

Untersuchung der Mechanismen  
Schwerioneninduzierter Desorption an  
Beschleunigerrelevanten Materialien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

Markus Bender  
aus Wiesbaden

Frankfurt 2008

**D30**

vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation  
angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dirk-Hermann Rischke  
Gutachter: Prof. Dr. R. Dörner  
PD. Dr. W. Assmann (LMU München)  
Datum der Disputation: 22.02.2008

## Kurzfassung

Die ionenstrahlinduzierte Desorption ist eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit moderner Hochstrom-Schwerionensynchrotrons. Umgeladene Projektilionen folgen in den Ablenkmagneten nicht der Sollbahn des Strahls und kollidieren mit der Strahlrohrwand. Dies führt zu einer stimulierten Gasabgabe an das Beschleunigervakuum. Der resultierende erhöhte Druck hat eine deutliche Einschränkung der Strahllebensdauer zur Folge. Um die Menge des abgegebenen Gases zu minimieren wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, die der Bestimmung der Desorptionsausbeute (desorbierte Gasmoleküle pro auftreffendem Ion) unterschiedlicher Materialien unter Bestrahlung mit verschiedenen Ionen dienten.

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zum Verständnis der physikalischen Prozesse der ionenstrahlinduzierten Desorption. Die Messung der Desorptionsausbeuten mittels der Druckanstiegsmethode wurde erstmals mit Materialanalytiken wie ERDA und RBS kombiniert. Mit diesem einzigartigen experimentellen Aufbau kann das Desorptionsverhalten mit den Oberflächen- und Festkörpereigenschaften der Proben korreliert werden.

Anhand der durchgeführten Experimente mit 1,4 MeV/u Xenon-Ionen konnte gezeigt werden, dass die ionenstrahlinduzierte Desorption im Wesentlichen ein Oberflächeneffekt ist. Zerstäubte Verunreinigungen oder abgetragene Oxidschichten von Metallen liefern keinen nennenswerten Beitrag zum desorbierten Gas. Dennoch ist die Desorptionsausbeute stark von den Festkörpereigenschaften der Probe abhängig. Rein metallische Proben desorbieren unter Bestrahlung mit schnellen Schwerionen weniger stark als Isolatoren.

Durch die experimentellen Ergebnisse wurde es möglich, Desorptionsausbeuten unter Ionenbestrahlung anhand eines modifizierten inelastischen Thermal-Spike-Modells vorauszusagen. Die Erweiterung des Modells ist die Kombination des Temperaturprofils mit der thermischen Desorption. Damit kann die ionenstrahlinduzierte Desorption als die Abgabe von Oberflächenadsorbaten, ausgelöst durch eine kurzzeitige Erhöhung der Oberflächentemperatur um den Ioneneinschlag herum, betrachtet werden.

Schließlich wurde ein Kupfersubstrat mit einer Gold-Beschichtung als Material für einen Strahlverlustkollimator entwickelt und untersucht, welches die Leistungsfähigkeit des SIS18 im Hochstrom-Strahlbetrieb sicherstellt.

# Abstract

The ion beam loss induced desorption is a performance limitation for low charge state heavy ion accelerators. If charge exchanged projectile ions get lost onto the beam pipe, desorption of gas is stimulated resulting in a pressure increase inside of the synchrotron and thus, a dramatic reduction of the beam life time. To minimize the amount of desorbed gas an experimental program has been started to measure the desorption yields (released gas molecules per incident ion) of various materials and different projectile ions.

The present work is a contribution to the understanding of the physical processes behind the ion beam loss induced desorption. The yield measurements by the pressure rise method have been combined for the first time with in situ ion beam analysis technologies such as ERDA and RBS. With this unique method the desorption behavior of a sample can be correlated to its surface and bulk properties.

The performed experiments with 1,4 MeV/u Xenon-Ions show that the ion induced desorption is mainly a surface effect. Sputtered oxide layers or impurities do not contribute to the desorbed gas significantly. Nevertheless bulk properties play an important role in the desorption strength. Pure metallic samples desorb less gas than isolating materials under swift heavy ion irradiation.

From the experimental results it was possible to estimate the desorption yields of various materials under ion bombardment by means of an extended inelastic thermal-spike-model. The extension is the combination of the thermal-spike's temperature map with thermal desorption. Within this model the ion induced desorption can be regarded as the release of adsorbats from a transient overheated spot on the samples surface around the ion impact.

Finally a copper substrate with a gold coated surface was developed and proposed as a suitable material for a beam loss collimator with minimum desorption to ensure the performance of GSI's SIS18 in high current beam operation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	2
1.2	Gliederung . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Desorption in Schwerionenbeschleunigern</b>	<b>5</b>
2.1	Auftreten von Vakuuminstabilitäten . . . . .	6
2.2	Bisherige Experimente . . . . .	10
2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse bisheriger Experimente . . . . .	14
2.4	Offene Fragen . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>19</b>
3.1	Energieverlust energetischer Ionen beim Durchgang durch Materie . .	20
3.1.1	Nuklearer Energieverlust . . . . .	22
3.1.2	Elektronischer Energieverlust . . . . .	23
3.2	Reaktion der Probe auf den Energieeintrag . . . . .	25
3.2.1	Thermal-Spike-Modell . . . . .	28
3.2.2	Modellrechnungen zur Desorption . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Experimente</b>	<b>37</b>
4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	38
4.2	Targetcharakterisierung . . . . .	40

## II

4.2.1	Die ERDA-Analyse . . . . .	40
4.2.2	ERDA-Detektor . . . . .	42
4.2.3	Tiefenprofilbestimmung . . . . .	47
4.2.4	Rutherford Backscattering Spectrometrie . . . . .	49
4.2.5	Messfehler . . . . .	50
4.3	Desorptionsmessungen . . . . .	51
4.3.1	Druckanstiegsmethode . . . . .	51
4.3.2	Partialdruckmessung . . . . .	52
4.3.3	Messfehler . . . . .	54
4.3.4	Bestimmung des Leitwertes . . . . .	55
4.4	Strahlbedingungen . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>59</b>
5.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	59
5.1.1	Edelstahl . . . . .	60
5.1.2	Kupfer . . . . .	71
5.1.3	Gold-Beschichtungen . . . . .	75
5.1.4	Rhodium-Beschichtung . . . . .	83
5.1.5	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse . . . . .	89
5.2	Rechnungen im inelastischen Thermal-Spike-Modell . . . . .	92
5.2.1	Exemplarische Rechnung . . . . .	92
5.2.2	Qualitativer Vergleich der Proben . . . . .	95
5.2.3	Quantifizierung der Ergebnisse . . . . .	97
5.2.4	Weitere Ergebnisse . . . . .	101
5.2.5	Vergleich der Rechnungen mit den Experimenten . . . . .	106



	III
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
6.1 Ergebnisse . . . . .	110
6.1.1 Vorschlag für einen Strahlverlustkollimator . . . . .	111
6.2 Zukünftige Experimente . . . . .	112
6.2.1 Desorption . . . . .	112
6.2.2 Andere Gebiete . . . . .	115
6.3 Abschließende Bemerkungen . . . . .	115
Abbildungsverzeichnis . . . . .	116
<b>A Zeichnungen</b>	<b>I</b>
<b>B Parameter für die Thermal-Spike-Rechnungen</b>	<b>VII</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

„Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht.“ Dieser Satz, der dem Physiker Wolfgang Pauli (1900 – 1958) zugeschrieben wird, soll verdeutlichen, dass eine Oberfläche der wohlgeordneten und weitgehend gut verstandenen Welt der Festkörper klare Grenzen setzt.

In der Vakuumtechnik ist der erreichbare Druck maßgeblich durch die Oberflächen des Systems bestimmt. Im Hoch- und Ultrahochvakuum (HV, UHV) liegt die Teilchendichte der verdünnten Atmosphäre bei wenigen 100000 Atomen bzw. Molekülen pro  $\text{cm}^3$ . Die Restgasteilchen wechselwirken um ein Vielfaches häufiger mit der Wand des Vakuumsystems als mit anderen Gasteilchen. Die Oberflächenbeschaffenheit der Wand sowie die Temperatur sind für Adsorptions- und Desorptionsprozesse verantwortlich. Diese Prozesse bilden mit dem Saugvermögen der am System wirksamen Vakuumpumpen sowie der Permeation, der Diffusion und der Lecks, welche aufgrund sorgfältiger Materialauswahl und -verarbeitung minimiert werden können, ein dynamisches Gleichgewicht.

In einem Teilchenbeschleuniger wird dieses Vakuum als *statisches Vakuum* bezeichnet. Zur Gaslast des Vakuumsystems addiert sich im Strahlbetrieb eine weitere sogenannte *dynamische* Komponente durch strahlinduzierte Desorption. Dieses Phänomen gilt sowohl für Elektronen- als auch für Protonen- und Schwerionenbeschleuniger und ist Gegenstand weltweiter Forschungsaktivitäten an Beschleunigereinrichtungen geworden, da es die Erhöhung der Strahlintensität limitiert.

Es war bisher unklar, ob die durch hochenergetische Schwerionen stimulierten Desorptionsprozesse reine Oberflächeneffekte sind, oder ob wegen der großen Reichweite der Ionen im Material der Kammerwand auch die Tiefe des Festkörpers, im Folgenden *Bulk*<sup>1</sup> genannt, einen wesentlichen Beitrag zur Gasabgabe liefert.

## 1.1 Motivation

Für das GSI-Zukunftsprojekt „FAIR“ (Facility for Antiproton- and Ion Research) [FAIR] ist eine Erhöhung der Strahlenergie auf das 15-fache - verglichen mit der bestehenden Anlage - geplant. Weiterhin wird eine Erhöhung der Strahlintensität um drei Größenordnungen für Primär- und vier Größenordnungen für Sekundärstrahlen angestrebt [Hen04, FAIR06]. Die derzeitige Beschleunigeranlage der GSI, im Speziellen das bestehende Schwerionensynchrotron SIS18, stellt den Injektor für die geplante Anlage dar. Um den Anforderungen für die Injektion in die künftige Anlage zu entsprechen, muss das SIS18  $10^{12}$  Uran-Ionen pro Sekunde liefern. Dies wird zum Einen durch eine kürzere Beschleunigungszykluszeit von 0,25 Sekunden (gegenüber bisher 1-2 Sekunden) erreicht. Zum Anderen wird ein niedrigerer Ladungszustand gewählt, hier  $U^{28+}$  anstatt  $U^{73+}$ , wodurch die Raumladungsgrenze erst bei der 6,8-fachen Teilchenzahl erreicht wird [Hof06]. Der niedrigere Ladungszustand hat allerdings einen erhöhten Wirkungsquerschnitt für Projektionisation in Stößen mit Restgasteilchen zur Folge. Hierbei erhöhen die Strahl-Ionen ihren Ladungszustand. Durch die geänderte magnetische Steifigkeit, die durch das Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/q$ ) definiert ist, folgen die Ionen in den Ablenkmagneten des Synchrotrons nicht mehr der Sollbahn und gehen innerhalb und nach dem Dipol streifend auf der Kammerwand verloren. Dieser Strahlverlust stimuliert eine Gasabgabe von der Kammerwand, die so genannte ionenstrahlinduzierte Desorption. Der lokale Druckanstieg verhält sich für den nach wenigen  $\mu s$  wiederkehrenden Strahl wie ein Gastarget und hat eine erhöhte Umladerate und damit einen erhöhten Strahlverlust

---

<sup>1</sup>Der englische Begriff *Bulk* findet auch in der deutschsprachigen Fachliteratur Verbreitung, da kein deutscher Begriff für die Tiefe des Festkörpers existiert.

mit weiterem Druckanstieg zur Folge. Der beschriebene Effekt ist somit selbstverstärkend und schränkt die Lebensdauer des Strahls stark ein. Messungen im SIS18 haben gezeigt, dass eine hinreichende Lebensdauer eines  $U^{28+}$ -Strahls bisher nur bei Teilchenzahlen kleiner  $8 \cdot 10^9$  Ionen/Puls erreicht wird [Ome07]. Bei größeren Teilchenzahlen ist der Verlust von Strahlionen und der Druckanstieg so groß, dass die Lebensdauer des Strahls kürzer als die Dauer des Beschleunigungszyklus wird.

Um das Problem des dynamischen Vakuumzusammenbruchs zu lösen, müssen zwei Maßnahmen getroffen werden: Zum Einen sollen Ionen, welche von der Strahltrajektorie abweichen, möglichst unter senkrechtem Einfall auf Kollimatoren aufgefangen werden. Zum Anderen muss das Kollimatormaterial eine minimale Desorptionsausbeute (desorbierte Gasteilchen pro auftreffendem Ion) aufweisen.

In den vergangenen Jahren wurden viele phänomenologische Messungen zur ionenstrahlinduzierten Desorption durchgeführt, welche zeigten, dass die Desorptionsausbeuten stark vom bestrahlten Material und vom Projektil abhängen. Die Messungen sorgten für Spekulationen, beispielsweise ob der Gasanfall ein reiner Oberflächen- oder ein *Bulkeffekt* ist. Es wurde diskutiert, ob die anfallenden Gasmengen überhaupt von der Oberfläche kommen können oder ob das oberflächlich adsorbierte Gas hierfür nicht ausreicht und weiteres Gas aus der Tiefe des Festkörpers herausgetragen wird. Aus rein geometrischen Gesichtspunkten erscheint Letzteres wahrscheinlicher: Die (klassische) räumliche Ausdehnung eines Atoms liegt in der Größenordnung  $10^{-15} \text{ cm}^2$ . Um eine Desorptionsausbeute von 1000 Molekülen pro Projektilion als Oberflächeneffekt zu erklären, wäre ein weit größerer aktiver Radius des Projektils oder eine Belegung der Oberfläche mit mehreren 100 atomaren Lagen Adsorbat<sup>2</sup> erforderlich, was in einer UHV-Umgebung nicht zu erwarten ist.

Weiterhin stellte sich die Frage, wie relevant die Oberflächenbeschaffenheit, wie beispielsweise die Oxidation der metallischen Strahlrohre, für die Desorptionsausbeute ist. Die phänomenologischen Messungen gaben darauf keine Antwort.

Das Novum dieser Arbeit ist die Kombination von Total- und Partialdruckmessungen zur Ermittlung der Desorptionsausbeute mit einer *in-situ* Targetcharakterisierung

---

<sup>2</sup>Eine atomare Lage Adsorbat ( $\hat{=}$  1 Monolage)  $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

mittels Ionenstrahlanalyse unter UHV-Bedingungen. Dadurch konnte der Ursprung der desorbierten Gase bestimmt sowie eine Verknüpfung zu Materialeigenschaften wie chemische Reinheit und Oxidation hergestellt werden. Die Ergebnisse wurden mit Rechnungen innerhalb des inelastischen Thermal-Spike-Modells verglichen, womit man erstmals in der Lage war, die schwerioneninduzierte Desorption quantitativ abzuschätzen.

## 1.2 Gliederung

Im folgenden Kapitel werden die Prozesse erläutert, die der Desorption in Schwerionenbeschleunigern zugrunde liegen. Es wird auf phänomenologische Beobachtungen und Messungen eingegangen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse aufgezeigt.

Das Theoriekapitel beleuchtet die Mechanismen des Energieeintrags eines energetischen Schwerions in einen Festkörper und beschreibt Modelle, die die Reaktion des Festkörpers auf diesen Energieeintrag erklären können. Das „inelastische Thermal-Spike-Modell“ wird dabei zu einem Modell erweitert, das in der Lage ist, Desorptionsausbeuten zu berechnen.

Das vierte Kapitel beschreibt die Experimente zur Messung der Desorptionsausbeuten verschiedener Proben sowie deren Charakterisierung mittels Ionenstrahlanalyse. Die Ergebnisse der Experimente und der Rechnungen werden im fünften Kapitel vorgestellt und verglichen.

Das abschließende Kapitel fasst die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf offene Fragen und deren mögliche Klärung in zukünftigen Experimenten. Insbesondere wird ein Strahlverlustkollimator als Lösung der Desorptionsproblematik in Schwerionenbeschleunigern vorgestellt.

Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit nicht immer SI-Einheiten verwendet werden. In der Vakuumtechnik konnte sich - zumindest in Deutschland - die Einheit Pascal nicht durchsetzen. Deswegen wird für den Druck hier die Einheit mbar verwendet ( $1 \text{ mbar} \hat{=} 100 \text{ Pa}$ ). In einigen Graphen wird der Übersicht halber die Zeit in Minuten angegeben.

# Kapitel 2

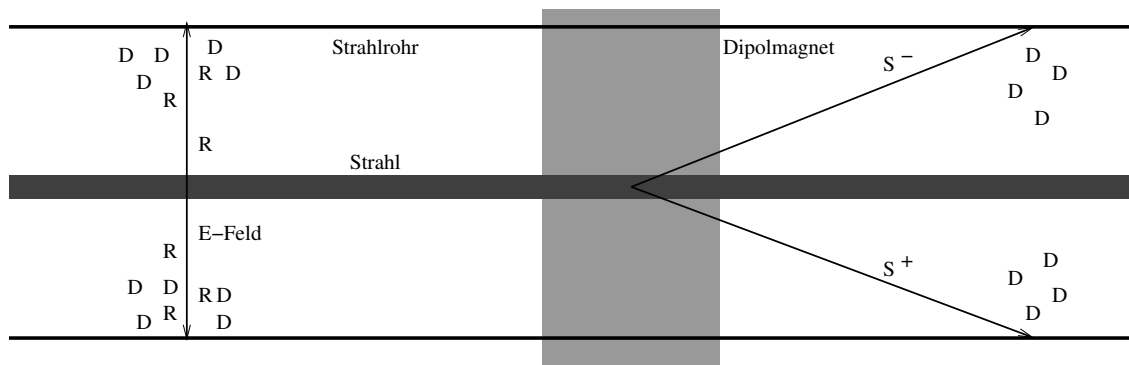
## Desorption in Schwerionenbeschleunigern

Die ionenstimulierte Desorption in Schwerionenbeschleunigern kann im Wesentlichen in zwei Prozesse unterteilt werden. Diese sind die niederenergetische Desorption (Ionen mit Energien bis zu keV) durch sekundäre Prozesse wie Restgasionisation mit anschließender Beschleunigung der Restgasionen im Strahlpotenzial und die hochenergetische Desorption (MeV - GeV Projektile) durch direkten Strahlverlust. Beide Prozesse sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. In der linken Hälfte ist die Restgasionisation skizziert. Bei hohen Strahlströmen entsteht ein nicht vernachlässigbares elektrisches Feld aufgrund des Strahlpotenzials. Die Restgasionen werden in diesem Feld auf die Strahlrohrwand hin beschleunigt und stimulieren dort die Desorption. Gemessene Ausbeuten bewegen sich in der Größenordnung 1 - 10 [Cal74].

Der auf der rechten Seite dargestellte Prozess ist der Verlust von Strahlionen aufgrund von Umladung in Stößen mit dem Restgas. Bei niedrig geladenen Ionen wie z.B.  $U^{28+}$  ist die Ionisation der dominante Beitrag zur Umladung. Bei hochgeladenen Ionen wie z.B.  $U^{73+}$  ist der Elektroneneinfang dominant<sup>1</sup>. Durch das geänderte Verhältnis  $m/q$  ändert sich die Trajektorie der Strahlionen im Ablenkmagneten.

---

<sup>1</sup>Die Wirkungsquerschnitte der Umladungsprozesse sind energieabhängig. Die obige Aussage gilt für eine Energie von etwa 10 MeV/u, die der Injektionsenergie des SIS18 bei GSI entsprechen.



**Abbildung 2.1:** Prozesse der durch einen Schwerionenstrahl stimulierten Desorption. Zwischen dem positiv geladenen Ionenstrahl und der Strahlrohrwand bildet sich ein elektrisches Feld (links). Restgasatome oder -moleküle (R) können durch den Strahl ionisiert und in diesem Feld zur Kammerwand hin beschleunigt werden. Weiterhin können Strahlionen durch Stöße mit dem Restgas ionisiert werden ( $S^+$ ) oder sich Elektronen einfangen ( $S^-$ ). Dadurch ändert sich die magnetische Steifigkeit der Strahlionen und sie gehen in bzw. nach dem Dipol streifend auf der Kammerwand verloren. In beiden Fällen wird Gas desorbiert (D).

Die Ionen verlassen die Sollbahn und treffen streifend auf die Strahlrohrwand. Die dadurch stimulierte Desorption wird als strahlinduzierte Desorption bezeichnet. Hier wurden Ausbeuten in der Größenordnung von  $10^2 - 10^5$  gemessen. [Mah03, Zha99, Krä02]

## 2.1 Auftreten von Vakuuminstabilitäten

Bereits in den frühen 1970er Jahren wurden am Intersecting Storage Ring (ISR) am CERN strahlstromabhängige Druckanstiege beobachtet [Cal74]. Diese Beeinträchtigung des Vakuums führte zu einer geringeren Lebensdauer des Protonenstrahls, sowie zu einem erhöhten Signaluntergrund in den Kollisionsbereichen. Die Verschlechterung des Vakuums konnte auf die Ionisation von Restgas zurückgeführt werden, welches im Potenzial des gespeicherten Protonenstrahls zur Strahlrohrwand hin be-



schleunigt wurde. Die Restgasionen trafen hier mit einigen 100 eV senkrecht auf die Kammerwand und stimulierten dort die Desorption von Adsorbaten. Die Desorptionsausbeute  $\eta$  dieses Prozesses konnte auf  $\approx 1$  desorbiertes Adsorbat pro auftreffendem Restgasion quantifiziert werden. Dabei zeigte sich, dass sich das desorbierte Gas im Wesentlichen aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) zusammensetzt. Es wurde erkannt, dass es sich um einen reinen Oberflächeneffekt handelt, welcher sich durch eine spezielle Reinigung der Strahlrohre mit einer Argon-Gasentladung am Ende des Ausheizzyklus lösen ließ. Mit Hilfe dieser Behandlung konnte die Desorptionsausbeute sogar auf bis zu -1 verkleinert werden. Dies bedeutet, dass ein Restgasion, das auf die Strahlrohrwand trifft, kein Adsorbat ablöst, sondern selbst adsorbiert wird. Dieser Effekt kommt einem Pumpen gleich, da sich das Restgasteilchen nicht mehr im Volumen des Beschleunigerrings befindet.

Für die zukünftige Schwerionenphysik mit dem Large Hadron Collider (LHC) am CERN wurde der ehemalige Niederenergie-Antiprotonenring LEAR in den Niederenergie-Ionenring LEIR umgebaut. Bei Versuchen mit Blei-Ionen im Jahre 1997 wurde festgestellt, dass die erreichte Intensität etwa einen Faktor 2 unter den LHC Anforderungen lag. Bei der Injektion von  $10^8$  Blei-Ionen pro Sekunde stieg der statische Druck im Vakuumsystem von  $3,5 \cdot 10^{-12}$  mbar auf einen dynamischen Druck von  $1,7 \cdot 10^{-11}$  mbar an, mit lokalen Druckanstiegen von bis zu  $10^{-9}$  mbar. Der Druckanstieg erhöhte sich mit der Strahlintensität und limitierte den maximalen Strahlstrom [Mah03]. Dieser Effekt konnte auf Ionenstrahlinduzierte Desorption zurückgeführt werden.

1998 wurden auch bei der Injektion von Gold-Ionen im Alternate Gradient Synchrotron (AGS) Booster des Brookhaven National Laboratory (BNL) dedizierte Druckmessungen durchgeführt. Diese ergaben einen Druckanstieg auf über  $10^{-7}$  mbar bei der Injektion von  $3 \cdot 10^9$  Gold-Ionen, die bei einem Basisdruck von  $\approx 7 \cdot 10^{-11}$  mbar streifend auf der Kammerwand verloren wurden. Eine grobe Abschätzung ergab eine Desorptionsausbeute  $\eta$  in der Größenordnung von  $10^5$  desorbierten Gasteilchen pro verlorenem Projektil [Zha99].

Ebenfalls am BNL, jedoch am Relativistic Heavy Ion Collider (RHIC), wurden im

Jahre 2001 bei Versuchen mit vollständig ionisiertem Gold ( $\text{Au}^{79+}$ ) bei einer Energie von 8,6 GeV pro Masseneinheit<sup>2</sup> starke Druckanstiege von bis zu  $10^{-5}$  mbar beobachtet, die sogar ein Abschalten des Strahls und das Auslösen der Sicherungsmechanismen (Interlocks) zur Folge hatten. Inzwischen konnten diese Druckanstiege jedoch nicht auf ioneninduzierte, sondern auf elektroneninduzierte Desorption zurückgeführt werden. Hierbei werden niederenergetische Elektronen, die durch Restgasionisation, Strahlverluste, Folienstripper etc. zahlreich im Beschleuniger vorhanden sind, aufgrund der Pulsstruktur und der Stromstärke des Primärstrahls (Ionenstrahl) zu einer Elektronenwolke (Electron Cloud) geformt und im Potenzial des Strahls beschleunigt. Die beschleunigten Elektronen treffen auf die Vakuumkomponenten und führen dort neben der Emission weiterer Elektronen zur Desorption von Gas [Zha02]. Die elektroneninduzierte Desorption konnte aufgrund von Messungen der Energie und des Stroms der Elektronen als dominant gegenüber der ioneninduzierten Desorption identifiziert werden [Iri05]. Dennoch sollen die Phänomene als Vakuuminstabilität im Schwerionenbeschleuniger RHIC hier erwähnt sein. Die Problematik wurde inzwischen zufriedenstellend gelöst. In den warmen Sektionen kommen so genannte „Non Evaporable Getters (NEG)“ zum Einsatz. Diese haben ein hohes Saugvermögen für chemisch aktive Gase und eine kleine Sekundärelektronenausbeute, wodurch die Selbstverstärkung der Elektronenwolke minimiert wird. In den kryogenen Sektionen wird das Abkühlen erst bei einem niedrigeren Druck gestartet. Dadurch friert weniger Gas an der Kammerwand aus, wodurch die Oberflächenbelegung geringer ist, was zu einer geringeren Desorption führt. Weiterhin werden Verluste auf Strahlrohrwänden durch spezielle Geometrien immer senkrecht abgefangen<sup>3</sup> [Zha06].

Im Jahre 2001 wurde zum ersten Mal ein Druckanstieg während der Beschleunigung von  $\text{U}^{28+}$  Ionen im SIS18 der GSI bei einer Injektionsenergie von  $\approx 10$  MeV/u beobachtet. Die Stärke des Druckanstiegs war mit dem Teilchenstrom der Uran-Ionen im Ring korreliert. Es konnte gezeigt werden, dass dieses dynamische Vakuum die

---

<sup>2</sup>im Folgenden als MeV/u oder GeV/u bezeichnet

<sup>3</sup>Einige der später diskutierten Experimente haben gezeigt, dass senkrechter Strahleinfall zu kleineren Druckanstiegen führt als streifender Einfall.

Lebensdauer des Strahls reduziert. In einem ersten Experiment wurde der Strahlverlust gezielt lokalisiert, indem die Ablenkmagnete so eingestellt wurden, dass der gesamte Strahl nach dem ersten Dipol auf die Strahlrohrwand auftraf. Die durchgeführte Druckmessung ergab einen Anstieg des Drucks nahe der Einschlagstelle von  $\approx 3 \cdot 10^{-11}$  auf  $\approx 3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die korrespondierende Desorptionsausbeute wurde mit 4200 bis zu 10000 Gasteilchen pro Ion, abhängig von den Strahlparametern, grob abgeschätzt [Krä02].

Die vergleichsweise niedrigen Desorptionsausbeuten bei der niederenergetischen ionenstimulierten Desorption konnten als ein reiner Oberflächeneffekt erklärt werden. Die Reichweite von keV-Ionen im Strahlrohrmaterial liegt bei wenigen nm. Dagegen führten die hohen Ausbeuten beim primären Strahlverlust zu weitläufigen Spekulationen. Allen voran wurde ein Einfluss des *Bulks* vermutet. Die Reichweite von GeV-Ionen im Strahlrohrmaterial beträgt mehrere 10  $\mu\text{m}$ . Es wurde angenommen, dass Verunreinigungen aus dem *Bulk* in die Gasphase des Vakuums übergehen. Im Rahmen dieser Diskussion wurden auch häufig die Begriffe Desorption und Zerstäubung vermischt oder verwechselt. Sie sollen daher an dieser Stelle noch einmal klar und für diese Arbeit eindeutig definiert werden:

- Wird von Substratteilchen gesprochen, die aus ihrer Festkörperbindung heraus gelöst werden, so wird der Vorgang als Zerstäuben der Probe bezeichnet (englisch „Sputtern“).
- Bei der Abgabe eines adsorbierten Gasteilchens, das von der Probenoberfläche abdampft, wird von Desorption gesprochen.

Bei der Bestrahlung von Festkörpern mit hochenergetischen Schwerionen sind diese beiden Prozesse nicht immer klar trennbar. Beispielsweise setzt die Zerstäubung einer Metalloxidschicht Sauerstoff frei. Ein Sauerstoffatom aus der zerstäubten Schicht kann nun wieder chemisch an einen Festkörper (Kammerwand) gebunden werden. Es kann aber auch eine Verbindung mit einem Kohlenstoffatom oder einem Kohlenmonoxidmolekül eingehen und so als Gasmolekül im Vakuumsystem bleiben, bis es gepumpt wird. Alle Prozesse, bei denen Gas an das Vakuumsystem

abgegeben wird, sind für den Strahl kritisch, da dessen Umlaufzeit kurz gegenüber der Abpumpzeit ist. Die Frage inwiefern die Zerstäubung von Sauerstoff aus einer Oxidschicht zum Druckanstieg beiträgt war unter Anderem Gegenstand dieser Arbeit.

Während gesputterte Teilchen aufgrund ihrer Cosinus-Winkelverteilung [Ass07] durch eine geeignete Geometrie des Verlustortes (strahlabgewandter Verlust) von der Strahlachse fern gehalten werden könnten, ist dies bei Gasadsorbaten, die von der Oberfläche abdampfen, aufgrund der  $2\pi$ -Winkelverteilung und der vielen Reflexionen im Rezipienten nicht möglich.

## 2.2 Bisherige Experimente

Die ioneninduzierte Desorption wurde bereits ab Mitte der 1970er Jahre untersucht. Sie beeinträchtigte nicht nur die Leistungsfähigkeit von Protonen-Speicherringen, sondern auch von Fusionsreaktoren. In beiden Fällen bewirken Ionen im keV-Bereich an der Wand des Vakuumgefäßes die Abgabe von Gasteilchen [Edw77]. Im Hinblick auf den Betrieb des LHC wurden erneute Experimente durchgeführt [Loz01]. In den erstgenannten Experimenten wurden Edelstahlproben untersucht, in den neueren Messungen auch Kupfer und Aluminium. Als Projektil wurde stets Argon mit einer Energie von bis zu 7 keV verwendet. Alle Messungen ergaben Desorptionsausbeuten von weniger als 5 desorbierten Gasteilchen pro Projektilion. Am stärksten wurden auch hier Wasserstoff und Kohlenmonoxid desorbiert. Diese Gase machten zusammen über 80 % der gesamten Gasabgabe aus. In allen Fällen wurde ein fluenzabhängiger Reinigungseffekt beobachtet.

Bereits in den späten 1980er Jahren wurde an der GSI die Abhängigkeit der Desorption vom Ladungszustand des Projektils mit MeV/u-Ionen gemessen [Wie91]. Hier wurden im Wesentlichen organische Substrate und Isolatoren [Del88, Wie92] mittels Flugzeitmessungen der emittierten Sekundärionen untersucht, die allerdings nur einen kleinen Bruchteil aller Sekundärteilchen ausmachen [Gut86]. Gemäß der Defi-

nition in der vorliegenden Arbeit handelt es sich bei [Wie91] streng genommen um Zerstäubung und nicht um Desorption. In diesen Arbeiten wird das Zerstäuben als Unterprozess der Desorption betrachtet. Die untersuchten Materialien finden keine Anwendung im Beschleuniger. Dennoch sollen die Messungen der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden. Für eine detaillierte Darstellung sei auf [Wie88] verwiesen. Die Messungen ergaben, dass die Emission von Sekundärteilchen, hier als Desorption bezeichnet, bei Metallen (Al) durch Kollisionskaskaden, bei Isolatoren hingegen durch Prozesse elektronischer Anregung zu erklären sind. Es wird eine quadratische Skalierung der Ausbeuten mit dem elektronischen Energiverlust angegeben, die nahe dem Energieverlust-Maximum zu etwas größeren Werten abweicht [Wie88].

Von Assmann, Toulemonde, Trautmann und Mitarbeitern wurden während der vergangenen Jahre eine Reihe von Sputterexperimenten an Metallen, Oxiden und ionischen Kristallen durchgeführt [Ass07]. Hier wurden die zerstäubten Probenatome auf bogenförmigen, hochreinen Folien aufgefangen und quantifiziert, so dass neben den Sputterausbeuten auch deren Winkelverteilung gemessen werden konnte. Eine direkte Messung von zerstäubtem Sauerstoff war allerdings nicht möglich, da die Auffänger, die aus Aluminium, Kupfer oder Silizium bestanden, selbst zur Oxidation neigen. Die Projektilenergien bei den Experimenten lagen um 1 MeV/u. Als ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Metalloxide Zerstäubungsraten von einigen 100 Atomen pro Projektil aufweisen, während sie bei reinen Metallen bei weniger als 10 liegen [Ass07]. Inwiefern sich diese höheren Ausbeuten von Metalloxiden gegenüber reinen Metallen auf die ionenstrahlinduzierte Desorption auswirkt, war unter anderem Gegenstand dieser Arbeit. Bisher war nicht klar, welchen Beitrag zum Druckanstieg zerstäubter Sauerstoff aus der Oxidschicht eines Metalls leistet. Da der Sauerstoff selbst nicht gemessen werden konnte, war eine Quantifizierung von Zerstäubungsausbeuten aus den Sputtermessungen bisher nicht möglich. Die Sputterausbeuten wurden für die Experimente mit  $\sim$  MeV/u Projektilen innerhalb des inelastischen Thermal-Spike-Modells abgeschätzt, und damit als thermisch moderierter Effekt, also als Abdampfen der Atome beim Überschreiten

der Sublimationstemperatur beschrieben. Die hohen Ausbeuten der ionischen Kristalle ( $\sim 10^4$ ) konnten durch die Rechnungen nicht wiedergegeben werden.

Am LINAC-3 am CERN wurde im Jahre 2000 ein experimenteller Aufbau zur Untersuchung der Ionenstrahlinduzierten Desorption installiert [Mah03]. Hier wurde die zu untersuchende Probe durch ein Rohr realisiert, das mittels eines Wellbalgs gegen die Strahlachse gekippt werden konnte. Somit konnten Experimente senkrecht auf dem Endflansch des Rohres und streifend an der Strahlrohrwand durchgeführt werden. Die Projektile waren immer Blei bei einer Energie von 4,2 MeV/u. Es konnten die Ladungszustände  $27^+$  und  $53^+$  gewählt werden. An diesem Aufbau wurde die Gasabgabe verschieden behandelte Edelstahlrohre, welche teilweise mit Röntgen-Photonen Spektroskopie (XPS) untersucht wurden, gemessen [Mah05]. Weiterhin wurden Gold-beschichtete Rohre und später ein Rohr mit einer NEG-Beschichtung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Desorptionsausbeuten bei streifendem Einfall deutlich höher sind als bei senkrechtem Einfall. Alle Edelstahlproben hatten eine ähnliche Ausbeute von etwa 5000 Gasmoleküle pro Projektilion. Die Gold-Beschichteten Proben hatten eine Desorptionsausbeute, die etwa eine Größenordnung kleiner war als die bei den Stählen. Die NEG-beschichteten Proben ergaben in Einzelschussmessungen in etwa die gleiche Desorptionsausbeute wie die der Stähle, bei Dauermessungen war der gemessene Druckanstieg etwa 80 % kleiner [Mah05], was im Wesentlichen am erhöhten Saugvermögen der Getter liegt. Alle untersuchten Proben zeigten einen deutlichen Reinigungseffekt nach einer Fluenz von wenigen  $10^{11}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$ .

Im Hochenergiebereich wurde 2003 ein Experiment am Super Proton Synchrotron (SPS) des CERN durchgeführt [Mah04]. Hier wurden potentielle LHC Kollimator-Materialien, wie Graphit, beschichtetes Graphit und Edelstahl mit 158 GeV/u Indium-Ionen unter streifendem Einfall ( $\approx 1^\circ$  zur Oberfläche) bestrahlt. Die Desorptionsausbeuten lagen zwischen  $5 \cdot 10^4$  und  $1 \cdot 10^5$  Molekülen pro einfallendem Ion. Diese Werte sind nicht mit den Ergebnissen anderer Experimente vergleichbar, da zum Einen durch den flachen Einschusswinkel von 35 mrad viele der Projektilionen gestreut wurden, zum Anderen bei diesen hohen Energien hochenergetische

Kernfragmente, sowie Neutronen und Elektronen produziert wurden, die ihrerseits wiederum Desorption an der Strahlrohrwand stimulieren konnten. Für die direkte Applikation im SPS bzw. im LHC sind solche Experimente allerdings hilfreich.

Im Jahre 2003 wurde auch bei der GSI ein Teststand für dedizierte Messungen der Desorptionsausbeute aufgebaut und in Betrieb genommen [Ben03]. Damit wurden Experimente bei verschiedenen Projektilionen zunächst am Hochladungs-Injektor der GSI (HLI) bei einer Projektilenergie von 1,4 MeV/u durchgeführt. Es wurden die Desorptionsausbeuten von Edeltählen, Kupfer, Aluminium, sowie beschichteten und hochschmelzenden Proben, wie Wolfram, Tantal oder Rhenium bei Bestrahlung mit Kohlenstoff, Chrom, Zink und Blei gemessen [Ben04]. Die Desorptionsausbeuten waren auf allen Proben einige 10 für Kohlenstoff-, wenige 100 für Chrom- und um die 1000 für Bleiprojektile. Dabei waren die Ausbeuten der Kupferproben stets etwa einen Faktor 2 kleiner als die der Edelstahlproben. Ein Vergleich der Messwerte ergab eine quadratische Skalierung der Desorptionsausbeute mit dem Energieverlust des Projektils in der Probe für verschiedene Stoßsysteme ( $\sim (\frac{dE}{dx})^2$ -Skalierung) [Kol05]. In einem Experiment mit Zink-Strahlen wurden hochschmelzende Materialien untersucht. Der hohe Schmelzpunkt der Proben von über 3000°C hatte allerdings keinen Einfluss auf die Desorption. Silber- und Gold-Beschichtungen zeigten ein ähnliches Desorptionsverhalten, unabhängig vom Substrat der Probe. Getterbeschichtete Proben hatten vergleichsweise hohe Desorptionsausbeuten und bei den Palladium-beschichteten Proben war die Desorptionsausbeute um etwa eine Größenordnung erhöht im Vergleich zum reinen Substrat. Das desorbierte Gas setzte sich im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid zusammen [Kol07].

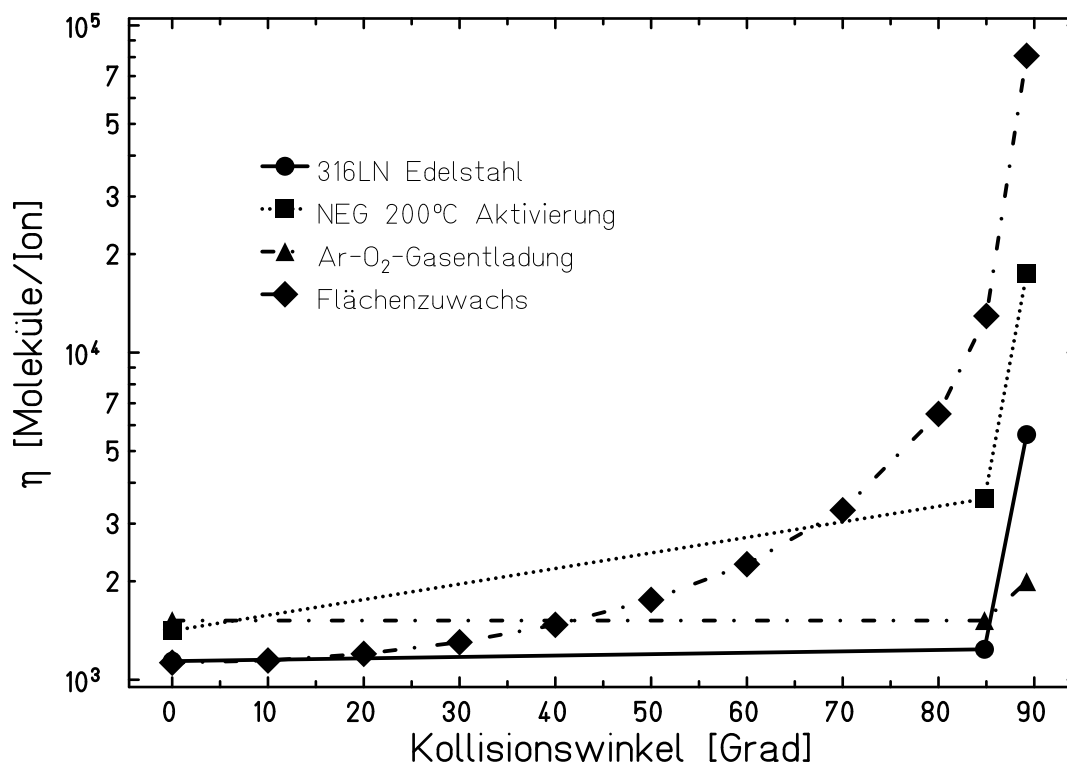
2005 wurden Desorptionsmessungen mit SIS-Strahlen durchgeführt. Mit Uran- und Argon-Projektilen wurde bei Energien von bis zu 400 MeV/u die Energieabhängigkeit der Desorptionsausbeute für Edelstahlproben untersucht. Die Bestrahlung der Proben erfolgte stets unter senkrechtem Einfall. Die Desorptionsausbeuten dieser Experimente skalieren mit  $\sim (\frac{dE}{dx})^2$  für die verschiedenen Projektilenergien. Diese Skalierung wurde auch in anderen Experimenten [Mol07] bestätigt.

## 2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse bisheriger Experimente

Von den vielen Messungen zur hochenergetischen ionenstrahlinduzierten Desorption, welche im vorangegangenen Abschnitt skizziert wurden, soll hier eine Auswahl von Ergebnissen vorgestellt werden, die das Verständnis bezüglich des Prozesses der Desorption maßgeblich erweitern.

Die Experimente von Mahner et al. [Mah02] haben gezeigt, dass ein senkrecht Auf-treffen der Ionen zu niedrigeren Desorptionsausbeuten führt als ein streifendes, siehe Abbildung 2.2. Es ist die bisher einzige dedizierte Messung der Winkelabhängigkeit der Desorption mit der Druckanstiegsmethode. Hier wurde die Desorption von 316LN Edelstahl, von Edelstahl mit einer NEG-Getter-Beschichtung und von Edelstahl, der durch eine  $\text{ArO}_2$  Gasentladung *in-situ* gereinigt wurde, mit 4,2 MeV/u Blei-Ionen untersucht. Bei nicht zu flachen Winkeln ändert sich die Desorptionsausbeute mit wachsendem Winkel trotz der größer werdenden Fläche und der damit erhöhten Anzahl an Adsorbaten und Verunreinigungen unter dem Strahlfleck kaum. Dies ist durch die kleiner werdende Stromdichte zu erklären, da der Strahlstrom unverändert bleibt. Bei der Desorptionsausbeute pro Ion spielt die Fläche also zunächst keine Rolle. Bei sehr flachen Winkeln steigt die Desorptionsausbeute hingegen stark an. Dies liegt zum Einen daran, dass die gesamte Energie der Ionen dann oberflächen-nah deponiert wird, während beim senkrechten Einschuss das Bragg-Maximum des Energieverlustes bei den hier untersuchten Stoßsystemen tiefer in der Probe liegt (Vergleich Abbildung 3.1) und demnach mehr Energie in der Tiefe als an der Oberfläche der Probe deponiert wird. Zum Anderen wird bei sehr flachen Winkeln ein großer Teil der Projektilionen vorwärts gestreut und ein Projektil kann über sekundäre Prozesse mehrfach die Desorption stimulieren. Bei 4,2 MeV/u Blei-Ionen auf Edelstahl streuen nach einer Monte-Carlo-Simulation mit SRIM [Zie06] bei einem Bestrahlungswinkel von  $1^\circ$  zur Oberfläche über 30 % der Projektile hochenergetisch in Vorwärtsrichtung. Darüber hinaus werden bei flachen Winkeln mehr hochenergetische Sekundärteilchen aus der Probe gestreut. Im Experiment treffen sie den

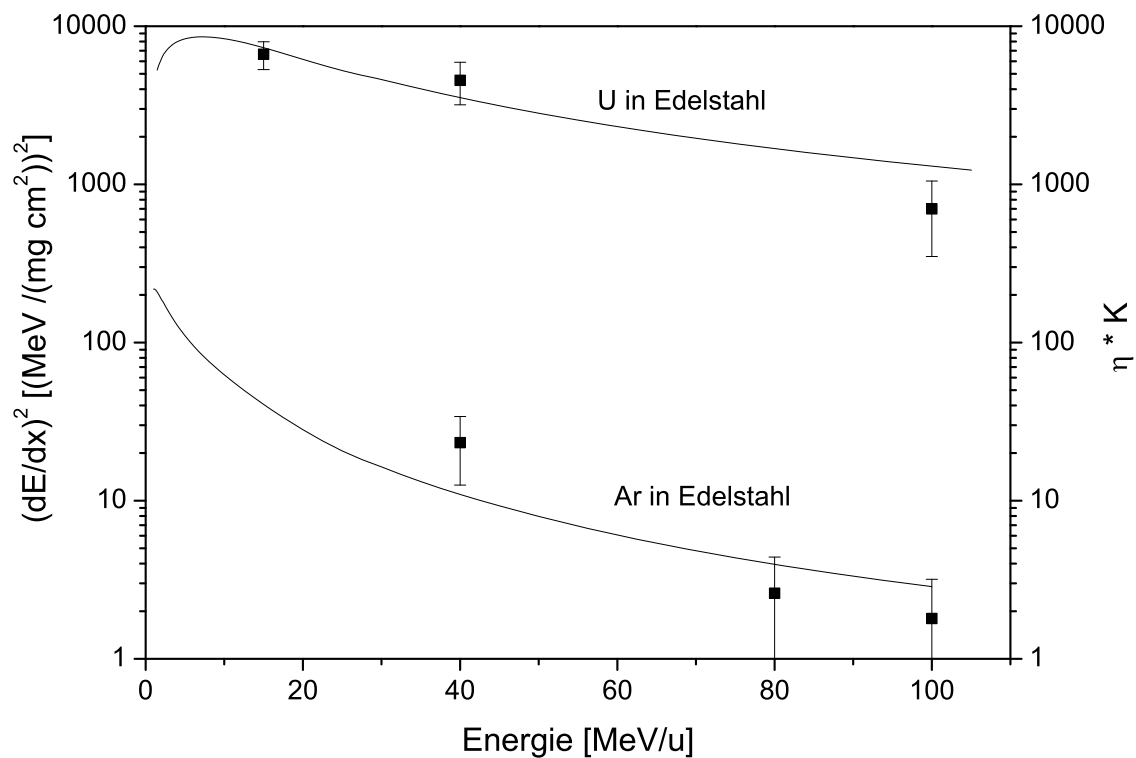




**Abbildung 2.2:** Messung der Desorptionsausbeute als Funktion des Winkels mit 4,2 MeV/u Blei-Ionen. Die Winkel beziehen sich auf die Flächennormale. Die Messpunkte repräsentieren senkrechten Einfall, 84,8° und 89,2°. Die Abbildung stammt aus [Mah02]. Die zusätzliche Kurve stellt den Flächenzuwachs des Strahlflecks aufgrund der Winkeländerung dar.

experimentellen Aufbau, bei [Mah02] beispielsweise senkrecht auf dem Endflansch, was zu zusätzlichen Druckanstiegen führt. Es kann hier nur der integrale Druckanstieg gemessen werden, nicht aber die unterschiedlichen Beiträge von Primär- und Sekundärprozessen.

Abbildung 2.3 zeigt die Ergebnisse von GSI-Messungen mit SIS-Strahlen. Ziel der Messung war herauszufinden, inwieweit die Desorption von der Einschussenergie und damit vom Energieverlust des Projektils in der Probe abhängt. Es wurde festgestellt, dass die Desorptionsausbeute in etwa quadratisch mit dem elektronischen Energieverlust des Ions skaliert. Mit Hilfe eines Skalierungsfaktors  $K$  lassen sich alle Messpunkte auf den Werten des quadrierten elektronischen Energieverlustes abbil-



**Abbildung 2.3:** Desorptionsausbeute von Edelstahl unter Argon- und Uran-Bestrahlung bei 15, 40, 80 und 100 MeV/u. Die Linien zeigen den quadrierten elektronischen Energieverlust für U bzw. Ar in Edelstahl nach einer Rechnung mit SRIM.

den. Dies zeigt, dass die Desorption stark von der im Festkörper deponierten Energie und den Festkörpereigenschaften abhängt, da eine adsorbierte Gasschicht praktisch keinen Energieverlust zur Folge hat und in der Rechnung nicht berücksichtigt wird. Es wurde ebenfalls die Desorptionsausbeute in Abhängigkeit vom Ladungszustand des Projektils gemessen. In [Mah02] wird berichtet, dass die Desorptionsausbeute für  $\text{Pb}^{53+}$  in etwa drei bis fünfmal höher ist, als für  $\text{Pb}^{27+}$ . Eine dedizierte Messung der Ladungszustandsabhängigkeit bei mehreren Ladungszuständen steht jedoch noch aus. Hier wäre von Interesse, ob die  $\frac{dE}{dx}$  - Skalierung auch weit außerhalb des Gleichgewichtsladungszustandes noch gilt. In [Grü04] ist der Energieverlust in Abhängig vom Projektilladungszustand für ein Nickel-Projektile in einer Kohlenstoffolie angegeben. In Kapitel 4.4 wird die Bedeutung dieser Rechnungen für die Energieverluste der Stoßsysteme dieser Arbeit diskutiert.

## 2.4 Offene Fragen

Bei den bisher durchgeführten Messungen handelt es sich weitestgehend um eine Wertesammlung der Desorptionsausbeuten verschiedener Materialien unter Bestrahlung mit unterschiedlichen Ionen. Leider wurde selten ein einzelner Parameter wie beispielsweise der Ladungszustand systematisch verändert. Die Frage nach der Herkunft des desorbierten Gases konnte bisher nicht beantwortet werden, da keine *in-situ* Analysen der exakten Beschaffenheit der Proben und deren Veränderung während der Bestrahlung durchgeführt wurden. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde bei einigen Arbeiten mittels XPS bestimmt [Mah05], wobei jedoch nur die direkte Oberfläche untersucht wurde, während das Ion, abhängig von seiner Energie, einige  $\mu\text{m}$  bis zu wenigen  $\text{mm}$  Reichweite im Material hat. Des Weiteren wurden diese Charakterisierungen nicht *in-situ* während der Desorptionsmessungen durchgeführt, sondern davor oder danach in einem anderen Vakuumsystem bei einem anderen Basisdruck. Im Speziellen wurden die Proben zwischen Charakterisierung und Desorptionsmessung der Atmosphäre ausgesetzt. Daher konnte sich die chemische Zusammensetzung und insbesondere der Oxidationszustand der Oberflächen zwischenzeitlich geändert haben.

In dieser Arbeit wurden die Proben zum ersten Mal *in-situ* charakterisiert indem elementspezifische Tiefenprofile gemessen wurden. Durch die hierfür angewandte Material-Analyse konnten tiefere Schichten bis  $\approx 1000$  nm der Probe, sowie die Änderung der chemischen Zusammensetzung als Funktion der Ionenfluenz untersucht werden. Auf diese Weise war eine Unterscheidung zwischen Oberflächen- und *Bulkeffekten* möglich, und es konnte geklärt werden, ob das Sputtern von Verunreinigungen in Metallen zu den Druckanstiegen beiträgt.

Es stellt sich vorab die Frage, ob eine oberflächliche Adsorbatschicht in der Größenordnung einer Monolage ausreichen würde, um die beobachteten Druckanstiege zu verursachen. Hierfür wäre ein aktiver Radius des Ions in der Größenordnung von wenigen 10 nm notwendig. Typische Spurradien bei der Materialbestrahlung mit schnellen Ionen liegen bei wenigen nm, so dass ein Beitrag vom *Bulk* vermutet wurde. Es ist denkbar, dass gasförmige Komponenten (z.B. Sauerstoff) aus dem *Bulk*

oder aus der Oxidschicht heraus getragen werden.

Weiterhin ist zu untersuchen, ob eine geeignete Materialauswahl und/oder Oberflächenbearbeitung bzw. -beschichtung die Desorption reduzieren kann.

# Kapitel 3

## Theorie

Bis zur Anfertigung dieser Arbeit existierte für die Ionenstrahlinduzierte Desorption keine Theorie oder Modellrechnung, welche in der Lage war, Desorptionsausbeuten verschiedener Materialien unter Beschuss mit unterschiedlichen Ionen bei variierenden Energien vorauszusagen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht die experimentellen Ergebnisse mit einem thermischen Modell, welches bei der Beschreibung von Ionenspuren und Sputterprozessen Anwendung findet, zu beschreiben. Die neu gewonnenen experimentellen Ergebnisse flossen dabei ein und werden deshalb hier teilweise vorweggenommen.

Im Folgenden wird die Wechselwirkung des Projektils mit dem Festkörper, der nukleare und der elektronische Energieverlust, kurz beschrieben und anschließend auf die Modellrechnungen unter Verwendung des Thermal-Spike-Modells eingegangen.

In diesem Kapitel werden auch alternative Modellansätze, die jedoch derzeit keine Anwendung zur Beschreibung der Ionenstrahlinduzierten Desorption finden, der Vollständigkeit halber kurz angesprochen.

## 3.1 Energieverlust energetischer Ionen beim Durchgang durch Materie

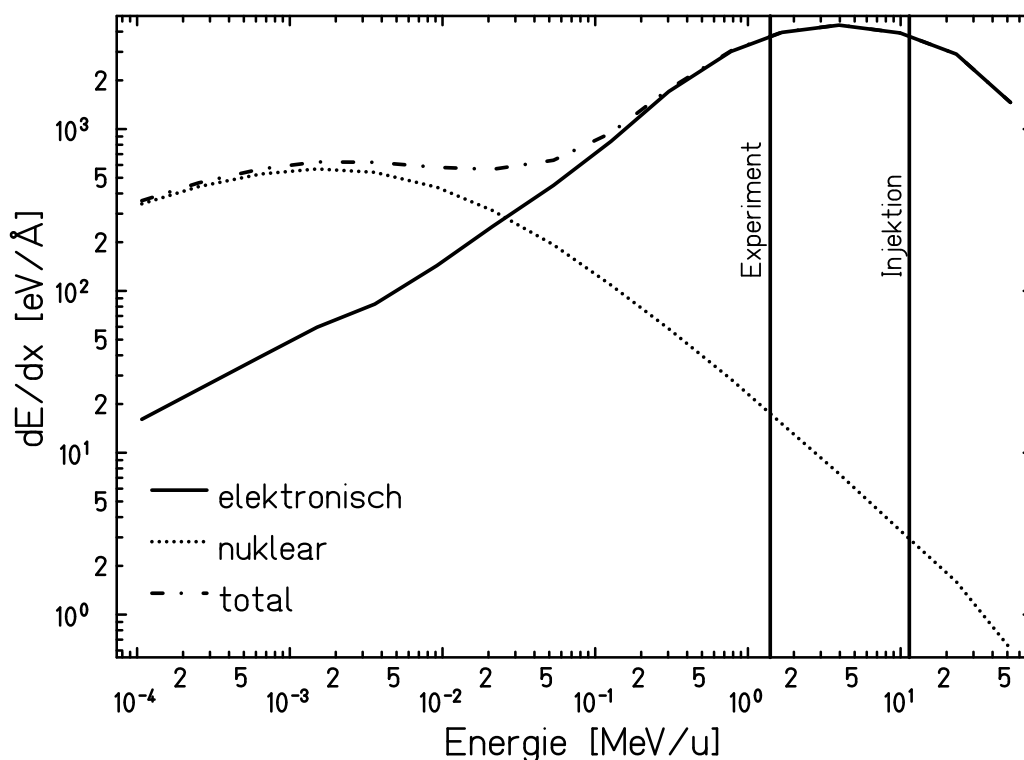
Energetische Ionen erleiden beim Durchgang durch Materie einen Energieverlust, dem zwei Mechanismen zu Grunde liegen. Zum Einen erleidet das Ion Energieverluste und Richtungsänderungen durch Stöße mit den Targetkernen, zum Anderen wechselwirkt das Ion mit dem elektronischen System der Probe. Die Art des Energieverlustes, die im Wesentlichen von der Projektilgeschwindigkeit abhängt, wird als nuklear oder elektronisch bezeichnet. Abbildung 3.1 zeigt die Beiträge von nuklearem und elektronischem zum totalen Energieverlust für Xenon-Ionen in Kupfer. Es ist zu erkennen, dass das Maximum des nuklearen Energieverlustes im keV/u-Bereich liegt, während das Maximum des elektronischen Energieverlustes bei wenigen MeV/u zu finden ist. Da die beiden Prozesse in erster Näherung als unabhängig von einander betrachtet werden können, ist der gesamte Energieübertrag des Projektils auf ein Targetatom die Summe von nuklearem und elektronischem Energieübertrag  $T = T_n + T_e$  [Zie96]. Da die Energieverlustprozesse statistischer Natur sind, können die Einzelstöße als unabhängige Ereignisse betrachtet werden. Der mittlere Energieverlust  $\overline{\Delta E}$ , den ein Ion beim Durchdringen der Probendicke  $\Delta x$  erleidet, lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\overline{\Delta E} = N \cdot \Delta x \cdot \int T d\sigma, \quad (3.1)$$

wobei N die Anzahldichte statistisch verteilter Wechselwirkungszentren (Targetatome) des Mediums ist und  $\sigma = \sigma(Z_{Projektil}, Z_{Target}, M_{Projektil}, M_{Target}, E_{Projektil}, T)$  der differentielle Wirkungsquerschnitt, der die Wahrscheinlichkeit für einen Energieübertrag im Intervall  $[T, T+dT]$  widerspiegelt. Der spezifische Energieverlust pro Wegstrecke ergibt sich demnach zu

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta x} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_n + \left( \frac{dE}{dx} \right)_e = N \cdot (S_n + S_e)(E_{Projektil}). \quad (3.2)$$

Je nach Art der Wechselwirkung wird  $S_n$  bzw.  $S_e$  als nuklearer bzw. elektronischer Bremsquerschnitt bezeichnet [Zie96]. Bevor der nukleare und der elektronische Energieverlust näher betrachtet werden, sei angemerkt, dass der nukleare Brems-



**Abbildung 3.1:** Nuklearer, elektronischer und totaler Energieverlust von Xenon-Ionen in Kupfer in Abhängigkeit der Projektilenergie. Die vertikalen Linien bei 1,4 MeV/u und bei 11,4 MeV/u kennzeichnen die Energie der durchgeführten Experimente, bzw. die Energie bei SIS18-Injektion. In beiden Fällen ist der elektronische Energieverlust gleich, der nukleare Anteil unterscheidet sich jedoch um etwa eine Größenordnung.

querschnitt mit steigender Energie abnimmt, während der elektronische Bremsquerschnitt mit steigender Energie bis zum Energieverlust-Maximum ansteigt und danach ebenfalls abfällt. Die für die Experimente dieser Arbeit, sowie für die Desorptionsproblematik der GSI relevanten Energien sind bereits so hoch, dass der elektronische Energieverlust den nuklearen deutlich überwiegt ( $> 99\%$ ). Wegen der direkten Kopplung an das atomare Gitter<sup>1</sup> wird der nukleare Anteil jedoch in den Modellrechnungen zur Desorption berücksichtigt und wird im Folgenden kurz beschrieben.

<sup>1</sup>Der elektronische Energieverlust heizt das atomare Gitter nur indirekt über die Elektron-Phonon-Kopplung

### 3.1.1 Nuklearer Energieverlust

Der nukleare Energieverlust kommt durch die Wechselwirkung des Projektils mit dem Targetkern zustande. Die folgende Betrachtung gilt für einen Einzelstoß. Der Kern des Projektils und der Kern des Targetatoms tragen die elektrische Ladung  $Z_{P,T} \cdot e$ , wobei  $Z_{P,T}$  die Kernladungszahl des Projektils bzw. des Targetatoms und  $e$  die Elementarladung ist. Diese Ladungen bilden das abstandsabhängige Coulomb-Potenzial. Es wird mit der sogenannten „Screening“-Funktion  $\phi(r)$  multipliziert, die die Abschirmung des Kerns durch die Elektronen berücksichtigt. Das effektive Potenzial hat die Form [Wil77]

$$V = \left( \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \right) \cdot \phi(r). \quad (3.3)$$

Mittels dieses Potenzials übt das bewegte Projektil auf das sich in Ruhe befindliche Targetatom die Kraft  $F = \frac{V}{4\pi\epsilon_0 r}$  aus, die zu einem Impulsübertrag des Projektils auf das Targetatom führt. Impulsübertrag und Streuwinkel hängen vom stoßparameterabhängigen Potenzial sowie vom Masseverhältnis der Stoßpartner ab. Die „Screening“-Funktion hat die Form

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^3 C_i e^{-b_i r/a} \quad (3.4)$$

mit der Abschirmlänge  $a = 0,8853a_0 / (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}$  ( $a_0$  ist der Bohrradius) und den Anpassungsparametern  $C_i$  und  $b_i$ . Weiterhin kann durch die Abschirmlänge die reduzierte Energie in der Form

$$\epsilon = aM_2E/Z_1Z_2e^2(M_1 + M_2) \quad (3.5)$$

eingeführt werden. Damit lautet der nukleare Bremsquerschnitt [Wil77]

$$S_n(\epsilon) = \frac{C}{\pi a^2 \gamma N} \frac{dE}{dx} \quad (3.6)$$

mit  $\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$  und  $N$  der atomaren Dichte der Probe, sowie  $C = \epsilon/E$ . Bei hinreichend großen Impulsüberträgen kann das Projektil innerhalb der Probe Stoßkaskaden auslösen. Dabei kann der Energie- bzw. Impulsgewinn eines Probenatoms groß genug werden, um seinen Gitterplatz oder gar die Probe zu verlassen.



Bei flachen Kollisionswinkeln kann der notwendige Impuls auch direkt auf ein Probenatom übertragen werden, so dass es als Rückstoß-Ion (Recoil) die Probe verlässt, jedoch ist der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess viel kleiner als für eine Stoßkaskade. Ein Verlassen der Probe durch einen Kern-Kern-Stoß wird als nukleares (auch physikalisches) Sputtern bezeichnet. Verlässt das gestreute Atom die Probe nicht, kann es dennoch zu einer Störstellenbildung kommen. Ist der Impulsübertrag auf das Probenatom kleiner als die Bindungsenergie, kann es seinen Gitterplatz nicht verlassen. Die Energie wird dann auf das phononische System übertragen, wobei die Phononenschwingung einer Erwärmung der Probe entspricht.

### 3.1.2 Elektronischer Energieverlust

Dem elektronischen Energieverlust, der oft auch als inelastischer Energieverlust bezeichnet wird, liegen Prozesse der Anregung und Ionisation sowohl des Projektils als auch der Targetatome zu Grunde. Nach Bohr verliert ein Atom in einer Kollision alle Elektronen, deren Orbitalgeschwindigkeit geringer ist als die Relativgeschwindigkeit der Kollision [Boh13]. Einen allgemeinen Ansatz zur Beschreibung des elektronischen Energieverlustes bei nicht relativistischen Geschwindigkeiten gibt die Bethe-Formel [Bet30]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n Z_{eff}^2}{m_e v^2} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \left( \ln \left( \frac{2m_e v^2}{I} \right) \right). \quad (3.7)$$

Dabei ist  $Z_{eff}$  das effektive Potenzial,  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons,  $v$  die Projektilgeschwindigkeit,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $I$  das mittlere Ionisationspotenzial und  $n$  die Elektronendichte. Diese allgemeine Formulierung hat aber nur für Projektile Gültigkeit, deren Geschwindigkeit groß gegenüber der Geschwindigkeit der Hüllenelektronen ist.

Die Anpassung an den Gleichgewichtsladungszustand des Projektils findet in den ersten Atomlagen des Targets statt, was dort zu einer Abweichung des Energieverlustes vom theoretischen Wert führt, wenn das Projektil außerhalb des Gleichgewichtsladungszustands auftritt. Darüberhinaus gibt es zahlreiche geschwindigkeitsabhängige Korrekturen der Bethe-Formel, die sich auf den Logarithmus-Term in Gleichung 3.7,

den sogenannten „Stopping-Logarithm“, auswirken.

Bei kleineren Geschwindigkeiten muss die Abschirmung des Projektils durch seine Elektronen berücksichtigt werden, was durch die Annahme einer effektiven Projektilladung gelingt. In diesem Bereich ist  $\frac{dE}{dx} \propto \ln(v^2)$ .

Bei sehr kleinen Projektilgeschwindigkeiten ( $v < Z_{Proj}^{2/3} \cdot v_0$  mit der Bohrgeschwindigkeit  $v_0 = e^2/\hbar \approx 2188 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ist der elektronische Energieverlust proportional zur Projektilgeschwindigkeit [Lin61].

Bei sehr großen Projektilgeschwindigkeiten von  $\beta \approx 1$ , also  $v \rightarrow c$ , muss die Bethe-Formel relativistisch korrigiert werden [Sig06]. Sie lautet dann

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi n Z_{eff}^2}{m_e c^2 \beta^2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I \cdot (1 - \beta^2)}\right) - \beta^2\right) \quad (3.8)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ( $\approx 300000 \text{ km/s}$ ) und dem Verhältnis der Projektilgeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit  $\beta = v/c$ .

Alle Experimente dieser Arbeit wurden bei Energien von 1,4 MeV/u durchgeführt, was Projektilgeschwindigkeiten von  $\approx 7,5 v_0$  ( $\beta \approx 0,05$ ) entspricht. Der Gleichgewichtsladungszustand kann nach einer empirischen Formel nach Shima [Shi83] zu etwa  $q = 30^+$  für Xenon-Ionen dieser Energie berechnet werden.

Daneben kann für Kollisionen in diesem Energiebereich zur Beschreibung des elektronischen Energieverlustes die sehr genaue, halbempirische Beschreibung nach Ziegler angewandt werden [Zie96]. Diese beruht auf der Annahme, dass dem Projektil alle Elektronen verloren gehen, deren Orbitalgeschwindigkeit geringer ist als die Relativgeschwindigkeit zwischen Projektil und Targetelektron. Dabei ist die effektive Kernladung  $Z_{Proj}^* \equiv \gamma Z_{Proj}$ , mit

$$\gamma = I + \frac{1}{2}(1 - I) \left(\frac{v_0}{v_F}\right)^2 \ln\left(1 + \left(\frac{2\Lambda v_F}{a_0 v_0}\right)^2\right). \quad (3.9)$$

$v_F$  ist dabei die Fermigeschwindigkeit der Targetelektronen,  $a_0$  der Bohrradius ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ) und  $\Lambda$  die Abschirmlänge

$$\Lambda = \frac{2a_0(1 - I)^{2/3}}{Z_{Proj}^{1/3}(1 - \frac{1-I}{\gamma})}. \quad (3.10)$$

Der elektronische Bremsquerschnitt für schwerere Ionen wird damit aus dem Bremsquerschnitt für Protonen  $S_e^H$  skaliert:

$$S_{e,Proj} = S_e^H \cdot (Z_{Proj}^*)^2. \quad (3.11)$$

Die Bremsquerschnitte der Protonen selbst werden durch eine Anpassung an alle verfügbaren experimentell gemessenen Protonenquerschnitte beschrieben. Dieser empirisch gewonnene Datensatz wird als „*Master Stopping Set*“ bezeichnet und liefert Energieverluste, die für Projektilenergien unterhalb 10 MeV/u im Rahmen von  $\pm 10\%$  mit den Experimenten übereinstimmen [ATIMA, Gre04, Fre95].

## 3.2 Reaktion der Probe auf den Energieeintrag

Folgen der Wechselwirkung zwischen Projektil und Festkörper sind unter Anderem die Desorption, das Zerstäuben der Probe und die Elektronenemission, aber auch Dotierung und Spurbildung.

Die Prozesse in einem Festkörper nach dem Durchgang des hochenergetischen Ions können in folgende Zeitabschnitte eingeteilt werden:

- **$10^{-17}$ - $10^{-16}$  s:** Das Projektilion bringt die Festkörperatome in angeregte Zustände. Außerdem werden Elektron-Loch-Paare gebildet (Ionisation). Einige der Elektronen werden als Delta-Elektronen gestreut, welche weitere Elektron-Loch-Paare erzeugen können (Elektronenstoß-Ionisation). Bei Metallen wechselwirkt das Projektil zudem mit den freien Elektronen.
- **$10^{-15}$  s:** Die freien Elektronen wurden kontinuierlich thermalisiert und befinden sich nun im thermischen Gleichgewicht.
- **$10^{-16}$ - $10^{-6}$  s:** Elektron-Loch-Paare rekombinieren. Die Geschwindigkeit der Rekombination ist wegen der Mobilität der Elektronen materialabhängig. Bei Metallen ist die Elektronenmobilität aufgrund der freien Elektronen sehr hoch, bei Isolatoren dagegen ist sie sehr niedrig. Bei Rekombinationszeiten  $\tau \geq \tau_D$  kann es zur Coulomb-Explosion kommen,  $\tau_D$  ist die Debeye-Zeit.

- $10^{-14}$ - $10^{-11}$  s: Das elektronische System koppelt seine Energie an das atomare Gitter und heizt dieses auf (Elektron-Phonon-Kopplung).

### Coulomb-Explosion

Ein hochenergetisches Ion, das auf einen Festkörper trifft, kann die elektronischen Zustände eines Festkörperatoms anregen, bzw. das Atom ionisieren. Dies geschieht in der Zeitspanne von weniger als einer Femtosekunde. In diesem Zeitraum ist ein ganzer Bereich entlang der Ionenspur ionisiert. Viele Elektronen werden in Vorwärtsrichtung gestreut oder folgen dem Potenzial des Ions. Es herrscht also für kurze Zeit auf kleinstem Raum eine hohe Ladungsdichte vor. Nach einigen 10 Femtosekunden haben die positiv geladenen Festkörperatome durch die Coulomb-Abstoßung ausreichend kinetische Energie gewonnen, um den Bereich um die Ionenspur aufzuheizen oder gar ihre Gitterplätze zu verlassen. Da die Coulomb-Abstoßung die initiierende Kraft ist, wird dieser Prozess „Coulomb-Explosion“ genannt. Er wird neben anderen Prozessen zur Erklärung und Modellierung von Ionenspuren herangezogen. Isolatoren gelten als empfindlich auf Coulomb-Explosion, da aufgrund der geringen Mobilität der Elektronen der ionisierte Zustand hinreichend lange erhalten bleibt. Bei reinen Metallen hingegen ist keine hinreichende Lebensdauer des ionisierten Zustandes gegeben.

Durch die repulsive Kraft der sich abstoßenden Atome kann es im Festkörper auch zu einer Druckwelle (Pressure Pulse) kommen, die sich mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet. Bei einer Ausbreitung der Druckwelle normal zur Festkörperoberfläche können Oberflächenatome die Probe verlassen.

In der Vergangenheit wurden bereits molekulardynamische Ansätze verwendet, um Desorptions- und Sputterausbeuten mittels Coulomb-Explosion zu beschreiben (siehe u.a. [Bri98, Bri99, Moc96]). Hier ist die Modellierung des Anfangszustandes kritisch. Es muss z.B. die Zahl der ionisierten Targetatome pro Volumeneinheit vorgegeben werden, bevor die Molekulardynamik (MD)-Rechnung gestartet werden kann. Für verschiedene Projektile, Materialien und Einschussenergien kann dieser freie Parameter bestenfalls mit dem Energieverlust skaliert werden. Des Weiteren sind

MD-Rechnungen wegen der hohen Anzahl an Bewegungsgleichungen in solchen Vielteilchensystemen sehr rechenintensiv. Bisher kann kein Modell quantitative Werte für Sputterausbeuten durch Coulomb-Explosion oder Pressure Pulse erbringen. Desorptionsausbeuten von etwa 1000 Molekülen oder mehr wären mit vertretbaren Rechenzeiten nicht handhabbar. Darüber hinaus wird die Desorption auch bei reinen Metallen beobachtet, die für Coulomb-Explosion unempfindlich sind.

Zumindest würde eine Skalierung der Desorptionsausbeuten mit der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Anzahldichte der freien Elektronen qualitativ auf einen Desorptionsprozess hindeuten, der durch eine Coulomb-Explosion ausgelöst wird. Da durch das Wiedemann-Franzsche Gesetz die Wärmeleitfähigkeit für Metalle linear mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft ist, kann eine Skalierung mit den genannten Größen jedoch ebenso auf einen thermischen Prozess hindeuten. Demnach sind thermische und molekulardynamische Prozesse durch rein phänomenologische Skalierungen nicht eindeutig zu trennen.

Beim Coulomb-Explosions-Modell bleibt weiterhin die Herkunft des desorbierten Gases unklar. Es könnte sich sowohl um Verunreinigungen aus dem *Bulk* der Probe oder um durch die Explosion mitgerissene Oberflächenadsorbate handeln. Das Ergebnis einer solchen Rechnung würde von der Modellierung des Anfangszustandes abhängen.

### **Thermodynamische Modelle**

Ein vielversprechender Ansatz, welcher auch zur Berechnung von Zerstäubungsausbeuten herangezogen wird, ist das „Thermal-Spike-Modell“, welches im Folgenden näher beschrieben werden soll. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit modifiziert, damit auch Desorptionsausbeuten vorausgesagt werden können. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass das desorbierte Gas ausschließlich von der Oberfläche der Probe kommt. Nachfolgende experimentelle Ergebnisse unterstützen diese Annahme für reine metallische Proben.

Für den räumlichen und zeitlichen Verlauf einer Temperaturverteilung kann grundsätzlich auch der analytische Ansatz der klassischen eindimensionalen Wärmelei-

tungsgleichung herangezogen werden. Dieser lautet

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}. \quad (3.12)$$

Dabei ist  $a$  die sogenannte Wärmediffusivität, die von der Wärmeleitfähigkeit  $K$ , der Wärmekapazität  $C$  und der Dichte  $\rho$  abhängt ( $a = \frac{K}{\rho C}$ ). Die Lösung der Differentialgleichung lautet

$$T(r, t) = T_0 + (T_1 - T_0) \cdot \sqrt{\frac{t_0}{t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4at}\right) \quad (3.13)$$

mit der Quelltemperatur  $T_1$ , die bei  $r = 0$  und  $t = t_0$  konstant ist. Nach  $t > t_0$  wird die Wärmequelle entfernt, und es ergibt sich die räumliche und zeitliche Entwicklung  $T(r, t)$ .  $T_0$  ist die Umgebungstemperatur, der sich  $T(r, t)$  für große Abstände  $r$  bzw. lange Zeiten  $t$  asymptotisch annähert.

Der analytische Ansatz hat den Nachteil, dass die Anfangstemperatur nach der Kollision und die Thermalisierungszeit des Systems für die Rechnung vorgegeben werden muss. Deswegen wird versucht, die Desorption anhand des Thermal-Spike-Modells zu modellieren. Bei den Ergebnissen (Kapitel 5.2) wird der analytische Ansatz kurz mit den Ergebnissen des Thermal-Spike-Modells verglichen.

Generell muss die Abhängigkeit der Wärmekapazität und der Wärmeleitung von der Temperatur berücksichtigt werden. Dies bedeutet  $C = C(T)$  und  $K = K(T)$ . Darüber hinaus müssen Phasenübergänge beachtet werden, da sich dort die Dichte der Probe ändert. Wegen der latenten Wärme bleibt die Temperatur an den Phasenübergängen konstant, bis die neue Phase homogen vorliegt.

### 3.2.1 Thermal-Spike-Modell

Der Begriff „Thermal-Spike“ wurde bereits Mitte der 1950er Jahre von Seitz und Koehler vorgeschlagen [Sei56] und bezieht sich auf die kurzen Zeitskalen, auf der sich die thermischen Prozesse abspielen. Die ursprüngliche Zielsetzung des Modells war es, mikroskopische Effekte bei der Materialbestrahlung mit schweren Ionen, wie beispielsweise das Entstehen von Defektzonen quantitativ zu erklären [Tou92]. Bei den heißen „Spikes“ handelte es sich um die Region um die Ionentrajektorie, die

durch Kollisionskaskaden geheizt werden. Für die zeitliche räumliche Entwicklung der Temperatur sollten neben der thermischen Diffusivität makroskopische Festkörpereigenschaften wie Schmelz- und Siedetemperatur, spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitung, sowie Schmelz- und Verdampfungswärme herangezogen werden. Für hochenergetische Ionen, deren Energie im Wesentlichen durch elektronische Anregung übertragen wird, wurde Anfang der 1990er Jahre von Toulemonde und Mitarbeitern das sogenannte „inelastische Thermal-Spike-Modell“ vorgeschlagen [Duf93, Tou00], in dem die Energie des Projektils zunächst im elektronischen System der Probe deponiert und anschließend durch Elektron-Phonon-Kopplung auf das atomare Gitter übertragen wird. Die Idee dieses Modells war es, Spurradien und Zerstäubungsausbeuten bei Festkörpern unter Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen als ein „Abdampfen“ von Festkörperatomen aus der geheizten Kernspur heraus und nicht als elastische Stoßkaskade zu erklären.

Das elektronische System und das atomare Gitter der Probe werden in diesem Modell separat betrachtet, allerdings sind sie durch die sogenannte „Elektron-Phonon-Kopplung“ miteinander verbunden. Wie sich später zeigen wird, ist die Kopplungsstärke ein maßgeblicher Parameter der Rechnungen.

Da das Abbremsen der hochenergetischen Projektilionen im Wesentlichen durch den elektronischen Energieverlust bestimmt wird, wird der Großteil der Energie ( $>99\%$ ) im elektronischen System der Probe deponiert. In einem Zeitraum von  $10^{-15}$  Sekunden thermalisiert das elektronische System durch den Energieeintrag, während das atomare Gitter hingegen noch kalt ist. Anschließend gibt das elektronische System seine Energie durch die Elektron-Phonon-Kopplung an das Gitter ab, wodurch die Temperatur des elektronischen Systems absinkt, die des atomaren Gitters hingegen ansteigt. Je nach Stärke der Kopplung entsteht im atomaren Gitter ein Temperaturanstieg von  $\frac{dT}{dt} \geq 10^{13}$  K/s [Tou92]. Dieser „Thermal-Spike“ kann zu einem schnellen Aufschmelzen oder gar einem Verdampfen der Probe entlang der Ionenbahn führen, gefolgt von einem ähnlich schnellen Abkühlen, wodurch Materialveränderungen (unterkühlte Schmelze) wie Ionenspuren und elektronisches Zerstäuben erklärt werden können. Andererseits kann der extreme Temperatursprung starke Druckerhöhungen in

der Größenordnung einiger GPa/s ( $\hat{=}10^{+7}$  mbar/s) in der Tiefe des Festkörpers zur Folge haben, so dass es dort trotz der hohen Temperaturen nicht zu einem Aufschmelzen der Probe entlang der Ionenspur kommt und ein Abdampfen von Festkörperatomen nur von oberflächennahen Schichten herrührt.

Das Thermal-Spike-Modell legt die Energiebilanz eines Volumenelementes zu Grunde, das durch die Zylindergeometrie  $r \dots r + dr$  mit der Dicke  $dx$  entlang der Projektiltrajektorie bestimmt ist (vergl. Abbildung 3.2). Dabei wird angenommen, dass wegen des quasi gleichzeitigen und homogenen Energieeintrags für kleine  $dx$  entlang der Ionentrajektorie überall die gleiche Temperatur herrscht und ein Temperaturgradient nur in radialer Ausbreitungsrichtung besteht. Die Energiebilanz eines Kreissegmentes wird durch die Wärmeleitung mit den benachbarten Kreissegmenten, die Kopplung zwischen dem elektronischen und dem atomaren System und den Energieeintrag des Ions bestimmt. Diese Bilanz kann durch ein Paar gekoppelter, nicht linearer Differentialgleichungen ausgedrückt werden:

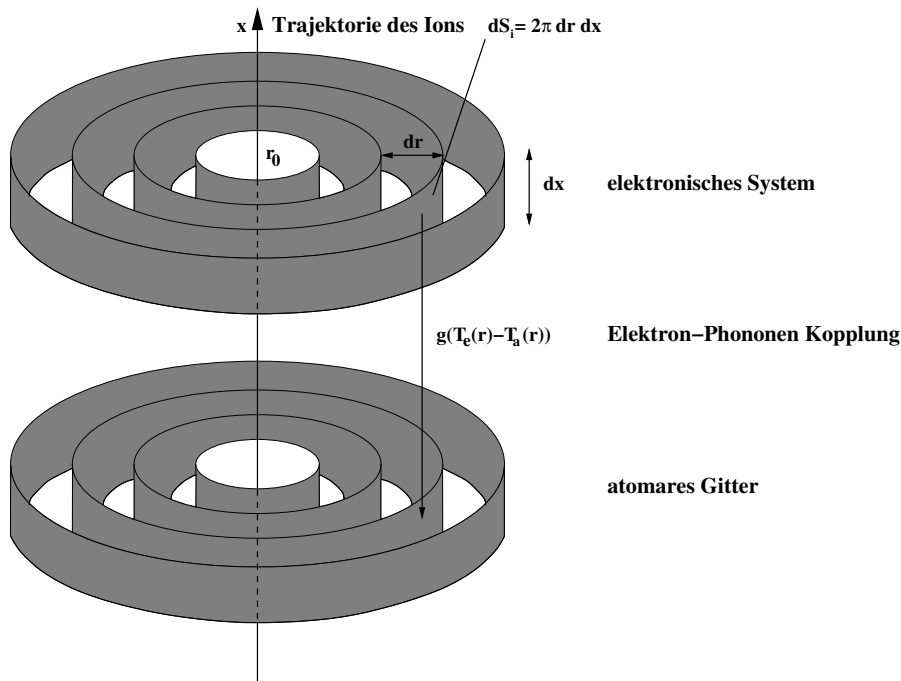
$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r K_e(T_e) \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial r} \right) - g(T_e - T_a) + A(r, t), \quad (3.14)$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r K_a(T_a) \frac{\partial T_a(r, t)}{\partial r} \right) + g(T_e - T_a) + B(r, t). \quad (3.15)$$

Die Gleichungen werden im Zusammenhang mit Abbildung 3.2 näher erläutert. Die Indizes kennzeichnen das entsprechende System, wobei (e) für das elektronische und (a) für das atomare Gitter stehen.  $C_{a,e} = C(T_{a,e})$  steht für die Wärmekapazität, die multipliziert mit der Temperatur  $T_{a,e}$ , den Energieinhalt des Volumenelementes beschreibt ( $dE = r dS C dT$ ) mit  $dS = 2\pi dr dx$ . Dabei kann  $C_a$  aus entsprechenden Tabellen entnommen werden.  $C_e$  wird mit der Theorie des quasifreien Elektronengases bestimmt. Unterhalb der Fermitemperatur  $T_F$  ist die Wärmekapazität der Elektronen  $C_e = \pi^2 k n_e T_e / 2 T_F$ , mit  $n_e$  als Anzahldichte quasifreier Elektronen. Oberhalb der Fermitemperatur ist sie konstant ( $C_e = \frac{3}{2} k_B n_e$ ).

$K_{a,e} = K(T_{a,e})$  ist die Wärmeleitfähigkeit.  $K_a$  ist ein Tabellenwert.  $K_e$  kann für Metalle aus der thermischen Diffusivität  $D_e(T_e)$  skaliert werden ( $K_e(T_e) = D_e(T_e) \cdot C_e(T_e)$ ) [Wan94]. Der Energieübertrag durch ein Flächenelement  $dS$  ist  $dE = \int dS K dT$ . Da das äußere Flächenelement größer ist als das innere und die





**Abbildung 3.2:** Elektronisches Subsystem und atomares Gitter werden im inelastischen Thermal-Spike-Modell separat behandelt. Die Energie des Ions wird auf das elektronische System übertragen, breitet sich dort radial aus und koppelt schließlich an das atomare Gitter durch die Elektron-Phonon-Kopplung.

Temperatur von innen nach außen abnimmt, ist die Energiebilanz durch diesen Term negativ.

Der kritische Faktor des inelastischen Thermal-Spike-Modells ist die Elektron-Phonon-Kopplung  $g(T_e - T_a)$  [Wan94], die für Metalle abgeschätzt werden kann. Ist die Elektronentemperatur deutlich größer als die Debye-Temperatur  $T_D$ , ist

$$g \approx \frac{\pi^2 m_e n_e v^2}{6 \tau_e(T_e) T_e} \quad (3.16)$$

mit der mittleren Stoßzeit  $\tau_e$  der Elektronen mit den Gitteratomen bei  $T_e$  und der Dichte  $n_e$  der Elektronen, die an dem thermischen Prozess beteiligt sind. Es gilt  $n_e = z \cdot n_a$  mit  $z$  als der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahldichte der Gitteratome  $n_a$ . Die Schallgeschwindigkeit  $v$  ist mit der Debye-Temperatur durch  $v = k_B T_D / \hbar (6 \pi^2 n_a)^{1/3}$  verknüpft. Die Bestimmung von  $\tau_e(T_e)$  ist schwierig. Um dies zu umgehen, kann  $\tau_e(T_e)$  auf die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_e$  bezogen werden.

Mit dem Ohmschen Gesetz  $\sigma_e = n_e e^2 \tau_e / m_e$  wird  $g$  zu

$$g = \frac{\pi^4 (k_B n_e v)^2}{18 L \sigma_e (T_e) T_e}, \quad (3.17)$$

wobei  $L$  die Lorentz-Zahl ist  $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2$ . Mit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz, das die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit durch  $K_e(T_e) = L \sigma_e(T_e) T_e$  verknüpft, gilt:

$$g = \frac{\pi^4 (k_B n_e v)^2}{18 K_e(T_e)}. \quad (3.18)$$

Damit kann die Elektron-Phonon-Kopplung als Funktion der Temperatur berechnet werden, indem die gemessene thermische Leitfähigkeit des Metalls herangezogen wird. Dies setzt initial die Annahme von  $K_e(T_e) = K_a(T_a)$  voraus [Wan94].

Mit der Entwicklung von Femtosekunden-Laserpuls Techniken wurde es möglich, die Elektron-Phonon-Kopplung zu messen, da ein Laserpuls innerhalb von Femtosekunden ein extrem heißes Elektronengas in einem kalten Gitter erzeugen kann. Es hat sich gezeigt, dass die Gleichungen 3.16 bis 3.18 nur die Größenordnung von  $g$  wiedergeben.

In Rechnungen zu Sputterexperimenten wird  $g$  daher als freier Parameter verwendet und durch Anpassung an experimentelle Spurdurchmesser für ein bestimmtes Material bestimmt.

Die Energie des Projektilions, die im elektronischen System über die Länge  $dx$  deponiert wird, ist der Anfangswert des Quellterms  $A(r, t)$  in Gleichung 3.14. Es gilt

$$\int_{t=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} A(r, t) 2\pi r dr dt = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \cdot dx. \quad (3.19)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $(dE/dx)_e$  vom Projektilladungszustand abhängt. Für den Gleichgewichtsladungszustand kann der Wert beispielsweise mit SRIM [Zie06] berechnet werden.

In die Modellrechnungen wird die Energiedeposition wie folgt eingesetzt:

$$A(r, t) = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \cdot dx \cdot G(t) \cdot F(r). \quad (3.20)$$

Dabei berücksichtigt  $G(t)$  die Thermalisierungszeit und die Temperaturentwicklung des Systems durch eine Gauß-Funktion:  $G(t) \propto \exp(-(t - t_0)^2 / 2t_0^2)$  mit  $G(t) = 0$

für  $t \notin [0, 2t_0]$ .  $F(r)$  beschreibt die räumliche Verteilung der Energiedeposition nach Waligorski [Wal86], wonach  $F(r) \propto r^{-1} \exp(-r/r_0)$  ist. Hier ist  $r_0$  der Radius des Zylinders, in dem 2/3 der Energie auf die Elektronen übertragen wird. Der von Toulemonde et al. entwickelte Simulationscode zur Berechnung von Sputterausbeuten durch die numerische Lösung der Gleichungen 3.14 und 3.15 [Duf93] beinhaltet weiterhin einen Term für das direkte Heizen des atomaren Gitters durch den nuklearen Energieeintrag  $S_n$ . Dieses sogenannte nukleare Heizen kann analog zu Gleichung 3.20 beschrieben werden [Mie03]:

$$B(r, t) = \left( \frac{dE}{dx} \right)_n \cdot dx \cdot G(t) \cdot F(r). \quad (3.21)$$

Durch die Einführung dieses Effekts in Gleichung 3.15 konnten gemessene Sputterausbeuten diverser Experimente auf einen Faktor 1,5 genau berechnet werden [Mie03, Ass07].

### 3.2.2 Modellrechnungen zur Desorption

Grundlage der Modellrechnungen zur ionenstrahlinduzierten Desorption ist die Annahme der Störung des Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption durch eine lokale thermische Überhöhung um die Stelle des Ioneneinschlags. Da das inelastische Thermal-Spike-Modell sehr genaue Ergebnisse für viele Sputtermessungen vorhersagen kann, soll nun versucht werden, die Modellrechnung auf die Desorption von an Oberflächen adsorbierten Gasmolekülen zu erweitern. Es wird hierzu angenommen, dass die ionenstrahlinduzierte Desorption nicht das Zerstäuben von Materialverunreinigungen ist, sondern das Ablösen von Oberflächenadsorbaten. Ohne die Wechselwirkung mit einem hochenergetischen Ion befindet sich eine Festkörperoberfläche im Vakuum im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption. Das heißt, es werden genau so viele Gasteilchen an der Wand adsorbiert, wie desorbiert. Dabei ist die Adsorptionsrate  $j_{ad}$  proportional zur Flächenstoßrate, die wiederum eine Funktion des Druckes ist, sowie umgekehrt proportional zur bereits bestehenden Flächenbelegung. Ist die Fläche komplett mit adsorbiertem

Gas belegt, können keine weiteren Teilchen adsorbiert werden (Monolagenadsorption, gilt nicht für pumpende Oberflächen). Darüber hinaus kann weiteres Gas durch Kondensation an einer bereits bestehenden Monoschicht Adsorbat gebunden werden (Mehrschichtadsorption). Bei diesem Prozess sind die Haftwahrscheinlichkeiten und die Bindungsenergien kleiner als bei der Adsorption der ersten Monoschicht. Die Annahme einer Monoschicht Adsorbat wurde durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente unterstützt und dementsprechend bei den Rechnungen eingesetzt.

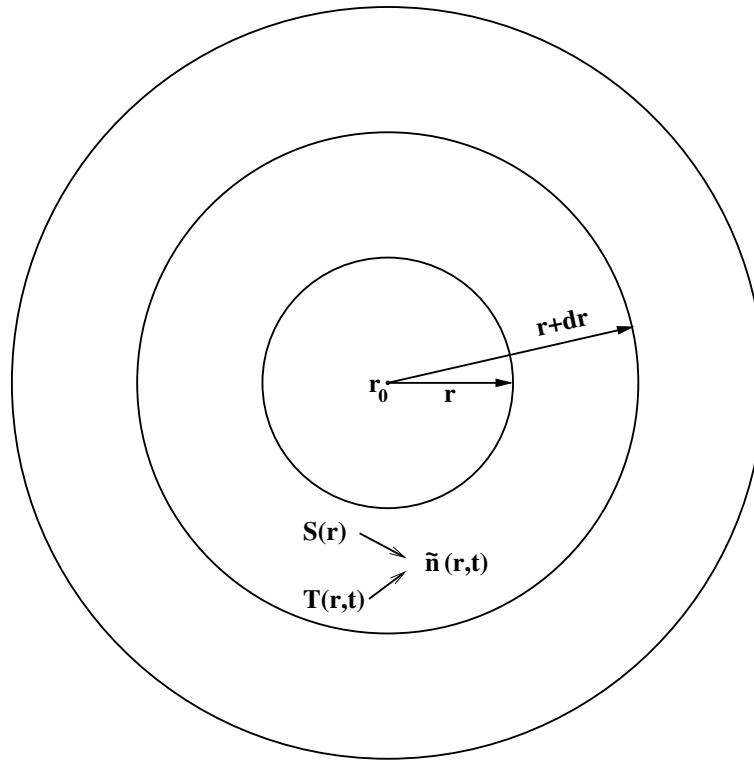
Bei der thermischen Desorption ist die Gasabgabe pro Fläche und Zeit proportional zur Flächenbelegung  $\tilde{n}$ . Die Adsorbate führen aufgrund ihrer thermischen Energie Schwingungen in der Größenordnung  $\nu_0 \approx 10^{13} s^{-1}$  aus. Alle Adsorbate, deren thermische Energie bei einer Schwingung weg von der Probenoberfläche groß genug ist, um die Bindungsenergie  $E_{des}$  zu überwinden, können die Probe verlassen [Ede98]. Der Strom  $\dot{Q}$  des desorbierten Gases von der Probe ist

$$\dot{Q} = \nu_0 \cdot \tilde{n} \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B \cdot T}\right). \quad (3.22)$$

Ist die Bindungsenergie  $E_{des} \leq 0,4$  eV sind die Adsorbate physikalisch gebunden (Physisorption), etwa durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung, oder van-der-Waals-Kräfte. Bei größerer Bindungsenergie liegt eine chemische Bindung (kovalente Bindung) vor (Chemisorption).

Ein Ion, das mit der Festkörperoberfläche wechselwirkt, stört das oben genannte Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption. Das Modell zur Berechnung der ionenstrahlinduzierten Desorptionsausbeuten ist die Kombination von thermischer Desorption mit Thermal-Spike-Rechnungen. Anhand Abbildung 3.3 wird dieses Modell erläutert. Um totale Desorptionsausbeuten pro Projektion abschätzen zu können, wird die Flächenbelegung eines Kreisrings mit der Kreisringfläche  $S(r) = \pi(r_A^2 - r_I^2)$  berechnet. Die Indexe A und I kennzeichnen den äußeren und den inneren Radius. Mit  $r_A = r_I + \Delta r$  und  $r_I = n \cdot \Delta r$  ist die n-te Kreisringfläche

$$S(n) = \pi \cdot \Delta r^2 \cdot (2n + 1). \quad (3.23)$$



**Abbildung 3.3:** Radiale zeitliche Ausbreitung der Temperatur nach dem Auftreffen eines Ions. Zum Zeitpunkt  $t_0$  trifft das Ion normal zur Oberfläche bei  $r_0$  auf. Die Belegung einer Kreisringfläche  $S(r)$  ist  $\tilde{n}(r)$ .

Da  $\Delta r$  konstant ist, steigt die Kreisringfläche linear mit  $n$ , bzw. dem Radius. Die Anzahl an Oberflächenadsorbaten  $\tilde{n}$  ist damit eine lineare Funktion des Radius ( $\tilde{n}(r)$ ). Bei  $r = 0$  ist die maximale Belegung ein Gasteilchen. Weiterhin ist die Belegung zeitabhängig, da sie durch die stimulierte Desorption abnimmt, eine Readsorption in dieser kurzen Zeit allerdings ausgeschlossen werden kann. Die Desorptionsausbeute pro Projektilion ist nun

$$\eta = \int_0^{t_{max}} \int_0^{r_{max}} \nu_0(T(r, t)) \cdot \tilde{n}(r, t) \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B \cdot T(r, t)}\right) dr dt. \quad (3.24)$$

Die Grenzen der Integrale werden durch die zeitliche und räumliche Ausdehnung der Temperaturüberhöhung bestimmt. Bei einem Radius von einigen 10 Nanometern ist bei den später durchgeführten Rechnungen kein Temperaturanstieg des Gitters mehr zu beobachten, ebenso ist das Gitter nach wenigen  $10^{-11}$  Sekunden bereits wieder abgekühlt.

Im Thermal-Spike-Modell wird angenommen, dass die zeitliche und räumliche Ausdehnung der Oberflächentemperatur im Wesentlichen von makroskopischen Parametern abhängig ist. So ist die Maximaltemperatur nicht nur von der in die Probe eingebrachten Energie, sondern auch von der Wärmekapazität und der Wärmeleitung des Probenmaterials abhängig. Je größer die Wärmekapazität des Festkörpers, desto kleiner ist der Temperaturanstieg pro Energieeinheit. Je besser die Wärmeleitung eines Materials, desto weiter wird der Temperaturanstieg radial um den Ioneneinschlag nach außen getragen. Von beiden Größen hängt der räumliche und zeitliche Verlauf der Temperatur wesentlich ab.

Eine Beispielrechnung, sowie der Vergleich der Theorie mit den experimentellen Ergebnissen folgt in Kapitel 5.2.

# Kapitel 4

## Experimente

Zur Untersuchung der ionenstrahlinduzierten Desorption wurde eine Apparatur entwickelt, welche die Kombination einer *in situ* Targetcharakterisierung mittels ERDA oder RBS und der Desorptionsmessung mittels Druckanstiegsverfahren erlaubt (siehe Abbildung 4.1). Grundlage hierfür war die Modifizierung eines bestehenden ERDA-Spektrometers [Mie03], welches im Rahmen einer Kollaboration von der Ludwig-Maximilians-Universität München zur GSI transferiert wurde. Die Modifikationen beziehen sich im Wesentlichen auf das Vakuumsystem. Für die Desorptionsmessungen ist eine UHV-Umgebung ( $p < 10^{-10}$  mbar) notwendig, um zum Einen nahe an der Anwendung im Beschleuniger und zum Anderen sensitiv für kleine Druckanstiege zu sein. Die Apparatur wurde am Hochladungsinjektor (HLI) der GSI installiert. Sie besteht aus der UHV-Experimentierkammer und einer differentiellen Pumpstrecke zur Anpassung der UHV-Umgebung an die Gegebenheiten des HLI-Vakuums und ist das einzige UHV-ERDA-Spektrometer weltweit. Die Abbildung A.1 im Anhang gibt einen Überblick über den UNILAC der GSI mit dem Standort der Apparatur am HLI.

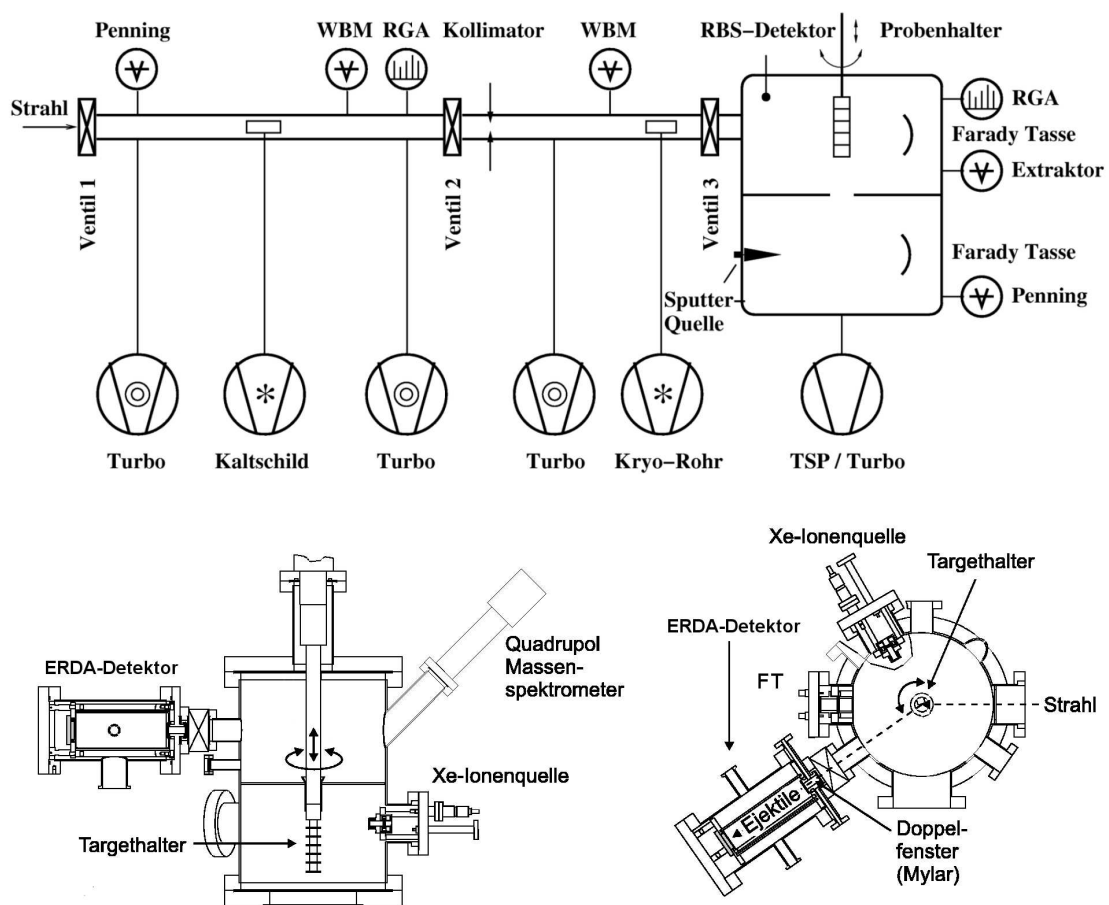
Die verfügbare Ionenenergie am HLI ist 1,4 MeV pro Masseneinheit. Der elektronische Energieverlust (diesseits des Energieverlust-Maximums) ist dem elektronischen Energieverlust bei SIS-Injektion (jenseits des Energieverlust-Maximums) ähnlich (vergleiche Abbildung 3.1).

## 4.1 Experimenteller Aufbau

### Vakuumsystem und Strahldiagnose

Die gesamte Apparatur ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Das Vakuumsystem des HLI hat einen durchschnittlichen Arbeitsdruck von  $10^{-7}$  mbar, dominiert von Wasser und Kohlenwasserstoffen (Pumpenöl). Im Experiment wird ein Druck von wenigen  $10^{-11}$  mbar angestrebt. Der erste Teil der differentiellen Pumpstrecke nach der ersten Turbomolekularpumpe besteht aus einer Kühlfalle, realisiert durch ein doppelwandiges Rohr, dessen Innenseite durch flüssigen Stickstoff auf 77 K gehalten wird. Langkettige  $C_xH_y$ - sowie Wassermoleküle frieren weitgehend daran aus und gelangen nicht in das Vakuumsystem des Experimentes. Es folgt eine Strecke bestehend aus mehreren Blenden und ölfreien Turbomolekularpumpen. In dieser Strecke befindet sich ein x-y-Kollimator zur Einstellung der Strahlfleckgröße und des Strahlstroms. Die Backen des Kollimators sind isoliert aufgehängt. Dadurch können die Strahlverluste auf den Backen gemessen werden. Die Vakuumdiagnose geschieht mittels Ionisationsvakuummeter und Quadrupolmassenspektrometer. Der Übergang von der Pumpstrecke zur Experimentierkammer erfolgt über ein spezielles Blendensystem, welches mit Hilfe eines Kaltkopfes auf etwa 20 K gekühlt ist. Das Target befindet sich in einem UHV-Rezipienten, welcher durch eine Kombination aus Titan-sublimator und Turbomolekularpumpe ölfrei gepumpt wird und einen Enddruck im unteren  $10^{-11}$  mbar Bereich erreicht. Alle Komponenten der Experimentierkammer werden bei  $250^\circ\text{C}$  ausgeheizt, die differentielle Pumpstrecke dagegen bei moderaten  $120^\circ\text{C}$ . Alle Flanschverbindungen sind mit CF-Kupferdichtungen gedichtet. Isolationen im Vakuum wurden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken realisiert. Die Experimentierkammer besteht aus zwei Ebenen, die durch einen Boden mit Durchgangslöchern von einander getrennt sind. Die obere Ebene dient dem eigentlichen Experiment mit Material- und Vakuumanalytik. In der unteren Ebene besteht die Möglichkeit einer *in-situ* Reinigung der Proben durch eine Xe-Sputterquelle. Die Ionenenergie dieser Quelle beträgt 8 keV bei einem Strom von  $\approx 5 \mu\text{A}$ , welcher mit einer Faraday-Tasse gemessen werden kann. Durch den Boden wird die Experimentierebene beim Sputterreinigen der





**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Vakuumsystems. In der oberen Hälfte der Abbildung ist die Pumpstrecke dargestellt. Der Aufbau ist bei „Ventil 1“ mit dem Beschleuniger verbunden. In der unteren Hälfte der Abbildung ist die UHV-Experimentierkammer detaillierter dargestellt.

Proben abgeschirmt, um die Vakuumgegebenheiten nicht zu beeinträchtigen.

Zur Vakuumdiagnose steht auf jeder Ebene eine Totaldruckmessröhre sowie ein Restgasanalysator (RGA) auf der oberen Ebene zur Verfügung. Zur Strahlstrommessung ist eine Faraday-Tasse mit Sekundärelektronenunterdrückung angebracht. Der Probenhalter muss zur Messung des Strahlstroms aus der Strahlachse gezogen werden. Der gemessene Strom wird in ein Verhältnis zur Strahlverlustmessung auf dem Kollimator gesetzt. Während des Experimentes wird der Strahlstrom mittels der Kollimatorströme überwacht.

## Probenhalterung

Die Proben waren auf speziellen Halterungen befestigt. Diese wurden jeweils für die verschiedenen Experimente angefertigt und richteten sich im Wesentlichen nach der Probengröße und -anzahl. Die jeweiligen Probenplätze waren durch Stege voneinander getrennt, welche die Proben gegeneinander abschirmten. So sollte eine Beeinflussung benachbarter Proben durch die gerade bestrahlte verhindert werden.

Es standen drei verschiedene Haltertypen mit unterschiedlichen Probeaufnahmen zur Verfügung:

- 12x12 mm<sup>2</sup>, 2 x 8 Positionen plus Strahlschirm.
- 40x40 mm<sup>2</sup>, drei Positionen plus Strahlschirm. Die größere Fläche erlaubte eine Winkelvariation während der Desorptionmessungen.
- 25x25 mm<sup>2</sup>, zwei Positionen plus Strahlschirm, beheizbare Probenplätze.

Die Heizung wurde durch UHV-Heizer aus pyrolithischem Bornitrit<sup>1</sup> realisiert. Diese arbeiten resistiv durch eine Graphitschicht, die Temperaturmessung geschah mittels eines Ni-Cr-Ni-Thermoelementes.

Alle Probenhalterungen ließen sich durch eine Dreh-Schiebe-Durchführung bewegen und erlaubten so eine Positionierung der entsprechenden Proben relativ zum Strahl. Während der ERDA-Messungen wurde ein Strahlwinkel von 71° zur Oberflächennormalen der Probe gewählt.

## 4.2 Targetcharakterisierung

### 4.2.1 Die ERDA-Analyse

Die Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) ist eine wohl etablierte Methode der Ionenstrahl-Materialanalytik [Ass94a]. Hierbei werden Probenatome durch ty-

---

<sup>1</sup>Pyrolithisches Bornitrit ist eine Bor-Stickstoff-Keramik, die aufgrund ihrer Diamant-ähnlichen Struktur sehr hart ist.

rischerweise unter  $15 - 30^\circ$  zur Oberfläche auftreffende Ionen der Energie  $E_1$  und der Masse  $M_1$  elastisch vorwärts aus der Probe gestreut und unter einem ähnlichen Austrittswinkel detektiert. Die Rückstoß-Energie  $E_2$  des gestreuten Targetatoms der Masse  $M_2$  unter dem Winkel  $\phi$  ist gegeben durch:

$$E_2 = k \cdot E_1 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \cos^2\phi \cdot E_1. \quad (4.1)$$

Durch Umstellen erhält man die spezifische Energie der Rückstoßionen

$$\frac{E_2}{M_2} = \frac{4\cos^2\phi}{(1 + M_2/M_1)^2} \cdot \frac{E_1}{M_1}. \quad (4.2)$$

Bei Schwerionen-ERDA, also ERDA mit schweren Projektilen ( $\geq \text{Xe}$ ), wenn  $\frac{M_2}{M_1} \ll 1$  ist, haben alle Rückstoßionen in etwa die gleiche Geschwindigkeit und daher auch einen ähnlichen Energieverlust [Ass94b]. Daher kann in der Detektorkammer ein für einen großen Elementbereich optimaler Arbeitsdruck eingestellt und maximale Auflösung erzielt werden.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_1, \phi) = \left[ \frac{Z_1Z_2e^2(M_1 + M_2)}{8\pi\epsilon_0M_2E_1} \right]^2 \cdot \frac{1}{\cos^3\phi}, \quad (4.3)$$

wobei  $Z_{1,2}$  die Kernladungszahlen des Projektil- bzw. des Targetatoms sind. Für  $\frac{M_2}{M_1} \ll 1$  ergeben sich mit der Näherung  $M \approx 2Z$  zwei wesentliche Konsequenzen:

- Der Wirkungsquerschnitt und damit die Nachweiswahrscheinlichkeit ist für alle Elemente ähnlich.
- Der Wirkungsquerschnitt skaliert mit  $\approx Z_1^4$ . Das heißt, mit schweren Projektilen kann auch bei vergleichsweise kleinem Strahlstrom eine hohe Zählrate erzielt werden.

Aufgrund der bekannten Wirkungsquerschnitte ist ERDA eine absolut genaue Messtechnik. Die Stöchiometrie bzw. die Zusammensetzung der Probe kann aus den elementdifferentiellen Energiespektren in Form von elementspezifischen Tiefenprofilen bestimmt werden.

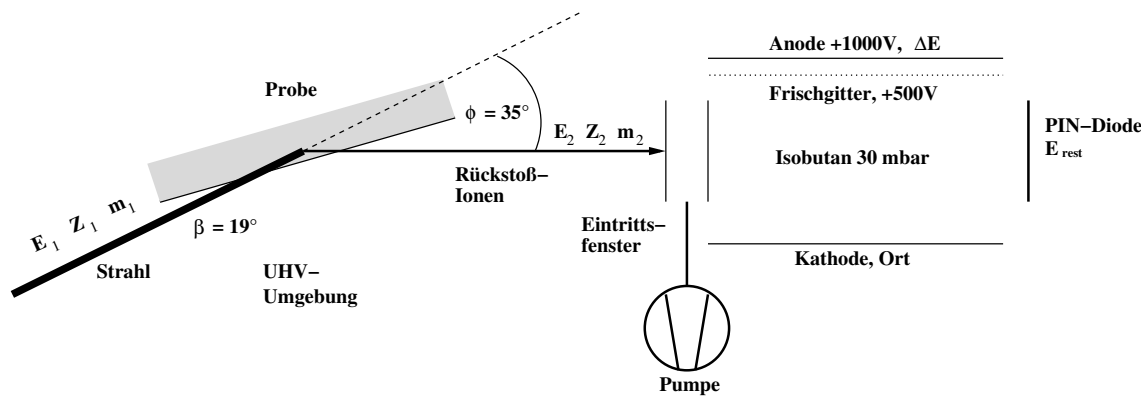


Abbildung 4.2: Blick auf die Streuebene der ERDA-Geometrie und die anschließende Detektion der gestreuten Probenatome im  $\Delta E$ - $E_{rest}$ -Detektor.

### 4.2.2 ERDA-Detektor

Der Nachweis der gestreuten Probenatome wird, wie in Abb. 4.2 schematisch dargestellt, durch einen  $\Delta E$ - $E_{rest}$ - Detektor realisiert. Es handelt sich um ein kompaktes Detektorteleskop, bestehend aus einer 17 cm langen Ionisationskammer für die  $\Delta E$ -Messung, gefolgt von einem Halbleiterzähler für die  $E_{rest}$ -Messung. Der Detektor ist unter einem Streuwinkel von  $35^\circ$  in einem Abstand von 200 mm zur Probe angebracht. Das Eintrittsfenster hat einen Durchmesser von 12 mm.

Das Detektorgas ist Isobutan mit einer Reinheit von 99,95 % bei einem Arbeitsdruck von  $\approx 30$  mbar. Um dieses Gasvolumen gegen das Ultrahochvakuum des Experimentes abzugrenzen, wird ein doppeltes, differentiell gepumptes Mylar-Folienfenster verwendet, wobei das dem Gas zugewandte Fenster mit  $1,5 \mu\text{m}$  Dicke den Arbeitsdruck des Detektors halten muss. Das dem UHV zugewandte Fenster mit 900 nm Dicke dient der Reduzierung der Permeation, die durch ein einzelnes Fenster zu hoch wäre, um im Experiment UHV-Bedingungen zu erreichen [Mie99, Mie03]. Zwischen den Fenstern sorgt eine Turbomolekularpumpe für einen Druck von etwa  $10^{-6}$  mbar. Die Folien können aufgrund der geringen Fläche ohne Stützgitter eingesetzt werden. Beim Ausheizen werden sie durch ein Ventil von der heißen Kammer abgeschirmt, beim Abkühlen wird das Ventil jedoch geöffnet, um durch moderate Temperaturen das Wasser von den Folienoberflächen zu entfernen.

In der Gasstrecke des Detektors erleiden die Rückstoßionen einen Energieverlust  $\Delta E$ ,

der u. a. eine Funktion ihrer Kernladungszahl  $Z$  ist [Bar75]. Durch das Frischgitter ist die Anode gegen Spiegelladungen abgeschirmt und sammelt die Elektronen aus dem ionisierten Bereich, durch den das Rückstoß-Ion geflogen ist. Die gesammelte Ladung ist damit eine Funktion der Kernladungszahl des detektierten Ions. In der Kathode hingegen wird eine Spiegelladung induziert, sobald die Ladungsträger im Feld getrennt sind. Die Amplitude der Spiegelladung ist eine Funktion des Abstandes der Ionisationsspur. Da das Anodensignal abstandsunabhängig ist, wird durch das Verhältnis der Signale von Kathode und Anode eine Ortsempfindlichkeit der Ionisationskammer in der Streuebene erreicht. Dieses Ortssignal kann in den jeweiligen Streuwinkel des Rückstoß-Ions umgerechnet werden.

Die Detektorkammer arbeitet bei typisch 125 V/cm im Ionisationsbereich. Eine Eigenschaft von Ionisationskammern ist, dass sich die Gas-Ionen relativ langsam bewegen, die Ladungsträger jedoch abtransportiert sein müssen, bevor das nächste Rückstoß-Ion in die Kammer eintritt, da sonst aus dem gemessenen Energieverlust  $\Delta E$  nicht mehr auf die richtige Kernladungszahl  $Z$  geschlossen werden kann. Dadurch ist die Ionisationskammer stark zählratenlimitiert. In der verwendeten Ionisationskammer ist die Mobilität der Isobutan-Ionen bei der angegebenen Feldstärke und einem Arbeitsdruck von 30 mbar etwa 2450 cm/s [Kle84]. Dadurch ist der Detektor auf etwa 500 Ereignisse pro Sekunde limitiert.

Der Halbleiterzähler für die Restenergiemessung ist ein Si-Detektor, der wegen der ioneninduzierten Strahlenschäden durch eine preisgünstige PIN-Diode realisiert wurde. Da bei der Datenaufnahme auf den Halbleiterdetektor getriggert wird, ist der effektive Raumwinkel des gesamten Detektors durch die Fläche der PIN-Diode bestimmt. Mit dem Probenabstand der PIN-Diode von 400 mm und der aktiven Detektorfläche von 315 mm<sup>2</sup> ergibt sich der effektive Raumwinkel des Detektors zu 1,9 msr. Der große Raumwinkel des Detektors hat einen Streuwinkelbereich von 2,88° zur Folge. Dadurch ergibt sich nach Gleichung 4.1 eine Energieverschmierung von etwa  $\pm 3,5$  %. Je stärker das Targetatom gestreut wird, desto kleiner ist seine kinetische Energie. Für eine gegebene Streutiefe kann daher zunächst eine Energieverteilung ( $\Delta E_2 = E_2 \cdot k(\phi)$ ) gemessen werden. Der in der Streuebene ortsempfindliche Detek-

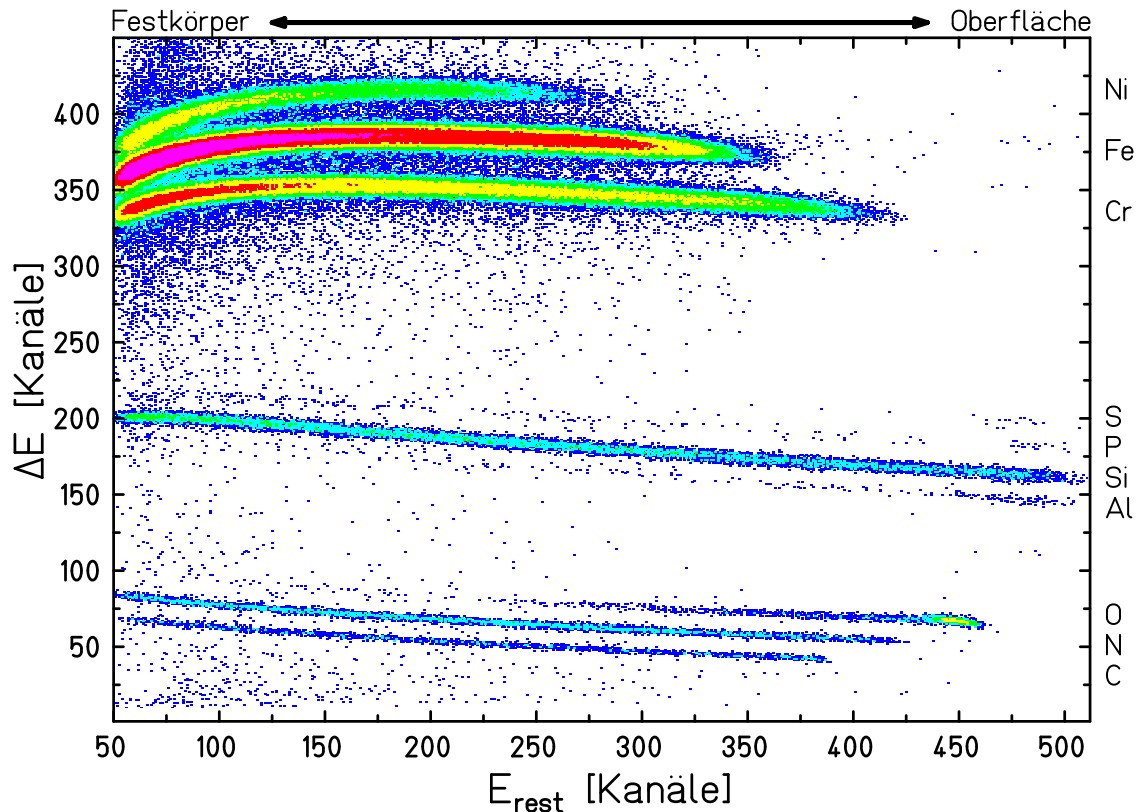
tor erlaubt jedoch eine ereignisweise kinematische Korrektur durch die Messung des Streuwinkels  $\phi$ . Die streuwinkelabhängige Gesamtenergie des Rückstoß-Ions wird auf die Energie des Sollwinkels in der Form

$$E_{35^\circ} = E_{mess} \cdot \left( \frac{\cos 35^\circ}{\cos \phi} \right)^2 \quad (4.4)$$

korrigiert, wodurch der kinematische Faktor  $k$  in Gleichung 4.2 auf besser als 0,01% genau bestimmt werden kann. Dadurch kann nun die Gesamtenergie des Rückstoß-Ions mit

$$E_2 = \Delta E + E_{rest} = k \cdot E_1 = k(\phi) \cdot E_1 \quad (4.5)$$

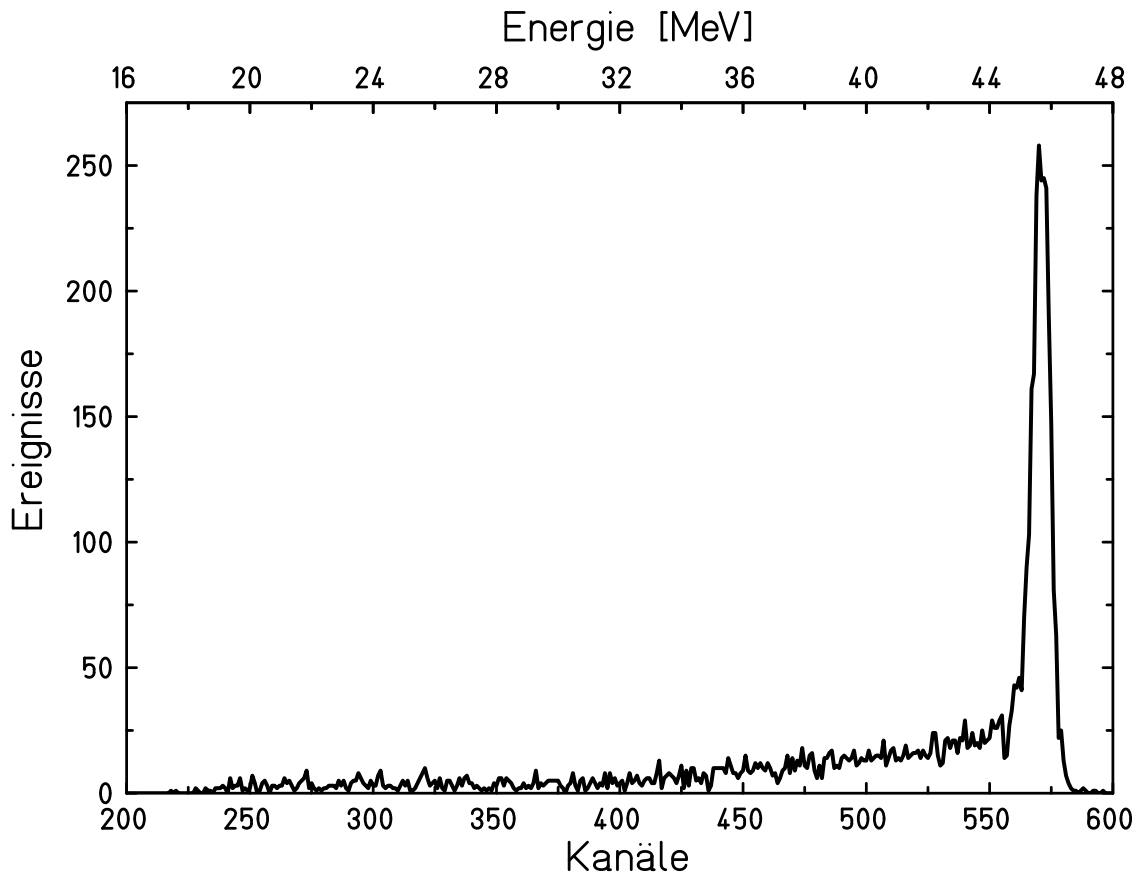
präzise berechnet werden. Die Gesamtauflösung des Detektors, der sich aus den Detektorteilen für  $\Delta E$  und für  $E_{rest}$  zusammensetzt, wurde anhand der Vorderkanten eines Siliziumtargets mit SIMNRA [May97] bestimmt und liegt für 70 MeV Silizium-Ionen bei etwa 450 bis 500 keV, entsprechend einer Energieauflösung von unter 1 %. Die Signale von Anode (Z), Kathode (Ort =  $f(\phi)$ ) und PIN-Detektor (Restenergie) werden jeweils mit einem ladungsempfindlichen Vorverstärker verstärkt und gelangen anschließend in einen integrierenden Hauptverstärker, der sie in eine Pulshöhenverteilung umwandelt. In Abbildung 4.3 ist die Pulshöhenverteilung der Anode ( $\Delta E$ ) gegen die des Halbleiterzählers ( $E_{rest}$ ) für das Stoßsystem 1,4 MeV/u Xe auf Edelstahl aufgetragen. Bereits in diesem Roh-Spektrum sind die in der Probe enthaltenen Elemente, sowie deren qualitative Tiefenverteilung zu erkennen [Ass94a, Ass94b]. Da der Energieverlust  $\Delta E$  eines detektierten Teilchens in der Gasstrecke eine Funktion seiner Kernladungszahl ist, stellen sich die verschiedenen detektierten Elemente als Linien dar. Es sind sowohl die leichten Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sowie die mittelschweren Elemente, hier Silizium, als auch die metallischen Komponenten Chrom, Eisen und Nickel klar zu unterscheiden. Die Restenergie ist eine Funktion der Tiefe, aus der das detektierte Teilchen aus der Probe gestreut wurde. Die maximale Restenergie eines Elementes entspricht der Oberfläche. Die z-Achse gibt die Anzahl der Ereignisse einer  $\Delta E - E_{rest}$ -Kombination durch die Farbe an. Blaue, dunkle Farben entsprechen kleinen Werten, wogegen rote, helle Farben große Werte repräsentieren.



**Abbildung 4.3:** Typisches  $\Delta E - E_{rest}$ -Spektrum für Edelstahl, gemessen mit einem 1,4 MeV/u Xe-Strahl. Es ist der Energieverlust des detektierten Teilchens im Arbeitsgas gegen seine Restenergie aufgetragen.

Fensterbedingungen auf einzelnen Elementen im  $\Delta E - E_{rest}$ -Spektrum führen durch Selektieren diskreter Energiebereiche zu elementspezifischen Energiespektren. Ein kinematisch korrigiertes Energiespektrum des Sauerstoffs aus dem Roh-Spektrum (Abb. 4.3) ist in Abb. 4.4 dargestellt. Die höchsten Kanäle, also die höchsten Energien, entsprechen der Oberfläche der Probe und werden als Vorderkante bezeichnet. Je kleiner die Kanalnummer, bzw. die Energie, desto tiefer in der Probe wurde das Rückstoß-Ion gestreut. Der Peak bei hohen Energien zeigt eine Oxidschicht.

Aufgrund des ERDA-Wirkungsquerschnittes und des Raumwinkels des Detektors sind für die Detektion eines Rückstoß-Ions von der Oberfläche etwa  $1,2 \cdot 10^{11}$  Projektile notwendig. Bei einer Desorptionsausbeute von nur  $\eta = 100$  wären mit  $1,2 \cdot 10^{11}$  Projektilen aber bereits  $1,2 \cdot 10^{13}$  Gasteilchen desorbiert. Nach der Desorption ei-



**Abbildung 4.4:** Sauerstoffprofil der Edelstahlprobe aus Abbildung 4.3. Das Spektrum entspricht der Summe aus  $\Delta E$  und  $E_{rest}$  und ist kinematisch korrigiert.

ner Monolage wären somit etwa 83 Ereignisse für ein ERDA-Spektrum gesammelt. Deren Statistik reicht aber nicht für eine quantitative Analyse aus. Somit ist die direkte Abbildung einer Monoschicht Adsorbate in einem quantitativen Tiefenprofil mit ERDA nicht möglich.

Durch die ereignisweise (*event-by-event*) Aufzeichnung der Daten ( $\Delta E$ ,  $E_{rest}$ , Streuwinkel) im List-Mode ist eine zeitaufgelöste Offline-Analyse möglich. Ein Schaltbild des Detektors, sowie der Messelektronik befindet sich in den Abbildungen A.2 und A.3 im Anhang.



### 4.2.3 Tiefenprofilbestimmung

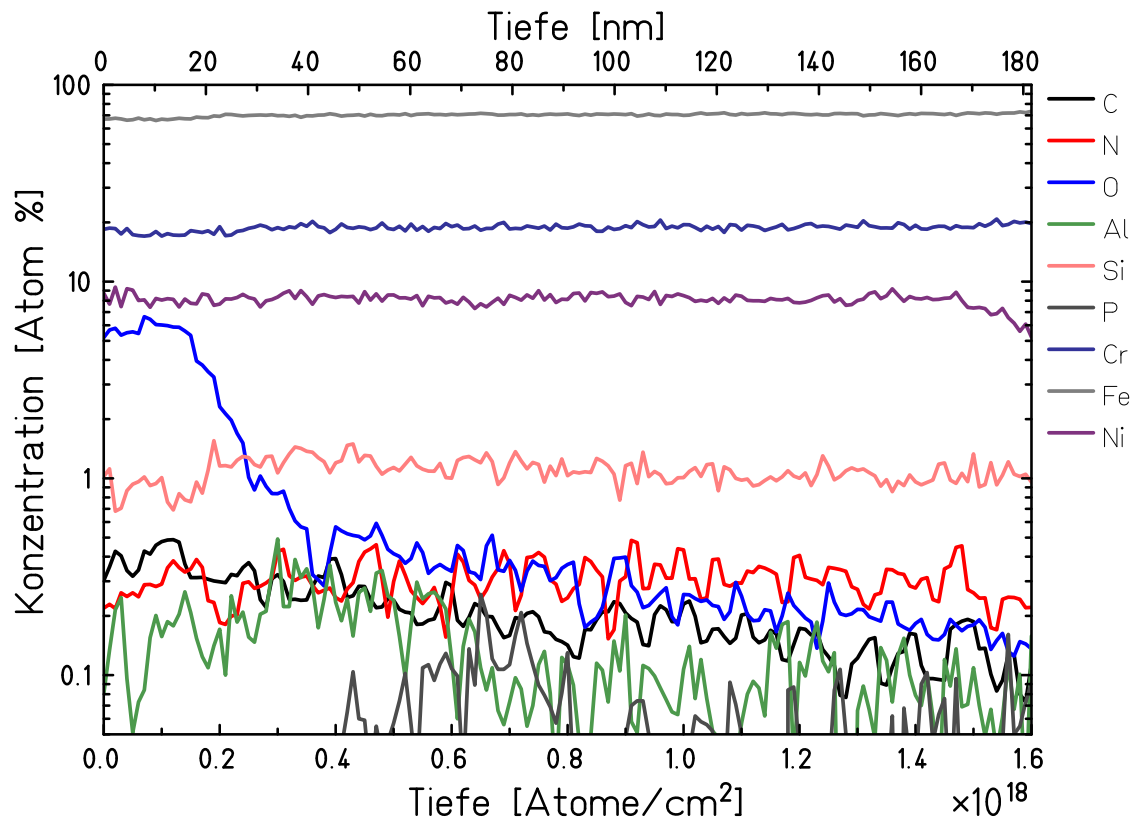
Die Summe der detektierten Energien  $\Delta E$  und  $E_{rest}$  ergibt die Gesamtenergie des Targetatoms. Diese ist für ein an der Probenoberfläche gestreutes Atom am größten und wird mit zunehmender Tiefe seiner Herkunft aus der Probe geringer: Zunächst verliert das eindringende Projektil in der Probe Energie, bis es in einer bestimmten Tiefe ein Probenatom streut. Das gestreute Probenatom verliert nun auf seinem Weg durch die Probe ebenfalls Energie. Schließlich erleidet das zu detektierende Teilchen im Eintrittsfenster des Detektors einen weiteren Energieverlust. Die Energiebilanz eines solchen Streuprozesses lautet [Ber06]:

$$E_{sum} = \Delta E + E_{rest} = (E_1 - \Delta E_1) \cdot k(\phi) - \Delta E_2 - \Delta E_{2,EF}. \quad (4.6)$$

$E_{1,2}$  ist die Energie des Projektils, bzw. des Probenatoms,  $\Delta E_{1,2}$  deren Energieverlust in der Probe,  $k$  ist der kinematische Faktor aus Gleichung 4.1 und  $\Delta E_{2,EF}$  der Energieverlust des gestreuten Probenatoms im Eintrittsfenster des Detektors.  $E_{sum}$  als Summe von  $\Delta E$  und  $E_{rest}$  ist durch die Winkelmessung  $\phi$  hier bereits kinematisch korrigiert. Es ist zu erkennen, dass die Gesamtenergie eines aus der Probe gestreuten Teilchens mit zunehmender Streutiefe kleiner wird.

Mit Hilfe der Energien, des Wirkungsquerschnittes aus Gleichung 4.3 und unter der Voraussetzung, dass das Projektilion hinreichend schwer ist, um alle Elemente der Probe nachzuweisen, lässt sich aus den ERDA-Daten ein quantitatives Tiefenprofil für die in der Probe enthaltenen Elemente berechnen. Dies kann durch iterative Berechnungen, z.B. mit dem KONZERD-Code [Ber95, Ber06], oder durch Simulationsprogramme wie SIMNRA [May97, Rau06] oder RUMP [Doo85] geschehen.

Das Programm KONZERD beginnt mit der Bestimmung der Energien der Vorderkanten aller möglichen Targetelemente. Aus den Signalen der entsprechenden Elementspektren (wie z.B. Abb. 4.4) wird somit die Targetkomposition an der Probenoberfläche gewonnen. Danach wird ein Tiefenintervall  $\Delta x$  gewählt, in dem eine konstante Targetzusammensetzung angenommen wird. Mit dieser Zusammensetzung wird der Energieverlust der Projektile und der Ejektile in diesem Tiefenintervall bestimmt. Mit den Energieverlustwerten wird nun die Energie der Elemente aus der



**Abbildung 4.5:** Konzentration der im Edelstahl enthaltenen Komponenten, aufgetragen gegen die Tiefe in der Probe. Die Tiefe in nm (oben) wurde mit der Dichte für Edelstahl von  $7,85\text{g/cm}^3$  aus der Tiefe in  $\text{Atome/cm}^2$  (unten) berechnet.

Tiefe  $\Delta x$  bestimmt und die Targetzusammensetzung in dieser Tiefe errechnet. Diese Prozedur wiederholt sich anschließend bis zur niedrigsten Energie der Elementspektren. Eine Berechnung mit dem KONZERD-Code ist in Abb. 4.5 dargestellt. Sie zeigt die atomprozentuale Konzentration der Elemente aus der Edelstahlprobe (Abbildung 4.3) in Abhängigkeit ihrer Tiefe. Es ist die typische Zusammensetzung von Edelstahl zu erkennen (Cr: 20% Fe: 70% Ni: 8%). Das Fenster endet bei 1600 atomaren Schichten, was einer Tiefe von etwa 185 nm entspricht. Eine atomare Monoschicht liegt in der Größenordnung von  $10^{15}$  Atomen pro  $\text{cm}^2$ . Der Sauerstoffgehalt ist an der Oberfläche ausgeprägter. Diese Oxidschicht ist hier etwa 200 atomare Schichten, also etwa 23 nm dick.

### 4.2.4 Rutherford Backscattering Spectrometrie

Die Rutherford Backscattering Spectrometrie (RBS) ist eine zu ERDA komplementäre Methode der Ionenstrahl-Materialanalytik [Chu78]. Hier wird, im Gegensatz zu ERDA, eine Probe mit leichten Ionen, beispielsweise Protonen, Helium oder Kohlenstoff bestrahlt und die Energieverteilung der rückgestreuten Projektile gemessen. Diese hängt neben dem Streuwinkel vom Masseverhältnis der Streupartner und der Tiefe im Material, in der die Streuung stattgefunden hat, ab. Die Energiebilanz eines Stoßes an der Oberfläche lautet:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + M_1 \cos \Theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (4.7)$$

mit  $E_0$  der Energie des Projektils vor und  $E_1$  nach dem Stoß, der Masse  $M_1$  des Projektils und der Masse  $M_2$  des Stoßpartners. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die RBS-Streuung lautet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_0, \Theta) = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4(\Theta/2)} \quad (4.8)$$

Hierin ist die  $Z^2$ -Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts für die Streuung des Projektils an einem Targetatom zu erkennen. Die RBS-Technik erlaubt wie ERDA eine tiefendifferentielle Analyse der in der Probe enthaltenen Elemente. Im Gegensatz zu ERDA ist RBS nicht eindeutig in Element und Tiefe. Verschiedene Elemente können in ihrer Energieverteilung überlappen. Simulationscodes wie RUMP [Doo85] oder SIMNRA [May97] helfen bei einer quantitativen Tiefenanalyse.

Das GSI-ERDA-Spektrometer wurde durch einen einfachen Halbleiterdetektor bei einem Streuwinkel von  $170^\circ$  erweitert, wodurch RBS-Analysen mit 16,8 MeV Kohlenstoff-Ionen möglich sind. Der „Passivated Implanted Planar Silicon (PIPS)“ Detektor hat einen Raumwinkel von etwa 5 msr, resultierend in einem Akzeptanzwinkel von  $\pm 2,3^\circ$ . Aus Gleichung 4.7 ergibt sich damit eine Energieunschärfe von weniger als  $\pm 10^{-4}$  für Kohlenstoff-Projektile auf Gold. Damit ist die Gesamtauflösung im Wesentlichen durch die Energieauflösung des PIPS-Detektors bestimmt, die durch die durchgeführten Experimente anhand der Gold-Vorderkante bei etwa 13,3 MeV zu 240 keV bestimmt werden konnte (vergleiche Abbildung 5.14). Dies entspricht

einer Energieunschärfe  $\frac{\Delta E}{E} = 1,8 \%$ .

Mit RBS ist es möglich, Schichtdicken von z.B. metallischen Proben zu messen, wogegen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der Probe wegen des geringen Massenunterschiedes zum Projektil nicht aufgelöst werden können. Daher ersetzt RBS nicht die ERDA-Messungen. Die Technologie wurde jedoch ergänzend zu ERDA etabliert, da sie sich hervorragend zum Nachweis sehr schwerer Elemente eignet, exakt dort, wo ERDA an Grenzen stößt, da wegen  $\frac{M_2}{M_1} \approx 1$  eine Trennung der Kernladungszahlen nicht mehr erfolgt.

Da ERDA besonders für die Analyse leichter und mittelschwerer Elemente geeignet ist, RBS hingegen für den Nachweis schwerer Elemente, ergänzen sich die beiden Methoden in optimaler Weise. Die Messelektronik für RBS ist in Abbildung A.4 im Anhang abgebildet.

#### 4.2.5 Messfehler

Die Energieauflösung des ERDA-Detektors von 500 keV wurde für eine Silizium-Vorderkante gemessen, sie ist jedoch element- und energieabhängig. Für Silizium aus einer Siliziumprobe führt die Energieauflösung zu einer Unsicherheit der absoluten Tiefe von  $\pm 7$  nm. Leichte Elemente, wie etwa C, N und O, haben aufgrund der kleineren Ionisationsdichte im Detektor eine etwas bessere Energieauflösung. Da allerdings der Energieverlust in der Probe bei leichten Elementen kleiner ist, wird ihre Tiefenauflösung nicht besser. Nach einer konservativen Abschätzung sollten die Tiefenprofilangaben mit einem Fehler von etwa  $\pm 10 - 15$  nm betrachtet werden.

Für den RBS-Detektor ist die Auflösung nur energieabhängig, da nur die Projektile detektiert werden. Die Energieunschärfe von 240 keV führt für Kohlenstoffprojekte in Gold zu einer Tiefenunsicherheit von ca.  $\pm 17,5$  nm. Bei der Bestimmung einer Schichtdicke, wie in Kapitel 5.1.3, fällt dieser Fehler jedoch nicht ins Gewicht, da es sich um eine Differenzmessung handelt. Die verbleibende Unsicherheit aufgrund der Raumwinkelöffnung liegt bei etwa 1 nm.

## 4.3 Desorptionsmessungen

### 4.3.1 Druckanstiegsmethode

Die Teilchenzahl  $N$  in einem System bekannten Volumens  $V$  und Temperatur  $T$  ist durch die allgemeine Zustandsgleichung des idealen Gases bestimmt:

$$N = \frac{p \cdot V}{k_B \cdot T}. \quad (4.9)$$

Wird in diesem System Gas von einer Probe desorbiert, so kann durch Bestimmung des Druckanstiegs die Anzahl der desorbierten Teilchen errechnet werden. Das Ergebnis geteilt durch die Anzahl der Ionen des auftreffenden Strahls ist die Desorptionsausbeute  $\eta$  [Ben03]

$$\eta = N_{des.}/N_{Ion} = \frac{\Delta p \cdot V}{N_{Ion} \cdot k_B \cdot T}. \quad (4.10)$$

Diese Annahme gilt für einen Einzelschuss auf die Probe. Dem schnellen Anstieg des Drucks folgt ein exponentieller Abfall, dessen Zeitkonstante vom Saugvermögen der Pumpen bestimmt wird (siehe Abbildung 4.6). Voraussetzung für die Einzelschussmessung ist demnach ein möglichst kleines Saugvermögen und eine hinreichend schnelle Druckmessung, die den Scheitelwert  $\Delta p$  des Druckverlaufs erfassen kann.

Bei Dauerbestrahlung erhöht sich die Gaslast des Systems um das desorbierte Gas. Der Gleichgewichtsdruck steigt und stellt sich nach wenigen Sekunden auf den neuen Druck ein, welcher dann wieder annähernd zeitlich konstant ist. Um nun eine Desorptionsausbeute ausrechnen zu können, muss Gleichung 4.10 nach der Zeit differenziert werden [Ben03]:

$$\eta = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\dot{N} \cdot k_B \cdot T} = \frac{\Delta p \cdot S}{\dot{N} \cdot k_B \cdot T} \quad (4.11)$$

$\dot{N}$  ist hierbei der Teilchenstrom der Projektil-Ionen, also die Anzahl der Projektile pro Sekunde. Bei gegebenem Druck ist das abgepumpte Volumen pro Zeit  $\dot{V}$  gleich dem Saugvermögen  $S$  der Pumpen am System. Abb. 4.6 zeigt eine typische Desorptionsmessung, die zunächst mit vier Einzelpulsen von  $6 \cdot 10^{10}$  Zn<sup>10+</sup>-Ionen

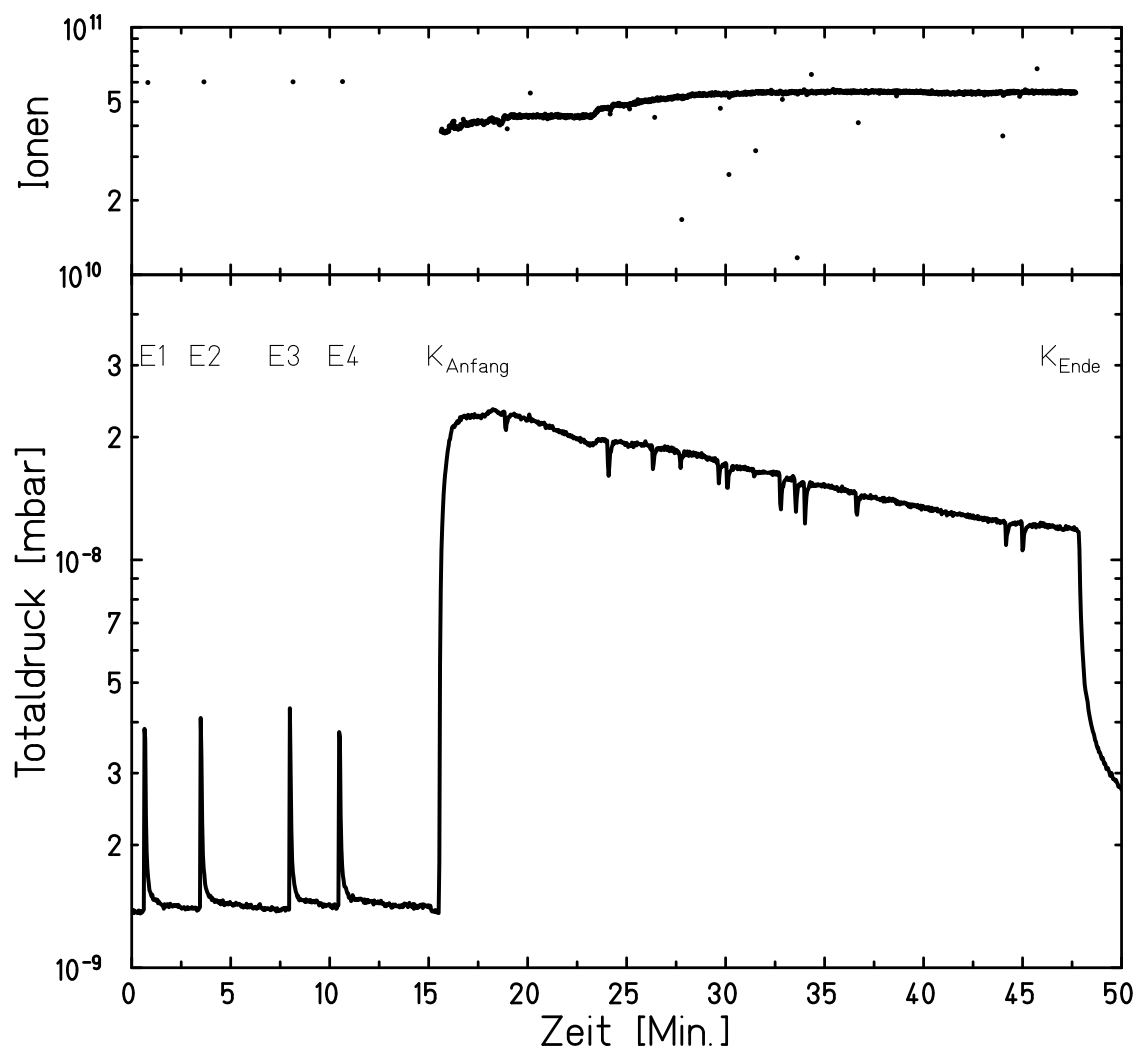
(oben dargestellt) und Pulslängen von 5,5 ms auf Edelstahl (316LN, vakuumgeglüht) durchgeführt wurde. Die Strahlfleckgröße der Messungen lag bei etwa  $1 \text{ cm}^2$ . Nach ca. 15 Minuten beginnt die Dauerbestrahlung mit dem gleichen Pulsstrom, allerdings mit einer Rate von 1 Hz. Der Gleichgewichtsdruck stellt sich bei  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar ein, was einer Druckdifferenz  $\Delta p \approx 1,85 \cdot 10^{-8}$  mbar gegenüber dem Basisdruck von  $0,15 \cdot 10^{-8}$  mbar entspricht. Der fallende Druck bei gleich bleibendem Ionenstrom deutet auf eine Reinigung der Probe durch den Ionenstrahl hin.

Da das desorbierte Gas nicht direkt zu den Messröhren gelangt, sondern bis zur Detektion mehrere Wandstöße erfährt, wobei die Haftwahrscheinlichkeit im Allgemeinen größer als null ist, wird die errechnete Desorptionsausbeute als effektive Desorptionsausbeute bezeichnet. Sie ist nur innerhalb eines Experimentes zwischen den Proben zu vergleichen, nicht aber bei unterschiedlichen experimentellen Aufbauten. Gesputterte metallische Atome der Proben werden aufgrund ihrer hohen Haftwahrscheinlichkeit an den Wänden nicht nachgewiesen. Gesputterte Verunreinigungen (C, N und O) hingegen können die Messröhre erreichen, sofern sie eine flüchtige Verbindung eingehen, wie beispielsweise  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , CO oder  $\text{CO}_2$ .

### 4.3.2 Partialdruckmessung

Für die Messung der verschiedenen Gaskomponenten, deren Summe dem Totaldruck entspricht, kam ein Quadrupol-Massenspektrometer zum Einsatz. Bei dieser Art Restgasanalysator wird das Restgas zunächst durch Elektronenstoß ionisiert und anschließend in ein Quadrupolfeld-Massenfilter geleitet, hinter dem der Detektor für die Restgasionen sitzt. Das Quadrupolfeld ist durch ein Stabquartett realisiert, auf dem eine Hochfrequenz-Spannung liegt. Durch die Hochfrequenz werden die Restgasionen auf Zyklotronbahnen gebracht, deren Durchmesser von der Energie der Ionen, deren Masse/Ladungsverhältnis und von der Frequenz des Quadrupolfeldes abhängt. Somit ist eine  $m/q$ -Trennung der Restgasionen und dadurch eine Partialdruckmessung möglich [Daw76].

Der in den Experimenten verwendete Restgasanalysator ist ein Balzers QMA-112. Die Wahl fiel auf dieses Gerät, da es exzellente UHV-Eigenschaften hat. Ein Nachteil



**Abbildung 4.6:** Totaldruckmessung unter Ionenbeschuss: Gegen die Zeit aufgetragen sind der Druck (unten) und die korrespondierenden Teilchenzahlen des Ionenstrahls (oben). E1 - E4 markieren Einzelschuss-Messungen im Abstand von einigen Minuten,  $K_{Anfang} \dots K_{Ende}$  markieren Anfang und Ende der Dauermessung mit einem Puls pro Sekunde.

des verwendeten Gerätes ist die schwierige Integration der Steuerung in das Messsystem. Hier musste eine geeignete Adaptionselektronik, sowie eine Messsoftware entwickelt werden.

In Abbildung 4.7 ist das Restgasspektrum der ausgeheizten Experimentierkammer dargestellt. Dieses Restgas entspricht dem Untergrunddruck der Desorptionsmessungen. Im Wesentlichen ist Wasserstoff ( $m/q = 1$  und  $2$ ), die Wassergruppe ( $m/q = 16 \dots 18$ ), CO ( $m/q = 28$ ) und CO<sub>2</sub> ( $m/q = 44$ ) zu erkennen.

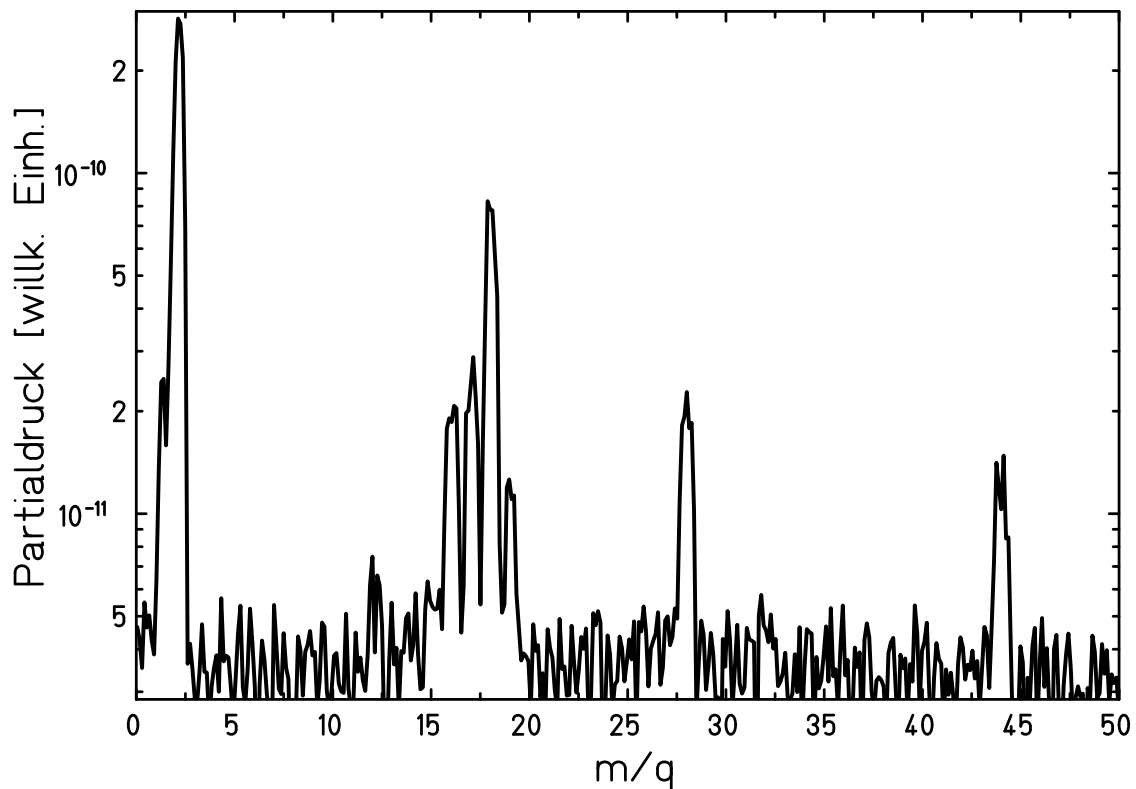


Abbildung 4.7: Restgasspektrum der Experimentierkammer nach dem Ausheizen.

### 4.3.3 Messfehler

Die Genauigkeit bei den Desorptionsausbeuten ist im Wesentlichen durch die Druckmessung bestimmt. Der Fehler ist hier bereits  $\pm 15\%$ . Er ist gasart- und messbereichsabhängig. Obgleich die Druckmessung eine Differenzmessung ist, kürzt sich der Fehler nur dann heraus, wenn keine Dekade übersprungen wird. Da allerdings bei allen Messungen eine Messbereichsumschaltung erfolgte, wirkt sich der Fehler sowohl auf den Basisdruck, als auch auf den Druck bei der Desorption aus, womit die Druckmessung durch die Fehlerfortpflanzung bereits auf  $\pm 20\%$  ungenau ist. Weitere Fehler, die die Desorptionsausbeute betreffen, resultieren aus der Messung des Strahlstroms ( $\pm 10\%$ ), der Temperatur ( $\pm 1,5\%$ ) und des Saugvermögens, welches wiederum auf eine Druckdifferenzmessung zurückgeführt ist. Hier wurde jedoch versucht, den in Kapitel 4.3.4 gefundenen Wert mittels Monte-Carlo-Simulation zu überprüfen. Die Abweichung beträgt hier etwa  $5\%$ . Somit ist der Gesamtfehler der Desorptionsausbeuten bei etwa  $\pm 25\%$ .



Die Totaldruckmessungen sind gasartabhängig. Der angezeigte Messwert entspricht einem Stickstoff-äquivalenten Druck. Deswegen sind alle angegebenen Desorptionsausbeuten „effektive Desorptionsausbeuten“. Das heißt, die Zahlenwerte sind in den durchgeführten Experimenten untereinander vergleichbar, da die Restgaszusammensetzung der desorbierten Gase ähnlich ist. Ein direkter quantitativer Vergleich mit anderen Experimenten (vergleiche Kapitel 2.2) ist jedoch nicht sinnvoll.

Die Restgasmessungen sind bei kleinen Massen fehlerbehaftet, da die Quadrupol-Massenfilter dort nicht linear sind und die Auflösung schlechter wird. Dies wurde bei den Versuchen mit Edelstahl (Kapitel 5.1.1) festgestellt.

#### 4.3.4 Bestimmung des Leitwertes

Das Saugvermögen an der oberen Kammer (Abbildung 4.1) ist wegen der gegebenen Geometrie des Zwischenbodens schwierig zu berechnen. Deswegen wurde während der Experimente sowohl der Druckverlauf der oberen als auch der unteren Kammer aufgezeichnet. Das Saugvermögen der unteren Kammer kann mit einer Monte-Carlo-Simulation für den Durchgang von Gasteilchen durch gerade Rohre bestimmt werden. Es beträgt  $\approx 1075$  l/s für  $N_2$ . Damit ist auch das Saugvermögen an der oberen Kammer bestimmt, da es keine weiteren Senken für den Strom  $\dot{Q}_{pV}$  des desorbierten Gases gibt. Die Strahl-Eintrittsblende hat einen vernachlässigbaren Leitwert, außerdem ist der Druckunterschied auf beiden Seiten dieser Blende unerheblich. Nach Abb. 4.8 ist das Saugvermögen an der oberen Kammer gegeben durch

$$\dot{Q}_{pV} = p \cdot L = \text{const.} \Rightarrow (p \cdot L)_2 = (p \cdot L)_1 \Rightarrow L_1 \hat{=} S_1 = \frac{(p \cdot L)_2}{p_1} \quad (4.12)$$

Damit kann  $S$  für die Gleichung 4.11 für  $N_2$  zu  $\approx 300$  l/s berechnet werden. Wegen dieses hohen Saugvermögens sind Desorptionsmessungen nur unter Dauerbestrahlung möglich. Bei Einzelpulsmessungen kann aufgrund der vergleichsweise langsamen Druckmessung (je nach Anzahl der gemessenen Partialdrücke 0,5 bis 3 Sekunden pro Messung) und des hohen Saugvermögens der Scheitelwert des Druckanstiegs nicht erfasst werden.

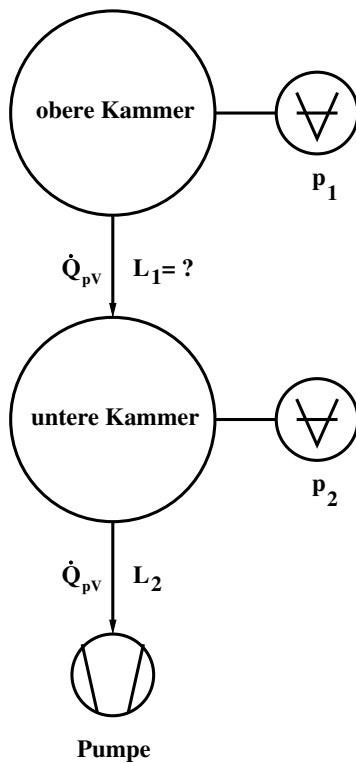


Abbildung 4.8: Flussdiagramm für das desorbierte Gas: Der Gasstrom von der Probe verursacht einen Druckanstieg in der oberen und der unteren Kammer. Diese werden mit den Messröhren ( $p_1$  und  $p_2$ ) gemessen. Durch den Druckanstieg in der unteren Kammer, sowie dem bekannten Leitwert  $L_2$  ( $\approx 1075$  l/s für  $N_2$ ) lässt sich der Gasstrom  $\dot{Q}_{pV}$  quantifizieren. Da dieser an beiden Leitwerten gleich ist, lässt sich der obere Leitwert mit der Druckdifferenz auf  $L_1 \approx 300$  l/s für  $m/q = 28$  (CO oder  $N_2$ ) berechnen.

## 4.4 Strahlbedingungen

Die Experimente mit den metallischen Proben wurden mit einem  $^{136}\text{Xe}$ -Strahl durchgeführt, dessen Ladungszustand zunächst  $19^+$  und bei späteren Experimenten  $21^+$  betrug. Beide Ladungszustände liegen unterhalb des Gleichgewichtsladungszustandes, der bei der im Experiment vorhandenen Strahlenergie von 190,4 MeV  $30^+$  beträgt [Shi83]. Für den Gleichgewichtsladungszustand beträgt der Energieverlust in Edelstahl ca.  $4,5 \text{ keV}/10^{15} \text{ at. cm}^{-2}$  und liegt vor dem Energieverlust-Maximum, welches bei einer Projektilenergie von etwa 4 MeV/u liegt. Bei der relevanten SIS-Injektionsenergie von etwa 11 MeV/u liegt der Energieverlust, der sich nun auf der anderen Seite des Energieverlust-Maximums befindet, wieder bei etwa  $4,5 \text{ keV}/10^{15} \text{ at. cm}^{-2}$ , weshalb das Stoßsystem des Experimentes die Größenordnung der oberflächennah ins Material eingebrachten Energie bei den Injektionsverlusten repräsentiert, jedoch bei einer anderen Projektilgeschwindigkeit.

Da der Projektilladungszustand in den Experimenten kleiner als der Gleichgewichtsladungszustand ist, ist auch der oberflächennahe Energieverlust geringer als beispiels-

weise mit SRIM [Zie06] berechnet. nN-CTMC<sup>2</sup> Rechnungen von Grüner und Mitarbeitern für 1 MeV/u Nickel auf Kohlenstoff ergaben, dass für Ni<sup>13+</sup> der elektronische Energieverlust an der Oberfläche gegenüber dem Gleichgewichtsladungszustand Ni<sup>17+</sup> um etwa 25 % reduziert ist. Für das Projektil des Ladungszustands 13<sup>+</sup> stellt sich der Gleichgewichtsladungszustand nach etwa 10 nm ein. Bereits nach 5 nm ist keine Differenz zum Energieverlust im Gleichgewichtsladungszustand mehr feststellbar.

In den Experimenten dieser Arbeit ist die direkt an der Oberfläche deponierte Energie also etwa 1/3 kleiner als der Energieverlust im Gleichgewichtsladungszustand. Die Verwendung einer Umladefolie vor den Proben, wie beispielsweise in den Experimenten von Assmann und Mitarbeitern [Ass07], ist nicht möglich, da von der Folie desorbiertes Gas die Desorptionsmessungen dominieren würde.

In den späteren Rechnungen wird der mit SRIM berechnete Energieverlust des Projektils im Gleichgewichtsladungszustand angenommen. Da es sich aber um metallische Proben mit einer guten Wärmeleitung handelt, wird davon ausgegangen, dass die Temperaturdifferenz, hervorgerufen durch die Differenz im Energieeintrag an der nur wenige nm entfernten Oberfläche einer Probe, schnell ausgeglichen wird. Die Abweichungen, die diese Annahme zur Folge hat, werden bei den Ergebnissen kurz diskutiert.

Der Strahlstrom betrug typischerweise einige 10 nA (in der Größenordnung von 10<sup>10</sup> Ionen pro Sekunde), wodurch der Leistungseintrag in die Probe bei weniger als 1 W lag. Wegen des Tastverhältnisses von etwa 25 % lag die Impulsleistung bei einer Pulsdauer von 5 ms und einer Repetitionsrate von 50 Hz bei maximal 4 W. Damit waren makroskopische Effekte, wie eine Erwärmung der gesamten Probe um mehrere Grad auszuschließen.

---

<sup>2</sup>nN-CTMC: Classical Trajectory Monte-Carlo-Rechnung mit N Target-Atomen mit jeweils n Elektronen



# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente beschrieben. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wurden die Proben für das jeweils folgende Experiment ausgewählt und die damit verbundenen zu klärenden Fragen formuliert. Die folgende Auflistung gibt eine Übersicht über die ausgewählten Proben, die Motivation diese zu untersuchen, sowie die jeweiligen Fragestellungen.

- Edelstahl – gängiges Material für Strahlrohre.
  - Ist die Desorption ein Oberflächen- oder ein *Bulkeffekt*?
  - Welchen Einfluss haben Materialverunreinigungen wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff auf die Desorption?
- Kupfer – ist ein hochreines Metall, neigt aber zur Oxidation.
  - Welchen Einfluss hat eine Oxidschicht auf die Desorption?
- Gold- und Rhodium-beschichtetes Kupfer – die Edelmetalle verhindern die Oxidation.
  - Welchen Einfluss hat die Reinheit der Beschichtung auf das Desorptionsverhalten?

- Wie langzeitstabil sind die Beschichtungen bezüglich Diffusion, insbesondere bei hohen Temperaturen wie sie beim Ausheizen von UHV-Apparaturen vorkommen?

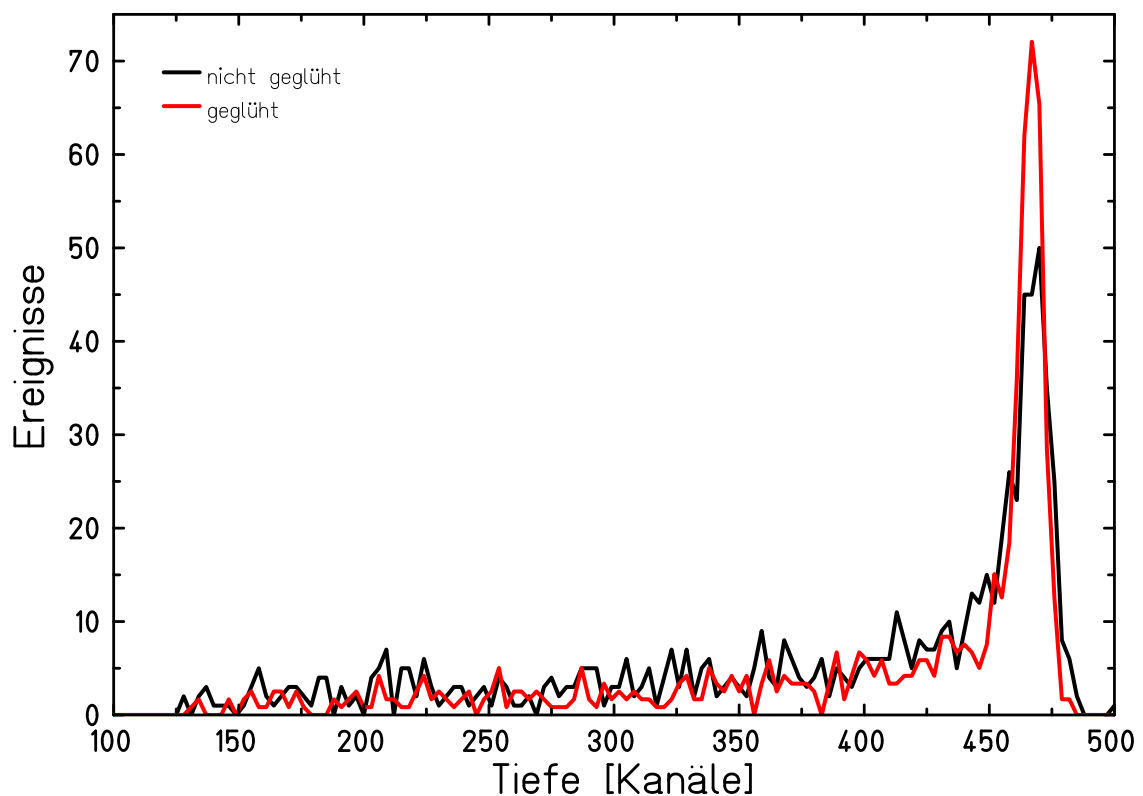
### 5.1.1 Edelstahl

Edelstahl verdient eine eingehende Untersuchung, da es am häufigsten im Beschleuniger eingesetzt wird. Es wurden die gängigsten Edelstähle für Strahlrohre, 304L und 316LN, untersucht. Ziel des Experimentes war die Klärung der Frage, ob die ionenstrahlinduzierte Desorption ein Oberflächeneffekt ist, oder ob der hohe Anteil der Verunreinigungen im Festkörper maßgeblich zum desorbierten Gas beiträgt. Edelstahl besteht nicht nur aus Eisen, Chrom und Nickel, sondern enthält vergleichsweise hohe Anteile an Kohlenstoff und Stickstoff, sowie Aluminium und Silizium. Durch die Oxidschicht ist zumindest die Oberfläche nicht sauerstofffrei. Damit stehen die chemischen Elemente C, N und O, die als Gase in der Form  $N_2$ , CO,  $CO_2$  oder  $O_2$  von der Probe desorbiert werden könnten, zur Verfügung. Wasserstoff ist praktisch in jedem Festkörper gelöst, ohne zwingend eine chemische Verbindung einzugehen. Die Wasserstoffatome liegen auf Zwischengitterplätzen. Üblicherweise werden im Beschleuniger eingesetzte Komponenten deswegen vakuumgeglüht<sup>1</sup>, was den oberflächennahen Wasserstoffgehalt erheblich reduziert. In den Experimenten wurde von den beiden genannten Edelstahlsorten jeweils eine geglühte und eine ungeglühte Probe untersucht.

Der Strahlstrom während der ERDA-Messungen betrug etwa 40 nA, limitiert durch die Zählratenbegrenzung der Ionisationskammer (vergleiche Kapitel 4.2.2). Die Desorptionsmessungen wurden sowohl bei 40, als auch bei 600 nA durchgeführt, um mit dem hohen Strom eine schnelle Reinigung der Proben zu forcieren. Die Ströme entsprechen Teilchenzahlen von etwa  $1,4 \cdot 10^{10}$  bzw.  $2,1 \cdot 10^{11}$  Ionen pro Sekunde.

---

<sup>1</sup>Die Proben werden in einem speziellen Ofen bei ca.  $10^{-6}$  mbar und  $950^\circ\text{C}$  60 Minuten geglüht. Der eingelagerte Wasserstoff wird durch die Diffusion reduziert.

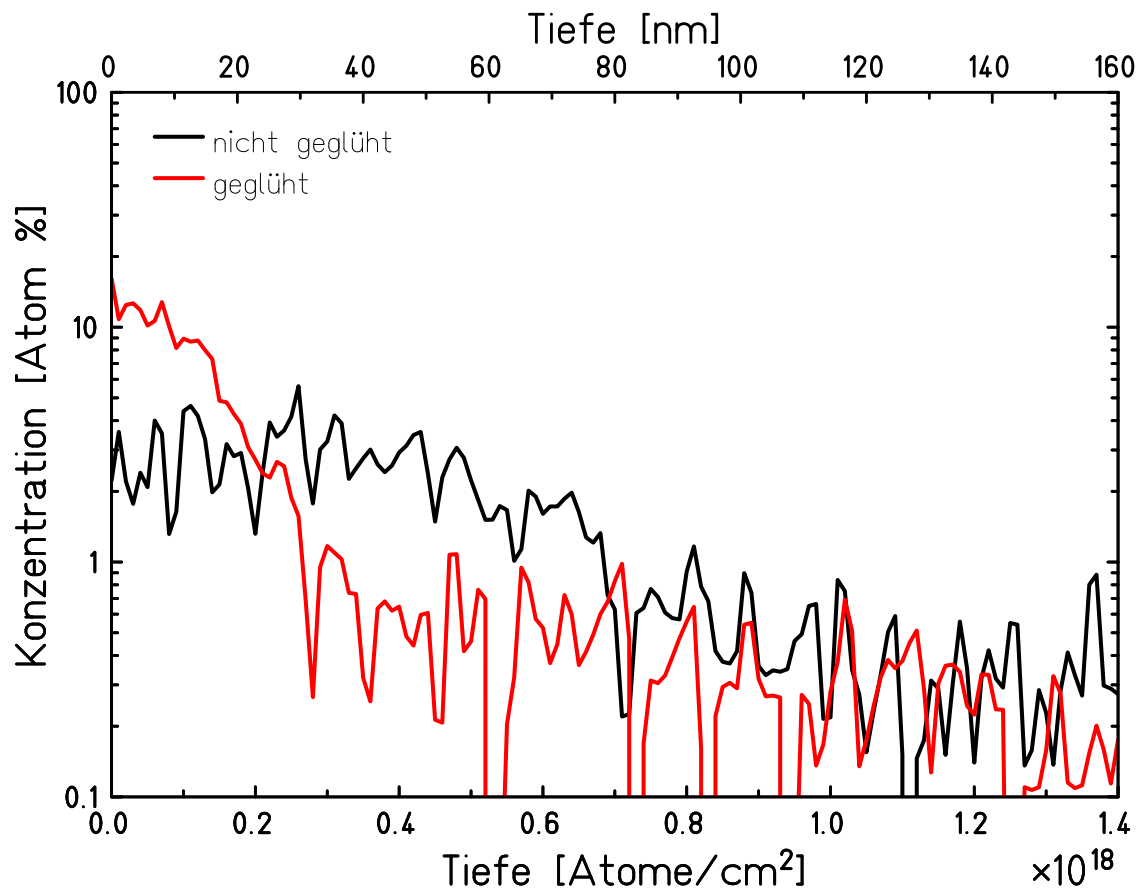


**Abbildung 5.1:** Energiespektrum des Sauerstoffs der 304L-Edelstahlproben. Die ungeglühte Probe ist schwarz, die geblühte rot dargestellt. Die Sauerstoffprofile sind auf gleichen Eisenanteil normiert, um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen.

### ERDA-Messungen

Das ERDA-Spektrum sowie die Tiefenanalyse wurden bereits in Kapitel 4.2.1 exemplarisch behandelt.

Der direkte Vergleich der Probenspektren ergibt eine leichte Oxidschicht auf allen Proben, die jedoch auf den geblühten Proben etwas stärker ausgebildet ist als bei den ungeblühten (siehe Abbildung 5.1). Die berechnete Sauerstoffkonzentration für die 304L-Proben ist zum quantitativen Vergleich in Abbildung 5.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die geblühte Probe eine Sauerstoffkonzentration von gut 10 % bis in eine Tiefe von 17 nm hat, während die ungeblühte Probe nur eine Konzentration von etwa 3 % Sauerstoff, dafür allerdings in eine Tiefe bis etwa 60 nm aufweist. Die Tiefenangaben für diese Proben haben einen Fehler von  $\pm 20$  nm, da zu diesem Zeitpunkt noch keine genaue Kalibrierung vorgenommen wurde. Die Konzentration



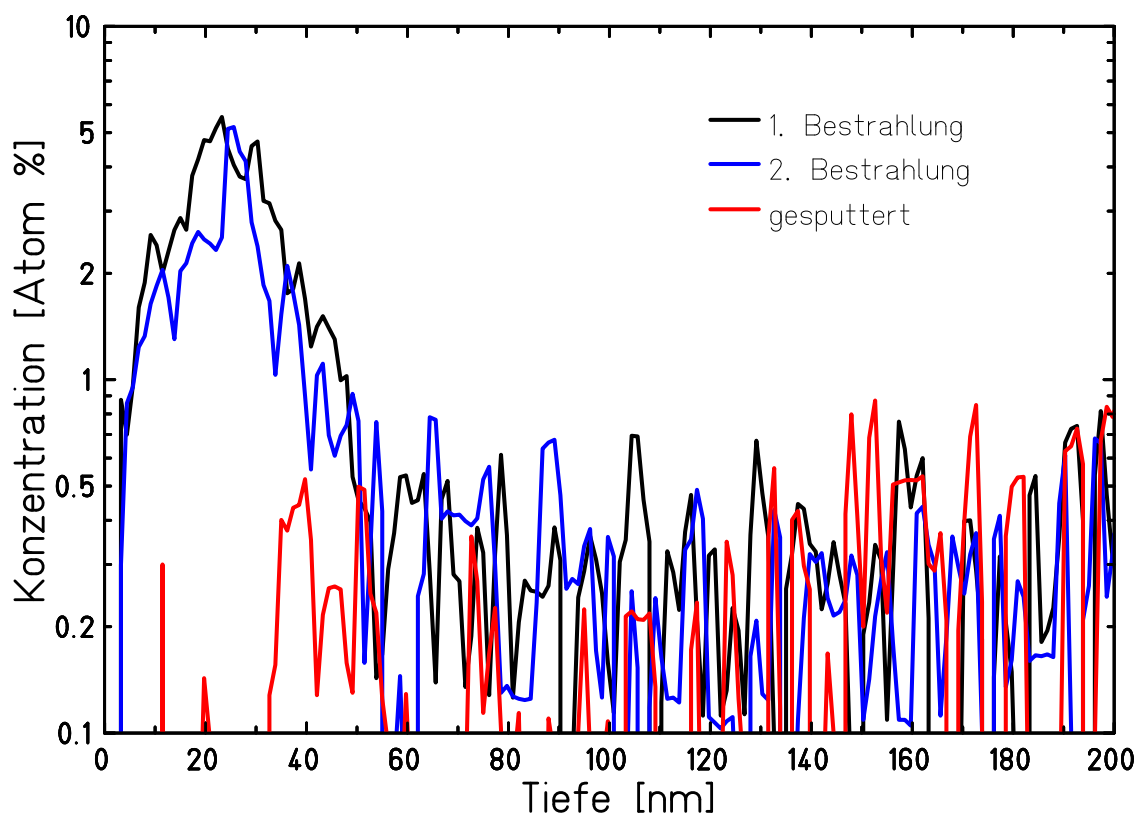
**Abbildung 5.2:** Tiefenprofil der Sauerstoffkonzentration aus Abbildung 5.1. Der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche der geblühten Probe liegt bei 10 %, während die ungeblühte Probe nur etwa 3 % oberflächennahen Sauerstoff hat.

ist davon allerdings unbeeinflusst, da der Wirkungsquerschnitt für die Detektion von Sauerstoff bekannt ist (siehe Gleichung 4.3). Die höhere Sauerstoffkonzentration bei der geblühten Probe ist durch den verstärkten Oxidationsprozess bei  $950^{\circ}\text{C}$  während des Glühens zu erklären. Da hier ein Druck von etwa  $10^{-6}$  mbar herrscht, ist eine Oxidation möglich.

Ansonsten sind beide Stähle sehr ähnlich, die Proben des 316LN Stahls haben mehr Nickel im Vergleich zu den Proben des 304L Stahls, was mit den Datenblättern übereinstimmt [CER99a, CER99b] ( $\approx 9\%$  bei 304L,  $\approx 12\%$  bei 316LN).

Anhand von Abbildung 5.3 ist die Abhängigkeit der Dicke der Oxidschicht von der Strahlfluenz zu erkennen. Bei der ersten Messung ist die Oxidschicht noch etwa 40 nm dick. Bei der zweiten Messung, nach einer Fluenz von  $\approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  hat





**Abbildung 5.3:** Sauerstoffprofile dreier aufeinander folgender ERDA-Messungen anhand der geglähten 316LN Probe. Es sind zwei hintereinander durchgeführte ERDA-Messungen, sowie eine dritte Messung nach dem Xenon-Sputtern dargestellt.

sich die Oxidschicht bereits auf etwa 30 nm verringert. Nach dem Sputtern mit 8 keV Xenon-Ionen ist keine Oxidschicht mehr zu erkennen. Der Sauerstoffanteil an der Oberfläche ist unter 0,1 % gefallen. Die Fluenz, die durch das Sputtern auf die Probe gebracht wurde, entspricht  $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , wenn auch bei einer deutlich niedrigeren Energie als der des Ionenstrahls. Da Metalle überwiegend durch nuklearen Energieverlust zerstäubt werden, ist die niedrige Projektilenergie effektiver, da der nukleare Energieverlust dort 20-fach höher ist als bei 1,4 MeV/u Xenon-Ionen.

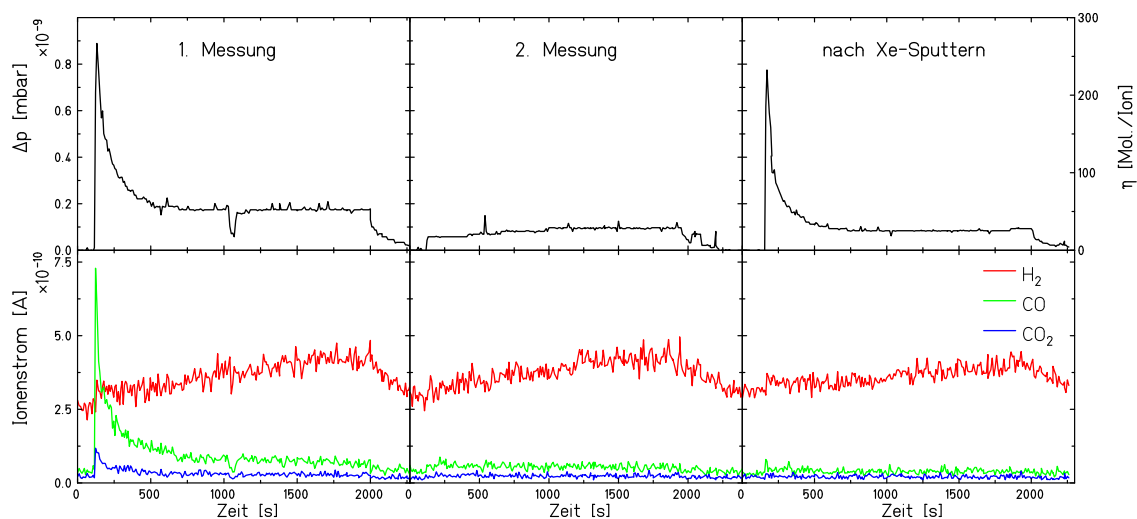
### Desorptionmessungen

Es wurden sowohl eine separate Druckanstiegsmessung mit senkrechtem Strahleinfall bei 600 nA (D), als auch Druckanstiegsmessungen während der ERDA-Messungen bei 40 nA (E) unter  $19^\circ$  zur Oberfläche durchgeführt. Durch das Verhältnis der

Ströme ist für die Desorptionsmessungen ein 15-fach höherer Druckanstieg zu erwarten. Die gemessenen Werte spiegeln dies wider. Die Druckanstiege während der Desorptionsmessung der 304L Probe unter  $90^\circ$  waren  $\Delta p_{Deso} = 1,5 \cdot 10^{-8}$  mbar und parallel zu ERDA unter  $19^\circ$  Einschusswinkel  $\Delta p_{ERDA} = 8,85 \cdot 10^{-10}$  mbar, was einem Verhältnis von  $\approx 17 : 1$  entspricht. Die initiale Desorption skalierte demnach im Rahmen der Fehler linear mit dem Strom, und es wurde keine Winkelabhängigkeit der Desorption beobachtet.

Bei der Messung des Druckverlaufs unter Ionenbeschuss war ein starker Reinigungseffekt, der den initialen Druckanstieg bereits nach etwa 500 Sekunden auf einen konstant bleibenden Wert absinken ließ, zu beobachten. Wenn immer die gleiche Stelle der gleichen Probe bestrahlt wird, ist dieser Reinigungseffekt bei der Auswertung zu berücksichtigen, da die Wiederbelegung der gereinigten Stelle im Druckbereich der Experimentierkammer viele Stunden dauert. Der quantitative Wert für die Desorption wurde daher immer aus der ersten Messung gewonnen.

Abbildung 5.4 zeigt den Totaldruckverlauf sowie die Partialdruckverteilung während verschiedener Desorptionsmessungen der 316LN Probe, parallel zu den ERDA-Messungen. Bei allen Messungen wurde die gleiche Stelle der Probe bestrahlt. Ein initialer Druckanstieg, korrespondierend zu einer Desorptionsausbeute von  $\eta = 265$ , ist im ersten Durchgang zu erkennen. Die zweite Messung zeigt bereits keinen initialen Peak mehr, sondern nur den Anstieg des Wasserstoffs mit der Dosis. Die Probe wurde offensichtlich durch den Strahl gereinigt. Nach dem Xe-Sputtern ist wieder ein Anstieg des Totaldrucks zu Beginn der Bestrahlung zu beobachten. Das desorbierte Gas ist hier allerdings nicht  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$ , sondern sehr wahrscheinlich Xenon, das Prozessgas beim Sputtern. Das Sputtern kritischer Strahlverlustorte ist demnach keine Alternative zur Reinigung durch den hochenergetischen Ionenstrahl. Obgleich die Oberfläche der Probe durch das niederenergetische Sputtern gereinigt werden kann, werden die Ionen bei typischen Sputterenergien von wenigen keV so oberflächennah implantiert, dass sie in der anschließenden Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen wieder desorbiert werden. Die Desorption des Xenons ist im Hinblick auf Projektilionisation besonders kritisch.



**Abbildung 5.4:** Aufeinander folgende Messungen der geglühten 316LN Probe. Oben ist der Totaldruck- und unten der Partialdruckverlauf der Desorbate dargestellt.

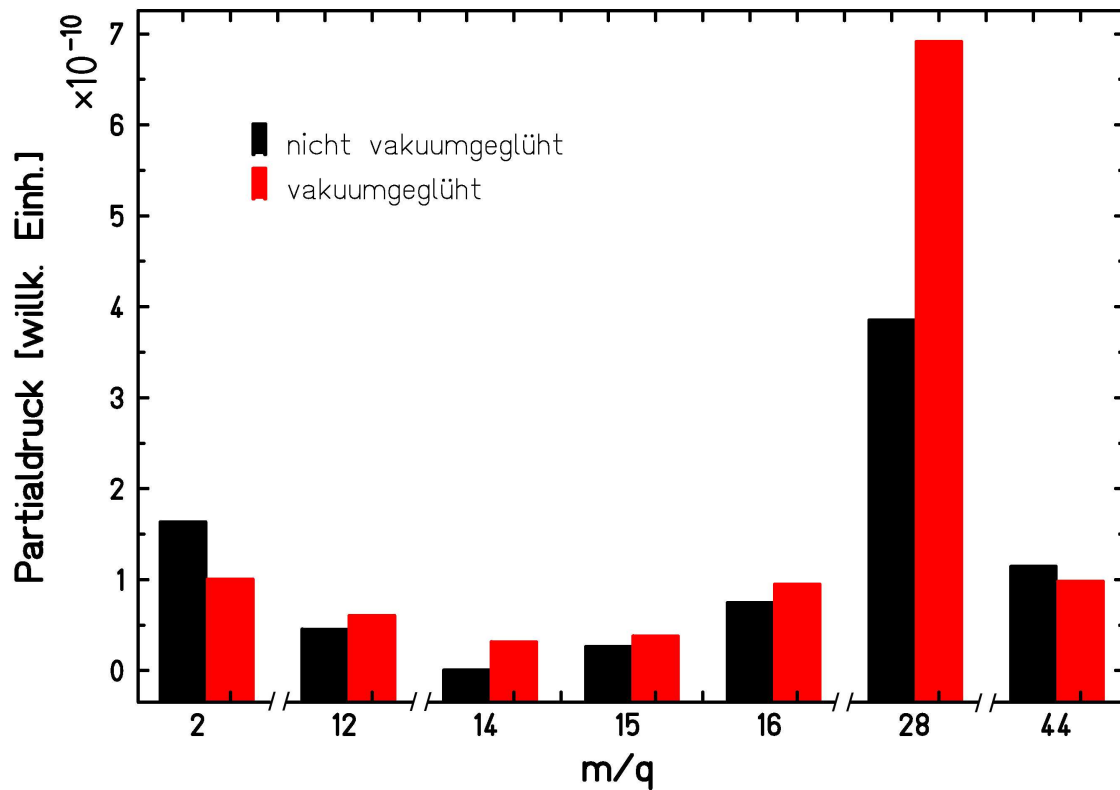
Die totale Anzahl der desorbierten Teilchen während der ersten Messung ist  $\approx 3 \cdot 10^{15}$ , der Anteil unterhalb des Peaks, abzüglich des Plateaus entspricht noch etwa  $6,5 \cdot 10^{14}$  Teilchen (siehe auch Abbildung 5.7). Dies entspräche bei einer Strahlfleckgröße von ca.  $0,5 \text{ cm}^2$  etwa einer Monolage Gasadsorbaten ( $\approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).

Tabelle 5.1 gibt die für die Edelstahlproben gemessenen Desorptionswerte an. Es sind jeweils die initiale Desorptionsausbeute und die Ausbeute auf dem Plateau dargestellt. Bemerkenswert ist die ähnliche initiale Desorptionsausbeute für geglühte,

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Desorptionmessungen verschiedener Edelstähle. D steht für eine reine Desorptionmessung (senkrecht, 600 nA), E steht für eine Desorptionmessung während der ERDA-Messung (40 nA unter  $19^\circ$ ).

Probe	D/E	$\eta_{initial}$	$\eta_{final}$
304L	D	400	25
304L, vakuumgeglüht	E	330	46
316LN	E	520	41
316LN, vakuumgeglüht	E	265	52

bzw. ungeglühte Proben. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die angegebenen Werte mit einem Fehler von mindestens  $\pm 25 \%$  zu betrachten



**Abbildung 5.5:** Partialdruckverteilung der desorbierten Gase der 316LN Edelstahlproben: CO (28), CO<sub>2</sub> (44), H<sub>2</sub> (2). Weiterhin sind die Dissziationsprodukte dieser Gase dargestellt. Atomarer Wasserstoff (m/q=1) wurde nicht gemessen.

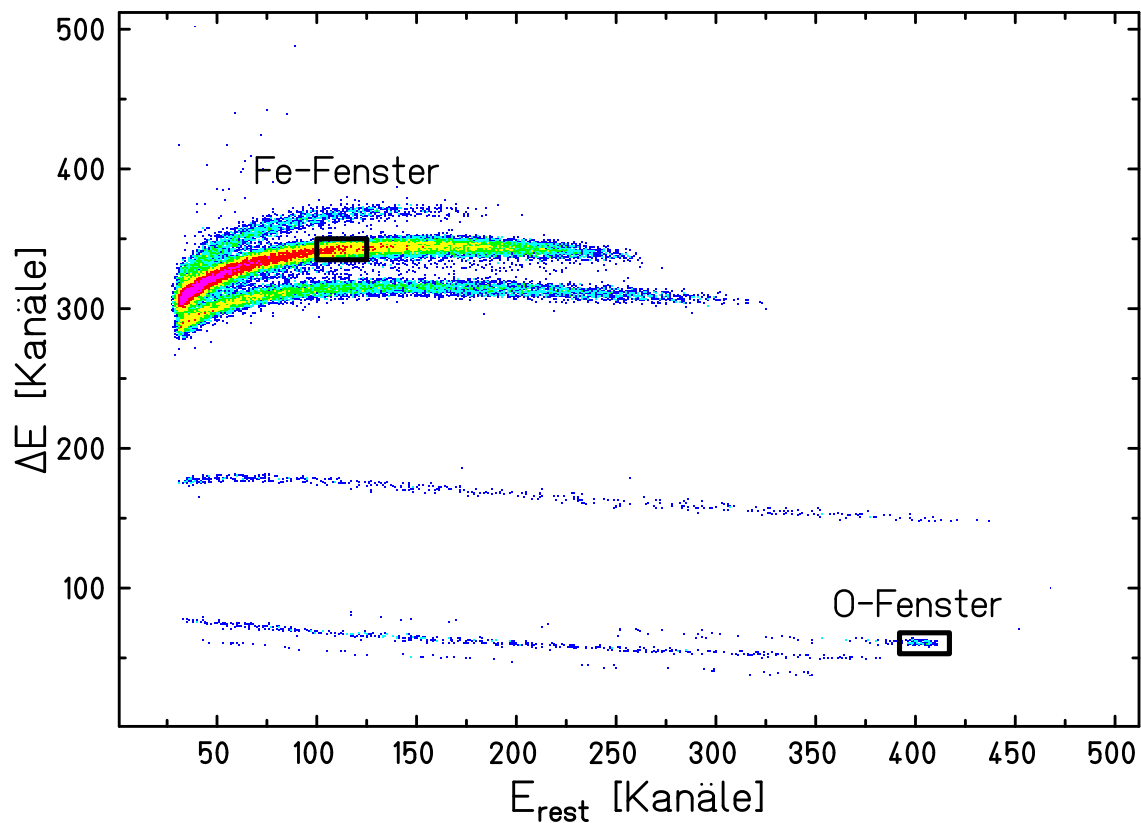
sind, dessen größter Anteil durch den Fehler der Messröhren bestimmt ist (vergleiche Kapitel 4.3.3).

Die in Abbildung 5.5 dargestellte Partialdruckverteilung der Desorbate zeigt, dass die am stärksten desorbierten Gase Kohlenmonoxid (CO, 28) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>, 44) sowie Wasserstoff (H<sub>2</sub>, 2) sind. Diese Gase dominieren die Partialdruckverteilung zu mehr als 90 %. Da sich die Stahlsorten nur unwesentlich in ihrer Partialdruckverteilung unterscheiden, sind hier nur die Proben des 316LN Edelstahls dargestellt. Sowohl die geblühten als auch die ungeblühten Stähle haben eine ähnliche Partialdruckverteilung, allerdings desorbiert beim geblühten 316LN etwa doppelt so viel CO. Dass die totale Desorptionsausbeute der ungeblühten Stähle dennoch höher ist als die der geblühten Proben, ist wahrscheinlich dem Wasserstoff zuzuschreiben,

der in den ungeglühten Proben oberflächlich in höherer Konzentration vorliegt. Dies ist in Abbildung 5.5 nur bedingt zu erkennen, was dadurch erklärt werden kann, dass hier nur molekularer Wasserstoff ( $m/q=2$ ) beobachtet wurde. Allerdings ist Wasserstoff hauptsächlich elementar ( $m/q=1$ ) auf Zwischengitterplätzen der Probe eingelagert. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der Peakwert bei  $m/q=1$  und  $m/q=2$  nicht exakt auf den Werten 1 bzw. 2 lag (vergleiche Kapitel 4.3.3). Es muss also davon ausgegangen werden, dass bei der Restgasanalyse in diesem Experiment nicht der wirkliche Partialdruckanstieg für Wasserstoff, sondern ein Wert auf der Flanke der Partialdruckverteilung gemessen wurde. Dieser ist sehr ungenau und lässt sich nachträglich nicht mehr auf einen echten Messwert für Wasserstoff skalieren.

### Vergleich der Desorptions- und ERDA-Messungen

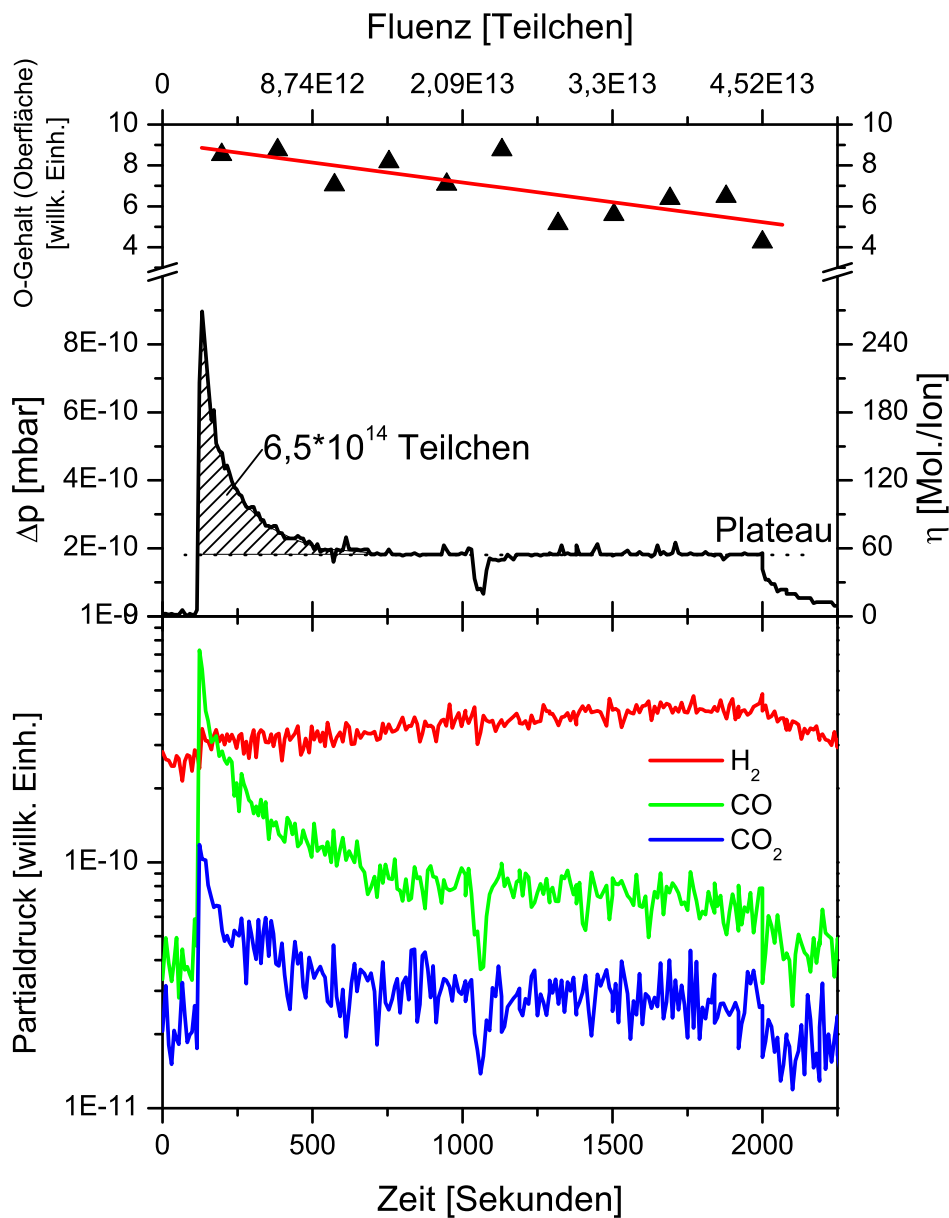
Da die Oberfläche einen erhöhten Anteil von Sauerstoff enthält, stellt sich die Frage, inwiefern die abgetragene (zerstäubte) Oxidschicht zum Druckanstieg beiträgt. Hierzu wurde die zeitliche Entwicklung der Oxidschicht unter Ionenbestrahlung mit dem Druckverlauf in der Experimentierkammer verglichen. Es wurden zwei Fensterbedingungen gesetzt, deren Energiebereich dem Oberflächenpeak des Sauerstoffs bzw. dem Eisengehalt des Festkörpers entsprach und die Zählrate im Oxidfenster auf die des Eisenfensters normiert, siehe Abbildung 5.6. Dadurch ist die Messung unabhängig von Schwankungen im Strahlstrom. Der obere Teil von Abbildung 5.7 zeigt das Verhältnis von oberflächlichem Sauerstoff zu Eisen als Funktion der Bestrahlungsdosis in Dosisintervallen von etwa  $4,6 \cdot 10^{12}$  Ionen. Es ist ein gleichmäßiger Abfall des Sauerstoffgehaltes gegen die Dosis zu erkennen, was der Zerstäubung der Oxidschicht entspricht. Im mittleren und unteren Teil der Abbildung sind der Total- und Partialdruckverlauf über die gleiche Dosis dargestellt. Es ist zu sehen, dass der initiale Druckanstieg nach einer Fluenz von ca.  $1 \cdot 10^{13}$  Projektilen auf einen nahezu konstanten Wert abgefallen ist. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Eisen ist zu diesem Zeitpunkt jedoch nahezu unverändert. Das Angebot an Sauerstoff ist also nicht deutlich weniger geworden, jedoch hat sich die Desorption um einen Faktor 5 verkleinert.



**Abbildung 5.6:** ERDA-Spektrum für geglühtes 316LN mit den Fensterbedingungen für die Mengenbestimmung von Sauerstoff in der Oxidschicht des Edelfstahls. Die z-Achse ist unterhalb von  $z=2$  abgeschnitten und logarithmisch dargestellt, um die Übersichtlichkeit der Abbildung zu verbessern.

Das gleiche Verhalten wurde für die Kohlenstoff- und Stickstoffkomponenten beobachtet (nicht in Abbildung 5.7 dargestellt). Dies bedeutet, dass der Druckanstieg in der Experimentierkammer nicht durch das Zerstäuben der Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffanteile erklärt werden kann.

Anhand der Partialdruckverteilung in Abbildung 5.7 unten ist zu erkennen, dass das am stärksten desorbierte Gas im initialen Peak CO ist, für das Plateau hingegen der stetig steigende Wasserstoffpartialdruck verantwortlich ist. Dieser Anstieg deutet auf eine leichte makroskopische Erwärmung der Probe hin.



**Abbildung 5.7:** Zeitverlauf bei der Bestrahlung der geglühten 316LN Edelstahlprobe: das Zerstäuben der Oxidschicht (oben), der Totaldruckverlaufs (Mitte) und der Partialdruckverlauf für  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  (unten).

### Schlussfolgerungen der Edelstahlmessungen

Die untersuchten Edelstähle zeigen vergleichbare Desorptionsausbeuten. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Stahlsorten hat keine signifikante Auswirkung auf die hohe Desorption zu Beginn der Bestrahlung, das Vakuum-

Glühen hingegen schon. Das desorbierte Gas ist im Wesentlichen Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Diese Gase dominieren auch das Restgasspektrum der UHV-Kammer, was aus Abbildung 4.7 hervorgeht. Wasser ( $m/q = 16...18$ ) wurde nie als desorbiertes Gas beobachtet.

Es ist zu erkennen, dass der Reinigungseffekt nach dem initialen Druckanstieg bei jeder Probe auf einen konstanten Wert größer Null abfiel. Dies bedeutet, dass die Desorption durch das Bestrahlen der Probe zwar geringer wird, aber nach dem Reinigen noch immer Gas auf einem konstanten Niveau desorbiert wird ( $\eta \approx 40$ ). Dieses „Plateau“ wird bei allen Proben durch den ansteigenden Wasserstoff dominiert (vergleiche Abbildung 5.7), was auf eine Erwärmung der Probe und eine damit einhergehende erhöhte Wasserstoffdiffusion zurück zu führen ist, wobei sich die geglühten und die ungeglühten Proben hierbei nicht mehr unterscheiden. Neben Wasserstoff trägt CO mit  $<10\%$  zum Plateauwert bei.

Die Messungen von vakuumgeglühten und nicht vakuumgeglühten Edelstahl haben gezeigt, dass das Glühen die Desorptionsausbeute um etwa einen Faktor 2 reduziert. Die Partialdruckverteilung zeigt eine erhöhte Desorption von CO beim geglühten Stahl im Vergleich zum ungeglühten. Der höhere initiale Totaldruckanstieg beim ungeglühten Edelstahl kann durch ein erhöhtes Ausgasen von Wasserstoff erklärt werden, jedoch ist auf dem Plateau kein Unterschied mehr feststellbar.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich durch das Glühen eine erhöhte Oxidschicht auf dem Edelstahl bildet. Das stärker oxidierte 316LN zeigte eine erhöhte Desorption von CO, wobei gezeigt werden konnte, dass sich dies nicht aus zerstäubten Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen zusammensetzt. Wegen des größeren geometrischen Wirkungsquerschnittes für Projektionisation ist CO im Beschleuniger kritischer als Wasserstoff. Deswegen ist der Vorteil des Vakuumglühens der Stähle bezüglich der ionenstrahlinduzierten Desorption fraglich, zumal die geringere Desorption des Wasserstoffs nur zu Beginn der Bestrahlung zu beobachten ist.

Im Folgenden soll geklärt werden, inwieweit eine Oxidschicht die Desorption beeinflusst, auch wenn der Druckanstieg nicht auf das Zerstäuben des Sauerstoffs zurückgeführt werden kann.



### 5.1.2 Kupfer

Da sich bei den Edelstahlproben ein Einfluss der Oxidation der Probenoberfläche auf die Desorption andeutete, sollte dies mit Hilfe zweier Kupferproben näher untersucht werden. Die Proben bestanden aus sauerstofffreiem, hoch leitendem (OFHC) Kupfer mit einer Reinheit von mindestens 99,95 %. Somit konnte eine Zerstäubung von Verunreinigungen tieferer Schichten ausgeschlossen werden. Die beiden untersuchten Proben unterschieden sich ausschließlich durch ihre Oberfläche. Eine der Proben wurde geläppt<sup>2</sup> und hatte deswegen eine matte, kupferfarbene Oberfläche. Sie wurde nach dem Läppen in Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) gereinigt und vor dem Einbau in das Vakuumsystem nur sehr kurz der Atmosphäre ausgesetzt. Die andere Probe wurde poliert, anschließend in Alkohol gereinigt und bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet. Sie hatte eine dunkel glänzende Oberfläche.

Die Proben wurden mit  $1,4 \text{ MeV/u Xe}^{21+}$  bei einem Strom von 20 nA bestrahlt. Dies entspricht einem Teilchenstrom von etwa  $6 \cdot 10^9$  Ionen pro Sekunde auf einer Strahlfleckgröße von etwa  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ .

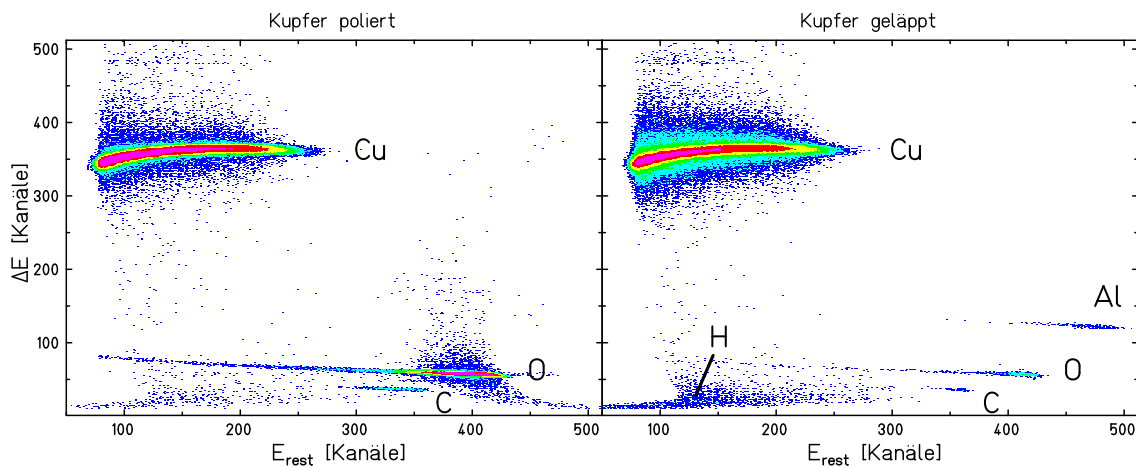
#### ERDA-Messungen

Abbildung 5.8 zeigt die ERDA-Roh-Spektren der beiden Kupferproben. Bereits hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen der geläppten und der polierten Probe zu erkennen: Die polierte Probe hat bei hohen Restenergien (an der Oberfläche) eine stark erhöhte Sauerstoffkonzentration. Weiterhin ist etwas Kohlenstoff zu sehen. Die geläppte Probe hat deutlich weniger Sauerstoff und Kohlenstoff an der Oberfläche, aber zusätzlich etwas Aluminium, welches von den Aluminiumoxid-Körnern der Läpppaste stammt. Weiterhin ist bei den Kanälen  $E_{rest} \leq 200$  und  $\Delta E \leq 50$  eine erhöhte Anzahl an Ereignissen zu verzeichnen, welche qualitativ auf einen höheren Gehalt an Wasserstoff schließen lässt. Dieser ist durch die  $\text{HNO}_3$ -Behandlung zu erklären.

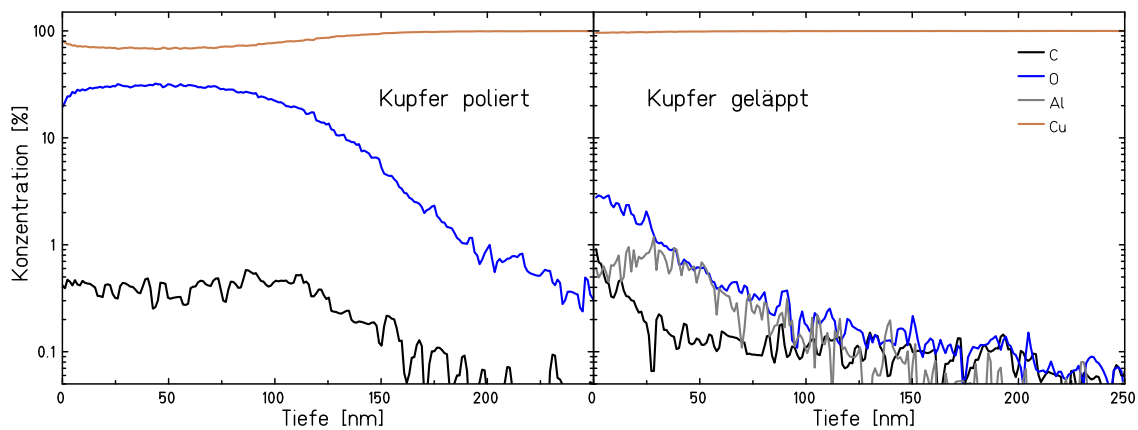
Die Tiefenanalyse mit dem KONZERD-Code zeigt, dass der Sauerstoffgehalt auf der

---

<sup>2</sup>Beim Läppen wird die Oberfläche mit Keramikkörnern bearbeitet, die in einer Paste mit Wasser gemischt sind. Im Gegensatz zum Polieren wird beim Läppen Material abgetragen.



**Abbildung 5.8:** Rohspektren der beiden Kupferproben: Links die polierte, rechts die geläppte Probe. Die Spektren sind auf gleichen Kupfergehalt normiert.



**Abbildung 5.9:** Elementkonzentrationen der Kupferproben: Links die polierte Probe, rechts die geläppte Probe.

Oberfläche der geläpften Probe bei weniger als 5 % liegt und bereits nach 50 nm auf weniger als 1 % abfällt, siehe Abbildung 5.9. Die Konzentration von Kohlenstoff und Aluminium ist unter 1 %. Es handelt daher sich um eine metallische Oberfläche mit geringfügigen Verunreinigungen. Bei der polierten Probe hingegen wurde eine Oxidschicht von etwa 150 nm gemessen. Die Stöchiometrie der Oxidschicht ist durchgängig 66 % Kupfer und 33 % Sauerstoff, also  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dieses einwertige Kupferoxid ist ein Nichtleiter. Der Gehalt an Kohlenstoff in der Oxidschicht liegt auch hier bei weniger als 1 % [Ben07].

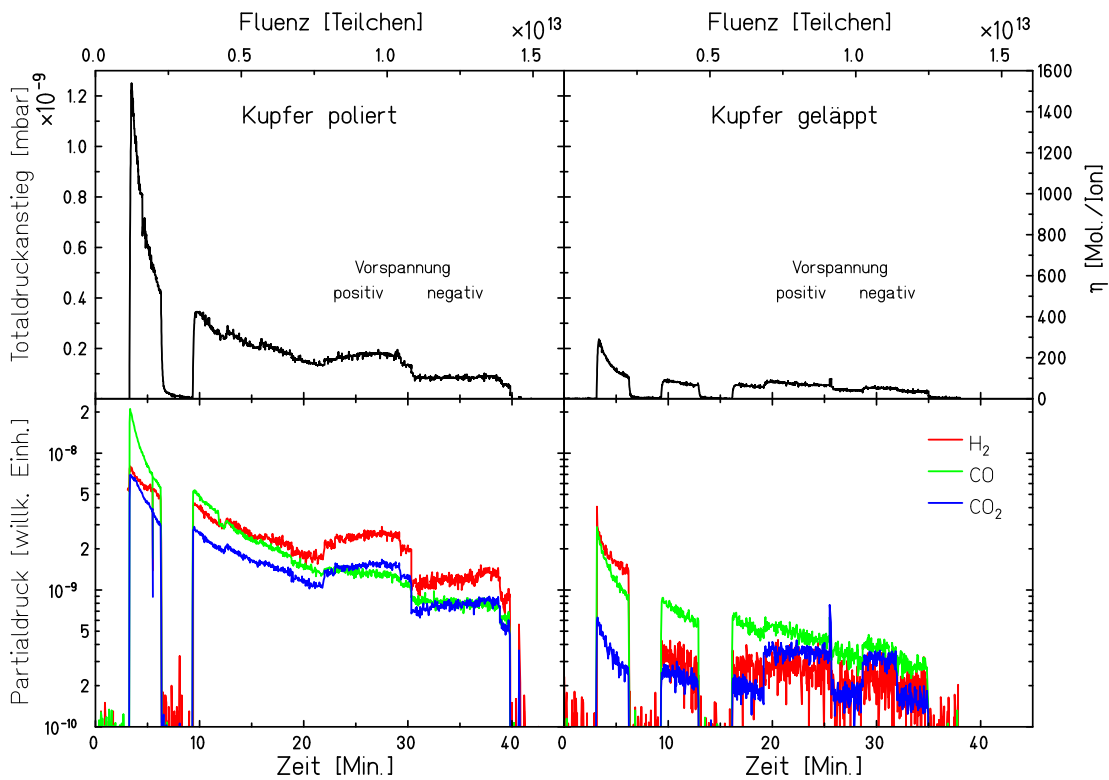
## Desorptionmessungen

Die Druckanstiegsmessungen beider Proben ergaben stark unterschiedliche Desorptionsausbeuten. Der Verlauf ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die geläppte Probe hatte eine Desorptionsausbeute von 360 Molekülen pro Ion, ein zweiter Versuch auf einer benachbarten Stelle ergab 290 desorbierte Gasteilchen pro Projektilion. Dieses abnehmende Verhalten der Desorptionsausbeute kann durch einen leichten Überlapp der Strahlflecken erklärt werden. Die Anzahl der insgesamt desorbierten Gasteilchen abzüglich des Plateaus betrug hier etwa  $4,5 \cdot 10^{14}$ , was der Größenordnung einer Monolage unter dem Strahlfleck entspricht. Nach einer Dosis von  $\approx 5 \cdot 10^{12}$  Ionen im Strahlfleck verblieb eine Desorptionsausbeute von  $\eta \approx 25$  auf dem Plateau.

Die polierte Probe hatte eine Desorptionsausbeute von 1530. Die Desorption nähert sich einem Plateau von etwa 80. Die insgesamt desorbierte Anzahl an Gasteilchen abzüglich des Plateaus betrug  $2 \cdot 10^{15}$ .

In Abbildung 5.10 unten ist der Partialdruckverlauf von  $H_2$ , CO und  $CO_2$  während der Bestrahlung dargestellt. Ähnlich wie bei den Messungen auf Edelstahl war das maßgeblich desorbierte Gas CO ( $m/q=28$ ) mit einem Anteil von knapp 50 %. Ansonsten sind  $CO_2$ ,  $H_2$  und die Dissoziationsprodukte der Kohlenstoffoxide, C und O, zu nennen. Bei der geläpften Probe war der initiale Anstieg an Wasserstoff im Verhältnis ausgeprägter als bei der polierten Probe, was auf einen erhöhten Wasserstoffgehalt aufgrund der  $HNO_3$ -Behandlung hinweist. Alle desorbierten Gase traten bei der polierten und oxidierten Probe etwa einen Faktor 4 stärker auf als bei der geläpften Probe. Dies spiegelt das Verhältnis der Desorptionsausbeuten der Proben wider.

In einem weiteren Experiment wurden bei beiden Proben, welche isoliert aufgehängt waren, positive und negative Vorspannungen angelegt, um Beiträge von eventuell emittierten Sekundärteilchen zu untersuchen. Bei beiden Proben ergab das Anlegen einer negativen Spannung einen zusätzlichen Druckanstieg, der mit der Spannung bis -2 kV anstieg (siehe Abbildung 5.10 ab ca. 30 Minuten). Hier wurden emittierte Elektronen von der Probe auf die Kammerwand beschleunigt. Dadurch kam es an der Kammerwand des UHV-Rezipienten zu einer elektronenstimulierten Desorption,



**Abbildung 5.10:** Total- und Partialdruckverlauf während der Desorptionsmessung auf den Kupferproben. Links die polierte oxidierte Probe, rechts die geläppte metallische Probe.

die einen zusätzlichen Beitrag zum Druckanstieg leistete. Auch beim Anlegen einer positiven Bias-Spannung wurde ein Beitrag zum Druckanstieg beobachtet, der bei etwa +1 kV ein Maximum hatte und bei höheren Spannungen bis +2 kV wieder kleiner wurde (siehe Abbildung 5.10 ab ca. 20 Minuten). Hier wurden sehr wahrscheinlich Sekundärionen zur Kammerwand hin beschleunigt. Auch der zusätzliche Beitrag zum Druckanstieg durch Sekundärteilchen stammte im Wesentlichen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ .

Auch bei den Kupferproben führte der Reinigungseffekt nicht zum Verschwinden der Desorption, sondern zu einem Plateau, welches sowohl bei der geläpften als auch bei der polierten Probe bei etwa 10 % der initialen Desorptionsausbeute lag und durch Wasserstoff dominiert wurde.

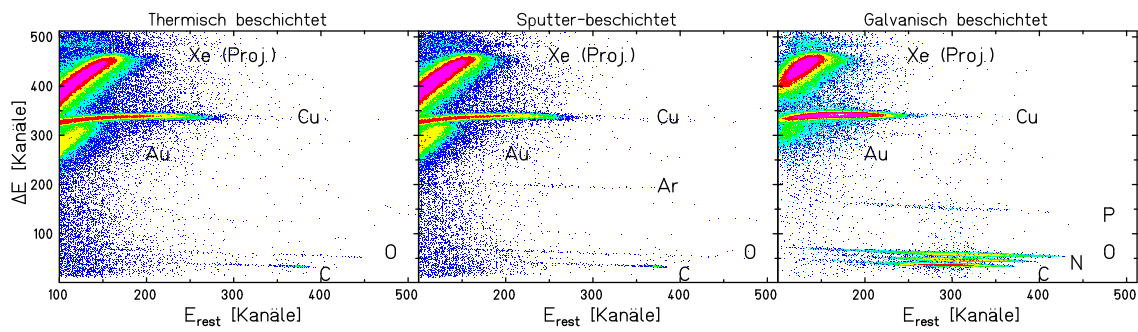
## Schlussfolgerungen aus Desorptions- und ERDA-Messungen auf Kupfer

Der direkte Vergleich der Desorption mit dem Zerstäuben der Oxidschicht bei der polierten Probe zeigte, dass das abgetragene Oxid wie bei den Edelstahlproben nicht zum Druckanstieg beiträgt. Die desorbierten Moleküle waren im Wesentlichen wieder CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, die gleichen Gase, die auch in einer UHV-Restgasatmosphäre das Vakuum dominieren. Da die oxidierte Probe eine deutlich höhere Desorptionsausbeute hatte, der *Bulk* beider Proben aber identisch war, scheint die Oxidschicht die Stärke der Desorption maßgeblich zu beeinflussen. Dies erklärt im Rückblick die erhöhte Desorption von CO auf den geglühten Edelstahlproben. Auch diese wiesen eine erhöhte Oxidation im Vergleich mit den ungeglühten Proben auf.

Die Experimente mit den Vorspannungen zeigten, dass es einen Beitrag zur Desorption gibt, der durch Sekundärteilchen, wie beispielsweise Elektronen und Sekundärionen, ausgelöst wird. Dieser Beitrag lässt sich anhand der hier durchgeführten Experimente nicht quantifizieren, allerdings ist er auch, zumindest für senkrechten Strahleinfall, nicht dominant. Es konnte gezeigt werden, dass die Messungen auf den primären Prozess des direkten, senkrechten Strahleinfalls sensitiv sind.

### 5.1.3 Gold-Beschichtungen

Der starke Einfluss der Oxidschicht auf die Desorption führte zu der Frage, wie das Oxidieren einer metallischen Oberfläche verhindert werden kann. Es wurde angestrebt, eine rein metallische Oberfläche zu gewährleisten, die weder an Atmosphäre, noch bei hohen Temperaturen im Vakuum (Druck bis zu 10<sup>-6</sup> mbar) oxidiert. Diesen Zweck würde z. B. eine Goldoberfläche erfüllen, die die Kupferoberfläche chemisch terminiert. Es ist allerdings bekannt, dass Gold und Kupfer ineinander diffundieren. Es wurden für einen Versuch sechs Proben aus OFHC-Kupfer präpariert, wobei eine Goldschicht durch drei unterschiedliche Verfahren aufgebracht wurde, mit dem Ziel, die Beschichtungsgüte und das Desorptionsverhalten zu untersuchen. Jede Probe war doppelt vorhanden, um die gleichen Anfangsbedingungen für die Desorptions- und ERDA-Messungen bereit zu stellen. Zwei Proben wurden mit einer speziellen



**Abbildung 5.11:** ERDA Rohspektren der Gold-beschichteten Kupferproben. Links die bedampfte, in der Mitte die besputterte und rechts die galvanische Probe.

Metallpolitur (Venol) poliert und anschließend in basischem Ultraschallbad gereinigt. Danach wurde eine Goldschicht von  $1,1 \text{ mg/cm}^2$  (ca.  $570 \text{ nm}$ ) aufgedampft. Zwei weitere Proben wurden durch Beglimmen<sup>3</sup> im Vakuum gereinigt und anschließend eine Goldschicht von  $3,3 \text{ mg/cm}^2$  (ca.  $1,7 \mu\text{m}$ ) aufgesputtert. Die beiden letzten Proben wurden in Salpetersäure geätzt und die Goldschicht anschließend galvanisch aufgebracht. Die Dicke dieser Schicht betrug ca.  $800 \text{ nm}$ .

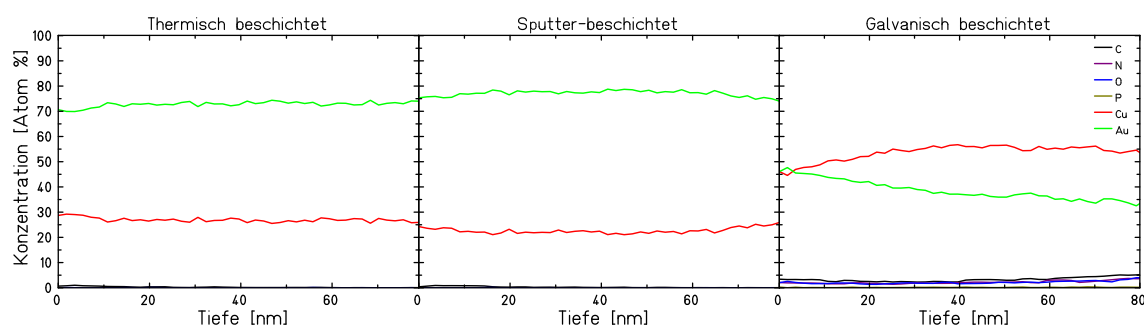
Wegen des Energieverlustes von  $1,4 \text{ MeV/u}$  Xenon in Gold und des Energieverlustes eines direkt am Schichtübergang gestreuten Kupferatoms in der Goldschicht liegt die Nachweisgrenze von Kupfer bei etwa  $250 \text{ nm}$  Tiefe. Ohne Diffusion dürfte also kein Kupfer im ERDA-Spektrum zu sehen sein.

Die Bestrahlung erfolgte bei einem Strom von etwa  $40 \text{ nA}$ , korrespondierend zu  $1,3 \cdot 10^{10}$  Ionen pro Sekunde.

### ERDA-Messungen

In Abbildung 5.11 sind die ERDA-Rohspektren für die drei unterschiedlich vergoldeten Kupferproben dargestellt. Während die gesputterte und die bedampfte Probe sich nur dadurch unterscheiden, dass in der gesputterten das Prozessgas Argon zu sehen ist, beinhaltet die galvanische Probe massiv C, N und O. Sogar Phosphor ist in der Schicht zu erkennen. In Abbildung 5.12 ist die quantitative Tiefenanalyse der drei Proben dargestellt. Die gesputterten bzw. bedampften Proben enthalten weni-

<sup>3</sup>Beim Beglimmen werden die Proben durch eine Argon-Gasentladung gereinigt.



**Abbildung 5.12:** Tiefenprofil der verschiedenen Gold-beschichteten Kupferproben: Links die bedampfte, in der Mitte die gesputterte und rechts die galvanische Probe. Es sind jeweils die ersten 80 nm dargestellt.

ger als 0,1 % C in der Goldschicht. Dagegen liegt der Anteil an C, N und O in der galvanischen Goldschicht bei jeweils ca. 3 %.

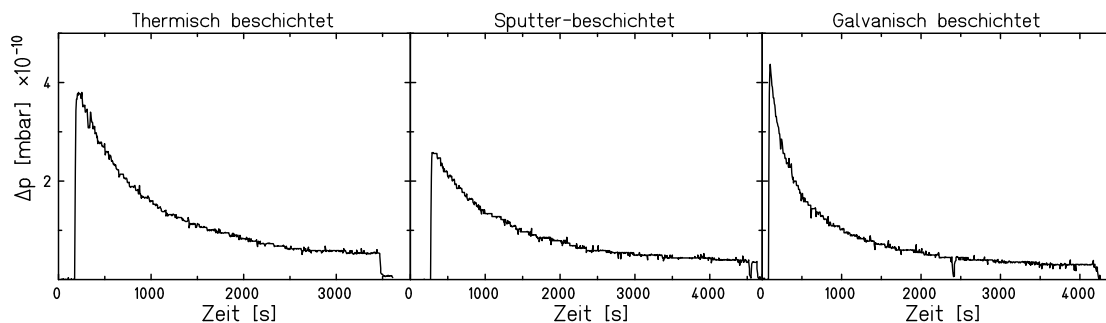
Ein Nachteil aller Gold-Beschichtungen ist die Diffusion von Kupfer und Gold ineinander. Diese geht ebenfalls aus Abbildung 5.11 hervor, in der aufgrund der Dicke der Goldschichten ohne Diffusion kein Kupfer zu sehen sein dürfte. In Abbildung 5.12 ist zu erkennen, dass die Goldschicht an der Oberfläche der gesputterten und der bedampften Probe nur noch zu 70 % aus Gold und zu 30 % aus Kupfer besteht, bzw. 50:50 bei der galvanischen Probe.

Keine der untersuchten Proben zeigt einen Oxidationspeak an der Oberfläche, auch bei der galvanischen Probe ist der Sauerstoffanteil in der Goldschicht lediglich eine Verunreinigung (Einlagerung), jedoch keine Oxidation im chemischen Sinne.

## Desorptionsmessungen

Die Desorptionsmessungen wurden senkrecht auf dem zweiten, unbestrahlten Probensatz durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet und die Totaldruckspektren in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Werte sind im Rahmen der Fehler ähnlich, es ist kein signifikanter Unterschied der Desorptionsausbeute zwischen den Beschichtungsprozeduren feststellbar.

Die dominanten Partialdruckanstiege waren wieder CO und CO<sub>2</sub>, gefolgt von den Dissoziationsprodukten C und O, sowie Wasserstoff. Der Anteil an CO lag bei etwa



**Abbildung 5.13:** Vergleich des Totaldruckverlaufs der Gold-beschichteten Kupferproben. Links: die thermisch beschichtete Probe, Mitte: die gesputterte Probe, rechts: die galvanisch beschichtete Probe. Die Desorptionsausbeuten sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen.

**Tabelle 5.2:** Ergebnisse der Desorptionsmessungen verschieden vergoldeter Kupferproben. Das Projektil war  $1,4 \text{ MeV/u Xe}^{19+}$ . Alle Messungen wurden unter senkrechtem Strahleinfall durchgeführt.

Goldschicht	$\Delta p$ [mbar]	$\eta$ [Mol./Ion]
thermisch	$3,75 \cdot 10^{-10}$	210
gesputtert	$2,5 \cdot 10^{-10}$	155
galvanisch	$4,3 \cdot 10^{-10}$	240

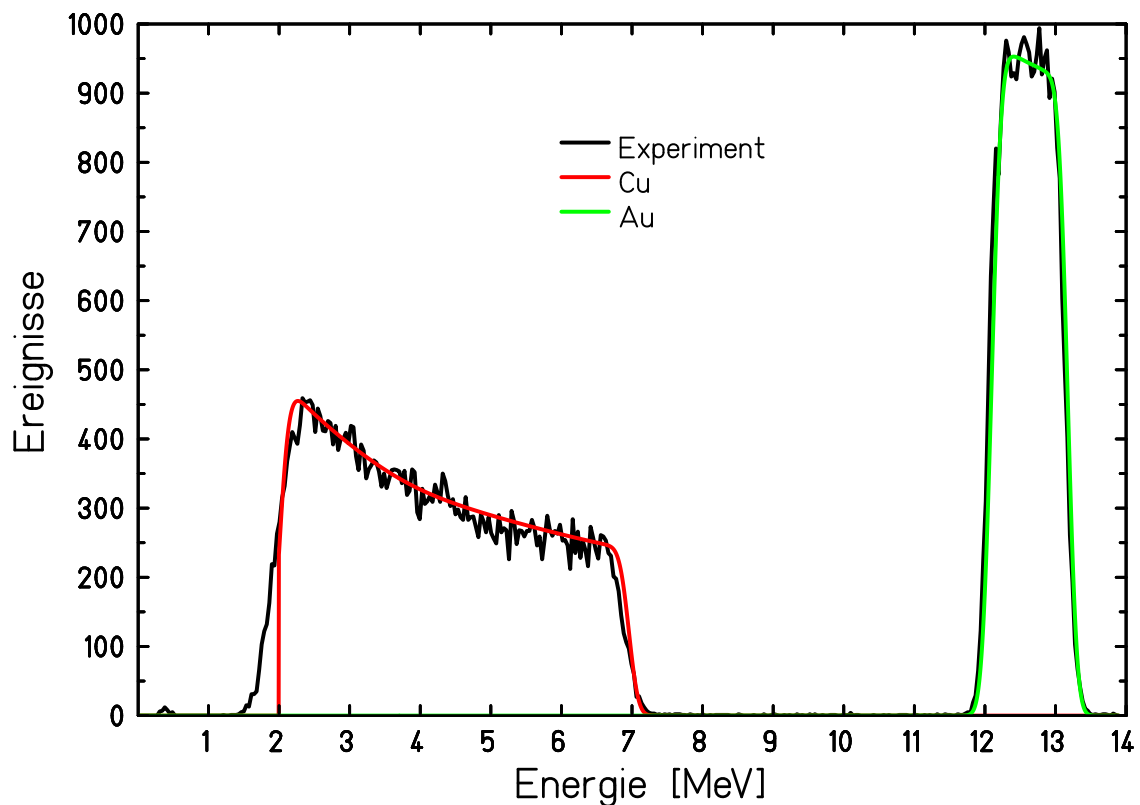
50 % der insgesamt desorbierten Gase.

Auch hier stellte sich nach einer Dosis von  $2 \cdot 10^{14}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  ein Plateau ein, das im Wesentlichen aus Wasserstoff bestand und bei  $\eta \approx 20$  lag. Die Gesamtzahl der desorbierten Teilchen lag bei allen Proben bei etwa  $1,5 \cdot 10^{15}$  Teilchen, was etwa ein bis zwei Monolagen unter dem Strahlfleck bei einer Strahlfleckgröße von etwa  $0,5 \text{ cm}^2$  entspricht.

### RBS Messungen

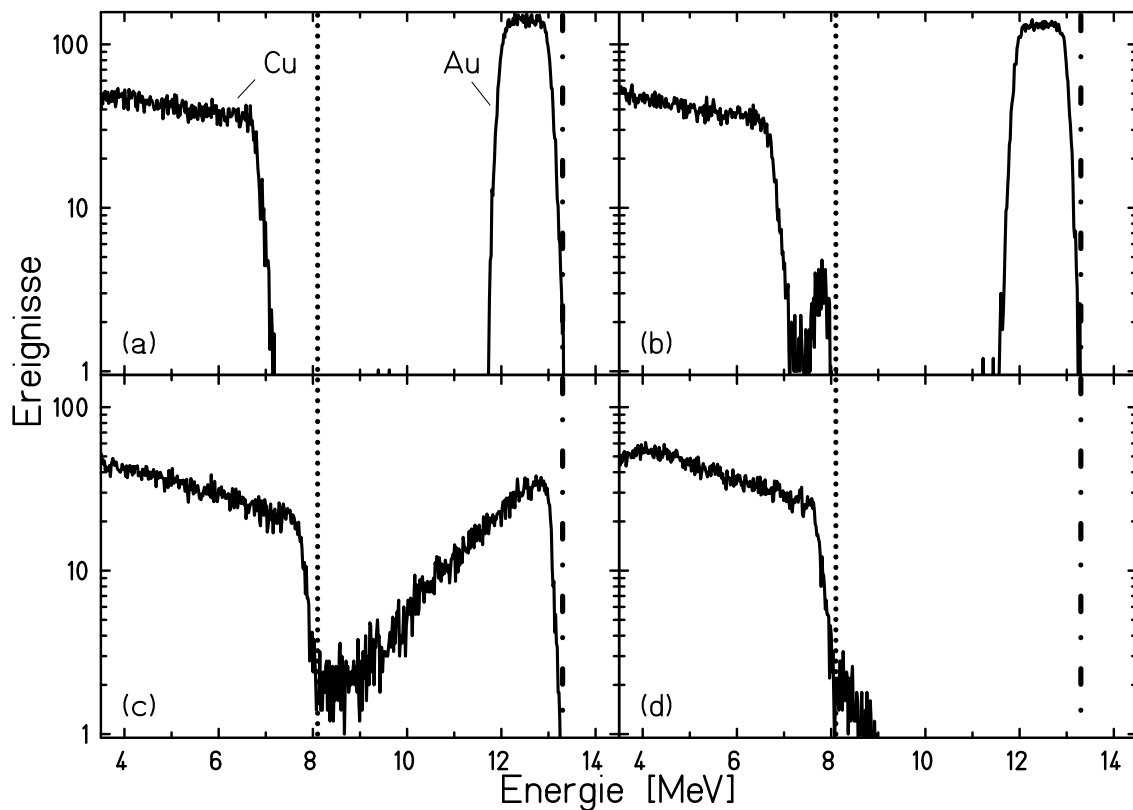
Da in den Konzentrationsspektren das Kupfersubstrat in der Goldschicht zu beobachten war, wurde das Diffusionsverhalten an dedizierten Proben mittels RBS eingehend untersucht. Es wurden Kupferproben mit einer gesputterten, 200 nm dicken Goldschicht hergestellt. Die Proben wurden bei unterschiedlichen Temperatu-





**Abbildung 5.14:** Schichtdickenmessung einer Gold-beschichteten Kupferprobe mit RBS. Die rote und grüne Linie zeigen einen Kurvenfit mit SIMNRA zur Schichtdickenmessung.

ren unterschiedlich lange geheizt und das Ausmaß der Diffusion mit RBS untersucht. Abbildung 5.14 zeigt zunächst eine ungeheizte Probe. Die Schichtdicke wurde mit SIMNRA ermittelt und beträgt 198 nm. Abbildung 5.15 zeigt das Diffusionsverhalten der Proben nach den unterschiedlichen Ausheizprozeduren. Bild 5.15a ist noch einmal die ungeheizte Probe. Nach der Ultraschallreinigung und dem Trocknen im Ofen bei 200°C für 8 Stunden (Abbildung 5.15b) ist bereits zu erkennen, dass etwas Kupfer an die Oberfläche diffundiert ist (etwa 6 % in den ersten 198 nm). Bild (c) ist die gleiche Probe nach einem typischen UHV Ausheizzyklus von etwa 72 Stunden bei 250°C. Es ist zu erkennen, dass dieser Ausheizzyklus die Goldschicht bereits wesentlich beeinflusst hat und sich an der Probenoberfläche Kupfer und Gold mischen. Dies stimmt mit der Beobachtung der Gold-beschichteten Kupferproben aus den ERDA- und Desorptionsmessungen überein. Die letzte Abbildung (d) zeigt die Probe nach einem extremen Heizvorgang von ca. 270°C und 150 Stunden (einer

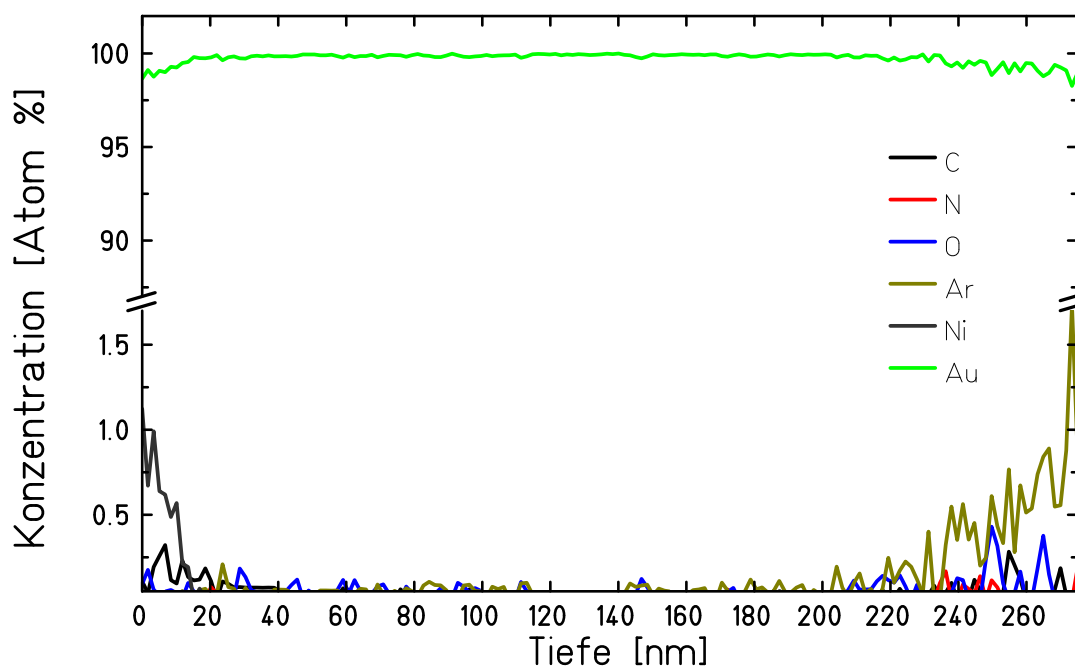


**Abbildung 5.15:** RBS-Spektren identisch hergestellter Gold-beschichteter Kupferproben: (a) die ungeheizte Probe, (b) nach einer typischen Ultraschallreinigung mit Trocknen in einem Ofen bei 200°C für 8 Stunden, (c) nach einem typischen UHV Ausheizzyklus von etwa 72 Stunden bei 250°C und (d) nach einem extremen Heizvorgang von ca. 270°C und 150 Stunden Dauer. Die Punktlinie zeigt die Energie der Kupferoberfläche, die Strichpunktlinie die des Goldes.

Woche) Dauer. Hier ist das Gold komplett in das Kupfer diffundiert und es stellt sich eine Kupferoberfläche dar. Eine direkte Terminierung der Kupferoberfläche mit einer Goldschicht ist demnach nicht für den Betrieb im Beschleunigervakuum geeignet. Es muss eine geeignete Diffusionssperre zwischen dem Kupfersubstrat und der Goldschicht aufgebracht werden.

### Diffusionssperre

Um die Diffusion von Kupfer und Gold ineinander zu verhindern, muss eine Diffusionssperre zwischen die Goldschicht und das Kupfersubstrat gebracht werden. Bei



**Abbildung 5.16:** Tiefenprofil der Gold-beschichteten Kupferproben mit Nickel-Sperrschicht. Bis zur auflösbaren Tiefe von 270 nm besteht die Schicht aus reinem Gold.

der Herstellung von Elektronikkomponenten werden Kupferschichten oft vergoldet. Hier tritt das gleiche Problem auf, und es wird Nickel als Diffusionssperre eingesetzt. Es wurde daher auf eine Kupferprobe ca. 200 nm Nickel und anschließend ca. 300 nm Gold aufgesputtert. Die Probe wurde über 72 Stunden im Vakuum bei 250°C geheizt. Bei den vorangegangenen Experimenten ohne Diffusionssperre war hier bereits eine deutliche Vermischung von Gold und Kupfer zu erkennen. Die Probe wurde mit 1,4 MeV/u Xenon untersucht. Mit Hilfe des Druckanstiegs wurde die Desorptionsausbeute bestimmt und mittels ERDA die Beschichtung charakterisiert.

Die Desorptionsausbeute dieser Probe lag bei  $\eta = 90$ , dominiert von CO und Wasserstoff. Nach  $1 \cdot 10^{13}$  Ionen näherte sich der Druckverlauf einem Plateau von weniger als  $\eta = 25$ .

Das in Abbildung 5.16 dargestellte Tiefenprofil zeigt, dass bis in eine Tiefe von 270 nm reines Gold vorliegt, also keine Diffusion von Kupfer oder Nickel in die Goldschicht stattfand. Aufgrund der Schichtdicken von Gold und Nickel ist eine Analyse tieferer Schichten (Kupfersubstrat) nicht möglich.

Die Messungen verdeutlichen die Funktion der Nickel-Diffusionssperre und der Goldterminierung: Die Probe wurde nach dem Sputtern für Tage der Atmosphäre ausgesetzt und anschließend im Vakuum einer Ausheizprozedur von 72 Stunden bei 250°C unterzogen. Es zeigte sich trotzdem eine reine, oxidfreie Goldoberfläche, ohne Nickel- oder Kupferkontaminationen. Die Probe hatte gleichzeitig die geringste je gemessene initiale Desorptionsausbeute. Das angewendete Herstellungsverfahren durch besputtern eines Kupferblocks eignet sich zudem ideal für die SIS18-Kollimatoren.

### Schlussfolgerungen

Ogleich sich die reinen Goldproben (ohne Diffusionsbarriere) stark in der Güte ihrer Goldschicht unterscheiden, sind die gemessenen Desorptionsausbeuten ähnlich. Dies zeigt erneut, dass die Ionenstrahlinduzierte Desorption ein reiner Oberflächeneffekt ist und eingelagerte Verunreinigungen in der Tiefe einer Probe keinen maßgeblichen Einfluss auf die Stärke der Desorption haben. Dies gilt jedoch - wie an den Kupferproben gezeigt wurde - lediglich für eingelagerte Verunreinigungen und nicht für chemisch gebundene Elemente, wie etwa den Sauerstoff einer Oxidschicht, da durch die chemische Verbindung die Materialeigenschaften verändert werden.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die Terminierung einer Kupferprobe mit Gold ein Oxidieren des Kupfers verhindert. Allerdings führte die bekannte Diffusionsneigung von Kupfer und Gold zu einer Vermischung der Komponenten, die beim späteren Ausbauen der Proben sogar mit bloßem Auge zu sehen war. Durch das Ausheizen des UHV-Systems wurde die Diffusion der Elemente ineinander stark beschleunigt. Auch die RBS-Messungen haben bestätigt, dass eine reine Gold-Beschichtung für die Anwendung im Beschleuniger nicht geeignet ist, da nach der Vermischung erneut Oxidation eintreten kann.

Eine Nickelschicht zwischen dem Kupfersubstrat und der Goldschicht kann die Diffusion effektiv verhindern. Des Weiteren zeigte die hochreine Gold-Beschichtung mit  $\eta = 90$  die niedrigste initiale Desorptionsausbeute. Alternativ wäre eine andere Edelmetall-Beschichtung des Kupfersubstrats denkbar, was im Folgenden untersucht werden soll.

### 5.1.4 Rhodium-Beschichtung

Da das Beschichten der Kupferproben mit einem Edelmetall die Oxidation des Kupfers effektiv verhinderte, wurde in einem weiteren Versuch eine Rhodiumbeschichtete Kupferprobe untersucht. Rhodium bildet bei moderaten Temperaturen ebenfalls keine Oxidschicht und diffundiert weniger als Gold [Ros06], darüber hinaus ist der Energieverlust des Projektils pro Wegstrecke 5 % kleiner als in Gold.

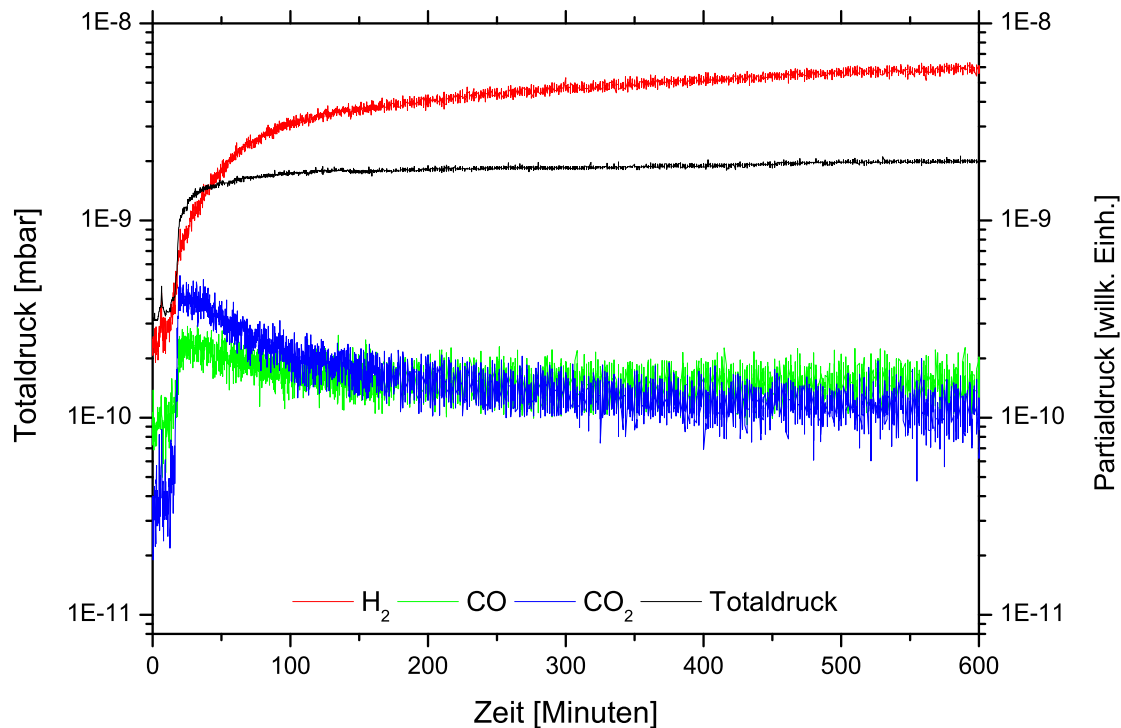
Für die Untersuchung wurden zwei identische Proben angefertigt. Die Kupferproben wurden spiegelnd plan gefräst und mit Alkohol gereinigt. Anschließend wurde Rhodium mit einer Schichtdicke von etwa  $186 \text{ g/cm}^2$  (ca. 150 nm) aufgesputtert.

In diesem Experiment sollte weiterhin untersucht werden, welchen Einfluss die initiale Oberflächenbelegung einer Probe auf die Desorption hat und inwiefern sie minimiert werden kann. Hierzu waren die Proben auf speziellen UHV-Heizern montiert, so dass sie *in-situ* geheizt werden konnten. Da während des Heizens ausschließlich die Probe warm wurde, war es möglich, einen hinreichend niedrigen Druck zu gewährleisten ( $< 10^{-9}$  mbar), um die Wiederbelegung der Probe während des Abkühlens zu minimieren. Eine der Proben wurde vor der Ionenbestrahlung im unteren  $10^{-9}$  mbar-Bereich für 12 Stunden auf ca.  $200^\circ\text{C}$  und später für wenige Stunden auf bis zu  $400^\circ\text{C}$  geheizt.

Die Bestrahlung erfolgte wieder mit  $1,4 \text{ MeV/u Xe}^{18+}$  bei einem Strom von 8 nA. Dies entspricht etwa  $2,8 \cdot 10^9$  Ionen pro Sekunde auf einer Strahlfleckgröße von etwa  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ .

#### Ionenstrahlinduzierte Desorption der nicht geheizten Probe

Die erste Desorptionsmessung der Rhodiumprobe vor dem Heizen ergab eine Desorptionsausbeute von 915 desorbierten Gasteilchen pro Projektilion. Sie wurde auf einem unbestrahlten Teil derselben Probe wiederholt. Dabei wurde eine Desorptionsausbeute von 1286 gemessen. Bei beiden Messungen stellte sich nach etwa  $2 \cdot 10^{13}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  eine Desorptionsausbeute von 270 ein und der Druckverlauf näherte sich einem Plateau an. Zu diesem Zeitpunkt wurden, abzüglich des Pla-

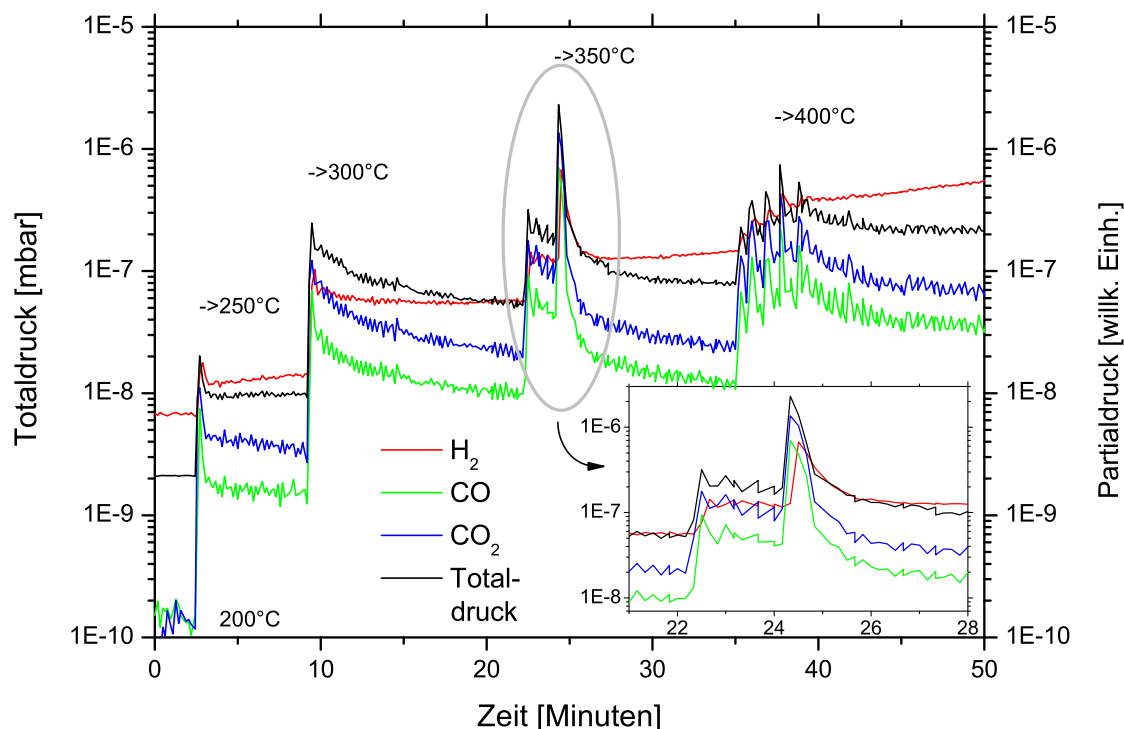


**Abbildung 5.17:** Total- und Partialdruckverlauf beim Heizen der Rhodium-beschichteten Kupferprobe. Nach ca. 20 Minuten wird die Temperatur der Probe auf 200°C eingestellt.

teaus, bereits  $1,3 \cdot 10^{15}$  Teilchen von der Probe desorbiert, was in etwa ein bis zwei Monolagen unter dem Strahlfleck entspricht.

### Thermische Desorption

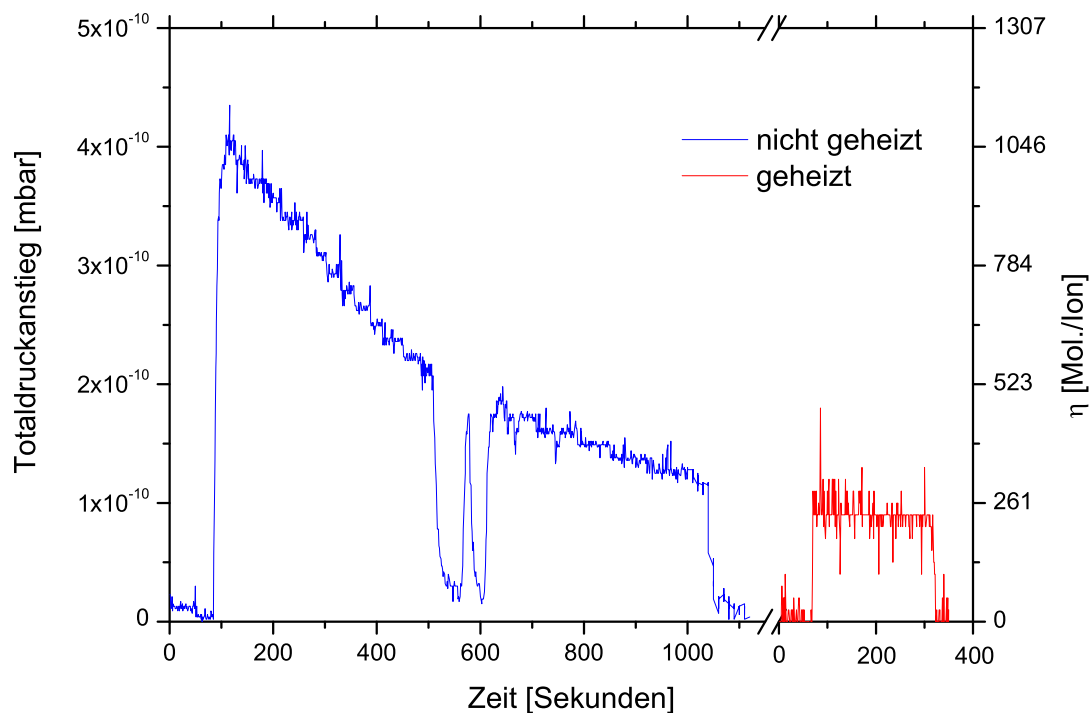
Nach der Desorptionsmessung der ersten Probe wurde die zweite, unbestrahlte Probe auf etwa 200°C geheizt. Koinzident mit dem Erhöhen der Temperatur stieg der Totaldruck von initial  $3,5 \cdot 10^{-11}$  auf etwa  $1,5 \cdot 10^{-9}$  mbar und blieb dort annähernd konstant. Die in Abbildung 5.17 dargestellte Partialdruckverteilung zeigt im Wesentlichen einen Anstieg des Wasserstoffs (ca. 1,5 Größenordnungen). Der Wasserstoffpartialdruck verdoppelte sich innerhalb der folgenden zwölf Stunden. Die übrigen Partialdrücke fielen direkt nach dem initialen Anstieg exponentiell ab. Der Anstieg von  $\text{CO}_2$  war etwas stärker als der Anstieg von CO. Argon, das Prozessgas beim Aufbringen der Rhodiumschicht, stieg nicht signifikant an. Nach zwölf Stunden



**Abbildung 5.18:** Total- und Partialdruckverteilung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid als Funktion der Zeit für verschiedene Heiztemperaturen. Das eingefügte Bild zeigt eine Vergrößerung des Verlaufs bei 350°C.

bei 200°C wurde die Temperatur weiter in 50°C-Schritten auf eine Endtemperatur von 400°C erhöht. Der Partialdruckverlauf ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Zunächst wurde die Temperatur auf 250°C gesteigert. Nach etwa 10 Minuten wurde sie auf 300°C erhöht. Es war jeweils ein Anstieg aller Partialdrücke mit exponentiellem Abfall (auch für Wasserstoff) zu verzeichnen. Nach weiteren 15 Minuten wurde die Temperatur auf 350°C gesteigert. Hier überstiegen CO und CO<sub>2</sub> den Anstieg des Wasserstoffs und wurden zu den dominierenden Partialdrücken. Der Totaldruck stieg auf  $2,0 \cdot 10^{-6}$  mbar, fiel aber wie die Partialdrücke sehr schnell exponentiell ab und war nach weniger als einer Minute wieder bei  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar (siehe Abbildung 5.18). Nach weiteren 15 Minuten wurde die Temperatur auf 400°C erhöht, allerdings war hier der Druckanstieg im Vergleich zur letzten Temperatursteigerung wesentlich geringer ausgeprägt. Nun war Wasserstoff wieder das dominante Gas.

Der Unterschied dieser Heizprozedur zu einem Standard-UHV-Ausheizen ist, dass hier nur die Probe, bzw. deren unmittelbare Umgebung geheizt wurde, während die



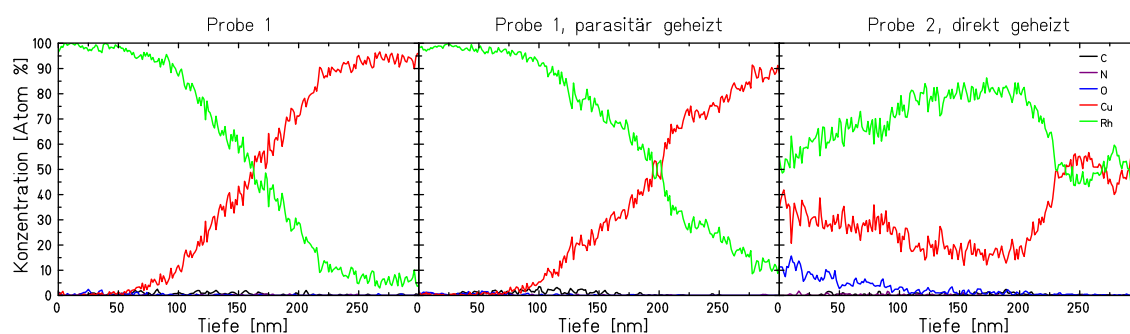
**Abbildung 5.19:** Vergleich des Totaldruckverlaufs bei der jeweils ersten Bestrahlung der ungeheizten (blau) und der geheizten (rot) Rhodiumprobe.

gesamte UHV-Kammer auf Raumtemperatur blieb. Dies bewirkte ein Säubern der Probe. Da sie stets wärmer war als die restliche Kammer, erfuhr sie keine nennenswerte Wiederbelegung beim Abkühlen.

### Ionenstrahlinduzierte Desorption der geheizten Probe

Auf der geheizten Probe wurden während des Abkühlens bei verschiedenen Temperaturen und auf verschiedenen Positionen, jeweils auf einer unbestrahlten Stelle, Desorptionmessungen durchgeführt. Bei 400°C war kein Druckanstieg zu verzeichnen. Allerdings ließ der Basisdruck von  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mbar aufgrund der reduzierten Sensitivität nur die Messung einer Desorptionseffizienz von mehr als 1000 zu. Bei 200°C und bei 60°C lag die Desorptionseffizienz bei etwa 260. Abbildung 5.19 zeigt einen Vergleich der jeweils ersten Ionenbestrahlung beider Proben. Die ungeheizte Probe zeigt einen hohen Druckanstieg, gefolgt von einem exponentiellen Abfall. Die geheizte Probe hat nur noch einen Druckanstieg auf ein Plateau und keinen starken Reinigungseffekt mehr.





**Abbildung 5.20:** Thermisch induzierte Diffusion von Kupfer in Rhodium. Die Proben in den Abbildungen links und in der Mitte wurden beim Ausheizen der UHV-Kammer (links) und zusätzlich parasitär mit der zweiten Probe geheizt (Mitte). Die zweite Probe wurde bis auf 400°C geheizt (rechts). Das Spektrum rechts hat bei 250 nm eine Art Stufe, da sich an dieser Stelle das  $\Delta E$  der Elemente Cu und Rh im Detektor überschneidet und die Trennung der Elemente nicht möglich ist.

Die im Wesentlichen desorbierten Gase der Rhodiumproben sind CO (40 %), H<sub>2</sub> (30 %) und CO<sub>2</sub> (15 %), sowie Sauerstoff, welcher das Dissoziationsprodukt von CO und CO<sub>2</sub> ist.

### ERDA-Messungen

Die ERDA-Messungen der Rhodium-Proben dienen zur Kontrolle der Schichtdicke und -qualität. Die Dicke der Rhodiumschicht auf der vor dem Heizen gemessenen Probe betrug etwa 160 nm. Das Konzentrationsspektrum ist in Abbildung 5.20 links dargestellt. Es ist bereits eine leichte Diffusion der Komponenten ineinander zu erkennen, welche durch das Ausheizen der UHV-Kammer verursacht wurde. Die zweite Probe wurde vor dem Heizen und der anschließenden Desorptionsmessung nicht mittels ERDA charakterisiert, da der Effekt des Heizens untersucht werden sollte und die notwendige Ionendosis während der ERDA-Messung die Probe nachhaltig beeinflusst (gereinigt) hätte. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass beide Proben identisch waren, da sie auf gleiche Weise hergestellt wurden.

Nach dem Heizen zeigte die bis auf 400°C geheizte Probe, wie in Abbildung 5.20 rechts dargestellt, eine deutliche Diffusion des Kupfers in das Rhodium. Die Schicht-

grenze ist auf etwa 250 nm in den Festkörper gerückt und die Schicht bestand nun zu etwa 30 % aus Kupfer und nur noch zu 60 % aus Rhodium. Hinzu kam ein Sauerstoffanteil von bis zu 15 % in den vorderen 50 nm. Das Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff in der Schicht entspricht stets 2:1, also der Stöchiometrie von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Das bedeutet, dass das an die Oberfläche diffundierte Kupfer durch das Heizen der Probe oxidiert ist.

Die Oberfläche der ungeheizten Probe, die durch Wärmeleitung und die Wärmestrahlung der benachbarten Probe gut  $150^\circ\text{C}$  erreichte, bestand noch vollständig aus Rhodium, vergleiche Abbildung 5.20 Mitte. Allerdings wurde die Schichtgrenze auf etwa 200 nm in den Festkörper verschoben, was auf eine beginnende Diffusion hindeutet. Eine erhöhte Sauerstoffkonzentration in der Schicht war nicht zu erkennen.

### Schlussfolgerungen aus Desorptions- und ERDA-Messungen

Die Rhodium-beschichteten Kupferproben haben eine deutlich höhere Desorptionsausbeute als die Gold-beschichteten Kupferproben. Darüber hinaus zeigt sich im ERDA-Spektrum ebenfalls eine leichte Diffusion des Rhodiums nach dem Heizen. Somit ist eine Rhodium-Beschichtung kritischer Strahlverlustorte keine Alternative zu einer Gold-Beschichtung.

Das Heizen der Proben zeigte jedoch einen deutlichen Effekt. Durch die hohen Temperaturen in einer verhältnismäßig guten Vakuumumgebung konnte die Oberflächenbelegung der Probe offenbar stark reduziert und eine signifikante Wiederbelegung verhindert werden. Damit konnte der initiale Druckanstieg bei der Ionenbestrahlung, der für die hohen Desorptionsausbeuten und die Beeinträchtigung der Strahllebensdauer im Beschleuniger verantwortlich ist, unterdrückt werden. Der Effekt des Heizens beweist erneut, dass die ionenstrahlinduzierte Desorption, die auf dem Maximum des Druckanstiegs zu Beginn der Bestrahlung gemessen wird, maßgeblich ein Oberflächeneffekt ist.

### 5.1.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Im Folgenden werden alle experimentellen Ergebnisse und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse werden anschließend Vorgaben für die Materialien kritischer Strahlverlustorte oder Kollimatoren formuliert.

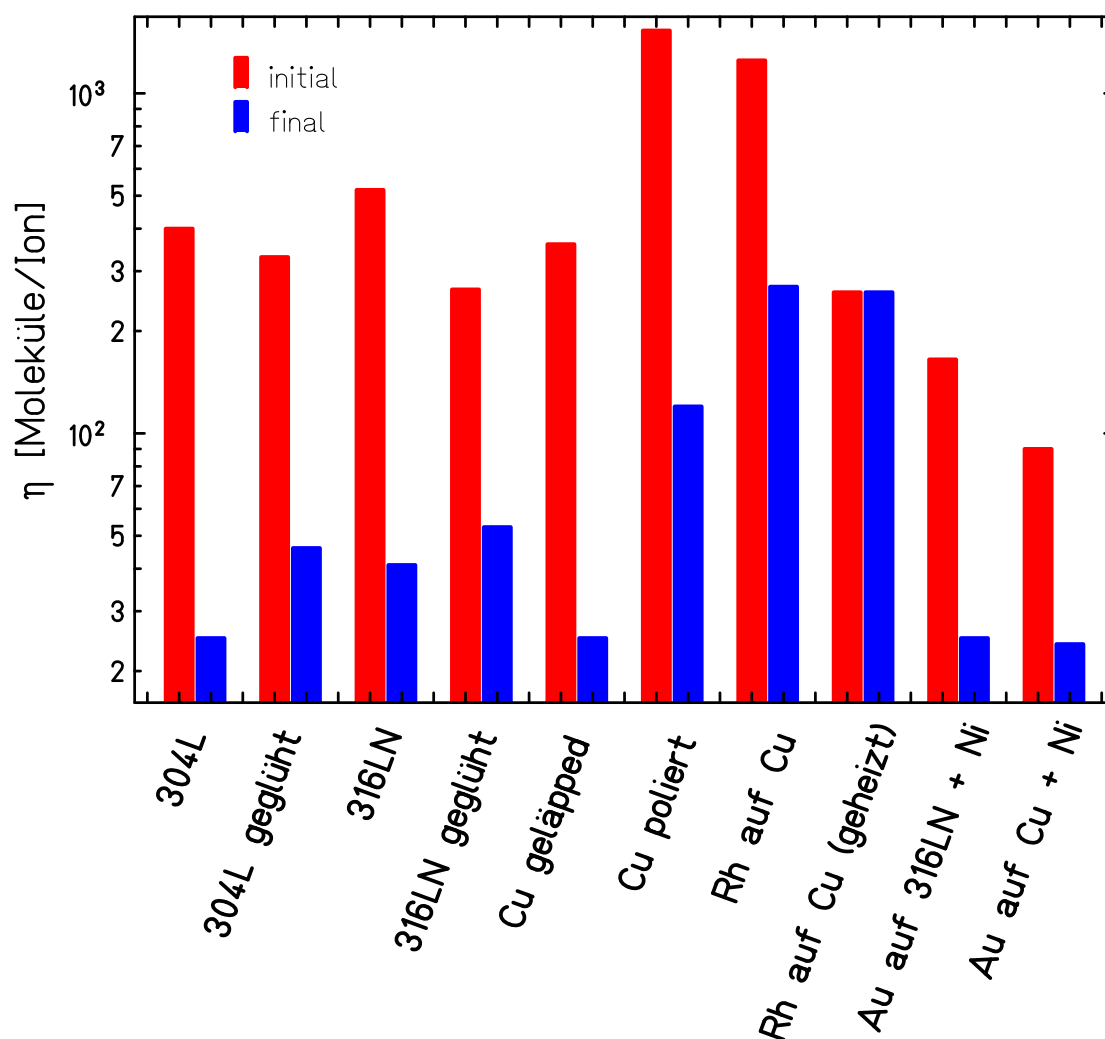
- Allgemein
  - Das desorbierte Gas ist überwiegend CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.
  - Die Summe der desorbierten Gasteilchen entspricht der Größenordnung einer Monolage unter dem Strahlfleck.
  - Alle ionenstrahlinduzierten Druckanstiege enden nach dem Reinigen der Probe auf einem Desorptions-Plateau größer null, das von Wasserstoff dominiert ist.
- Edelstahl
  - Zerstäubter C, N und O stellt keinen wesentlichen Beitrag zum Druckanstieg dar.
  - Geglühte Edelstähle haben eine kleinere Desorptionsausbeute als ungeglühte. Dies wird im Wesentlichen auf ein reduziertes Ausgasen von Wasserstoff zurückgeführt.
  - Die initiale Desorption von H<sub>2</sub> kann durch das Glühen reduziert werden, was auf einen Festkörpereffekt hindeutet (Diffusion).
  - Die Abgabe von CO und CO<sub>2</sub> ist sensitiv auf die Oxidschichtdicke, was auf einen Oberflächeneffekt hindeutet.
- Kupfer
  - Die Desorptionsausbeute hängt stark vom Oxidationsgrad der Oberfläche ab. Die Oxidschicht auf dem Kupfer ist ein Isolator (Cu<sub>2</sub>O) und zeigte eine deutlich höhere Ausbeute als reines Kupfer. Eine höhere Sensitivität

von Isolatoren gegenüber Metallen unter Ionenbestrahlung ist auch von Spurbildungs- und Sputtermessungen bekannt und wird unter anderem auf die Wärmeleitung der Proben zurückgeführt. Isolatoren können die eingetragene Wärmeenergie schlechter abführen als reine Metalle.

- Gold-Beschichtungen
  - Eine Goldschicht kann das Oxidieren von Kupfer verhindern.
  - Gold und Kupfer diffundieren stark ineinander, die Diffusion kann aber durch eine Nickel-Sperrschicht verhindert werden.
  - Die Desorptionsausbeute von Gold ist kleiner als die von reinem Kupfer oder Kupfer-Gold-Legierungen.
  
- Rhodium
  - Rhodium hat eine deutlich höhere Desorptionsausbeute als Kupfer, Gold und Edelstahl.
  - Rhodium und Kupfer diffundieren ebenfalls ineinander, wenn auch schwächer als Gold und Kupfer.
  - Ein gezieltes Ausheizen der Probe in einer UHV-Umgebung kann die Oberfläche ebenso effektiv von Adsorbaten reinigen wie der Ionenstrahl.

Aus den gewonnenen experimentellen Ergebnissen kann nun für die Konstruktion eines Kollimators festgehalten werden: Der Kollimator muss eine hoch leitende metallische Oberfläche haben. Dies wird durch die Verwendung von Gold-beschichtetem OFHC Kupfer mit Sperrschicht erreicht. Da sich unter anderem eine Abhängigkeit des Desorptionsverhaltens von der Leitfähigkeit bzw. der Elektronenmobilität einer Probe andeutet, fällt die Entscheidung des unter der Beschichtung liegenden Materials auf Kupfer statt auf Edelstahl. Dies stellt eine niedrige Desorptionsausbeute, auch bei einer geringen Dicke der Goldschicht, sicher.

Die beschriebene Materialauswahl wird durch Abbildung 5.21 nochmals verdeutlicht. Es ist zu erkennen, dass Gold die niedrigste Desorptionsausbeute hat, gefolgt



**Abbildung 5.21:** Übersicht über alle gemessenen Desorptionsausbeuten für 1,4 MeV/u Xenon-Ionen mit Ladungszuständen zwischen  $18^+$  und  $21^+$ . Es ist jeweils die initiale und finale Ausbeute dargestellt.

von Kupfer. Die niedrigsten Plateaus haben die Gold-beschichteten Proben. Rhodium ist als Beschichtung generell ungeeignet, da es hohe initiale und finale Desorptionsausbeuten hat. Die Desorptionsausbeute der geheizten Rhodiumprobe liegt direkt auf dem Wert des Plateaus.

Eine Kollimatorbacke, die aus dem angegebenen Material besteht, sollte weiterhin *in-situ* ausheizbar sein, um nach dem UHV-Ausheizzyklus die Oberflächenbelegung zu reduzieren.

Die Rechnungen des im Folgenden gezeigten theoretischen Modells sind durch die

experimentell unterstützte Annahme der Ionenstrahlinduzierten Desorption als einen **thermisch moderierten Oberflächeneffekt mit starker Abhängigkeit vom Substrat** motiviert.

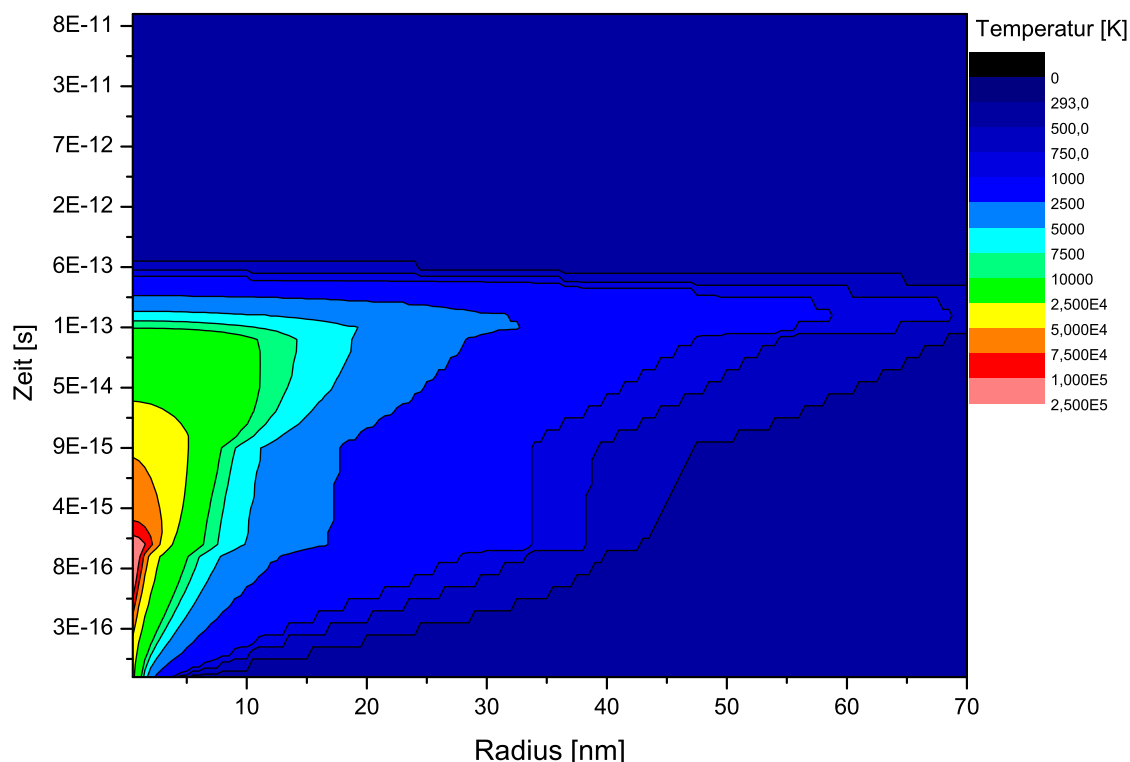
## 5.2 Rechnungen im inelastischen Thermal-Spike-Modell

Anhand der theoretischen Betrachtungen in Kapitel 3.2.2 können die zu erwartenden Desorptionsausbeuten abgeschätzt werden. Im Folgenden soll zunächst eine Rechnung für 1,4 MeV/u Xenon auf Kupfer exemplarisch beschrieben werden. Danach werden experimentell untersuchte Proben modelliert und qualitativ verglichen. Schließlich wird durch die Variation verschiedener Parameter versucht, die Ergebnisse der Rechnungen quantitativ mit den Messergebnissen zu vergleichen.

### 5.2.1 Exemplarische Rechnung

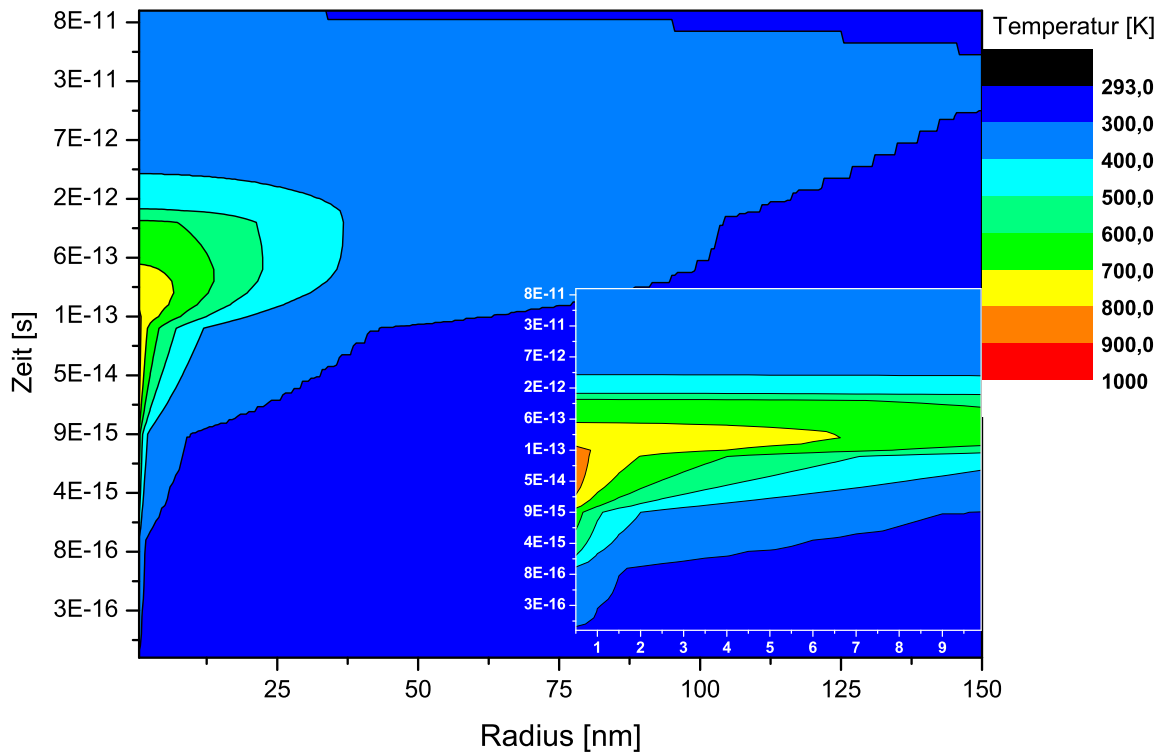
Der elektronische Energieverlust der Kollision  $1,4 \text{ MeV/u Xe} \rightarrow \text{Cu}$  beträgt  $3792 \text{ eV/\AA}$  und der nukleare Energieverlust  $17,2 \text{ eV/\AA}$ , wenn sich das Projektil im Gleichgewichtsladungszustand befindet. Dies, sowie die Proben temperatur von 293 K, sind die Anfangsbedingungen für die Rechnungen. Weiterhin wurde eine initiale Flächenbelegung von einer Monolage ( $10^{15}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$ ) angenommen.

Abbildung 5.22 zeigt die Temperaturverteilung des elektronischen Systems. Auf der X-Achse ist der Radius in nm aufgetragen, die Y-Achse repräsentiert die Zeit nach dem Auftreffen des Ions in Sekunden. Das Ion trifft bei  $t = 0 \text{ s}$  und  $r = 0 \text{ nm}$  auf die Probe. Es ist zu erkennen, dass nach etwa  $5 \cdot 10^{-16}$  bis  $1 \cdot 10^{-15}$  Sekunden die maximale Temperatur des elektronischen Systems erreicht ist. Diese liegt in der Größenordnung von  $10^5 \text{ K}$ . Zu diesem Zeitpunkt sind die Elektronen im thermischen Gleichgewicht (thermalisiert). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Elektronen die Energie von der Einschlagsachse nach außen tragen. In einer Entfernung von 75 nm von der Einschlagsstelle wird das Elektronensystem noch immer bis zu 1000 K heiß.



**Abbildung 5.22:** Radiale zeitliche Entwicklung der Temperatur des Elektronensystems nach dem Auftreffen des Ions bei  $r=0$  und  $t=0$ . Die Darstellung zeigt eine Rechnung für ein  $1,4 \text{ MeV/u}$  Xenon-Ion auf Kupfer. Die Temperatur als dritte Dimension ist farblich kodiert.

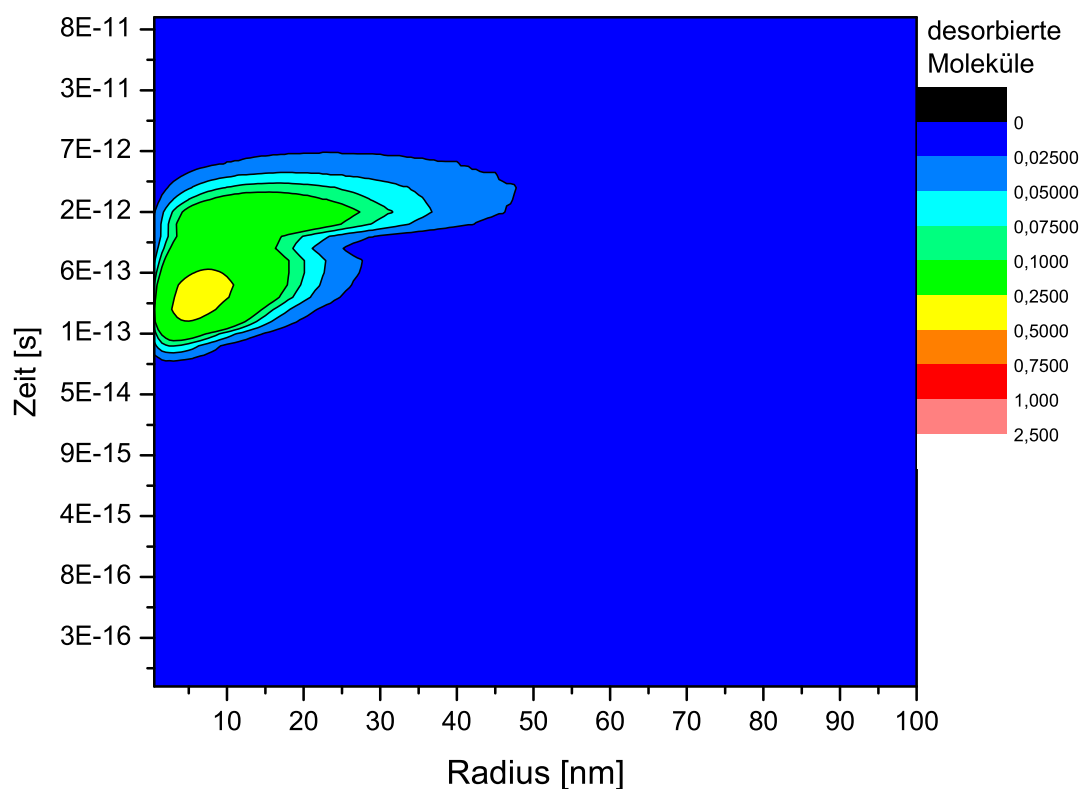
Im weiteren zeitlichen Verlauf ist zu erkennen, dass die Temperatur nach  $10^{-15}$  Sekunden abnimmt. Es wird keine Energie mehr durch das Projektil zugeführt, jedoch koppelt nun das elektronische System an das atomare Gitter, sodass Energie aus dem elektronischen System dem Gitter zugeführt wird. Zusätzlich wurde durch den nuklearen Anteil Energie in das Gittersystem eingetragen. Der radiale zeitliche Verlauf der Temperatur des atomaren Gitters ist in Abb. 5.23 dargestellt. Es erreicht seine Maximaltemperatur von  $900 \text{ K}$  nach etwa  $10^{-13}$  Sekunden. Durch die Wärmeleitung des Materials und den Energietransport durch die Elektronen werden bis zu einem Radius von  $150 \text{ nm}$  Temperaturen zwischen  $300$  und  $400 \text{ K}$  erreicht. Erst nach  $10^{-10}$  Sekunden ist die Temperatur auf unter  $300 \text{ K}$  abgefallen und die Probe nähert sich der Raumtemperatur von  $293 \text{ K}$  an.



**Abbildung 5.23:** Thermische Entwicklung des atomaren Gitters nach dem Ioneneinschlag. Das atomare Gitter heizt sich auf, während das elektronische System abkühlt (vergleiche Abb. 5.22). Das eingefügte Bild ist eine Vergrößerung des heißen Bereichs für Radien bis 10 nm.

Diese kurzzeitig stark erhöhte Oberflächentemperatur führt zu einer erhöhten thermischen Desorption. Die Desorptionsausbeute als Funktion des Radius und der Zeit ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die meisten desorbierten Teilchen nicht von der Strahlachse ( $r=0$ ) kommen, sondern aus einem Bereich von etwa 5 bis 20 nm um die Strahlachse. Dort liegt das Maximum aus Temperatur und Fläche. Die Temperatur ist zwar auf der Strahlachse am größten, allerdings ist dort die absolute Anzahl an Adsorbaten am kleinsten. Das Integral über die desorbierten Teilchen ist in diesem Beispiel 185. Eine genaue Quantifizierung wird im Unterkapitel 5.2.3 beschrieben und diskutiert.





**Abbildung 5.24:** Desorptionsausbeute als Funktion von Zeit und Radius: Die meisten Teilchen werden aus einem Radius von etwa 5 bis 20 nm desorbiert.

## 5.2.2 Qualitativer Vergleich der Proben

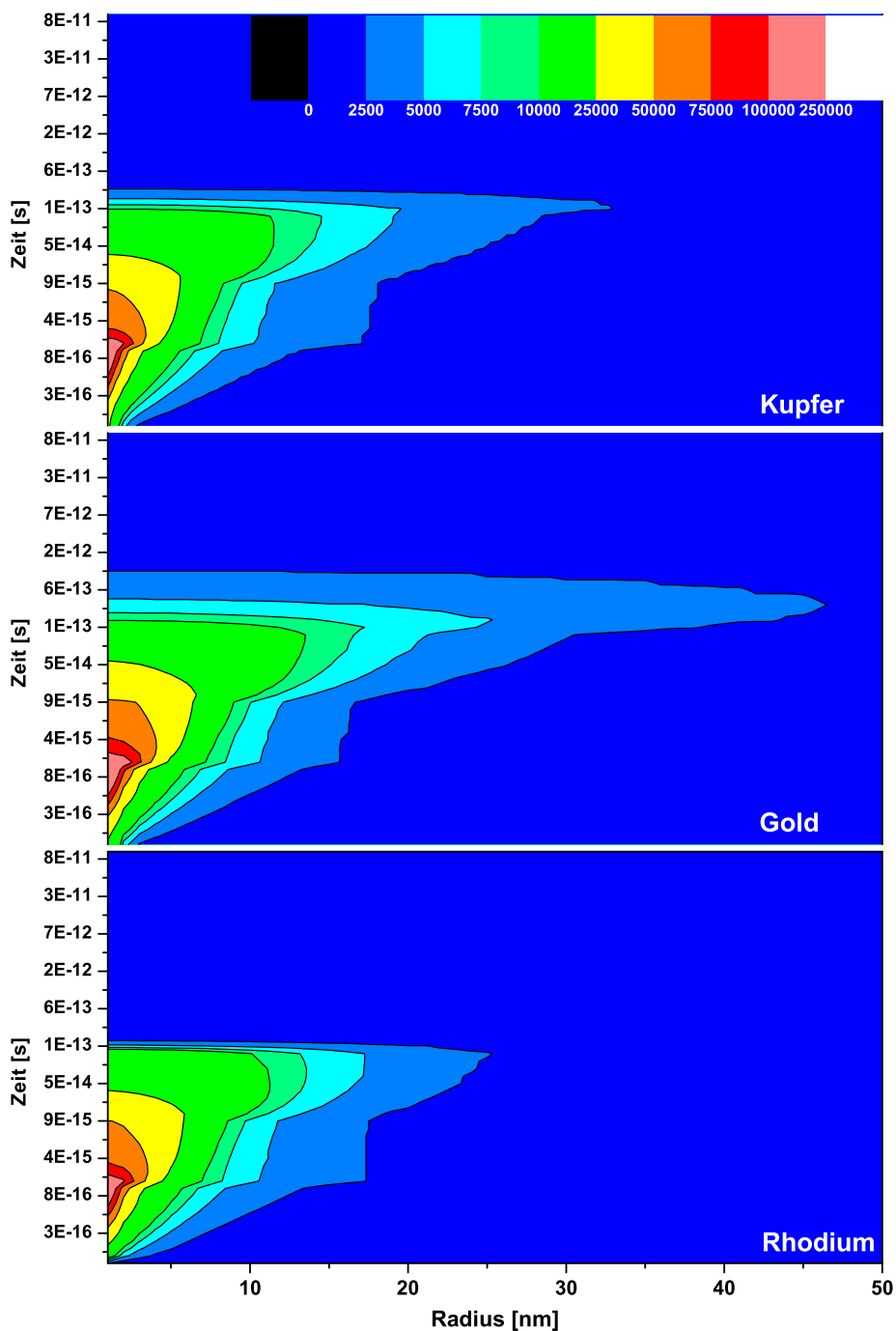
Im Folgenden werden Rechnungen für Kupfer, Gold und Rhodium qualitativ verglichen. Die Rechnungen wurden für eine Monolage Adsorbat und ein 1,4 MeV/u Xenon Projektil unter gleichen Randbedingungen<sup>4</sup> durchgeführt.

In Abbildung 5.25 ist die thermische Entwicklung des elektronischen Systems der Materialien gegen die Zeit dargestellt. Bei allen Materialien wird nach etwa  $10^{-15}$  Sekunden die Maximaltemperatur des elektronischen Systems erreicht, welche über  $10^5$  K liegt.

Aus der Temperaturverteilung des elektronischen Systems kann noch kein qualitativer Rückschluss auf die Desorption gezogen werden.

In Abbildung 5.26 ist die Temperaturentwicklung des atomaren Gitters dargestellt, die an der Oberfläche der für die thermische Desorption kritischen Wandtempera-

<sup>4</sup>Auf die Variation der Randbedingungen wird in 5.2.3 eingegangen



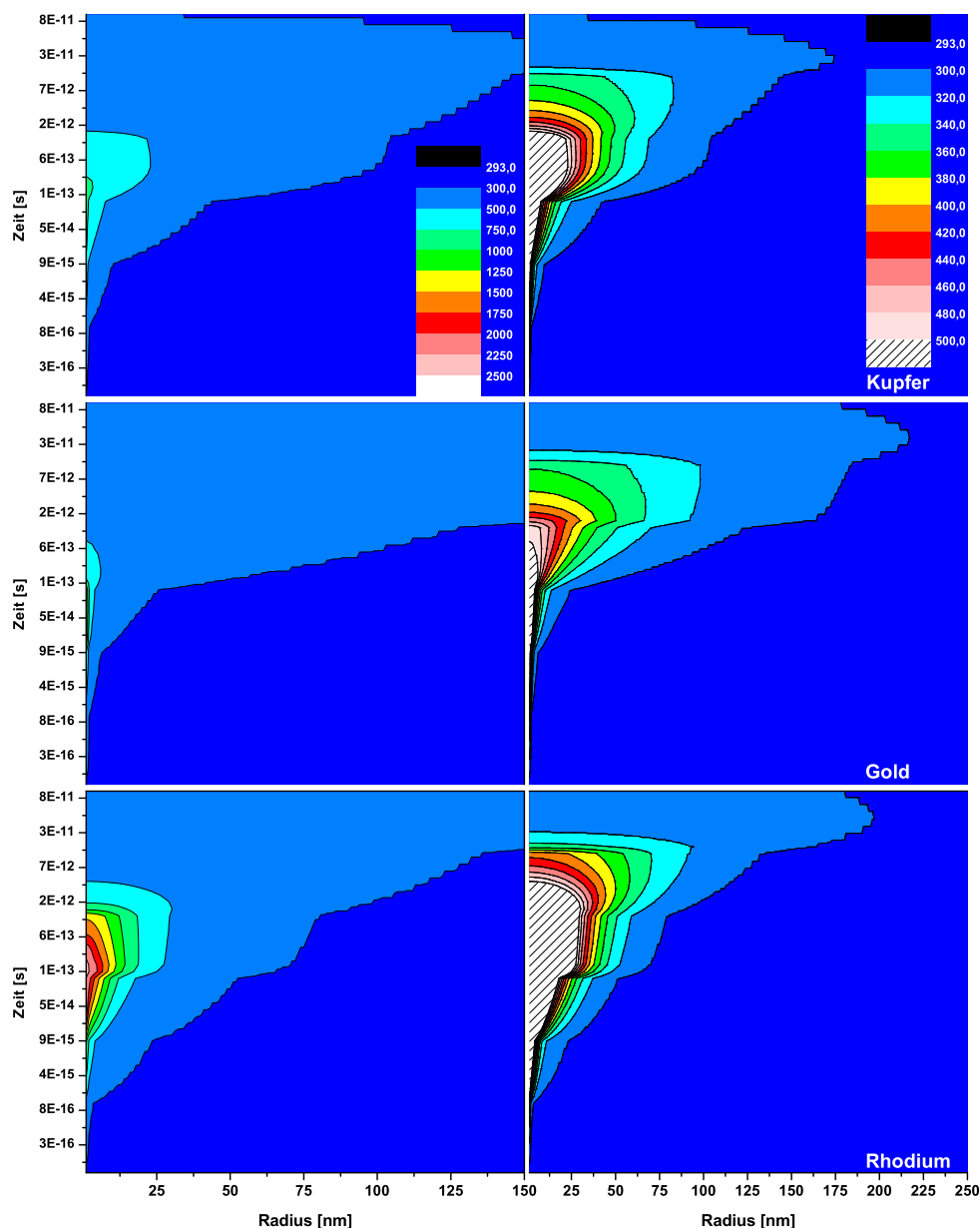
**Abbildung 5.25:** Radiale Entwicklung der Temperatur des elektronischen Systems von Kupfer (oben), Gold (Mitte) und Rhodium (unten) gegen die Zeit nach dem Einschlag eines 1,4 MeV/u Xenon-Ions.

tur entspricht. Hier ist zu erkennen, dass Gold am schnellsten wieder abkühlt. Bei Kupfer ist in einem größeren Radius die Temperatur über 500 K, dafür ist der Ra-

dius, in dem 300 K überschritten werden, etwas kleiner. Bei Rhodium ist klar zu erkennen, dass Temperaturen über 500 K am längsten und bis zu großen Radien erreicht werden. Qualitativ hat Rhodium also die größte Desorptionsausbeute. Wird ein „aktiver Radius“ des Projektils definiert, in dem die Probe eine typische Ausheiztemperatur von 500 K übersteigt, so ist dieser bei Rhodium 30 nm, bei Kupfer 20 nm und bei Gold nur 5 nm. Qualitativ zeigt sich hier, welches Material am meisten und welches am wenigsten desorbiert. Allerdings ist auch die weitere räumliche Entwicklung zu beachten, da mit wachsendem Radius die absolute Oberflächenbelegung größer wird. Über den gesamten betrachteten Radius und Zeitraum kann die Anzahl der desorbierten Teilchen nun mit Hilfe der thermischen Desorptionsgleichung (Gleichung 3.24) berechnet werden. Dies ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Desorptionsausbeute als Funktion des Radius und der Zeit. Der Untergrund des bei Raumtemperatur desorbierten Gases wurde abgezogen. Das Erscheinen von „Inseln“ ist auf die Rechenschritte des Codes und auf die Darstellung der Daten zurück zu führen. Bereits in Abbildung 5.26 war zu erkennen, dass die Energie in der Goldprobe radial weiter verteilt wird als in der Kupferprobe. Dies spiegelt sich auch im Desorptionsverhalten wider: Während bei Kupfer das meiste Gas aus einem Radius kleiner 100 nm desorbiert wird, findet bei Gold die maximale Desorption bei größeren Radien und späteren Zeiten statt. Trotzdem ist die mittlere Temperatur und damit die Desorptionsausbeute pro Zeit und Radius geringer. Integral liegen die Ausbeuten in diesem Beispiel bei 165 desorbierten Gasteilchen pro Projektilion für Gold und bei 185 für Kupfer. Rhodium wird deutlich wärmer als Kupfer und Gold. In diesem Beispiel werden etwa 3400 Gasteilchen desorbiert.

### 5.2.3 Quantifizierung der Ergebnisse

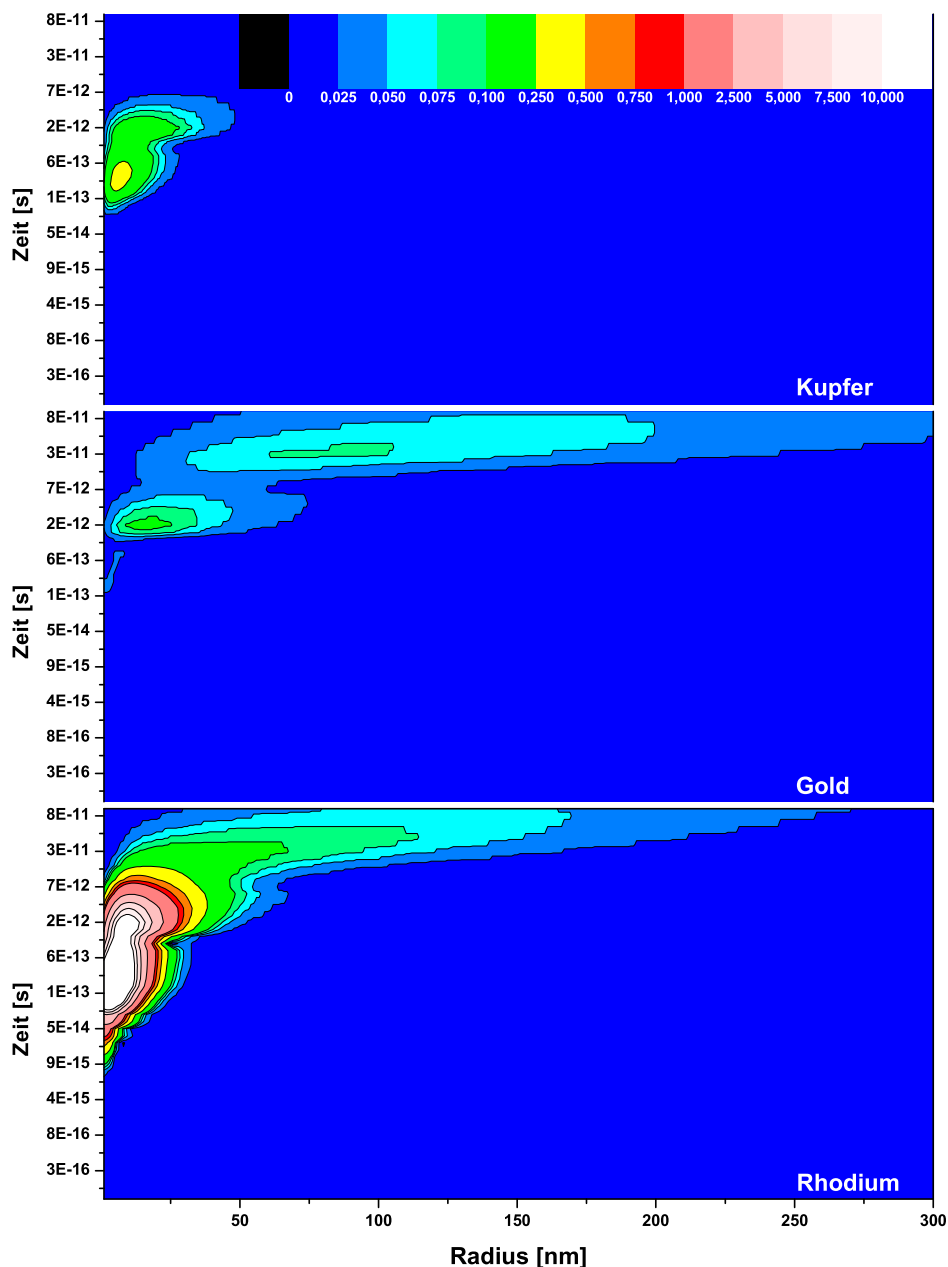
Die im vorangegangenen Kapitel angegebenen Desorptionswerte wurden für einen festen Datensatz an Eingangsparametern berechnet. Die hier beschriebene Modellrechnung ist keine *ab-initio* Rechnung, sondern hat eine Reihe von offenen Parametern, welche im Anschluss diskutiert werden sollen, mit dem Ziel, einen Satz von physikalisch sinnvollen Parametern zu finden.



**Abbildung 5.26:** Radialer und zeitlicher Verlauf der Temperatur des Gittersystems der Materialien aus Abbildung 5.25. Rechts ist die Temperatur bis 500 K feiner aufgelöst um zu verdeutlichen, wie heiß die Oberflächen selbst bei großen Radien werden.

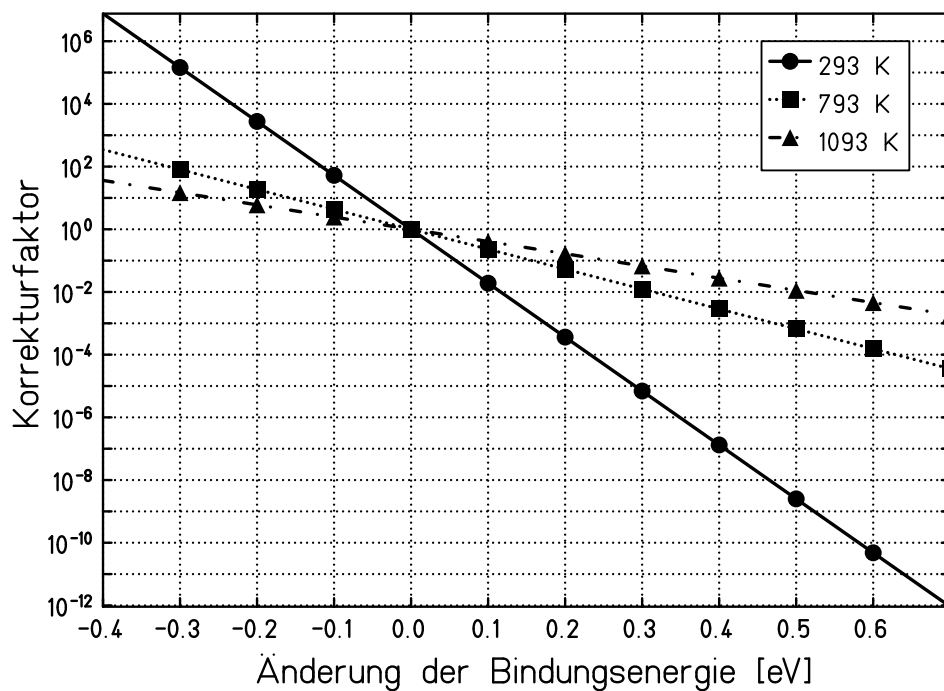
### Oberflächenbelegung

Die Oberflächenbelegung geht in das Modell zur ionenstrahlinduzierten Desorption linear ein. Alle Experimente haben gezeigt, dass die Summe des desorbierten Gases vom initialen Druckanstieg bis zum Erreichen eines Plateaus etwa einer Monola-



**Abbildung 5.27:** Radialer und zeitlicher Verlauf der Desorption von Kupfer, Gold und Rhodium. Die „Inseln“ sind durch die Rechen- und Darstellungsschritte bedingt und haben keine physikalische Bedeutung.

ge Adsorbat unter dem Strahlfleck entspricht. Aus diesem Grund wurde für alle Rechnungen eine Belegung von  $10^{15}$  Teilchen pro  $\text{cm}^2$  angenommen. Dies entspricht der Größenordnung einer Monolage. Je nach Zusammensetzung des Adsorbats und Oberflächenbeschaffenheit sind auch höhere Belegungen möglich [Ben02].



**Abbildung 5.28:** Korrekturfaktoren für die Berechnung der Desorptionsausbeuten bei anderen Bindungsenergien für verschiedene Temperaturen. Auf der X-Achse ist die Abweichung der Bindungsenergie aufgetragen, auf der Y-Achse der anzuwendende Multiplikator.

### Bindungsenergie

Die Bindungsenergie steht in Gleichung 3.3 im Exponenten und ist der dominante Parameter. In Abhängigkeit vom Material können Adsorbate chemisorbiert oder physisorbiert sein, wobei bei einer chemischen Bindung die Bindungsenergie typischerweise bei grob 1 eV liegt. Bei Physisorption beträgt sie typischerweise  $\leq 0,4$  eV. Da in dieser Arbeit keine chemisch reaktiven Oberflächen untersucht wurden, wurde eine Bindungsenergie von 0,4 eV angenommen. Abbildung 5.28 gibt an, wie die Desorptionsausbeuten für abweichende Bindungsenergien bei verschiedenen Temperaturen zu korrigieren sind. Daneben ist die Bindungsenergie für verschiedene Gase auf verschiedenen Substraten unterschiedlich. Bei Annahme einer ähnlichen Gasverteilung auf den gemessenen Substraten und einer nicht zu starken Substratabhängigkeit können alle gemessenen Proben bei gleicher Bindungsenergie untereinander verglichen werden.

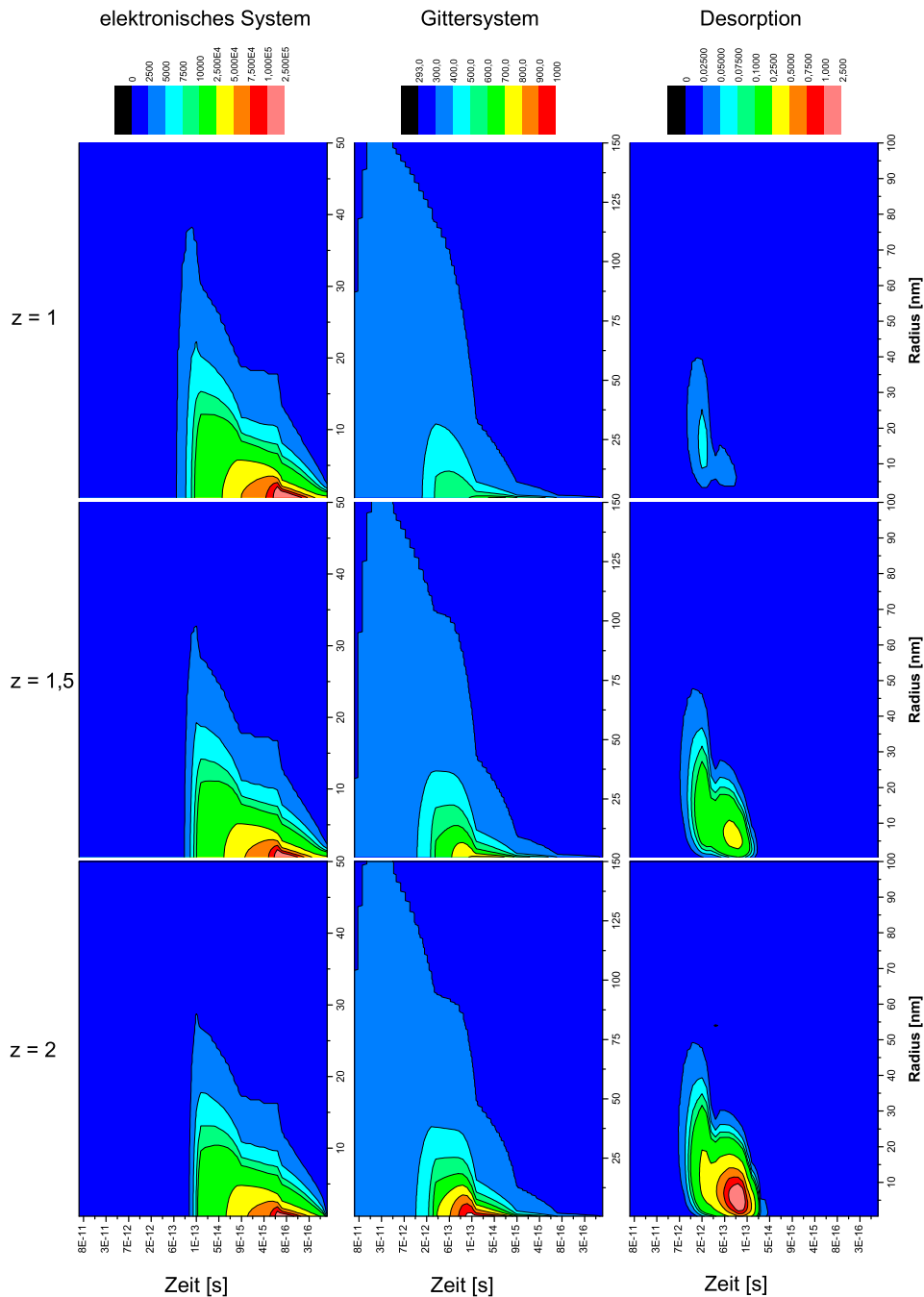
## Elektron-Phonon-Kopplung

Die Elektron-Phonon-Kopplung ist ein wichtiger Parameter des Thermal-Spike-Modells. Sie ist aufgrund von Sputter- und Spurbildungsmessungen in gewissen Grenzen bekannt und kann beispielsweise mit Gleichung 3.18 berechnet werden. Dort taucht die Anzahl der Valenzelektronen  $n_e$  auf, welche stark von der Probenstruktur abhängt. Bei kristallinen Proben ist die Elektron-Phonon-Kopplung schwach (1 Valenzelektron). Bei amorphen Proben wird die Kopplung stärker. Eine Auswirkung der Kopplung auf die Desorption ist in Abbildung 5.29 am Beispiel von Kupfer dargestellt. Auf die Temperatur des elektronischen Systems wirkt sie sich insofern aus, dass mit stärkerer Kopplung das elektronische System schneller abkühlt, da es seine Energie schneller an das atomare Gitter abgibt. Deswegen ist auch die radiale Ausbreitung der Temperatur des Elektronensystems mit stärkerer Kopplung kleiner, das atomare Gittersystem wird hier aber heißer. Dies führt zu einer dreifach höheren Desorptionsausbeute für die doppelte Anzahl Valenzelektronen. Bei Gold und Rhodium ist diese Abhängigkeit nicht so stark ausgeprägt. Hier führt die doppelte Anzahl Valenzelektronen zur doppelten Desorptionsausbeute. Alle in diesem Kapitel quantifizierten Ausbeuten wurden für den Vergleich der Proben mit 1,5 Valenzelektronen gerechnet. Dies stellt einen guten Kompromiss dar, da aufgrund der Herstellungsprozesse nicht von einer kristallinen Probe ausgegangen werden kann.

### 5.2.4 Weitere Ergebnisse

#### Skalierung mit dem Energieverlust

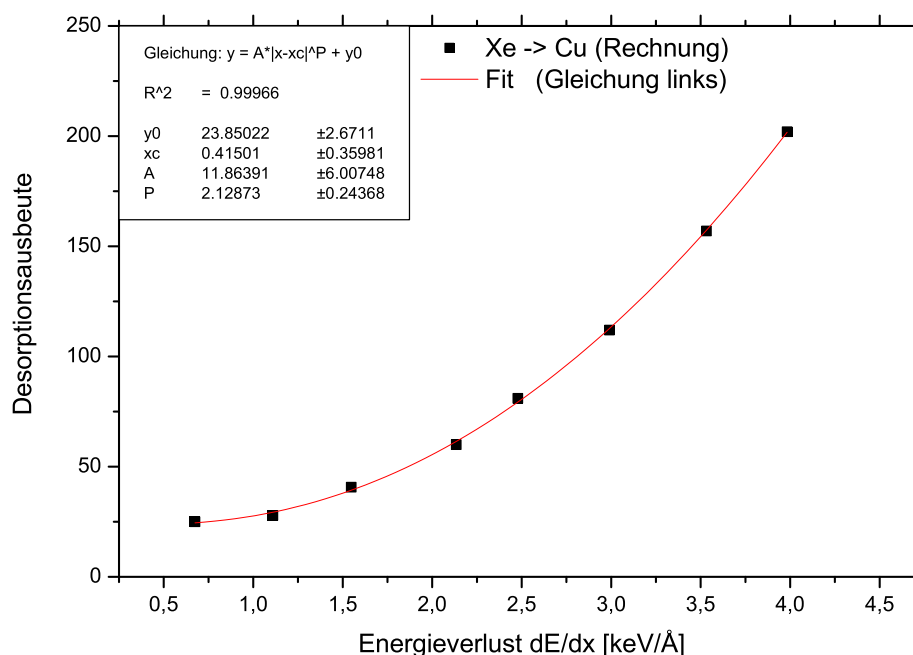
Messungen zur Projektilenergieabhängigkeit der Desorption - unter anderem bei der GSI - haben gezeigt, dass die Ausbeute quadratisch mit dem elektronischen Energieverlust skaliert [Mol07]. Bei Messungen oberhalb des Energieverlust-Maximums sank die Desorptionsausbeute mit steigender Einschussenergie. Gemessen wurden die Stoßsysteme Uran auf Edelstahl, Aluminium und Kupfer bei Einschussenergien von 15, 40 und 100 MeV/u [Kol05]. Diese  $(dE/dx)^2$ -Skalierung wurde später bei Desorptionmessungen mit Argon bestätigt. Durch die rein phänomenologischen



**Abbildung 5.29:** Abhängigkeit des thermischen Verlaufs der Kupferprobe von der Elektron-Phonon-Kopplung. Oben ist die Kopplung für ein Valenzelektron gerechnet, in der Mitte für 1,5 und unten für 2 Valenzelektronen. Links ist das elektronische, in der Mitte das Gittersystem und rechts die Desorption dargestellt.

Messungen konnte jedoch keine Erklärung für die Potenz 2 der  $(dE/dx)$ -Skalierung gefunden werden.





**Abbildung 5.30:** Skalierung der gerechneten Desorptionsausbeuten mit dem totalen Energieverlust des Projektils in der Probe. Die schwarzen Punkte sind die Rechenwerte, die rote Kurve ist eine Potenz-Fitfunktion.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe des Thermal-Spike-Modells die Desorptionsausbeute als Funktion des totalen Energieverlustes berechnet, wobei der nukleare Anteil nur bei kleinen Energieverlusten einen erwähnenswerten Beitrag zur Desorption leistet. Die Ergebnisse für das Stoßsystem Xenon auf Kupfer sind in Abbildung 5.30 exemplarisch zusammen mit einem Fit der Datenpunkte dargestellt. Die mit der Fitfunktion gefundene Potenz ist  $n = 2,13$ . Die  $(dE/dx)^2$ -Skalierung wird also durch das Modell bestätigt. Im Umkehrschluss rechtfertigt die Messung die Beschreibung der Desorption als thermisch moderierten Prozess.

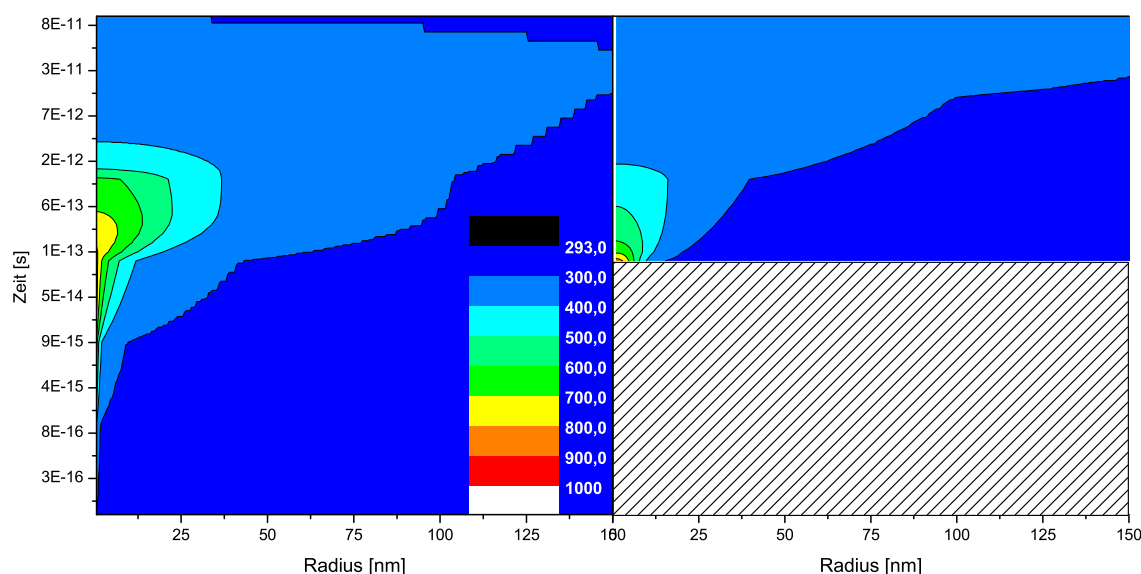
## Kupferoxid

Der Computercode für die Thermal-Spike-Rechnungen von Toulemonde et al. wurde ursprünglich für Rechnungen mit metallischen Targets entwickelt und erst später auf Halbleiter und Isolatoren erweitert. Eine kritische Größe ist hier die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Elektronen im Stoß mit dem Gittersystem. Diese kann empi-

risch für verschiedene Bandlückenabstände  $E_g$  abgeschätzt werden und beträgt für einwertiges Kupferoxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) mit  $E_g \approx 2 \text{ eV}$  [Zha04] etwa  $7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  [Duf05]. Mit diesem Wert errechnet sich die Desorptionsausbeute zu etwa 10000 Molekülen pro 1,4 MeV/u Xenon-Ion. Es sei angemerkt, dass dieser Wert sehr unsicher ist, da nicht nur das Thermal-Spike-Modell u.a. wegen der ungenauen Bestimmung von  $\lambda$  an seine Grenzen stößt, sondern auch die Werte der thermischen Leitfähigkeit und der Wärmekapazität von Kupferoxid bei erhöhten Temperaturen nicht bekannt bzw. mit großen Fehlern behaftet sind.

### Vergleich mit dem analytischen Ansatz

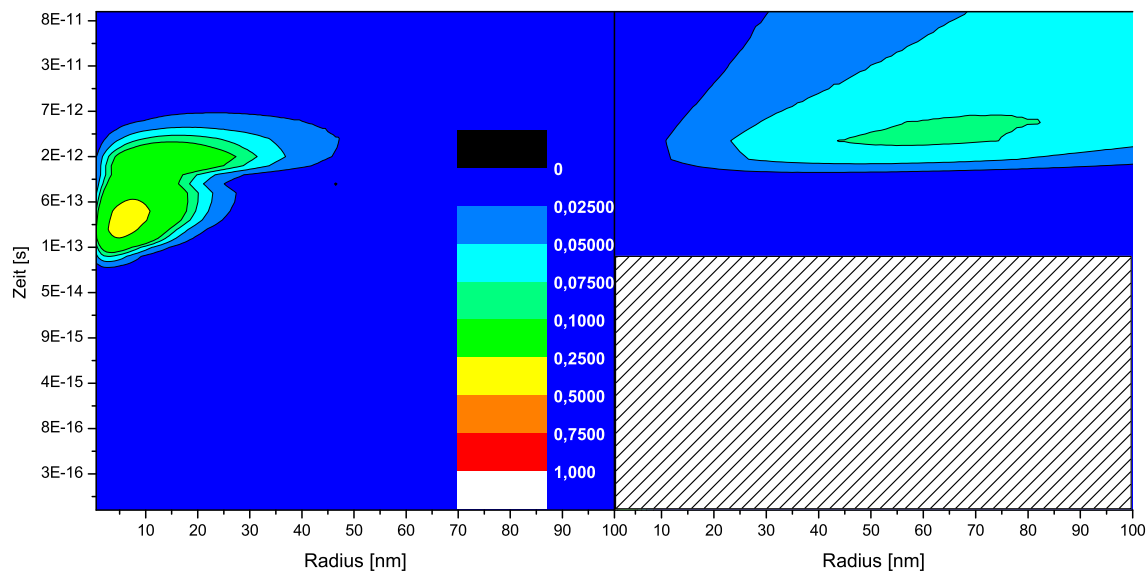
Alternativ zum Thermal-Spike Modell wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, versucht, die Wärmeausbreitung in der Probe durch die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung zu beschreiben. Dieser Ansatz ist sehr vereinfacht, da als Startbedingung keine Temperaturverteilung, sondern eine punktförmige Temperaturquelle angenommen wird. Diese Temperatur wurde dem Gittersystem der Thermal-Spike-Rechnung (hier für das Stoßsystem 1,4 MeV/u Xenon auf Kupfer) entnommen. Die Starttemperatur von 840 K wird nun zum Zeitpunkt  $t_0 = 1 \cdot 10^{-13} \text{ s}$  beim Radius  $r_0 = 0 \text{ nm}$  eingesetzt. Abbildung 5.31 zeigt den radialen Temperaturverlauf gegen die Zeit für beide Rechenmethoden. Da im analytischen Ansatz keine freien Elektronen berücksichtigt werden, die die Energie radial nach außen tragen, werden hohe Temperaturen um 500 K nur bis ca. 20 nm erreicht. Bei der Thermal-Spike-Rechnung reicht diese Temperatur bis zu etwa 40 nm. Dafür bleibt die Probe mit dem analytischen Ansatz bei großen Radien über lange Zeiten wärmer. Abbildung 5.32 zeigt den radialen und zeitlichen Verlauf der Desorption beider Modelle. Dadurch, dass die Probe im analytischen Modell länger und in größeren Abständen wärmer bleibt, desorbiert sie zu späteren Zeiten und in größeren Abständen stärker. Während die Desorptionsausbeute im Thermal-Spike-Ansatz bei 185 Molekülen pro Ion liegt, ist sie im analytischen Modell nur bei 115, da die hohe Desorption bei Radien bis 40 nm nicht wiedergegeben wird. Prinzipiell müsste die Rechnung jedoch für größere Zeiten und zu größeren Radien gerechnet werden, bis die Pro-



**Abbildung 5.31:** Vergleich des radialen Temperaturverlaufs nach der Thermal-Spike-Rechnung (links) mit dem analytischen Ansatz (rechts). Beim Thermal-Spike-Modell tragen die Elektronen die Energie weiter nach außen. Dies kann im analytischen Ansatz nur durch Wärmeleitung geschehen, deswegen werden Temperaturen bis 500 K nur bis zu Radien kleiner 20 nm erreicht.

be wieder Umgebungstemperatur hat. Dies scheint allerdings nicht sinnvoll, da das Modell dann an die Grenzen zu einem makroskopischen Effekt stößt, bei dem eine Erwärmung der gesamten Probenoberfläche um wenige K zu berücksichtigen ist. Dort gewinnt dann auch der Energietransport durch Wärmestrahlung, sowie durch Wärmeleitung in die Tiefe der Probe und auf den Probenhalter an Bedeutung. Für eine solch detaillierte Betrachtung existieren bislang keine Rechnungen.

Im Experiment wurde die ionenstrahlinduzierte Desorption jedoch bereits bei sehr geringen Strahlströmen ( $\approx 1 \cdot 10^9/s$ ), langen Repetitionszeiten (größer 1 s) und Strahlfleckgrößen von einigen  $\text{cm}^2$  beobachtet. Hier kann ein makroskopischer Effekt, d. h. eine thermische Desorption aufgrund der nachhaltigen Erwärmung der gesamten Probe durch den Ionenstrahl ausgeschlossen werden. Für die hier beschriebene ionenstrahlinduzierte Desorption eines einzelnen Ions scheint daher das mikroskopische Thermal-Spike-Modell die physikalisch sinnvollere Wahl.



**Abbildung 5.32:** Vergleich der radialen Desorptionsausbeute der beiden Rechenmodelle. Im analytischen Modell findet die Desorption bei größeren Radien und zu späteren Zeiten statt. Die Darstellung zeigt einen Ausschnitt bis 100 nm, gerechnet wurde aber in beiden Fällen bis 600 nm.

### 5.2.5 Vergleich der Rechnungen mit den Experimenten

In Tabelle 5.3 sind die Rechnungen für Kupfer, Gold, Rhodium und Kupferoxid den Messergebnissen gegenübergestellt. Die Rechnungen der verschiedenen Proben bei 1,4 MeV/u Xenon-Bestrahlung spiegeln die Größenordnung der Messergebnisse wider, sofern von einer Monolage Adsorbat und einer Bindungsenergie bei Physisorption von 0,4 eV ausgegangen wird. Die Verhältnisse der Desorptionsausbeuten können gut reproduziert werden. Gold und Kupfer haben die geringste Desorption, gefolgt von Rhodium. Die höchste Desorptionsausbeute hat, in der Rechnung wie im Experiment, der Isolator  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dies liegt daran, dass wegen der schlechten Moderation der eingetragenen Energie durch vergleichsweise wenige freie Elektronen sehr lange eine stark erhöhte Temperatur vorliegt. Alle genannten Zahlenwerte sind mit Ausnahme von Kupfer etwa einen Faktor 2-3 höher als die experimentellen Ergebnisse, was jedoch durch die Unsicherheiten im Energieverlust, der Bindungsenergie und der Elektron-Phonon-Kopplung variiert werden kann. Bei Kupfer führt der durch Wasserstoff verursachte initial hohe Druckanstieg bei der Untersuchung

der geläpften Probe zu der hohen experimentellen Desorptionsausbeute.

In der Tabelle 5.3 sind auch ältere Messwerte aus rein phänomenologischen Desorptionsmessungen angegeben und mit (\*) gekennzeichnet. Der Zustand der Proben wurde nicht charakterisiert. Die höhere gemessene Desorptionsausbeute dieser Proben ist höchstwahrscheinlich durch eine leichte Oxidation der Oberfläche zu erklären, da diese Proben über Monate an Atmosphäre gelagert wurden.

Rechnungen für zusammengesetzte Materialien, wie z. B. Edelstahl, sind mit dem Thermal-Spike-Modell derzeit nicht möglich.

**Tabelle 5.3:** Vergleich von experimentell gemessenen mit den durch das Modell berechneten Desorptionsausbeuten.

Stoßsystem	Experiment	Rechnung
Xe -> Cu	290...360	185
Xe -> Au	90	165
Xe -> Rh	915...1286	3400
Xe -> Cu <sub>2</sub> O	1530	10000
C -> Cu	10*	5
Cr -> Cu	150*	40
Pb -> Cu	800*	525



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die hochenergetische schwerionenstrahlinduzierte Desorption untersucht. Diese führt in Schwerionenbeschleunigern wie dem SIS18 der GSI bei niedrigen Projektilladungszuständen zu Vakuumverschlechterungen, die die Lebensdauer bzw. die Intensität des Ionenstrahls beeinträchtigen. Nachdem Desorptionsausbeuten zahlreich experimentell quantifiziert wurden, ist diese Arbeit ein Beitrag zum Verständnis der Mechanismen der Ionenstrahlinduzierten Desorption. Es konnte die Herkunft der desorbierten Moleküle geklärt und mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse eine Materialvergütungsmethode gefunden werden, welche eine hinreichend niedrige Desorption aufweist und sich für den großflächigen Einsatz im Beschleuniger sowohl von der technischen als auch von der wirtschaftlichen Seite hervorragend eignet.

Eine Erweiterung des inelastischen Thermal-Spike-Modells auf die thermische Desorption erlaubt erstmals eine quantitative Erklärung der Ionenstrahlinduzierten Desorption als einen thermisch moderierten Effekt. Unter Annahme realistischer Randbedingungen für die Elektron-Phonon-Kopplung, die Oberflächenbelegung und die Bindungsenergien der Adsorbate kann die Größenordnung der gemessenen Ergebnisse wiedergegeben werden.

## Methodik

Um der Fragestellung der Herkunft des desorbierten Gases nachzugehen, wurde erstmals die ERDA-Methode zur Materialanalytik mit Desorptionsmessungen durch die Druckanstiegsmethode im UHV kombiniert. Dies erlaubte, Korrelationen von Desorptionsausbeuten mit Materialeigenschaften wie Oberflächenreinheit, Oxidation und Oberflächen-Beschichtungen zu finden.

Zu Beginn des operativen Teils dieser Arbeit wurde die ERDA-, sowie die RBS-Technologie an der GSI etabliert.

Anschließend wurden mehrere Strahlzeiten durchgeführt, wobei Edelstahl, Kupfer und beschichtete Kupferproben untersucht wurden.

## 6.1 Ergebnisse

Ein Vergleich des Verlaufs der Desorption und der Entwicklung der Oxidschicht gegen die Ionenfluenz hat ergeben, dass der Vakuumdruckanstieg nicht auf die Zerstäubung der Oxidschicht zurückzuführen ist.

Die desorbierten Gase waren stets CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, sowie deren Dissoziationsprodukte. Diese Gase dominieren auch im statischen Vakuum den Restgasdruck<sup>1</sup>.

Isolatoren zeigen eine deutlich höhere Desorptionsausbeute als reine Metalle. Dies wurde durch den Vergleich von reinem mit oxidiertem Kupfer gezeigt.

Geringste Desorptionsausbeuten zeigen rein metallische, oxidfreie Oberflächen ohne Verunreinigungen wie Kohlenstoff oder Stickstoff. Eine solche Oberfläche kann durch ein Edelmetall wie Gold gewährleistet werden. Aus Kostengründen soll das Edelmetall jedoch nur als Beschichtung aufgebracht werden. Wegen der guten Wärmeleitfähigkeit wird als Trägermaterial Kupfer gewählt. Gold und Kupfer diffundieren jedoch stark ineinander. Alternativ wurden Rhodium-beschichtete Proben untersucht. Die Diffusion ist hier deutlich schwächer, dafür ist die Desorptionsausbeute deutlich höher. Schließlich wurde, um die starke Diffusionsneigung von Kupfer

---

<sup>1</sup>In Systemen mit gasbindenden Pumpen wäre noch CH<sub>4</sub> zu nennen. Dies ist im vorliegenden experimentellen Aufbau wegen der gasfördernden Turbomolekularpumpe nicht zu beobachten.



in Gold zu unterbinden, Nickel als geeignete Sperrschicht gewählt.

Einen starken Effekt auf die Ionenstrahlinduzierte Desorption hat die initiale Oberflächenbelegung. Diese kann durch ein dediziertes Heizen der Probe in einer guten Vakuumumgebung deutlich verringert werden.

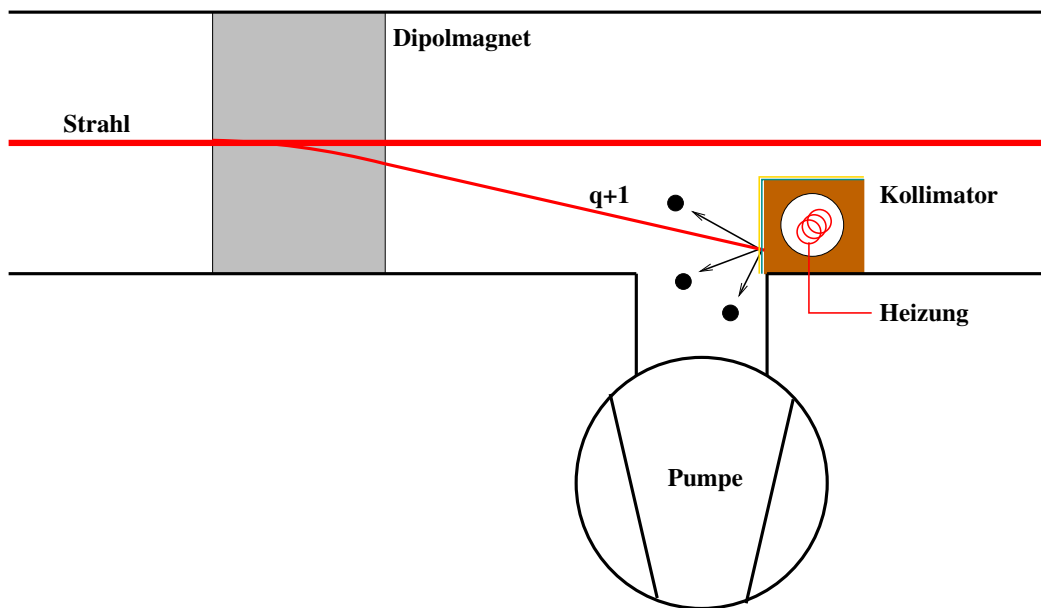
Der Prozess der Ionenstrahlinduzierten Desorption konnte als thermisch moderierter Prozess theoretisch beschrieben werden, wobei das Projektilion die Probe kurzzeitig um mehrere hundert bis einige tausend Kelvin erhitzt. Die erhöhte thermische Desorption in der Umgebung der Einschlagsstelle des Projektils kann die Desorptionsausbeute erklären.

Die getroffenen Aussagen schließen andere Effekte, wie beispielsweise einen Beitrag des Festkörpers zum desorbierten Gas durch dessen Zerstäubung, oder Beiträge zum Druckanstieg durch Sekundärteilchenemission, nicht aus. Der hier beschriebene Prozess wurde jedoch als dominanter Beitrag zum Druckanstieg identifiziert.

### 6.1.1 Vorschlag für einen Strahlverlustkollimator

Im Rahmen einer anderen Arbeit wird ein Kollimationssystem dimensioniert, welches Ionen, die aufgrund einer Ladungszustandsänderung ihre Sollbahn verlassen, auf sammeln soll [Ome05]. Durch den lokalisierten Strahlverlust ist es nun möglich, mittels niedrig desorbierender Materialien und durch einen nicht zu flachen Einfall die durch das von der Sollbahn abweichende Ion induzierte Desorption zu minimieren. Dadurch kann eine Beeinflussung des Strahls durch einen Druckanstieg nahezu ausgeschlossen werden. Abbildung 6.1 stellt das Prinzip des Kollimationssystems dar. In unmittelbarer Nähe des Strahlverlustes ist eine Getterpumpe mit hohem Saugvermögen angebracht. Trotz der hohen Pumpleistung muss die Kollimatorbacke, auf der das Strahlion verloren geht, aus einem niedrig desorbierenden Material bestehen. Anderenfalls würde zum Einen der Strahl durch die Desorption doch beeinträchtigt werden. Zum Anderen hätte die Getterpumpe des Kollimationssystems nur eine kurze Standzeit, da der Getter schnell gesättigt würde.

Es wird daher empfohlen, die Kollimatorbacken aus hochleitendem Kupfer (OFHC-Kupfer) zu fertigen, anschließend zu reinigen, beispielsweise durch Sputtern oder



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung eines Strahlverlustkollimators. Der umlaufende Ionenstrahl (rot, von links nach rechts) passiert den Kollimator. Dieser ist so platziert, dass er die umgeladenen Ionen nach dem Dipol senkrecht abfängt. Das desorbierte Gas wird dabei in einer Getterpumpe gebunden.

durch Ätzen und danach mit Nickel als Sperrschicht und Gold als Deckschicht zu versehen. Ein solches System hätte bei einer Monolage Adsorbaten initial eine Desorptionsausbeute von unter 100 Molekülen für die Kollision mit einem 1,4 MeV/u Xe-Ion (gemessen und gerechnet). Weiterhin sollte das System *in-situ* ausheizbar sein, um nach dem UHV-Ausheizzyklus die Strahlverluststelle immer wärmer als die Umgebung zu halten. Dies minimiert die Oberflächenbelegung und damit die initiale Desorption. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass so Desorptionsausbeuten von unter 20 Molekülen pro Ion erreichbar sind.

## 6.2 Zukünftige Experimente

### 6.2.1 Desorption

Ogleich diese Arbeit einen nicht unerheblichen Beitrag zum Verständnis der ionenstrahlinduzierten Desorption geleistet hat, sollen noch mögliche, weiterführende

Experimente genannt werden. Diese sind im Einzelnen:

- Abhängigkeit von Energie,  $dE/dx$ -, und Geschwindigkeit:
  - Bei der GSI wurde eine quadratische Skalierung der Desorptionsausbeute mit dem elektronischen Energieverlust gemessen. Diese Messungen sollten über weitere Energiebereiche ausgedehnt werden. Zum Einen sind Messungen bei höchsten elektronischen Energieverlusten im Bereich des Energieverlust-Maximums und zum Anderen Messungen bei niedrigen Energien, wo auch der nukleare Energieverlust einen nicht mehr vernachlässigbaren Beitrag zum totalen Energieverlust liefert, von hohem Interesse.

Bei GSI sind die verfügbaren Ionenenergien beschleunigerbedingt limitiert und zumindest um das Energieverlust-Maximum herum ist nicht jede beliebige Energie abrufbar. Diese Lücke könnte am GANIL in Cern, Frankreich, oder am TSL in Uppsala, Schweden, gefüllt werden, da dort Zyklotrons zur Verfügung stehen, die Schwerionenstrahlen mit Energien von 1 bis einigen 10 MeV/u liefern können.
- Ladungszustandsabhängigkeit
  - Messungen zur Ladungszustandsabhängigkeit der Desorption wären wichtig. Der Energieverlust in den obersten Schichten der Probe, der eine Eingabegröße beim Thermal-Spike-Modell ist, kann nur für den Gleichgewichtsladungszustand oder mit hohem Rechenaufwand durch Grüner und Mitarbeiter [Grü04] jenseits des Gleichgewichtsladungszustands gerechnet werden. Eine qualitative Messung hierzu ist bereits in [Mah02] beschrieben. Es ist nicht bekannt, wie sensitiv die Desorptionsausbeute auf Ladungszustände weit jenseits des Gleichgewichts reagiert. Hier finden diesbezüglich bereits Sputtermessungen statt [Mie03, Ass07].

Am GANIL stehen zwei gekoppelte Zyklotrons zur Verfügung, die wegen der Kopplung Ionen in weiten Energiebereichen mit einer großen Vielfalt

an Ladungszuständen liefern können. Dort könnten solche Messungen ideal durchgeführt werden.

- Winkelabhängigkeit

- Messungen zur Winkelabhängigkeit haben einen hohen Anwendungsbezug bei der Konstruktion eines Kollimators. Es stellt sich die Frage, inwiefern ein geneigter (z.B. keilförmiger) Kollimator benutzt werden kann und ob unter streifendem Einfall die Emission von Sekundärteilchen einen erhöhten Beitrag liefert.

Hier muss eine neue Apparatur entwickelt werden, die ein sauberes, quantitatives Messen der Desorption unter nicht senkrechter Bestrahlung ermöglicht. Gestreute Projektile und hochenergetische Rückstoßionen müssen dabei geschickt aus der Messumgebung geleitet werden, damit sie nicht unkontrolliert mit der Kammerwand kollidieren (Prozess zweiter Ordnung). Ihr Beitrag zur Desorption müsste getrennt quantifiziert werden.

- Pumpende Flächen

- So genannte Getterpumpen binden chemisch reaktive Gase, was einem Pumpen entspricht. Es muss geklärt werden, ob teilweise oder vollständig gesättigte Getter eine Gasquelle darstellen, wenn sie mit Ionen bestrahlt werden. Die Ergebnisse dieser und vorangegangener Arbeiten deuten dies an. Eine dedizierte Messung steht jedoch aus.

- Kryogene Flächen (Kaltflächen  $4\text{ K} < T < 293\text{ K}$ )

- Hier gilt das gleiche wie bei den pumpenden NEG-Flächen, nur dass durch Kondensation sehr viel mehr Gas als nur eine Monoschicht gepumpt werden kann. Inwiefern diese kondensierten Gase unter Ionenbestrahlung zur Desorption beitragen ist von großer Bedeutung für die geplanten kryogenen Ringe der Synchrotrons SIS100 und SIS300 des GSI Zukunftsprojekts FAIR.

- Modellrechnungen
  - Gegebenenfalls kann das Modell auf verschiedene Gasarten und Bindungsenergien erweitert werden, wobei letztere durch TDS-Spektroskopie gemessen werden können.

### 6.2.2 Andere Gebiete

Durch den operativen Teil dieser Arbeit stehen der GSI fortan die Ionenstrahl-Materialanalytiken ERDA und RBS zur Verfügung. Die Kombination dieser Techniken mit dem UHV-System erlauben interessante Untersuchungen, z.B. auf dem Gebiet der NEG-Getter. Es soll mit Hilfe der heizbaren Probenhalterung versucht werden, einen Aktivierungszyklus des NEG im UHV zeitaufgelöst darzustellen. Dabei wird erwartet, dass zu erkennen ist, wie sich die Oxidschicht des NEG während des Aktivierungszyklus auflöst und zu großen Teilen in die Tiefe der Schicht diffundiert. Dies wäre weltweit die erste Visualisierung des Aktivierungsprozesses über die gesamte Schichtdicke. Weiterhin könnte die Reaktivierbarkeit des NEG anhand der Sauerstoffkonzentration in der Schicht quantifiziert werden. Erste Messungen an NEG-Proben wurden bereits erfolgreich durchgeführt

## 6.3 Abschließende Bemerkungen

Bereits heute kommt in jeder ERDA-Strahlzeit eine Auftragsmessung hinzu. Beispielsweise wurde für die Uran-Ionenquellen wegen aufgekommener Probleme nach einem Zuliefererwechsel herausgefunden, dass das neue Quellenmaterial metallisches Uran ist, während das alte Material stark oxidiertes Uran war.

Weitere Aufträge waren die Untersuchung von Siliziumoberflächen für „Channeling“-Experimente und die Untersuchung von Aluminiumtargets für Laser-gepulste Ionenquellen.

Die wichtigsten Resultate der Arbeit sind jedoch die Erkenntnisse über die Mecha-

nismen der Ionenstrahlinduzierten Desorption, auf die die Worte Wolfgang Paulis teilweise wieder zutreffen: „Die Oberfläche wurde vom Teufel gemacht“. Doch bei dieser speziellen Problematik spielt auch der „von Gott geschaffene“ Festkörper eine entscheidende Rolle.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Prozesse der durch einen Schwerionenstrahl stimulierten Desorption. Zwischen dem positiv geladenen Ionenstrahl und der Strahlrohrwand bildest sich ein elektrisches Feld (links). Restgasatome oder -moleküle (R) können durch den Strahl ionisiert und in diesem Feld zur Kammerwand hin beschleunigt werden. Weiterhin können Strahlionen durch Stöße mit dem Restgas ionisiert werden ( $S^+$ ) oder sich Elektronen einfangen ( $S^-$ ). Dadurch ändert sich die magnetische Steifigkeit der Strahlionen und sie gehen in bzw. nach dem Dipol streifend auf der Kammerwand verloren. In beiden Fällen wird Gas desorbiert (D). . . . .	6
2.2	Messung der Desorptionsausbeute als Funktion des Winkels mit 4,2 MeV/u Blei-Ionen. Die Winkel beziehen sich auf die Flächennormale. Die Messpunkte repräsentieren senkrechten Einfall, $84,8^\circ$ und $89,2^\circ$ . Die Abbildung stammt aus [Mah02]. Die zusätzliche Kurve stellt den Flächenzuwachs des Strahlflecks aufgrund der Winkeländerung dar. .	15
2.3	Desorptionsausbeute von Edelstahl unter Argon- und Uran-Bestrahlung bei 15, 40, 80 und 100 MeV/u. Die Linien zeigen den quadrierten elektronischen Energieverlust für U bzw. Ar in Edelstahl nach einer Rechnung mit SRIM. . . . .	16

- 3.1 Nuklearer, elektronischer und totaler Energieverlust von Xenon-Ionen in Kupfer in Abhängigkeit der Projektilenergie. Die vertikalen Linien bei 1,4 MeV/u und bei 11,4 MeV/u kennzeichnen die Energie der durchgeführten Experimente, bzw. die Energie bei SIS18-Injektion. In beiden Fällen ist der elektronische Energieverlust gleich, der nukleare Anteil unterscheidet sich jedoch um etwa eine Größenordnung. . . . . 21
- 3.2 Elektronisches Subsystem und atomares Gitter werden im inelastischen Thermal-Spike-Modell separat behandelt. Die Energie des Ions wird auf das elektronische Systeme übertragen, breitet sich dort radial aus und koppelt schließlich an das atomare Gitter durch die Elektron-Phonon-Kopplung. . . . . 31
- 3.3 Radiale zeitliche Ausbreitung der Temperatur nach dem Auftreffen eines Ions. Zum Zeitpunkt  $t_0$  trifft das Ion normal zur Oberfläche bei  $r_0$  auf. Die Belegung einer Kreisringfläche  $S(r)$  ist  $\tilde{n}(r)$ . . . . . 35
- 4.1 Schematische Darstellung des Vakuumsystems. In der oberen Hälfte der Abbildung ist die Pumpstrecke dargestellt. Der Aufbau ist bei „Ventil 1“ mit dem Beschleuniger verbunden. In der unteren Hälfte der Abbildung ist die UHV-Experimentierkammer detaillierter dargestellt. 39
- 4.2 Blick auf die Streuebene der ERDA-Geometrie und die anschließende Detektion der gestreuten Probenatome im  $\Delta E$ - $E_{rest}$ -Detektor. . . . . 42
- 4.3 Typisches  $\Delta E$ - $E_{rest}$ -Spektrum für Edelstahl, gemessen mit einem 1,4 MeV/u Xe-Strahl. Es ist der Energieverlust des detektierten Teilchens im Arbeitsgas gegen seine Restenergie aufgetragen. . . . . 45
- 4.4 Sauerstoffprofil der Edelstahlprobe aus Abbildung 4.3. Das Spektrum entspricht der Summe aus  $\Delta E$  und  $E_{rest}$  und ist kinematisch korrigiert. 46
- 4.5 Konzentration der im Edelstahl enthaltenen Komponenten, aufgetragen gegen die Tiefe in der Probe. Die Tiefe in nm (oben) wurde mit der Dichte für Edelstahl von  $7,85\text{g/cm}^3$  aus der Tiefe in Atome/cm<sup>2</sup> (unten) berechnet. . . . . 48



4.6	Totaldruckmessung unter Ionenbeschuss: Gegen die Zeit aufgetragen sind der Druck (unten) und die korrespondierenden Teilchenzahlen des Ionenstrahls (oben). E1 - E4 markieren Einzelschuss-Messungen im Abstand von einigen Minuten, $K_{Anfang}$ ... $K_{Ende}$ markieren Anfang und Ende der Dauermessung mit einem Puls pro Sekunde. . . . .	53
4.7	Restgasspektrum der Experimentierkammer nach dem Ausheizen. . .	54
4.8	Flussdiagramm für das desorbierte Gas: Der Gasstrom von der Probe verursacht einen Druckanstieg in der oberen und der unteren Kammer. Diese werden mit den Messröhren ( $p_1$ und $p_2$ ) gemessen. Durch den Druckanstieg in der unteren Kammer, sowie dem bekannten Leitwert $L_2$ ( $\approx 1075$ l/s für $N_2$ ) lässt sich der Gasstrom $\dot{Q}_{pV}$ quantifizieren. Da dieser an beiden Leitwerten gleich ist, lässt sich der obere Leitwert mit der Druckdifferenz auf $L_1 \approx 300$ l/s für $m/q = 28$ (CO oder $N_2$ ) berechnen. . . . .	56
5.1	Energiespektrum des Sauerstoffs der 304L-Edelstahlproben. Die ungeglühte Probe ist schwarz, die geglühte rot dargestellt. Die Sauerstoffprofile sind auf gleichen Eisenanteil normiert, um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen. . . . .	61
5.2	Tiefenprofil der Sauerstoffkonzentration aus Abbildung 5.1. Der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche der geglühten Probe liegt bei 10 %, während die ungeglühte Probe nur etwa 3 % oberflächennahen Sauerstoff hat. . . . .	62
5.3	Sauerstoffprofile dreier aufeinander folgender ERDA-Messungen anhand der geglühten 316LN Probe. Es sind zwei hintereinander durchgeführte ERDA-Messungen, sowie eine dritte Messung nach dem Xenon-Sputtern dargestellt. . . . .	63
5.4	Aufeinander folgende Messungen der geglühten 316LN Probe. Oben ist der Totaldruck- und unten der Partialdruckverlauf der Desorbate dargestellt. . . . .	65

- 5.5 Partialdruckverteilung der desorbierten Gase der 316LN Edelstahlproben: CO (28), CO<sub>2</sub> (44), H<sub>2</sub> (2). Weiterhin sind die Dissziationsprodukte dieser Gase dargestellt. Atomarer Wasserstoff (m/q=1) wurde nicht gemessen. . . . . 66
- 5.6 ERDA-Spektrum für geglühtes 316LN mit den Fensterbedingungen für die Mengenbestimmung von Sauerstoff in der Oxidschicht des Edelstahls. Die z-Achse ist unterhalb von z=2 abgeschnitten und logarithmisch dargestellt, um die Übersichtlichkeit der Abbildung zu verbessern. . . . . 68
- 5.7 Zeitverlauf bei der Bestrahlung der geglühten 316LN Edelstahlprobe: das Zerstäuben der Oxidschicht (oben), der Totaldruckverlaufs (Mitte) und der Partialdruckverlauf für H<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> (unten). . . 69
- 5.8 Rohspektren der beiden Kupferproben: Links die polierte, rechts die geläppte Probe. Die Spektren sind auf gleichen Kupfergehalt normiert. 72
- 5.9 Elementkonzentrationen der Kupferproben: Links die polierte Probe, rechts die geläppte Probe. . . . . 72
- 5.10 Total- und Partialdruckverlauf während der Desorptionssmessung auf den Kupferproben. Links die polierte oxidierte Probe, rechts die geläppte metallische Probe. . . . . 74
- 5.11 ERDA Rohspektren der Gold-beschichteten Kupferproben. Links die bedampfte, in der Mitte die besputterte und rechts die galvanische Probe. . . . . 76
- 5.12 Tiefenprofil der verschiedenen Gold-beschichteten Kupferproben: Links die bedampfte, in der Mitte die gesputterte und rechts die galvanische Probe. Es sind jeweils die ersten 80 nm dargestellt. . . . . 77
- 5.13 Vergleich des Totaldruckverlaufs der Gold-beschichteten Kupferproben. Links: die thermisch beschichtete Probe, Mitte: die gesputterte Probe, rechts: die galvanisch beschichtete Probe. Die Desorptionsausbeuten sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen. . . . . 78

5.14 Schichtdickenmessung einer Gold-beschichteten Kupferprobe mit RBS. Die rote und grüne Linie zeigen einen Kurvenfit mit SIMNRA zur Schichtdickenmessung. . . . . 79

5.15 RBS-Spektren identisch hergestellter Gold-beschichteter Kupferproben: (a) die ungeheizte Probe, (b) nach einer typischen Ultraschallreinigung mit Trocknen in einem Ofen bei 200°C für 8 Stunden, (c) nach einem typischen UHV Ausheizzyklus von etwa 72 Stunden bei 250°C und (d) nach einem extremen Heizvorgang von ca. 270°C und 150 Stunden Dauer. Die Punktlinie zeigt die Energie der Kupferoberfläche, die Strich-Punktlinie die des Goldes. . . . . 80

5.16 Tiefenprofil der Gold-beschichteten Kupferproben mit Nickel-Sperrschicht. Bis zur auflösbaren Tiefe von 270 nm besteht die Schicht aus reinem Gold. . . . . 81

5.17 Total- und Partialdruckverlauf beim Heizen der Rhodium-beschichteten Kupferprobe. Nach ca. 20 Minuten wird die Temperatur der Probe auf 200°C eingestellt. . . . . 84

5.18 Total- und Partialdruckverteilung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid als Funktion der Zeit für verschiedene Heiztemperaturen. Das eingefügte Bild zeigt eine Vergrößerung des Verlaufs bei 350°C. . . . . 85

5.19 Vergleich des Totaldruckverlaufs bei der jeweils ersten Bestrahlung der ungeheizten (blau) und der geheizten (rot) Rhodiumprobe. . . . 86

5.20 Thermisch induzierte Diffusion von Kupfer in Rhodium. Die Proben in den Abbildungen links und in der Mitte wurden beim Ausheizen der UHV-Kammer (links) und zusätzlich parasitär mit der zweiten Probe geheizt (Mitte). Die zweite Probe wurde bis auf 400°C geheizt (rechts). Das Spektrum rechts hat bei 250 nm eine Art Stufe, da sich an dieser Stelle das  $\Delta E$  der Elemente Cu und Rh im Detektor überschneidet und die Trennung der Elemente nicht möglich ist. . . . 87

- 5.21 Übersicht über alle gemessenen Desorptionsausbeuten für 1,4 MeV/u Xenon-Ionen mit Ladungszuständen zwischen  $18^+$  und  $21^+$ . Es ist jeweils die initiale und finale Ausbeute dargestellt. . . . . 91
- 5.22 Radiale zeitliche Entwicklung der Temperatur des Elektronensystems nach dem Auftreffen des Ions bei  $r=0$  und  $t=0$ . Die Darstellung zeigt eine Rechnung für ein 1,4 MeV/u Xenon-Ion auf Kupfer. Die Temperatur als dritte Dimension ist farblich kodiert. . . . . 93
- 5.23 Thermische Entwicklung des atomaren Gitters nach dem Ioneneinschlag. Das atomare Gitter heizt sich auf, während das elektronische System abkühlt (vergleiche Abb. 5.22). Das eingefügte Bild ist eine Vergrößerung des heißen Bereichs für Radien bis 10 nm. . . . . 94
- 5.24 Desorptionsausbeute als Funktion von Zeit und Radius: Die meisten Teilchen werden aus einem Radius von etwa 5 bis 20 nm desorbiert. . . . . 95
- 5.25 Radiale Entwicklung der Temperatur des elektronischen Systems von Kupfer (oben), Gold (Mitte) und Rhodium (unten) gegen die Zeit nach dem Einschlag eines 1,4 MeV/u Xenon-Ions. . . . . 96
- 5.26 Radialer und zeitlicher Verlauf der Temperatur des Gittersystems der Materialien aus Abbildung 5.25. Rechts ist die Temperatur bis 500 K feiner aufgelöst um zu verdeutlichen, wie heiß die Oberflächen selbst bei großen Radien werden. . . . . 98
- 5.27 Radialer und zeitlicher Verlauf der Desorption von Kupfer, Gold und Rhodium. Die „Inseln“ sind durch die Rechen- und Darstellungsschritte bedingt und haben keine physikalische Bedeutung. . . . . 99
- 5.28 Korrekturfaktoren für die Berechnung der Desorptionsausbeuten bei anderen Bindungsenergien für verschiedene Temperaturen. Auf der X-Achse ist die Abweichung der Bindungsenergie aufgetragen, auf der Y-Achse der anzuwendende Multiplikator. . . . . 100

5.29 Abhängigkeit des thermischen Verlaufs der Kupferprobe von der Elektron-Phonon-Kopplung. Oben ist die Kopplung für ein Valenzelektron gerechnet, in der Mitte für 1,5 und unten für 2 Valenzelektronen. Links ist das elektronische, in der Mitte das Gittersystem und rechts die Desorption dargestellt. . . . . 102

5.30 Skalierung der gerechneten Desorptionsausbeuten mit dem totalen Energieverlust des Projektils in der Probe. Die schwarzen Punkte sind die Rechenwerte, die rote Kurve ist eine Potenz-Fitfunktion. . . . . 103

5.31 Vergleich des radialen Temperaturverlaufs nach der Thermal-Spike-Rechnung (links) mit dem analytischen Ansatz (rechts). Beim Thermal-Spike-Modell tragen die Elektronen die Energie weiter nach außen. Dies kann im analytischen Ansatz nur durch Wärmeleitung geschehen, deswegen werden Temperaturen bis 500 K nur bis zu Radien kleiner 20 nm erreicht. . . . . 105

5.32 Vergleich der radialen Desorptionsausbeute der beiden Rechenmodelle. Im analytischen Modell findet die Desorption bei größeren Radien und zu späteren Zeiten statt. Die Darstellung zeigt einen Ausschnitt bis 100 nm, gerechnet wurde aber in beiden Fällen bis 600 nm. . . . . 106

6.1 Schematische Darstellung eines Strahlverlustkollimators. Der umlaufende Ionenstrahl (rot, von links nach rechts) passiert den Kollimator. Dieser ist so platziert, dass er die umgeladenen Ionen nach dem Dipol senkrecht abfängt. Das desorbierte Gas wird dabei in einer Getterpumpe gebunden. . . . . 112

A.1 Übersicht über den UNILAC-Linearbeschleuniger bei GSI mit Standort der ERDA-Apparatur . . . . . II

A.2 Schaltbild der Ionisationskammer . . . . . III

A.3 Schema der Datenaufnahmeelektronik für ERDA ohne Betriebsspannungen . . . . . IV

A.4 Schema der Datenaufnahmeelektronik für RBS ohne Betriebsspannungen . . . . .	V
--	---

# Literaturverzeichnis

- [Ass94a] W. Assmann et al., „*Setup for Materials Analysis with Heavy Ion Beams at the Munich MP tandem*“, Nucl. Instr. Meth. B **85**, 726 (1994)
- [Ass94b] W. Assmann et al., „*Elastic Recoil Detection Analysis with Heavy Ions*“, Nucl. Instr. Meth. B **89**, 131 (1994)
- [Ass07] W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann, „*Electronic Sputtering with Swift Heavy Ions*“, Topics Applied Physics **110**, 401 (2007)
- [ATIMA] <http://www-linux.gsi.de/~weick/atima>
- [Bac02] J.-B. Bacher, „*Thermal Desorption Study of selected Austenitic Stainless Steels*“, Journal of Vacuum Science and Technology A **21**, 167 (2002)
- [Bar75] J. Barrette, P. Braun-Munzinger, C. K. Gelbke, „ *$\Delta E$ -E Telescope for the Identification of Heavy Ions at low Energies with good Energy Resolution and Optimum  $\Delta E$  Resolution*“, Nucl. Instr. Meth. **126**, 181 (1975)
- [Ben02] C. Benvenuti et al., „*Influence of Thermal and Surface Treatments on the Outgassing of Austenitic Stainless Steels Studied by Thermal and Electron Stimulated Desorption*“, Präsentation AVS49, Denver-CO (2002)
- [Ben03] M. Bender, „*Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes zur Messung von ionenstrahlinduzierter Desorption*“, Diplomarbeit, Fachhochschule Wiesbaden (2003)
- [Ben04] M. Bender, H. Kollmus and A. Krämer, „*First Measurements of Ion Beam Loss Induced Desorption Yields at GSI*“, GSI Jahresbericht 2003, 219 (2004)

- [Ben06] M. Bender et al., „*Energy-Loss Dependence of the Ion Induced Desorption Yield Measurement with Ar<sup>10+</sup> at GSI-HHT*“, GSI Jahresbericht 2005, 109 (2006)
- [Ben07] M. Bender, H. Kollmus, W. Assmann, „*Desorption Yields of differently treated copper samples characterized with ERDA*“, Nucl. Instr. Meth. B **256**, 387 (2007)
- [Ber95] A. Bergmaier, G. Dollinger and C. M. Frey, „*Quantitative Elastic Recoil Detection*“, Nucl. Instr. Meth. B **99**, 488 (1995)
- [Ber06] A. Bergmaier, private communication (2006)
- [Bet30] H. Bethe, „*Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*“, Ann. Phys. **5**, 325 (1930)
- [Boh13] N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10 (1913)
- [Bri98] E.M. Bringa, R.E. Johnson „*Molecular Dynamics Study of Non-Equilibrium Energy Transport from a cylindrical Track - I. Test of „Spike“ Models*“, Nucl. Instr. Meth. B **143**, 513 (1998)
- [Bri99] E.M. Bringa, R.E. Johnson, L. Dutkiewicz „*Molecular Dynamics Study of Non-Equilibrium Energy Transport from a cylindrical Track - II. Spike Models for Sputtering Yield*“, Nucl. Instr. Meth. B **152**, 267 (1999)
- [CER99a] Technical Specification No. 1002, Ed. 3 (1999)
- [CER99b] Technical Specification No. 1004, Ed. 3 (1999)
- [Chu78] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, „*Backscattering Spectrometry*“, Academic Press, New York (1978)
- [Cal74] R. S. Calder, „*Ion Induced Gas Desorption Problems in the ISR*“, Vacuum, **24**, 437 (1974)
- [Daw76] P. Dawson, „*Quadrupole Mass Spectrometry*“, Elsevier, Amsterdam (1976)



- [Del88] S. Della-Negra et al., „*Some Aspects of MeV Heavy Ion Induced Desorption from Solid Insulating Surfaces*“, Nucl. Instr. Meth. B **32**, 360 (1988)
- [Doo85] L. R. Doolittle, „*Algorithms for the rapid Simulation of Rutherford Backscattering Spectra*“, Nucl. Instr. Meth. B **9**, 344 (1985)
- [Duf93] Ch. Dufour et al., „*A high-resistivity Phase induced by swift Heavy-Ion Irradiation of Bi: a Probe for Thermal Spike Damage?*“, J. Phys. Condensed Matter **5**, 4573 (1993)
- [Duf05] C. Dufour, M. Toulemonde, „*The Ion - Matter Interaction in the Light of Thermal Spike Model*“, PIANo Summer School (2005)
- [Ede98] C. Edelmann, „*Vakuumphysik*“, Spektrum Akademischer Verlag (1998)
- [Edw77] D. Edwards, Jr., H. Halama, J. Aggus, „*An Ion Desorption Test Instrument*“, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, 215 (1977)
- [FAIR] [www.gsi.de/fair](http://www.gsi.de/fair)
- [FAIR06] „*An International Accelerator Facility for Beams of Ions and Antiprotons*“, Baseline Technical Report (2006)
- [Fre95] C. M. Frey et al., „*Charge State Dependence of the Stopping Power of 1 Mev/A <sup>58</sup>Ni-Ions in thin Carbon Foils*“, Nucl. Instr. Meth. B **99**, 205 (1995)
- [Gre04] U. Greife et al., „*Energy Loss around the Stopping Power Maximum of Ne, Mg and Na Ions in Hydrogen Gas*“, Nucl. Instr. Meth. B **217**, 1 (2004)
- [Grü04] F. Grüner et al., „*Integrated Approach to the Electronic Interaction of Swift Heavy Ions with Solids and Gases*“, Phys. Rev. Letter **93**, 213201 (2004)
- [Gut86] W. Guthier in A. Benninghoven „*Proceedings of the 3rd International Workshop on Ion Formation from Organic Solids*“, Springer Proc. Phys. (1986)

- [Hen04] W. Henning, „*FAIR - An International Accelerator Facility for Research with Ions and Antiprotons*“, Proceedings of EPAC, Lucerne, Switzerland (2004)
- [Hof06] A. Hofmann, „*Multi-Particle Effects*“, CERN Accelerator School, Zakopane, Poland (2006)
- [Iri05] U. Iriso, W. Fischer, „*Electron induced Molecular Desorption from Electron Clouds at the Relativistic Heavy Ion Collider*“, Phys. Rev. ST Accel. Beams **8**, 113201 (2005)
- [Kle84] K. Kleinknecht, „*Detektoren für Teilchenstrahlung*“ Teubner Studienbücher (1984)
- [Kol05] H. Kollmus et al., „*Measurements on Ion-Beam Loss induced Desorption at GSI*“, AIP CP773, 207 (2005)
- [Kol07] H. Kollmus et al., „*Ion-induced Desorption Yield Measurements of bare and coated Stainless Steel, Nb, Mo, Ta, W, and Re Samples irradiated with 1.4 MeV/u Zn<sup>10+</sup> Ions at GSI*“, to be published
- [Krä02] A. Krämer et al., „*Measurement and Calculation of U<sup>28+</sup> Beam Lifetime in SIS*“, Proc. EPAC, 2547 (2002)
- [Lin61] J. Lindhard, M. Scharff, „*Energy Dissipation by Ions in the keV Region*“, Phys. Rev. **124**, Num. 1, 128 (1961)
- [Loz01] M. P. Lozano, „*Ion induced Desorption Yield Measurements for Copper and Aluminium*“, Vacuum Technical Note 01-05, LHC-Vac (2001)
- [Mah02] E. Mahner et al., „*Molekular Desorption of Stainless Steel Vacuum Chambers irradiated with 4.2MeV/u Lead Ions*“, Phys. Rev. ST Accel. Beams **6**, 013201 (2003)
- [Mah03] E. Mahner et al., „*Ion-Stimulated Gas Desorption Yields and their Dependence on the Surface Preparation of Stainless Steel*“, Proc. 2002 EPAC, 2568 (2002)

- [Mah04] E. Mahner et al., „*Beam-loss induced pressure rise of Large Hardron Collider Collimator Materials Irradiated with 158 GeV/u In<sup>49+</sup> ions at the CERN Super Proton Synchrotron*“, Phys. Rev. ST Accel. Beams **7**, 103202 (2004)
- [Mah05] E. Mahner et al., „*Ion-Stimulated Gas Desorption Yields of electropolished, chemically etched, and coated (Au, Ag, Pd, TiZrV) Stainless Steel Vacuum Chambers and St707 Getter Strips irradiated with 4.2 MeV/u Lead Ions*“, Phys. Rev. ST Accel. Beams **8**, 053201 (2005)
- [May97] M. Mayer, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching (1997)
- [Mie99] H. D. Mieskes, „*Nichtlineare Effekte bei der Zerstäubung reiner Metalle mit hochenergetischen Schwerionen*“, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1999)
- [Mie03] H.D. Mieskes et al., „*Electronic and nuclear Thermal Spike Effects in Sputtering of Metals with energetic Heavy Ions*“, Phys. Rev. B **67**, 155414 (2003)
- [Moc96] K. Mochiji et al., „*Desorption induced by Electronic Potential Energy of Multiply Charged Ions*“, Surface Science **357-358**, 673 (1995)
- [Mol07] A. W. Molvik et al., „*Heavy-Ion-Induced Electronic Desorption of Gas from Metals*“, Phys. Rev. Letters **98**, 064801 (2007)
- [Ome05] C. Omet, „*Auslegung eines Kollimationssystems zur Lokalisierung von Umladeverlusten und Beseitigung von Desorptionsgasen hochenergetischer, intensiver Schwerionenstrahlen in Ringbeschleunigern*“ Diplomarbeit TU Darmstadt (2005)
- [Ome07] C. Omet, P. Spiller, „*Maschinenexperimente vom 28.08.2007*“, GSI interne Notiz (2007)
- [Rau06] E. Rauhala et al., „*Status of Ion Beam Data Analysis and Simulation Software*“, Nucl. Instr. Meth. B **244**, 436 (2006)

- [Ros06] A. Rossi, private communication at EPAC, (2006)
- [Shi83] K. Shima et al., „*Equilibrium Charge-State Distributions of 35-146 MeV Cu Ions behind Carbon Foils*“, Phys. Rev. A **28**, Num. 4, 2162 (1983)
- [Sig06] P. Sigmund, „*Particle Penetration and Radiation Effects, General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*“, Springer Series in Solid State Sciences Vol. 151, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- [Sei56] F. Seitz, J. S. Koehler in F. Seitz, D. Turnbull (Eds.): „*Solid State Physics, Vol. 2*“, Academic, New York, 305 (1956)
- [Tou92] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumir, „*Transient Thermal Process after a high-energy Heavy-Ion Irradiation of amorphous Metals and Semiconductors*“, Phys. Rev. B **46** (22), 14362 (1992)
- [Tou00] M. Toulemonde et al., „*Transient Thermal Processes in Heavy Ion Irradiation of Crystalline Inorganic Insulators*“, Nucl. Instr. Meth. B **166-167**, 903 (2000)
- [Wal86] M. P. R. Waligórski, R. N. Hamm, R. Katz, „*The radial Distribution of Dose around the Path of a Heavy Ion in liquid Water*“, Nucl. Tracks Radiat. Meas. **11**, 309 (1986)
- [Wan94] Z. G. Wang et al., „*The  $S_e$  Sensitivity of Metals under Swift-Heavy-Ion Irradiation: a Transient Thermal Process*“, J. Phys. Condensed Matter **6**, 6733 (1994)
- [Wie88] K. Wien, „*Fast Heavy Ion induced Desorption*“, Rad. Effects and Defects in Solids **109**, 137 (1989)
- [Wie91] K. Wien et al., „*Ion Desorption from Surfaces*“, Nucl. Tracks Radiat. Meas. **19**, Nos 1-4, 971 (1991)
- [Wie92] K. Wien, „*Fast Heavy Ion induced Desorption of Insulators*“, Nucl. Instr. Meth. B **65**, 149 (1992)

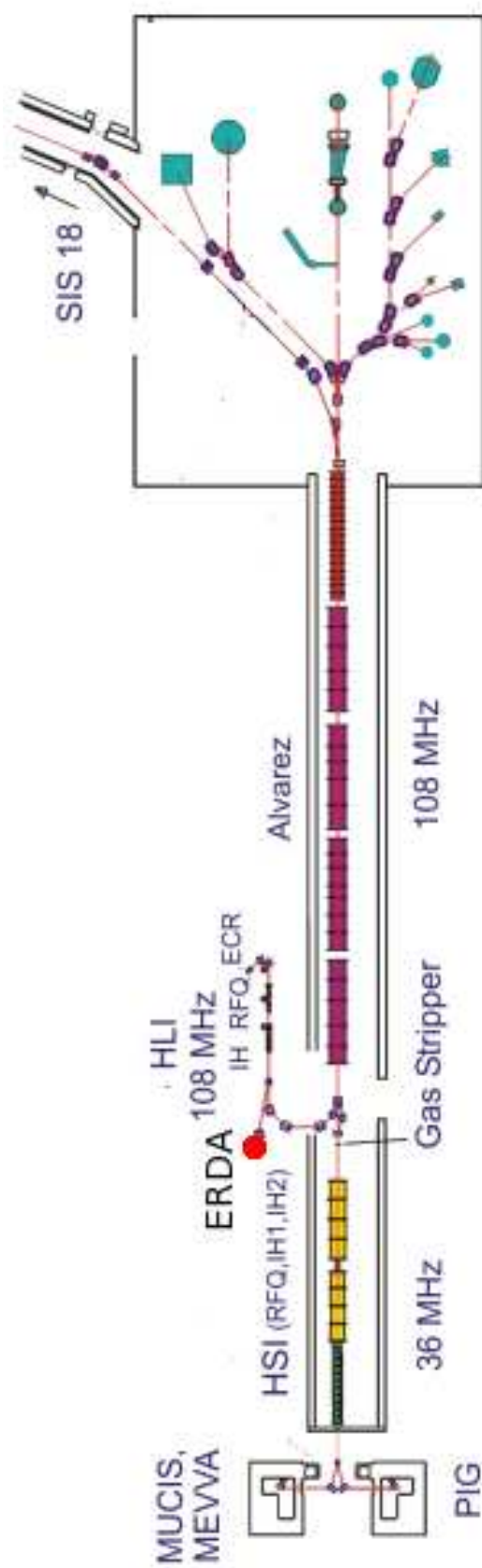
- [Wil77] W. G. Wilson, L. G. Haggmark, J. P. Biersack, „*Calculations of Nuclear Stopping, Ranges and Straggling in the Low Energy Region*“, Phys. Rev. B **15**, 2458 (1977)
- [Zha99] S. Y. Zhang and L. A. Ahrens, „*Gold Beam Losses at the AGS Booster Injection*“, Proc. PAC, 3294, New York (1999)
- [Zha02] S. Y. Zhang, „*RHIC Vacuum Pressure Bump*“, Internal Note C-A/AP/67, BNL, New York (1999)
- [Zha04] D. K. Zhang et al., „*The electrical Properties and the Interfaces of  $Cu_2O/ZnO/ITO$  p-i-n Heterojunction*“, Physica B **351**, 178 (2004)
- [Zha06] S. Y. Zhang et al., „*Experience in Reducing Electron Cloud and dynamic Pressure Rise in warm and cold Regions in RHIC*“, Proc. EPAC, 595 (2006)
- [Zie96] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, „*The Stopping and Range of Ions in Solids*“, Pergamon Press, New York (1996)
- [Zie06] J. F. Ziegler, „*Monte-Carlo-Code SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)*“, Ver. 2006, New York (2006)



# Anhang A

## Zeichnungen

- Übersicht über den UNILAC-Linearbeschleuniger bei GSI mit Standort der ERDA-Apparatur
- Schaltbild der Ionisationskammer
- Schema der Datenaufnahmeelektronik für ERDA
- Schema der Datenaufnahmeelektronik für RBS



**Abbildung A.1:** Übersicht über den UNILAC-Linearbeschleuniger bei GSI mit Standort der ERDA-Apparatur



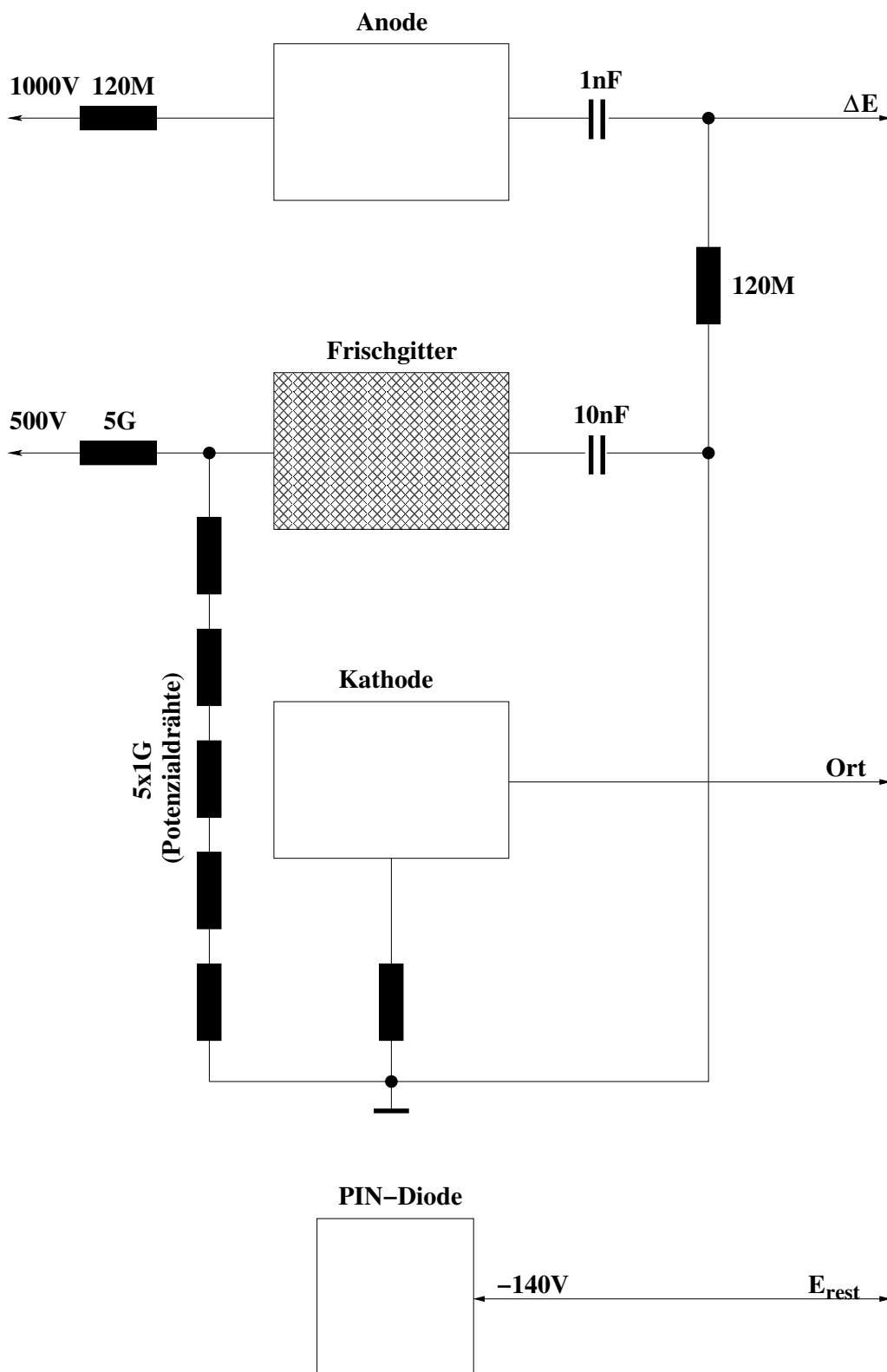


Abbildung A.2: Schaltbild der Ionisationskammer

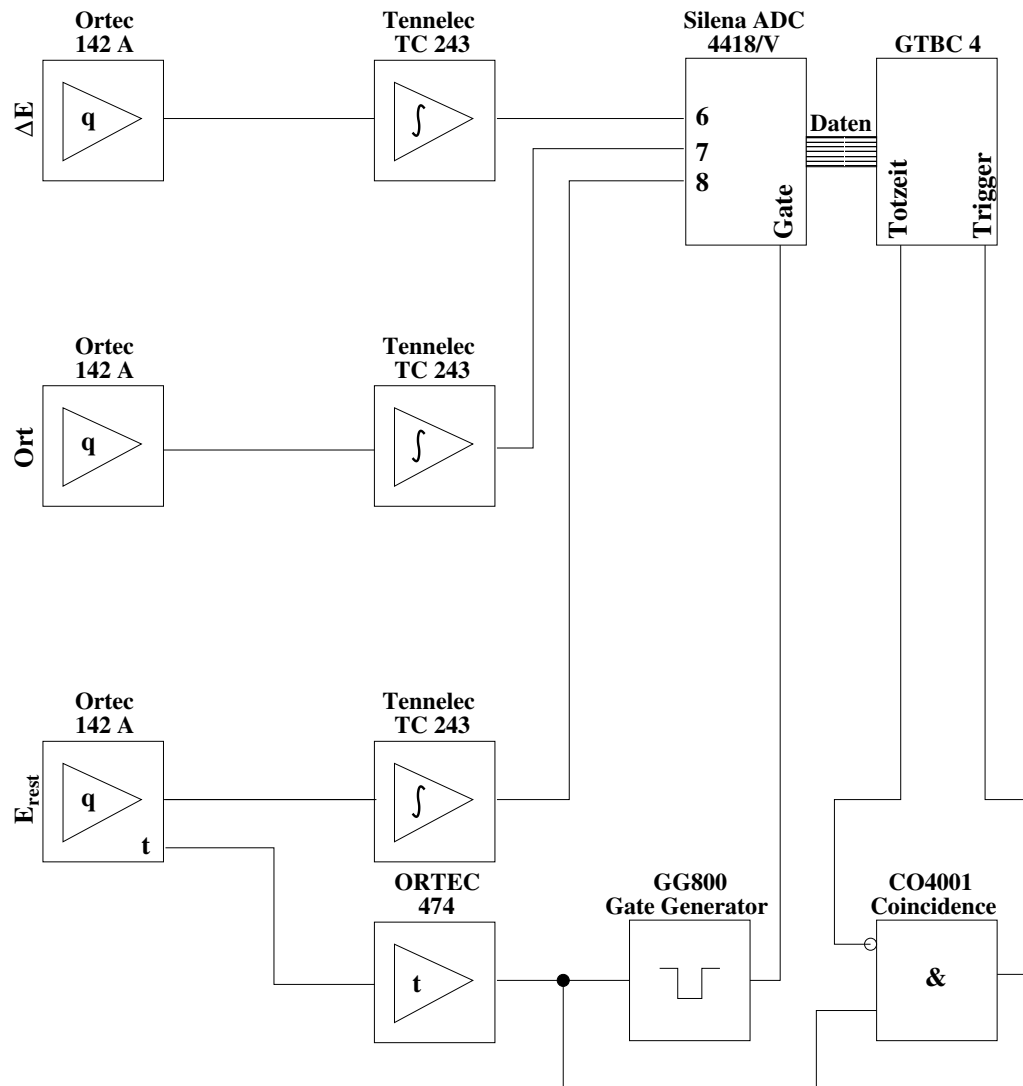
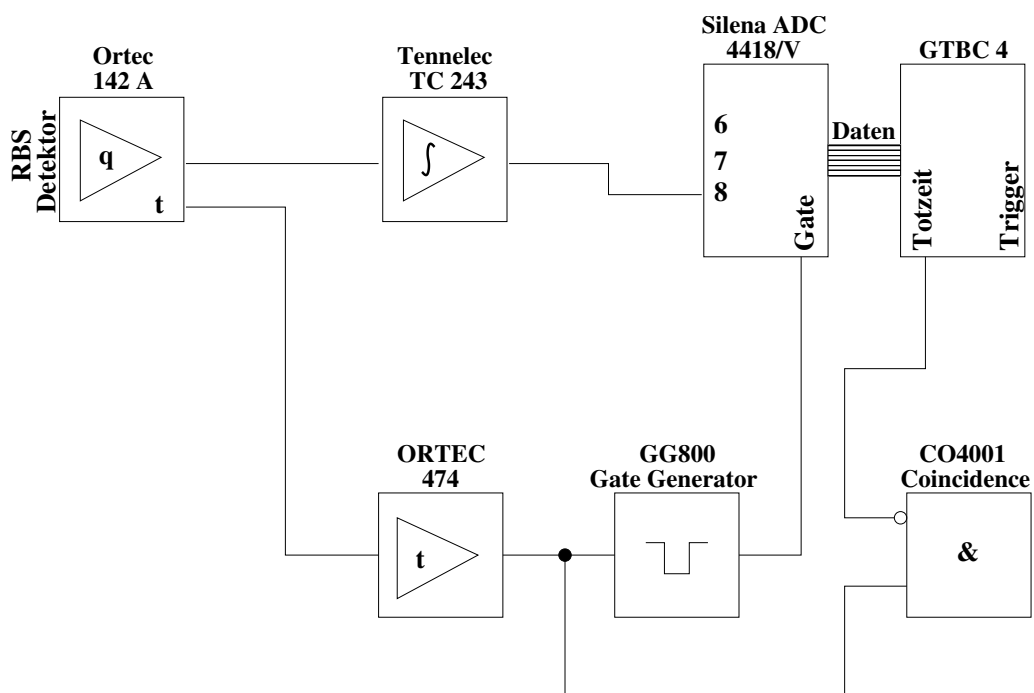


Abbildung A.3: Schema der Datenaufnahmeelektronik für ERDA ohne Betriebsspannungen



**Abbildung A.4:** Schema der Datenaufnahmeelektronik für RBS ohne Betriebsspannungen





Tabelle B.1: Physikalische Konstanten

Parameter	Kupfer	Gold	Rhodium	Cu <sub>2</sub> O
$(\frac{dE}{dx})_{el}$ bei 1,4 MeV/u Xe [keV/Å]	3,792	4,515	4,274	2,729
$(\frac{dE}{dx})_{nu}$ bei 1,4 MeV/u Xe [eV/Å]	17,19	26,17	21,2	11,91
Elektronendichte (z=1) [cm <sup>-3</sup> ]	8,45e22	5,90e22	7,29e22	-
Elektronendichte (z=1,5) [cm <sup>-3</sup> ]	1,27e23	8,86e22	1,09e23	-
Elektronendichte (z=2) [cm <sup>-3</sup> ]	1,69e23	1,18e23	1,46e23	-
g (z=1) [W cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ]	2,0e11	3,4e10	8,1e11	-
g (z=1,5) [W cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ]	4,5e11	7,7e10	1,8e12	-
g (z=2) [W cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ]	8,0e11	1,4e11	3,2e12	-
λ [m]	-	-	-	7 · 10 <sup>-9</sup>
Aktivierungsenergie [eV]	7,72	9,22	7,46	9,70
Latente Schmelzwärme [J g <sup>-1</sup> ]	205,4	63,7	208,9	392,0
Latente Verdampfungswärme [J g <sup>-1</sup> ]	4725,4	1698,0	4791,0	698,8
Schmelztemperatur [K]	1357,6	1337,0	2237,0	1528,0
Verdampfungstemperatur [K]	2840,0	3200,0	3968,0	2093,0
mittlere Molare Masse [g Mol <sup>-1</sup> ]	63,55	196,9	102,9	47,7
Dichte fest [g cm <sup>-3</sup> ]	8,9	19,3	12,5	6,0
Dichte flüssig [g cm <sup>-3</sup> ]	8,0	17,4	10,8	5,7

**Tabelle B.2:** Spezifische Wärmekapazität  $C$  [ $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]

Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Kupfer	Gold	Rhodium	$\text{Cu}_2\text{O}$
20	0,385	0,126	0,243	
100	0,389	0,130	0,255	
200	0,402			0,429
500	0,427	0,142	0,289	0,518
1000	0,473	0,152	0,331	0,644
1100	0,495	0,149		
1200	0,495	0,149		0,770
1400	0,495	0,149		
1600	0,495	0,149	0,380	

**Tabelle B.3:** Spezifische Wärmeleitung  $K$  [ $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]

Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Kupfer	Gold	Rhodium	$\text{Cu}_2\text{O}$
20	3,94	2,93	1,49	0,05
100	3,94	2,93	1,47	
200	3,89			
500	3,41	1,20		
1000	2,44	0,75		0,05
1100	1,66	1,05		
1200	1,70	1,08	0,96	
1400	1,76	1,14		
1600	1,80		0,9	





# Danksagung

Zu guter letzt sei all jenen gedankt, die einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Allen voran ist Herr Dr. Holger Kollmus zu nennen, der diese Arbeit seitens der GSI gewissenhaft betreut hat. Seine Kenntnisse und Fähigkeiten während der Experimente, sowie seine unerschöpfliche Geduld für zahllose Diskussionen waren für diese Arbeit von unschätzbarem Wert.

Herrn PD. Dr. Walter Assmann von der Ludwig-Maximilians-Universität München danke ich für die vielen Hilfestellungen während der Experimente, sowie für die vielen Diskussionen. Außerdem hat Herr PD. Dr. Assmann die Apparatur für die Experimente zur Verfügung gestellt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Reinhard Dörner danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen durch die Annahme als Doktorand. Die Betreuung seitens der Universität Frankfurt und die Teilnahme am IKF Gruppenseminar habe ich stets als sehr angenehm und hilfreich empfunden.

Danken möchte ich Herrn Dr. Norbert Angert, Abteilungsleiter a.D. des Beschleunigerbereichs der GSI Darmstadt. Seinem Vertrauen verdanke ich die Möglichkeit zur Promotion durch die Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft bei der GSI. Ebenso danke ich dem derzeitigen Bereichsleiter Herrn Dr. Hartmut Eickhoff für die Förderung meiner Arbeit.

Ich danke Herrn Dr. Hartmut Reich-Sprenger für die Aufnahme in die UHV-Gruppe der GSI, sowie der Gruppe für die Hilfe beim Aufbau der ERDA-Apparatur am HLI. Bei diesem Aufbau wurde ich unterstützt von Herrn José Cavaco, Herrn Norbert Kischnik und Herrn Arne Siegmund. Herr Stefan Jagsch (VBE/UHV) fertigte

zahlreiche Kleinteile für die verschiedenen Experimente. Herr Erwin Hammann stellte verschiedene UHV-Komponenten und Messröhren bereit und kümmerte sich um defekte Antriebe und Ventile.

Herrn Dr. Andreas Krämer (UHV) danke ich für die Hilfestellungen bei den Experimenten und für zahlreiche Diskussionen.

Ringrazio Dr. Cristina Bellachioma per le interessanti discussioni e per la sua disponibilità nel lavorare insieme.

Dem Targetlabor der GSI, namentlich Frau Dr. Bettina Lommel und Frau Dr. Birgit Kindler danke ich für die vielen Diskussionen und die Herstellung zahlreicher Proben. Frau Dr. Kindler sei darüber hinaus für das Korrekturlesen und die guten Tips beim Zusammenschreiben gedankt.

Frau Dr. Angela Bräuning-Demian von der Abteilung Atomphysik danke ich für das Korrekturlesen und die damit verbundenen ausgiebigen Diskussionen, die diese Arbeit erheblich aufgewertet haben.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Edgar Mahner vom CERN für die Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Edelstahlproben.

Vom Beschleunigerbereich der GSI danke ich den Operateuren für die ausgezeichnete Qualität des Ionenstrahls in den Experimenten. Namentlich nennen möchte ich Herrn Dipl. Phys. Ludwig Dahl (Injektoren) und Herrn Dr. Klaus Tinschert (Quellen), die sich immer dafür einsetzten, mir Strahlzeit zur Verfügung zu stellen.

Ich danke Frau Dr. Christina Trautmann von der Abteilung Materialphysik an der GSI für zahlreiche Diskussionen und Kontakte zu anderen Wissenschaftlern, sowie das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit.

Danke auch Herrn Dr. Andreas Bergmeier, Universität der Bundeswehr, München für die Bereitstellung und die Hilfe mit dem KONZERD-Code.

Sincères remerciement à Dr. Marcel Toulemonde pour ces nombreux conseils et surtout pour l'aide apportée dans la compréhension du fonctionnement du modèle „Thermal Spike“ et le programme de résolution des équations couplées des températures atomique et électronique par la méthode implicite.

Ich danke meinen Eltern für die zahlreichen Ermutigungen während der Zeit der

Promotion. Sie haben stets die richtigen Worte gefunden, um mich wieder aufzubauen, wenn das Verständnis der Ergebnisse in weite Ferne gerückt war.

Meiner Freundin Mareike danke ich für das Verständnis, das sie mir in den letzten Jahren entgegengebracht hat. Sie hat mich während der Promotion stets liebevoll unterstützt.

Ich danke der Europäischen Union für die finanzielle Unterstützung „European Community-Research Infrastructure Action under the FP6 'Structuring the European Research Area' program (DIRAC secondary-Beams, contract number 515873)“

# Lebenslauf

**Markus W. Bender**

Rüdesheimer Str. 24a  
65366 Geisenheim

- 06.02.1976 geboren in Wiesbaden
- 1982 bis 1986 Besuch der Rabanus-Maurus-Grundschule in Oestrich-Winkel
- 1986 bis 1995 Besuch des Rheingau-Gymnasiums in Geisenheim
- 1995 Abitur
- 1995 bis 1999 Ausbildung zum Radio- und Fernsehtechniker beim  
Zweiten Deutschen Fernsehen in Mainz
- 1999 bis 2000 Zivildienst als Rettungssanitäter beim Malteser Hilfsdienst  
Rheingau gGmbH
- 2000 bis 2003 Studium der Physikalischen Technik an der  
Fachhochschule Wiesbaden
- 2003 Anfertigen der Diplomarbeit mit dem Titel  
„Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes zur Messung  
von Ionenstrahlinduzierter Desorption“
7. 6. 2003 Tag der mündlichen Diplomprüfung  
Abschluss mit Auszeichnung
- seit 1.11.2003 Wissenschaftliche Hilfskraft an der  
GSI-Darmstadt mit der Möglichkeit zur Promotion  
und Promotionsstudium an der Johann Wolfgang  
Goethe-Universität Frankfurt am Main