer RG-Entladung in Wasserstoff.

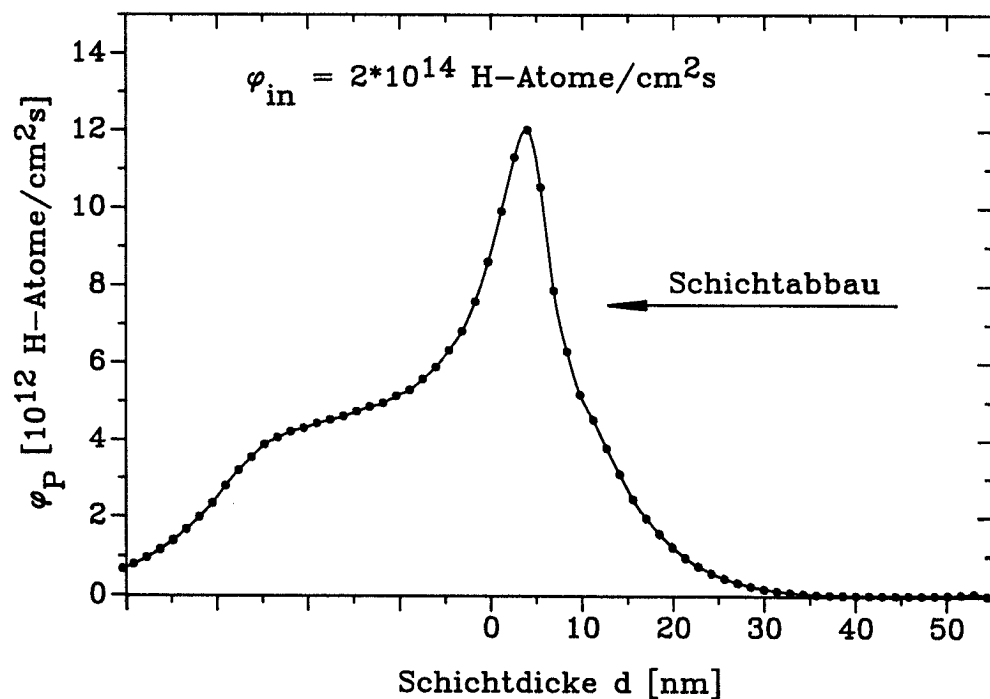


Abb. 7-12 Weitere Messung zur Permeation von Wasserstoff bei der Dekarbonisierung durch eine Reinigungs-RG-Entladung in Wasserstoff.

Reinigungsentladung in $4 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2 mit Wasserstoffflußdichten von $2 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s abgetragen. Die verbliebenen Schichtdicken wurden über die Nettoerosionsrate berechnet. Zu Beginn dieser Prozedur, d.h. bei großen Schichtdicken, zeigt sich eine ganz ähnliche Abhängigkeit der Permeationsflußdichte gegenüber der Schichtdicke wie beim Karbonisierungsvorgang. Ebenso liegen die Maxima wiederum im Bereich der mittleren Reichweite der H-Atome. Bei kleineren Schichtdicken wird jedoch ein abweichendes Verhalten deutlich. Hier variiert der Permeationsfluß erheblich langsamer mit der Schichtdicke, als es bei der Beschichtung der Fall war. Weiterhin beobachtet man auch dann noch eine Änderung im Permeationsfluß, wenn die berechnete Schichtdicke längst zu Null geworden ist. Ein Grund dafür liegt darin, daß besonders bei sehr geringen Schichtdicken die Erosion nicht völlig homogen erfolgt, so daß teilweise noch Flächen mit Kohlenstoffatomen bedeckt sind, während andere Stellen eine blanke Oberfläche aufweisen. Dafür spricht auch eine verringerte Bildung von Kohlenwasserstoffen, wie sie gegen Ende der Dekarbonisierung zu beobachten ist. Jedoch konnte auch nach einer längeren Reinigungsentladung über mehrere Tage der Referenzzustand der blanken Eisenmembran nicht mehr erreicht werden. Selbst nach dieser langen Zeit nahm der Permeationsfluß noch langsam ab, während gleichzeitig auf der Primärseite noch die Bildung von CH_4 - wenn auch in sehr geringen Mengen - registriert wurde. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich auf der Frontseite der Membran eine karbidische Schicht gebildet hat, die chemisch sehr stabil ist und sich durch das plasmachemische Ätzverfahren mit Wasserstoff nur langsam entfernen läßt. Dies ist auch der Grund, weshalb bei den späteren Karbonisierungsexperimenten der Kurvenverlauf $\varphi_P(d)$ bei höheren Permeationsflüssen beginnt, als es bei der ersten Beschichtung der Fall war (Abb. 7-7 und Abb. 7-8). Eine solche Karbidbildung an den Oberflächen durch den Kohlenstoff aus a-C-H-Schichten ist bereits bei mehreren Stoffen untersucht worden und kann je nach Zeitdauer und Temperatur mehrere μm dick werden [Littmark89]. Durch den Einfluß der Karbidschicht können die Oberflächeneigenschaften der Membran in Bezug auf das Freisetzungsverhalten sowie die Wasserstoffdiffusion innerhalb dieser Schicht stark verändert werden und auf die Permeationseigenschaften einwirken.

Ein Tiefenprofil der elementaren Zusammensetzung einer karbonisierten Eisenprobe zeigt Abb. 7-13. Die Probe besteht aus einem runden Stück Membranmaterials von 10 mm Durchmesser. Während eines Zeitraumes von 6 Monaten wurde sie insgesamt 6 Karbonisierungs- und Dekarbonisierungszyklen ausgesetzt, wobei sie durch ihre Position auf dem Probenträger den gleichen Bedingungen wie die Eisenmembran unterlag. Nach der 7. Karbonisierung wurde die Probe entfernt und nach 12 Wochen Lagerung an der atmosphärischen Luft mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Bei der Methode der Auger-Elektronen-Spektroskopie handelt es sich um ein Verfahren,

bei dem durch einen Elektronenstrahl mit einer Energie von bis zu 10 keV Atome in der Nähe der Oberfläche vorwiegend durch Stöße mit den Elektronen der inneren Schalen ionisiert werden, die dann ihrerseits durch Auger-Prozesse Elektronen emittieren können. Die Energie dieser Elektronen ist charakteristisch für das betreffende Element und läßt sich daher zur quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung heranziehen. Bedingt durch die niedrige Energie der Auger-Elektronen, können diese nur aus einem schmalen Bereich an der Oberfläche aus dem Material austreten; es handelt sich bei AES somit um eine Oberflächenanalysemethode. Gleichzeitiges Zerstäuben der Oberfläche mit einem Ionenstrahl (in diesem Fall Argonionen mit 3 keV) gestattet auch die Aufnahme eines Tiefenprofils, wobei die Dickenzuordnung über die bekannte bzw. gemessene Zerstäubungsrate erfolgt. Von besonderem Vorteil bei diesem Meßverfahren ist die Möglichkeit, aus der Form des Signales den Bindungszustand des Kohlenstoffes (karbidisch bzw. graphitisch) ermitteln zu können, wodurch eine Unterscheidung der a-C:H-Schicht vom karbidisch gebundenen Kohlenstoff im Membranmaterial möglich wird. Da in einem Wasserstoffatom kein Auger-Prozeß stattfinden kann, ist hingegen die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in der Probe mit dieser Methode nicht möglich.

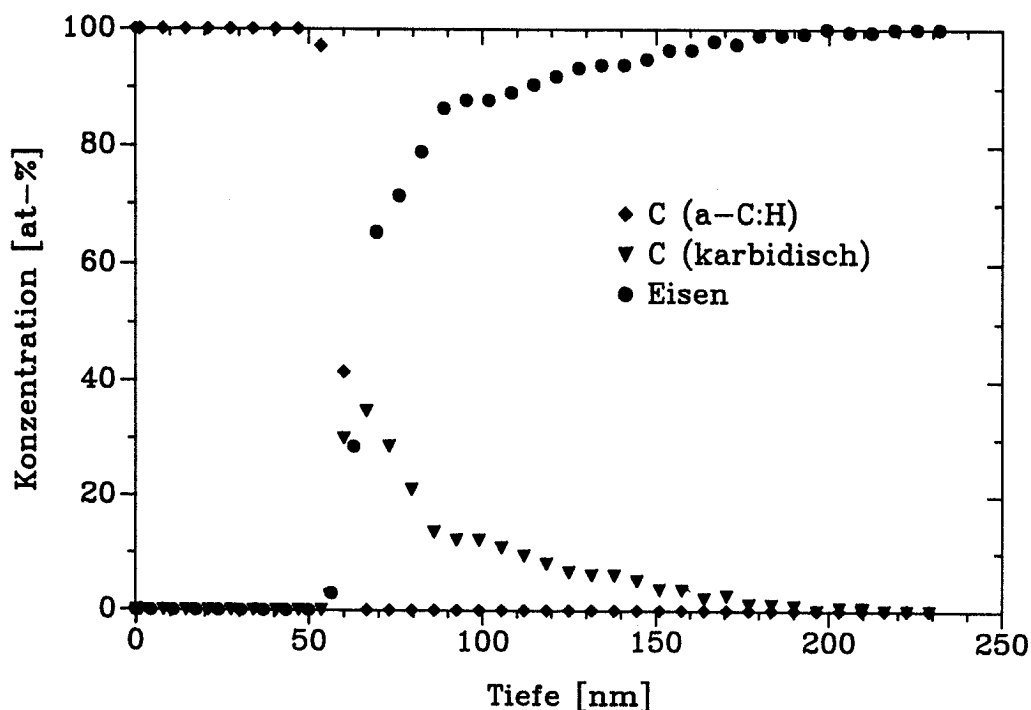


Abb. 7-13 Auger-Tiefenprofil einer karbonisierten Eisenprobe, die mehrmals beschichtet und dekarbonisiert worden war. Die Schichtdicke betrug ca. 60 nm.

Wie erwartet weist eine ca. 150 nm dicke Oberflächenschicht des Eisens karbidisch gebundenen Kohlenstoff auf. Verglichen mit Untersuchungen an anderen Materialien wie

z.B. Inconel [Littmark89] ist diese Zone jedoch relativ schmal und wird durch die relativ geringe Löslichkeit von Kohlenstoff in reinem Eisen erklärt.

Anzumerken bleibt noch die erstaunliche Tatsache, daß weder auf der Oberfläche noch am Interface Sauerstoff nachzuweisen war. Dies unterstreicht den inerten Charakter der a-C:H-Schicht bezüglich ihrer chemischen Reaktivität.

7. 5. Dynamik der Permeationssignale bei atomarer Beaufschlagung mit Wasserstoff

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Experimenten zur stationären Permeation bei atomarer Beaufschlagung zeigt die zeitliche Entwicklung des Permeationssignales ein komplexeres Verhalten. Dies liegt einerseits daran, daß anfangs auch der in der a-C:H-Schicht gebundene Wasserstoff zum Permeationsfluß beitragen kann. Andererseits hängt die Dynamik von der Vorbehandlung der a-C:H-Schicht ab.

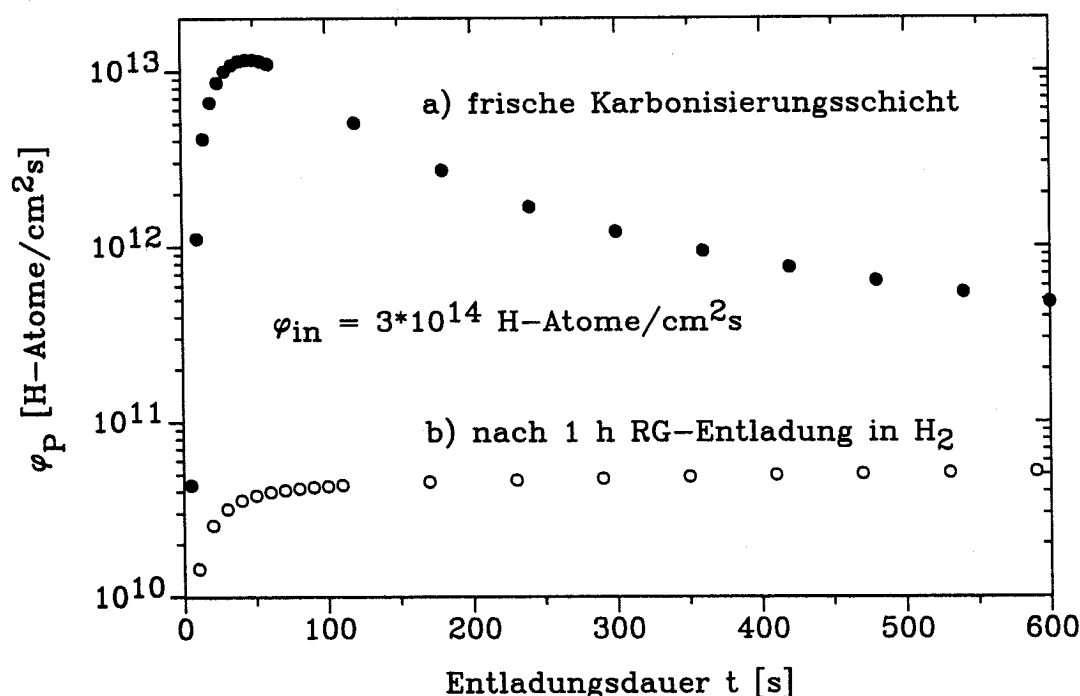


Abb. 7-14 Zeitabhängige Permeationsflußdichte φ_p in Abhängigkeit der Dauer der RG-Entladung in $4 \cdot 10^{-3}$ mbar Wasserstoff für eine frisch abgeschiedene a-C:H-Schicht und nach einstündiger RG-Entladung in Wasserstoff. Die Schichtdicke betrug 83 nm.

So zeigt Abb. 7-14 das zeitabhängige Permeationssignal durch die beschichtete Eisenmembran bei einer Glimmentladung in $4 \cdot 10^{-3}$ mbar Wasserstoff direkt nach der Karbonisierung. Die Dicke der a-C:H-Schicht betrug ca. 83 nm. Ausgehend von einer Rf-Entladung mit 5 W HF-Leistung wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ die RG-Entladung mit einer atomaren Wasserstoffflußdichte von insgesamt $3 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s gezündet.

Mit Beginn der RG-Entladung nimmt die Permeationsflußdichte schnell zu, durchläuft bei ca. 40 s ein Maximum und geht schließlich auf einen stationären Wert zurück. Nach 60 Minuten wurde die Entladung beendet und der Gaseinlaß in den Kessel gestoppt. Eine Wiederholung des Experimentes am folgenden Tag zeigte bei gleichen Versuchsbedingungen einen Permeationsverlauf, wie er ebenfalls in Abb. 7-14 dargestellt ist. Mit Beginn der Glimmentladung steigt der Permeationsfluß langsam auf den stationären Endwert an, ohne ein Maximum zu durchlaufen.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden weitere Messungen mit Deuterium durchgeführt, um zwischen dem Wasserstoffisotop aus der Schicht und dem aus der Entladung unterscheiden zu können. Die Ergebnisse eines solchen Experimentes sind in Abb. 7-15 gezeigt.

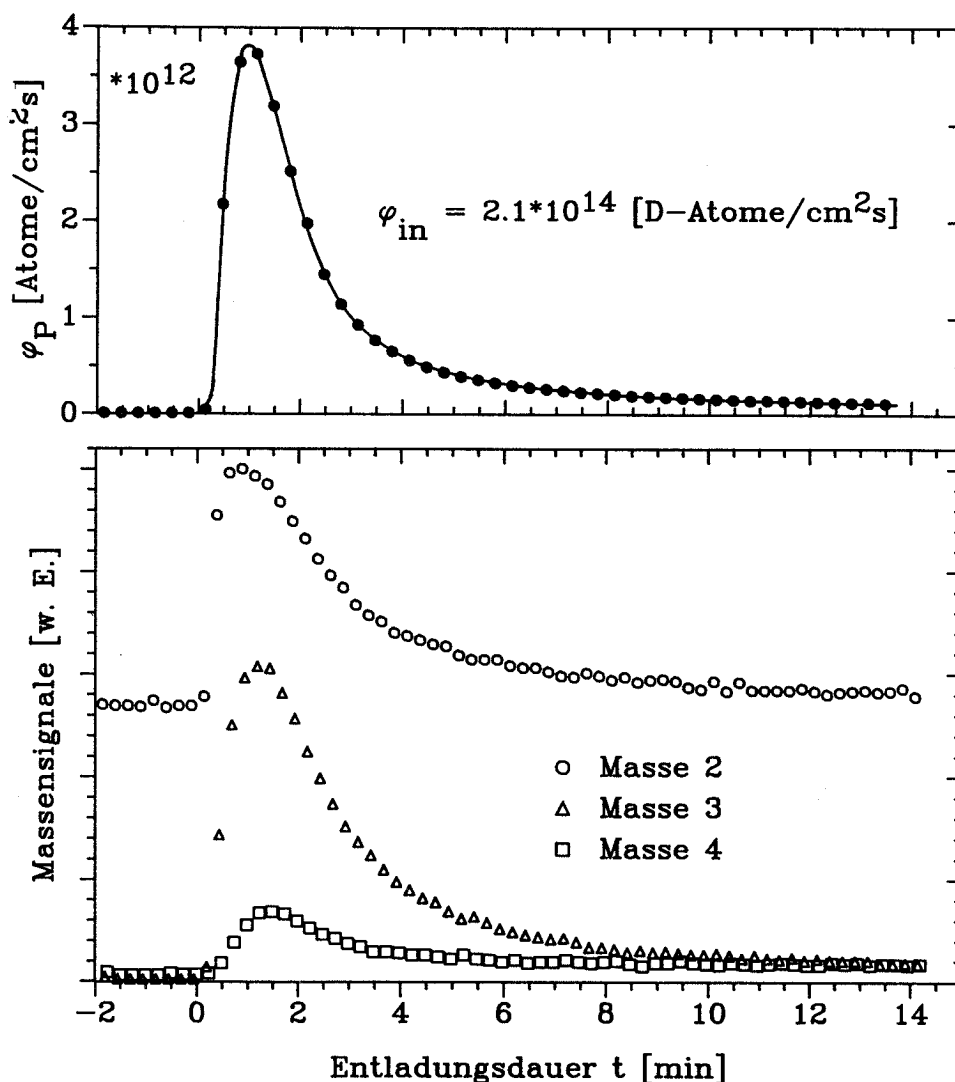


Abb. 7-15 Zeitabhängige Permeationsflußdichte und zugehörige relative Massensignale bei einer RG-Entladung in Deuterium an der mit ca. 80 nm a-C:H beschichteten Eisenmembran. Die Entladung wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ aus einer Rf-Entladung gezündet. Während beim Gesamtfluß der Anteil des durch den molekularen Deuteriumdruck erzeugten Permeationssignales als Untergrund berücksichtigt wurde, sind die Massensignale nicht korrigiert.

Die a-C:H-Schicht wurde wiederum nach dem üblichen Verfahren aus H_2 und CH_4 abgeschieden und enthielt somit nur das Wasserstoffisotop H. Die Schichtdicke betrug in diesem Fall 80 nm. Direkt im Anschluß an die Karbonisierung wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ durch Zuschalten der DC-Spannung aus der bestehenden Rf-Entladung (5 W HF) die RG-Entladung in reinem Deuterium gebildet. Der Gesamtdruck betrug $4 \cdot 10^{-3}$ mbar und der auftreffende Deuteriumfluß $1,0 \cdot 10^{14}$ D-Atome/cm²s. Die Überwachung des Totaldrucks sowie der Einsatz des Massenspektrometers auf der Sekundärseite erlaubte dabei die Absolutbestimmung wie auch die Messung der Isotopenzusammensetzung des Permeationsflusses. Dabei ist zu beachten, daß die beobachteten Massenverhältnisse keine Aussage über die Anteile der in der a-C:H-Schicht gebildeten H_2 , D_2 und HD-Moleküle zulassen, da alle permeierenden Isotope als Atome durch die Eisenmembran diffundieren und erst auf der Sekundärseite rekombinieren. Eine Aufschlüsselung des Permeationsflusses nach Wasserstoff (H) und Deuterium (D) ist jedoch möglich. Wie aus Abb. 7-15 ersichtlich, ist hauptsächlich der Wasserstoff (H) aus der a-C:H-Schicht für den hohen Permeationsfluß zu Anfang der Entladung verantwortlich, der sich im Maximum zu ca. 65 % aus Wasserstoff und 35 % Deuterium zusammensetzt. Der stationäre Endwert wird hingegen fast ausschließlich durch Deuterium aus der Entladung gebildet. Das verbleibende kleine Signal der Masse 3 (HD) erklärt sich durch den Isotopenaustausch des permeierenden Deuteriums mit dem Wasserstoffrestgas an der Ionenquelle des Massenspektrometers.

Ein weitgehend anderes Verhalten findet man, wenn die a-C:H-Schicht vor der RG-Entladung in Deuterium eine längere Zeit einem Fluß energetischer H-Atome aus einer RG-Entladung ausgesetzt wurde, wie es in Abb. 7-16 gezeigt ist. In diesem Fall wurde eine 80 nm dicke a-C:H-Schicht nach der Karbonisierung mit der Flußdicke von $1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s aus einer RG-Entladung in $4 \cdot 10^{-3}$ mbar Wasserstoff beaufschlagt. Das Permeationsverhalten entsprach dabei dem bereits geschilderten Verlauf der Wasserstoffpermeation an einer frischen⁸ a-C:H-Schicht (vgl. Abb. 7-14). Nach einer Entladungsdauer von 60 min war der stationäre Permeationszustand wieder sicher erreicht. In der anschließenden Glimmentladung in reinem Deuterium eine Stunde später, wurde ein auf den Stationärwert anwachsender Permeationsfluß beobachtet. Der zunächst schnelle Anstieg wird durch das Signal der Masse 3 (HD), d.h. zu ungefähr gleichen Teilen Wasserstoff und Deuterium gebildet. Mit dem allmählichen Rückgang des HD-Signals erfolgt ein langsamer Anstieg im Meßsignal der Masse 4 (D_2), bis schließlich

⁸ Mit dem Ausdruck "frische" bzw. "frisch abgeschiedene" a-C:H-Schicht soll hier eine Schicht bezeichnet werden, die nach ihrer Abscheidung noch nicht durch energetische Ionen behandelt wurde. Die Versuche haben gezeigt, daß eine Exposition zu molekularem Wasserstoffgas sowie eine längere Verweildauer im Ultra-Hoch-Vakuum keine Änderungen der Schichteigenschaften hervorrufen, so daß auch nach solchen Experimenten nach längerer Zeitdauer die Schichten immer noch als "frisch abgeschieden" bezeichnet werden können.

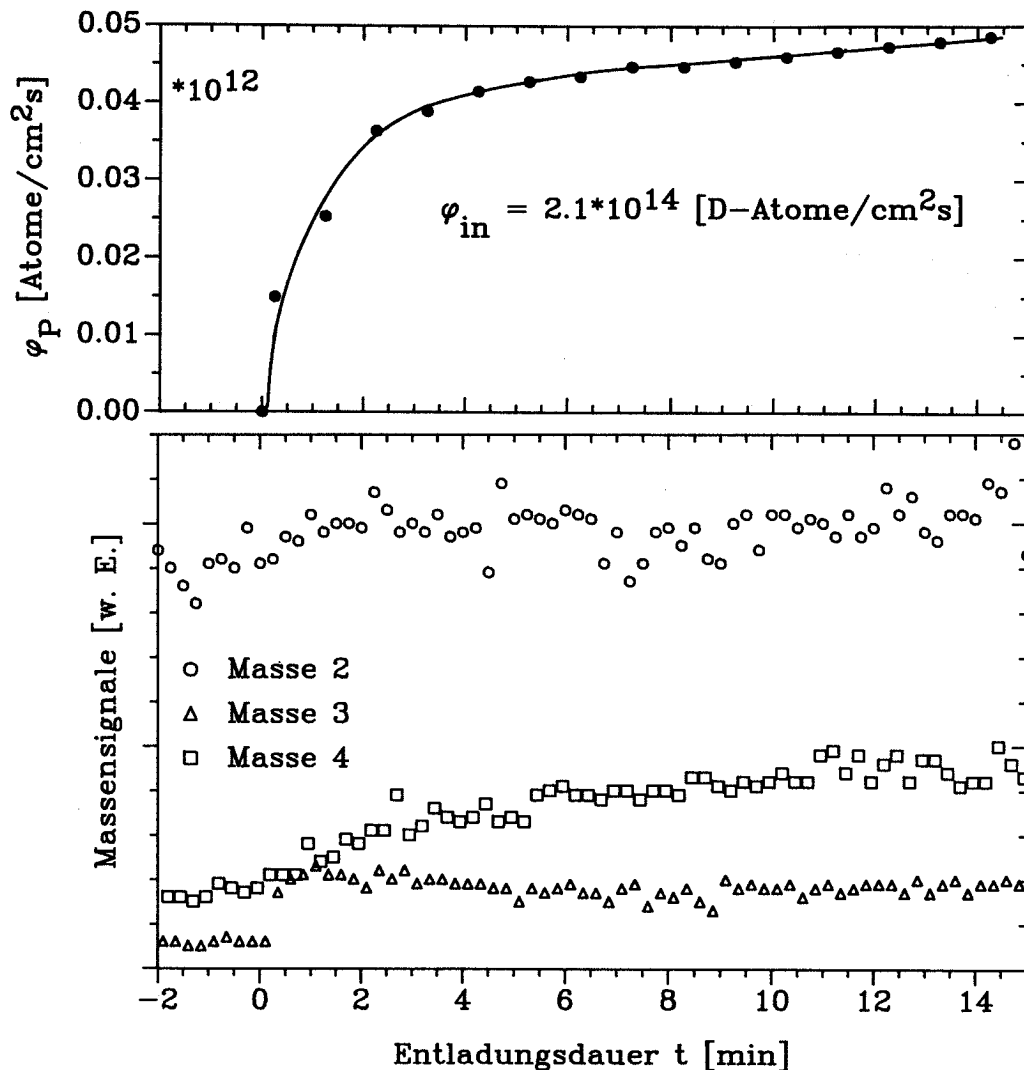


Abb. 7-16 Analoge Messung zu Abb. 7-15 nach vorangegangener einstündiger RG-Entladung in Wasserstoff (H_2).

der konstante Permeationsfluß nur noch aus Deuterium besteht und den Wert erreicht, wie er auch bei der Deuterium-Entladung an der frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht ermittelt wurde (Abb. 7-15). Das verbleibende kleine Signal der Masse 3 (HD) entsteht wiederum durch Isotopenaustausch mit dem Restgas (H). Innerhalb des Rauschens - das hier aufgrund einer höheren Verstärkung größer als im vorangegangenen Versuch ist - bleibt das Signal der Masse 2 (H_2) während der gesamten Deuterium-Glimmentladung konstant.

Aus diesen Experimenten ist deutlich ersichtlich, daß während der Karbonisierung ein großer Anteil von Wasserstoff in die a-C:H-Schicht eingebaut wird, der durch späteren Beschuß mit energiereichen Wasserstoffatomen aus einer Glimmentladung wieder freigesetzt werden kann, obwohl das Prozeßgas für die Karbonisierung bereits einen sehr großen Anteil an Wasserstoff besitzt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in den sehr unterschiedlichen Aufprallenergien bei der Beschichtung für

Wasserstoffatome aus CH_4 bzw. aus H_2 liegen. Geht man von einem beschleunigenden Potential von 300 V aus, so entfällt auf ein Proton eines H_2^+ -Ions die Energie von 150 eV, während sie für Protonen eines CH_4^+ -Ions nur ca. 20 eV beträgt. Es erscheint wahrscheinlich, daß diese niederenergetischen Protonen sehr viel leichter in die Schicht eingebaut werden können und einen Überschuß an Wasserstoff bilden. Dieser läßt sich durch nachfolgende RG-Entladungen in reinem Wasserstoff oder Deuterium größtenteils wieder freisetzen, wobei ein Teil davon zum Permeationssignal beiträgt. Schließlich stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei dem die Anzahl der pro Zeiteinheit freigesetzten Atome gleich der der eingefangenen wird und die Konzentration des gebundenen Wasserstoffes einen neuen konstanten, niedrigeren Wert annimmt. Bei einem Isotopenwechsel in der Entladung, z.B. auf Deuterium, beobachtet man dann nur noch einen viel geringeren Austausch zwischen Atomen aus der Entladung und denen, die in der Schicht gebunden sind (Abb. 7-16). Sind schließlich alle H-Atome innerhalb der Implantationstiefe durch D-Atome ersetzt, besteht der Permeationsfluß nur noch aus der Isotopenart der RG-Entladung, d.h. in diesem Fall aus Deuterium.

Für das Zeitverhalten des Permeationsflusses an einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht sind die Diffusionsvorgänge innerhalb der Schicht sowie in der Eisenmembran aufgrund der großen Diffusionskoeffizienten und der in Bezug auf die Membran relativ geringen Schichtdicke nur zu Anfang der Entladung von Bedeutung, d.h. wenn eine schnelle Änderung der Konzentration der rekombinierten Wasserstoffmoleküle auftritt. Der langsamere Rückgang des permeierenden Anteils des aus der a-C:H-Schicht freigesetzten Wasserstoffs ist deshalb in erster Linie durch den Freisetzungsmechanismus des gebundenen Wasserstoffes bestimmt, so daß man hier einen engen Zusammenhang mit dem Wasserstoffrecycling auf der Primärseite erwarten kann. Eine vergleichende Betrachtung wird hierzu in Kapitel 9 durchgeführt.

Der bei einem erneuten Einschaltvorgang langsamere Anstieg des Permeationsflusses auf den stationären Endwert (Abb. 7-16) ist wohl auf einen wiederholten Einfang- und Freisetzungsprozeß der eingeschossenen H- bzw. D-Atome in der wasserstoffverarmten Implantationszone zurückzuführen, wodurch die Rekombination zu Molekülen behindert wird und sich der stationäre molekulare Konzentrationsgradient innerhalb der a-C:H-Schicht nur verzögert einstellen kann.

Zur quantitativen Bestimmung der aus der Karbonisierungsschicht freisetzbaren Wasserstoffmenge sind die Permeationsmessungen allerdings nicht geeignet, da der Anteil des permeierenden Wasserstoffes zum einen relativ klein ist und zum anderen auch von der Schichtdicke abhängt. Dies liegt daran, daß die Wasserstofffreisetzung in der oberflächennahen Implantationszone stattfindet, in der der gebildete molekulare Wasserstoff mit einem erhöhten Diffusionskoeffizienten die primärseitige Oberfläche erreichen kann, während der permeierende Anteil zuerst je nach Schichtdicke einen mehr oder minder langen Weg bis zur Eisenmembran zurücklegen muß. Es sei deshalb

hier nur erwähnt, daß der Anteil des freigesetzten Wasserstoffes, der schließlich im Experiment zu Abb. 7-15 permeierte, einem Wert von nur $3,6 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s entspricht, d.h. dem Wasserstoffgehalt von ca. 0,5 Monolagen der a-C:H-Schicht. Die quantitative Bestimmung der aus dem a-C:H-Film freisetzbaren Wasserstoffmenge wird in den nächsten Kapiteln behandelt.

7. 6. Wasserstoffpermeation aus a-C:H unter dem Einfluß von RG-Entladungen in Edelgasen

Ein weiterer Punkt, der in diesem Zusammenhang wichtig ist, betrifft die mögliche Veränderung der Struktur der a-C:H-Schicht innerhalb der Reichweite der eindringenden Teilchen. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden Versuche mit RG-Entladungen in Edelgasen durchgeführt, in denen wiederum der permeierende Anteil des in der a-C:H-Schicht freigesetzten Wasserstoffes gemessen wurde.

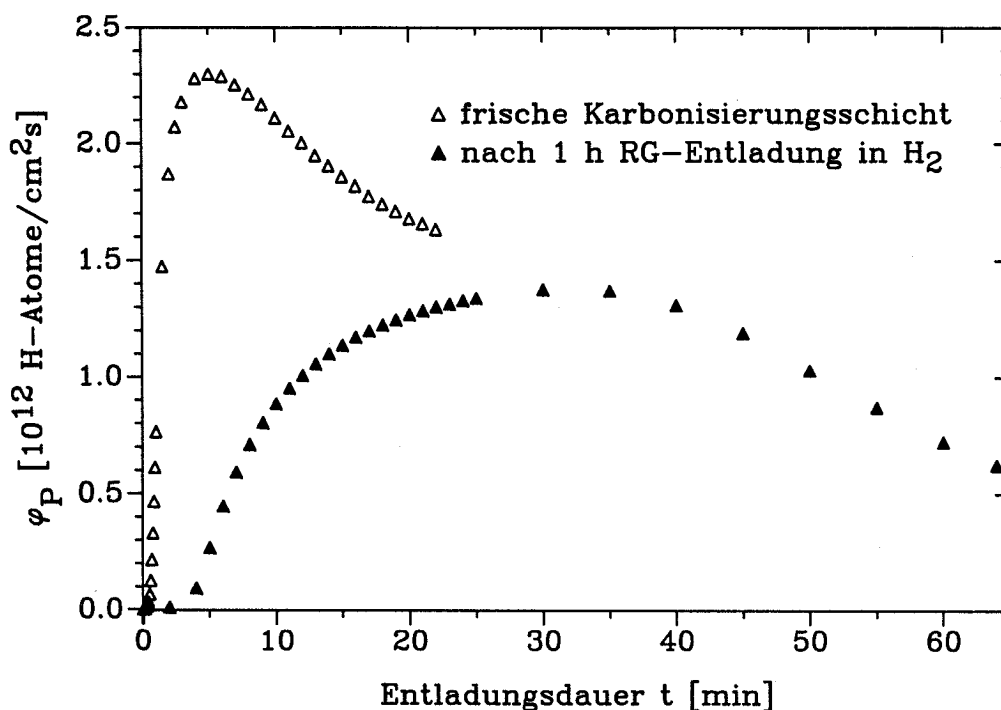


Abb. 7-17 Wasserstoff-Permeationsflußdichte in Abhängigkeit der Entladungsdauer einer RG-Entladung in Argon für eine frisch abgeschiedene und eine a-C:H-Schicht nach einstündiger RG-Entladung in Wasserstoff. Die Schichtdicke betrug in beiden Fällen ca. 87 nm.

Abb. 7-17 zeigt den Verlauf der Wasserstoffpermeationsflußdichte bei einer RG-Entladung in Argon in Abhängigkeit von der Entladungsdauer. Der Argondruck betrug $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar und die Dicke der frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht 87 nm. Die RG-

Entladung wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ durch Zuschalten der Gleichspannung aus einer bestehenden Rf-Entladung mit 2 W HF-Leistung gebildet. Berücksichtigt man nur einfach geladene Argonionen, so betrug die Argonflußdichte zur Wand $6,2 \cdot 10^{13}$ Ar-Atome/cm²s bei einem Gesamtentladungsstrom von 200 mA. Während im Verlauf der Rf-Entladung nur ein sehr kleines Permeationssignal beobachtet wird, setzt mit Beginn der RG-Entladung ein starker Wasserstoffpermeationsfluß ein, der nach ca. 5 min ein Maximum bei $2,3 \cdot 10^{12}$ H-Atomen/cm²s durchläuft und danach wieder langsam abnimmt. Dieser permeierende Wasserstoff kann nur aus dem ursprünglich in der a-C:H-Schicht gebundenen Wasserstoff bestehen, der durch den Beschuß mit Argonionen (ca. 300 eV) freigesetzt wird. Der während der Versuchsdauer permeierte Wasserstoffanteil entspricht mit $3,1 \cdot 10^{15}$ H-Atomen/cm² dem Gehalt von 3,8 Monolagen der a-C:H-Schicht. Die Dynamik dieses Prozesses unterscheidet sich dabei von der, die beim Beschuß mit Deuterium (Abb. 7-15) beobachtet wurde. So wird im Falle der Argonentladung das Permeationsmaximum erst nach einer Entladungsdauer von mehreren Minuten erreicht, während es bei den Experimenten zum Isotopenaustausch bereits nach ca. einer Minute auftrat. Ebenso erfolgt die Abnahme des freigesetzten Wasserstoffpermeationsflusses unter Beschuß mit Edelgasen wesentlich langsamer.

Eine zusätzliche Änderung im dynamischen Permeationsverhalten tritt ein, wenn die a-C:H-Schicht vor der RG-Entladung in Edelgasen einem länger andauernden Wasserstofffluß aus RG-Plasmen ausgesetzt wurde. Wiederum in Abb. 7-17 ist der Verlauf der Wasserstoffpermeationsflußdichte bei einer Argon-RG-Entladung mit den gleichen Entladungsparametern wie vorher gezeigt. Die Schichtdicke des a-C:H-Films betrug wiederum 87 nm. Nach der Abscheidung der a-C:H-Schicht wurde diese jedoch zuerst einer einstündigen Glimmentladung in reinem Wasserstoff bei einem Druck von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Flußdichte von $1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s ausgesetzt. Die Argonentladung fand anschließend nach einer Evakuierungsphase von etwa 1,5 Stunden statt.

Zu Beginn der Entladung bei $t = 0$ beobachtet man zunächst nur ein sehr kleines Wasserstoffpermeationssignal, das jedoch nach einer Verzögerungszeit von 3 Minuten langsam ansteigt und nach etwa 33 min mit einer Flußdichte von $1,4 \cdot 10^{12}$ H-Atomen/cm²s ein Maximum durchläuft, wonach es wieder langsam abnimmt. Die insgesamt permeierte Wasserstoffmenge entspricht mit $3,6 \cdot 10^{15}$ H-Atomen/cm² etwa dem Gehalt von 4,5 Monolagen einer frischen a-C:H-Schicht.

Dieses bemerkenswerte Verhalten ist gut reproduzierbar und konnte auch bei anderen Edelgasentladungen festgestellt werden. So zeigt Abb. 7-18 die experimentellen Befunde einer RG-Entladung in Helium an einer 55 nm dicken a-C:H-Schicht nach ebenfalls einstündiger Glimmentladung in Wasserstoff, die wie im Fall des Argon-Experimentes vorangestellt wurde. Wiederum ausgehend von einer Rf-Entladung mit einer eingekoppelten HF-Leistung von 5 W im Helium-Gasdurchstrom bei einem Druck von

$5 \cdot 10^{-3}$ mbar wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ die RG-Entladung mit einer auf die a-C:H-Schicht auftreffenden Flußdichte von $6,2 \cdot 10^{13}$ He-Atomen/cm²s gebildet.

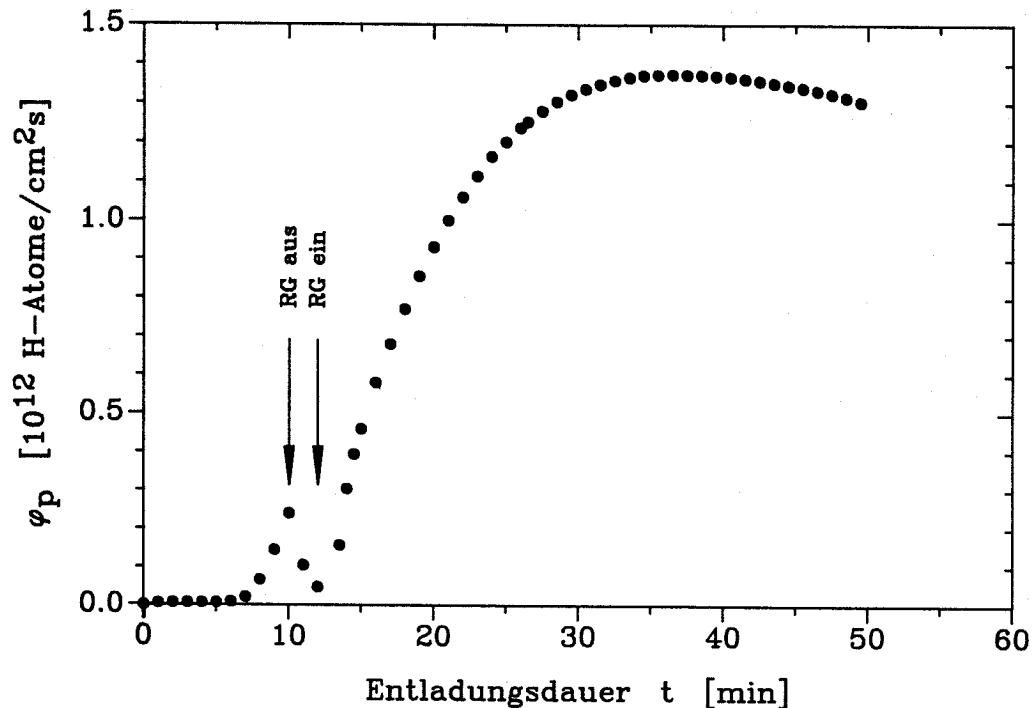


Abb. 7-18 Zeitliche Entwicklung des Wasserstoffpermeationsflusses durch die karbonisierte Eisenmembran bei einer RG-Entladung in Helium. Die a-C:H-Schicht wurde zuvor einer einstündigen Glimmentladung in Wasserstoff ausgesetzt. Die Schichtdicke betrug 55 nm. Die RG-Entladung startet zum Zeitpunkt $t = 0$. Nach einer kurzzeitigen Unterbrechung der Entladung findet bei erneuter Zündung keine zeitliche Verzögerung mehr statt.

Auch hier zeigt sich zunächst nur ein sehr kleiner Wasserstoffpermeationsfluß, der erst nach ca. 6 min ansteigt und anschließend ganz ähnlich wie im Fall der Argon-Entladung verläuft. Eine Unterbrechung des auftreffenden energetischen Edelgasflusses für eine kürzere (hier 3 min) oder längere Periode, in der nur die Rf-Entladung läuft, hat keinen nennenswerten Einfluß auf den generellen Verlauf; insbesondere zeigt sich beim erneuten Einschaltvorgang der RG-Entladung keine signifikante Verzögerung wie zu Beginn.

Diese Experimente zeigen, daß sowohl das zeitliche Verhalten wie auch die Quantität des freigesetzten und permeierenden Wasserstoffes unter Edelgasbeschuß stark von denen abweichen, die in den Versuchen mit Deuterium registriert wurden, obwohl die auftreffenden Flußdichten und die Energien der Teilchen in etwa vergleichbar sind. Es ist deshalb offensichtlich, daß hier noch ein weiterer Mechanismus zum Tragen kommt, der für die beobachteten Phänomene verantwortlich ist.

Eine möglich Erklärung liegt in einer Strukturveränderung der a-C:H-Schicht im Bereich der Implantationstiefe der Edelgasionen. Anders als eindringende H- oder D-Atome

können die Edelgasatome keine Bindungen mit anderen Atomen in der Schicht eingehen, wohingegen jedoch weiterhin Wasserstoff durch Stoßreaktionen freigesetzt werden kann. Nach Rekombination zu Molekülen kann dieser Wasserstoff innerhalb der a-C:H-Schicht diffundieren und als rekombinativer Rückfluß bzw. als Permeationsfluß durch die Eisenmembran die Schicht verlassen. An einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht mit ihrem hohen Wasserstoffgehalt beobachtet man somit zunächst einen stark anwachsenden Permeationsfluß, während bei Karbonisierungsschichten, die durch eine vorangegangene RG-Entladung in Wasserstoff eine H-verarmte Oberflächenzone aufweisen, nur ein sehr kleines Permeationssignal zu registrieren ist.

Die mit andauerndem Edelgasbeschuß zunehmende Verarmung der Implantationszone an Wasserstoff kann nun zu einer Umstrukturierung der Schicht führen, indem die freiwerdenden Bindungen, die ursprünglich durch H-Atome besetzt waren, sich zwischen den Kohlenstoffatomen absättigen. Die zur Atomverlagerung nötige Energie wird dabei durch den energetischen Fluß der Edelgasatome geliefert. Diese Annahme wird durch Untersuchungen gestützt, in denen der Zusammenhang zwischen Dichte und Wasserstoffgehalt der a-C:H-Schichten geklärt wurde (Kap. 3). Diese wasserstoffarme, oberflächennahe Kohlenstoffschicht kann die Diffusion von Wasserstoff und insbesondere von Wasserstoffmolekülen stark behindern, so daß der rekombinative Rückfluß in den primärseitigen Gasraum abnimmt, während gleichzeitig die Permeation begünstigt wird. Als Folge dieses Prozesses nimmt somit der Permeationsfluß zu, wobei die Dynamik durch die Umwandlung der Struktur und das Freisetzungsverhalten des Wasserstoffes bestimmt ist.

Damit ist auch die Verzögerungszeit im Permeationssignal erklärbar, wie sie an einer a-C:H-Schicht nach vorangegangenem Wasserstoff-Beschuß auftritt: Solange die Implantationsschicht noch den Charakter einer a-C:H-Schicht aufweist, können die H₂-Moleküle mit dem großen Diffusionskoeffizienten, bedingt durch die strahlungsinduzierte Diffusion, leicht zur nahen primärseitigen Oberfläche gelangen. Wegen der geringen Konzentration an gebundenem Wasserstoff und der dadurch auch geringen Bildung von freiem Wasserstoff bleibt auch der Permeationsfluß sehr klein. Nach der Strukturumwandlung ist jedoch die Diffusion zur Oberfläche stark behindert, so daß die noch gebildeten Moleküle bevorzugt permeieren.

Hingegen scheinen wiederholte Einfang- und Freisetzungsvorgänge von Wasserstoffatomen (Trapping und Retrapping) keinen nennenswerten Beitrag zu der beobachteten Permeationsverzögerung zu liefern, wie man dem schnellen Wiederanstieg des Permeationsflusses nach einer Unterbrechung der Entladung entnehmen kann (Abb. 7-18).

Die weitere Abnahme der Wasserstoffkonzentration innerhalb der Implantationstiefe sowie im Bereich der Stoßkaskaden führt schließlich zu einem Rückgang des Permeationsflusses. Durch den stark reduzierten primären Rückfluß und den vergleichbar

kleinen Permeationsfluß erfolgt diese Abnahme jedoch wesentlich langsamer als im Fall der Isotopenaustauschexperimente.

7.7. Einfluß von RG-Entladungen in Edelgasen auf die plasmainduzierte Permeation von Wasserstoff durch die karbonisierte Membran

Führt man nach solchen Edelgas-RG-Entladungen eine Entladung in reinem Wasserstoff durch, so zeigt sich ein Verlauf der Wasserstoffpermeationsflußdichte, wie er in Abb. 7-19 dargestellt ist.

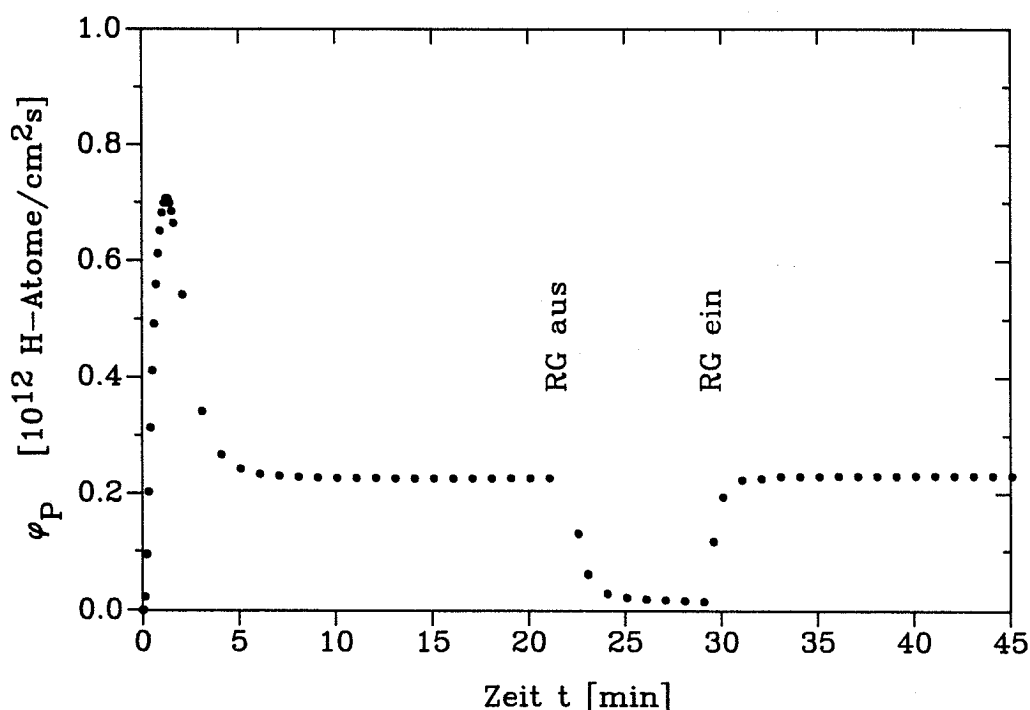


Abb. 7-19 Permeationsflußdichte bei einer RG-Entladung in Wasserstoff nach vorangegangener Glimmentladung in Helium. Der Untergrund des Permeationsanteils, hervorgerufen durch den molekularen Wasserstoffdruck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar), wurde vom Signal subtrahiert.

Die a-C:H-Schicht wurde zuvor einer einstündigen RG-Entladung in reinem Argon ausgesetzt bei einer Flußdichte von $6,2 \cdot 10^{13}$ Ar-Atomen/cm²s. Durch die H₂-Glimmentladung wurde die Schicht dann mit einer Flußdichte von $1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s beaufschlagt und der Permeationsfluß registriert. Der Anteil des Permeationssignals, hervorgerufen durch den molekularen Wasserstoffdruck, wurde als Untergrund abgezogen. Man beobachtet wiederum einen schnellen Anstieg und ein Durchlaufen eines Permeationsmaximums, bis der Permeationsfluß schließlich auf den stationären Wert zurückgeht, wie er bereits in den früheren Experimenten in

Abhängigkeit der Schichtdicke gemessen wurde. Nach einer Unterbrechung der Entladung zeigt sich beim erneuten Einschaltvorgang kein solches Maximum mehr wie zu Beginn.

Erklärt werden kann dieses Verhalten ebenso durch die oberflächennahe, wasserstoffarme Kohlenstoffschicht, die zuvor durch den Beschuß mit Argonatomen gebildet wurde. Die Dicke dieser Schicht entspricht etwa der Implantationstiefe der Edelgasatome und beträgt für Argon ca. 3,5 nm sowie für Helium 11,5 nm bei einer Ionenenergie von ca. 300 eV (Abb. 6-3) und liegt somit im Bereich der Reichweite der H-Atome. Wasserstoffmoleküle, die durch Rekombination zweier implantierter H-Atome im tieferen Bereich der a-C:H-Schicht gebildet werden, können dann bevorzugt permeieren, da die Moleküldiffusion durch die wasserstoffarme Kohlenstoffschicht zur Primärseite hin zunächst noch behindert ist. Die Folge davon ist der anfängliche, starke Anstieg des Permeationssignales.

Im Laufe der Entladung kann sich durch die Implantation und den Einbau von Wasserstoffatomen die verarmte Kohlenstoffschicht wieder zu einer a-C:H-Schicht zurückbilden, wodurch ein Zustand erreicht wird, wie er auch nach einer längeren RG-Entladung in Wasserstoff an einer frisch abgeschiedenen Karbonisierungsschicht beobachtet wird. Der zeitliche Verlauf beim erneuten Einschaltvorgang sowie der stationäre Endwert entsprechen dabei den früher erhaltenen Ergebnissen.

Die Tatsache, daß eine solche Rückwandlung der Schicht möglich ist, wird auch durch zwei weitere Punkte gestützt. Zum einen haben mehrere Untersuchungen an wasserstoffimplantiertem Graphit die Ähnlichkeit zu a-C:H-Schichten offenbart (Kap. 3). Zum anderen zeigt auch eine Bilanzierung des eindringenden Wasserstoffflusses sowie des Permeationsflusses, daß zu Beginn der Entladung ein Großteil des auftreffenden atomaren Wasserstoffes in der a-C:H-Schicht eingebaut wird. Abb. 9-3 gibt den Verlauf des Primärdruckes während der RG-Entladung in Wasserstoff nach einer Argon-RG-Entladung zum vorstehend beschriebenen Experiment wieder. Mit Beginn der Entladung nimmt der Druck durch die Implantation des Wasserstoffes ab und erreicht erst nach einigen Minuten den ursprünglichen Wert. Mit dem bekannten effektiven Saugvermögen der Anlage läßt sich in dieser Phase die insgesamt in der a-C:H-Schicht deponierte Nettomenge an Wasserstoff zu $2,3 \cdot 10^{16}$ H-Atomen/cm² berechnen. Dieser Wert entspricht dem Gehalt von ungefähr 30 Monolagen einer frischen a-C:H-Schicht. Der innerhalb dieser Zeitdauer permeierte Anteil beträgt hingegen nur ca. $3 \cdot 10^{14}$ H-Atome/cm². Folglich wird in der wasserstoffverarmten Oberflächenzone der weitaus größte Anteil des auftreffenden Wasserstoffflusses absorbiert, bis wiederum eine Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff erreicht ist.

Dem gegenüber wurde eine Erhöhung des Wasserstoffpermeationsflusses im Maximum, bezogen auf den stationären Endwert, je nach Schichtdicke nur um einen Faktor 3 - 10 festgestellt.

Als allgemeines Ergebnis dieser Messungen läßt sich somit festhalten, daß frisch abgeschiedene a-C:H-Schichten einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff enthalten, der sich durch den Beschuß mit Wasserstoffisotopen oder anderen Atomen wie Edelgasen größtenteils freisetzen läßt. Während sich jedoch im Fall einer H- bzw. D-Entladung ein neues Konzentrationsgleichgewicht innerhalb des Implantationsbereiches einstellt, führt die fortdauernde Beaufschlagung mit nicht-reaktiven Edelgasen schließlich zu einer Umstrukturierung der a-C:H-Schicht in Oberflächennähe. Die dadurch zunächst verursachte Beeinflussung des Permeationsverhaltens von Wasserstoff bei nachfolgenden Glimmentladungen wird jedoch durch den erneuten Einbau von Wasserstoff in dieser Schicht und durch die damit verbundene Regeneration der a-C:H-Schicht wieder kompensiert.

Obwohl Permeationsexperimente somit einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Transportmechanismus von Wasserstoff innerhalb von a-C:H-Schichten bilden, können durch sie keine genaueren Aufschlüsse über das Wasserstoffrecycling und die insgesamt aus der a-C:H-Schicht freisetzbaren Wasserstoffmengen erhalten werden, da die Permeationsflüsse nur einen kleinen Bruchteil der auf der Frontseite auftretenden eindringenden bzw. rückfließenden Flüsse ausmachen. In den nächsten beiden Kapiteln soll nun dieses primäre Wasserstoffrecycling behandelt werden.

8. Theoretische Betrachtungen zur Wasserstofffreisetzung und zum Wasserstoffrecycling an a-C:H-Schichten

Wie schon bei den Permeationsexperimenten deutlich wurde, enthalten die a-C:H-Schichten einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff. Da die Karbonisierungstechnik in den betrachteten Experimenten weitgehend derjenigen gleicht, wie sie an TEXTOR verwendet wird, kann man von einem Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff von ca. 0,4 ausgehen. Bei einem mittleren Abstand zweier Kohlenstoffatome von 0,25 nm entspricht dies einer Wasserstoffdichte von $3,2 \cdot 10^{22}$ H-Atomen/cm³ und ist somit vergleichbar mit der Dichte eines Festkörpers. Die Wechselwirkung mit auftreffenden energetischen Ionen führt deshalb in der Regel zu einer Freisetzung des gebundenen Wasserstoffes aus der Schicht. Ebenso läßt sich bereits während der Karbonisierung durch höhere Ionenenergien eine reduzierte Wasserstoffkonzentration erreichen (Kap. 3).

Für die Wasserstofffreisetzung sowie das Recycling an den a-C:H-Schichten sind eine Reihe von komplexen Mechanismen verantwortlich, die im folgenden beschrieben werden sollen. Die a-C:H-Schicht soll dabei anfangs nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff in Form des Isotopes H (Protium) bestehen. Als Projektile, die auf die Schicht auftreffen und in sie eindringen können, sollen sowohl Wasserstoffisotope betrachtet werden, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind und in der Schicht chemische Bindungen eingehen können, wie auch Edelgasatome, die hauptsächlich nur an physikalischen Prozessen beteiligt sind.

Die Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen der Schicht ist in diesem Zusammenhang nur für den Energieverlust der eindringenden Ionen relevant. Die Schichtabtragung durch Zerstäubung und durch die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei Wasserstoffbeschuß ist aufgrund der im Vergleich zur Wasserstofffreisetzung geringen Ausbeute nur von untergeordneter Bedeutung. Der wichtigste Schritt bei der Wasserstofffreisetzung ist die Bildung von zunächst freien Wasserstoffatomen innerhalb der a-C:H-Schicht durch Stöße mit den eindringenden Projektilen. Abhängig von der Energie und der Masse können mehrere H-Atome aus ihren Bindungen herausgeschlagen werden, die dann ihrerseits bei genügend hoher Energie durch Stöße weitere freie Wasserstoffatome im Volumen bilden können; d.h. es bildet sich eine Stoßkaskade aus. Dabei ist zu beachten, daß die Bindungsenergie einer C-H-Bindung typisch im Bereich von 3,5 eV [Weast87] liegt und somit von den verwendeten Projektilenergien von einigen hundert eV wesentlich überschritten wird. Besonders bei auftreffenden Atomen gleicher Masse (z.B. H-Atome auf a-C:H oder D-Atome auf a-C:D) ist der Impuls- und Energieübertrag auf die Rückstoßatome maximal. Nachdem Projektil- und Rückstoßatome ihre Energie verloren haben, kommen sie innerhalb ihres Reichweitenbereiches zur Ruhe, sofern sie die Schicht nicht wieder verlassen haben (z.B. durch Rückstreuung oder Transmission). Die Änderung der Konzentration des in der a-C:H-Schicht

gebundenen Wasserstoffes n_g ist dabei durch:

$$dn_g/dt = - \sigma \varphi_{in} n_g \quad (8-1)$$

gegeben, wobei φ_{in} die Flußdichte der eindringenden Projektilatome und σ der Wirkungsquerschnitt für die Produktion *freier* Wasserstoffatome in der a-C:H-Schicht ist.

Die bei den Stößen gebildeten freien Valenzen, die zuvor durch Wasserstoffatome gesättigt waren, können sich nun entweder zu neuen C-C-Bindungen umformieren oder als freie Einfangzentren für Wasserstoffatome bestehen bleiben. Die eventuell notwendige Energie für eine Atomumlagerung zur Bildung dieser neuen C-C-Bindungen kann dabei aus der an die Schichtstruktur übertragenen Energie der Projektilatome gewonnen werden (Stoßkaskaden).

Als ein weiterer Mechanismus kommen die Ersetzungsstöße hinzu. Hierbei kann ein eindringendes Wasserstoffatom ein solches in der Schicht aus seiner C-H-Bindung herausschlagen und seinen Platz einnehmen. Solange man nicht zwischen der Isotopenart der Projektilatome und der des gebundenen Wasserstoffes unterscheiden kann, entspricht dieser Vorgang formal der einfachen Implantation eines zunächst freien Atoms in der a-C:H-Schicht. Ersetzungsstöße zwischen Rückstoßatomen und gebundenen Atomen ändern hingegen nichts am Verhältnis von freien und gebundenen Wasserstoffatomen innerhalb der Karbonisierungsschicht.

Wie bereits bei den Permeationsexperimenten gezeigt wurde, ist die Diffusion der freien Wasserstoffatome und deren Freisetzung in den Gasraum bei den betrachteten Temperaturen wenig wahrscheinlich. Eine Rekombination der freien Atome zu Molekülen im Schichtvolumen und deren Diffusion zur Oberfläche ist jedoch leicht möglich, wobei die Rekombinationsrate proportional zum Quadrat der Konzentration n_f des freien Wasserstoffes innerhalb der Schicht ist. Erfolgt kein Wiedereinfang der Wasserstoffatome, so ist dann nach Gl. (8-1) das zeitliche Verhalten der Konzentration des gebundenen Wasserstoffes bei konstanter eindringender Flußdichte φ_{in} gegeben durch:

$$n_g(t) = n_g(t=0) \exp(-\sigma \varphi_{in} t) \quad (8-2)$$

Solange die Rekombinations- und Diffusionsvorgänge gegenüber der Bildungsrate freier Atome schnell genug ablaufen, müßte demnach auch der Fluß freigesetzten Wasserstoffes aus der a-C:H-Schicht einem solchen einfachen exponentiellen Zusammenhang gehorchen. Wie Messungen an Kohlenstoffschichten, die mit Wasserstoff gesättigt worden waren (z.B. [Wampler82]) und die später vorgestellten Versuche an a-C:H-Schichten gezeigt haben, ist die Dynamik der Wasserstofffreisetzung allerdings wesentlich komplexer.

Der Grund dafür sind verschiedenen weitere Vorgänge, die das Schicksal der freien Wasserstoffatome beeinflussen.

Wichtig ist hier vor allem zunächst ein Wiedereinfang der Atome an metastabilen freien Bindungen von Kohlenstoffatomen, die sich nicht gegenseitig absättigen konnten.

Bei einer typischen Bindungsenergie von 3 - 7,4 eV [Ühlein74/Weast87] einer C-C-Bindung können ferner Wasserstoffrückstoßatome mit genügend hoher Energie auch bestehende C-C-Bindungen aufbrechen und dort an den freiwerdenden Valenzen erneut eingefangen werden. Die verbleibenden freien Bindungen können anschließend als weitere Einfangzentren bestehen bleiben oder sich, wie bereits beschrieben, zu neuen Bindungen umlagern.

Geht man davon aus, daß mit abnehmendem gebundenen Wasserstoff die Zahl der möglichen Einfangzentren zunimmt, so gewinnt auch der zur Freisetzung konkurrierende Prozeß des Wiedereinfangs an Bedeutung, so daß die Konzentration des gebundenen Wasserstoffes langsamer abnimmt, als es nach Gl. (8-2) zu erwarten wäre. Die Rate, mit der freie Wasserstoffatome eingefangen werden, ist dabei proportional zu $n_f n_t$. Dabei bezeichnet n_f die Konzentration der freien Wasserstoffatome und n_t die der unbesetzten Einfangzentren (Trappingzentren). Die totale Konzentration aller möglichen Zentren ist allerdings nicht bekannt. Jedoch haben die Messungen an Kohlenstoffsichten gezeigt, daß sich nach längerer Bestrahlung mit niederenergetischem Wasserstoff eine Sättigungskonzentration von 0,4 - 0,5 H-Atomen pro C-Atom einstellt, die in etwa der von a-C:H entspricht [Wampler82]. Ob diese Sättigungskonzentration jedoch der totalen Konzentration aller möglichen Einfangzentren gleich ist, bleibt fraglich, da auch bei einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht bereits unbesetzte Trappingzentren existieren können. Darauf deuten insbesondere ESR⁹-Messungen hin, die eine hohe Konzentration freier C-Bindungen im Bereich von $10^{16}/\text{cm}^3$ - $10^{18}/\text{cm}^3$ [Jansen84] bis herauf zu 10^{20} - $3,5 \cdot 10^{21}$ [Adel87/Demichelis87/Robinson87] nachgewiesen haben, wobei die Anzahl freier Bindungen mit steigendem Wasserstoffgehalt abnimmt [Jansen84].

Auch bildet die Tatsache, daß die Wasserstoffkonzentration der a-C:H-Schicht von der Ionenenergie bei der Beschichtung abhängt, einen Hinweis darauf, daß nicht notwendigerweise die volle Sättigungskonzentration erreicht wird und damit auch nicht alle mögliche Plätze für Wasserstoffatome besetzt sind.

Setzt man jedoch vereinfachend die anfängliche Wasserstoffkonzentration $n_g(t=0) = n_0$ gleich der totalen Konzentration der Trappingzentren, so wird die Einfangrate proportional zu $n_f n_t = n_f (n_0 - n_g)$. Dabei wurde vorausgesetzt, daß jedes gebundenen Wasserstoffatom, das seine Bindung verläßt, ein Einfangzentrum zurückläßt.

Faßt man die vorangegangenen Überlegungen zusammen, so erhält man für die Konzentration des freien und gebundenen Wasserstoffes innerhalb der a-C:H-Schicht

⁹ ESR = Elektronen-Spin-Resonanz

zwei gekoppelte Differentialgleichungen, die das zeitliche Verhalten innerhalb der Reichweite R der Stoßkaskaden beschreiben:

$$dn_f/dt = \sigma\varphi_{in}n_g - \alpha n_f n_t - 2\beta n_f^2 \quad (+ \varphi_{in}/R) \quad (8-3 \text{ a})$$

$$dn_g/dt = -\sigma\varphi_{in}n_g + \alpha n_f n_t \quad , \quad (8-3 \text{ b})$$

wobei α bzw. β die Proportionalitätsfaktoren für den Einfang eines Wasserstoffatoms an einem freien Trappingzentrum bzw. für die molekulare Rekombination zweier Wasserstoffatome bezeichnen. Die "2" berücksichtigt die Tatsache, daß bei jedem Rekombinationsvorgang jeweils zwei Atome ein Molekül bilden und nicht mehr zur Konzentration der freien Atome beitragen. Da die gebildeten Moleküle leicht diffundieren können und eine Dissoziation z.B. durch Stöße mit den Projektilatomen höchst unwahrscheinlich ist, stellt der Ausdruck $2\beta n_f^2 = \varphi_R(t)/R$ den Zusammenhang mit der aus der Schicht austretenden, rekombinativen Flußdichte $\varphi_R(t)$ her.

Der Term φ_{in}/R beschreibt im Falle von einer eindringenden atomaren Wasserstoffflußdichte φ_{in} die Zunahme der freien Wasserstoffkonzentration durch die implantierten Wasserstoffatome. Bei einem Edelgasbeschuß entfällt dieser Term selbstverständlich.

Als Randbedingung gelten

$$n_g(t=0) = n_0 \quad \text{und} \quad (8-4 \text{ a})$$

$$n_f(t=0) = 0 \quad , \quad (8-4 \text{ b})$$

mit n_0 als der zu Beginn in der a-C:H-Schicht enthaltenen Konzentration an gebundenem Wasserstoff. Die anfängliche Konzentration an freiem Wasserstoff kann nach einer längeren Ausgasungsphase mit Null angesetzt werden.

Die Differentialgleichungen (8-3) beschreiben nur das Freisetzungsverhalten einer a-C:H-Schicht ohne Berücksichtigung eines Isotopenaustausches, d.h. für den Fall, daß in dem Versuch nur ein Wasserstoffisotop verwendet wird bzw. eine Unterscheidung nicht vorgenommen werden soll. Für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung beim Isotopenaustausch in der Schicht, z.B. beim Beschuß einer a-C:H-Schicht mit Deuterium, müssen die Gleichungen (8-3) zusätzlich zu einem System für die einzelnen Isotopenkomponenten erweitert werden. Jedoch ist bereits eine mathematisch-analytische, ganzheitliche Lösung der Differentialgleichungen (8-3) nicht möglich, zumal noch einige Unklarheiten in Bezug auf die tatsächliche totale Konzentration der Trappingzentren und ihr Zusammenhang mit der Wasserstoffkonzentration bestehen. Aufgrund der großen Anzahl freier Parameter in den Gleichungen erscheint es deshalb

auch nicht sinnvoll, eine allgemeine numerische Lösung und ihre Anpassung an die experimentellen Daten zu suchen. Untersuchungen, von denen in der Literatur berichtet wird, gehen dann auch von sehr stark vereinfachenden Annahmen aus, die z.B. die stoßinduzierte Freisetzung von H_2 nicht beschreiben [Sugai88] oder das molekulare Rekombinationsverhalten im Volumen nicht bzw. nicht richtig beschreiben [Wampler82/Langley88].

Bedingt durch die genannten Schwierigkeiten ist deshalb die Beschränkung auf eine mehr qualitative Beschreibung der komplexen Vorgänge zweckmäßig.

Betrachtet man somit den einfachsten Fall einer Wasserstofffreisetzung durch Edelgasbeschuß an einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht, so erhält man analog zu Gl. (8-2) für die Flußdichte φ_{H_2} des freigesetzten Wasserstoffes zu Beginn des Versuches:

$$\varphi_{H_2} = -R \cdot dn_g/dt = R n_0 \sigma \varphi_{in} \exp(-\sigma \varphi_{in} t) , \quad (8-5 a)$$

wobei mit σ der Wirkungsquerschnitt für die direkte Freisetzung innerhalb der a-C:H-Schicht bezeichnet wird. Der Wirkungsquerschnitt σ läßt sich dann aus der charakteristischen Abfallzeit $\tau = 1/\sigma \varphi_{in}$ in der semilogarithmischen Darstellung:

$$\ln \varphi_{H_2} = \ln(R n_0 \sigma \varphi_{in}) - t/\tau \quad (8-5 b)$$

bzw. aus dem Verhältnis von freigesetzter zu eindringender Flußdichte zum Zeitpunkt $t=0$ (Entladungsbeginn) berechnen:

$$\sigma = (R n_0)^{-1} \cdot \varphi_{H_2}(t=0)/\varphi_{in} . \quad (8-5 c)$$

Es wurde dabei vorausgesetzt, daß ganz zu Anfang fast alle Einfangzentren für Wasserstoffatome besetzt sind und die Rekombination zu H_2 -Molekülen so schnell erfolgt, daß sie keinen ratenbestimmenden Einfluß ausübt. Mit zunehmender Entleerung der Schicht gewinnt der stärker werdende Wiedereinfang (Retrapping) der H-Atome immer größere Bedeutung. Gleichzeitig kann auch durch die abnehmende Konzentration n_f an freien H-Atomen innerhalb der Schicht die zu n_f^2 proportionale Rekombinationsrate den Freisetzungsprozeß in den Gasraum verlangsamen. Eine experimentelle Unterscheidung beider Mechanismen ist jedoch sehr schwierig und durch die bisher vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt. Auf jeden Fall führen beide Vorgänge zu einer zunehmend langsameren Abnahme des austretenden Wasserstoffflusses als durch Gl. (8-5 a) beschrieben. Der dort mit σ bezeichnete Wirkungsquerschnitt entspricht deshalb nur in der allerersten Experimentphase dem tatsächlich beobachteten makroskopischen Wirkungsquerschnitt für die Wasserstofffreisetzung durch Edelgasionen.

Ein allgemeiner makroskopischer Wirkungsquerschnitt läßt sich somit nicht angeben, da er von der Vorbehandlung der a-C:H-Schicht und der damit nicht genau bekannten Konzentration des gebundenen Wasserstoffes und der Trappingzentren sowie dem Rekombinationsmechanismus abhängt. Jedoch kann auch der Wiedereinfang der H-Atome innerhalb der a-C:H-Schicht schließlich die praktisch vollständige Entleerung innerhalb des Reichweitenbereiches der durch die implantierten Edelgasionen hervorgerufenen Stoßkaskaden bei andauernder Bestrahlung nicht verhindern.

Etwas anders geartet liegen die Verhältnisse bei der Beaufschlagung der a-C:H-Schicht mit Isotopen des Wasserstoffes. Betrachtet man z.B. eine a-C:H-Schicht, die mit Deuterium-Ionen bestrahlt wird, so werden analog zu den Vorgängen beim Beschuß mit Edelgasionen innerhalb der Implantationszone freie Wasserstoffatome gebildet, die jetzt jedoch nicht nur untereinander, sondern auch mit den implantierten Wasserstoffisotopen rekombinieren können. Die Bildungsrate freier Wasserstoffatome ist dann über die Beziehung

$$\dot{n}_H = dn_H/dt = -dn_g/dt = n_0 \sigma \varphi_{in} \exp(-\sigma \varphi_{in} t) \quad (8-6)$$

gegeben, wobei n_H die zeitabhängige Konzentration der freien H-Atome bezeichnet. Dabei wurde wieder für eine frische a-C:H-Schicht die Anwesenheit von möglichen Trappingzentren vernachlässigt. Mit σ wird hier wieder der Wirkungsquerschnitt für die Wasserstofffreisetzung innerhalb der a-C:H-Schicht bezeichnet.

Die eindringende Deuteriumflußdichte φ_{in} führt gleichzeitig zu einer Bildung freier D-Atome innerhalb der Implantationszone. Für eine homogene Reichweitenverteilung gilt für diese Bildungsrate:

$$\dot{n}_D = dn_D/dt = \varphi_{in}/R \quad (8-7)$$

Der Einfluß der Reichweitenverteilung und der damit zusammenhängenden Tiefenabhängigkeit bei der rekombinativen Bildung der Moleküle soll hier vernachlässigt werden, obwohl er bei einer genaueren Betrachtung sicherlich berücksichtigt werden müßte. Setzt man wiederum eine sehr schnelle Rekombination der H- und D-Atome zu Molekülen voraus, so ist gesamte Erzeugung freier Atome im Implantationsbereich R (maximale Reichweite der eindringenden Teilchen und der Stoßkaskaden) gleich der Summe der austretenden Flußdichten, die aus den Komponenten H_2 , D_2 und HD gebildet wird:

$$R(\dot{n}_H + \dot{n}_D) = \varphi_{H_2} + \varphi_{D_2} + \varphi_{HD} \quad (8-8)$$

Geht man näherungsweise davon aus, daß die Rekombinationsraten nicht durch

Isotopeneffekte beeinflußt werden, so erhält man nach dem Massenwirkungsgesetz für die Komponenten der austretenden Flußdichten:

$$\varphi_{H_2} = (R\dot{n}_H)^2 / (R\dot{n}_H + \varphi_{in}) \quad (8-9 \text{ a})$$

$$\varphi_{D_2} = \varphi_{in}^2 / (R\dot{n}_H + \varphi_{in}) \quad (8-9 \text{ b})$$

$$\varphi_{HD} = 2\varphi_{in}R\dot{n}_H / (R\dot{n}_H + \varphi_{in}) \quad , \quad (8-9 \text{ c})$$

mit n_H aus Gl. (8-6). Die Bildungsrate freier Wasserstoffatome $\dot{n}_H$ ist dann offensichtlich über die experimentell zugänglichen Flußdichten gegeben:

$$\varphi_{H_2} + \varphi_{HD} / 2 = R\dot{n}_H = Rn_0\sigma\varphi_{in} \exp(-\sigma\varphi_{in}t) \quad . \quad (8-9 \text{ d})$$

Durch Anpassung dieser Beziehungen an den experimentell ermittelten Verlauf in der Anfangsphase des Versuches läßt sich somit der Wirkungsquerschnitt σ ermitteln. Auch dieser Wirkungsquerschnitt beschreibt wiederum den mikroskopischen Vorgang der Wasserstofffreisetzung innerhalb der Schicht, der nur zu Beginn näherungsweise mit dem der makroskopischen Freisetzung aus der Schicht übereinstimmt.

Wie aus den Gleichungen (8-9 a) und (8-9 c) ersichtlich ist, fällt die Flußdichte von H_2 wegen ihrer quadratischen Abhängigkeit zur Bildungsrate $\dot{n}_H$ schneller ab als die von HD. Dabei ist sowohl das absolute Verhältnis wie auch die relative Änderung der Flußdichten zueinander abhängig vom Wert des Wirkungsquerschnittes :

$$\varphi_{H_2} / \varphi_{HD} = R\dot{n}_H / (2\varphi_{in}) = (1/2) Rn_0\sigma\exp(-\sigma\varphi_{in}t) \quad . \quad (8-10)$$

Die Herleitung der Gleichungen (8-9) bis (8-10) setzt dabei eine homogene Durchmischung der implantierten D-Atome sowie der freigesetzten H-Atome voraus. Die Bildung der freien H-Atome erfolgt jedoch in unmittelbarer Nähe des implantierten D-Atoms, während bei den in den Versuchen eingesetzten Flußdichten die Konzentration ungebundener Atome relativ gering bleibt. Als Folge der örtlichen hohen H-Konzentration um das D-Atom herum erfolgt bevorzugt die Bildung von HD zu ungunsten der Rekombination zu D_2 . Erst bei stark verringerter Konzentration an gebundenem Wasserstoff und damit kleiner Bildungsrate freier H-Atome - im Vergleich zum eindringenden Deuteriumfluß - ist dann die Annahme einer homogenen Mischung wieder zulässig. Folglich läßt sich deshalb nur aus dem Verlauf des insgesamt in Form von H_2 und HD freigesetzten Wasserstoffes nach Gl. (8-9 d) der anfängliche Wirkungsquerschnitt für die Freisetzung bestimmen.

Anders als beim Beschuß mit Edelgasen findet bei diesen Experimenten keine

vollständige Entleerung der a-C:H-Schicht statt. Vielmehr führt die Beaufschlagung mit Wasserstoff bzw. Deuterium dazu, daß sich ein neues Gleichgewichtsverhältnis zwischen Kohlenstoffatomen und H- bzw. D-Atomen einstellt, wobei bei längerer Bestrahlung ein kompletter Isotopenaustausch in der Reaktionszone zwischen dem ursprünglich in der Schicht gebundenen Wasserstoff und dem eindringenden Wasserstoffisotop stattfindet. In der stationären Endphase des Experimentes entspricht dann die austretende Flußdichte in ihrer Quantität und in ihrer Isotopenart der eindringenden Flußdichte, charakterisiert durch den Recyclingkoeffizienten $R = 1$, der das Verhältnis beider Flußdichten angibt.

Selbst mit den angegebenen Vereinfachungen ergeben sich noch Komplikationen bei der Bestimmung von σ nach dem Kurvenverlauf gemäß der Gleichungen (8-9). Der Grund dafür liegt in der endlichen charakteristischen Pumpzeit τ_p des Systems. Als Folge davon beobachtet man mit Beginn einer Entladung und der dann einsetzenden Beaufschlagung der Schicht mit Teilchen keinen plötzlichen Anstieg des zum austretenden Fluß proportionalen Partialdrucks, sondern einen Verlauf, wie er qualitativ in Abb. 8-1 dargestellt ist.

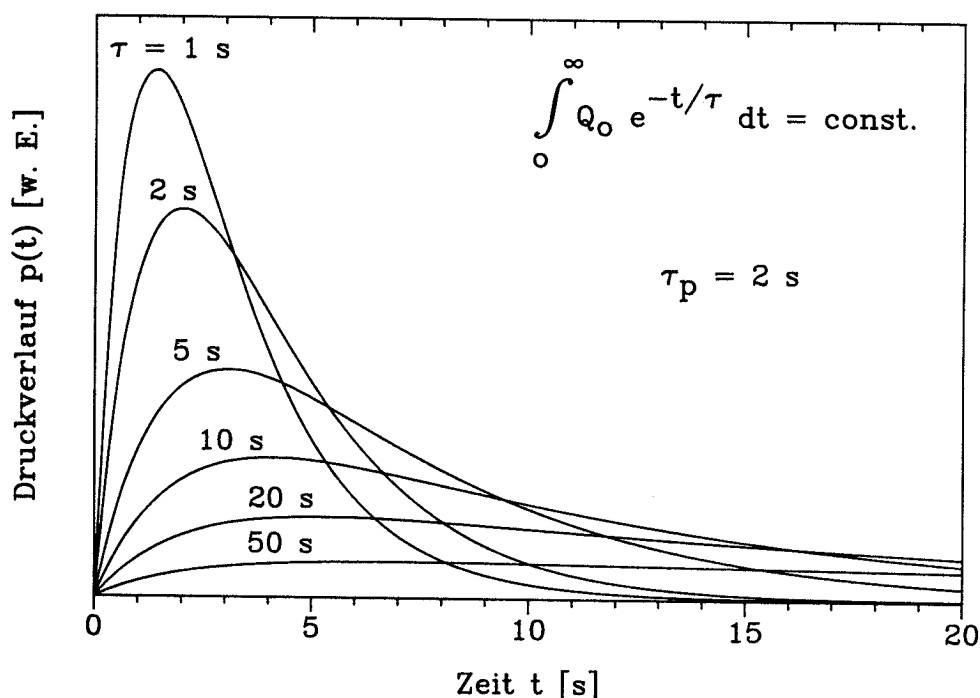


Abb. 8-1 Einfluß der charakteristischen Pumpzeit τ_p auf das Dynamikverhalten der Meßsignale bei der Wasserstofffreisetzung aus a-C:H-Schichten.

Mathematisch beschrieben wird dieser Zusammenhang durch die Differentialgleichung:

$$V \frac{dp}{dt} = -p S_{\text{eff}} + Q(t) , \quad (8-11)$$

wobei p den Partialdruck bezeichnet, der durch den Quellterm $Q(t)$ (entsprechend dem aus der Schicht austretenden Nettofluß) hervorgerufen wird. Im einfachsten Fall, z.B. bei einer Edelgasentladung, gilt dann analog zu Gl. (8-5 a) für $Q(t)$ ein einfacher exponentieller Zusammenhang:

$$Q(t) = Q_0 \exp(-t/\tau) \quad (8-12)$$

Mit der insgesamt aus der Schicht freisetzbaren Menge Q_{total} :

$$Q_{\text{total}} = \int_0^{\infty} Q(t) dt = \int_0^{\infty} Q_0 \exp(-t/\tau) dt = \tau Q_0 \quad (8-13)$$

und der Randbedingung

$$p(t=0) = 0 \quad (8-14)$$

folgt dann aus der Differentialgleichung (8-11) für den Partialdruck p :

$$p(t) = \frac{\tau Q_0}{V} \frac{\tau_P}{\tau - \tau_P} (\exp(-t/\tau) - \exp(-t/\tau_P)) \quad \text{für } \tau \neq \tau_P, \quad (8-15 a)$$

wie er in Abb. 8-1 für $\tau_P = 2$ s und $\tau = (1 - 50)$ s gezeigt ist.

Durch eine einfache Grenzwertbetrachtung folgt für den Spezialfall $\tau = \tau_P$:

$$p(t) = (Q_0/V) t \exp(-t/\tau_P) \quad (8-15 b)$$

Das Maximum in den Kurven tritt zum Zeitpunkt t_m auf, für den gilt:

$$t_m = \ln(\tau/\tau_P) (\tau\tau_P)/(\tau - \tau_P) \quad \text{für } \tau \neq \tau_P \quad (8-16 a)$$

bzw. für den Spezialfall:

$$t_m = \tau_P \quad \text{für } \tau = \tau_P, \quad (8-16 b)$$

Erst für Zeiten $t \gg t_m$ lassen sich somit die Meßsignale nach den Gleichungen (8-9) auswerten, wodurch gerade der interessante Bereich in der Anfangsphase für die Auswertung nicht mehr leicht zugänglich ist. Eine kombinierte Anpassung der Gl. (8-9)

und (8-15) erscheint wegen der Komplexität und der damit verbundenen Ungenauigkeit nicht sinnvoll. Die im folgenden Kapitel beschriebenen Messungen wurden deshalb nur im Bereich $t > t_m$ zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte herangezogen.

9. Experimente zur Wasserstofffreisetzung und zum Wasserstoffrecycling an a-C:H-Schichten

9. 1. Vorbemerkungen

Die Erfassung der an der a-C:H-Schicht freigesetzten und implantierten Gasmengen wurde mit Hilfe des differentiell gepumpten Massenspektrometers am Hauptkessel durchgeführt, das über Testlecks für die einzelnen Gasarten kalibriert wurde. Bedingt durch diese Art der Kalibrierung weisen die Absolutwerte der Flußdichten sowie die der integralen Gasmengen eine Unsicherheit von ca. 20 % auf. Da eine direkte Bestimmung des Kalibrierfaktors für HD auf diesem Wege nicht möglich ist, wurde der Wert durch Mittelung der Faktoren für H₂ und D₂ errechnet. Bei einem Verhältnis von ca. 3 für die Umrechnungsfaktoren für H₂ und D₂ ist deshalb für die quantitative Bestimmung des HD-Flusses noch mit einer etwas größeren Unsicherheit zu rechnen.

Wegen der kleinen Erosionsrate für die a-C:H-Schicht bei den Versuchen mit RG-Entladungen in Wasserstoff wurde die Schichtdicke während der Versuchsdauer als konstant angesehen. Ebenso lagen bei den Versuchen mit Entladungen in Argon die beobachteten Nettomassensignale von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen um einen Faktor 50 - 100 niedriger als die der freigesetzten Wasserstoffflüsse. Die Abnahme der Schichtdicke durch diese Erosions- und Zerstäubungsprozesse sollte somit in beiden Fällen bei einer gesamten Entladungsdauer von 1 h den Wert von 2 - 3 nm nicht übersteigen.

9. 2. Wasserstofffreisetzung bei einer RG-Entladung in Argon

Abb. 9-1 zeigt in semilogarithmischer Darstellung in Abhängigkeit der Entladungsdauer den freigesetzten Wasserstofffluß bei einer RG-Entladung in $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar Argon aus einer ca. 87 nm dicken a-C:H-Schicht, die 24 h zuvor abgeschieden worden war. Die RG-Entladung wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ ausgehend von einer 2 W-Rf-Entladung gezündet. Die Stromdichte der Entladung betrug $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entsprechend einer auftreffenden Flußdichte von $\varphi_{\text{in}} = 6,2 \cdot 10^{13}$ Ar-Atomen/ cm^2s . Der freigesetzte Wasserstofffluß steigt zunächst schnell an und durchläuft nach ca. 4 s mit $1,2 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/ cm^2s ein Maximum, nach dem er wieder langsam abfällt. Somit werden im Maximum ungefähr 2 Wasserstoffatome pro auftreffendes Ar-Ion freigesetzt. Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\text{Ar},\text{H})$ für die Wasserstofffreisetzung läßt sich aus dem Abfall des Wasserstoffsignals in der Anfangsphase errechnen. Er ergibt sich nach Gl. (8-5 b) aus Abb. 9-1 zu $\sigma(\text{Ar},\text{H}) = 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, bei einer charakteristischen Abfallzeit $\tau = (\sigma(\text{Ar},\text{H})\varphi_{\text{in}})^{-1}$ von 58 s. Dabei ist selbstverständlich zu beachten, daß dieser Wert

für den Wirkungsquerschnitt nur zu Beginn der Entladung an einer frischen Schicht gültig ist, da mit zunehmender Entleerung von Wasserstoff eine langsamere Freisetzung erfolgt, die durch den Wiedereinfang der innerhalb der a-C:H-Schicht gebildeten freien H-Atome bedingt ist.

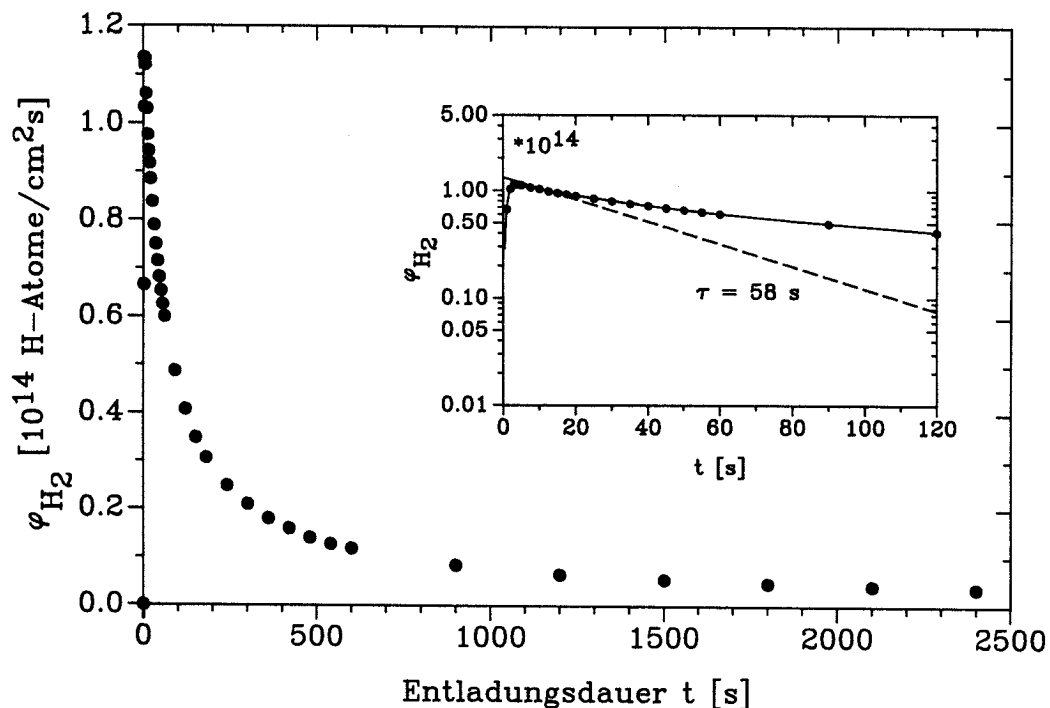


Abb. 9-1 Gemessene freigesetzte Wasserstoffflußdichte bei einer RG-Entladung in Argon an einer frisch abgeschiedenen, 87 nm dicken a-C:H-Schicht. Die eingesetzte Abbildung zeigt ausschnittsweise den Signalverlauf zu Beginn der Entladung in semilogarithmischer Darstellung.

Nach Gl. (8-5 c) läßt sich der Wirkungsquerschnitt $\sigma(\text{Ar},\text{H})$ auch aus dem maximalen Verhältnis von freigesetztem und eindringendem Fluß zu Beginn der Entladung ermitteln. Setzt man anstelle des experimentell nicht zugänglichen Wertes zum Zeitpunkt $t = 0$ das Verhältnis $\phi_{H_2}/\phi_{\text{in}} \approx 2,0$ im Maximum ein, so ergibt sich mit einer maximalen Reichweite der Ar-Ionen von 3,5 nm, wie sie aus TRIM-Rechnungen erhalten wurde, und einer anfänglichen Wasserstoffdichte $n_0 = 3,2 \cdot 10^{22}$ H-Atomen/cm³ ein Wert von $\sigma(\text{Ar},\text{H}) = 2 \cdot 10^{-16}$ cm², in sehr guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Die Lage des Maximums in Abb. 9-1 wird durch das Zusammenspiel von Freisetzungsdynamik und Zeitverhalten der Vakuumapparatur bestimmt. Nach Gl. (8-16 a) erhält man mit $\tau_p = 1,3$ s einen Wert von $t_m = 5$ s, der in recht guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten steht. Es scheint deshalb gerechtfertigt, anzunehmen, daß zumindest in der Anfangsphase die Freisetzungsdynamik nicht durch Diffusions- und Rekombinationsprozesse verfälscht wird.

Die insgesamt freigesetzte Wasserstoffmenge ergibt sich aus der Integration des

austretenden Wasserstoffflusses über die Versuchsdauer von 40 min zu $2,8 \cdot 10^{16}$ H-Atomen/cm², entsprechend dem Wasserstoffgehalt von ca. 9 nm einer a-C:H-Schicht. Durch Extrapolation des H₂-Signales läßt sich die Menge Wasserstoff abschätzen, die bei einer sehr langen Versuchsdauer durch Argonbeschuß freigesetzt werden kann. Man erhält einen Wert von $3,5 \cdot 10^{16}$ H-Atomen/cm², entsprechend ca. 11 nm einer a-C:H-Schicht. Offensichtlich läßt sich somit ein höherer Anteil an Wasserstoff aus der Schicht austreiben, als es aufgrund der Reichweite der Argonionen (3,5 nm) zu erwarten wäre. Da eine drastische Reduzierung der Schichtdicke wegen der geringen Zerstäubungsausbeute für C-Atome und des effektiven Redepositionsprozesses nicht auftritt, muß ein weiterer Mechanismus für den Wasserstofftransport aus tieferen Schichtbereichen verantwortlich sein. In Frage kommen hier die Stoßkaskaden, die durch die Ar-Ionen ausgelöst werden und die auch jenseits der maximalen Reichweite der Ar-Ionen zur Freisetzung von Wasserstoffatomen beitragen können.

Daß durch den Beschuß mit Ar-Ionen aus einer RG-Entladung ein beachtlicher Anteil an Argon in der a-C:H-Schicht implantiert wird, soll im folgenden gezeigt werden.

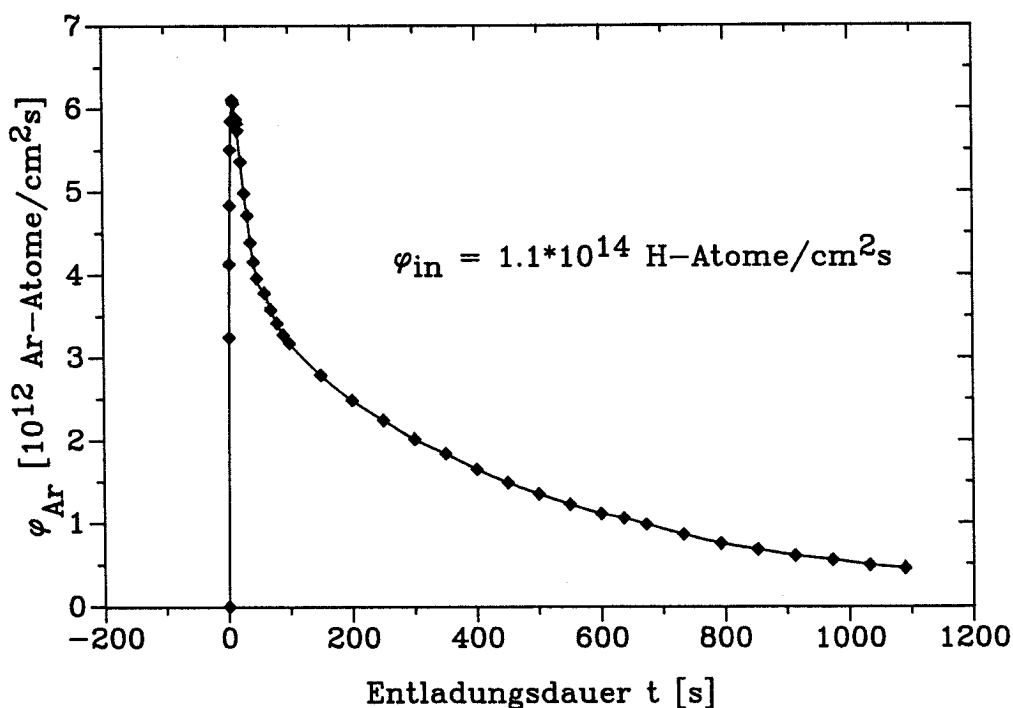


Abb. 9-2 Freisetzung des implantierten Argons aus einer 53 nm dicken a-C:H-Schicht durch eine RG-Entladung in Wasserstoff nach vorangegangener einstündiger Glimmentladung in Argon. Der Arbeitsdruck betrug $4 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Zu diesem Zweck wurde eine 53 nm dicke a-C:H-Schicht wie im vorigen Versuch eine Stunde lang einer Flußdichte von $6,2 \cdot 10^{13}$ Ar-Atomen/cm²s ausgesetzt. Die integrale Flußdichte betrug somit $2,2 \cdot 10^{17}$ Ar-Atome/cm². Nach einer Evakuierungsphase von 24 h wurde dann eine RG-Entladung in $2,0 \cdot 10^{-3}$ mbar H₂ mit einer Stromdichte von

$10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entsprechend einer Wasserstoffflußdichte von $1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/ cm^2s , gezündet und der austretende Argonfluß gemessen. Abb. 9-2 zeigt dieses beobachtete Ar-Signal in Abhängigkeit der Entladungsdauer. Nach einem wiederum sehr schnellen Anstieg erreicht das Ar-Signal mit $6,1 \cdot 10^{12}$ Ar-Atomen/ cm^2s ein Maximum und fällt danach annähernd exponentiell ab. Für das Verhältnis von auftreffenden H-Atomen zu freigesetzten Ar-Atomen ergibt sich im Maximum ein Wert von 0,055, d.h. daß für 18 auftreffende H-Atome ein Argonatom aus der Schicht freigesetzt wird. Die Integration des Argonflusses über die Versuchsdauer von 20 min führt auf einen Wert von $1,8 \cdot 10^{15}$ Ar-Atomen/ cm^2 , der sich auf ca. $2 \cdot 10^{15}$ Ar-Atome/ cm^2 für die insgesamt freisetzbare Argonmenge extrapolieren läßt. Da die Reichweite der H-Ionen in der a-C:H-Schicht mit 7,5 - 10 nm wesentlich größer ist als die der Ar-Ionen, ist anzunehmen, daß die freisetzbare Argonmenge auch der während der einstündigen RG-Entladung in Argon implantierten Menge entspricht, d.h. daß ca. 1 % der auf die a-C:H-Schicht aufgetroffenen Ar-Ionen auch implantiert wurden. Geht man davon aus, daß die Argonatome innerhalb ihrer Reichweite in der Schicht homogen verteilt sind, so entspricht die implantierte Argonmenge einer relativ großen mittleren Dichte von $8 \cdot 10^{21}$ Ar-Atomen/ cm^3 oder 25 % der ursprünglichen Wasserstoffkonzentration. Die während der RG-Entladung reimplantierte Wasserstoffmenge läßt sich aus dem H_2 -Signal bestimmen, das in Abb. 9-3 dargestellt ist.

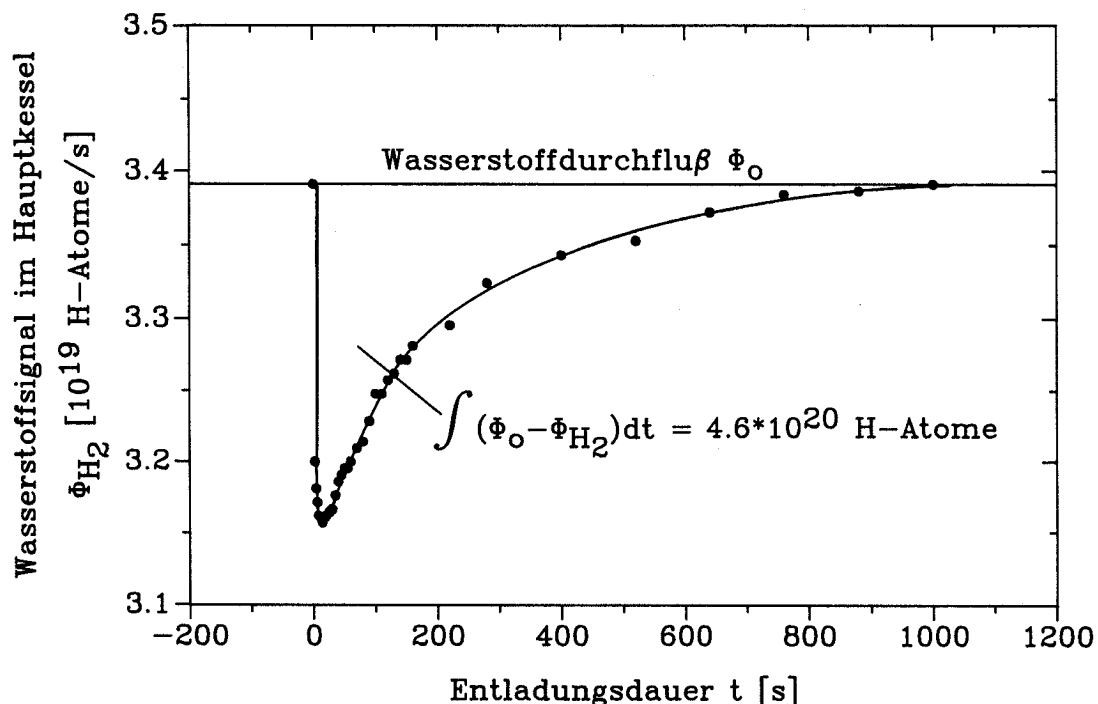


Abb. 9-3 Zeitabhängiges Wasserstoffsignal im Hauptkessel bei einer RG-Entladung in Wasserstoff zur Argon-Freisetzung.

Der Wasserstoffdurchfluß durch das Gefäß ist dabei als Teilchenfluß in H-Atomen/s angegeben. Die Abnahme dieses Wasserstoffflusses während der Entladung entspricht somit dem in die Schicht eindringenden Nettofluß, dessen integrierter Wert von $2,3 \cdot 10^{16}$ H-Atomen/cm² die reimplantierte Wasserstoffmenge angibt. Es lassen sich somit nur ca. 65 % der zuvor durch den Argonbeschuß aus der a-C:H-Schicht freigesetzten Wasserstoffmenge wieder durch eine RG-Entladung in Wasserstoff ersetzen.

Der Verlauf des Wasserstoffsignales zeigt, daß zu Beginn der Entladung ein Fluß von $2,2 \cdot 10^{18}$ H-Atomen/s = $1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s in der a-C:H-Schicht implantiert wird, der dann langsam zurückgeht, bis schließlich eindringender und austretender Wasserstofffluß wieder gleich sind. Zu Anfang wird somit fast der gesamte auftreffende Wasserstofffluß ($1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atome/cm²s) in der wasserstoffarmen a-C:H-Schicht zurückgehalten. Analog ändert sich der Wert des Recyclingkoeffizienten von 0 zu Beginn der Entladung auf 1, wenn sich nach längerer Zeit und damit größeren integralen Flußdichten wieder eine Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff in der Schicht eingestellt hat.

9. 3. Wasserstoffrecycling und Isotopenaustausch

Die Ergebnisse eines typischen Experimentes zum Verhalten des Wasserstoffrecyclings und des Isotopenaustausches sind im folgenden dargestellt. Die benötigte a-C:H-Schicht wurde 24 h zuvor mit dem üblichen Verfahren abgeschieden. Die Schichtdicke betrug 117 nm. Zur Untersuchung der Wechselwirkung von D-Ionen aus einer RG-Entladung mit der a-C:H-Schicht wurde ausgehend von einer 5 W-Rf-Entladung in $4 \cdot 10^{-3}$ mbar Deuterium zur Zeit $t = 0$ eine RG-Entladung mit einer Stromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entsprechend einer Deuteriumflußdichte von $1,1 \cdot 10^{14}$ D-Atomen/cm²s, gebildet und die eindringenden und austretenden Flußdichten der unterschiedlichen Isotope registriert. Wie in Abb. 9-4 gezeigt, setzt mit Entladungsbeginn eine starke Wasserstofffreisetzung aus der Schicht ein. Die Massensignale 2 (H₂) und 3 (HD) wachsen schnell an und nehmen dann nach Durchlaufen eines Maximums wieder langsam ab. Das anfängliche Anstiegsverhalten wird auch hier wiederum bestimmt durch die endliche Pumpzeit τ_p des Vakuumsystems. Aus den beobachteten Flußdichten läßt sich eine maximale Wasserstoffflußdichte aus der Schicht von $1,9 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s ermitteln, die zu ungefähr gleichen Teilen H₂ und HD gebildet wird. Auf jedes eindringende D-Ion entfallen im Maximum im Mittel 1,7 H-Atome, die die Schicht verlassen. Verglichen mit der Ausbeute unter Argonbeschuß erscheint dieser Wert zunächst relativ hoch. Die Ursache dafür liegt jedoch in der wesentlich größeren Reichweite der Wasserstoffionen. Für den Wirkungsquerschnitt der Wasserstofffreisetzung durch D-Ionen erhält man nach

Gl. (8-6) aus der charakteristischen Abfallzeit $\tau = 203$ s des summierten Wasserstoffflusses (Abb. 9-4) einen Wert von $\sigma(\text{D,H}) = 4,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, der damit um einen Faktor 6 niedriger liegt als für den Argonversuch.

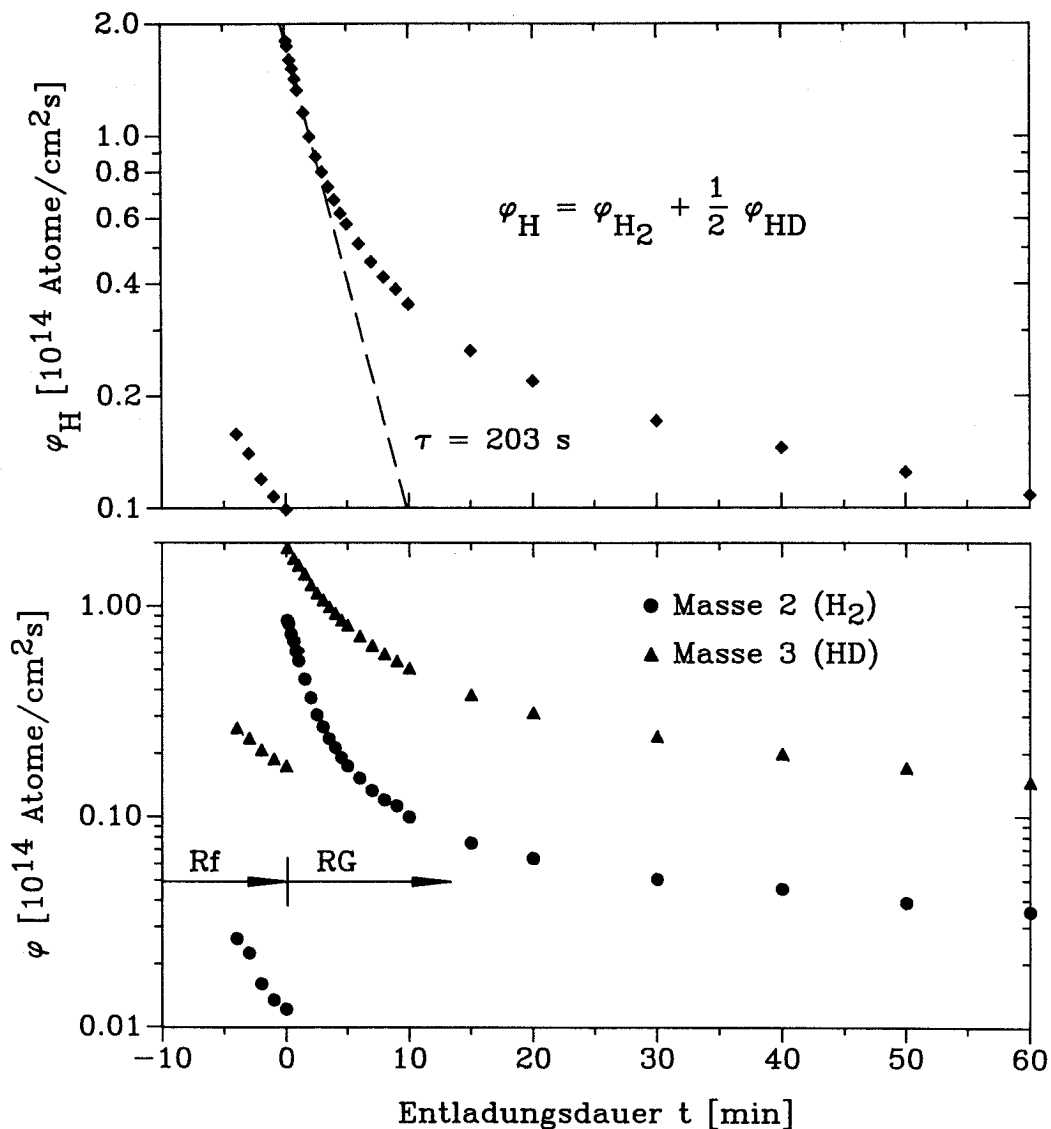


Abb. 9-4 RG-Entladung in Deuterium an einer frisch abgeschiedenen, 117 nm dicken a-C:H-Schicht. Gezeigt ist sowohl die gesamte Flußdichte des freigesetzten Wasserstoffes wie auch die Einzelflußdichten an H_2 und HD. Der Arbeitsdruck betrug $4 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Auch hier läßt sich wieder der Wirkungsquerschnitt über das Verhältnis des freiwerdenden Wasserstoffes zum eindringenden Deuteriumfluß abschätzen (Gl. (8-5 c)). Dies führt bei einer maximalen Reichweite der H-Ionen von 10 nm auf einen Wert von $\sigma(\text{D,H}) = 5,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert.

Angaben zu Desorptionsquerschnitten finden sich in der Literatur nur spärlich. Die bislang veröffentlichten Ergebnisse beziehen sich hauptsächlich auf Ionenstrahlexperimente an wasserstoff- bzw. deuteriumimplantiertem Graphit, die mit

wesentlich höheren Projektilenergien gewonnen wurden.

Extrapoliert man die Werte von Braun et al. [Braun84] zu einer Energie von 200 eV bei 100 °C, so findet man für den Wirkungsquerschnitt der Deuteriumfreisetzung aus gesättigtem Graphit durch D^+ -Ionen einen Wert von ca. $1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Langley et al. [Langley88] fanden für den Desorptionsquerschnitt von Wasserstoff aus gesättigtem Graphit (Ionenenergie 200 eV) durch 350 eV He-Ionen einen Wert von $\approx 1,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse für die Wasserstofffreisetzung aus a-C:H-Schichten liegen somit größenordnungsmäßig im gleichen Bereich.

Der maximale Wert der HD-Rückflußdichte von $0,97 \cdot 10^{14} \text{ HD-Molekülen/cm}^2\text{s}$ zeigt, daß praktisch der gesamte eindringende Deuteriumfluß ($\varphi_{\text{in}} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ D-Atome/cm}^2\text{s}$) in Form von HD reemittiert wird, wie es auch für eine a-C:H-Schicht zu erwarten ist, die praktisch keine freien Einfangzentren aufweist. Der Recyclingkoeffizient als Quotient der austretenden zu den eindringenden Flußdichten ergibt sich daher zu Beginn der Entladung zu $R = (\varphi_{\text{H}_2}(0) + \varphi_{\text{HD}}(0))/\varphi_{\text{in}} = 2,6$. Im Laufe des Isotopenaustauschexperimentes nimmt der Recyclingkoeffizient mit der freiwerdenden Wasserstoffmenge ab, bis er schließlich einen Wert von 1 erreicht, bei dem keine weitere Wasserstofffreisetzung mehr stattfindet und die Deuteriumkonzentration einen neuen Gleichgewichtswert innerhalb des betroffenen Tiefenbereiches angenommen hat.

Das beobachtete Verhältnis vom HD- zum H_2 -Fluß (für $t = 0$) liegt mit 2,2 deutlich höher, als der erwartete Wert von 1,2 nach Gl. (8-10). Dies läßt darauf schließen, daß tatsächlich die HD-Bildung durch die räumliche Korrelation von eingeschossenen D-Atomen und H-Rückstoßatomen gegenüber der Rekombination zu D_2 bevorzugt ist.

Beim generellen Kurvenverlauf zeigt sich hingegen, daß wie erwartet der austretende H_2 -Fluß schneller abnimmt als der HD-Fluß; bedingt durch die quadratische Abhängigkeit der H_2 -Bildung von der Konzentration freier H-Atome innerhalb der a-C:H-Schicht (Gl. (8-9), (8-10)).

Die insgesamt freigesetzten und implantierten Gasmengen lassen sich wiederum über die Integration der austretenden und eindringenden Flußdichten ermitteln. So wurden während der Versuchsdauer von 60 min $9,5 \cdot 10^{16} \text{ H-Atome/cm}^2$ aus der Schicht entfernt, d.h. der Wasserstoffgehalt von ca. 30 nm einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht. Durch Extrapolation des freiwerdenden Wasserstoffflusses läßt sich die insgesamt über eine sehr lange Versuchsdauer freisetzbare Wasserstoffmenge abschätzen zu $1,4 \cdot 10^{17} \text{ H-Atomen/cm}^2\text{s}$, entsprechend dem Gehalt einer 43 nm dicken a-C:H-Schicht. Auch diese Werte liegt beträchtlich über der Reichweite der H-Ionen, so daß auch hier offensichtlich über den Mechanismus von Stoßkaskaden eine Wasserstoffentleerung bis in tiefere Bereiche der a-C:H-Schicht stattfindet. Obwohl die Beweglichkeit freier H- und D-Atome innerhalb von a-C:H sehr gering zu sein scheint, können D-Atome durch sukzessive Austauschreaktionen mit gebundenen H-Atomen langsam in tiefere Bereiche

vordringen und auch dort gebundene H-Atome aus ihren Bindungen verdrängen, die dann als freie Atome mit anderen rekombinieren und nach molekularem Transport freigesetzt werden können. Dabei ist weiterhin zu berücksichtigen, daß für den Isotopenaustausch zwischen gebundenen H-Atomen in der Schicht und Deuteriumatomen nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie benötigt wird, so daß solche Austauschprozesse sehr leicht ablaufen können.

Die während der Versuchsdauer gleichzeitig implantierte Deuteriummenge kann aus dem Verlauf des Partialdrucks des Deuterium-Arbeitsgases bestimmt werden. Abb. 9-5 zeigt die zugehörige Durchflußgröße der Masse 4 (Deuterium) als Teilchenfluß. Die Abnahme dieses Signals während der Entladung entspricht dem zunächst in die Schicht eindringenden Deuteriumfluß, von dem jedoch ein Teil in Form von HD wieder reemittiert wird. Als während des Versuchs implantierte Netto-Deuteriummenge ergibt sich damit ein Wert von ca. $7 \cdot 10^{16}$ D-Atomen/cm², entsprechend 74 % der gleichzeitig freigesetzten Wasserstoffmenge.

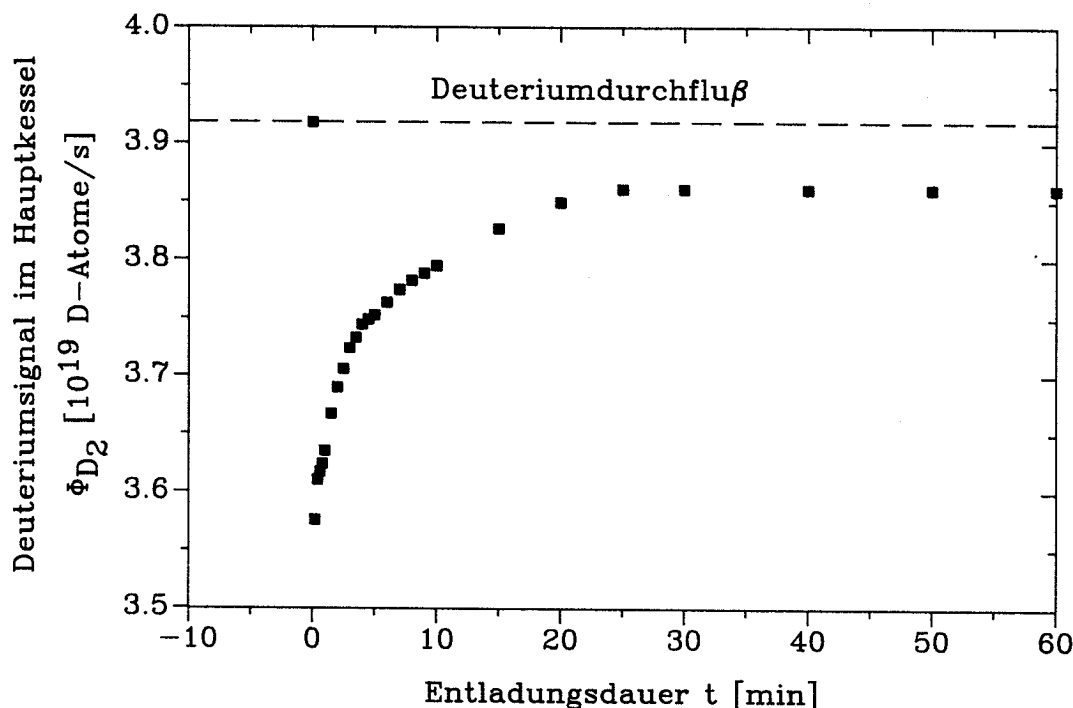


Abb. 9-5 Deuteriumsignal im Hauptkessel bei der RG-Entladung in Deuterium an der frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht (vgl. Abb. 9-4).

Im Anschluß an solche Experimente zum Isotopenaustausch wurden weitere Versuche durchgeführt, in denen die implantierte Deuteriummenge durch eine RG-Entladung in Wasserstoff wieder freigesetzt und quantitativ bestimmt wurde. In Abb. 9-6 sind die freigesetzten Flußdichten von HD und D₂ über der Entladungsdauer für ein solches Anschlußexperiment aufgetragen. Die Wasserstoffflußdichte auf die Wand betrug wieder

$1,1 \cdot 10^{14}$ H-Atome/cm²s. Auch hier bildet zu Anfang der HD-Fluß das größte Signal, während die Deuteriumfreisetzung zu etwa gleich großen Teilen in Form von D₂ und HD erfolgt. Das Verhältnis von freigesetzten D-Atomen pro auftreffendes H-Atom beträgt im Maximum nur noch 1,1 und liegt somit erwartungsgemäß deutlich unter dem äquivalenten Wert beim D-Beschuß der frischen a-C:H-Schicht.

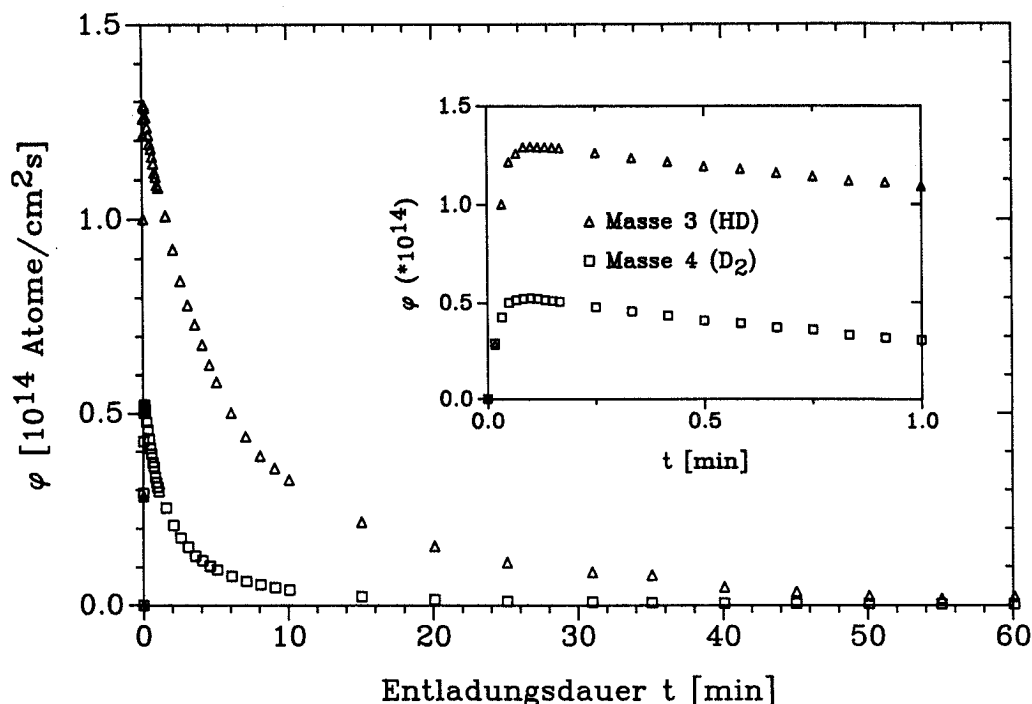


Abb. 9-6 Freisetzung des implantierten Deuteriums durch eine RG-Entladung in Wasserstoff. Die Entladung wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ gezündet. Die eingesetzte Abbildung zeigt ausschnittsweise das Signal während der ersten Minute der RG-Entladung.

Die Integration der Flußdichten führt auf eine Menge von $4,5 \cdot 10^{16}$ D-Atomen/cm² ($1,1 \cdot 10^{16}$ D-Atome/cm² in Form von D₂ und $3,4 \cdot 10^{16}$ D-Atome/cm² in Form von HD), die während der Versuchsdauer von 60 min freigesetzt wurde. Die Extrapolation der Signale für längere Zeiten läßt auf eine freisetzbare Deuteriummenge von $5 \cdot 10^{16}$ D-Atomen/cm² schließen. Dieser Wert sollte in etwa der Menge der im vorangegangenen Versuch implantierten Menge entsprechen, die dort zu $7 \cdot 10^{16}$ D-Atome/cm² ermittelt wurde. Die relativ große Abweichung der Werte voneinander widerlegt jedoch diese Annahme nicht, da die Meßgenauigkeit bei diesem Verfahren, besonders für die kleine relative Änderung des D₂-Signales (Abb. 9-5), wesentlich genauere Aussagen leider nicht zuläßt.

9. 4. Freisetzung des implantierten Deuteriums durch RG-Entladungen in Argon

Selbstverständlich lassen sich auch die implantierten D-Atome wieder durch eine Beaufschlagung der Karbonisierungsschicht mit Edelgasionen freisetzen. Ein solches Experiment zeigt Abb. 9-7, in der die aus der Schicht austretenden Flußdichten als Funktion der Entladungsdauer aufgetragen sind.

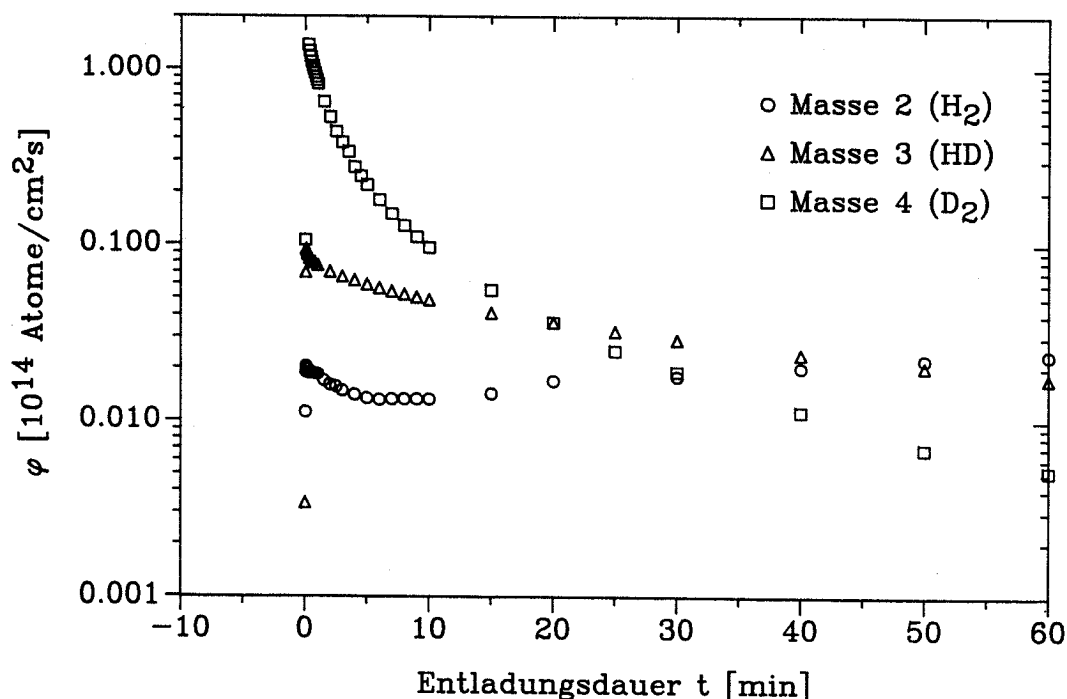


Abb. 9-7 Freisetzung des implantierten Deuteriums durch Beaufschlagung mit Argonionen aus einer RG-Entladung. Die 115 nm dicke a-C:H-Schicht wurde zuvor einem Gesamtfluß von $3,6 \cdot 10^{17}$ D-Atomen/cm² ausgesetzt. Die Argonflußdichte auf die Wand betrug $6,2 \cdot 10^{13}$ Ar-Atome/cm²s.

Eine 115 nm dicke a-C:H-Schicht wurde dazu wiederum 1 Stunde lang einer Flußdichte von $1,0 \cdot 10^{14}$ D-Atomen/cm²s aus einer RG-Entladung, entsprechend einem Gesamtfluß von $3,6 \cdot 10^{17}$ D-Atomen/cm², ausgesetzt und nach einer 24-stündigen Evakuierungsphase mit Ar-Ionen einer Flußdichte von $6,2 \cdot 10^{13}$ Ar-Atomen/cm²s beaufschlagt. Erwartungsgemäß bildet dabei D₂ das weitaus größte Signal und bestätigt somit, daß durch die vorangegangene Entladung in Deuterium der in der Schicht vorhandene Wasserstoff in Oberflächennähe größtenteils durch Deuterium ersetzt wurde. Die Menge des während des Versuches freigesetzten Deuteriums sowie die durch Extrapolation der Signale bestimmten insgesamt freisetzbaren Deuteriummenge beträgt in diesem Fall $3,4 \cdot 10^{16}$ bzw. $3,8 \cdot 10^{16}$ D-Atome/cm². Diese Werte liegen ca. 20 - 25 % niedriger als beim zuvor beschriebenen Freisetzungsexperiment mit einer Wasserstoffentladung und ist offensichtlich durch die geringere Reichweite der Argonionen bedingt. Eine vollständige

Entfernung aller implantierten Deuteriumatome scheint mit dieser Methode nicht möglich, sofern man nicht eine weitgehende Zerstäubung der Schicht zulassen will.

Das Verhältnis von freigesetzten H- und D-Atomen pro auftreffendes Ar-Ion zu Beginn der Entladung liegt mit 2,4 gegenüber dem Wert an einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht höher. Dies deutet darauf hin, daß hier verglichen mit der Freisetzung von Wasserstoff (H), ein höherer Wirkungsquerschnitt vorliegt, wie sich aufgrund der Massenverhältnisse von Projektil- und Targetatomen auch vermuten läßt. Eine quantitative Bestimmung von $\sigma(\text{Ar}, \text{D})$ aus diesem Experiment ist jedoch nicht möglich, da hier die Dynamik der austretenden Flußdichten durch die erniedrigte D-Konzentration gegenüber einer frisch abgeschiedenen a-C:D-Schicht und die damit erhöhte Zahl von Trappingzentren bereits zu sehr verfälscht ist.

Zusammenfassend betrachtet bestätigen die Freisetzungsexperimente die schon bei den Permeationsversuchen gemachte Beobachtung, daß die standardmäßigen a-C:H-Schichten einen sehr hohen Anteil an Wasserstoff enthalten, der z.B. durch den Beschuß mit Teilchen mit einer Energie von einigen 100 eV reduziert werden kann. Die anfängliche Wasserstoffkonzentration liegt somit 30 - 40 % höher als der Wert der Gleichgewichtskonzentration unter Beaufschlagung mit H-Atomen von ca. 150 eV/Proton, obwohl während der Beschichtungsprozedur ein Überschuß an Wasserstoffgas (80 % H₂, 20 % CH₄) vorliegt.

Auch die Reimplantation von Wasserstoff bzw. Deuterium durch Glimmentladungen nach einer Desorption mit RG-Entladungen in Edelgasen führt auf eine neue, niedrigere Gleichgewichtskonzentration, die in etwa derjenigen unter Wasserstoffbeaufschlagung entspricht.

Dies legt die Vermutung nahe, daß der im Methan enthaltene Wasserstoff mit seiner niedrigen spezifischen Energie von nur ungefähr 20 eV/Proton besonders leicht inkorporiert wird und zu dem Überschuß an Wasserstoff führt.

9. 5. Vergleichende Betrachtungen zur Dynamik des Freisetzungs- und Permeationsverhaltens

Die Betrachtung der Permeationsmessungen beschränkte sich bisher im wesentlichen auf die stationären Werte der Permeationsflüsse. Im folgenden soll nun das Zeitverhalten bei den Permeationsmessungen etwas näher beleuchtet werden.

In der Anfangsphase eines Permeationsexperimentes wird die Entwicklung des Permeationsflusses durch eine Reihe von komplexen Faktoren beeinflusst, wie der Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle in der a-C:H-Schicht und der H-Atome in der Eisenmembran, bis sich schließlich ein quasistationärer Zustand ausgebildet hat, in dem sich die auftretenden Effekte bei der Wasserstofffreisetzung

und beim Isotopenaustausch innerhalb der a-C:H-Schicht gegenüber den Transportvorgängen nur noch langsam ändern. In diesem Zustand, der unter den gegebenen Versuchsbedingungen typischerweise nach einigen Minuten erreicht wird, folgt der Permeationsfluß der aus der Schicht freigesetzten Atome in seiner zeitlichen Entwicklung dem freigesetzten Fluß auf der Primärseite, sofern keine gravierenden Strukturveränderungen innerhalb der a-C:H-Schicht auftreten. Der permeierende Anteil der aus der Entladung stammenden Atome hat dann schon fast seinen stationären Endwert erreicht, wie er in Kap. 7 behandelt wurde.

Dies sei am folgenden Beispiel verdeutlicht. Abb. 9-8 zeigt den Verlauf des freigesetzten Wasserstoffflusses auf der Primärseite sowie des Wasserstoffpermeationsflusses bei einer RG-Entladung in Deuterium an einer frisch abgeschiedenen, a-C:H-Schicht. Die Daten sind den bereits vorher beschriebenen Versuchen in Abb. 7-15 und Abb. 9-4 entnommen. Auf beiden Seiten der Membran wurde jeweils der gesamte Wasserstofffluß in Form von H_2 und HD berücksichtigt.

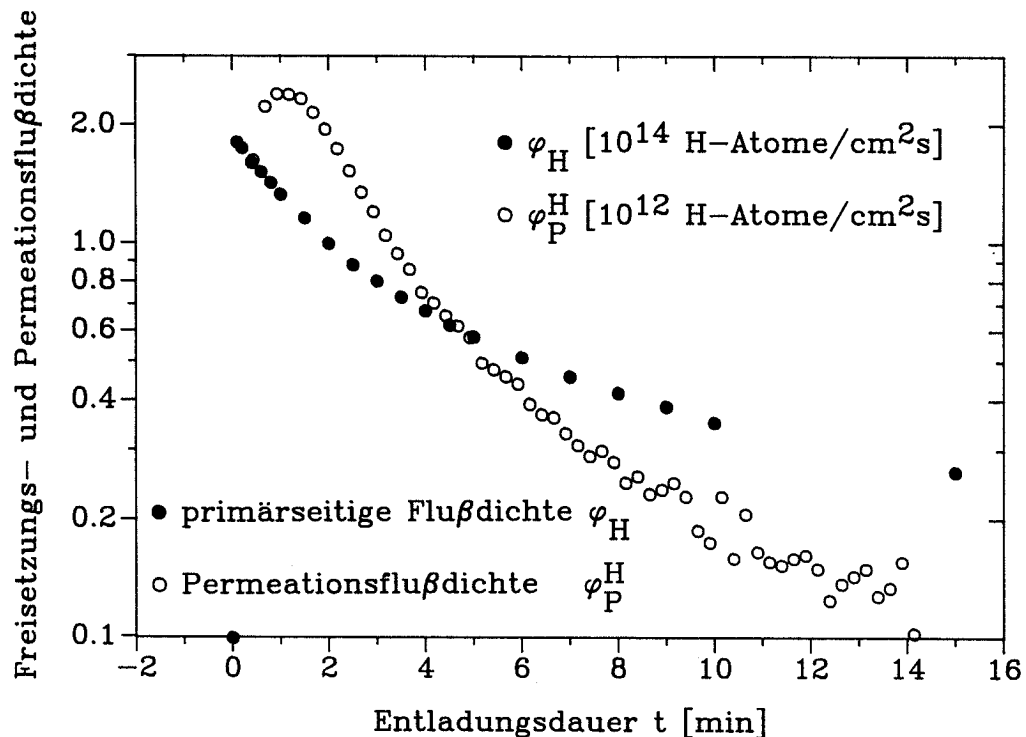


Abb. 9-8 Vergleich der Wasserstoff-Permeations- und -freisetzungsflußdichte bei einer RG-Entladung in Deuterium an einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht. Die Werte sind den Experimenten aus Abb. 7-15 und Abb. 9-4 entnommen.

Wie aus Abb. 9-8 ersichtlich ist, unterliegen beide Flüsse ab einer Entladungsdauer von ca. 5 min ungefähr der gleichen zeitlichen Entwicklung. Offensichtlich findet ein gleichmäßiger Transport des freigesetzten Wasserstoffes in beide Richtungen statt, wobei die Anteile für die Primär- und Sekundärseite durch die Transporteigenschaften innerhalb der a-C:H-Schicht und durch die Charakteristik der Eisenmembran bestimmt

sind.

Der Anteil des während der Versuchsdauer (60 min) permeierten Wasserstoffflusses liegt mit $3,6 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm² gegenüber der Frontseitenfreisetzung ($9,5 \cdot 10^{16}$ H-Atome/cm²) bedeutend niedriger. Dies gilt auch für das Verhältnis der maximal auftretenden Wasserstoffflußdichten auf der Primärseite ($1,9 \cdot 10^{14}$ H-Atome/cm²s) und auf der Sekundärseite ($3,7 \cdot 10^{12}$ H-Atome/cm²s). Dies steht im Einklang damit, daß für den permeierenden Fluß letztlich die molekulare Wasserstoffkonzentration am Interface auf der Frontseite für die absolute Größe des Flusses verantwortlich ist. Während diese Moleküle noch durch die Eisenmembran permeieren müssen, werden auf der Primärseite die Moleküle praktisch ungehindert in den Gasraum freigesetzt. Folglich nimmt der Permeationsfluß wesentlich kleinere Werte an als der primärseitige Freisetzungsfluß.

Etwas anders stellen sich die Verhältnisse bei einer RG-Entladung in Argon an einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht dar.

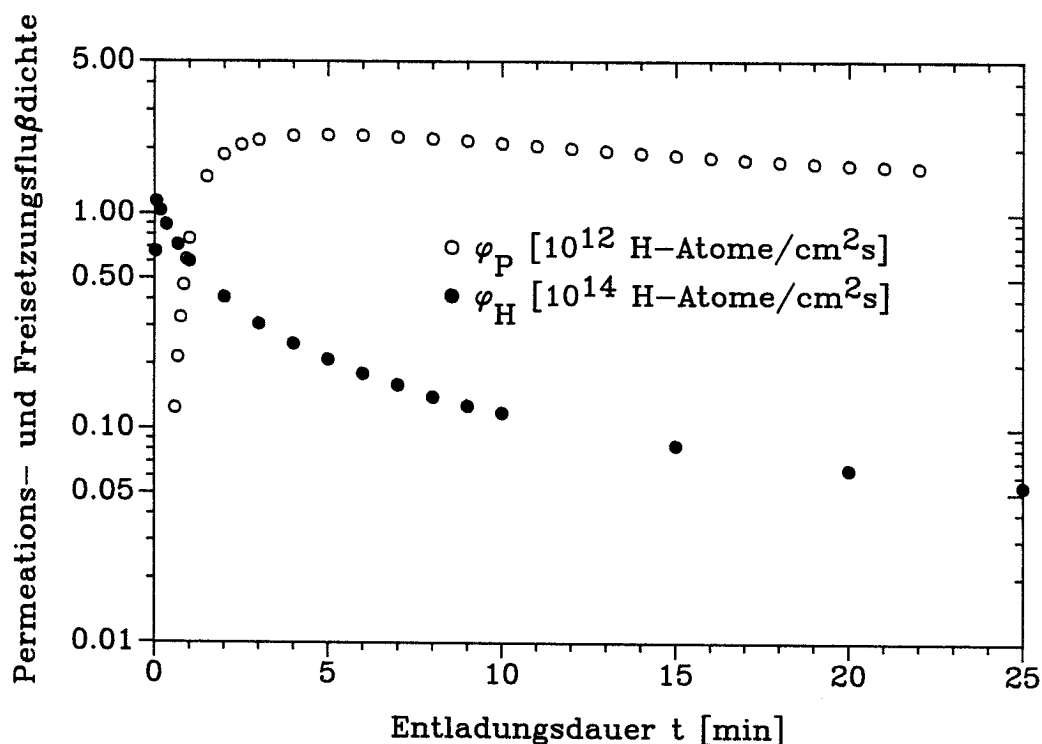


Abb. 9-9 Vergleich der Permeations- und -freisetzungsflußdichte bei einer Glimmentladung in Argon an einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht. Die Werte sind aus Abb. 7-17 und Abb. 9-1 entnommen.

In Abb. 9-9 sind noch einmal der auf der Primärseite freigesetzte Wasserstofffluß aus Abb. 9-1 und der Permeationsfluß aus Abb. 7-17 vergleichend gegenübergestellt. Während auch in diesem Fall wieder die maximale auf der Frontseite freigesetzte Wasserstoffflußdichte mit $1,2 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s zu Anfang gegenüber der höchsten

Permeationsflußdichte mit $3,8 \cdot 10^{12}$ H-Atomen/cm²s wieder wesentlich höher ist, zeigt der Permeationsfluß eine langsamere Abnahme als der primärseitige Fluß. Folglich entfällt auch ein größerer Anteil des integral freigesetzten Wasserstoffes auf das Permeationssignal, das hier mit $3,7 \cdot 10^{15}$ H-Atomen/cm² - gegenüber $2,8 \cdot 10^{16}$ H-Atomen/cm² auf der Primärseite - ca. 12 % des insgesamt während der Versuchsdauer freigesetzten Wasserstoffes ausmacht. Ursache hierfür ist vermutlich eine strukturelle Veränderung der a-C:H-Schicht im Bereich der Argon-Implantationszone, die durch den Entzug des Wasserstoffes eintritt. Eine solche wasserstoffarme Kohlenstoffzone kann den Transport von gebildetem molekularen Wasserstoff zur Oberfläche behindern, so daß dieser verstärkt durch langsamere Permeation durch die Eisenmembran entweichen kann.

Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits in Kap. 7 beschrieben. Es zeigte sich dort, daß der Permeationsfluß von Wasserstoff bei einer RG-Entladung in H₂ nach vorangegangener Argonbombardierung zunächst Werte erreicht, die wesentlich höher als die Stationärwerte liegen (Abb. 7-19), da durch die veränderte Oberflächenschicht eine Freisetzung der rekombinierten H₂-Moleküle in den Primärraum behindert wird.

10. Bedeutung der Ergebnisse für das Wasserstoffrecycling in Tokamaks

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Experimententechnik der Rf- und RG-Entladungen in einem Simulationsaufbau gut geeignet ist, um im Labormaßstab das Wasserstoffrecycling eines Tokamaks mit karbonisierten Wänden zu untersuchen. Der besondere Vorteil eines solchen Simulationsexperimentes liegt dabei in den genauer spezifizierten Versuchsbedingungen begründet, als es an einem Tokamak-Großexperiment möglich wäre. Wenn auch die Teilchenenergie von ca. 20 eV (Rf-Entladung) bzw. 100 - 300 eV (RG-Entladung) nur wenig variiert werden kann, so entspricht sie doch ungefähr derjenigen der Wandflüsse im Tokamak TEXTOR. Die in einer RG-Entladung erreichbaren H-Flußdichten liegen einen Faktor von 2 - 20 unter den Wandflußdichten in TEXTOR (10^{14} - 10^{15} Atome/cm²s). Die hohen integralen Flußdichten lassen sich in einem solchen Laborexperiment jedoch leicht durch eine zeitlich praktisch unbegrenzte Entladungsdauer erreichen, während eine typische TEXTOR-Tokamakentladung lediglich 4 - 4,5 s andauert. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, den Einfluß vieler Tokamakentladungen zu simulieren, wobei - gleich wie im Tokamak - nur eine geringe Erosion der a-C:H-Schichtdicke auftritt, da auch hier ein wirksamer Redepositionsprozess von Kohlenstoff stattfindet.

Im folgenden soll nun die Bedeutung der gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich des Tokamakbetriebes diskutiert werden. Im Hinblick auf die gleichartigen Eigenschaften von a-C:H-Schichten und wasserstoffbestrahltem Graphit kann man davon ausgehen, daß sich diese Überlegungen auch auf die Verhältnisse in einem Tokamak mit graphitischen Wänden übertragen lassen.

Der Anteil des durch die Schicht permeierenden Wasserstoffes soll dabei in diesen Betrachtungen unberücksichtigt bleiben. Für die Zulässigkeit dieser Vernachlässigung sprechen zwei Gründe. Zum einen stellt der Permeationsfluß in den Laborexperimenten durch die beschichtete Eisenmembran nur einen kleinen prozentualen Teil der Menge dar, die z.B. nach einer Konditionierung mit Edelgasen in der a-C:H-Schicht implantiert wird. Zum anderen weisen die typischerweise verwendeten Strukturmaterialien eines Tokamaks eine wesentlich kleinere Diffusivität für Wasserstoff auf als das hier untersuchte Eisen, wodurch in der Praxis die Bedeutung der Wasserstoffpermeation weiter in den Hintergrund tritt.

Wie die Simulationsexperimente gezeigt haben, ist das Recyclingverhalten einer a-C:H-Schicht abhängig von ihrer Vorgeschichte und der Recyclingkoeffizient kann zwischen Werten von $R \approx 2,6$ für eine frisch abgeschiedene Schicht und $R \approx 0$ direkt nach einer Vorbehandlung durch Edelgasbeschuß aus einer RG-Entladung variieren.

Die aus einer frisch karbonisierten Maschine während des Betriebes freisetzbaren Wasserstoffmengen sind ganz beträchtlich. Geht man davon aus, daß sich der Nettogehalt an Wasserstoff durch die auftretenden Wandflüsse in einer 40 nm dicken Oberflächenschicht um 20 % verringern läßt, so entspricht dies im Fall des Tokamaks TEXTOR einer insgesamt freisetzbaren Menge von $9 \cdot 10^{21}$ H-Atomen oder der gesamten Teilchenzahl von 30 Plasmafüllungen einer Tokamakentladung (das TEXTOR-Plasma enthält typisch $3 \cdot 10^{20}$ Protonen pro Entladung). Aus dieser Überlegung wird deutlich, daß durch eine geeignete Wandkonditionierung die Möglichkeit geschaffen werden muß, eine aktive Plasmadichteregulation betreiben zu können, d.h. es müssen Werte für den Recyclingkoeffizienten $R \approx 1$ erreicht werden. Darüber hinaus ist es für den Betrieb von Zusatzheizungen wie der Neutralteilcheninjektion notwendig, auch Werte $R < 1$ durch gezielten Einsatz von Konditionierungsverfahren einstellen zu können, um einen unkontrollierten Dichtezuwachs durch den eingeschossenen Wasserstoff verhindern zu können. Ein mögliches Verfahren hierzu bieten die RG-Entladungen in Edelgasen, durch die der Gehalt an Wasserstoff in der a-C:H-Schicht und damit der Recyclingkoeffizient drastisch verringert werden können. Im Falle einer Beaufschlagung mit Argonionen konnte in den Simulationsexperimenten bei nachfolgenden RG-Entladungen in reinem Wasserstoff eine Menge von $(2 - 3) \cdot 10^{16}$ H-Atome/cm² reimplantiert werden. Übertragen auf die Situation am Tokamak TEXTOR bedeutet dies, daß die derart vorbehandelte Karbonisierungsschicht eine integrale Menge von $(7 - 11) \cdot 10^{21}$ H-Atome wieder aufnehmen kann. Dies entspricht der gesamten Menge von 20 - 35 Plasmafüllungen. Bei den typischen Wandflüssen ($10^{14} - 10^{15}$ Atome/cm²) ergibt sich rein rechnerisch eine Zeitdauer von 20 - 300 s, bis die a-C:H-Schicht wieder ihre Sättigungskonzentration an Wasserstoff erreicht hat, entsprechend einer Anzahl von 5 - 75 Tokamakentladungen. In der Praxis dürfte dieser Wert jedoch noch höher liegen, da auch der Recyclingkoeffizient mit zunehmender Inkorporation von Wasserstoff wieder langsam dem Wert $R = 1$ zustrebt und somit Wasserstoffatome in das Plasma reemittiert werden. Der Wert $R \approx 0$ in der Phase direkt nach der Konditionierung entspricht dabei formal einem unendlich großen Saugvermögen für die auf die Wand auftreffenden Wasserstoffatome.

Für solche extrem niedrigen Recyclingkoeffizienten nach einer Edelgasentladung sind im wesentlichen zwei Effekte verantwortlich. Zum einen können die auftreffenden Atome direkt in der wasserstoffverarmten Schicht implantiert und in die Schichtstruktur eingebaut werden. Daneben kann jedoch auch diese - durch RG-Entladungen in Edelgasen - in ihrer Struktur veränderte Oberflächenzone den Transport des in tieferen Schichten implantierten Wasserstoffes und seine Freisetzung stark behindern.

Eine Komplikation für den praktischen Einsatz dieses Konditionierungsverfahrens im Tokamak ergibt sich jedoch aus der freiwerdenden Menge des in der a-C:H-Schicht

implantierten Argons, die in den Simulationsexperimenten $2 \cdot 10^{15}$ Ar-Atome/cm² betrug. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich abschätzen, daß während einer 4 s langen Tokamakentladung mit Wandflußdichten von $5 \cdot 10^{14}$ H-Atomen/cm²s insgesamt $6 \cdot 10^{19}$ Argonatome in das Plasma gelangen. Bei vollständiger Ionisation der Argonatome würde dies zu einer 4,5-fachen Erhöhung der Elektronenanzahl führen. Allein durch die Anwesenheit der Argonverunreinigung würde damit der Wert für Z_{eff} auf 14,3 ansteigen, wenn nicht zuvor eine disruptive, unkontrollierte Beendigung der Tokamakentladung zwangsläufig unvermeidlich wäre.

Einen Ausweg aus dieser Situation bietet, neben einer möglichen thermischen Ausgasung der Schicht, die Verwendung von Helium anstelle von Argon zur effektiven Wandkonditionierung. Aufgrund der wesentlich niedrigeren Kernladungszahl des Heliums wirkt sich hier die Freisetzung implantierter Heliumatome nicht mehr so gravierend aus. Würde z.B. unter sonst gleichen Bedingungen eine zur Argonfreisetzung vergleichbare Menge an Helium während der Tokamakentladung aus der a-C:H-Schicht in das Plasma gelangen, so würde in diesem Fall die effektive Kernladungszahl nur auf den Wert $Z_{\text{eff}} \approx 1,3$ ansteigen.

Zudem muß beachtet werden, daß oberhalb von ca. 300 °C eine starke thermische Desorption von niederenergetisch implantiertem Helium aus Graphit einsetzt [Philipps89]. Es erscheint deshalb auch möglich, durch gezieltes Ausheizen der Schicht den Anteil der gespeicherten Edelgasmenge zu verringern.

Als weiteren vorteilhaften Nebeneffekt besitzen die Heliumionen, verglichen mit den Argonionen gleicher Energie, eine größere Reichweite in a-C:H, so daß sich eine breitere wasserstoffverarmte Zone mit einer entsprechend höheren Aufnahmekapazität für atomaren Wasserstoff erreichen läßt. Dieses Verfahren wurde dann auch kürzlich zur Konditionierung der karbonisierten ersten Wand im Tokamak TEXTOR eingesetzt.

Der Einfluß der Wandkonditionierung ist beispielhaft anhand einer Meßreihe an TEXTOR in Abb. 10-1 gezeigt. Dargestellt ist jeweils die mittlere zentrale Elektronendichte $\bar{n}_e(0)$ während der Dauer der Tokamakentladung. Die Wandtemperatur betrug bei allen Entladungen ca. 150 °C. Das zu jeder Entladung zugehörige Signal des Gaseinlasses zeigt Abb. 10-2. Bei diesem Signal handelt es sich um die Druckabnahme im Vorratsbehälter des Gaseinlaßsystems, die somit direkt proportional zur eingelassenen Gasmenge ist. Während beim jetzigen System eine direkte Dichtekontrolle über den rückgeregelten Gaseinlaß möglich ist, konnten bei den beschriebenen Versuchen nur fest vorgegebene Werte für die eingelassenen Gasmengen eingestellt werden. Der Gaseinlaß erfolgt dabei in zwei Phasen: 300 ms vor Entladungsbeginn wird mit dem Vorfüllimpuls begonnen. Nach Zündung der Tokamakentladung läßt sich dann durch weiteren Gaseinlaß die Dichte im Plasma noch weiter steigern.

Ausgehend von einer bereits bestehenden Karbonisierung wurden eine Reihe von

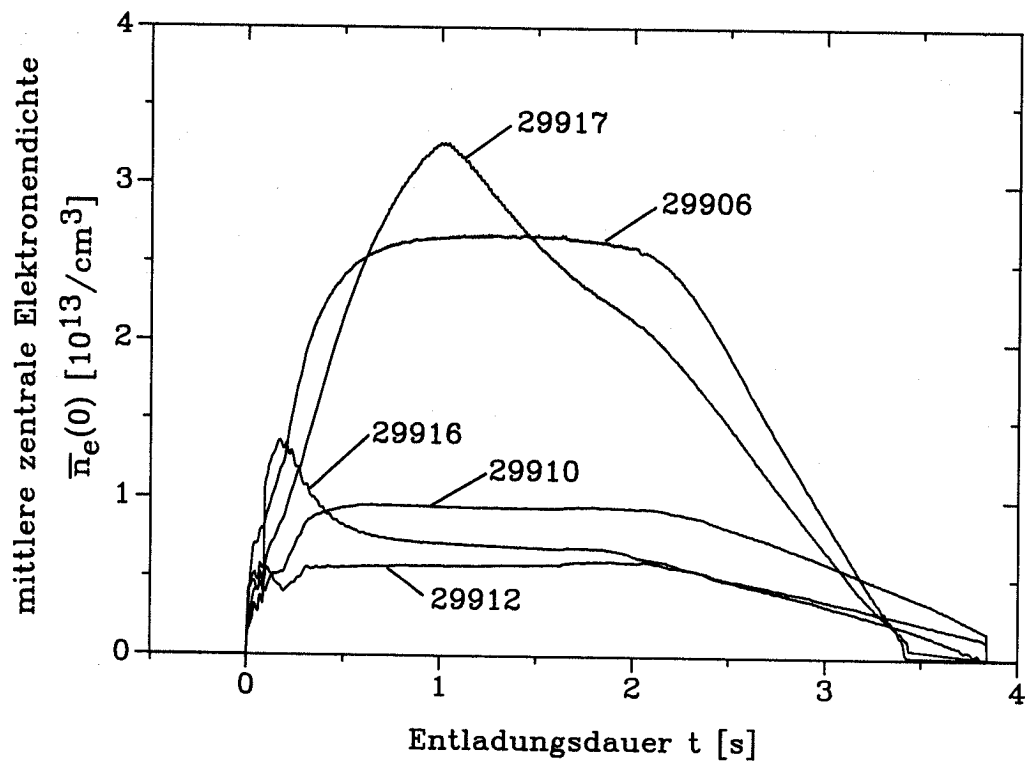


Abb. 10-1 Verlauf der mittleren zentralen Elektronendichte $n_e(0)$ im karbonisierten Tokamak TEXTOR (bis Schußnummer 29907) und nach einer 20-minütigen RG-Entladung in Helium (nach Schußnummer 29907). Die Linertemperatur betrug ca. 150 °C.

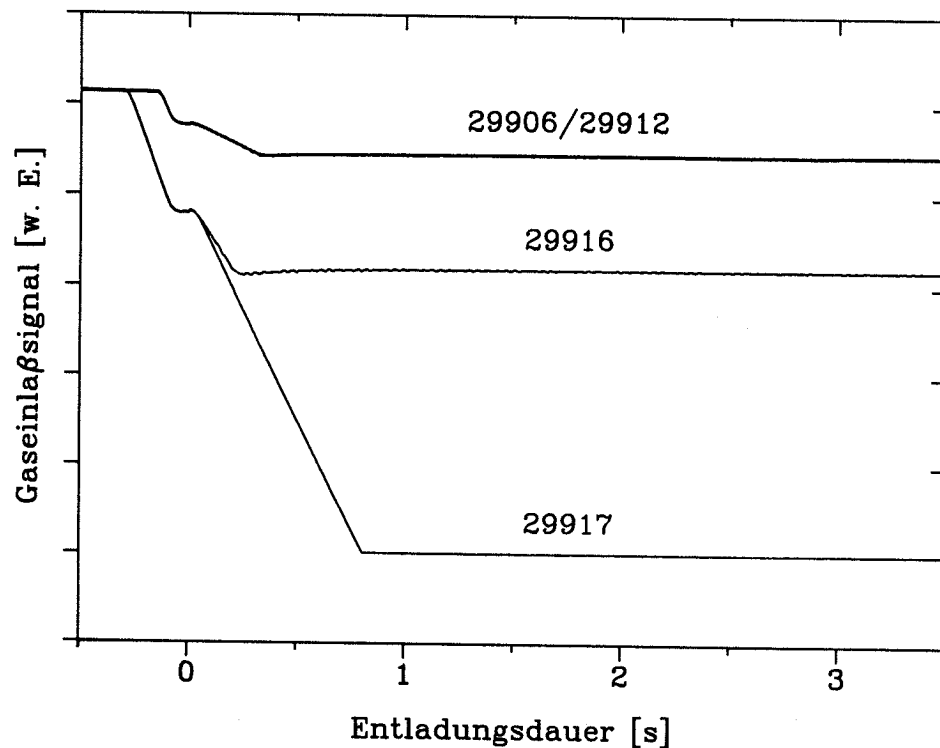


Abb. 10-2 Gasfüllprogramm zu den Wasserstoff-Recyclingexperimenten in TEXTOR. Gezeigt ist der Druckabfall im Vorratsbehälter des Gaseinlaßsystems.

Tokamakentladungen durchgeführt, bei denen die wesentlichen Parameter (Plasmastrom, Gasprogramm etc.) konstant gehalten wurden. Schließlich wurde ein Zustand erreicht, in dem sich bei jeder Entladung ein praktisch identischer Verlauf der Elektronendichte einstellte. Die zur Entladung 29906 zugehörige Kurve in Abb. 10-1 zeigt einen solchen typischen Verlauf. Die lange Plateauphase zwischen dem Ende des Gaseinlasses und der beginnenden Abnahme des Plasmastromes zeigt, daß unter den gegebenen Bedingungen ein Recyclingkoeffizient $R \approx 1$ vorliegt und somit auch keine Dichteänderung auftritt. Der oberflächennahe Bereich der a-C:H-Schicht enthält demnach eine Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff, die durch die Wandflüsse während der Entladungen nicht beeinflusst wird.

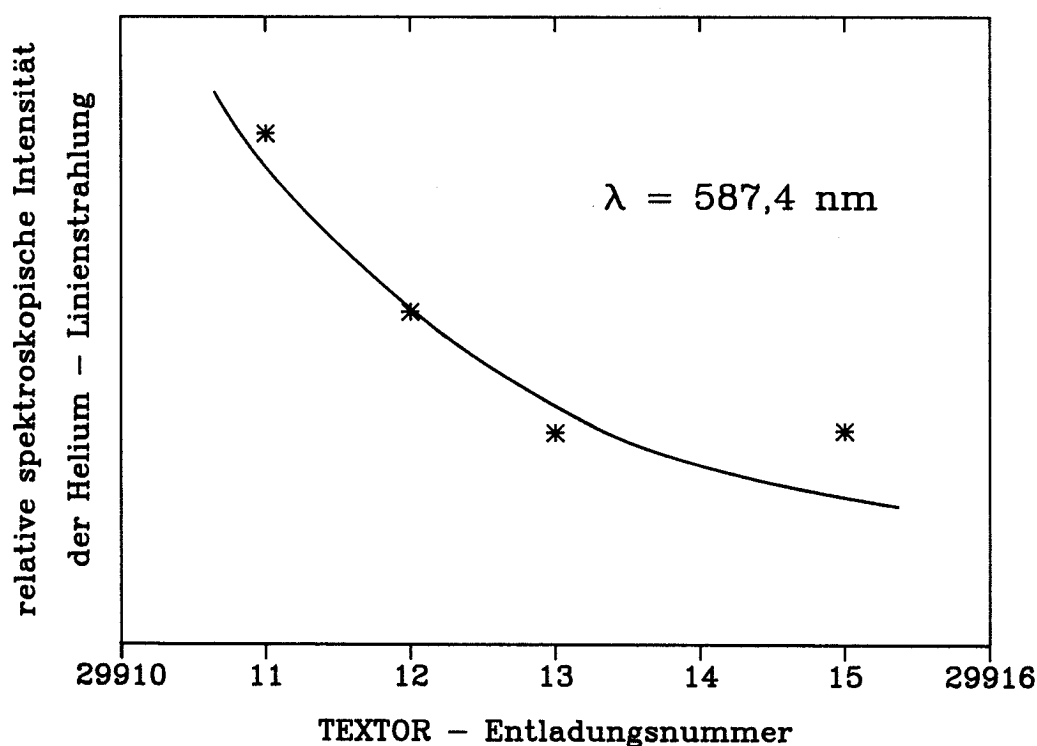


Abb. 10-3 Relative spektroskopische Intensität der Helium-Strahlung während der Plateauphase der Tokamakentladung nach der Konditionierung durch die RG-Entladung in Helium.

Diese Verhältnisse ändern sich jedoch nach einer 20-minütigen Glimmentladung in Helium, wie sie nach der Entladung 29907 durchgeführt wurde. In der darauffolgenden Entladung 29910 (bei den fehlenden Entladungsnummern handelt es sich um Gastest-"schüsse" ohne Plasmabetrieb sowie um Entladungen, die disruptiv bereits in einer sehr frühen Anfangsphase ($< 1 \text{ s}$) endeten) stellte sich dann, trotz gleichem Gaseinlaßprogramms wie vorher, eine ca. 3-fach geringere Dichte ein. Diese Abnahme wird durch das große Aufnahmevermögen der a-C:H-Schicht für Wasserstoff erklärt, das durch die Verarmung an gebundenem Wasserstoff in der Schicht durch die

vorangegangene RG-Entladung in Helium hervorgerufen wird. Die auf die Wand auftreffenden Wasserstoffflüsse werden dabei größtenteils nicht reemittiert, so daß eine Erniedrigung der Dichte eintritt. Die zunächst verwunderlich erscheinende Tatsache, daß trotz des Recyclingkoeffizienten $R < 1$ eine konstante Elektronendichte nach Beendigung des Gaseinlasses erreicht wird, findet ihre Erklärung bei der Betrachtung der Zusammensetzung des Tokamakplasmas. In Abb. 10-3 ist die relative Intensität der spektroskopisch gemessenen 587,4 nm-Linienstrahlung von Helium für die Entladungen 29911 - 29915 aufgetragen. Hieraus geht hervor, daß hauptsächlich Helium, das während der Glimmentladung in der a-C:H-Schicht implantiert wurde und nun durch die Wasserstoffflüsse auf die Wand wieder freigesetzt wird, zur Plasmadichte beiträgt und zu 100 % recycelt wird. Folglich nimmt dann auch mit geringer werdender Heliumfreisetzung die stationäre Dichte von Entladung zu Entladung ab. Ab dem TEXTOR-Schuß 29914 wurde dann das Gaseinlaßprogramm in mehreren Stufen geändert und jeweils eine größere Wasserstoffmenge eingelassen. Dabei wird bei jeder Entladung nur für die Zeitdauer des Gaseinlasses eine wachsende Dichte beobachtet, die dann schnell durch die stark "pumpende" Wand wieder reduziert wird. Im Fall der Entladung 29916 betrug die insgesamt eingelassene Wasserstoffmenge ungefähr das 3-fache der Menge, die im ursprünglichen Gasprogramm eingelassen wurde; die maximale Dichte liegt jedoch um einen Faktor 2 niedriger.

Bei der Entladung 29917 wurde schließlich der Gaseinlaß drastisch erhöht. Das zugehörige Drucksignal in Abb. 10-2 überschreitet die Bereichsgrenze des Druckmeßsystems, so daß für die eingelassene Gasmenge nur ein Wert angegeben werden kann, der höher als das 7,5-fache der ursprünglichen Gasmenge liegt. Die erreichte Elektronendichte in der Tokamakentladung weist zwar nun einen Spitzenwert auf, der höher liegt als vor der RG-Entladung in Helium; die starke Abnahme des Dichtesignals zeigt jedoch, daß auch 8 Entladungen nach der Wandkonditionierung die a-C:H-Schicht noch ein starkes Aufnahmevermögen für Wasserstoff ($R < 1$) aufweist, wie es auch nach den Laborversuchen zur Konditionierung mit RG-Entladungen in Edelgasen zu erwarten ist.

Im Hinblick auf einen zukünftigen Fusionsreaktor ergeben sich weitere Konsequenzen für das Wasserstoffrecycling. In einer solchen Maschine werden Wandflüsse erwartet, die zu ca. 10 % aus Helium bestehen. Man kann deshalb darüber spekulieren, ob diese Edelgasflüsse einen fortwährenden Beitrag zur Desorption von Wasserstoff aus der ersten Wand liefern.

11. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der Mechanismen für den Wasserstofftransport in a-C:H-Schichten sowie für die Wasserstofffreisetzung und das -recycling an a-C:H-Schichten, wie sie heutzutage als ein bevorzugtes Wandmaterial in der Fusionsforschung eingesetzt werden.

Zu diesem Zweck wurden Laborexperimente durchgeführt, in denen die Permeation von Wasserstoff durch eine dünne, karbonisierte Eisenmembran und die Wechselwirkung des Wasserstoffes mit der beschichteten Wand studiert werden konnten. Neben den Messungen mit reinem Wasserstoff aus der Gasphase ließ sich auch mittels hochfrequenzunterstützter Glimmentladungen der niederenergetische Fluß von Wasserstoffionen auf die karbonisierte Wand eines Tokamaks simulieren.

Bei den Permeationsexperimenten zum Wasserstofftransport zeigte sich, daß die stationären Permeationsflüsse bei primärseitiger molekularer Beaufschlagung mit Wasserstoffgas im Druckbereich von 0,01 bis 100 mbar bis zu einer untersuchten Schichtdicke von 120 nm nicht beeinflußt werden. Ebenso ließ sich innerhalb des experimentellen zeitlichen Auflösungsvermögens von ca. 1,5 s keine Verzögerung des Permeationssignales durch den a-C:H-Film bei schnellen Druckänderungen auf der Primärseite nachweisen.

Durch weitere Experimente zur molekular getriebenen Permeation mit dem Wasserstoffisotop Deuterium konnte belegt werden, daß bei niedrigen Wandtemperaturen (in allen Experimenten 100 °C) kein Austausch zwischen dem permeierenden Deuterium und dem gebundenen Wasserstoff der a-C:H-Schicht stattfindet, wie er beobachtet wird, wenn atomares bzw. ionisiertes Deuteriumgas mit der a-C:H-Schicht in Wechselwirkung tritt. Des weiteren zeigte auch keine der untersuchten Eigenschaften der Karbonisierungsschicht eine Änderung durch längere Beaufschlagung mit molekularem Wasserstoff.

Die Ergebnisse dieser Messungen stützen somit die Vermutungen, daß Wasserstoff (und seine Isotope) in Form von Molekülen durch die a-C:H-Schicht diffundiert, während im Gegensatz dazu der Transport in Metallen durch die Diffusion von Wasserstoffatomen über Zwischengitterplätze erfolgt.

Bei der Permeation unter atomarer Beaufschlagung mit Wasserstoff besteht hingegen eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Energie der einfallenden Teilchen. So wurde bei diesen Permeationsuntersuchungen bei wachsender Schichtdicke zunächst eine sehr starke Zunahme des stationären Permeationsflusses beobachtet, die auf eine Herabsetzung der Oberflächenrekombinationsrate auf der Frontseite der Membran zurückgeführt werden kann. Ab einer bestimmten Schichtdicke nimmt der stationäre Permeationsfluß wieder ab, wobei das Auftreten des Maximums mit der Energie und damit der Reichweite der eindringenden Teilchen korreliert ist.

Ein solches Verhalten deutet darauf hin, daß die Beweglichkeit freier, d.h. ungebundener Wasserstoffatome innerhalb der a-C:H-Schicht gegenüber Molekülen wesentlich geringer sein muß und die molekulare Diffusion die atomare somit weit überwiegt. Die Abhängigkeit des stationären Permeationsflusses läßt sich deshalb in einem einfachen Modell quantitativ beschreiben, in dem von einer Rekombination der eindringenden Atome zu Molekülen und anschließender molekularer Diffusion ausgegangen wird. Die zu dieser Beschreibung charakteristischen Parameter sind die Reichweite der Teilchen in a-C:H, die Diffusionskonstante für den molekularen Wasserstoff und die Permeationseigenschaften der metallischen Eisenmembran.

Bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten zeigte sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse und dem theoretischen Ansatz unter der Annahme zweier unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten innerhalb der Implantationszone und der übrigen ungestörten a-C:H-Schicht. Dabei wird in Betracht gezogen, daß durch die zugeführte Leistung des eindringenden Teilchenflusses eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Reichweitenbereiches der Stoßkaskaden eintreten kann (sog. teilcheninduzierte bzw. strahlungsinduzierte Diffusionserhöhung). Die Diffusionskonstanten für den molekularen Wasserstofftransport in a-C:H bei 100 °C wurden zu

$$D_0 = (3,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{innerhalb der Implantationszone und}$$

$$D_1 = (2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{für die übrige ungestörte a-C:H-Schicht ermittelt.}$$

Diese Ergebnisse stehen auch im Einklang mit den Messungen zur Permeationsdynamik bei molekularer Beaufschlagung der karbonisierten Membran, bei der sich eine untere Grenze von $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt.

Die Analyse des zeitabhängigen Permeationsflusses beim Beschuß einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht mit energiereichen Teilchen aus einer RG-Entladung zeigt, daß dabei eine Freisetzung von Wasserstoff aus der Schicht stattfindet, der dann ebenfalls permeieren oder auch auf der Primärseite freigesetzt werden kann. Die primärseitig austretenden Flußdichten liegen dabei um einen Faktor bis zu 300 über den Permeationsflüssen, da hier die Eisenmembran für den letztlich permeierenden Fluß einen zusätzlichen Hemmfaktor darstellt. Die weiteren Experimente haben gezeigt, daß sich durch RG-Entladungen in Wasserstoffisotopen bzw. Argon eine Wasserstoffmenge von $1,4 \cdot 10^{17} \text{ H-Atome/cm}^2 \pm 30 \%$ bzw. $3,5 \cdot 10^{16} \text{ H-Atome/cm}^2 \pm 30 \%$ aus der a-C:H-Schicht freisetzen lassen, entsprechend dem Wasserstoffgehalt von 43 nm bzw. 11 nm einer frischen Karbonisierungsschicht. Dabei ist zu beachten, daß im Falle der Wechselwirkung mit Wasserstoff oder Deuterium ein Austausch zwischen den eindringenden und ursprünglich in der Schicht gebundenen Teilchen stattfindet, bis sich schließlich ein neues Konzentrationsgleichgewicht einstellt. Die Messungen zur Deuteriumimplantation ergeben für diese neue Gleichgewichtskonzentration im Reaktionsbereich Werte, die bei 65 - 75 % der anfänglichen Wasserstoffkonzentration

liegen.

Auch die Reimplantation von Wasserstoff nach einer Desorption durch Edelgasentladungen führt auf eine neue niedrigere Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff, die ebenfalls mit ca. 70 % dem Wert entspricht, wie er bei den Isotopenaustauschexperimenten an frisch abgeschiedenen Schichten ermittelt wurde. Die in der Schicht implantierte Edelgasmenge wird hierbei wieder quantitativ freigesetzt.

Die vorstehend erwähnten Beobachtungen lassen sich durch einen Überschußanteil an Wasserstoff in der a-C:H-Schicht erklären, der während des Karbonisierungsprozesses eingebaut wird. Ursache dafür sind vermutlich die im Methanmolekül gebundenen Wasserstoffatome, die mit einer vergleichsweise niedrigen Energie von 20 eV/Proton auf die Wand auftreffen und wahrscheinlich leichter in die Schicht eingebaut werden als die H-Atome aus den auftreffenden Wasserstoffatom- und -molekülen.

Die Freisetzung des Wasserstoffes zeigte in den Untersuchungen ein komplexes Verhalten. Der dominante Prozeß ist dabei die stoßinduzierte Desorption gebundenen Wasserstoffes innerhalb der Schicht. Die dadurch gebildeten freien Wasserstoffatome können untereinander oder auch mit eingedrungenen H- bzw. D-Atomen rekombinieren und werden nach molekularer Diffusion durch die a-C:H-Schicht in den Gasraum freigesetzt. Die mit abnehmender Wasserstoffkonzentration dazu konkurrierenden Prozesse sind der Wiedereinfang solcher gebildeten freien Wasserstoffatome an geeigneten Bindungen innerhalb der a-C:H-Schicht und die abnehmende Rekombinationswahrscheinlichkeit zu Molekülen, die durch die geringer werdende Konzentration an freien Atomen bedingt ist. Die aus den durchgeführten Versuchen ermittelten Werte für die Wirkungsquerschnitte der Wasserstofffreisetzung ergeben sich zu

$\sigma(\text{D,H}) = 4,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ für die H-Freisetzung durch den Deuteriumfluß aus einer RG-Entladung und

$\sigma(\text{Ar,H}) = 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bei einem entsprechenden Argonbombardement einer frisch abgeschiedenen a-C:H-Schicht.

Ein Vergleich der Labormessungen mit Ergebnissen aus dem praktischen Tokamakbetrieb zeigt, daß sich die aus den Simulationsexperimenten gewonnenen Erkenntnisse über das Recyclingverhalten von a-C:H-Schichten, und dessen Beeinflussung, direkt auf die Verhältnisse in den heutigen Fusionsforschungsanlagen, wie z.B. TEXTOR, übertragen lassen. Solche Laboruntersuchungen stellen somit ein wichtiges und vielseitiges Instrument dar, die überaus komplexen Vorgänge der Plasma-Wand-Wechselwirkung in einem Tokamak mit beschichteter erster Wand zu untersuchen und aufzuklären.

Literaturverzeichnis

- [Adel87] M.E. Adel, R. Kalish, S. Prawer
J. Appl. Phys., 62 (1987) 4096
- [Aisenberg71] S. Aisenberg, R. Chabot
J. Appl. Phys., 42 (1971) 2953
- [Ali-Khan79] I. Ali-Khan, K.J. Dietz, F. Waelbroeck, P. Wienhold
Report KFA Jülich, Jül-1597 (1979)
- [Amemiya87] H. Amemiya et al.
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 647
- [Anderson79] L.P. Anderson, S. Berg, H. Norström, R. Olaison, S. Towta
Thin Solid Films, 58 (1979) 155
- [Angus86a] J.C. Angus
Thin Solid Films 142 (1986) 145
- [Angus86b] J.C. Angus, P. Koidl, S. Domitz
Plasma Deposited Thin Films
Herausgeber: J. Mort, F. Jansen
CRC-Press, Boca Raton, Florida, USA 1986
- [Angus87] J.C. Angus
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 179
- [Antoniazzi89] A.B. Antoniazzi, A.A. Haasz, P.C. Stangeby
J. Nucl. Mater., 162-164 (1989) 1065
- [Balzers1] Die Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik
Druckschrift der Firma Balzers AG, Liechtenstein
- [Balzers2] Beschreibung, Berechnungsgrundlagen, Einsatzbeispiele,
Leistungsdaten von PFEIFFER-Turbomolekularpumpen
Druckschrift der Firma Balzers AG, Liechtenstein
- [Banno87] T. Banno
Dissertation Universität Düsseldorf 1987
Report KFA Jülich, Jül-2114 (1987)
- [Baskes84] M.I. Baskes
J. Nucl. Mater., 128+129 (1984) 676
- [Becker78] R. Becker
Theorie der Wärme
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1987
- [Besocke87] K. Besocke, G. Flentje, U. Littmark, H.G. Esser,
P. Wienhold, J. Winter
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 651
- [Betz74] G. Betz, G.K. Wehner, L. Toth, A. Jochi
J. Appl. Phys., 45 (1974) 5312

- [Biersack80] J.P. Biersack, L.G. Haggmark
Nucl. Instr. and Meth., 174 (1980) 257
- [Bubenzer83] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl
J. Appl. Phys., 54 (1983) 4590
- [Crank56] J. Crank
The Mathematics of Diffusion, Oxford at the Clarendon Press 1956
- [Demichelis87] F. Demichelis, M. Fanciulli, G. Kaniadakis, E. Tresso, G. Della Mea, A. Paccagnella, A. Tagliaferro, P. Rava, E. Giamello
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 213
- [Dietz76] K.J. Dietz, E. Geissler, F. Waelbroeck, J. Kirschner, E.A. Niehisch, K.G. Tschersisch, G. Stöcklin, E. Vietzke, K. Vogelbruch
J. Nucl. Mater., 63 (1976) 167
- [Dietz77] K.J. Dietz, F. Waelbroeck, P. Wienhold
Report KFA Jülich, Jül-PP-1448 (1977)
- [Dietz79] K.J. Dietz, I. Ali-Khan, F. Waelbroeck, P. Wienhold
Proc. 4th. Int. Symp. Plasma Chemistry
Zürich, Aug. 1979, IUPAC Communications
- [Dischler83] B. Dischler, A. Bubenzer, P. Koidl
Solid State Commun., 48 (1983) 105
- [Dischler85] B. Dischler, G. Brandt
Industrial Diamond Review, 45 (1985) 131
- [Eckstein76] W. Eckstein, F.E.P. Matschke, H. Verbeek
J. Nucl. Mater., 63 (1976) 199
- [Enke80] K. Enke, H. Dimigen, H. Hübsch
Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 291
- [Fink83] J. Fink, T. Müller-Hienzerling, J. Pflüger, A. Bubenzer, P. Koidl, G. Crecelius
Solid State Commun., 47 (1983) 687
- [Gambino80] R.J. Gambino, J.A. Thompson
Solid State Commun., 34 (1980) 15
- [Himmler50] W. Himmler
Z. Phys. Chem., 195 (1950) 244
- [Jansen84] F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan, S. Hark
31th Symp. Amer. Vacuum Soc., Reno, Nevada, USA 1984
- [Jones82] D.I. Jones, A.D. Stewart
Phil. Mag., B46 (1982) 423
- [Kehr75] K.W. Kehr
Report KFA Jülich, Jül-1211 (1975)
- [Kögel88] G. Kögel, D. Schödlbauer, W. Triftshäuser, J. Winter
Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 1550

- [Langmuir12] I. Langmuir
J. Am. Chem. Soc., 34 (1912) 1310
- [Leibfried60] G. Leibfried, W. Ludwig
Z. für Phys., 160 (1960) 80
- [Lettington87] A.H. Lettington
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 359
- [Leybold82] Grundlagen der Vakuumtechnik
Berechnungen und Tabellen
Druckschrift der Firma Leybold AG, 11/1982
- [Littmark89] U. Littmark, U. Linke, G. Flentje, H.G. Esser, J. Winter
Proc. 8. PSI, Jülich, BR Deutschland (Mai 1988)
J. Nucl. Mater., 162-164 (1989) 881
- [Livshits78] A.I. Livshits, M.E. Notkin, S.V. Yaklovlev
Sov. Techn. Phys. Lett., 4 (1978) 192
- [Louthan76] M.R. Louthan, R.G. Derrick, J.A. Donovan, G.R. Coskey
Hydrogen Transport in Iron and Steel
in: Effect of Hydrogen on Behavior of Materials,
A.W. Thompson, I.M. Bernstein (Hrsg.)
Metallurgical Soc., AIME, New York (1976)
- [McKenzie83] D.R. McKenzie, R.C. Phedran, N. Savvides, L.C. Botten
Phil. Mag., B48 (1983) 341
- [Meyerson80] B. Meyerson, F.W. Smith
Solid State Commun., 34 (1980) 531
- [Mirtich87] M.J. Mirtich
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 377
- [Moravec80] T.J. Moravec
Thin Solid Films, 70 (1980) L9-L10
- [Orlov87] M.L. Orlov, V.M. Elinson, V.E. Kochurikhin
Russ. J. Phys. Chem., 61(3) (1987) 434
- [Pankow86] U. Pankow
Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich, 1986
- [Philipps87] V. Philipps, E. Vietzke, M. Erdweg, K. Flaskamp
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 292
- [Philipps89] V. Philipps et al.
Veröffentlichung in Vorbereitung
- [Pillath87] J. Pillath, J. Winter, F. Waelbroeck
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 449
- [Pillath89] J. Pillath, J. Winter, F. Waelbroeck
Proc. 8. PSI, Jülich, BR Deutschland (Mai 1988)
J. Nucl. Mater., 162-164 (1989) 1046

- [Pospieszczyk87] A. Pospieszczyk, G.G. Ross
Proc. 14th EPS Conf. Contr. Fusion and Plasma Phys., Madrid, 1987
- [Profant85] M. Profant, R. v. Seggern, P. Wienhold, E. Horlitz
Report KFA Jülich, Jül-2029 (1985)
- [Raeder81] J. Raeder et al.
Kontrollierte Kernfusion
B.G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1981
- [Richardson04] O.W. Richardson
Phil. Mag., 7 (1904) 266
- [Robinson87] C.J. Robinson, M.G. Sammant, J. Stöhr, V.S. Speriosu, C.G. Guarnieri,
J.J. Cuomo
Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 90 (1987) 133
- [Rota86] E. Rota
Dissertation Universität Düsseldorf, 1986
Report KFA Jülich, Jül-2041 (1986)
- [Samm87] U. Samm, H.A. Claassen, H. Gerhauser, H. Hartwig, E. Hintz,
K. Höthker, L. Könen, Y.T. Lie, A. Pospieszczyk, G.G. Ross
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 206
- [Spencer76] E.G. Spencer, P.H. Schmidt, D.C. Joy, F.J. Sansalone
Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 118
- [Sugai88] H. Sugai
private Mitteilung; Veröffentlichung in Vorbereitung
- [Thomas87] G.J. Thomas et al.
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 830
- [Turner80] P.G. Turner, R.P. Howson, C.A. Bishop
Inst. of Physics Conf. Ser., 54 (1980) 229
- [Ühlein74] E. Ühlein
Römpps chemisches Wörterbuch
Deutscher Taschenbuch Verlag, München (1974)
- [Vietzke87a] E. Vietzke, V. Philipps
Nucl. Instr. Meth., B23 (1987) 449
- [Vietzke87b] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps, G. Esser, P. Wienhold, J. Winter
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 443
- [Vietzke87c] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, C. Wild
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 351
- [Vietzke87d] E. Vietzke, T. Tanabe, V. Philipps, M. Erdweg, K. Flaskamp
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 425
- [Waelbroeck79] F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K.J. Dietz, P. Wienhold
J. Nucl. Mater., 85+86 (1979) 345

- [Waelbroeck80] F. Waelbroeck, J. Winter, I. Ali-Khan, P. Wienhold,
B. Brandt, K.J. Dietz
Report KFA Jülich, Jül-PP-1692 (1980)
- [Waelbroeck81] F. Waelbroeck, J. Winter, P. Wienhold
J. Nucl. Mater., 103+104 (1981) 471
- [Waelbroeck82] F. Waelbroeck, P. Wienhold, J. Winter
J. Nucl. Mater., 111+112 (1982) 185
- [Waelbroeck84a] F. Waelbroeck, J. Winter, P. Wienhold
J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 1521
- [Waelbroeck84b] F. Waelbroeck
Report KFA Jülich, Jül-1966 (1984)
- [Waelbroeck87] F. Waelbroeck, H.G. Esser, J. Winter, P. Wienhold, H. Conrads, L. Li,
L. Könen, V. Philipps, A. Pospieszczyk, G.G. Ross, J. Schlüter
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 665
- [Wampler87] W.R. Wampler
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 313
- [Weast87] R.C. Weast
CRC Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA 1987
- [Weissmantel79] C. Weissmantel, C. Schürer, R. Fröhlich, P. Grau, H. Lehmann
Thin Solid Films, 61 (1979) L5
- [Weissmantel82] C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach,
H.-J. Erler, B. Rau, G. Reisse
Thin Solid Films, 96 (1982) 31
- [Wienhold83] P. Wienhold, M. Profant, F. Waelbroeck, J. Winter
Report KFA Jülich, Jül-1825 (1983)
- [Wienhold84] P. Wienhold, F. Waelbroeck, J. Winter, E. Rota, T. Banno, R. Yamada
J. Nucl. Mater., 122+123 (1984) 1180
- [Wienhold86] P. Wienhold, E. Rota, F. Waelbroeck, J. Winter, T. Banno
Report KFA Jülich, Jül-2079 (1986)
- [Wienhold87a] P. Wienhold, F. Waelbroeck, H. Bergsaker, B. Schweer,
H.G. Esser, J. Winter
14th EPS Conf. on Contr. Fusion and Plasma Physics
Madrid, Juni 1987
- [Wienhold87b] P. Wienhold, U. Littmark
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 441
- [Wild87a] C. Wild, P. Koidl
Appl. Phys. Lett., 51(19) (1987) 1506
- [Wild87b] C. Wild, P. Koidl, J. Wagner
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 137

- [Wilson81] K.L. Wilson
J. Nucl. Mater., 103+104 (1981) 453
- [Winter80] J. Winter, F. Waelbroeck, B. Brandt, K.J. Dietz,
I. Ali-Khan, P. Wienhold
J. Nucl. Mater., 93+94 (1980) 812
- [Winter81] J. Winter, F. Waelbroeck, L. Grobusch, P. Wienhold, B. Brandt
Report KFA Jülich, Jül-PP-1712 (1981)
- [Winter82] J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold, T. Schelske
J. Nucl. Mater., 111+112 (1982) 243
- [Winter84a] J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold, H.G. Esser, L. Könen,
T. Banno, E. Rota, R.E. Clausing
J. Nucl. Mater., 122+123 (1984) 1187
- [Winter84b] J. Winter, F. Waelbroeck, P. Wienhold, E. Rota, T. Banno
J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 679
- [Winter87a] J. Winter
J. Nucl. Mater., 145-147 (1987) 131
- [Winter87b] J. Winter
J. Vac. Sci. Technol., A5(4) (1987) 2286
- [Winter87c] J. Winter, H.G. Esser, P. Wienhold, V. Philipps, E. Vietzke,
K.H. Besocke, W. Möller, B. Emmoth
Nucl. Instr. Meth., B23 (1987) 538
- [Winter87d] J. Winter, H.G. Esser, F. Waelbroeck, P. Wienhold
Proc. E-MRS Symp., Strasbourg, France, June 1987, Vol. XVII, 405
- [Winter88] J. Winter
Report KFA Jülich, Jül-2207 (1988)
- [Wolf86] G.H. Wolf et al.
Plasma Phys. Contr. Fusion, 28 (1986) 1413
- [Wutz86] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik
Vieweg-Verlag, Braunschweig 1986
- [Ziegler85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark
The stopping and range of ions in solids
Pergamon Press 1985
- [Ziegler87] J.F. Ziegler
TRIM-88 The transport of ions in matter
Programmbeschreibung und -anleitung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Plasmaphysik der Kernforschungsanlage Jülich angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Waelbroeck, der diese Arbeit angeregt, gefördert und durch wertvolle Hilfestellung ermöglicht hat.

Herrn Professor Dr. J. Uhlenbusch danke ich für die Übernahme der Koreferenz für diese Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Doz. Dr. J. Winter, der durch seine hervorragende fachliche wie persönliche Betreuung der Arbeit sehr zu ihrem Gelingen beigetragen hat.

Ebenso möchte ich mich bei den Herrn Dr. P. Wienhold und Dr. H.G. Esser für ihre hilfreichen Diskussionen und ihre persönliche Unterstützung bedanken.

Ganz besonders danke ich auch Frau M. Freisinger für ihre Unterstützung in allen Fragen der Daten- und Textverarbeitung.

Herrn Korr danke ich besonders für die umfangreiche und ausgezeichnete technische Betreuung beim Aufbau und der Durchführung der Experimente; den Herren Bergmann, Kutzner, Overkott und Peuser für ihre Unterstützung in allen übrigen technischen Belangen.

Frau Dr. J. v. Seggern danke ich für die Durchführung der Auger-Messungen.

Allen anderen Mitarbeitern des Institutes, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

