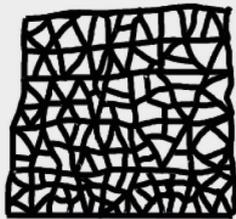
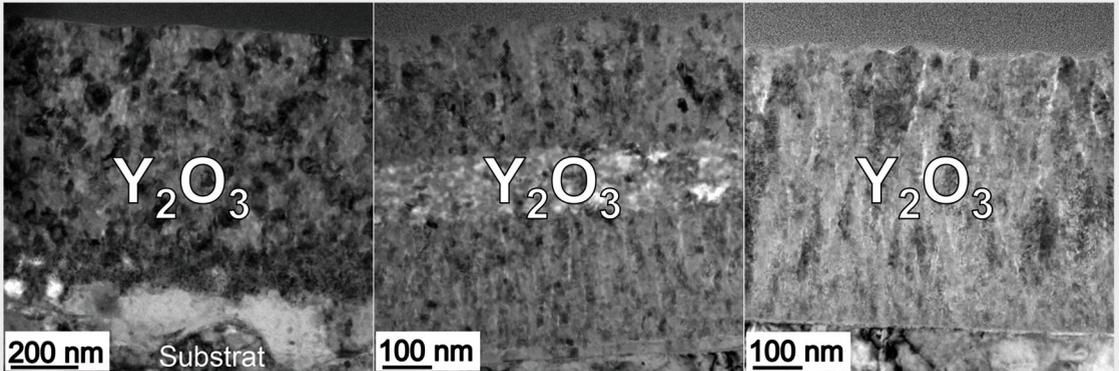


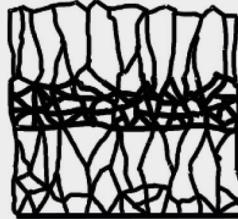
äqui axial

kolumnar &
äqui axial

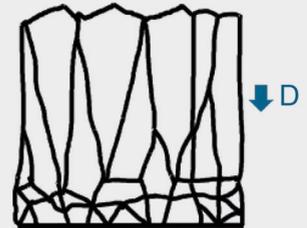
kolumnar



Y_2O_3



Y_2O_3



Y_2O_3

Yttriumoxid-Dünnschichten als Tritium-Permeationsbarriere

Jan Engels

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 443

ISBN 978-3-95806-371-6

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Plasmaphysik (IEK-4)

Yttriumoxid-Dünnschichten als Tritium-Permeationsbarriere

Jan Engels

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 443

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-371-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 443

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-371-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 5 |
| 2 | Fusion | 7 |
| 2.1 | Funktionsweise eines Fusions-Kraftwerks | 7 |
| 2.2 | Tritium und Tritium-Kreislauf | 8 |
| 2.3 | Reaktorgefäß und erste Wand | 8 |
| 2.4 | Tritium-Permeationsbarriere | 9 |
| 3 | Bisherige Forschung und Ziele dieser Arbeit | 11 |
| 3.1 | Permeationsexperimente | 11 |
| 3.2 | Permeationsreduktionsfaktor | 12 |
| 3.3 | Materialien für Permeationsbarrieren | 16 |
| 3.4 | Wasserstoff-Permeation durch Yttriumoxid | 18 |
| 3.5 | Magnetron-Deponierung des Yttriumoxids | 21 |
| 3.6 | Yttriumoxid-Kristallwachstum im Magnetron | 21 |
| 3.7 | Bindung an das Strukturelement und an das PFM | 24 |
| 3.8 | Eurofer und Wasserstoff-Permeation | 25 |
| 3.9 | Ziele dieser Arbeit | 26 |
| 4 | Grundlagen | 31 |
| 4.1 | Permeation und limitiertes Regime | 31 |
| 4.2 | Kubische und monokline Phase der Sesquioxide wie Y_2O_3 | 41 |
| 4.3 | Gitterdefekte und Schäden durch Neutronenbestrahlung | 44 |
| 4.4 | Wasserstoff-Permeation und Aufladungseffekte von Y_2O_3 | 45 |
| 4.5 | Der RAFM-Stahl Eurofer | 46 |
| 4.6 | Palladium-Deckschicht | 49 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5 | Probenpräparation | 51 |
| 5.1 | Präparation | 51 |
| 5.2 | Magnetron-Anlage und Dünnschichten | 52 |
| 5.3 | Proben für die Charakterisierung | 58 |
| 6 | Methoden | 61 |
| 6.1 | Charakterisierung | 61 |
| 6.2 | Permeationsmessungen | 89 |
| 7 | Ergebnisse | 107 |
| 7.1 | Eurofer-Substrat | 107 |
| 7.2 | Keramisches Y_2O_3 | 126 |
| 7.3 | Kalt metallisches Y_2O_3 | 154 |
| 7.4 | Y_2O_3 -Schichtsystem | 158 |
| 7.5 | Heiß metallisches Y_2O_3 | 170 |
| 8 | Zusammenfassende Diskussion | 197 |
| 8.1 | Struktur der Proben | 197 |
| 8.2 | Permeation | 213 |
| 9 | Zusammenfassung | 233 |
| 10 | Anhang | 237 |

Kapitel 1

Einleitung

Historisch betrachtet, beginnt die Forschung der Wasserstoff-Permeation im Jahr 1863 mit den Permeationsexperimenten von Deville und Troost in Frankreich. Sie untersuchten Eisen und Platin bei Temperaturen im Bereich von 300 °C [1]. In der gleichen Zeit führte Graham in Britannien vergleichbare Experimenten mit Palladium und weiteren Metallen durch [2]. Graham ging daraufhin erstmals von der Permeation in Atmosphäre einen Schritt weiter und verwendete ein Vakuumgefäß als Niederdruckvolumen. Weiterführende Experimente unter anderem von Graham mit verschiedene Metallen zeigten die besonderen Eigenschaften von Palladium, welches außergewöhnlich hohe Wasserstoffkonzentrationen löst. So absorbiert Palladium das bis zu 200-fache Gasvolumen seines Eigenvolumens. Die hohe Wasserstofflöslichkeit führt zur Bildung einer Palladiumhydrid-Phase mit einer vergrößerten Gitterkonstante [3]. 1871 zeigte Olding, dass Palladium als einziges der Metalle beim Ausheizen den gelösten Wasserstoff nicht wieder desorbiert [4]. Diese Experimente zu Wasserstoff in Metallen spielten im folgenden Jahrhundert eine zentrale Rolle in Hinblick auf die Korrosion von Metallen, die Metallurgie, die chemische Kinetik und die Vakuumtechnologie [5].

Ab Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts entstand ein weiteres Anwendungsfeld der Wasserstoff-Permeation mit dem Fokus auf Sicherheitsaspekte des radioaktiven Tritiums in der Fissions- und in der Fusionsforschung bei sehr geringen Partialdrücken des Tritiums [5, 6]. Die Unterdrückung der Permeation von Tritium durch die Reaktorwände ist notwendig, da die Stahl-Strukturelemente im Temperaturbereich der Anwendung eine hohe Permeation aufweisen [7, 8]. Ohne eine Unterdrückung der Permeation des radioaktiven Tritiums, wäre der sichere Betrieb von Fissions- und Fusionskraftwerken nicht gewährleistet.

1951 zeigte Flint erstmals, dass die Permeation durch ein Metall signifikant abgesenkt wird, sobald die Oberfläche des Metalls während der Permeation oxidiert [9]. Hierbei unterdrücken insbesondere oberflächenlimitierende Prozesse des Metalloxids die Permeation. Seit 1960 haben basierend hierauf zahlreiche Gruppen oxidierte Metalloberflächen oder Dünnschichtkeramiken auf Metallsubstraten als Permeationsbarrieren untersucht [10, 11].

In den vergangenen Jahrzehnten haben sich zahlreiche Dünnschichtkeramiken auf Stahlsubstraten wie Al_2O_3 , Er_2O_3 und andere Oxide, aber auch Nitride und Carbide als Permeationsbarrieren mit einer ausreichend hohen Reduktion der Wasserstoff-Permeation für die Anwendung in zukünftigen Fusionskraftwerken herausgestellt [12, 13, 14, 15]. In dieser Arbeit wird Y_2O_3 als idealer Kandidat für Dünnschichtbarrieren in Betracht gezogen. Vorteilhaft an Y_2O_3 ist die geringe Abklingzeit des Yttriums nach der Aktivierung durch Neutronenbestrahlung [16]. Das Verwenden solcher Elemente wie Yttrium ermöglicht das Recyceln der Materialien eines Fusionskraftwerks nach einer Lagerzeit von wenigen Jahrzehnten. Erste Wand Materialien eines Fusionskraftwerks müssen außerdem eine hohe Korrosionsbeständigkeit sowie eine hohe thermische und chemische Stabilität in einer reduzierenden Umgebung aufweisen, wie es Er_2O_3 und Y_2O_3 erfüllen [17, 18, 19]. In Hinblick auf die Permeationseigenschaften des Yttriumoxids sind belastbare Forschungsergebnisse begrenzt [20].

Des Weiteren ist für die Anwendung in Fusionskraftwerken eine hohe Langzeitstabilität unter den Bedingungen als erstes Wand-Material notwendig. Mögliche Änderungen der Mikrostruktur und das Einlagern von Wasserstoff-Isotopen im Y_2O_3 könnten auf längeren Zeitskalen die Barriereigenschaften beeinflussen.

In dieser Arbeit wird unter mehrwöchigen thermischen Belastungen bei anwendungsrelevanten Temperaturen die Wasserstoff-Gas-Permeation und die Stabilität des Y_2O_3 analysiert. Des Weiteren wird der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Permeation untersucht. Hierbei wird die Mikrostruktur des Y_2O_3 in Hinblick auf Porosität und Kornstruktur variiert. In den Permeationsexperimenten wird im Wesentlichen die kubische Kristallphase von Y_2O_3 untersucht. Diese Phase ist unter den Bedingungen der Anwendung thermisch stabil.

Kapitel 2

Fusion

2.1 Funktionsweise eines Fusions-Kraftwerks

Fusionsenergie basiert auf der Kernfusionsreaktion bei Temperaturen von 10^8 K von Deuterium (D) und Tritium (T) zu einem Heliumkern (He) und einem Neutron (n) mit den kinetischen Energien der Produkte von 3,5 MeV und 14 MeV:



Keine andere Fusionsreaktion erreicht bei diesen realisierbar niedrigen Temperaturen und Plasmadichten einen so großen Wirkungsquerschnitt, so dass es sich hierbei um die aussichtsreichste Reaktion für die Nutzung der Fusionsenergie handelt. Der günstige Bindungszustand des Heliumatomkerns führt in der Reaktion zu einer Zunahme des Massendefekts, was einer Abnahme an potentieller Kern-Energie entspricht. Die Veränderung der potentiellen Kern-Energie wird in die kinetische Energie der Produkte umgewandelt. Im Fusionsreaktor wird die kinetische Energie der Reaktionsprodukte im Wesentlichen in Wärmeenergie transformiert. Ein Anteil der Wärmeenergie wird über das Kühlsystem aus dem Reaktor zu dem Wärmetauscher und schließlich zum Generator geleitet, wo die Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Ein Fusionskraftwerk mit einer thermischen Leistung von 3000 MW liefert eine elektrische Leistung von 1000 MW und verbrennt pro Jahr beispielsweise 165 kg Tritium [21]. Die Belieferung des Kraftwerks mit der benötigten Deuteriummenge ist unkritisch. Tritium ist in ausreichenden Mengen jedoch nicht verfügbar und wird im Kraftwerk selbst mittels einer weiteren Kernreaktion im Brutblanket erbrütet, wofür die Neutronen aus der Fusionsreaktion genutzt werden:



2.2 Tritium und Tritium-Kreislauf

Das radioaktive Wasserstoff-Isotop Tritium hat eine Halbwertszeit von 12,3 Jahren, so dass pro Jahr 5,47% des Tritium-Inventars des Kraftwerks alleine durch Zerfall verloren gehen. Abhängig von den Parametern eines Fusionskraftwerks wie DEMO (DEMONstration Power Plant) benötigt das Kraftwerk ein Start-Inventar von 7 bis ≈ 40 kg Tritium [21]. Das Start-Inventar kann entweder im Fusionskraftwerk selbst zu Ungunsten des Wirkungsgrades in den ersten Betriebsjahren gebrütet werden, oder von speziellen Kernreaktoren zur Verfügung gestellt werden. Beide Methoden sind zeitaufwendig und entsprechend kostenintensiv. In einem exemplarischen Modell in der Arbeit [21] werden in einem Betriebsjahr eines 3000 MW Kraftwerks bei voller Kapazität im Lithium-Brutblanket 165 kg Tritium erbrütet. Diese Tritium-Menge variiert stark in Abhängigkeit der spezifischen Parameter des DEMO-Kraftwerks. Von der dem Plasma zugeführten Tritium-Menge wird zunächst nur 1% fusioniert. Der Rest wird über den Divertor-Bereich abgepumpt und gelangt in den Tritium-Kreislauf, in welchem unter anderem eine Isotopen-Separation und eine Präparation für die Wiedereinfüllung stattfinden. Einer der wesentlichen Parameter für die Funktionalität des Kraftwerks ist die Effizienz des Tritium-Zyklus, das heißt insbesondere die möglichst schnelle Wiedereinfüllung.

2.3 Reaktorgefäß und erste Wand

Eines der aussichtsreichsten Designs für den magnetischen Einschluss des extrem heißen Fusions-Plasmas ist der torusförmige Tokamak. In dem exemplarischen Modell für einen Tokamak in der Arbeit [22] beträgt die Fläche der Innenwand, der sogenannten ersten Wand, 700 m^2 . Das dem Plasma zugewandte Material der ersten Wand-Komponente wird als Plasma-Belastetes Material (Plasma Facing Material, PFM) bezeichnet. Das PFM muss hohe Wärmelasten und Teilchenflussdichten des Plasmas insbesondere bei Plasma-Instabilitäten stand halten. Der thermische Gradient im PFM muss ausreichend groß sein, dass die Temperatur am Interface zum Strukturmaterial einen bestimmten Grenzwert nicht überschreitet, da bei einer Temperaturüberschreitung das Strukturmaterial beschädigt wird. Für das Strukturmaterial Eurofer beträgt diese Temperatur beispielsweise 550°C . Das Tritium (T), das das Plasma verlässt, wird vom PFM absorbiert. Es entsteht im Wesentlichen ein Gleichgewicht aus Absorption und Desorption in der Oberfläche des PFM. Ein restlicher Anteil des Tritiums der Oberfläche permeiert durch das PFM in das Strukturmaterial der ersten Wand. In Hinblick auf diese Belastungen werden als PFM für DEMO Wolfram und Wolfram-Legierungen erforscht. Wolfram eignet sich unter Anderem deshalb, da es den höchsten Schmelzpunkt aller Elemente aufweist.

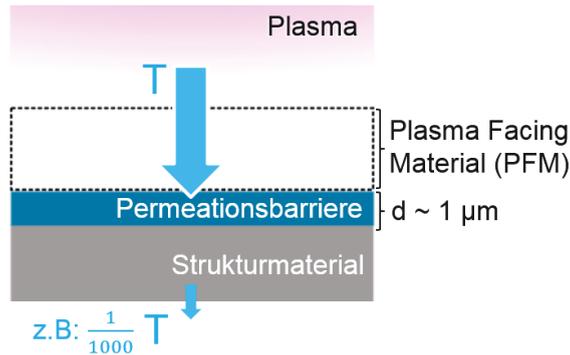


Abbildung 2.1: Erste Wand-Komponente und Unterdrückung der Tritium-Permeation (T) aufgrund der Dünnschicht-Permeationsbarriere.

2.4 Tritium-Permeationsbarriere

In Abb. 2.1 ist die Tritium-Permeationsbarriere als eine keramische Dünnschicht mit einer Dicke im μm -Bereich zwischen dem PFM und dem Stahlstrukturmaterial dargestellt, was einem möglichen Entwurf für die erste Wand-Komponente entspricht. Aus den folgenden Gründen ist es notwendig mit einer Barriere die Tritium-Permeation zu reduzieren: 1.) Für ein Kraftwerk wird eine Verlustrate des Tritium-Brennstoffs von weniger als 1 g pro Jahr angestrebt [23]. Dieses Limit ist für die Funktionalität und Effizienz des Kraftwerks ein wesentlicher Parameter. 2.) Die Barriere unterdrückt die Ausbreitung des Tritiums über das Kühlsystem und damit die Anreicherung des radioaktiven Tritiums in sämtlichen Systemen und Materialien des Kraftwerks. 3.) Die Reaktorsicherheit, das heißt der Schutz der Umwelt vor dem Verlust des radioaktiven Tritiums, wird unter anderem durch die Barriere gewährleistet. Wie es aus Abschnitt 3.2 hervorgeht, muss die Tritium-Permeation in Abhängigkeit der DEMO-Parameter um einen Faktor im Bereich zwischen 10 bis 1000 reduziert werden.

Kapitel 3

Bisherige Forschung und Ziele dieser Arbeit

3.1 Permeationsexperimente

Permeierende Spezies

Im Festkörper ist die Permeation aller Wasserstoffisotope, Wasserstoff (H), Deuterium (D) und Tritium (T), sehr ähnlich. In dieser Arbeit wird der Begriff Wasserstoff allgemein für alle drei Wasserstoffisotope verwendet, sofern nicht explizit auf das H-Atom oder die anderen Isotope verwiesen wird. Insbesondere in der Umgebung von Poren und Korngrenzen ist für viele Materialien nicht bekannt, ob der Wasserstoff molekular, atomar, oder als ionischer Wasserstoff-Atomkern vorliegt. Im Allgemeinen wird angenommen, dass Wasserstoff im Festkörper von Keramiken in Form eines Atomkerns vorliegt, welcher auch als protonische Defektstelle bezeichnet wird. Auch dieser Atomkern wird in dieser Arbeit als Wasserstoff bezeichnet.

Definition der Flussrichtung und Korngrenzen

In dieser Arbeit wird die Flussrichtung der Wasserstoff-Permeation als vertikale Richtung definiert. Auch alle Abbildungen der Kornstruktur sind in dieser Arbeit gleich orientiert und an diese Definition angepasst. Somit werden die Korngrenzen, welche parallel zur Flussrichtung der Wasserstoff-Permeation verlaufen, als vertikale Korngrenzen bezeichnet.

Permeation und limitiertes Regime

Typischerweise wird die Permeation durch den Prozess dominiert, welcher der langsamste und damit der limitierende ist: Ist die kinetische Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenprozesse langsamer als die Diffusionsgeschwindigkeit, ist die Permeation oberflächenlimitiert, und im

umgekehrten Fall ist sie diffusionslimitiert. Das Regime lässt sich beispielsweise in einer druckabhängigen Permeationsmessungen bestimmen, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

Gas- und Ionen-Permeationsanlagen

Die durch einen Gasdruck getriebene Gas-Permeation ist das grundlegende Permeationsexperiment. Werden hierbei geeignete Materialien als Permeationsbarrieren identifiziert, können mit diesem Materialsystem weiterführende Permeationsexperimente durchgeführt werden. In der Anwendung ist die erste Wand einem Plasma ausgesetzt. Die experimentelle Ionen-Permeation ist das Laborexperiment, das eine direkte Annäherung an diesen Fall der Anwendung darstellt. Jedoch hat die Ionen-Permeation den Nachteil, dass in diesem Experiment die Probenoberfläche durch die Ionen grundsätzlich stark beschädigt wird. Dies kann das Regime der Probe verändern und oberflächenlimitierende Prozesse verstärken. Aus diesem Grund sollte die Ionen-Permeation grundsätzlich von Experimenten der Gas-Permeation begleitet werden.

In dieser Arbeit wird eine neue Gas-Permeationsanlage konstruiert. Im rein diffusionslimitierten Regime lässt sich der Permeationsreduktionsfaktor im Wesentlichen unverändert vom Laborexperiment der Gas-Permeation auf die Anwendung als Erste-Wand-Komponente übertragen. Außerdem lassen sich die Ergebnisse der Gas-Permeation unverändert auf weitere Anwendungen der Permeationsbarrieren in einem Fusionskraftwerk übertragen wie die Barrieren im Extraktions- und Brut-Bereich.

3.2 Permeationsreduktionsfaktor

Die Deuterium-Permeationsmessungen werden an den reinen und unbeschichteten Stahl-Substraten durchgeführt. Das Stahl-Substrat entspricht dem Strukturelement der ersten Wand. In weiteren Permeationsexperimenten werden die gleichen Stahl-Substrate mit einer Dünnschicht-Barriere beschichtet und untersucht. Das Verhältnis der Permeation durch das reine Substrat und durch das beschichteten Substrat wird als Permeationsreduktionsfaktor (PRF) bezeichnet und dient als Indikator für die Güte der Barriere.

Wie es in Abschnitt 2.4 dargestellt wird, ist es notwendig, den Verlust von Tritium zu begrenzen. Verschiedene Arbeitsgruppen haben zahlreiche Modelle entwickelt, die von unterschiedlichen Voraussetzungen der Parameter für das Fusionskraftwerk und den Tritium-Kreislauf ausgehen. Aus diesem Grund sind die Vorhersagen über die Größe des notwendigen Permeationsreduktionsfaktors der ersten Wandkomponente stark unterschiedlichen. In der Regel wird in den Modellen ein PRF im Bereich zwischen 5 und 400 vorausgesetzt. Anschließend werden für die vorausgesetzten Parameter die Sicherheitsbestimmungen wie das Tritium-Inventar der

Komponenten, die Tritium-Verlustrate und die Tritium-Effizienz des Kraftwerks überprüft. Im Allgemeinen ist ein möglichst hoher PRF günstig für die Optimierung der Tritium-Effizienz [24, 25]. Dabei werden jeweils unterschiedliche Komponenten des Tritium-Kreislaufs betrachtet wie die erste Wand (FW), das Kühlleitungssystem (CP), das Dampfleitungssystem (SP) und der Dampf-Generator (SG).

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Modelle von drei Autoren betrachtet. Die Simulationen der Modelle werden in Hinblick auf die quantitativen Anreicherungen der einzelnen Komponenten mit Tritium während einer mehrjährigen Betriebszeit durchgeführt, um hieraus das Tritium-Inventar der Stähle und des Blankets des Kraftwerks abzuschätzen. Durchgeführt werden die Simulationen mit einem Pb_{16}Li -Blanket, nur ein Autor, Nakamura, verwendet ein Li_2O -Blanket. Tabelle 3.1 stellt eine Zusammenfassung der drei Modelle dar.

1) Das Modell von Franza [26]

In einem ersten Modell wird eine 2 mm dicke Wolfram-Beschichtung untersucht, welche gleichzeitig als PFM und als Permeations-Barriere fungieren kann. Es wird angenommen, dass diese Wolfram-Beschichtung einem PRF von 10 entspricht. Abhängig von weiteren DEMO-Parametern würde dieser PRF der ersten Wand in dem Modell ausreichen, um die Sicherheitsbestimmung für DEMO zu erfüllen [26]. Der PRF ist jedoch unzureichend, um die benötigte Tritium-Effizienz zu erreichen. Wird diese Tritium-Effizienz nicht erreicht, kann dem Plasma keine ausreichende Menge Tritium für den Betrieb des Kraftwerks zur Verfügung gestellt werden.

Folglich wird in einem zweiten Modell ein größerer PRF von 50 angenommen, welcher mit einer zusätzlichen Dünnschicht-Barriere erreicht wird. Dieser PRF ist ausreichend, um den Betrieb des Kraftwerks zu gewährleisten. Für den PRF von 50 beträgt die Tritium-Verlustrate 3,5 g/Jahr. Auch andere Autoren bestätigen, dass diese Tritium-Verlustrate ausreichend klein ist, um unter bestimmten Voraussetzungen den Betrieb des Kraftwerks zu gewährleisten [25]. Allerdings wird für DEMO eine geringere Tritium-Verlustrate von weniger als 1 g/Jahr angestrebt [23].

Franza vertritt die Auffassung, dass der PRF der Komponenten der ersten Wand und im gesamten Tritium-Kreislauf der Parameter mit dem stärksten Einfluss für die Reduzierung der Tritium-Verluste ist. Allerdings spielen auch andere Parameter der Materialien eine wichtige Rolle. So würden genauere experimentelle Daten über Parameter, wie der Haftkoeffizient und Oberflächenrauheit der Komponenten, die Unsicherheiten der Modelle verkleinern und somit zu bedeutend genaueren Vorhersagen führen [24]. Auch die Temperaturen der einzelnen Komponenten, welche für DEMO zur Zeit in einem sehr breiten Parameterbereich liegen, haben einen erheblichen Einfluss auf die Permeation und sind somit maßgeblich für die Vorhersagen.

2) Das Modell von Nakamura [22]

In dem diesem Modell wird ein Li_2O Blanket simuliert. Es wird ein PRF der ersten Wand und des Divertors von 100 sowie ein PRF des Brutblanket im Bereich von 1000 vorausgesetzt [22]. Die Ergebnisse des Modells für das Tritium-Inventar des Brutblankets und der Stähle der ersten Wand (FW) und des Divertors nach 5 Jahren DEMO-Betrieb sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die weiteren Input-Parameter sind in der Arbeit [22] tabelliert. In diesem Modell liegt das Tritium-Inventar der Stähle und im Blanket des Kraftwerks zwischen 4 g und 525 g. Hierbei liegt der Großteil des Tritium-Inventars mit 0,1 g bis 400 g in den Be-Multipliern vor, das in Tabelle 3.1 dem Tritium-Inventar des Blankets zugerechnet wird (*). Bei dem Maximalwert handelt es sich um das größte Tritium-Inventar der betrachteten Modelle. Dieses Modell sagt außerdem vorher, dass ohne eine Permeationsbarriere im Blanket-Bereich die Tritium-Menge im Kühlwasser die erlaubten Grenzwerte überschreiten würde.

Auch in diesem Modell könnten die Ungenauigkeiten erheblich abgesenkt werden, wenn genauere experimentelle Ergebnisse über die Wasserstoff-Transportmechanismen der verschiedenen Wand-Komponenten sowie über die Plasma-Wand-Wechselwirkung und den Effekt der Neutronenstrahlung zur Verfügung stehen würden.

3) Das Modell von Reiter [27]

Nach Reiter sind die Art des Kühlsystems und der PRF des Dampfgenerators (SG) einflussreiche Parameter, die folglich getrennt betrachtet werden. Dabei wird zwischen dem Helium- und dem Wasser-Kühlkreislauf unterschieden. Beim Vergleich der Kühlkreisläufe werden jeweils dieselben Input-Parameter verwendet, die in der Arbeit [24] tabelliert sind. Außerdem setzt Reiter einen PRF zwischen 5 und 400 voraus, wie in Tabelle 3.1 angegeben. Das Ergebnis ist, dass für den Helium-Kühlkreislauf (Helium-Cooled Lithium Lead, HCLL) die Tritium-Verluste deutlich größer ist als für den Wasser-Kühlkreisläufen (Water-Cooled Lithium Lead, WCLL) [27]. So beträgt die Tritium-Verlustrate mit dem Wasserkühlkreislauf 0,28 g/Jahr. Hingegen wird das Ziel von DEMO mit einer Tritium-Verlustrate von < 1 g/Jahr mit dem Helium-Kühlkreislauf (HCLL) nicht erreicht.

PRF und Schlussfolgerungen für die Anwendung

Die meisten Modelle zeigen, dass ein PRF der ersten Wand zwischen 5 und 400 kaum ausreicht, um das Ziel für DEMO mit einer Tritium-Verlustrate von weniger als 1 g/Jahr zu erreichen [23]. Die Modelle legen nahe, dass ein reziprok-proportionaler Zusammenhang zwischen PRF und Tritium-Verlustrate besteht, wobei der Wasserkühlkreislauf (WCLL) und der PRF des Dampfgenerators (SG) in Tabelle 3.1 gesondert berücksichtigt werden müssen. Für ITER

| Modell System | 1) Franza FW, CP, SP | | 2) Nakamura FW, Divertor | | 3) Reiter FW, CP, SP | | | Ziel / Richtlinie |
|----------------------|-------------------------|------|-----------------------------|--|-------------------------|------|------|-------------------|
| | | | | | WCLL | HCLL | | |
| PRF - Input | 5 | 50 | 100 | | 5 | 100 | 400 | - |
| PRF (SG) - Input | | | - | | 100 | 400 | 400 | |
| Verluste [g/Jahr] | 17,6 | 3,5 | - | | 0,28 | 12 | 15 | 2 |
| Inventar Stähle [g] | 4 | 7,7 | 2,2 - 121 | | | - | | ITER (ges.): |
| Inventar Blanket [g] | 9 | 19,7 | 2 - 403 (*) | | 14 | 9,5 | 21,2 | < 3000-4000 |

Tabelle 3.1: Modelle der drei Autoren für die Tritium-Verluste und das Tritium-Inventar in den Stählen und im Blanket. Angegeben sind die zugehörigen Permeationsreduktionsfaktoren (PRF), welche in den Modellen als Input-Parameter verwendet werden. Außerdem sind das Ziel für die Tritium-Verluste von DEMO sowie die Richtlinie für das maximale Tritium-Inventar von ITER aufgeführt. Folgende Systeme werden betrachtet: Dampf-Generator (SG), erste Wand (FW), Kühlleitungssystem (CP), Dampfleitungssystem (SP), Helium-Kühlkreislauf (HCLL) und Wasser-Kühlkreislauf (WCLL) [23, 22, 27, 28]. Nakamura betrachtet auch das Tritium-Inventar in den Be-Multipliern (*).

(International Thermonuclear Experimental Reactor) beträgt nach der Richtlinie für die Reaktorsicherheit das maximal erlaubte Gesamtinventar von Tritium 4 kg [29], wie in Tabelle 3.1 angegeben. In diesen Modellen ist die Tritium-Anreicherung in den Materialien demnach ein unkritischer Parameter, verglichen zum Tritium-Verlust.

Nach Franza wird in den Modellen grundsätzlich ein rein diffusionslimitiertes Regime angenommen. Die Beschichtungen der ersten Wand-Komponenten und weiterer Oberflächen im Tritium-Kreislauf können aber dazu führen, dass die Permeation nicht rein diffusionslimitiert ist, womit sich die Grundlage des Modells entscheidend verändern würde [23].

In dieser Arbeit wird das Regime des Stahls, der Permeationsbarriere sowie einer Barriere mit einer metallischen Deckschicht aus Palladium untersucht. Das gesamte System einschließlich Palladium-Deckschicht stellt eine Annäherung an die Permeation durch die ersten Wand-Komponente dar. Des Weiteren werden in dieser Arbeit als Substrate Eurofer-Scheiben eingesetzt. Der Stahl Eurofer ist ein aussichtsreicher Kandidat für das Strukturmaterial für DEMO. Die Wasserstoff-Löslichkeit von Eurofer liegt im selben Bereich wie die Wasserstoff-Löslichkeit der Stähle in den oben beschriebenen Modellen.

3.3 Materialien für Permeationsbarrieren

Für die Anwendung als Permeationsbarriere sollten die verwendeten Dünnschichten eine hohe thermische und chemische Stabilität in reduzierenden Umgebungen aufweisen. Außerdem sollten die abgeschiedenen Dünnschichten homogen und rissfrei sein und über eine dichte und glatte Struktur verfügen. Keramiken wie Er_2O_3 und Y_2O_3 erfüllen diese Anforderungen [17, 18]. In Keramiken ist die Wasserstofflöslichkeit im Allgemeinen sehr gering, sofern die Keramiken nicht porös sind [13]. Zahlreiche Keramiken eignen sich als Permeationsbarrieren aufgrund ihrer geringen Wasserstoff-Diffusion [13]. Dünnschichtkeramiken lassen sich mit einer Vielzahl von Verfahren herstellen, wie der nass-chemischen Abscheidung, der chemischen Dampfabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD), der Plasma Spray Deponierung, der Lichtbogen-Abscheidung und der Kathodenzerstäubungs-Deponierung.

3.3.1 Aluminium- und Erbiumoxid

Al_2O_3 und Er_2O_3 zählen zu den am meisten untersuchten Dünnschichtbarrieren und zeigen eine ausreichende Reduktion der Wasserstoff-Permeation [13, 14, 15].

Beispielsweise werden mittels der physikalischen Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition, PVD) Aluminiumoxid-Dünnschichten für Permeationsexperimente hergestellt. Alternative Verfahren sind die chemischen Dampfabscheidung (CVD) und das Hot Isostatic Pressing

(HIP). In diesen beiden Verfahren wird reines Aluminium-Metall aufgebracht, das anschließend oxidiert wird, so dass Aluminiumoxid auf der Oberfläche entsteht [30, 13]. Aluminium bildet grundsätzlich eine Oberflächenoxidation aus, die sich nicht vermeiden lässt. Wird mit den genannten Herstellungsverfahren zunächst das Aluminium-Metall auf Eisen-Substraten abgeschieden, entstehen außerdem unterschiedliche Eisen-Aluminium-Legierungen, welche die Wasserstoff-Permeation beeinflussen [31]. Das Hot Isostatic Pressing lässt sich auch mit Aluminiumoxid-Pulvern durchführen, so dass direkt Aluminiumoxid entsteht [32]. Das Herstellungsverfahren beeinflusst außerdem beispielsweise die Defekt-Dichte und die Zusammensetzung des Aluminiumoxids. Abhängig von diesen Eigenschaften variiert der PRF zwischen 10 und über 10.000 [33, 34, 13]. Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass das Aluminiumoxid dann einen großen PRF aufweist, wenn es in der Al_2O_3 -Stöchiometrie, möglichst defektfrei und ohne Fremdstoffe vorliegt [35].

Ein Vorteil von Er_2O_3 und Y_2O_3 gegenüber Al_2O_3 liegt in ihrer größeren chemischen und thermischen Stabilität in einer reduzierenden Umgebung [13]. Diese Dünnschichten lassen sich beispielsweise mit dem Plasmaspritzen und der Lichtbogenabscheidung herstellen [18, 36]. Der PRF von Er_2O_3 variiert zwischen 10 und 1000 [13]. In der Arbeit [37] wurde eine Er_2O_3 -Dünnschicht mittels gefilterter Lichtbogenabscheidung auf Stahl-Substraten deponiert. Das Ergebnis der Untersuchung ist ebenfalls ein PRF im Bereich zwischen 10 und 1000. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der große PRF durch eine zusätzliche Eisenoxid-Zwischenschicht zwischen Stahl-Substrat und Er_2O_3 hervorgerufen wird [37].

3.3.2 Aktivierung durch Neutronenbestrahlung

In dieser Arbeit wird Y_2O_3 als ein vielversprechender Kandidat für Permeationsbarrieren eingeschätzt, da Yttrium eine kürzere Abklingzeit nach Neutronenbestrahlung aufweist als Aluminium und Erbium. So zeigt das doppel-logarithmische Diagramm in Abb. 3.1 eine Simulation der γ Strahlungsintensität gegen die Zeit nach Abschaltung für die Elemente der keramischen Permeationsbarrieren wie Al, Cr, Er und Y. Zum Vergleich sind weitere Elemente wie Fe, Ti und W dargestellt, welche als Elemente in der gesamten ersten Wand-Komponente in Betracht kommen. In der Simulation wurden die Elemente zuvor einer Neutronenexposition ausgesetzt, welche einer 14 MeV Neutronenbestrahlung einer ersten Wand nach einem Jahr Betriebszeit in DEMO nahe kommt [16]. Das Diagramm zeigt, dass Yttrium nach weniger als 10 Jahren Abklingzeit die γ -Strahlungsintensität von 2 mSv/h unterschreitet, womit die Abklingzeit erheblich kürzer ist als die von Erbium (10^4 Jahre) und Aluminium ($>10^4$ Jahre). Zum Vergleich entspricht die mittleren effektive Strahlungsexposition einer in Deutschland lebenden Person 2,1 mSv/h.

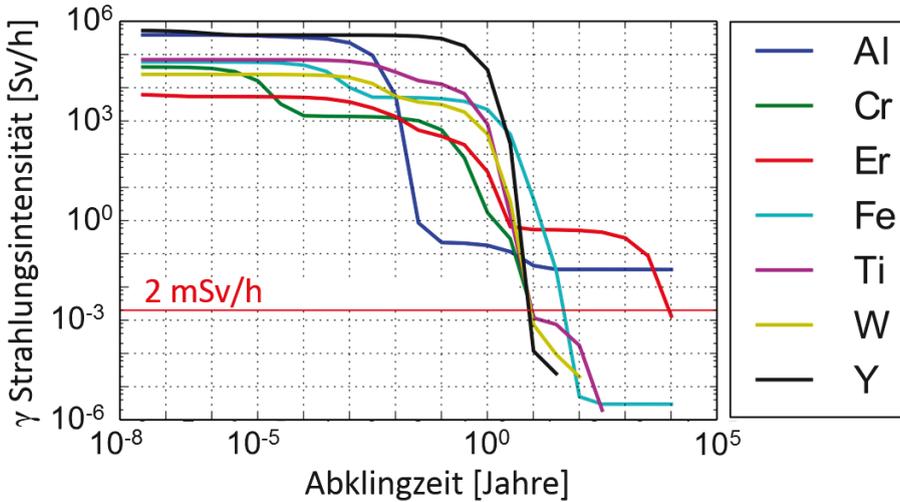


Abbildung 3.1: Simulationskurven des Strahlungsverhaltens der angegebenen Elemente in doppellogarithmischer Auftragung nach einer Aktivierung mit 14 MeV Neutronen, welche der Aktivierung der ersten Wand nach einem typischen DEMO-Betriebsjahr nahe kommt. Das Diagramm wurde zusammengestellt von Tobias Wegner basierend auf [16].

3.4 Wasserstoff-Permeation durch Yttriumoxid

Im Allgemeinen beeinflusst die kristallographische Phase des Barrieren-Materials die Permeation von Wasserstoff. So zeigt beispielsweise Erbiumoxid in der kubischen Phase die geringste Permeation. Hingegen weist die monokline Phase eine größere Permeation auf [38]. In dieser Arbeit wird in den Permeationsmessungen die kubische Phase des Yttriumoxids untersucht, welche nach der Abscheidung im Magnetron und nach dem Tempern bei 550°C im Vakuum erreicht wird. Diese Phase ist bis 2327°C stabil. Yttriumoxid ist in der Industrie ein weit verbreitetes keramisches Material, aufgrund seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität sowie seiner mechanischen Festigkeit und Härte [39, 40, 41]. Die umfangreiche Forschung, die für die industrielle Anwendung durchgeführt wurde, stellt einen Vorteil für die weitere Anwendung des Yttriumoxids in der Fusion dar.

Die Permeationsreduktion von Yttriumoxid-Dünnschichten

In Hinblick auf die Anwendung in der Fusion wurde die Wasserstoff-Permeation durch Y_2O_3 in den Arbeiten [42, 43, 44, 29, 38, 45, 46] untersucht. Im Folgenden wird betrachtet, in wie fern der Rahmen der bisherigen Forschung in diesem Bereich begrenzt ist, und in wie weit die Notwendigkeit für tieferliegende Untersuchungen besteht.

Chikada untersuchte Yttriumoxid-Dünnschichten mit dem Ergebnis eines ausreichend hohen PRF im Bereich von 1000 [45]. Ein stabiler Permeationsfluss wird hier in der gegebenen Messzeit jedoch nicht erreicht, so dass Ergebnisse von stabilen Gleichgewichtsmessungen mit längeren Messzeiten noch ausstehen. Die in der Arbeit [45] eingesetzte nasschemische metallorganische Abscheidungstechnik lässt nur eine begrenzte Auswahl an Mikrostrukturen des Y_2O_3 zu.

In der Arbeit [43] wird Yttriumoxid mittels metallorganischer Dampfabcheidung (Metal Organic Chemical Vapor Deposition - MOCVD) auf 316L Stahlsubstraten abgeschieden. Die Stöchiometrie der Y_2O_3 -Struktur mit einer Schichtdicke von knapp 400 nm wird mit XPS nachgewiesen. Die Wasserstoff-Permeation bei Temperaturen zwischen 550 °C und 700 °C der zuvor für 5 h bei 700 °C getemperten Dünnschicht zeigt einen maximalen PRF von 240 bis 410. Das Regime ist in der Messreihe nicht stabil und der Exponent der druckabhängigen Permeations-Messkurve fällt bis auf einen Wert von $a = 0,44$, wie im folgenden Abschnitt beschrieben. Diese Absenkung des Exponenten wird mit dem Tempern in Argon während der Messung begründet, welches die Defektstruktur wie Risse und Poren verändern könnte. Die wesentliche Fragestellung, wie sich die Stabilität der Barriere in mehrstündigen Permeationsexperimenten verhält, wird darin nicht diskutiert.

In der Arbeit desselben Erstautors [46] wird eine weitere Permeations-Messreihe der Dünnschicht mit einem identischen Herstellungsverfahren durchgeführt. Jeder Druck wird in der Permeationsmessreihe für eine halbe Stunde stabil gehalten und der Permeationsfluss gemessen. Innerhalb dieser Messzeit erreicht der Permeationsfluss jeweils ein nahezu stabiles Niveau. Über die gesamte Messzeit ist der PRF nicht stabil, sondern fällt mit der Mess-Zeit ab. Diese Degradation setzt sich kontinuierlich fort und der PRF fällt zwischen der ersten und zweiten Messreihe bei 500 °C von 410 auf 275 ab. Bei 700 °C fällt der PRF entsprechend von 100 auf 40 ab. Diese Degradation wird auf Riss- und Porenbildungen der Dünnschicht während der Permeationsmessung zurückgeführt. Außerdem wird die These aufgestellt, dass diese Beschädigung der Dünnschicht durch die Ausbildung einer $FeCr_2O_4$ -Zwischenschicht zwischen Stahlsubstrat und Dünnschicht verursacht wird. Die Zwischenschicht wird mittels XPS nachgewiesen. Eine Y_2O_3 -Barriere mit einem über längere Messzeiten hohen PRF konnte nicht hergestellt werden.

In der Arbeit [44] desselben Erstautors werden mit dem gleichen MOCVD Herstellungsverfahren 120 nm dicke Y_2O_3/Cr_2O_3 -Kompositdünnschichten abgeschieden, mit der Motivation, den PRF durch die Cr_2O_3 -Zwischenschicht weiter abzusenken. Mit derselben Permeations-Messdurchführung mit halbstündigen konstanten Druckintervallen im HDV zeigt die Y_2O_3/Cr_2O_3 -Kompositdünnschicht eine weit bessere Stabilisierung als in der vorherigen Veröffentlichung. Nach dem jeweiligen Tempern in Argon der Y_2O_3/Cr_2O_3 -Kompositdünnschichten erreichen diese einen maximalen PRF von 610 bei 500 °C. Das Tempern in Wasserstoff senkt den PRF der Kompositdünnschichtbarriere um einen Faktor von ca. 8 ab. Somit ist eine Aussage über eine Langzeitstabilität der Kompositdünnschichten unter Wasserstoff-Gas noch ausstehend.

In den bisherigen Permeationsexperimenten von Er_2O_3 weist das Er_2O_3 die gleiche kristallographische Phase und eine ähnliche polykristalline Struktur wie Y_2O_3 auf. Für Er_2O_3 wurde gezeigt, dass die Mikrostruktur Einfluss auf die Permeation hat. Die thermische Behandlung beeinflusst die Korngröße des Oxids und führt zu einer kolumnaren Kornstruktur. Der Permeationsfluss verhält sich reziprok-proportional zur Korngröße. Dieses Verhältnis deutet auf einen dominierten Wasserstoff-Fluss entlang der Korngrenzen hin [38].

Ein vergleichbares Experiment dazu, ob der Wasserstoff in Y_2O_3 primär über den Bulk der Körner oder über die Korngrenzen fließt, existiert bisher nicht in der Literatur und ist Gegenstand dieser Arbeit. In dem Zusammenhang wird der Einfluss von mehrwöchigen thermischen Behandlung auf die Struktur von Y_2O_3 untersucht.

Das Regime der Wasserstoff-Permeation von Yttriumoxid-Dünnschichten

Nach Chikada konnte die bisherige Forschung nicht das limitierte Regime der Permeation durch Y_2O_3 zeigen. Insgesamt verhält sich die Permeation durch Y_2O_3 ähnlich zum umfangreich untersuchten Er_2O_3 [45]. Im Zusammenhang mit der gleichen kristallographischen Phase der beiden untersuchten Oxide folgert Chikada, dass sich die Erkenntnisse über das Regime von Er_2O_3 auf das Regime von Y_2O_3 übertragen lassen. Der experimentelle Beweis dieser These steht noch aus.

Das Regime des Yttriumoxids wird in der Arbeit [42] untersucht. Die Dünnschichten werden mit dem Verfahren der metallorganischen Dampfabscheidung (MOCVD) auf 316L Stahlsubstraten deponiert, wie im vorherigen Abschnitt der identischen Dünnschichten beschrieben. Mittels XPS konnte gezeigt werden, dass die Y_2O_3 -Stöchiometrie erreicht wird. Der Exponent a der druckabhängigen Permeations-Messkurve kann für die Identifikation des limitierten Regimes verwendet werden, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Ein stabiler Exponent konnte weder im diffusionslimitierten Regime mit $a = 0,5$, noch im oberflächenlimitierten Regime mit $a = 1$ erreicht werden. Der Exponent schwankt zwischen $a < 0,5$ bis $a = 0,75$, so dass ein reines Regime nicht identifiziert werden konnte.

In dieser Arbeit werden mehrtägige Messreihen durchgeführt. Der Permeationsfluss wird für jede Druckstufe mit konstantem Druck im HDV für mehrere Stunden stabilisiert. Erst bei dieser langen Messzeit wird ein stabiler Permeationsfluss im Gleichgewicht erreicht.

3.5 Magnetron-Deponierung des Yttriumoxids

3.5.1 Keramischer und metallischer Prozess

Die Abhängigkeit der Deponierungsspannung von der Sauerstoffzufuhr bei der reaktiven RF-Magnetron-Abscheidung von Yttriumoxid-Dünnschichten zeigt einen hystereseartigen Kurvenverlauf, wie es in Abschnitt 5.2.4 anhand des Graphen in Abb. 5.2 detailliert beschrieben wird. Im Wesentlichen zeigt der Kurvenverlauf eine hohe konstante Spannung für kleine Sauerstoff-Einlassflüsse und eine niedrige konstante Spannung für große Sauerstoff-Einlassflüsse. Die beiden stabilen konstanten Spannungen bei bestimmten Sauerstoff-Einlassflüssen entsprechen den beiden Arbeitspunkte dieser Arbeit. Die Deponierung mit den beiden jeweiligen Arbeitspunkten werden als der keramische und der metallische Prozess bezeichnet. Die Deponierungsrate des metallischen Prozesses ist um den Faktor ~ 100 größer als die des keramischen Prozesses. Dies führt zu Unterschieden in der Yttriumoxid-Mikrostruktur der beiden Prozesse.

3.5.2 Bisherige Forschung über die Fertigung des Yttriumoxids

Lei et al. untersuchen die reaktive Magnetron-Deponierung von Yttriumoxid mittels DC-Zerstäuben auf den Substraten Glas- und (100)-orientiertem Silizium [47, 48]. Sie beobachten ebenfalls den typischen hystereseartige Kurvenverlauf. In der Arbeit [47] wird mit den Arbeitspunkten des metallischen und des keramischen Prozesses die kubische Phase abgeschieden. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die Dünnschicht des metallischen Prozesses eine dichtere Struktur mit größeren Körnern und geringerer Porosität erreicht.

In [47] existiert noch ein weiterer Arbeitspunkt bei der geringst möglichen Sauerstoffzufuhr des keramischen Prozesses kurz vor dem Umschlagpunkt zu der größeren Spannung. Nach der Abscheidung mit diesem Arbeitspunkt wird eine metastabile Mischphase zwischen der monoklinen und kubischen Phase beobachtet.

Diese Untersuchungen in [47] wurden nicht für die RF-Magnetron-Abscheidung des Yttriumoxids auf RAFM-Stählen durchgeführt. Außerdem fehlen die zugehörigen Permeationsmessungen und die Untersuchungen, ob die Yttriumoxid-Barriere unter Fusionsbedingungen wie Temperaturen von 550°C und Wasserstoff-Gas stabil bleibt. Diese notwendigen Untersuchungen für die Anwendung als Permeationsbarriere werden in dieser Arbeit durchgeführt.

3.6 Yttriumoxid-Kristallwachstum im Magnetron

In der Magnetron-Deponierung bestimmen Parameter wie Oberflächentemperatur der Probe, Druck und Sauerstoff-Anteil das Kristallwachstum. Dies hat Auswirkungen auf die abgeschiedene Kornstruktur, wie es in den Arbeiten [49, 50] beschrieben ist.

In der Arbeit [51] ist detailliert am Beispiel der Deponierung von Aluminium dargestellt, welchen Einfluss Sauerstoff-Verunreinigungen auf das Kristallwachstum haben. Für diese Untersuchung werden unterschiedliche Sauerstoff-Konzentrationen im Argon-Plasma eingestellt. Zwar ist die Intention und der Ausblick in [51] die weitgehend sauerstoff-freie Metallabscheidung, aber die Untersuchungsmethode mit einer kontrollierten Sauerstoff-Konzentration im Plasma entspricht der Methode dieser Arbeit. In dieser Arbeit wird die Yttriumoxid-Abscheidung mit dem reaktiven Magnetron-Prozess unter Sauerstoff-Zufuhr ins Argon-Plasma durchgeführt. Der Sauerstoff-Anteil hat in dieser Arbeit und in [51] jeweils ähnliche Auswirkungen auf das Kristallwachstum, so dass dieses Modell der Aluminium-Abscheidung unter Sauerstoff-Zufuhr auf die Abscheidung von Yttriumoxid übertragbar ist, bzw. hierauf erweitert werden kann.

3.6.1 Korngrenzen an der Oberfläche

Im Deponierungsprozess entstehen kontinuierlich neue Keime mit zufälligen Orientierungen auf der Substrat-Oberfläche. Sie wachsen zu Körnern. Abhängig von ihrer Orientierung weisen sie unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten auf. Im aktiven Wachstumsprozess eines schnell wachsenden Kornes werden die benachbarten langsamer wachsenden Keime restrukturiert und in die Phasen und Orientierung dieses Kornes eingegliedert. Im passiven Wachstumsprozess hingegen bleiben die neu entstehenden Körner in ihrer ursprünglichen Orientierung erhalten. Abb. 3.2 a und b zeigen den Beginn der Deponierung mit einem individuellen Nukleations-Keim auf der Substratoberfläche. Es entsteht eine Dreiphasenlinie am Rand des Keims, wo er gleichzeitig an das Substrat und die Plasmaphase angrenzt. Die Dreiphasenlinie verhält sich entweder aktiv oder passiv im weiteren Kristallwachstum. Aktive Dreiphasenlinien restrukturieren anliegende Keime auf der Substratoberfläche, so dass auf der Oberfläche großflächige Körner entstehen.

Aktive und passive Strukturierungsprozesse spielen auch dann eine Rolle, wenn die wachsenden Körner Teil einer polykristallinen Struktur werden, wie es in Abb. 3.2 c und d dargestellt ist. Hier verhalten sich die Korngrenzen an der Oberfläche entweder aktiv oder passiv gegenüber der weiteren Monolagen-Nukleation.

Gitterfehlstellen begünstigen die Diffusion. Dreiphasengrenzlinien und Korngrenzen an der Oberfläche sind stark ausgeprägte Gitterfehlstellen, welche die Diffusion und die Oberflächendiffusion von Yttrium und Sauerstoff begünstigen. Aus diesem Grund können sich die Dreiphasengrenzlinien und Korngrenzen positiv auf eine Restrukturierung der benachbarten Körner auswirken und zu dem aktiven Wachstum führen (Abb. 3.2 (c)). In einem reinen Plasma ohne Sauerstoff sind die Korngrenzen aktiv und es entsteht eine Kornstruktur wie sie in Abb. 3.2 (e) dargestellt ist. Unter Zugabe von Sauerstoff bildet sich eine kontaminierte Phase bei der Korngrenze aus, welche sich passiv gegenüber einer Restrukturierung der Phase des Kornes verhält [51]. In diesem Fall sind die Korngrenzen passiv (Abb. 3.2 (d)).

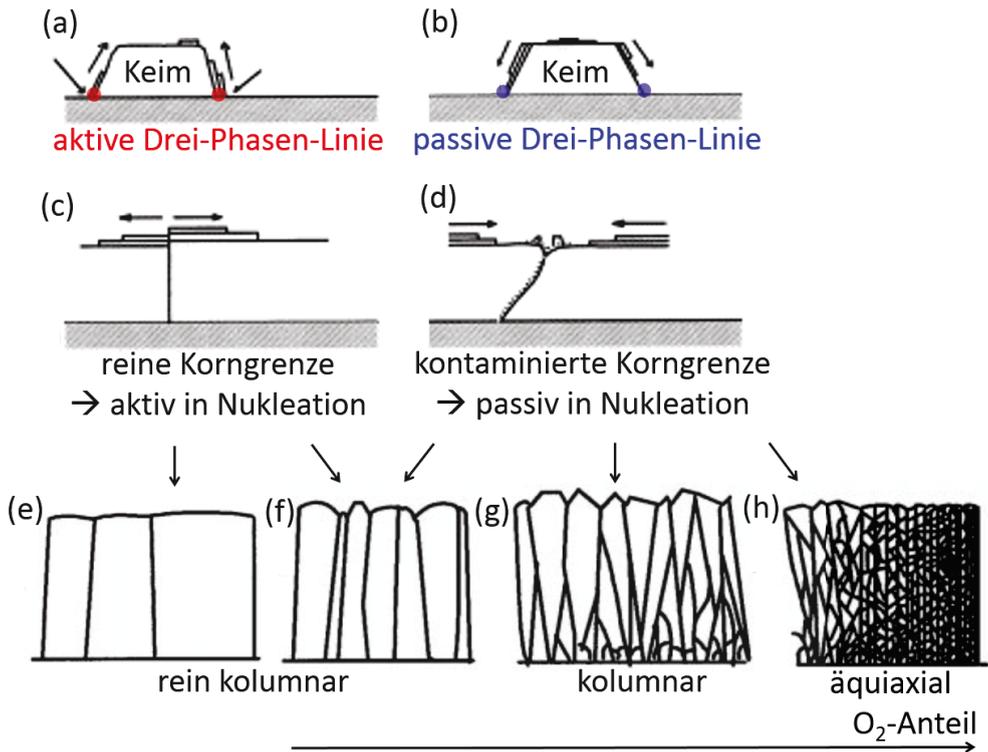


Abbildung 3.2: (a und b) Die beiden Formen des Wachstums von Keimen auf der Substratoberfläche. (c und d) Die beiden Formen des Wachstums der polykristallinen Struktur. (e - h) Kornstrukturen der Dünnschicht bei zunehmenden Sauerstoff-Anteil im Prozess-Plasma der Abscheidung. Überarbeitete Abbildung aus [51].

Die Analysen dieser Arbeit ergeben, dass sich die Abweichung von der Gleichgewichts-Stöchiometrie von Y_2O_3 in der kontaminierten Phase zu Gunsten eines größeren Sauerstoff-Anteils einstellt, so dass diese Phase als sauerstoff-reiche Phase, und die passiven Korngrenzen als sauerstoff-reiche Korngrenzen bezeichnet werden. Diese passiven Korngrenzen können zu den folgenden unterschiedlichen Prozessen führen, welche vom Sauerstoffanteil abhängig sind.

3.6.2 Geringer Sauerstoffanteil

Bei niedrigem Sauerstoff-Anteil wird das kolumnare Kristallwachstum kaum gestört, wie es in Abb. 3.2 (f) gezeigt ist. Lediglich werden die kolumnaren Säulen mit steigendem Sauerstoff-Anteil dünner, da der Sauerstoff die Restrukturierung auf der Substratoberfläche limitiert, wie es in Abb. 3.2 (b) gezeigt ist.

3.6.3 Mittlerer Sauerstoffanteil und heiß metallischer Prozess

Abb. 3.2 (g) zeigt die Kornstruktur bei einem mittleren Sauerstoff-Anteil. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Körner ist abhängig von ihren individuellen Eigenschaften wie ihrer Orientierung. Da die Körner auf der Substratoberfläche zufällig orientiert sind, entsteht eine Wachstums-Konkurrenz der verschiedenen Körner. Nur die schneller wachsenden Körner setzen ihr Wachstum über die gesamte Höhe der Dünnschicht kolumnar und in V-Form fort. Auf diese Weise wird das Wachstum der langsamer wachsenden Körner nahe dem Substrat gestoppt. So entsteht in ansteigender Höhe der Dünnschicht ein zunehmender Durchmesser der Körner und bei dem Substrat kleinere Körner. Diese kolumnare Kornstruktur entspricht der heiß metallischen Dünnschicht dieser Arbeit. Der Deponierungsprozess wird in Abschnitt 5.2.5 beschrieben.

3.6.4 Hoher Sauerstoffanteil und keramischer Prozess

Abb. 3.2 (h) zeigt die Struktur bei dem größten Sauerstoff-Anteil. In [51] führt der hohe Sauerstoffanteil beim Kristallwachstum dazu, dass sich in periodischen Abständen eine Aluminiumoxid-Deckschicht auf dem Aluminium-Metall bildet. Diese Deckschicht blockiert das Kristallwachstum und bildet eine horizontale Korngrenze, so dass die äquiaxiale Kornstruktur entsteht.

Dieser Aspekt des Modells in [51] lässt sich auf die Abscheidung des Yttriumoxids erweitern. Die gesamte Oberfläche der Dünnschicht wird in periodischen Abständen mit der sauerstoffreichen Phase kontaminiert, welche jeweils das Kornwachstum der Gleichgewichtsphase stoppt. Die sauerstoffreichen Korngrenzen verhalten sich passiv gegenüber einer Eingliederung der Körner der Gleichgewichtsphase. So entsteht die äquiaxiale Struktur. Aufgrund des unterbrochenen Kornwachstums existieren in der äquiaxialen Dünnschicht Körner mit deutlich kleineren Durchmessern als die Durchmesser der säulenförmigen Körner der kolumnaren Dünnschicht, wie es in Abb. 3.2 (h) dargestellt ist. In dieser Arbeit entspricht diese Struktur der keramischen Dünnschicht, welche im Magnetron bei dem größten Sauerstoff-Anteil abgeschieden wird.

3.7 Bindung an das Strukturelement und an das PFM

In Hinblick auf die Anwendung in der Fusion wird die Bindung des Wolframs an das Eurofer-Substrat untersucht, da Wolfram der aussichtsreichste Kandidat für das PFM ist. Für den Einsatz von Yttriumoxid als Permeationsbarriere spielt dessen Bindung an beide Materialien Eurofer und Wolfram eine Rolle. Da die gesamte Komponente unter thermischer Last steht, ist für die Stabilität der Komponente eine geringe Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Materialien vorteilhaft. Der thermische Ausdehnungskoeffizient bei Raumtemperatur des Yttriumoxids liegt mit $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [52] zwischen dem des Eurofer-Substrats mit $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [53] und dem des Wolframs mit $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [54].

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals untersucht, ob es unter thermischer Last in der Yttriumoxid-Dünnschicht zur Bildung von Rissen oder Abplatzungen kommt, aufgrund der thermisch induzierten Spannung. In dieser Analyse wird gezeigt, dass bestimmte Prozessparametern der Magnetron-Abscheidung existieren, nach welchen die Yttriumoxid-Dünnschichten auf Eurofer nach zyklischer thermischer Belastung zwischen Raumtemperatur und 550 °C rissfrei bleiben.

Wie oben angegeben, liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient des Yttriumoxids zwischen dem des Eurofers und dem des Wolframs. Somit kann die Yttriumoxid-Zwischenschicht unter thermischer Belastung dazu beitragen die mechanischen Spannung im PFM abzusenken. In [55] werden mit den identischen Magnetron-Prozessparametern dieser Arbeit Yttriumoxid-Dünnschichten des metallischen Prozesses auf spiegelpolierten Wolfram-Oberflächen und auf Wolfram-Fasern abgeschieden und im REM untersucht [56, 57]. Yttriumoxid als Zwischenschicht zwischen Eurofer und Wolfram ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen und geht über diese Arbeit hinaus.

3.8 Eurofer und Wasserstoff-Permeation

3.8.1 Regime

Die Permeation durch Stähle - wie auch die durch Eurofer - wird im Allgemeinen als diffusionslimitiert angenommen, da dies in Übereinstimmung mit zahlreichen experimentellen Ergebnissen steht, wie in [7] beschrieben. Jedoch existieren hierzu bis heute keine systematischen experimentellen Untersuchungen [13]. So ist beispielsweise Pisarev der Auffassung, dass Oberflächeneffekte unterschätzt werden könnten [58]. Die experimentelle Bestimmung des Permeations-Regimes von Stählen ist grundsätzlich mit der Schwierigkeit behaftet, dass im Experiment keine reine Stahloberfläche beobachtet wird, sondern dass der Stahl stattdessen eine Oxidschicht aufweist. Zudem kann es im Permeationsexperiment zu einem Wachstum der Oxidschicht kommen, falls im Experiment minimale Sauerstoff-Verunreinigungen vorliegen. Die Oberflächenoxidation reduziert die Rekombinationsraten-Konstante und wirkt sich somit als eine Verschiebung des Regimes zum oberflächenlimitierten Regime aus, wie es für den Stahl MANET gezeigt wurde [59]. Aus diesem Grund werden diese Experimente in der Regel von genauen Untersuchungen der verwendeten Stahloberfläche begleitet. Aufgrund des Einflusses einer Oxidschicht auf das Regime ist die Fortführung einer systematischen und eindeutigen experimentellen Bestimmung des Regimes von Eurofer notwendig. Dabei steht im Fokus, eine ausgeprägte Oberflächenoxidationen zu vermeiden und die Oxidschicht zu analysieren.

In dieser Arbeit wird die Dicke der Oxidschicht auf dem Stahl mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt. Es wird gezeigt, dass während der Permeationsmessung keine Veränderungen der Oxidschicht auftreten, welche die Permeation beeinflussen würden.

3.8.2 Permeationsmessungen und Aktivierungsenergie

Aus den Angaben in der Arbeit [13] lässt sich die Aktivierungsenergie $E_{Perm\,RAF\!M}$ der bcc martensitischen RAFM Stähle mit Gleichung 4.10 in Abschnitt 4.1.2 ableiten als:

$$E_{Perm\,RAF\!M} = E_{D\,RAF\!M} + E_{s\,RAF\!M} = (13,2 + 28,6) \text{ kJ/mol} = 41,8 \text{ kJ/mol}$$

Dies wird als Vergleichswert für die untersuchten Proben verwendet. Hierin ist $E_{D\,RAF\!M}$ die Aktivierungsenergie der Zwischengitter-Diffusion und $E_{s\,RAF\!M}$ die Aktivierungsenergie der Löslichkeit. In dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der Permeation experimentell untersucht. Hieraus lässt sich die Aktivierungsenergie E_{Perm} des RAFM-Stahls Eurofer ableiten.

Ein weiterer Vorteil der Permeationsmessung des Eurofers in der neu konstruierten Permeationsanlage ist, dass unter Verwendung dieser Permeationsergebnisse der PRF mit einem minimalen relativen Fehler bestimmt werden kann. Dies bezieht sich auf den PRF von allen Dünnschichtbarrieren auf Eurofer, die in dieser Anlage vermessen werden.

3.9 Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Yttriumoxid-Dünnschichten hergestellt und der Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und der Wasserstoff-Permeation untersucht. Der Fokus der Untersuchung liegt auf der Struktur der Korngrenzen und der Porosität der Yttriumoxid-Dünnschichten.

Fertigung

Die Eurofer-Scheiben werden beidseitig poliert. Die Yttriumoxid-Dünnschichten werden in der reaktiven Magnetron-Abscheidung mit verschiedenen Prozess-Parametern beidseitig auf den Eurofer-Scheiben abgeschieden. Verwendet wird ein Argon-Sauerstoff-Plasma, das mit einer Wechselspannung im Radiofrequenzbereich betrieben wird. Die Schichtdicken liegen im Bereich von $1\ \mu\text{m}$. Die verschiedenen Prozess-Parameter im Magnetron haben einen Einfluss auf die Art des Wachstums der Körner der Yttriumoxid-Dünnschichten, das zu unterschiedlichen Mikrostrukturen und kristallographischen Phasen führt.

Auf einigen Eurofer-Scheiben und Yttriumoxid-Dünnschichten wird eine Palladium-Dünnschicht abgeschieden. Die Permeationsmessungen durch die gesamte Sandwich-Struktur mit Palladium dienen zum Verständnis der Oberflächeneffekte der Permeation.

Thermische Stabilität und elektrische Aufladungseffekte

Die Stabilität der Yttriumoxid-Dünnschichten auf Eurofer und die Stabilität der Palladium-Dünnschichten werden unter thermischer Last bis 550 °C im Vakuum und in Wasserstoff-Atmosphäre untersucht. Aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten induziert das Eurofer unter thermischer Last eine Spannung in die Dünnschicht. Auch das Yttriumoxid induziert eine Spannung in der Palladium-Schicht. Für die Permeationsmessungen werden nur Dünnschichten verwendet, die unter diesen Lasten rissfrei bleiben und sich nicht ablösen. Die Stabilität der Dünnschichten wird mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen der Yttriumoxid-Dünnschichten werden die elektrischen Aufladungseffekte der Yttriumoxid-Oberflächen untersucht. Falls Aufladungseffekte vorhanden sind, beeinflussen sie die Wasserstoff-Permeation.

Mikrostruktur, kristallographische Phase und Wasserstoff-Permeation

FIB-Schnitte, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie dienen zur Untersuchung der Mikrostruktur, bzw. der Kornstruktur. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen unterstützen die Untersuchungen der Kornstruktur, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben. Die Yttriumoxid-Dünnschichten der verschiedenen Prozessparameter unterscheiden sich in ihren Korngrößen, in der Dichte und Art ihrer Korngrenzen und in ihrer Porosität.

Die Stöchiometrie wird mittels Zerstäubungs-XPS und GDOES untersucht. Mittels Röntgendiffraktometrie werden die kristallographischen Phasen und die Gitterdehnungen analysiert. Die Dünnschichten für die Permeationsmessungen weisen die kubische Phase und die Y_2O_3 -Stöchiometrie auf.

Basierend auf diesen Dünnschicht-Systemen ist es erstmals in dieser Arbeit möglich zu zeigen, wie die Permeation durch Yttriumoxid von der Struktur der Korngrenzen beeinflusst wird. Es lässt sich ableiten, ob der Wasserstoff primär über den Bulk oder über die Korngrenzen des Y_2O_3 fließt.

Die Ausbildung unterschiedlicher oxidischer Zwischenschichten an der Grenzfläche zwischen Yttriumoxid und Eurofer wird mittels Zerstäubungs-XPS untersucht. Elemente wie Chrom, Eisen und Sauerstoff können zur Grenzfläche diffundieren und eine Zwischenschicht bilden, welche die Permeation durch die gesamte Probe beeinflusst. Auch der Einfluss der Porosität auf die Permeation wird analysiert.

Mehrwöchige Permeationsmessreihen

In Hinblick auf Veränderungen der Mikrostruktur der Barriere über längere Zeitskalen unter thermischer Last und Wasserstoff-Atmosphäre sind zahlreiche Einflüsse unbekannt, wie bei-

spielsweise das Wasserstoff-Inventar und die Restrukturierung der kubischen Phase. Aus diesem Grund sind mehrwöchige Permeationsmessungen unerlässlich, um diese Effekte auf diesen längeren Zeitskalen zu verstehen. Nur so kann eine Annäherung an das Permeations-Verhalten für eine Langzeitbelastung in der Anwendung gefunden werden. In der Literatur existiert kein Ergebnis, welches eine stabile mehrwöchige Permeationsmessung ohne eine Degradation der Yttriumoxid-Barriere zeigt.

In dieser Arbeit wird die Permeation in ein- bis dreiwöchigen zyklischen Temperaturmessungen untersucht, bis sich das untersuchte System stabilisiert hat.

Für eine möglichst hohe Messgenauigkeit wird je nach Probe bei jeder Druckstufe der Permeationsfluss zwischen 30 min und 3 h stabilisiert, bis die Permeation durch die Probe einen stabilen Gleichgewichtszustand erreicht. Erst diese Stabilisation ermöglicht die Identifikation des limitierten Regimes über die Druckabhängigkeit der Permeation.

Mehrtägiges Befüllen mit Wasserstoff

Das Befüllen mit Wasserstoff bis zur Sättigung von einer der untersuchten Yttriumoxid-Mikrostrukturen kann den Permeationsfluss für mehrere Tage beeinflussen. Ähnliches trifft auch auf das Palladium zu. Das Wasserstoff-Inventar der Yttriumoxid-Dünnschichten wird mittels thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Zu Beginn einer Permeationsmessreihe kann der Permeationsfluss scheinbar gering sein, wenn der Wasserstoff größtenteils noch nicht vollständig durch die Barriere permeiert, sondern zunächst in der Yttriumoxid-Dünnschicht gelöst wird. Einige Proben werden vor den Permeationsmessungen für mehrere Tage im Vakuum oder in Wasserstoff getempert. So können jeweils Proben mit unterschiedlichem Wasserstoff-Inventar in den Permeationsmessungen untersucht werden.

Mehrtägige Phasentransformation

Einige kubische Yttriumoxid-Dünnschichten weisen nach dem Tempern zu einem kleinen Anteil die monokline Phase des Yttriumoxids auf. Sie erreichen erst nach mehrtägigem Tempern vollständig die kubische Phase. Die Permeation dieser Proben wird in Abhängigkeit der Temperatur analysiert.

Aktivierungsenergie und Regime

Die Temperaturabhängigkeit der Permeation wird genutzt, um für Eurofer und für die verschiedenen Dünnschichten auf Eurofer die Aktivierungsenergien der Permeation E_{Perm} zu bestimmen.

Das limitierte Regime wird mit den drei folgenden Punkten analysiert:

- Das rein diffusionslimitierte Regime ist schichtdickenabhängig und wird mit Proben unterschiedlicher Yttriumoxid-Schichtdicke untersucht.
- Die Druckabhängigkeit der Permeationsmessung wird genutzt, um das Regime der Dünnschichten zu identifizieren.
- Die Permeation durch Eurofer und durch Yttriumoxid werden jeweils mit mehreren Proben mit und ohne einer Palladium-Deckschicht verglichen, um erstmals eine von Oberflächenprozessen unabhängige Analyse des Yttriumoxid durchzuführen, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben.

Defektstrukturen

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Defektstrukturen auf die Permeation untersucht. Hierbei sind die Defektstrukturen teilweise vergleichbar mit Defekten, die durch fusionsrelevante Neutronenbestrahlung hervorgerufen werden. So wird der Zusammenhang von Mikrostruktur, Porosität und Wasserstoff-Permeation untersucht.

Permeations-Anlage

Eine neue Permeations-Anlage wird konstruiert, um die speziellen Permeationsmessungen dieser Arbeit durchführen zu können. Wie in Abschnitt 6.2.9 beschrieben, ist für eine ausreichende Messgenauigkeit der automatisierte Betrieb für längere Messzeiten als 24 h notwendig. Hierfür werden in dieser Permeations-Anlage das kontinuierlich arbeitende Massenspektrometer, das automatisierte Einlassen von Deuterium auf bestimmte Druckwerte und der Ofen bis zu Temperaturen von 550 °C für einen autarken Betrieb über Nacht ausgelegt. Diese Permeations-Anlage zeichnet sich durch eine große Anzahl an Kalibrationslecks mit Flüssen im gesamten Messbereich und durch einen sehr guten Basisdruck im Niederdruckvolumen im Bereich von $< 10^{-9}$ mbar aus. Dies ermöglicht eine verbesserte Messempfindlichkeit und Messgenauigkeit für kleine Permeationsflüsse in dieser Anlage. Die Konstruktion eines neuen Probenhalters ermöglicht einen erheblich zuverlässigeren Probeneinbau. Mittels einem erstmals in dieser Arbeit eingesetzten Purifier können Oberflächenoxidationen der reinen polierten Eurofer-Oberfläche stark reduziert werden, was die Genauigkeit des gemessenen Permeationsreduktionsfaktors verbessert. In Hinblick auf die Oberflächenoxidation wird die Eurofer-Oberfläche mittels Zerstäubungs-XPS analysiert.

Kapitel 4

Grundlagen

4.1 Permeation und limitiertes Regime

4.1.1 Theorie der Löslichkeit, Diffusion und Permeation

In diesem Abschnitt wird der idealisierte Fall betrachtet, dass bei der Wasserstoffdiffusion durch den Festkörper der mögliche zusätzliche Wasserstofftransport gebunden an Gitterdefekte vernachlässigbar klein ist. In Abschnitt 4.1.4 wird der alternative Fall beschrieben, dass dieser Wasserstofftransport gebunden an Gitterdefekte nicht vernachlässigbar ist. Dieser alternative Fall ist in dieser Arbeit weniger relevant.

Löslichkeit

Die Löslichkeit K ist ein Maß für das Vermögen eines Festkörpers, eine bestimmte Menge eines Fremdstoffes über seine Oberfläche aufzunehmen. Analoges gilt für die Löslichkeit in Flüssigkeiten.

Für die verschiedenen Prozesse des Wasserstoffs an der Oberfläche existieren jeweils die zugehörige Aktivierungsenergien, die in Abb. 4.1 angegeben sind. Jeder Prozess bei der Oberfläche wird hierbei durch eine eigene Relation der Löslichkeit beschrieben. Ausgehend von der Gasphase überwindet das Wasserstoff-Molekül, das in der Graphik mit „H₂“ markiert ist, die Aktivierungsenergie der Adsorption an der Oberfläche des Festkörpers E_{ads} . An der Oberfläche wird das Wasserstoff-Molekül dissoziiert und erreicht das Energieminimum, welches in Abb. 4.1 mit „H+H“ markiert ist. Ausgehend von diesem Energieminimum kann der Wasserstoff entweder wieder in die Gasphase desorbiert werden, wobei die Aktivierungsenergie E_{des} überwunden wird, oder der Wasserstoff wird atomar vom Festkörper absorbiert und überwindet die Aktivierungsenergie E_H . Aufgrund der Oberfläche des Festkörpers unterscheidet sich diese Energiebarriere an der Grenzfläche um den Energiebetrag E_B von der Energiebarriere zwischen zwei Gitterplätzen des Wasserstoffs innerhalb des Festkörpers E_D .

Zwischen der Gasphase und einem solchen Gitterplatz des Festkörpers ergibt sich aus den einzelnen Aktivierungsenergien insgesamt die Aktivierungsenergie der molekularen Löslichkeit zu E_s [60]. Das Material in Abb. 4.1 hat eine negative Aktivierungsenergie der Löslichkeit $E_s < 0$, wie es beispielsweise für Palladium an Luft der Fall ist. Eisen hingegen hat an Luft eine positive Aktivierungsenergie der Löslichkeit.

Im Fall eines stetigen Wasserstoff-Flusses von der Gasphase durch den Festkörper $J_{dif} \neq 0$ und im Fall eines Konzentrationsgradienten im Festkörper hängt der Wasserstoff-Fluss von der Energiebarriere E_{ads} ab, die zum Eintritt in den Festkörper überwunden werden muss, sowie von der Aktivierungsenergie der Löslichkeit E_s . Der Diffusionsfluss des Wasserstoffs mit $J_{dif} \neq 0$ wird im folgenden Abschnitt über die *Permeation* ausführlich dargestellt. Im Baskes-Modell [60, 61] gilt für die thermodynamische Löslichkeit des Festkörpers K^* in diesem Fall näherungsweise:

$$K^* = K_0^* e^{2(E_{ads}-E_s)/RT} \quad (4.1)$$

Hier ist K_0^* die Löslichkeitskonstante (für $J_{dif} \neq 0$) und T die Temperatur. Die Gaskonstante R ergibt sich aus dem Produkt der Avogadro-Konstante N_A und der Boltzmann-Konstante k : $R = N_A k$. Mit der Avogadro-Konstante wird die Aktivierungsenergie auf die Stoffmenge bezogen.

Für den Fall, dass kein Wasserstoff-Fluss $J_{dif} = 0$ existiert, und sich die Wasserstoffmoleküle in der Gasphase mit dem im Material gelösten Wasserstoff im Gleichgewicht befinden, ist die thermodynamische Löslichkeit K gegeben als:

$$K = K_0(\nu, \lambda, m) e^{-2E_s/RT} \quad (4.2)$$

Die Aktivierungsenergie der molekularen Löslichkeit E_s ist die einzige Aktivierungsenergie, von welcher die Löslichkeit K in diesem Fall abhängt. Gemäß Abb. 4.1 lässt sich die Aktivierungsenergie der molekularen Löslichkeit auch darstellen als: $E_s = E_D + E_B - E_H + E_{des} - E_{ads} = \sum E_i$ [62]. Für jedes einzelne Aktivierungsenergie-Element E_i existiert eine zugehörige Relation für das Löslichkeitskonstanten-Element $K_i(\nu, \lambda, m)$. Die Löslichkeitskonstante $K_0(\nu, \lambda, m)$ resultiert aus den einzelnen Löslichkeitskonstanten-Elementen $K_i(\nu, \lambda, m)$. Die Löslichkeitskonstante $K_0(\nu, \lambda, m)$ steht in einer Abhängigkeit zum Gitterabstand des Festkörpers λ , zur Debye-Frequenz ν und zur Masse des Wasserstoffs m . In dem Modell über den Hopping-Mechanismus wird eine breite Verteilung von Frequenzen angenommen, mit welcher der Wasserstoff von ei-

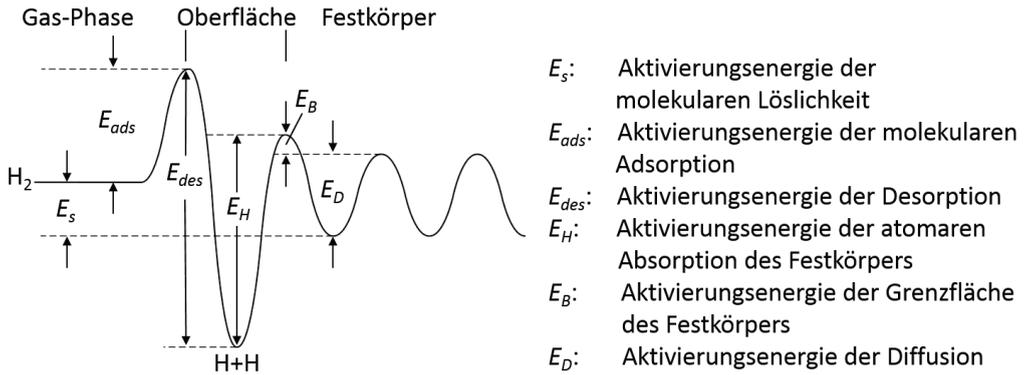


Abbildung 4.1: Aktivierungsenergien der Löslichkeit und der Diffusion bei der Oberfläche und im Festkörper.

nem zum nächsten Energie-Minimum des Gitterpotentials im Festkörpers mit dem jeweiligen Abstand λ springt. Dabei ist ν die mittlere Frequenz der Wasserstoff-Sprünge im Hopping-Mechanismus [63]. Analog lässt sich dies auch für die Relation der Löslichkeitskonstante $K_0^*(\nu, \lambda, m)$ ableiten.

Im Folgenden ist eine Fallunterscheidung zwischen positiver und negativer Aktivierungsenergie der Löslichkeit nötig. Im Allgemeinen gilt: Je kleiner die positive Aktivierungsenergie der Löslichkeit $E_s > 0$ ist, desto größer ist die Wasserstoff-Löslichkeit des Materials $K(E_s)$. Falls die Aktivierungsenergie der Löslichkeit negativ ist, gilt: Je weiter sich die negative Aktivierungsenergie der Löslichkeit $E_s < 0$ unter dem Nullpunkt befindet, desto größer ist die Wasserstoff-Löslichkeit. Außerdem liegt bei negativer Aktivierungsenergie eine größere Löslichkeit vor, als bei positiver Aktivierungsenergie. Abb. 4.1 stellt den Fall der negativen Aktivierungsenergie der Löslichkeit für Wasserstoff dar. Die Relation zwischen Aktivierungsenergie und Löslichkeit wird im folgenden Abschnitt in der Analogie zur Diffusion begründet.

Diffusion

Der Diffusionskoeffizient D basiert auf der thermodynamischen Arrhenius-Abhängigkeit:

$$D = D_0(\nu, \lambda) e^{-E_D/RT} \quad (4.3)$$

mit $D_0(\nu, \lambda) = \nu\lambda^2/2$

Hier ist E_D die Aktivierungsenergie der Diffusion, wie es in der Graphik in Abb. 4.1 dargestellt ist. Der Gitterabstand λ und die Debye-Frequenz ν sind im vorherigen Abschnitt beschrieben.

Im Folgenden wird betrachtet, welche Größen den stärksten Einfluss darauf haben, dass der Diffusionskoeffizient $D(\nu, \lambda, E_D)$ in verschiedenen kristallinen Materialien bei jeweils derselben Temperatur T unterschiedliche Werte beträgt. Bei diesem Vergleich können ebenso verschiedene kristalline Phasen eines Materials verglichen werden. Die Debye-Frequenzen ν und die Gitterabstände λ sind in solchen unterschiedlichen Materialien ähnlich, verglichen zur stark materialabhängigen Größe der Aktivierungsenergie E_D . Das heißt, dass der Diffusionskoeffizient $D(E_D)$ stark in Abhängigkeit der Aktivierungsenergien streut und schwach in Abhängigkeit der beiden anderen Größen $D(\nu, \lambda)$. Daraus folgt, dass im Allgemeinen eine geringe Aktivierungsenergie der Diffusion E_D einem großen Diffusionskoeffizienten $D(E_D)$ des Materials entspricht [60]. Dies gilt analog für die materialabhängige Wasserstoff-Löslichkeit $K(E_s)$.

In den meisten Metallen verhalten sich die Massen der verschiedenen diffundieren Isotope Wasserstoff (m_H), Deuterium (m_D) und Tritium (m_T) zu den jeweiligen Diffusionskoeffizienten näherungsweise wie:

$$\frac{D_T}{D_i} = \sqrt{\frac{m_i}{m_T}}$$

wobei der Index i für Wasserstoff, oder für Deuterium steht [13]. Beispielweise bildet Titan eine Ausnahme und für Titan ist diese Relation nicht erfüllt. Bei der Gasdiffusion ist die kinetische Energie der Moleküle vernachlässigbar. Die Diffusionskoeffizienten hängen somit im Wesentlichen nur von den Bindungsenergien im Festkörper ab, welche für die Wasserstoff-Isotope fast gleich sind. Daher hat der Massenunterschied der Isotope nur einen kleinen Einfluss auf die Diffusion, wie es obige Relation widerspiegelt.

Permeation

Die Permeation Φ in einem Material setzt sich zusammen aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten D und der Löslichkeit K :

$$\Phi = D K$$

In dieser Arbeit wird eine druck-getriebene Permeation durch die Probe untersucht. Das heißt, es existiert auf einer Seite der Probe ein hoher Wasserstoff-Gasdruck p_{HDV} und auf der anderen Seite ein im Bereich von 10 Größenordnungen kleiner Wasserstoff-Gasdruck p_{NDV} . Entsprechend werden die beiden Seiten der Probe als Hochdruckvolumen (HDV) und als Niederdruckvolumen (NDV) bezeichnet, wie es in Abschnitt 6.2.1 der Permeations-Anlage dargestellt ist. Das Material der Probe bei der Oberfläche adsorbiert den Wasserstoff der Gasphase des HDV. Die Wasserstoff-Konzentration bei der HDV-Seite c_{HDV} steigt gemäß des Sievertschen Gesetzes mit dem Druck im HDV:

$$c_{HDV} \sim \sqrt{p_{HDV}} \quad (4.4)$$

Der Wasserstoff der HDV-Seite diffundiert durch das Material der Probe, bis es die Probenseite des NDV erreicht. Das analoge Sievertsche Gesetz gilt entsprechend für die Proben-Seite des NDV: $c_{NDV} \sim \sqrt{p_{NDV}}$. Die Wasserstoff-Konzentration der NDV-Seite ist entsprechend dem geringen NDV-Gasdruck klein.

Im Speziellen für die Sorption eines zweiatomigen Moleküls, das im Festkörper einatomig permeiert - wie es beispielsweise für Wasserstoff in Metallen der Fall ist - gilt aufgrund der verschiedenen Spezies H_2 und H:

$$c_H = K \sqrt{p_{H_2}} \quad (4.5)$$

In diesem Fall ist also die Proportionalitätskonstante der Gleichung (4.4) die Löslichkeit K .

Gemäß dem ersten Fick'schen Gesetz führt der Konzentrationsgradient innerhalb der Probe zwischen der hohen Konzentration beim HDV c_{HDV} und der niedrigen Konzentration beim NDV c_{NDV} zu einem Wasserstoff-Fluss in Richtung der geringeren Konzentration:

$$J_{dif} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.6)$$

Hier sind J_{dif} der Diffusionsfluss des Wasserstoffs und ∂x ein Wegelement in der Flussrichtung. In dieser Arbeit wird grundsätzlich die Sorption eines zweiatomigen Moleküls betrachtet, welches im Festkörper einatomig permeiert. Somit folgt mit Gleichung (4.5) und mit der Dicke der Probe d :

$$J_{dif} = D \frac{c_{HDV} - c_{NDV}}{d} = D K \frac{\sqrt{p_{HDV}} - \sqrt{p_{NDV}}}{d} \quad (4.7)$$

Aufgrund des um im Bereich von 10 Größenordnungen kleineren Wasserstoff-Gasdrucks im NDV mit $p_{NDV} \ll p_{HDV}$ folgt:

$$J_{dif} = \frac{D K}{d} \sqrt{p_{HDV}} \quad (4.8)$$

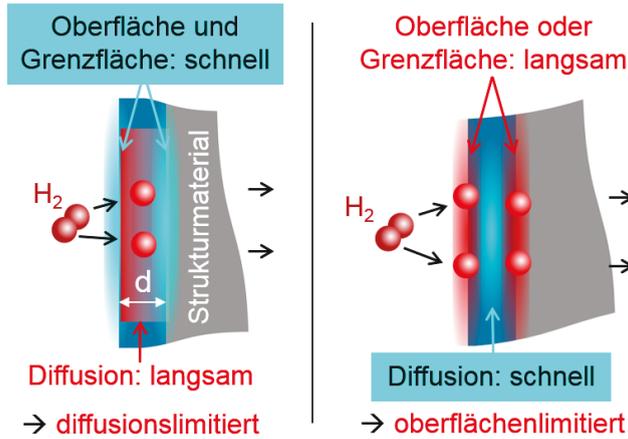


Abbildung 4.2: Diffusions- und oberflächenlimitiertes Regime: Das Wasserstoffmolekül permeiert aufgespalten durch die Barriere ins Strukturmaterial. Die langsamen und somit limitierenden Bereiche der Permeation sind gekennzeichnet (rot).

4.1.2 Theorie des limitierten Regimes

Die Wasserstoff-Permeation ist abhängig von Diffusions- und Oberflächen-Prozessen. Typischerweise wird die Permeation durch den Prozess dominiert, welcher der langsamere und damit der limitierende ist: Ist die kinetische Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenprozesse langsamer als die Diffusionsgeschwindigkeit, ist die Permeation oberflächenlimitiert, und im umgekehrten Fall ist sie diffusionslimitiert, wie es in Abb. 4.2 dargestellt ist.

Zu den Oberflächen-Prozessen gehören Dissoziation und Rekombination der Wasserstoff-Moleküle sowie Adsorption und Desorption. Im folgenden Abschnitt „Oberflächenlimitiertes Regime“ wird beschrieben, welche dieser Prozesse einen wesentlichen Einfluss auf den Permeationsfluss haben. Einige Oberflächen-Prozesse werden in Abschnitt 4.1.1 in Bezug auf die Löslichkeit beschrieben und sind in Abb. 4.1 dargestellt. In Abb. 4.2 wird die Grenzfläche zwischen Strukturmaterial und Dünnschicht als mögliche Barriere dargestellt. Ein Modell für ein limitiertes Regime von Effekten bei einer reinen Grenzfläche zwischen Strukturmaterial und Dünnschicht wird in dieser Arbeit nicht betrachtet, wobei Effekte bei einer Grenzfläche qualitativ ähnliche Auswirkungen auf die Permeation haben können wie bei einer Oberfläche. In Abschnitt 8.2.7 wird anhand der experimentellen Ergebnisse der Proben gezeigt, dass Grenzflächeneffekte für die Barriere-Eigenschaften dieser Proben vernachlässigbar sind.

Diffusionslimitiertes Regime

Im Grenzfall von schnellen Oberflächenprozessen befindet sich die Permeation im rein diffusionslimitierten Regime, wie in Abb. 4.2 dargestellt. Hier kann der Permeationsfluss $J_{dif\ lim}$ dem Diffusionsfluss $J_{dif} = J_{dif\ lim}$ der Relation (4.8) gleichgesetzt werden, da nur die Diffusion

den Permeationsfluss limitiert. Im diffusionslimitierten Regime steigt der Permeationsfluss J_{dif} mit dem Druck im HDV $p_{HDV} = p$, gemäß Gleichung (4.8):

$$J_{dif} = \frac{DK}{d} \sqrt{p} \quad (4.9)$$

Aus den Gleichungen (4.2), (4.3) und (4.8) folgt für das diffusionslimitierte Regime folgende Gleichung:

$$J_{dif} = \frac{D_0 K_0}{d} \sqrt{p} \cdot \exp(\{-E_s - E_D\}/RT) \quad (4.10)$$

Unter Verwendung dieser Gleichung lässt sich die Summe aus der Aktivierungsenergie der Löslichkeit E_s und der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D aus den experimentell bestimm- baren Größen des Permeationsflusses J_{dif} , des Drucks im HDV p und der Proben- temperatur T ableiten. Die Summe im Exponenten $E_s + E_D$ wird in dieser Arbeit als Aktivierungsenergie der Permeation, oder kurz als Aktivierungsenergie E_{Perm} definiert:

$$E_{Perm} = E_s + E_D \quad (4.11)$$

Für die Permeation durch unterschiedliche Materialsysteme einer Probe resultiert die effektive Aktivierungsenergie der Permeation der Probe aus den jeweiligen Aktivierungsenergien der einzelnen Materialsysteme.

Oberflächenlimitiertes Regime

Im Grenzfall von sehr langsamen Oberflächenprozessen und relativ hierzu schnellen Diffusionsprozessen wird der Permeationsfluss nur durch die Oberflächenprozesse limitiert. In diesem Grenzfall befindet sich die Permeation im rein oberflächenlimitierten Regime. In den Modellen dieses Regimes werden die Diffusionsprozesse der Permeation nicht mehr betrachtet. Nach Hollenberg basiert das oberflächenlimitierte Regime einer Dünnschichtbarriere auf Stahl im Wesentlichen auf einem der beiden folgenden Modelle: 1.) Es basiert auf dem Flächendefekt-Modell, in dem die Barriere vollständig undurchdringlich ist und die Permeation nur über Schäden in der Barriere, wie Risse, stattfindet. Oder es basiert 2.) auf dem Oberflächendesorption-Modell, in dem die Permeation meistens limitiert wird durch die Rekombinationsrate, beschrieben durch die Rekombinationsraten-Konstante k_r [64]. Eine Kombination aus dem Flächendefekt-Modell und dem Oberflächendesorption-Modell ist hierbei für eine vollständige Modellierung notwendig [13].

Die Gleichung (4.8) kann ausschließlich im diffusionslimitierten Regime angewandt werden. So können im oberflächenlimitierten Regime Permeationsfluss $J_{r/a}$ und Diffusionsfluss J_{dif} , wie in der Definition in Gleichung (4.8), nicht gleichgesetzt werden: $J_{dif} \neq J_{r/a}$. Im rein oberflächenlimitierten Regime und im Oberflächendesorptions-Modell gilt folgende Relation für den Permeationsfluss und für den Druck im HDV. Dieses Regime wird nur limitiert durch die Rekombination oder die Adsorption der Wasserstoff-Moleküle [13]:

$$J_{r/a} = k_{r/a} c^2 = k_{r/a} K^2 p \quad (4.12)$$

Hierin bezeichnet $k_{r/a}$ entweder die Rekombinationsraten-Konstante k_r , oder die Adsorptionsraten-Konstante k_a . Im rein oberflächenlimitierten Regime ist die Wasserstoff-Konzentration c in der gesamten Barriere konstant, wie in Abb. 4.2 dargestellt. Außerdem existiert hier keine Dickenabhängigkeit des Permeationsflusses.

Beispielweise können auch Prozesse bei den Oberflächen von Poren innerhalb der Probe zu ähnlichen oberflächenlimitierenden Effekten führen, wie sie hier beschrieben werden. In Hinblick auf eine perfekte und defektfreie Grenzfläche zwischen Dünnschicht und Substrat wird ein entsprechendes Modell für die Grenzflächeneffekte der Wasserstoff-Permeation in dieser Arbeit nicht betrachtet.

4.1.3 Druck- und Temperaturabhängigkeit

Die Permeationsmessungen werden druck- und temperaturabhängig durchgeführt. Der Messablauf wird in Abschnitt 6.2 beschrieben.

Druckabhängigkeit der Permeation

Eine Messkurve der druckabhängigen Darstellung im doppel-logarithmischen Graphen des Permeationsflusses $J(p)$ über dem Druck im HDV p bei konstanter Temperatur $T = konst$ hat die Form:

$$J \sim p^a \quad (4.13)$$

In diesem Graphen entspricht der Exponent a der Steigung der druckabhängigen Kurve $J(p)$. Im rein diffusionslimitierten Regime ist $a = 0,5$ und im rein oberflächenlimitierten Regime ist $a = 1$. Die druckabhängigen Kurve $J(p)$ liefert also eine Aussage über das Regime.

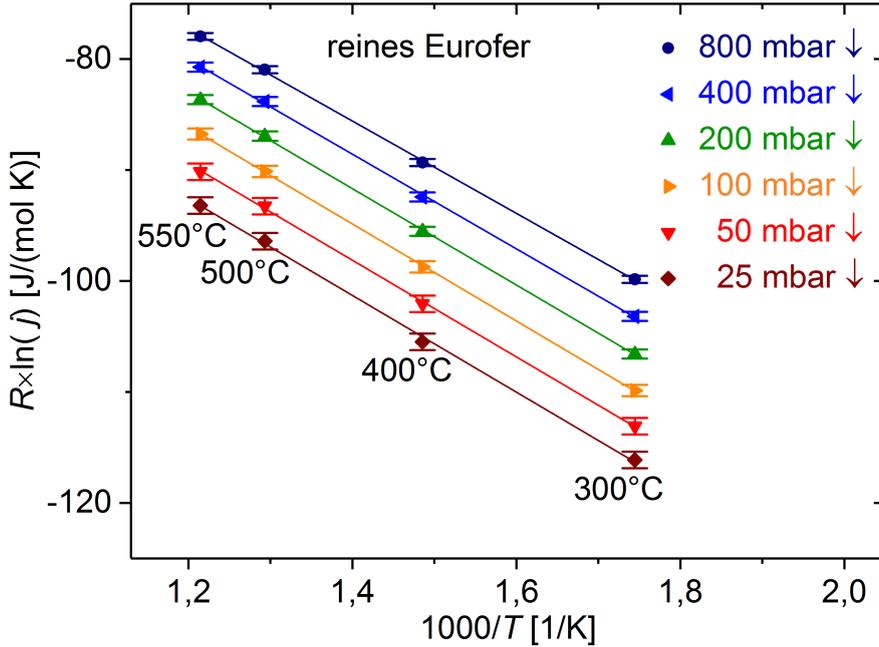


Abbildung 4.3: Arrheniusgraph der Permeationsmessung des reinen Eurofer-Substrats.

Da nur das diffusionslimitierte Regime eine Abhängigkeit der Schichtdicke d aufweist, wie Gleichung 4.8 zeigt, können Permeationsmessungen verschieden dicker Schichten derselben Barriere zur Identifikation des Regimes beitragen.

Temperaturabhängigkeit der Permeation

Die temperaturabhängige Darstellung der Permeation entspricht dem Arrheniusgraphen, wie in Abb. 4.3 gezeigt. Diese Darstellung wird in Abschnitt 6.2.8 ausführlich beschrieben. Hier entspricht jede Messkurve einem konstanten Druckwert im HDV. Im Experiment durchdringt der Permeationsfluss $J(T)$ die Probenfläche A . Der Permeationsfluss J ist die experimentelle Messgröße. Hieraus folgt die Permeationsflussdichte $j = J A^{-1} N_A^{-1} \times 1 \text{ s m}^2/\text{mol}$, welche für die Darstellung im Arrheniusgraphen als dimensionslose Größe eingeführt wird, wie es im Diagramm in Abb. 4.3 gezeigt ist. Die Permeationsflussdichte wird mit der Avogadro-Konstante N_A auf die Stoffmenge bezogen.

Aus Gleichung (4.10) folgt im diffusionslimitierten Regime:

$$j_{dif} = j_0 \exp(-E_{Perm}/RT) \quad (4.14)$$

Die Steigung im Arrheniusgraphen ist unabhängig von dem Vorfaktor $j_0 = D_0 K_0 \sqrt{p}/(d A N_A)$

der Gleichung (4.10). Das experimentelle Ergebnis des Permeationsflusses $J(T)$ liefert also eine Aussage über die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} .

Der Vorfaktor j_0 wird in Abschnitt 8.2.11 für die diffusionslimitierenden Dünnschichten dieser Arbeit betrachtet. Das Produkt aus Diffusionskonstante D_0 und Löslichkeitskonstante K_0 dieses Vorfaktors wird hier als Permeationskonstante bezeichnet: $\phi_0 = D_0 K_0$. Als Messergebnis kann nur dieses Produkt ϕ_0 bestimmt werden, jedoch nicht die beiden einzelnen Konstanten D_0 und K_0 . Die Permeationskonstante ϕ_0 geht im Arrheniusgraph aus dem Achsenabschnitt bei $1/T = 0 \text{ K}^{-1}$ der jeweiligen Messkurve hervor.

4.1.4 Effektive Diffusions- und Löslichkeitskonstante D_0 und K_0

Bei der Permeation durch Probenmaterialien führen die Schichtstruktur und Defektstellen zu einer Überlagerung unterschiedlicher Effekte. Aus diesem Grund werden die in dieser Arbeit betrachteten Konstanten auch als effektive Diffusionskonstante D_0 und als effektive Löslichkeitskonstante K_0 bezeichnet. Hierbei können Defektstellen und der Transport von Wasserstoff gebunden an Defektstellen zu signifikanten Unterschieden dieser effektiven Konstanten D_0 und K_0 in unterschiedlichen Mikrostrukturen führen. Abgesehen von diesem Fall eines möglichen Wasserstoff-Transports gebunden an Defektstellen, wird der Einfluss auf den Permeationsfluss durch die Streuung der effektiven Konstanten D_0 und K_0 in unterschiedlichen kristallinen Materialien als vernachlässigbar klein abgeschätzt, wie es der Darstellung in Abschnitt 4.1.1 entspricht.

4.1.5 Übergangsbereich zwischen beiden Regimes

Zur Beschreibung des Übergangsbereiches zwischen beiden Regimes wird der dimensionslose Parameter x eingeführt. Der Parameter x ist abhängig von der Löslichkeit K , dem Diffusionskoeffizienten D , der Rekombinationsraten-Konstanten, bzw. der Adsorptionsraten-Konstanten $k_{r/a}$, der Dicke der Permeationsbarriere d und dem Druck im HDV p , gemäß:

$$x = k_{r/a}^2 d^2 K^2 D^{-2} p. \quad (4.15)$$

Für $x \ll 1$ befindet sich die Permeation im oberflächenlimitierten Regime mit $J = (k_{r/a} K^2 / 2) p^1$ und für $x \gg 1$ im diffusionslimitierten Regime mit $J = (DK/d) p^{0,5}$ [65, 60, 66]. Das heißt, es existiert für jedes Material eine untere Schranke des Drucks p , unterhalb derer das Regime grundsätzlich oberflächenlimitiert ist. Für $x \approx 1$ befindet sich die Permeation im Übergangsbereich bei einer Mischung der Regimes. Hier liegt der Exponent a der Relation $J \sim p^a$ zwischen 0,5 und 1. Im Übergangsbereich ist der Exponent a nicht konstant, sondern kann in

Abhängigkeit von Druck und Temperatur variabel sein, wie es in Abschnitt 6.2 dargestellt ist.

4.1.6 Wechsel des limitierten Regimes

Bei druck-getriebener Permeation und bei der Absenkung des Wasserstoffdrucks kann ein Wechsel vom diffusionslimitierten zum oberflächenlimitierten Regime stattfinden, da bei geringem Druck oberflächenlimitierende Prozesse eine verhältnismäßig größere und damit limitierende Rolle spielen [5]. Dies ist beispielsweise auch in den beiden folgenden Arbeiten der Fall. In der Arbeit [67] wurde das Regime der Barriere für abgeschiedenes Aluminium auf MANET, einem vergleichbaren Stahl zu Eurofer, untersucht. Das Regime wechselt von diffusionslimitierenden zu oberflächenlimitierenden Prozessen unterhalb eines Drucks im HDV von 0,2 bar. Der gleiche Regime-Wechsel wird auch in der Arbeit [68] beobachtet, aber erst unterhalb von einem Druck von 0,002 bar bis 0,01 bar.

Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass das oberflächenlimitierte Regime nur in den folgenden Fällen eine Rolle spielt:

- Der Druck im HDV ist kleiner als ein spezifischer Grenzwert, der von der betrachteten Barriere abhängt, wie es der Theorie des Übergangsbereiches des limitierenden Regimes in Abschnitt 4.1.5 entspricht.
- Durch ein Plasma werden mit einer hohen Rate Ionen implantiert und gleichzeitig ist der Rekombinations-Koeffizient der Oberfläche sehr klein [13].
- Auf der HDV-Seite existiert eine effektive Barriere und auf der NDV-Seite gibt es keine Barriere, aber eine Oberfläche mit einer kleinen Rekombinationsraten-Konstante [13]. Um an der NDV-Seite Oberflächeneffekte eines anderen Materials als der Y_2O_3 -Dünnschichtbarriere auszuschließen, werden in dieser Arbeit nur beidseitig mit Y_2O_3 beschichtete Proben untersucht.

4.2 Kubische und monokline Phase der Sesquioxide wie Y_2O_3

4.2.1 Polymorphie

Yttrium und Erbium gehören zu den Metallen der Seltenen Erden. Als Oxide bilden sie die Selten-Erd-Oxide. Selten-Erd-Oxide mit der Stöchiometrie 2:3 von Metall- zu Sauerstoffatomen wie Y_2O_3 und Er_2O_3 werden als Sesquioxide bezeichnet. Für Yttriumoxid ist die Stöchiometrie 2:3 stark bevorzugt. Die Sesquioxide treten in unterschiedlichen kristallographischen Phasen

auf, die von Druck, Temperatur und der Bindungslänge zwischen Metall- und Sauerstoff-Atom abhängen. Die Polymorphie der Sesquioxide ist in [69] detailliert beschrieben, einschließlich von Darstellungen von allen fünf kristallographischen Phasen der Sesquioxide.

Die kubische Phase in der Y_2O_3 -Stöchiometrie ist unterhalb von $2327^\circ C$ die Gleichgewichtsphase des Yttriumoxids. Nur unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen weist Yttriumoxid noch zwei weitere Gleichgewichtsphasen auf: Über $2327^\circ C$ findet eine Phasentransformation zur hexagonalen Phase statt, und über 10 GPa zur monoklinen Phase [70, 71, 72, 73]. Die Raumgruppe des kubischen Y_2O_3 -Gitters entspricht der $Ia\bar{3}$ -Raumgruppe, die auch als C-Typ Metalloxid-Struktur, oder als Bixbyte-Phase bezeichnet wird [74, 69].

4.2.2 Kubischer C-Typ

Abb. 4.4 zeigt die atomare Struktur der kubischen C-Typ-Phase der Sesquioxide mit den Sauerstoff-Atomen in blau und den Metallatomen der Seltenen Erden in rot.

Nach [71] handelt es sich bei der kubischen Phase des Yttriumoxids um eine Modifikation des C-Typs. Dieser C-Typ lässt sich vereinfacht darstellen als ein kubisches Gitter, bei dem 6 der 8 kubischen Gitterplätze mit Sauerstoff besetzt sind und bei dem die zentrale Position mit einem Yttrium-Atom besetzt sein kann. Die Struktur des kubischen Gitters ist leicht verzerrt, da die Atome geringfügig zu den unbesetzten Gitterplätzen verschoben sind [71]. Diese Modifikation der C-Typ Metalloxid-Struktur wird auch als Fluorit-Struktur bezeichnet [75].

Nach [69] ist die kubische C-Typ-Phase die Gleichgewichtsphase aller Sesquioxide bei niedrigen Temperaturen. Das heißt, dass diese Temperaturen niedriger sind als beispielsweise der Bereich um $500^\circ C$. Die Gleichgewichtsphase der Sesquioxide steht in Abhängigkeit zur Bindungslänge der Sauerstoff-Yttrium-Bindung. Die Bindungslänge der Lanthanoide fällt mit der Ordnungszahl ab. Für Erbiumoxid und für alle mit aufsteigender Ordnungszahl folgenden Lanthanoiden ist die kubische C-Typ-Gleichgewichts-Phase dominant. Für diese Sesquioxide reicht diese Gleichgewichts-Phase bis hin zu Temperaturen von $\approx 2000^\circ C$ [69].

4.2.3 Monokliner B-Typ

Einige Sesquioxide weisen in der Reihe der Lanthanoiden bei Temperaturen über dem Bereich um $500^\circ C$ unter anderem den sogenannten monoklinen B-Typ auf [69]. Der monokline B-Typ ist in Abb. 4.5 dargestellt. Im Magnetron können Phasen im Nicht-Gleichgewichtszustand abgeschieden werden. In dieser Arbeit wird monoklines und kubisches Yttriumoxid als Mischphase abgeschieden.

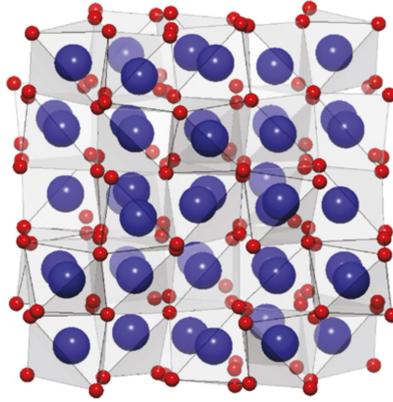


Abbildung 4.4: Kubische C-Phase der Sesquioxide mit Sauerstoff-Atomen (blau) und Metallatomen (rot) [69].

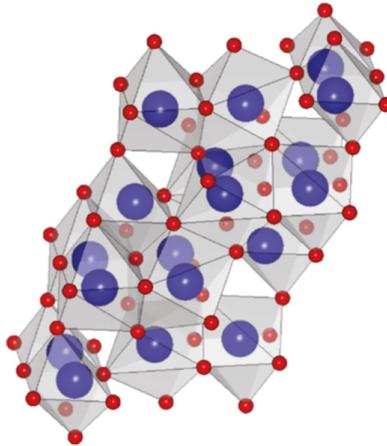


Abbildung 4.5: Monokline B-Phase der Sesquioxide mit Sauerstoffatomen (blau) und Metallatomen (rot) [69].

4.3 Gitterdefekte und Schäden durch Neutronenbestrahlung

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Defektstrukturen auf die Permeation untersucht. Hierbei sind die Defektstrukturen in Yttriumoxid teilweise mit denen vergleichbar, die auch durch Strahlenschäden hervorgerufen werden. So wird der Zusammenhang von Mikrostruktur, Porosität und Wasserstoff-Permeation untersucht. In dieser Arbeit werden aber keine Proben nach einer Expositionen mit Neutronen untersucht, so dass direkte Aussagen über Strahlungsschäden durch Neutronen nicht möglich sind.

4.3.1 Experimente mit Neutronenbestrahlung

In Fusionskraftwerken sind die Komponenten der ersten Wand einer hohen Neutronenbestrahlung ausgesetzt. Die Auswirkungen von Neutronenstrahlungsschäden auf den Permeationsreduktionsfaktor sind experimentell untersucht worden [64, 76, 77]. Diese Experimente sind jedoch mit erheblichen Problemen behaftet, die die Interpretation erschweren, wie in [78] beschrieben. Beispielsweise wurde in diesen Experimenten die Wasserstoff-Permeation in Al_2O_3 auf einem 316L Stahlsubstrat untersucht mit dem Ergebnis eines Permeationsreduktionsfaktors der Al_2O_3 -Dünnschicht zwischen 3 bis 15 [78]. Dem entgegen erreicht eine Al_2O_3 -Dünnschicht auf Stahl in einem Laborexperiment außerhalb eines Reaktors und ohne Strahlenschäden einen PRF zwischen 10 und 10.000. Ähnliches wurde für den PRF weiterer Materialsysteme beobachtet. Ungeachtet der Frage, ob tatsächlich die Neutronenschäden die beobachteten Abweichungen im PRF der unterschiedlichen Experimente verursachen, steht ein direkter Beweis dafür noch aus, dass Permeationsbarrieren unter Neutronenbestrahlung einsatzfähig sind [64].

4.3.2 Gitterdefekte und Materialschäden

Trotz der oben dargestellten Unsicherheiten und der nicht eindeutigen Ergebnisse folgern Holenberg et al. aus den Neutronenbestrahlungsexperimenten, dass Neutronenstrahlenschäden die Barriereigenschaften verschlechtern. Ursache hierfür seien Gitterdefekte, welche durch die Neutronenbestrahlung verursacht werden. In Keramiken mit einem hohen Anteil an Defekten wie insbesondere Sauerstoffleerstellen ist die Diffusion der Hydroxylgruppe (OH^-) erhöht, da sich nun die Sauerstoffleerstelle mit einer vergleichsweise geringen Aktivierungsenergie durch das Gitter bewegen kann und eine Gegendiffusion der Hydroxylgruppe stattfindet [76]. Als Folge hiervon steigt auch die Diffusion des Wasserstoffs, gebunden in der Hydroxylgruppe [64].

Außerdem können Gitterfehlstellen die Löslichkeit von Wasserstoffisotopen in der Barriere erhöhen. Für den Fall, dass die Gitterfehlstelle samt dem Wasserstoff diffundiert, würde sich

hiermit auch die Permeation des Wasserstoffs erhöhen. Eine hohe Wasserstoff-Konzentration kann sich zudem als eine Versprödung auf keramische Materialien auswirken und so die Barriere beschädigen [76]. Diese Ergebnisse deuten somit auch darauf hin, dass die Permeationsflussdichte von Wasserstoff weniger von dem verwendeten keramischen Material der Barriere, als vielmehr von der Ausprägung der Gitterdefekte der Keramik abhängt.

In [77] wurde Er_2O_3 mit Eisenionen bestrahlt, um eine ähnliche Defektstruktur wie durch Neutronenschäden zu erzeugen. Chikada vertritt die Auffassung, dass die Temperatur der Barriere von $550\text{ }^\circ\text{C}$ in der Fusionsanwendung ausreichend hoch ist, um die Neutronenstrahlungsschäden im Er_2O_3 auszuheilen. Hierbei würde das Material der Er_2O_3 -Barriere einen Gleichgewichtszustand zwischen den Strahlenschäden und dem Ausheilen durch das Tempern bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ erreichen.

Zusammenfassend führt die Neutronenbestrahlung zur Ausbildung von Gitterdefekten in Keramiken. Hierbei ist weitgehend unbekannt, ob Keramiken durch das Tempern bei beispielsweise $550\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheilt werden. Bei hohen Bestrahlungszeiten erhöht sich die Porosität der Keramik. Dies führt zu einer Erhöhung der Wasserstoff-Permeation. Trotzdem wird in den Modellen der Neutronenbestrahlung keine Rissbildung der Keramik erwartet, da Gitterdefekte das Abführen von mechanischer Spannung im Allgemeinen begünstigen. Jedoch besteht die Möglichkeit, dass sich im weiteren Verlauf der Defektausbildung in der Keramik größere Poren und Bläschen an der Grenzfläche bilden, welche dann das darüber liegenden PFM beschädigen [79].

4.4 Wasserstoff-Permeation und Aufladungseffekte von Y_2O_3

Der Zusammenhang von Wasserstoff-Permeation und elektrischer Leitfähigkeit des Yttriumoxids wird in dieser Arbeit analysiert. Hiermit kann abgeschätzt werden, ob elektrische Aufladungseffekte einen Einfluss auf die Permeation im Yttriumoxid haben.

Durch Gitterfehlstellen werden freie Elektronen oder freie Löcher erzeugt, so dass eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit vorliegt, was die Wasserstoff-Diffusion begünstigen kann, wie im Folgenden beschrieben [13, 76]. Im Allgemeinen wird angenommen, dass der Wasserstoff in Keramiken sein Elektron an das Gitter abgibt und als protonische Defektstelle positiv geladen im Material vorliegt. Nach Roberts verhält sich die Wasserstoff-Diffusion proportional zu einer von außen angelegten elektrischen Spannung, da das elektrische Potential zu einer gerichteten Bewegung der positiv geladenen Wasserstoff-Defektstelle führt [80]. In diesem Zusammenhang können bei geringer elektronischer Leitfähigkeit der Keramik Aufladungseffekte der Oberfläche wie eine äußere Spannung fungieren. Unter diesen Voraussetzungen kann die geringe elektronische Leitfähigkeit der Keramik zur Unterdrückung der Wasserstoff-Diffusion beitragen. Die

Möglichkeit hierfür hat für die Anwendung als Permeationsbarriere eine hohe Relevanz. Schließlich generiert das Plasma eine negative Aufladung der Oberfläche der ersten Wand, so dass die erste Wand eine andere elektrische Aufladung aufweist als die Proben-Oberflächen unter den allgemeinen Laborbedingungen der Permeationsexperimente [64].

4.5 Der RAFM-Stahl Eurofer

Eurofer gehört zu der Gruppe der RAFM-Stähle. RAFM stammt aus dem englischen für „reduced activation ferritic martensitic steels“. Wie im Namen enthalten, handelt es sich um einen martensitischen Stahl. Der Stahl wurde für die Fusionsforschung als Kandidat für den Einsatz als Strukturmaterial in Fusionskraftwerken entwickelt [81]. Aufgrund der Relevanz von Eurofer für Projekte wie DEMO wird in dieser Arbeit Eurofer als Substrat eingesetzt. Um die Mikrostruktur des Eurofers nicht zu verändern, wird in dieser Arbeit nie auf mehr als 550°C getempert¹.

4.5.1 Zusammensetzung von Eurofer und P92-Stahl

Im Vergleich zu anderen Stählen zeichnet sich Eurofer durch die Reduzierung von Elementen aus, die durch Neutronenbestrahlung aktiviert werden, und die eine lange Halbwertszeit sowie eine lange Abklingzeit aufweisen. Aus diesem Grund eignet sich Eurofer als Strukturelement in einem Fusionskraftwerk, da es nach der fusionsrelevanten Neutronenbestrahlung eine geringere Aktivität gegenüber andern ferritisch-martensitischen Stählen aufweist. Hierzu wurde in Eurofer insbesondere der Anteil der folgenden Elemente reduziert: Niob, Molybdän, Nickel und Kupfer. Kohlenstoff ist wesentlich für die Martensit-Bildung und mit einem Anteil von 0,11 wt% im Eurofer vorhanden. Neben Eisen besetzt Chrom den größten und Wolfram den zweitgrößten Anteil an der Zusammensetzung. Tabelle 4.1 zeigt die Zusammensetzung von Eurofer [81].

In dieser Arbeit wird als Substrat für die Yttriumoxid-Dünnschicht in einigen Vorcharakterisierungen auch der Stahl P92 verwendet. Permeationsmessungen werden aber ausschließlich mit Eurofer durchgeführt. P92 und Eurofer haben eine ähnliche Zusammensetzung, wie es aus dem Anteil der Elemente von Eurofer und P92 in Tabelle 3.2 hervorgeht.

4.5.2 Herstellung des Eurofers

Abb. 4.6 zeigt das Phasendiagramm des ternären Eisen-Chrom-Systems mit einem Chrom-Anteil (Cr) zwischen 0 wt% und 30 wt% und einem Kohlenstoffanteil von 0,11 wt%. Anhand

¹In der Arbeit [81] liegt diese kritische Temperatur des Eurofers bei 600 °C. Dass Eurofer schon bei 550 °C Veränderungen der Mikrostruktur aufweisen kann, geht aus einer Diskussion mit Autoren dieser Referenz hervor.

| [wt%] | Cr | W | C | Nb | Mo | Ni | Cu |
|---------|-----------|-----------|------|---------|---------|--------|--------|
| Eurofer | 8,5 - 9,5 | 1,0 - 1,2 | 0,11 | < 0,005 | < 0,005 | < 0,01 | < 0,01 |
| P92 | 8,9 | 1,7 | 0,11 | 0,07 | 0,5 | 0,35 | 0,06 |

Tabelle 4.1: In Bezug auf die Fusionsforschung relevante Elementanteile der Zusammensetzung von Eurofer und im Vergleich die Elementanteile der Zusammensetzung von P92 [81].

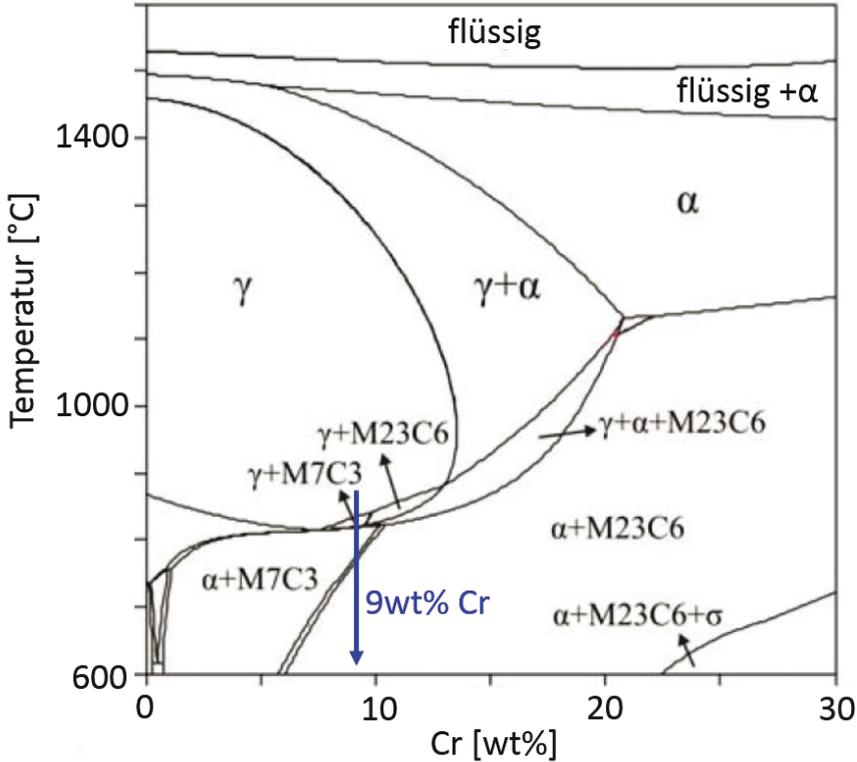


Abbildung 4.6: Phasendiagramm der Eisen-Chrom-Zusammensetzung mit einem Chrom-Anteil zwischen 0 wt% und 30 wt% und einem Kohlenstoffanteil von 0,11 wt% [82].

des Diagramms wird die Bildung des Eurofers beschrieben. Die Zusammensetzung des Stahls ist im Phasendiagramm mit einem blauen Pfeil bei 9 wt% Cr markiert. Bei Raumtemperatur und bei 9 wt% Cr liegt die ferritische Zusammensetzung in der kubisch raumzentrierten α -Phase vor. Hierin bildet der Kohlenstoff-Anteil (C) mit dem Eisen und mit den weiteren Legierungsmetallen (M) zu einem kleinen Anteil die $M_{23}C_6$ -Mischphase aus. Das System wird als $\alpha+M_{23}C_6$ -Phase bezeichnet.

Im Folgenden werden die beiden wesentlichen Prozesse auf dem Weg von dem ferritischen Stahl zum Eurofer beschrieben.

Härten

Beim Härten wird der Stahl hoch erhitzt und dann schnell abgekühlt. Ausgehend von der $\alpha + M_{23}C_6$ -Phase wird die Zusammensetzung auf über 900°C hoch erhitzt und erreicht hier die austenitische γ -Phase, welche im Phasendiagramm mit dem oberen Ende des blauen Pfeils markiert ist. Die Eisen-Atome des γ -Austenits bilden bei dieser hohen Temperatur ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Ursache für die Phasentransformation beim Erhitzen ist, dass die energetisch günstigste Raumgruppe von der Temperatur abhängt, wie es im Phasendiagramm eingezeichnet ist. Durch schnelles Abkühlen entsteht das Martensit. Die hierbei stattfindende Phasentransformation entsteht durch eine geordnete und diffusionslose Umklappbewegung der Gitteratome, welche abhängig von den Raumrichtungen der Einheitszellen zu Stauchungen und Dehnungen führt. Abb. 4.7 zeigt die diffusionslose Umklapp-Bewegung mit der Darstellung der Einheitszellen des Austenits zur Einheitszelle des Martensits, wobei die Bewegung der Metall-Atome (rot) mit grünen Pfeilen markiert ist. Die möglichen Atom-Positionen des Kohlenstoffs (schwarz) sind nur zu einem Anteil im Promille-Bereich besetzt. In einer Raumrichtung bewegen sich die Metall-Atome in Richtung der weitgehend unbesetzten Kohlenstoff-Gitterplätze, wie es mit den grünen Pfeilen gezeigt ist. Diese Bewegung führt zu der Phasentransformation von der kubisch-flächenzentrierten Phase des Austenits zur tetragonal-raumzentrierten Phase des Martensits. Aufgrund des Kohlenstoffs erreicht das Martensit nicht vollständig und nur näherungsweise die kubisch-raumzentrierte Phase mit $a \approx b$. Der zuvor im Stahl vorhandene Kohlenstoff bleibt bei dem schnellen Abkühlvorgang im Gitter zwangsgelöst. Der zwangsgelöste Kohlenstoff verzerrt also das martensitische Gitter, wodurch sich die Härte des Materials erhöht.

Anlassen

Der martensitische Stahl ist durch das Härten spröde geworden. Beim Anlassen werden die entstandenen Gitterdefekte ausgeheilt und die Duktilität wieder erhöht. Hierzu wird der Stahl bei ca. 760°C getempert. Beim Tempern wird das Gefüge nicht mehr verändert, da sich der Stahl noch gerade unterhalb der Temperatur einer Phasentransformation befindet, wie es auf dem blauen Pfeil im Phasendiagramm in Abb. 4.6 erkennbar ist.

Nach den Prozessschritten des Härtens und Anlassens ist das gebildete Eurofer-Gefüge härter und gleichzeitig nur unwesentlich weniger duktil im Vergleich zu den ferritischen Stählen. Das entspricht den allgemeinen mechanischen Eigenschaften dieser Stähle. So erzielen martensitische Stähle eine höhere Härte als die ferritischen Stähle, ohne wesentlich von der hohen Duktilität des ferritischen Stahls zu verlieren. Somit vereint der martensitische Stahl die beiden für Strukturmaterialien günstigen Eigenschaften von Härte und Bruchfestigkeit.

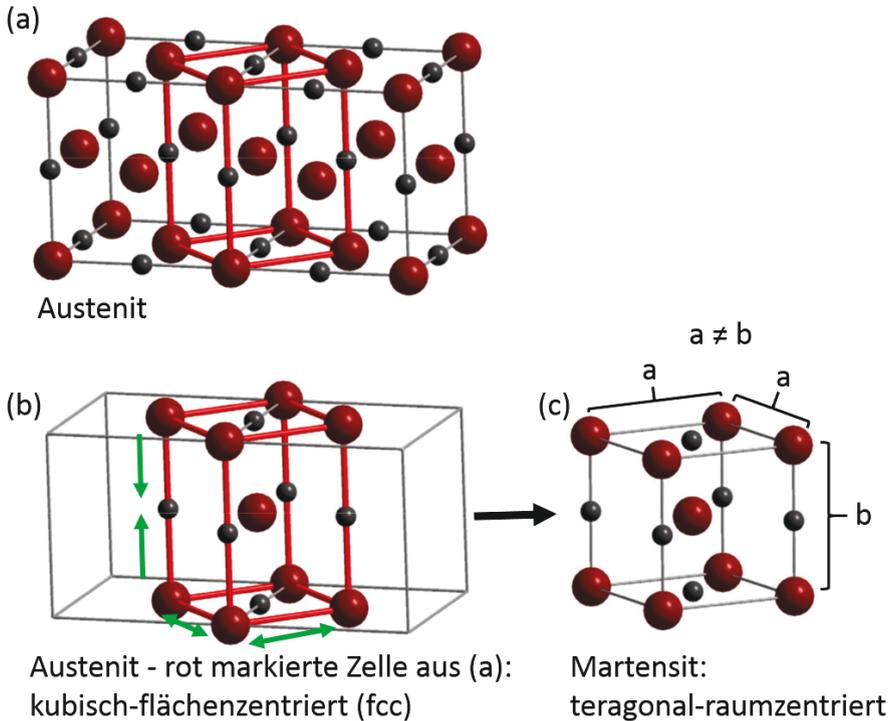


Abbildung 4.7: Metall-Atome (rot) und möglichen Positionen für Kohlenstoff-Atome (schwarz). (a) Einheitszellen des Austenits. (b und c) Phasentransformation vom Austenit zum Martensit durch diffusionsloses Umklappen, markiert mit den grünen Pfeilen [83].

4.6 Palladium-Deckschicht

Permeationsmessungen mit einer Deckschicht auf der Yttriumoxid-Barriere ermöglichen eine von Oberflächeneffekten unabhängige Analyse der Permeation. Arbeiten über diese oder eine andere Deckschicht auf Yttriumoxid liegen in der Literatur der bisherigen Permeationsforschung nicht vor.

4.6.1 Besonderen Eigenschaften von Wasserstoff in Palladium

Das reine Palladium der kubischen Phase wird als α -Phase bezeichnet und hat eine Gitterkonstante von $a_\alpha = 3,859 \text{ \AA}$ [84]. Palladium hat schon bei Raumtemperatur eine extrem hohe Affinität, Wasserstoff aus der Luft zu absorbieren und diesen auf Zwischengitterplätzen einzulagern [85]. Palladium weist eine außergewöhnlich hohe Wasserstofflöslichkeit auf. $\text{PdH}_{0,7}$ wird als die β -Phase des Palladiums bezeichnet [85]. Diese Phase wird bei der Sättigung des Palladi-

ums mit Wasserstoff erreicht. Der eingelagerte Wasserstoff führt zu einer starken Dehnung des Palladium-Gitters, wie es aus der deutlich vergrößerten Gitterkonstanten des Palladiums in der β -Phase mit $a_\beta = 4,02 \text{ \AA}$ hervorgeht [84]. Außerdem weist Palladium eine außergewöhnliche hohe Diffusion für Wasserstoff auf [86, 87, 13, 88].

4.6.2 Verständnis der Oberflächeneffekte der Permeation

Erste Wand-Komponente

In der hier betrachteten Anwendung der ersten Wand-Komponente existiert auf der Permeationsbarriere das PFM. In dieser Arbeit wird die Permeation durch diese Sandwich-Struktur der ersten Wand-Komponente analysiert. Allerdings wird als PFM nicht Wolfram eingesetzt. Wolfram wird als Deckschicht in dieser Arbeit nicht eingesetzt, da die Oxidation der Wolfram-Oberfläche die Permeationsmessung stören könnte. Die untersuchte Sandwich-Struktur besteht aus den Schichten Eurofer, Yttriumoxid und Palladium. Palladium wird deshalb verwendet, weil die Permeation durch Palladium sehr groß ist.

Von Oberflächenprozessen unabhängige Analyse

An den Oberflächen des Eurofers und des Yttriumoxids zur Gasphase finden verschiedene Oberflächenprozesse statt, die mit dem Überwinden von Energiebarrieren verbunden sind wie die Dissoziation des Wasserstoff-Moleküls. Aufgrund der beschriebenen besonderen Eigenschaften von Wasserstoff in Palladium, wirkt sich eine Palladium-Deckschicht auf anderen Materialoberflächen als eine Absenkung der Energiebarriere der Oberflächeneffekte aus, in Bezug zu den ursprünglichen Materialoberflächen [86, 87, 13, 88].

In dieser Arbeit werden einige Eurofer-Scheiben beidseitig mit unterschiedlichen Yttriumoxid-Dünnschichten und anschließend beidseitig mit Palladium beschichtet. Außerdem werden einige Eurofer-Scheiben ohne eine Yttriumoxid-Dünnschicht beidseitig mit Palladium beschichtet.

Die beiden Proben mit und ohne Yttriumoxid-Schicht verfügen beide über die identische Palladium-Oberfläche und weisen somit jeweils gegenüber der Gasphase die gleichen Oberflächeneffekte auf. Das heißt, dass das Resultat dieser Permeations-Analyse unabhängig von den Oberflächeneffekten des Yttriumoxids ist. Dies dient zur Untersuchung des limitierten Regimes.

Kapitel 5

Probenpräparation

Als Substrate werden Glas und die Stähle Eurofer und P92 eingesetzt. Wie im Folgenden beschrieben, werden die Stahl-Substrate poliert, im Magnetron mit Yttriumoxid und Palladium beschichtet und getempert.

5.1 Präparation

5.1.1 Polieren

Die Oberflächenrauheit der Eurofer-Scheiben und P92-Blöcke wird durch die mechanische Politur festgelegt. Hierzu werden die Proben mit einem Wachs auf zylindrischen Metallhaltern befestigt. Bei allen Prozessschritten beträgt der Anpressdruck 15 N . Die Feinheit des Schleifpapiers wird stufenweise erhöht mit den Größen der Feinheit 800, 1200, 2500 bis 4000. Es wird jeweils für 1 min geschliffen. Der erste Polierschritt wird mit eine 1 μm -Diamantsuspension für 15 min durchgeführt. Im zweiten Polierschritt wird mit einer Polier-Suspension (Oxid Polishing Suspension, OPS) für 3 min poliert. Schließlich wird noch für 3 min unter Wasserzfluss auf derselben Polierplatte weiter gereinigt. Die Reinigung der Proben und das Entfernen der Wachs-Reste erfolgt zwei mal, je in einem 15 minütigen Ultraschallbad in Isopropanol. Insgesamt werden in diesen Prozessschritten je Probenseite ca. 0,1 mm Schichtdicke abgetragen.

Der Durchmesser der beidseitig spiegelpolierten Eurofer-Scheibe beträgt 2,5 cm und ihre Dicke beträgt nach dem Polieren 0,3 mm. Die P92-Substrate haben eine quaderförmige Geometrie mit einer Kantenlänge von 8 mm und einer Dicke von ca. 3 mm.

5.1.2 Tempern

Nach der Politur werden die reinen Eurofer-Scheiben, die später nicht beschichtet werden, für 2 h im Vakuum bei 550°C in einem Quarzglas-Rohröfen bei einem Vakuum von $< 10^{-5}$ mbar ge-

tempert, um den ursprünglich eingelagerte Wasserstoff in der Eurofer-Scheibe auszugasen. Die Heizrampe des Ofens beträgt $\sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$ und die Kühlrampe $\sim 1,7^\circ\text{C}/\text{min}$. Der ursprüngliche Wasserstoff stammt aus dem Herstellungsverfahren des Stahls. Eine anschließende längere Lagerung der Eurofer-Scheiben an Luft bei Raumtemperatur ist möglich, da bei Raumtemperatur keine signifikanten Wasserstoff-Mengen der Luft vom Eurofer absorbiert werden. Das Vakuum während des Temperns ist erforderlich, um eine Bildung von Chrom- oder Eisenoxid auf der Oberfläche zu vermeiden. Wie in der TDS-Analyse dargestellt, ist es bei 550°C nicht möglich den gesamten im Material gelösten Wasserstoff zu desorbieren. Höhere Temperaturen können nicht angewandt werden, da unter größeren thermischen Belastungen das Eurofer-Gefüge nicht stabil ist [81].

Wie in Abschnitt 5.3 dargestellt, wird ein Großteil der Proben nach der Magnetron-Beschichtung für 15 h, oder länger, im Vakuum bei 550°C in einem Quarzglas-Rohröfen getempert. Das alternative Tempern bei 550°C in 800 mbar Deuterium wird in einem speziellen Ofenrohr in der Permeations-Anlage durchgeführt.

5.2 Magnetron-Anlage und Dünnschichten

Das Magnetron wird verwendet, um Yttriumoxid-Dünnschichten auf den Stahl-Substraten abzuscheiden. Wie im Folgenden vorgestellt, bestimmt im Wesentlichen der Prozessparameter des Sauerstoff-Einlassflusses die Mikrostruktur der Dünnschichten.

Abgrenzung der Proben-Bezeichnungen „keramisch“ und „metallisch“

In dieser Arbeit wird mit unterschiedlichen Prozessparametern Yttriumoxid grundsätzlich als Keramik abgeschieden. Begrifflich werden die unterschiedlichen Prozessparameter nach dem Oxidationszustand des Targets untereinander abgegrenzt. Es existieren jeweils die beiden Prozessparameter des oxidierten und des nicht oxidierten Targets, wobei die zugehörigen deponierten Dünnschichten entsprechend als „keramisch“ und „metallisch“ bezeichnet werden. Diese Begriffe beschreiben also nicht eine physikalische Eigenschaft der jeweiligen deponierten Dünnschicht. Diese Dünnschichten sind grundsätzlich Y_2O_3 -Keramiken.

5.2.1 Magnetron-Anlage

In der Vakuumkammer der Magnetron-Anlage (Prevac) mit einem Volumen von ca. 120 l befindet sich ein horizontaler Probenstisch, auf welchem mehrere Substrate positioniert werden. Oberhalb des Probenstisches und in einem Abstand von ca. 15 cm zu den Substraten befinden sich die Zerstäubungs-Köpfe mit den metallischen Targets. Das Yttrium-Target (Kurt J.

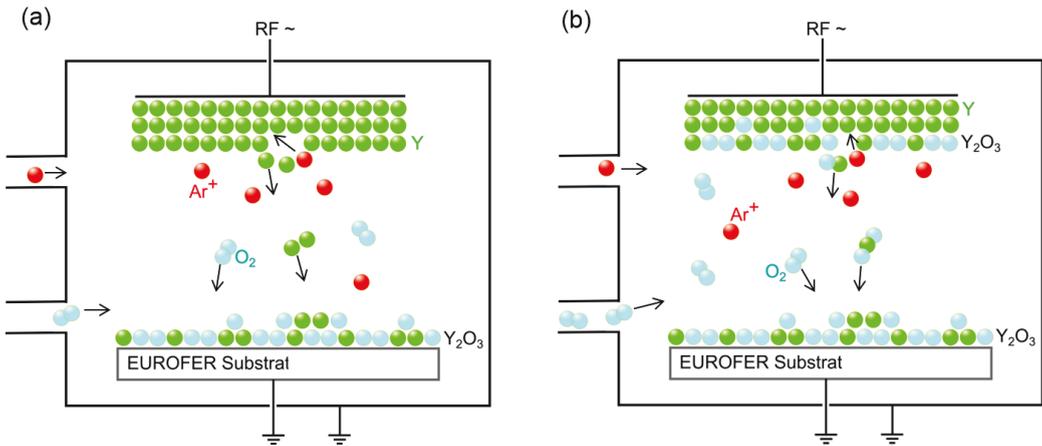


Abbildung 5.1: Vakuumkammer des Magnetrons mit einem Argon-Plasma. (a) Metallischer Deponierungsprozess bei einem Verhältnis von Sauerstoff- zum Argon-Einlassfluss von knapp 6%. (b) Keramischer Deponierungsprozess bei einem Verhältnis von Sauerstoff- zum Argon-Einlassfluss von über 9%.

Lesker) hat eine Reinheit von 99,9%, einen Durchmesser von 76,2 mm und eine Dicke von 6,35 mm. Abb. 5.1 zeigt schematisch die Vakuumkammer und das Yttrium-Zerstäuben im metallischen und im keramischen Prozess dieser Arbeit. Das Basisvakuum in der Kammer ist kleiner als 10^{-6} mbar. Es wird ein Argon-Fluss von 25 sccm in die Kammer zu einem Druck von $3,5 \cdot 10^{-3}$ mbar eingelassen, während weiterhin mit der Turbopumpe gepumpt wird. Mit einer Wechselspannung im Radiofrequenzbereich von 13,45 MHz zwischen Target und Probenkammer wird ein Argon-Plasma mit einer Leistungsdichte von 2,9 W/l erzeugt. Bei der Abscheidung von isolierenden keramischen Dünnschichten mit einer Gleichstromquelle können Bogen-Entladungen in der Kammer entstehen, welche den Prozess destabilisieren würden [89, 90]. Die Wechselspannung verhindert die Bogen-Entladung. Über einige Gaseinlässe in Richtung des Probenisches, welche sich in einem ringförmigen Metallrohr ca. 1 cm oberhalb des Probentellers befinden, wird zu einem kleinen Anteil Sauerstoff eingelassen, bis der Gesamtdruck aus Argon und Sauerstoff ca. $6 \cdot 10^{-3}$ mbar beträgt. Der Sauerstoff reagiert mit dem Yttrium-Metall, so dass eine Yttriumoxid-Dünnschicht deponiert wird. Nachdem sich dieser reaktive Magnetron-Prozess nach einigen Sekunden unter Sauerstoffzugabe stabilisiert hat, wird der Probenschieber über dem Probenteller geöffnet und die Dünnschicht auf den Substraten deponiert. Eine Rotation des Probenisches mit einer Frequenz von $20^\circ/\text{s}$ ermöglicht eine homogenere Verteilung der abgeschiedenen Schichtdicke. Die Oberflächentemperatur des Substrats und der darauf abgeschiedenen Dünnschicht steigt innerhalb der ersten Minuten des Prozesses auf $\approx 100^\circ\text{C}$, da die Plasmastrahlung, die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen und die Kondensation des Yttriumoxids die beschichteten Oberflächen aufheizen. Nachdem die Proben nach der Deponierung auf Raumtemperatur abgekühlt sind, werden sie dem Luftsauerstoff ausgesetzt.

5.2.2 Targetreinigung

Vor jedem Magnetron-Prozess werden die verwendeten Targets gereinigt.

Für die Reinigung des Yttrium-Targets wird eine Wechselfrequenzspannung im Radiofrequenzbereich verwendet. Mit einem Argon-Einlassfluss von 28 sccm wird ein Argon-Druck von $\approx 6,2 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt. Bei einer Leistung von 500 W und einer Spannung von 530 V wird für 6 min die Oberfläche des Yttrium-Targets bei geschlossenem Target-Schieber gereinigt [91].

Als Netzteil in der Reinigung des Palladium-Targets mit einer Reinheit von 99.95 % (Kurt J. Lesker Company) wird das DC Pinnacle 3000 eingesetzt. Bei geschlossenem Target-Schieber befreit das Argon-Plasma mit einer Leistung von 100 W und einer Gleichspannung von 390 V für 5 min das Palladium-Target von Oberflächenoxidationen [92]. Argon-Einlassfluss und Druck sind derselbe wie beim Reinigen des Yttrium-Targets.

5.2.3 Plasmareinigung

Vor jeder Abscheidung - einschließlich den Palladium-Abscheidungen auf Yttriumoxid - wird die Probenoberfläche mit einem Argon-Plasma bei $3,5 \cdot 10^{-3}$ mbar für 1 min gereinigt. Eine Wechselfrequenzspannung im Radiofrequenzbereich (RF) zwischen Probenhalter und Probenkammer erzeugt das Argon-Plasma mit einer Leistung von 100 W. Hierbei zerstäuben die Argon-Ionen die obersten Monolagen der Proben. So werden Monolagen mit Kohlenstoff-Verunreinigungen von den Oberflächen abgetragen. Des Weiteren werden oxidische Monolagen der Stahl-Oberflächen entfernt.

5.2.4 Sauerstoffzufuhr und Yttriumoxid-Deponierungsmodus

Auf den Eurofer-Scheiben nach der Plasma-Reinigung werden Yttriumoxid-Dünnschichten abgeschieden. Die Parameter der reaktiven Magnetron-Beschichtung im Radiofrequenzbereich (RF) und insbesondere die Deponierungsspannung haben einen erheblichen Einfluss auf die Mikrostruktur des Yttriumoxids. Die Deponierungsspannung kann durch den Prozessparameter des Anteils von Sauerstoff zu Argon im Plasma der Magnetron-Beschichtung stark beeinflusst werden.

Wie schon in Abschnitt 3.5 beschrieben, zeigt der Graph der Deponierungsspannung gegen das Verhältnis von Sauerstoff- zu Argon-Einlassfluss die Form einer Hystereseschleife. Diese Form ist für die reaktive Magnetron-Beschichtungen typisch und wird in Abb. 5.2 gezeigt [47, 93, 89, 94]. Diese Untersuchung dient der Arbeitspunktbestimmung der Deponierungsparameter. Bei stufenweise steigendem Sauerstoffanteil von ca. 1 % pro Schritt und einer Leistung des Plasmas von 400 W, bleibt die Deponierungsspannung zunächst konstant bei ≈ 330 V. Erreicht der Sauerstoffanteil des Einlassflusses ca. 9 %, fällt die Deponierungsspannung auf ≈ 80 V ab. Wird

der Sauerstoffzufluss vom Maximalwert schrittweise gesenkt bleibt die Deponierungsspannung zunächst unverändert, bis sie bei einem Sauerstoffanteil von ca. 6 % auf den ursprünglich hohen Wert von ≈ 330 V ansteigt.

Die große und kleine Deponierungsspannung entsprechen zwei unterschiedlichen Deponierungsmechanismen, dem keramischen und metallischen Deponierungsprozess. Im metallischen Prozess zerstäuben die Argon-Ionen des Plasmas das Yttrium-Metalltarget, wie in Abb. 5.1 (a) gezeigt. Die zerstäubten Yttrium-Cluster oder -Atome werden auf der Substratoberfläche deponiert, wo sie kontinuierlich mit dem angebotenen Sauerstoff zu Yttriumoxid reagieren. Hingegen reagiert im keramischen Prozess der relativ hohe Sauerstoffanteil aus dem Plasma direkt mit dem Yttrium-Target zu einer keramischen Yttriumoxid-Schicht auf dem Target, was die niedrigere Deponierungsspannung dieses Prozesses hervorruft, wie in Abb. 5.1 (b) dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen zerstäubten Materialien sind bei gleicher Leistungszufuhr der beiden Zerstäubungs-Prozesse die Abscheidungsraten stark unterschiedlich, mit 1400 nm/h im metallischen und 16 nm/h im keramischen Prozess. Ursache hierfür ist hauptsächlich die um zwei Größenordnungen kleinere Abtragraten des Yttriumoxids gegenüber dem Yttrium [47]. Hierbei wird die Abtragraten durch die folgenden Prozesse bestimmt: Die Argon-Ionen deponieren ihre kinetische Energie im keramischen Prozess hauptsächlich in das Aufbrechen der atomaren Bindungen. Die Energie wird über eine Sekundärelektronenemission in Wärmeenergie konvertiert und steht dem Zerstäuben von Yttrium-Atomen nicht zur Verfügung. Im metallischen Prozess ist der Energieaufwand zum Aufbrechen der atomaren Bindungen geringer und auch die Sekundärelektronenemission ist niedriger als im keramischen Prozess. Im metallischen Prozess steht also mehr Energie für das Zerstäuben zur Verfügung. Folglich ist die Zerstäubungsausbeute des Metalls größer als die der Keramik [20, 47, 89, 90, 93, 95].

Wird der Prozess vom Metallischen mit 8 % Sauerstoffanteil in den Keramischen umgeschaltet, lässt sich der metallische Prozess nicht wieder mit 8 % Sauerstoffanteil erreichen. Um den überschüssigen Sauerstoffanteil im Yttrium-Target abzutragen wird ein noch niedrigerer Sauerstoffanteil benötigt. Dieser Effekt führt zu dem Kurvenverlauf der Spannung über dem Anteil des Sauerstoff-Einlassflusses in Form der Hysterese, wie im Diagramm in Abb. 5.2 gezeigt [96].

5.2.5 Yttriumoxid und Proben

Deponierung der keramischen Y_2O_3 -Dünnschicht

Proben, die im keramischen Prozess hergestellt werden, werden bei einem Sauerstoff-Anteil in Argon von knapp über 9 % abgeschieden. Dieser Bereich des Sauerstoffanteils ermöglicht die rein keramische Abscheidung, ohne dass der Prozess zwischenzeitlich in die metallische Magnetron-Deponierung umschaltet. Die typische abgeschiedene Schichtdicke liegt im Bereich von 1 μm . Für diese Schichtdicke beträgt die Magnetron-Prozesszeit ungefähr 62 h.

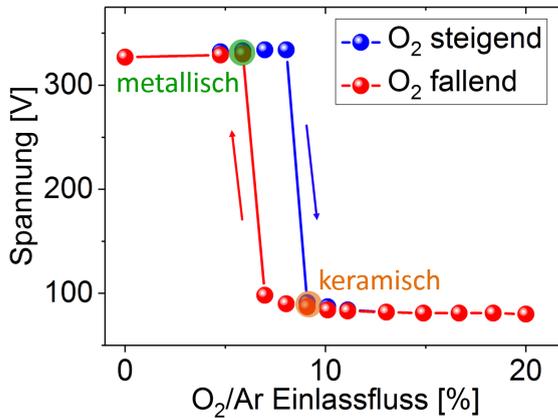


Abbildung 5.2: Arbeitspunktbestimmung im Graphen der Deponierungsspannung gegen den Anteil von Sauerstoff- zum Argon-Einlassfluss. Der verwendete keramische ($O_2/Ar \approx 6\%$) und metallische ($O_2/Ar \approx 9\%$) Magnetron-Prozesspunkt sind eingezeichnet.

Deponierung der kalt metallischen Y_2O_3 -Dünnschicht

Die Proben werden im metallischen Prozess bei einem Sauerstoffanteil in Argon von knapp unter 6% abgeschieden, um die rein metallische Abscheidung zu gewährleisten. Die Prozesszeit für die typische metallische Schichtdicke im Bereich von 500 nm beträgt ungefähr 20 min. Da die Proben während der Abscheidung nicht über den Probenhalter beheizt werden, wird der Prozess im Folgenden als kalt metallisch bezeichnet, im Gegensatz zum unten dargestellten heiß metallischen Prozess.

Deponierung des Y_2O_3 -Schichtsystems

Wie in Abb. 5.3 (a) gezeigt, führt die Spannung beim Tempern bei 550°C des kalt metallischen Prozesses zu einer durchgängigen Rissbildung in der Yttriumoxid-Dünnschicht. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Eurofers von $12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [53] und des Yttriumoxids von $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [52]. Beim keramischen Prozess führt wahrscheinlich die stark ausgeprägte Porosität der Dünnschicht die Spannungsenergie ab, so dass die Dünnschicht beim Tempern rissfrei bleibt. Basierend auf diesem Mechanismus werden Dünnschichtsysteme mit einer 100 nm dicken keramischen Zwischenschicht mit hoher Porenkonzentration zwischen zwei kalt metallischen Schichten gefertigt und auf ihre thermische Stabilität untersucht. Die keramische Schicht wird also zum Stabilisieren der unteren kalt metallischen Schicht eingesetzt.

Im Magnetron wird folgendes Schichtsystem deponiert: Begonnen wird mit einer ≈ 300 nm dicken kalt metallischen Dünnschicht auf Eurofer-Substraten. Im laufenden Magnetron-Prozess wird der Anteil des Sauerstoffeinflusses zum Argon-Fluss von 6% auf 9% erhöht, so dass der

Prozess von kalt metallisch zu keramisch innerhalb von einigen Sekunden wechselt. Mit der langsamen Deponierungs-Rate werden ca. 110 nm des keramischen Prozesses abgeschieden. Erneut wird im laufenden Prozess der Sauerstoffeinlassfluss auf den ursprünglichen Wert gesenkt und so innerhalb von ca. einer Minute in den kalt metallischen Prozess geschaltet. Die oberste deponierte metallische Schichtdicke beträgt ≈ 255 nm und die resultierende Gesamtschichtdicke des Yttriumoxid-Schichtsystems beträgt ≈ 665 nm. Auf diese Weise konnte der Anteil der keramischen Schichtdicke minimiert werden, welcher hauptsächlich zur Diffusion von überschüssigem Sauerstoff hin zur Euroferoberfläche beiträgt, wie es in Abschnitt 7.2.5 diskutiert wird.

Wie es aus den REM-Aufsichten hervorgeht, bleibt das Schichtsystem auf P92 vollständig rissfrei, während es auf Eurofer zu einer minimalen Ausbildung von sehr vereinzelt und nicht durchgängigen Rissen kommt, wie es in Abschnitt 7.4.3 gezeigt und diskutiert wird. Grund für die Rissfreiheit auf P92-Substraten ist offenbar eine andere Oberflächentemperatur des P92-Blocks während der Deponierung als die der Eurofer-Scheibe. Das Plasma im Magnetron heizt beide Metalle mit derselben Leistungsdichte auf, jedoch unterscheiden sich ihre Oberflächentemperaturen, da der P92-Block über eine andere thermische Leitfähigkeit zum Probenteller verfügt, aufgrund seiner nicht polierten Rückseite. Hierbei liegen beide Oberflächentemperaturen unterhalb des Messbereiches des optischen Thermoelements von 100°C .

Deponierung der heiß metallischen Y_2O_3 -Dünnschicht

Die REM-Aufnahme des Querschnitts in Abb. 5.3 (a) zeigt, dass das Tempern bei 550°C des kalt metallischen Prozesses auf Eurofer zu durchgängigen Rissen in der Yttriumoxid Dünnschicht führt aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Die kalt metallische Dünnschicht wird zu Prozessbeginn bei Raumtemperatur abgeschieden. Beim Tempern wird die kalt metallische Dünnschicht somit einer Temperaturdifferenz von $\Delta T_{\text{kalt metallisch}} \approx 500^\circ\text{C}$ ausgesetzt, was mechanische Spannung in die Dünnschicht induziert, welche zu der Rissbildung führt.

Im heiß metallischen Prozess wird die Heizwendel des Magnetrons unterhalb des Probentisches eingesetzt und die Oberflächentemperatur des Eurofers, bzw. des Yttriumoxids, mit einem optischen Thermoelement gemessen. Die Oberflächentemperatur wird auf $300 \pm 50^\circ\text{C}$ eingestellt, um zu Beginn der Deponierung eine Bindung zwischen der abgeschiedene Yttriumoxid-Schicht an die bei 300°C thermisch gedehnte Substratoberfläche herzustellen. Beim anschließenden Abkühlen auf $\sim 25^\circ\text{C}$, beim Tempern auf 550°C sowie beim erneuten Abkühlen auf $\sim 25^\circ\text{C}$ wird mechanische Spannung in die Dünnschicht induziert. Hierbei liegt die Temperaturdifferenz zu der Deponierungs-Temperatur bei jedem der Schritte in diesem Zyklus nur noch bei jeweils $\Delta T_{\text{heiß metallisch}} \approx 250^\circ\text{C}$. Diese Temperaturdifferenz ist deutlich kleiner als die des kalt metallischen Prozesses $\Delta T_{\text{kalt metallisch}} \approx 500^\circ\text{C}$. Die geringere Temperaturdifferenz beim heiß metallischen Prozess $\Delta T_{\text{heiß metallisch}}$ reduziert im Temperaturzyklus die mechanische Spannung in der Dünnschicht und schützt diese so vor Rissbildung. REM-Aufnahmen wie die in Abb. 5.3

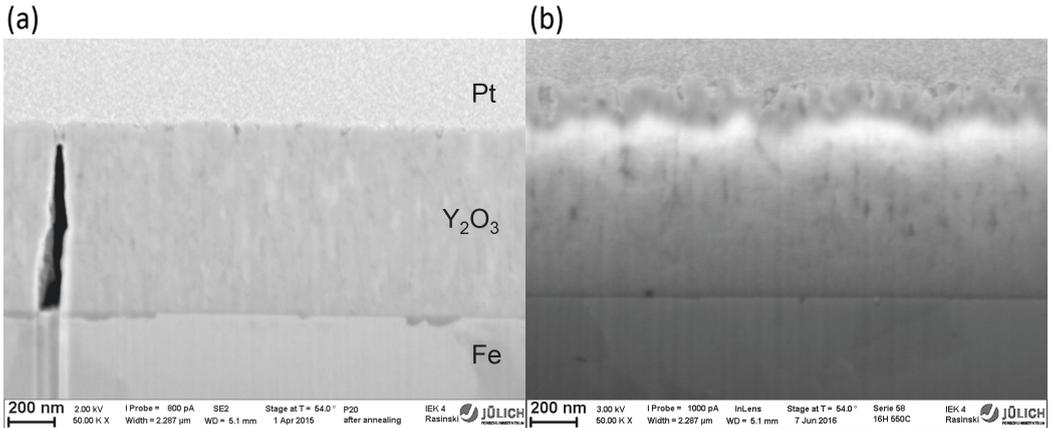


Abbildung 5.3: (a) REM im SE-Modus des Querschnitts der 800 nm dicken kalt metallischen Dünnschicht nach dem Tempern. (b) REM im InLens-Modus des Querschnitts der 950 nm dicken heiß metallischen Dünnschicht ebenfalls nach dem Tempern.

(b) belegen, dass das Tempern bei 550 °C des heiß metallischen Yttriumoxids tatsächlich zu keiner Rissbildung führt.

5.2.6 Palladium-Deckschicht

Als Netzteil für das Palladium-Zerstäuben wird das DC Pinnacle3000 eingesetzt. Das Argon-Plasma zerstäubt mit einem Argon-Einlassfluss von 25 sccm und einem Druck von $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einer Leistung von 100 W und einer Gleichspannung von 510 V das Palladium-Target. Der Deponierungsprozess für die Abscheidung einer 75 nm dicken Palladium-Dünnschicht dauert ca. 5 min und findet bei einer Rotationsfrequenz des Proben-tellers von 20°/min statt.

5.3 Proben für die Charakterisierung

Die Substrate im Magnetron durchlaufen die Plasmareinigung und werden in situ mit einer der Prozesse im Magnetron mit Dünnschichten beschichtet. Bei den Eurofer-Scheiben wird der gleiche Prozess anschließend auf der Proben-Rückseite wiederholt. Außerdem erfolgt auf einigen dieser Dünnschichten und auf einigen unbeschichteten Substraten nach der Plasmareinigung die Palladium-Beschichtung. Anschließend werden die Proben getempert. Eurofer-Substrate, die nicht beschichtet werden, werden vor der Permeationsmessung für 2 h im Vakuum von $< 10^{-5}$ mbar getempert.

Tabelle 5.1 stellt die wichtigsten Proben der vier unterschiedlichen Deponierungsprozesse für Yttriumoxid sowie die Palladium-Beschichtungen dar. Tabelliert sind auch die Schichtdicken und die vier Temper-Zustände: ohne Tempern (ohne); für ≥ 15 h bei 550°C im Vakuum von

$< 10^{-5}$ mbar Tempern (Vak); und für ≥ 15 h bei 550°C in 800 mbar Deuterium Tempern (D_2). Einige Proben werden anschließend während der Permeationsmessung weiter getempert (Perm). Außerdem sind die wichtigsten Methoden aufgelistet, mit denen die Proben in dieser Arbeit charakterisiert werden.

Als Substrate werden beidseitig polierte Eurofer-Scheiben mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Dicke von 0,3 mm verwendet. Die angegebene Schichtdicke bezieht sich auf die charakterisierte Probenseite und wird mittels Profilometrie des Glassubstrats bestimmt. In jedem Magnetron-Prozess wird gleichzeitig ein Glassubstrat beschichtet, das für die Schichtdickenbestimmung verwendet wird. Bei den Permeationsmessungen ist die Summe der Schichtdicke von beiden Seiten angegeben. Neben diesen Standard-Eurofer-Scheiben existieren weitere Substrate, die speziell gekennzeichnet sind: Eine Eurofer-Scheibe hat einen kleineren Durchmesser von 0,8 cm (*). Außerdem werden P92-Blöcke mit einer polierten Oberfläche verwendet, welche nur einseitig beschichtet werden (†).

Zur Untersuchung des Einflusses des Magnetron-Prozesses auf die reine Eurofer-Probenrückseite, werden zwei Eurofer-Scheiben im Magnetron getempert und analysiert. Die Eurofer-Scheiben befinden sich jeweils in einem Magnetron-Prozess bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die erste wird im heiß metallischen Prozess in Ar mit 6% O_2 bei ca. 300°C für 20 min getempert. Die zweite wird im keramischen Prozess des Schichtsystems in Ar mit 9% O_2 bei ca. 100°C für 4 h getempert. Anschließend werden diese Oberflächen für unterschiedliche Zeiten im Argon-Plasma gereinigt (‡).

| Dünnschicht | Substrat | | keramisch | | kalt metallisch | |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| | unbeschichtet | 75 nm Pd | Schicht- dicke | Y_2O_3 | 4000 nm Y_2O_3 | 800 nm Y_2O_3 |
| XRD | Vak. | ohne, Vak., D_2 | 1400 nm | ohne, Vak., D_2 | - | ohne, Vak. |
| REM | Vak., † | D_2 | | Perm. | ohne | - |
| FIB | - | - | 900 nm, 600 nm | ohne, Vak., Perm., D_2 (Pd)† | ohne | Vak. |
| TEM | - | - | | Vak., D_2 , Perm. | - | - |
| XPS | ohne, Vak. | - | 1230 nm | Perm. | - | - |
| GDOES | - | - | 150 nm | ohne†, Vak.† | - | ohne†, Vak.† |
| TDS (Befüll- Methode) | D_2 (a) D_2 (b)* | - | 1130nm 900nm | D_2 (a) D_2 (b) | - | - |
| Leitfähigkeit | - | - | 1140 nm | Vak. | - | - |
| Permeation (beidseitig) | Vak. | D_2 | 1140 + 1115 nm 880 + 935 nm | Vak.: 16 h, 80 h D_2 | - | - |
| Dünnschicht | heiß metallisch | | Schichtsystem | | | |
| Schichtdicke | 510 nm Y_2O_3 (dick) | 510 nm 75 nm Pd Y_2O_3 | 110 nm Y_2O_3 (dünn) | 950 nm Y_2O_3 | 665 nm Y_2O_3 | 665 nm 75 nm Pd Y_2O_3 |
| XRD | Vak., Perm. | - | - | ohne | ohne, Vak. | (Vak.) |
| REM/FIB | ohne, Perm. | D_2 | Perm. | - | Perm. | Perm. |
| TEM | Perm. | - | - | - | Perm. | - |
| XPS | Perm. | Vak. | - | - | - | - |
| Leitfähigkeit | Vak.† | - | - | - | Vak.† | - |
| Permeation (beidseitig) | Vak. | Vak. | Vak. | - | Vak. | Vak. |
| | 1020 nm | 1020 nm | 360 nm | | 1340 nm | 1340 nm |

Tabelle 5.1: Schichtdicken von Palladium und Yttriumoxid der verschiedenen Magnetron-Prozesse und die Methoden, mit welchen die Proben charakterisiert werden. Tabelliert sind die Temper-Zustände: ohne Temperr, im Vakuum (Vak.), oder in 800 mbar Deuterium (D_2). Einige Proben werden anschließend in der Permeationsmessung weiter getempert (Perm.). Zwei Eurofer-Scheiben werden im Magnetron getempert (†). Als Substrate gibt es, neben Standard-Eurofer-Scheiben, eine Scheibe mit einem kleineren Durchmesser (*) und P92-Blöcke (‡).

Kapitel 6

Methoden

6.1 Charakterisierung

Die Proben werden vor den Permeationsmessungen charakterisiert. Beispielsweise müssen Schäden der Yttriumoxid-Barriere vor und während der Permeationsmessungen ausgeschlossen werden. Die Unterschiede der Mikrostruktur und die Zwischenschichten der verschiedenen Proben sind wesentlich für das physikalische Verständnis der Permeation. Ebenso wichtig für das Verständnis der Permeation durch das Yttriumoxid ist die Charakterisierung der reinen Eurofer-Substrate. Hierfür ist die Analyse der Oberflächen-Oxidation entscheidend.

6.1.1 Profilometrie

Für die Charakterisierung der Magnetron Prozesse ist die Abscheidungsrate bei jedem Deponierungsprozess ein wesentlicher Parameter. Des Weiteren kann die abgeschiedenen Schichtdicke über den Radius des Probentellers Inhomogenitäten aufweisen. Als Methode bietet sich die Profilometrie an, um die Abscheidungsrate und die Homogenität über den Radius für jeden Deponierungsprozess zu bestimmen.

Im Magnetron-Prozess wird auf den Probenteller neben den Proben auch ein Glassubstrat eingebaut. Das Glassubstrat mit einer Länge von 7,5 cm wird mit Kapton-Klebeband in einem Streifen über die gesamte Längsseite beklebt. Somit wird die Dünnschicht auf dem Glas und dem Film deponiert. Nach dem Prozess wird das Kapton entfernt. Das Entfernen des Kapton-Klebebands hinterlässt einen Streifen ohne Dünnschicht und am Rand des Streifens eine Stufe von der Glasoberfläche zur Dünnschichtoberfläche in der Höhe der abgeschiedenen Dünnschicht. Rückstände des Kaptons werden mit Aceton und Isopropanol entfernt. Hierbei wird das Yttriumoxid nicht abgetragen. Da das Aceton die Palladium-Dünnschicht abträgt, wird im Fall der Palladium-Beschichtung nur Isopropanol verwendet. Typischerweise ist das Glassubstrat so orientiert, dass die Stufe in Bezug zum Probenteller radial ausgerichtet ist.

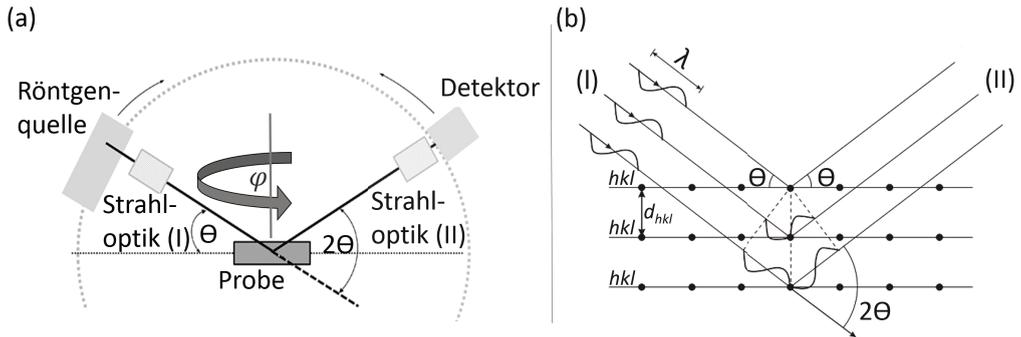


Abbildung 6.1: (a) Röntgendiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie. (b) Röntgenbeugung an den (h, k, l) -Netzebenen des Atomgitters. Gezeigt ist der Beugungswinkel θ des Primärstrahls (I) und 2θ des gebeugten Strahls (II). Unter diesem Winkel kommt es zu einer konstruktiven Interferenz. (a und b) Überarbeitete Graphiken aus [97, 98].

Das Profil der Stufe wird im Dektak 6M Profilometer vermessen. Hierzu läuft eine Nadel in orthogonaler Richtung zur Stufe von der Glasoberfläche auf die Dünnschichtoberfläche und zeichnet das Profil der Stufe auf. Die Profil-Messung wird in Abständen von 1 cm entlang der Längsseite des Glassubstrats wiederholt. Hieraus lässt sich die radiale Verteilung der Schichtdicke auf dem Probenteller ableiten. Die Auswertung des Profilometers liefert mit einer Messunsicherheit von 3% die Schichtdicke, wobei die untere Grenze des Messbereiches des Profilometers bei einer Dicke von ca. 5 nm liegt. Des Weiteren können Messunsicherheiten entstehen, da das Kapton während der Deponierung die Glasoberfläche in der Nähe der Stufe abschattet und dort die Deponierung verringert. Aufgrund der Übereinstimmung der Messergebnisse mit den Schichtdicken aus der FIB-Seitenansicht, werden diese Fehler im Bereich der Schichtdicken zwischen 75 nm und 4 μm auf weniger als 4% abgeschätzt.

6.1.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wird eingesetzt, um die kristallographische Phase von Materialien zu bestimmen. In dieser Arbeit werden die Materialien Eurofer, Palladium und Yttriumoxid mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert. Die Röntgendiffraktometrie bietet die Möglichkeit, mit großer Genauigkeit die Gitterkonstante und mögliche Abweichungen der Gitterkonstante zu bestimmen. Abweichungen der Gitterkonstante können durch isotrope Stauchungen oder Dehnungen des Gitters hervorgerufen werden, welche für die Analyse des Yttriumoxids eine wichtige Rolle spielen. Auf ähnliche Weise lassen sich auch anisotrope Veränderungen der Gitterparameter bestimmen, das die Untersuchung von thermisch induzierter Spannung ermöglicht. Für eine Aussage über die Stöchiometrie einer Verbindung ist die Röntgendiffraktometrie jedoch nicht geeignet, da Elemente auf Zwischengitterplätzen, oder nicht-kristalline Bereiche der Probe nicht im Diffraktogramm wiedergegeben werden. Außerdem ist beispielsweise der Wirkungs-

querschnitt für die Röntgen-Beugung am Sauerstoff-Atom sehr klein, so dass Röntgenstrahlen im Metalloxid im wesentlichen nur von den Metallatomen gebeugt werden.

In dieser Arbeit wird das D8 Discover Diffraktometer der Firma Bruker mit einer Cu-Röntgenröhre und dem Lynxeye XE Detektor eingesetzt, wie es in Abb. 6.1 (a) skizziert ist. Die Röntgenröhre erzeugt die Röntgenstrahlung des $\text{Cu K}\alpha_1$ - und des $\text{Cu K}\alpha_2$ -Übergangs mit den Wellenlänge von $\lambda_{\alpha_1} = 1.540562 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\alpha_2} = 1.544390 \text{ \AA}$ sowie in deutlich geringer Intensität die Röntgenstrahlung des $\text{Cu K}\beta_3$ -Übergangs mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\beta} = 1,3926 \text{ \AA}$ [99]. Es wird ohne Monochromator gearbeitet und die Beugung der beiden Linien $\text{K}\alpha_1 + \text{K}\alpha_2$ wird in der Auswertung berücksichtigt. Die $\text{Cu K}\beta$ -Linie wird in dieser Arbeit beispielsweise beim (110)-Reflex des Stahlsubstrats beobachtet und ist in Abb. 6.2 entsprechend gekennzeichnet.

Falls eine Dünnschicht eine präferentielle φ -Orientierung aufweist, zeigen die relativen Intensitäten der Peaks im Diffraktogramm eine Abhängigkeit vom φ -Winkel der Probe. Der in Abb. 6.1 (a) gezeigte φ -Winkel der Probe bleibt grundsätzlich unverändert, während das Diffraktogramm erstellt wird. Außerdem wird beim Probeneinbau die φ -Orientierungen der Probe beachtet. Auf diese Weise werden störende Einflüsse einer eventuellen präferentiellen φ -Orientierung der Dünnschichten beim Vergleich mehrerer Diffraktogramme von einer Probe ausgeschlossen.

Abb. 6.1 (a) zeigt die schematische Skizze des Röntgendiffraktometers. Die Röntgenstrahlung erreicht durch die Strahloptik als fokussierter Primärstrahl (I) die Probe. An der Probe wird der Primärstrahl gebeugt. Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der physikalischen Beugung einer Welle an einem regelmäßigen Gitter. Abb. 6.1 (b) zeigt, wie die parallelen Primärstrahlen (I) an dem Atomgitter der kristallinen Probe gebeugt werden. Nach der Beugung wird auf dem Kreisumfang im radialen Abstand r von der Probe die Intensität des gebeugten Strahls (II) mit dem Detektor gemessen, wie es in Abb. 6.1 (a) skizziert ist. Die Intensitätsverteilung am Detektor wird als Diffraktogramm über dem Winkel 2θ dargestellt.

Für bestimmte Winkel θ' erzeugen die parallelen gebeugten Strahlen (II) eine konstruktive Interferenz. Wie es in Abb. 6.1 (b) veranschaulicht ist, stellt der Winkel der konstruktiven Interferenz eine Lösung der Bragg-Gleichung dar:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta')$$

In der Bragg-Gleichung bezeichnen $n \in \mathbb{N}$ die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge der Röntgenquelle. Die konstruktive Interferenz entspricht im Diffraktogramm einem Intensitäts-Peak bei dem Winkel $2\theta'$, welcher in den Diffraktogrammen auch als (h, k, l) -Reflex gekennzeichnet wird. Des Weiteren existiert folgende Relation zwischen der Winkelposition $2\theta'$ des Diffraktogramms und dem Abstand d_{hkl} zwischen zwei benachbarten und (h, k, l) -orientierten Netzebenen des Atomgitters:

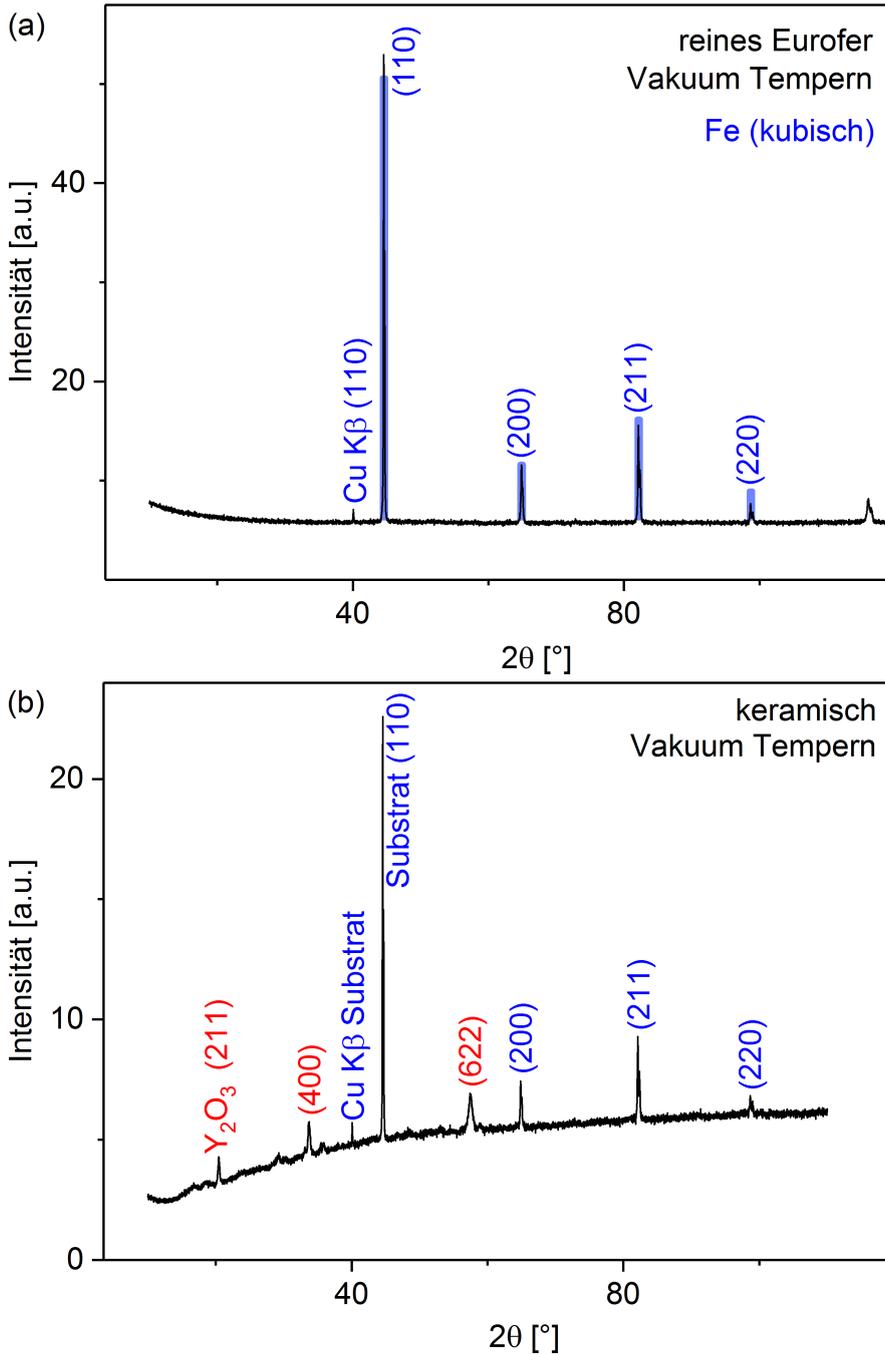


Abbildung 6.2: Diffraktogramme mit Untergrund im Winkelbereich von $\theta = 20^\circ$ bis über 110° . (a) Diffraktogramm des reinen Eurofer-Substrats nach 2 h Tempern im Vakuum bei 550°C . Die eingezeichneten Balken im Diagramm zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten von Eisen in kubischer Phase. (b) Diffraktogramm mit Untergrund der keramischen Dünnschicht auf Eurofer nach dem Standard-Tempere im Vakuum.

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Die Laue-Indizes (h, k, l) beschreiben hierbei die räumliche Orientierung der Netzebenen. Mit dieser Methode lässt sich die Gitterkonstante a_0 bestimmen. Außerdem bietet die Fouriertransformation der Peak-Winkelpositionen im Diffraktogramm die Möglichkeit die räumliche Struktur der Gitteratome abzuleiten.

Als Messmethode wird die Bragg Brentano Geometrie eingesetzt, bei der Röntgenquelle und Detektor simultan mit den Winkeln Θ und 2Θ im Bereich von $2\Theta = 0,1^\circ$ bis 120° verfahren werden, wie es in Abb. 6.1 (a) dargestellt ist. Die Bragg Brentano Geometrie bietet den Vorteil einer optimalen Intensitätsausbeute.

Exemplarisch zeigt Abb. 6.2 (a) das Diffraktogramm der reinen Eurofer-Scheibe und Abb. 6.2 (b) das Diffraktogramm der keramischen Dünnschicht auf der Eurofer-Scheibe jeweils im Winkelbereich von $\Theta = 20^\circ$ bis über 110° . Einige markierte Reflexe des Eurofer-Stahls und des Yttriumoxids sind erkennbar. Der Untergrund der Diffraktogramme stammt hauptsächlich vom Eurofer-Substrat und kann unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Der Untergrund des Eurofer-Stahls im Diffraktogramm weist entweder einen typischen Kurvenverlauf wie in Abb. 6.2 (a), oder wie in Abb. 6.2 (b) auf. Der ansteigende Untergrundverlauf in Abb. 6.2 (b) wird beim Einbau durch eine geringfügige Neigung der Eurofer-Scheibe bezogen auf die horizontale Probenhalteroberfläche hervorgerufen. Ist die Eurofer-Oberfläche genau horizontal ausgerichtet, entsteht ein leicht abfallender Untergrundverlauf, wie in Abb. 6.2 (a). Da die Winkelpositionen der Substrat-Peaks im Rahmen der Messfehler von dieser leichten Neigung der Oberfläche unbeeinflusst sind, wird der Untergrund im folgenden nicht weiter betrachtet.

Wie in Abb. 6.2 (b) weist das Yttriumoxid in dieser Arbeit nur relevante Reflexe im Winkelbereich von $2\Theta = 16^\circ$ bis 68° auf. Daher wird in den folgenden Yttriumoxid-Diffraktogrammen nur dieser Winkelbereich dargestellt und außerdem wird zur übersichtlicheren Darstellung ein Untergrundabzug durchgeführt, wie es in Abb. 6.3 gezeigt ist. Die Information der absoluten Intensität wird nicht verwendet und die Einheit der Intensität wird nicht angegeben. Daher können zur übersichtlicheren Darstellung auch zwei Kurven willkürlich übereinander dargestellt werden.

6.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für das Verständnis der Permeation ist es notwendig zu verifizieren, ob die abgeschiedenen Yttriumoxid- und Palladium-Dünnschichten unbeschädigt sind. So müssen die Schichten die Oberfläche vollständig abdecken und dürfen keine Risse oder Delamination aufweisen. Ebenso sind in diesem Zusammenhang die Eigenschaften der Mikrostruktur, wie Porosität des Yttriumoxids und die Grenzfläche zum Eurofer von Interesse, wie in Abschnitt 6.1.4 beschrieben.

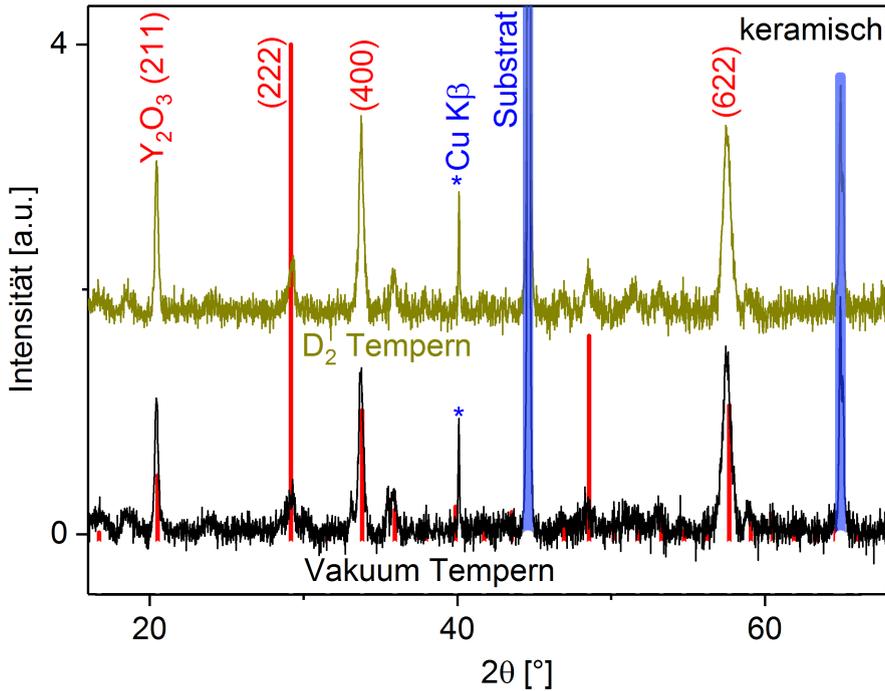


Abbildung 6.3: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der keramischen Dünnschicht nach dem Tempern im Vakuum und nach dem Tempern in Deuterium. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Yttriumoxids in kubischer Phase (rot) und die des Eurofer-Substrats (blau) [84].

Mittels der Rasterelektronenmikroskopie werden die Proben-Oberflächen im Nanometerbereich mikroskopiert. Verwendet wird das REM LEO 982, welches über das integrierte, energiedisperive Röntgenspektroskop X-act (EDX) der Firma Oxford Instruments verfügt. In dieser Arbeit wird außerdem das analog aufgebaute REM der FIB/REM-Anlage genutzt.

Als Projektil in der Rasterelektronenmikroskopie werden Elektronen eingesetzt. Beispielsweise beträgt die Beschleunigungs-Spannung der Elektronen 3 kV in der REM-Aufnahme in Abb. 6.5. Der Elektronenstrahl wird mittels magnetischer Linsen auf einen Punkt mit einem Durchmesser von ca. 3 nm auf der Probenoberfläche fokussiert, wie in Abb. 6.4 (a) dargestellt. Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Probenmaterial führt zu unterschiedlichen Effekten, die mit Detektoren analysiert werden. Der Elektronenstrahl wird so abgelenkt, dass der Fokus einen rechteckigen Bereich der Probenoberfläche in Form eines Rasters spaltenweise abtastet. Dieses Raster wird zeit-synchron in ein Mikroskopiebild umgewandelt. Der Kontrast des Mikroskopiebildes wird in Abhängigkeit zu dem Messsignal des verwendeten Detektors wiedergegeben. Es können verschiedene Detektor-Systeme eingesetzt werden, welche die unterschiedlichen Effekte der Wechselwirkungsprozesse analysieren, wie im Folgenden beschrieben. Um Absorption und Ablenkung des Elektronenstrahls zu vermeiden, wird die Probe in einer Vakuumkammer im

Druckbereich von 10^{-6} mbar untersucht. Unterhalb vom Fokuspunkt erreichen die einfallenden Elektronen durch Ablenkung und Abbremsung im Probenmaterial eine energie- und materialabhängige Tiefe, wie in Abb. 6.4 (b) gezeigt. In dieser Arbeit liegt die maximale Eindringtiefe im Bereich von $1\ \mu\text{m}$.

Sekundärelektronen (SE)

Ein Wechselwirkungsprozess des Primärelektronenstrahls mit der Probe ist das Auslösen einer Elektronen-Lawine der Elektronen des Probenmaterials. Diese Elektronen werden als Sekundärelektronen (SE) bezeichnet. Teilweise verlassen die Sekundärelektronen das Probenmaterial bei der Oberfläche. Sekundärelektronen haben eine kinetische Energie von weniger als 50 eV, so dass ihre mittlere freie Weglänge im Probenmaterial nur einige Nanometer beträgt. Sekundärelektronen aus tieferen Atomlagen des Probenmaterials als 50 nm können das Material daher nicht verlassen und werden nicht detektiert, wie in Abb. 6.4 (b) veranschaulicht. Der Durchmesser des Bereiches, aus welchem die Sekundärelektronen die Probe verlassen, ist also kaum größer als der des Fokuspunktes auf der Oberfläche. Daher wird mit dem SE-Detektor eine sehr hohe Ortsauflösung erreicht, die im Bereich von einigen Nanometern liegt. Abb. 6.4 (a) zeigt die schematische Skizze des Rasterelektronenmikroskops. Unter anderem dargestellt ist in dieser Abbildung der SE-Detektor, der sich in einem Winkel von 45° zum Primärelektronenstrahl befindet. Aufgrund des Winkels werden Abschattungseffekte von geneigten Flächen in der Aufnahme erkennbar, so dass sich die Methode auch eignet, um die Topographie der Oberfläche wiederzugeben.

Hingegen sind im Intensitätskontrast eines Detektors mit einem sehr kleinen Winkel zum Primärelektronenstrahl kaum Abschattungseffekte erkennbar, so dass im Kontrast andere Effekte eine größere Rolle spielen. Dieser Detektor wird als InLens-Detektor bezeichnet. Typischerweise ist die Ausbeute von Sekundärelektronen aus Materialien mit schweren Elementen sowie aus Materialien mit hoher elektronischer Leitfähigkeit größer als bei leichten Elementen und elektrisch isolierenden Materialien. Daher sind helle Bereiche im InLens-Kontrast ein Indikator für Elemente mit größerer Masse oder für Materialien mit hoher elektronischer Leitfähigkeit. Allerdings können auch Kanten auf der Oberfläche zu einem hellen Kontrast führen, was beispielsweise in Querschnittsaufnahmen charakteristisch für die Ränder von Poren ist.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Beim Tempern des Eurofers kommt es zur Segregation von Elementen an der Oberfläche oder Grenzfläche. Hierfür kommen verschiedene Elemente des Eurofers in Frage, so dass eine chemische Identifikation der Elemente erforderlich ist. Auch werden in einer solchen chemischen Analyse mögliche Verunreinigungen des Fertigungsprozesses identifiziert. Hierfür eignet sich die energiedispersive Röntgenspektroskopie.

In der Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskops wird das auf das Probenmaterial einfallende Elektron als Projektil eingesetzt, welches ein anderes Elektron aus einer der unteren Schalen eines Atoms der Probe herausschlägt. Das frei werdende niedrige Energieniveau wird durch ein Elektron einer der höheren Schalen des Atoms besetzt. Insgesamt existieren mehrere erlaubte Übergänge des Elektrons zwischen den Schalen. Beim Übergang emittiert das Elektron ein Röntgenphoton mit der Energiedifferenz von der energetisch höheren zur niedrigeren Schale. Das Röntgenphoton kann den EDX-Detektor erreichen. Die Energie des Photons entspricht dem eines Schalen-Übergangs des analysierten Atoms. Das Energiespektrum der detektierten Photonen verläuft maximal bis zur Energie des einfallenden Elektrons. Die Peak-Positionen des Energiespektrums entsprechen den charakteristischen Schalen-Übergängen des Atoms. Somit liefern die charakteristischen Peak-Positionen einen Hinweis auf die Ordnungszahl des Elements. Wenn das Material mehrere Elemente enthält, können unter Umständen im untersuchten Spektrum die Peak-Positionen verschiedener Elemente innerhalb der Peak-Breite einander überlagern, so dass eine eindeutige Zuordnung zwischen Peak-Positionen und Element nicht mehr möglich ist.

Die Skizze in Abb. 6.4 (b) stellt den Bereich unter der Probenoberfläche dar, in welchem die charakteristischen Röntgenstrahlen erzeugt werden, welche den EDX-Detektor erreichen können.

Weitere Prozesse

Ein weiterer Wechselwirkungsprozess ist die Rückstreuung der Elektronen (RE) des Primärstrahls an den Atomkernen mit kinetischen Energien im keV-Bereich. Unterhalb des Fokuspunktes erreichen die einfallenden Elektronen durch Ablenkung und Abbremsung im Probenmaterial einen keulenförmigen Bereich und können von dort an die Oberfläche zurückgestreut werden, wie es auch in der Skizze in Abb. 6.4 (b) dargestellt ist. Nur die zurückgestreuten Elektronen aus der oberen Hälfte des keulenförmigen Bereiches verfügen über eine ausreichende Energie, um die Probenoberfläche wieder zu verlassen.

Auger-Elektronen verlassen das Material nur aus einer Tiefe von 2 nm direkt unter der Oberfläche. Abb. 6.4 (b) zeigt auch die Bereiche unterhalb des Fokuspunktes auf der Probenoberfläche, in welchen Röntgenbremsstrahlung und Fluoreszenz-Strahlung erzeugt werden. Diese Prozesse werden in dieser Arbeit nicht verwendet.

6.1.4 Focused Ion Beam (FIB/REM)

Zur Untersuchung der Mikrostruktur des Yttriumoxids und der Grenzfläche zum Eurofer sind Querschnitte der Proben notwendig, welche mit einem Schnitt senkrecht zur Oberfläche in der FIB/REM-Anlage realisiert werden. Die Crossbeam 540 FIB/REM-Anlage mit dem dualen

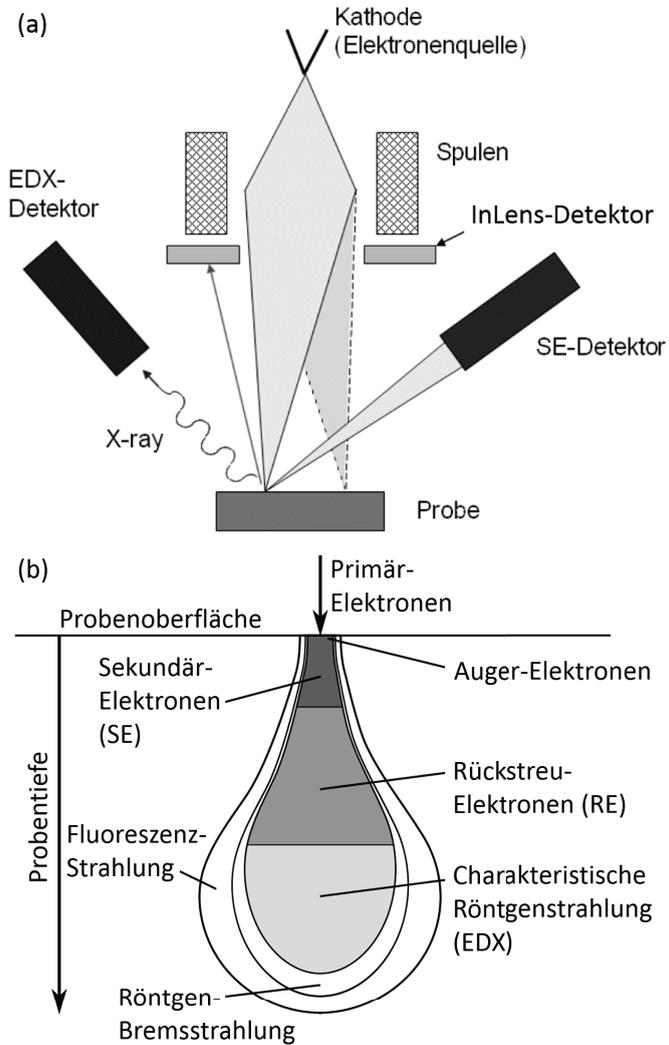


Abbildung 6.4: (a) Aufbau des REM mit den verschiedenen Detektoren. Bearbeitet aus [100].
 (b) Wechselwirkungs-Prozesse der Primär-Elektronen mit dem Probenmaterial in verschiedenen Tiefen unter der Oberfläche.

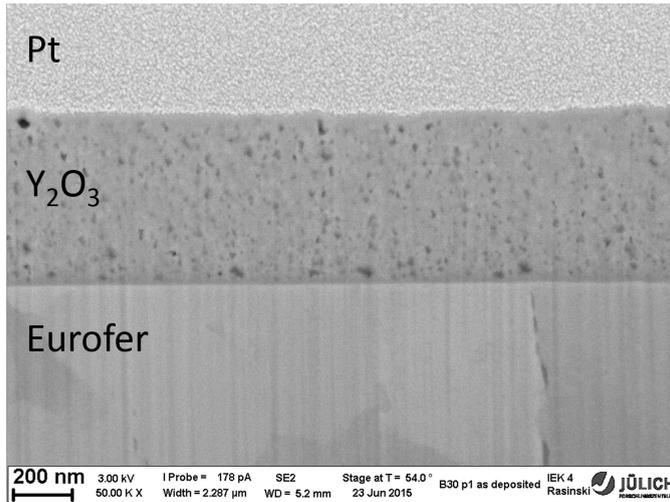


Abbildung 6.5: REM-Aufnahme des Querschnitts der 600 nm dicken keramischen Yttriumoxid-Dünnschicht auf dem Eurofer-Substrat vor dem Tempern.

Ionen/Elektronen-Strahlssystem (Carl Zeiss) ist zusätzlich ausgestattet mit dem EDX des Typs X-Max (Oxford Instruments).

Ein fokussierter Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB) aus Gallium-Ionen wird zum Materialabtrag eingesetzt. Durch das Verfahren des Strahls über der Oberfläche entsteht ein senkrechten Schnitt zur Probenoberfläche. In der Dual Beam FIB/REM-Anlage wird dies mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kombiniert, mit welchem der gleichzeitige Schnittprozess aufgenommen wird. Des Weiteren können EDX-Aufnahmen des Probenquerschnitts und der Oberfläche erstellt werden. Mit dem fokussierten Ionenstrahl werden auch die Dünnschicht-Lamellen mit einer Dicke im Bereich von 80 nm hergestellt, welche für die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet werden.

Abb. 6.5 zeigt exemplarisch die REM-Aufnahme des Querschnitts nach der Deponierung der keramischen Yttriumoxid-Dünnschicht auf Eurofer. Auf der Dünnschicht wurde eine Platin-Schicht (Pt) abgeschieden, um die Oberfläche während der Gallium-Zerstäubung zu schützen. Außerdem erhöht die Platin-Schicht die elektrische Kontaktierung für die REM-Aufnahmen.

6.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Kornstruktur der Yttriumoxid-Barriere hat einen starken Einfluss auf die Permeation. Da aufgrund der schlechten elektronischen Leitfähigkeit des Yttriumoxids und der geringen Korngröße eine Auflösung der Körner im REM nicht möglich ist, sind TEM-Aufnahmen notwendig. In dieser Arbeit wird das im Ernst Ruska Zentrum entwickelte FEI Tecnai G2 F20 eingesetzt [101].

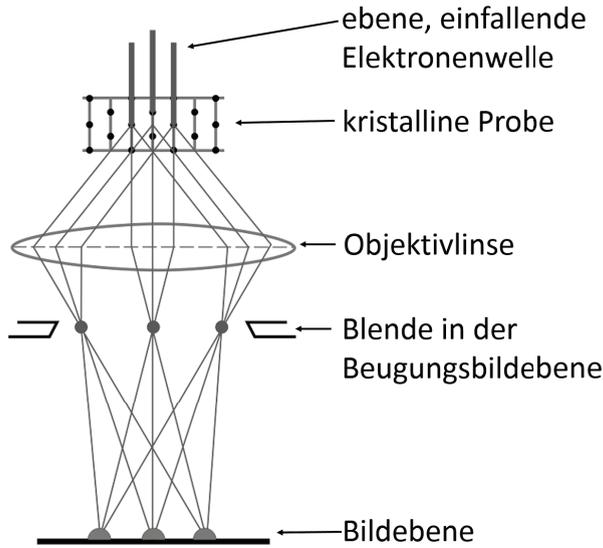


Abbildung 6.6: Elektronischer Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop.

Das Transmissionselektronenmikroskop ist analog zum Lichtmikroskop aufgebaut. Anstelle von Licht und optischen Linsen, arbeitet das TEM mit einem 200 kV Elektronenstrahl und einem magnetischen Linsensystem. Im Strahlengang vor der Probe wird mittels eines Linsensystems eine ebene Elektronenwelle erzeugt. Das TEM zeichnet sich durch sein hohes Auflösungsvermögen im atomaren Bereich aus.

Abb. 6.6 zeigt schematisch den vereinfachten Strahlengang der durch die Probe transmittierten Elektronenstrahlen. Im Strahlengang hinter der Probe erzeugt die Objektivlinse als erstes das Beugungsbild in der Beugungsbildebene. Als zweites entsteht im Strahlengang in der Bildebene die Projektion der Probe als Abbildung im Realraum. Die Blende in der Beugungsbildebene dient der Kontrastverbesserung. In dieser Arbeit wird die Darstellung der Projektion der polykristallinen Probe in der Bildebene verwendet.

Im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop entsteht die Abbildung durch den Beugungs-Kontrast. Das bedeutet, dass die Elektronenwellen eines streuenden Atoms an der Bildposition dieses Atoms in der Bildebene konstruktiv interferieren. Dabei überlagern sich in der Bildebene die Bildpunkte aller Atome, welche sich in einer Säule parallel zum Strahlengang befinden, wobei die Länge der Atomsäule der Dicke der Lamelle entspricht. Bei günstiger Orientierung des kristallinen Korns liegt eine Hauptsymmetrieachse des Kristalls senkrecht zum Strahlengang, so dass die gesamte atomare Säule als Bildpunkt im Intensitäts-Kontrast erscheint. Nur dann ist die atomare Säule als Bildpunkt auflösbar. Der entsprechende Strahlengang ist in Abb. 6.6 schematisch und vereinfacht dargestellt.

6.1.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ist besonders oberflächensensitiv und detektiert Signale nur aus einem Bereich von einigen Nanometern unterhalb der Oberfläche. Aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Probenmaterial, können nur Elektronen, die sich in diesem Tiefenbereich unter der Oberfläche befinden, die Oberfläche erreichen und die Probe verlassen. Somit lassen sich die Monolagen von oxidiertem Eisen auf der Oberfläche des reinen Eurofer-Substrats untersuchen, was mit keiner der anderen in dieser Arbeit angewandten Methoden möglich ist. Außerdem eignet sich die Zerstäubungs-Röntgenphotoelektronenspektroskopie dazu, das Tiefenprofil der Yttriumoxid-Schichten, der Grenzschicht und des Substrats zu analysieren. Auf diese Weise wird die Stöchiometrie des Yttriumoxids untersucht. Im Bereich der Grenzfläche kann über das Tiefenprofil eine nur einige Nanometer dünne Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Eurofer-Substrat chemisch untersucht werden, wofür das EDX-Auflösungsvermögen nicht ausreicht.

Experiment

Die Anlage der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Prevac) ist mit Equipment wie Röntgenröhre, Monochromator und Analysator ausgestattet, welche Produkte der Firma VG Scienta sind. In der Röntgenröhre werden Röntgenstrahlen mit einer Energie von ca. 1,487 keV erzeugt. Der Monochromator der Röntgenquelle befindet sich unter einem Winkel von 45° zur Probenoberflächennormalen. Die Röntgenstrahlen lösen Elektronen aus dem Festkörper der Probe aus. Gemäß des Photoeffekts werden Elektronen aus dem Material dann ausgelöst, wenn die Summe aus Bindungsenergie E_b und dem von Anlagenparametern abhängige Korrekturterm (work function) ϕ_A größer ist als die Energie des Röntgenphotons $h \cdot \nu$, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Photons sind. Der Korrekturterm ϕ_A hängt von den speziellen Parametern des verwendeten Analysators und von der Austrittsarbeit des Elektrons aus dem Detektor-Material im Analysator ab. Der Korrekturterm ϕ_A wird mittels Kalibrationsmessungen der Anlage bestimmt und ist mit ca. 4 eV klein gegenüber den anderen Termen in der folgenden Gleichung der Energiebilanz. Somit spielt der Korrekturterm nur eine geringe Rolle. Die gemessene kinetische Energie des Elektrons E_{kin} leitet sich aus folgender Energiebilanz ab:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_b - \phi_A \quad (6.1)$$

In dieser Arbeit befindet sich der Eingang zum Analysator in einem Winkel von 0° zur Probenoberflächennormalen und detektiert die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen. Da die Frequenz der verwendeten Röntgenquelle und auch der Korrekturterm ϕ_A dieser Anlage bekannt sind, lässt sich aus der kinetischen Energie die Bindungsenergie des ausgelösten Elektrons

ableiten. Die Bindungsenergien werden im Energiespektrum dargestellt.

Da die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen im Probenmaterial im Nanometerbereich liegt, können in dieser Arbeit nur Elektronen aus einem kleinen Tiefenbereich von 0 bis ca. 6 nm die Oberfläche der Proben und somit den Analysator erreichen, wie es im Abschnitt „Analysetiefe“ genauer beschrieben ist. Aufgrund der geringen Analysetiefe ist die Methode besonders für die Untersuchung von Oberflächen geeignet. Diese ersten Atommonolagen im Bereich der Oberfläche sind in der Regel durch Sauerstoff, Stickstoff, oder Kohlenstoff kontaminiert. Mittels einem Argon-Ionenbeschuss können die Kontaminationen entfernt werden. Ein sehr gutes Vakuum in der Analysechamber im Bereich von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar verzögert die erneute Kontamination der Oberfläche.

Tiefenprofil

Im Experiment werden die Spektren in unterschiedlichen Zerstäubungstiefen erstellt. Mit Argon-Ionen wird die Oberfläche zerstäubt und die neu entstandene Oberfläche der Probe vermessen. Die Argon-Ionen treffen in einem Winkel von 45° zur Probenoberflächennormalen auf. Mit einem Wechsel aus Zerstäubungs- und Mess-Zyklen kann die Stöchiometrie der Verbindung als Tiefenprofil erstellt werden. Abb. 6.9 zeigt die Spektren in verschiedenen Tiefen. Die Spektren sind mit der Gesamt-Fluenz des Argon-Zerstäubungsflusses markiert. Abhängig von der Zerstäubungsausbeute wird mit der Gesamt-Fluenz eine bestimmte Tiefe in der Probe erreicht. So enthält die Angabe der Fluenz eine Information über die Proben-Tiefe. Die Auswertung wird mit Unifit durchgeführt einem Produkt der Unifit Scientific Software GmbH.

Präferentielles Zerstäuben

Beim Zerstäuben in die Tiefe der Probe, wird eines der beiden Elemente der Keramik präferentiell zerstäubt. Das präferentielle Zerstäuben ist unter anderem abhängig von der Masse der Proben-Elemente. Das leichtere Element wird präferentiell zerstäubt. Nach einer bestimmten Zerstäubungstiefe stellt sich so ein neues Gleichgewicht der relativen Elementanteile in der Oberfläche der Keramik ein, welches sich invers zur relativen präferentiellen Zerstäubungshäufigkeit verhält. Das präferentielle Zerstäuben verhält sich vollkommen analog zum GDOES-Experiment und wird in Abschnitt 6.1.7 ausführlich beschrieben. Das präferentielle Zerstäuben führt zu einer signifikanten Abweichung des Messergebnisses des Elementanteils zu der Häufigkeit in der ursprünglichen Probe vor dem Zerstäuben. Diese Abweichung pflanzt sich aber nicht auf den relativen Fehler der jeweiligen Elementanteile in zwei unterschiedlichen Proben mit der jeweils ähnlicher Stöchiometrie fort, so dass der relative Fehler der Elementanteile zwischen solchen Proben klein ist.

Spin-Bahn-Kopplung

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung kommt es zu der energetischen Aufspaltung der Energie-

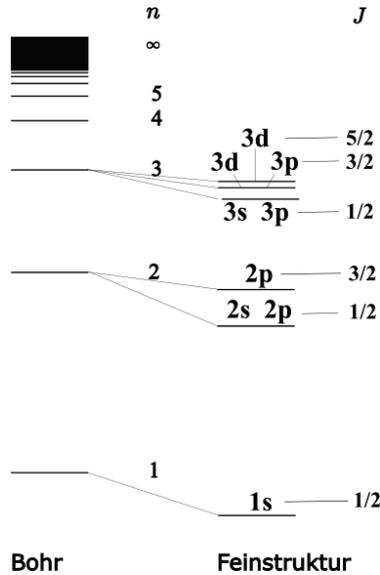


Abbildung 6.7: Lösungen der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms für die Energieniveaus des Elektrons ohne Spin-Entartung n und mit Spin-Bahn-Kopplung J in relativistischer Korrektur sowie die Bezeichnungen der zugehörigen Orbitale. Überarbeitete Graphik aus Wikimedia Commons.

niveaus in Dubletts. Das entspricht beispielsweise in den Spektren der Bindungsenergie dem Doppel-Peak des Yttriums (Y $3d$) in Abb. 6.9. Die Quantenzahlen der Spin-Bahn-Kopplung der Y $3d$ - und der Pd $3d$ -Orbitale sind $J = 3/2$ und $J = 5/2$ und die Quantenzahlen der Cr $2p$ - und Fe $2p$ -Orbitale sind $J = 1/2$ und $J = 3/2$.

Diese Aufspaltung der Energieniveaus der Feinstruktur ist in Abb 6.7 exemplarisch für die elektronischen Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms ohne Spin-Entartung n und mit der Spin-Bahn-Kopplung J in relativistischer Korrektur dargestellt. Das Grundprinzip der Aufspaltung der Energieniveaus und die Orbital-Bezeichnungen sind für alle Atome gleich.

Das Verhältnis der elektronischen Besetzungshäufigkeiten der beiden Energieniveaus des Dubletts entspricht dem Verhältnis der relativen Intensität der beiden Peaks, da sich die Intensitäten proportional zur vorhandenen Elektronenanzahl verhalten. So beträgt die Intensität des niedrigeren Peaks des $3d$ -Dubletts $2/3$ der Intensität des $3d$ -Haupt-Peaks. Analog beträgt die Intensität des niedrigeren Peaks des $2p$ -Dubletts die Hälfte der Intensität des $2p$ -Haupt-Peaks.

Chemischer Bindungszustand

Das gesamte Spektrum der XPS über den gesamten Messbereich der Bindungsenergien wird auch als Übersichtsspektrum bezeichnet. Ein Übersichtsspektrum von Eurofer nach dem Polieren ist in Abb. 6.8 dargestellt.

Die Energieauflösung des Spektrums ist ausreichend hoch, um für eine Vielzahl von Verbindungen

| Orbital | Bindungsenergie [eV] | Sensitivitätsfaktor |
|---------------------|----------------------|---------------------|
| Y 3 <i>d</i> oxid. | 156 | 1,867 |
| Pd 3 <i>d</i> met. | 335 | 4,643 |
| Pd 3 <i>d</i> oxid. | 336 | |
| Cr 2 <i>p</i> met. | 574 | 2,201 |
| Cr 2 <i>p</i> oxid. | 577 | |
| Fe 2 <i>p</i> met. | 707 | 2,686 |
| Fe 2 <i>p</i> oxid. | 711 | |

Tabelle 6.1: Bindungsenergie des Photoelektrons an das oxidische Y 3*d*-Orbital, sowie die Bindungsenergien des Photoelektrons an das Pd 3*d*, das Fe 2*p*- und das Cr 2*p*-Orbital der jeweiligen metallischen und oxidischen chemischen Bindung aus Unifit. Außerdem sind die Sensitivitätsfaktoren der Orbitale aufgeführt [102]. Aufgrund der extrem dünnen PdO_x-, CrO_x- und FeO_x-Dünnschichten dieser Arbeit werden hier jeweils dieselben Sensitivitätsfaktoren für die Metalle (met.) und die entsprechenden Oxide (oxid.) verwendet.

dungen die Energie-Verschiebung zwischen dem Bindungsorbital der rein metallischen Bindung gegenüber der Bindung des zugehörigen Metalloxids darstellen zu können, wie es für Chrom und Eisen der Fall ist.

Unter anderem ist die Bindungsenergie des Photoelektrons an das Orbital der chemischen Bindung zwischen Yttrium und Sauerstoff (Y 3*d* oxid.) in Tabelle 6.1 dargestellt. Diese Bindungsenergie des Photoelektrons an ein Orbital der chemische Bindung zwischen Yttrium- und Sauerstoff-Atomen ist energetisch verschoben bezogen auf ein Orbital der chemischen Bindung zwischen den Yttrium-Atomen von rein metallischem Yttrium.

Tabelle 6.1 stellt die Haupt-Peaks des Pd 3*d*-, des Cr 2*p*- und des Fe 2*p*-Dubletts für die Bindungsenergie des Photoelektrons an das jeweilige reine Metall dar. Außerdem sind die Bindungsenergien des Photoelektrons an die entsprechenden Metall-Oxid-Dubletts sowie an das Y 3*d*-Dubletts des Yttriumoxids aufgeführt.

Intensität und Elementanteil

Die Auswertung der Peak-Intensitäten wird durchgeführt, um die relativen Elementanteile der Probe zu bestimmen.

Bei der Auswertung des Spektrums wird die Shirley-Untergrund-Korrektur auf das jeweilige Spektrum angewendet [103]. Nach der Ausführung von diesem Untergrundabzug entspricht das Integral über dem Peak der Intensität.

Folgende physikalische Effekte werden in der Auswertung der Peak-Intensitäten einbezogen: Die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Festkörper und der Wirkungsquerschnitt für das Auslösen des Photoelektrons. Für die Elemente und Verbindungen dieser Arbeit existieren Literaturwerte für die physikalischen Größen dieser beiden Effekte, die für die Auswertung verwendet werden. Die Auslösewahrscheinlichkeit des Photoelektrons ist elementspezifisch, orbitalabhängig und energieabhängig vom Röntgenphoton. Diese Effekte werden in

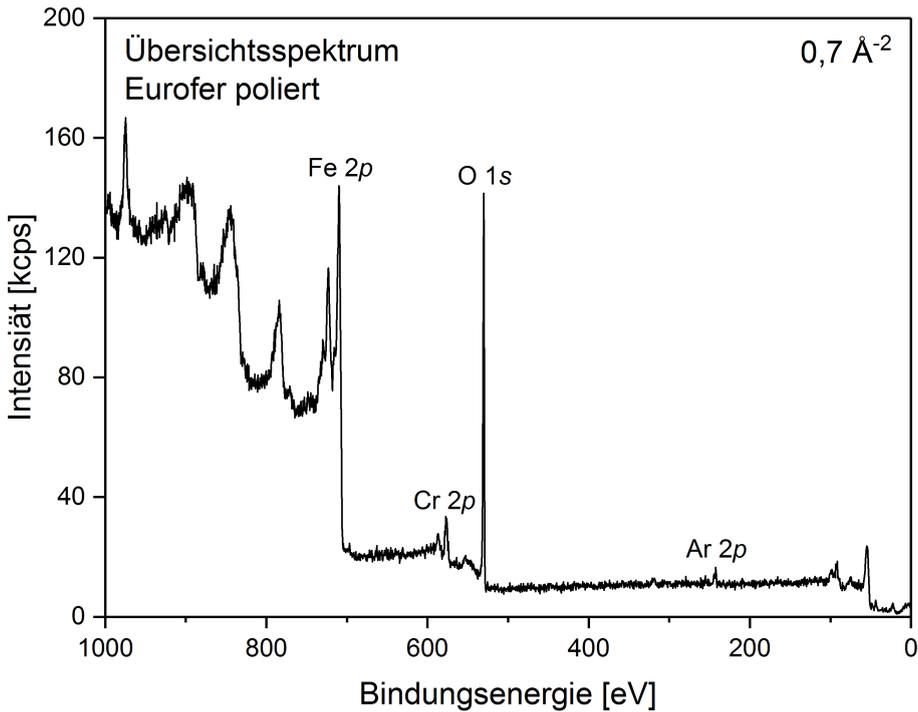


Abbildung 6.8: Übersichtsspektrum der polierten Eurofer-Oberfläche nach dem Ar-Zerstäuben weniger atomarer Monolagen mit einer Fluenz von $0,7 \text{ \AA}^{-2}$. Einige stark ausgeprägte Peaks sind markiert. Sie zeigen die Peaks, welche von Eisen, Sauerstoff, Chrom und Argon hervorgerufen werden. Die Sekundärelektronenemission des Eisens erzeugt die hohe Signalintensität im Bereich der Bindungsenergie oberhalb von 707 eV .

den Sensitivitätsfaktoren zusammengefasst, welche in Tabelle 6.1 aufgeführt sind [102]. Unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren und der anlagenspezifischen Transmissionsfunktion lassen sich die relativen Peak-Intensitäten der Spektren in den relativen Elementanteil umwandeln, da sich die Intensitäten und die Elementanteile des Materials proportional zueinander verhalten.

Die Proben der Arbeit verfügen über unterschiedliche Phasen, die jeweils als Dünnschichten auf dem Substrat aufgebracht sind. Für die Auswertung der Peak-Intensitäten wird jedoch kein Schichtmodell der einzelnen Phasen verwendet. Stattdessen wird das Volumenmodell verwendet, bei dem die unterschiedlichen Phasen der Probe als Mischphase innerhalb einer primären Phase vorliegen. Für die Auswertung dieser Arbeit ist diese Näherung vollkommen ausreichend, da die Schichtdicken groß gegenüber den Informationstiefen sind. Dies trifft besonders auf die Bestimmung der Elementanteile des Yttriumoxids zu. Im Folgenden kann also die Näherung verwendet werden, dass die geometrische Form der Schichtstruktur der Proben für die Auswertung der Peak-Intensitäten vernachlässigbar ist.

Aufladungseffekte

In der Photoelektronenspektroskopie erzeugt der Röntgenstrahl durch Auslösen von Photoelektronen eine elektrostatische Aufladungen auf Oberflächen von elektrisch isolierenden, keramischen Materialien. Diese Aufladung wird durch eine spezielle Elektronenbestrahlung neutralisiert. Die Elektronenbestrahlung wird fein abgestimmt, um die elektrostatische Aufladung möglichst genau zu kompensieren. In dieser Arbeit ist in einigen Zerstäubungstiefen von einer der fünf Proben diese Feinabstimmung nicht vollständig erfüllt. Die Aufladung führt zu einer Verschiebung des gesamten Übersichtsspektrums im detektierten Energiebereich. Die energetische Verschiebung der Aufladung der Yttriumoxid-Oberfläche unterscheidet sich von der energetischen Verschiebung zwischen dem oxidischen und metallischen Peak in der Hinsicht, dass das gesamte Übersichtsspektrum durch die Verschiebung betroffen ist. Dies wird in Abb. 6.9 anhand der Y $3d$ - und der O $1s$ -Dubletts in den unterschiedlichen Energiebereichen des Übersichtsspektrums dargestellt.

In dieser Arbeit sind Verschiebungen durch Aufladungen ausschließlich in der keramischen Probe entstanden. Der Bereich der Zwischenschicht der keramischen Probe und weite Teile der Dünnschicht wurden jedoch nicht durch Aufladungen gestört, wie es in Abschnitt 7.2.4 in Abb. 7.19 dargestellt ist. Die Verschiebung der Aufladung beinhaltet keine Information über Materialeigenschaften und wird in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Außerdem hat die Aufladung im Rahmen der Messfehler keine Auswirkungen auf die relativen Peak-Intensitäten zwischen Sauerstoff und Yttrium und auf die hieraus abgeleitete Stöchiometrie des Oxids. Dies wird durch das homogene Tiefenprofil der keramischen Probe bestätigt.

Analysertiefe

Die mittlere freie Weglänge λ der ausgelösten Photoelektronen im untersuchten Material bestimmt die Analysertiefe d unterhalb der Oberfläche der Probe, da nur die Elektronen detektiert werden, die das Material verlassen. Die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} ist in dem Diagramm in Abb. 6.10 für Yttriumoxid dargestellt. Der qualitative Kurvenverlauf der experimentellen Kurve ist der Gleiche in Metallen [104]. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Elektron mit der Energie E_{kin} aus der Tiefe d' die Oberfläche erreicht, nimmt exponentiell mit der Tiefe d' ab. Daher können Elektronen, die aus einer Tiefe von $d \geq 3\lambda$ ausgelöst werden, keinen signifikanten Beitrag zur Signalintensität leisten. Die maximale Analysertiefe ist also gleich $d = 3\lambda$ [105]. Diese Relation für die Analysertiefe gilt im Speziellen für den Einfallswinkel in den Analysator zur Probenoberflächen-Normalen von 0° , welcher dem Einfallswinkel dieser Arbeit entspricht. Im Bereich der Bindungsenergien der Fe-, Cr-, Pd- und Y-Spektren sind die kinetischen Elektronenenergien der Photoelektronen jeweils ca. 690 eV, 820 eV, 1060 eV und 1240 eV. In der Arbeit [106] sind für die entsprechenden Metalle die mittleren freien Weglängen in Abhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie tabelliert. Für die kinetischen Elektronenenergien dieser Arbeit lässt sich

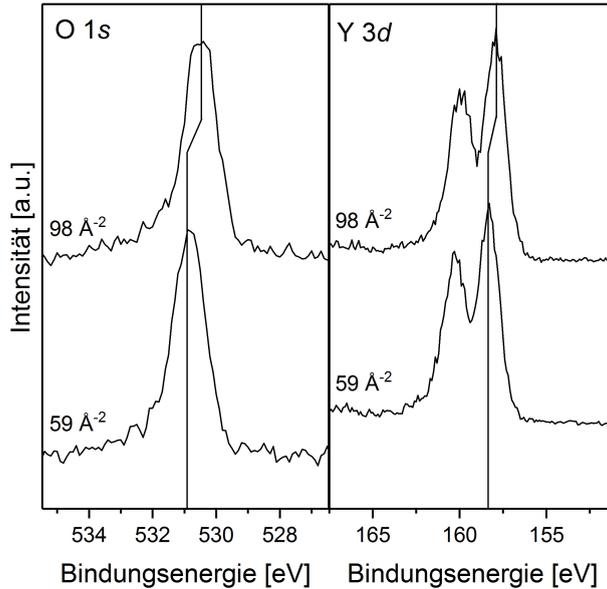


Abbildung 6.9: Spektren bei der Bindungsenergie des O $1s$ -Singulett und des Y $3d$ -Dubletts sowie diese Peaks bei einer jeweils um 39 \AA^{-2} höheren Fluenz. Die Y $3d$ - und O $1s$ -Spektren sind durch Aufladung jeweils in dieselbe Richtung verschoben.

jeweils die Analysetiefe von Chrom, Eisen und Palladium ableiten als $d = 3\lambda = 4 \pm 0,3 \text{ nm}$. Entsprechend beträgt die Analysetiefe für Yttrium $d = 8,4 \text{ nm}$ [106]. Nach den Modellen in der Literatur steht die mittlere freie Weglänge in Oxiden in einer Abhängigkeit zur Stöchiometrie des Oxids [107, 104]. Näherungsweise weicht die mittlere freie Weglänge in den Metalle nicht stark von ihren jeweiligen Oxiden ab.

Yttriumoxid wird im Folgenden genauer betrachtet. Zwischen 100 eV und 2000 eV steigt die mittlere freie Weglänge in Yttriumoxid ungefähr linear mit der kinetischen Energie der Elektronen an, wie es in dem Diagramm in Abb. 6.10 dargestellt ist [108]. In dieser Arbeit beträgt die kinetische Elektronenenergie in Yttriumoxid ca. 1240 eV . Aus dem Diagramm folgt für die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Yttriumoxid ca. $\lambda = 2 \text{ nm}$ und somit für die maximale Analysetiefe in Yttriumoxid $d = 3\lambda = 6 \text{ nm}$.

Nachweisgrenze

In dieser Arbeit wird die Nachweisgrenze von Chrom und Eisen in Yttriumoxid untersucht. An der Grenzfläche zwischen Yttriumoxid und Eurofer wird in sehr kleinen Schritten mit einer Fluenz von weniger als $0,5 \text{ \AA}^{-2}/\text{Schritt}$ zerstäubt, wie es für die Proben in den Abschnitten 7.2.4 und 7.5.3 gezeigt ist. Es wird jeweils analysiert, welche Cr- und Fe-Peaks sich noch erkennbar über dem Untergrundrauschen abheben. Dies hängt von einigen unterschiedlichen Faktoren ab, wie den Sensitivitätsfaktoren der Elemente und den Messzeiten dieser Messreihen. Die

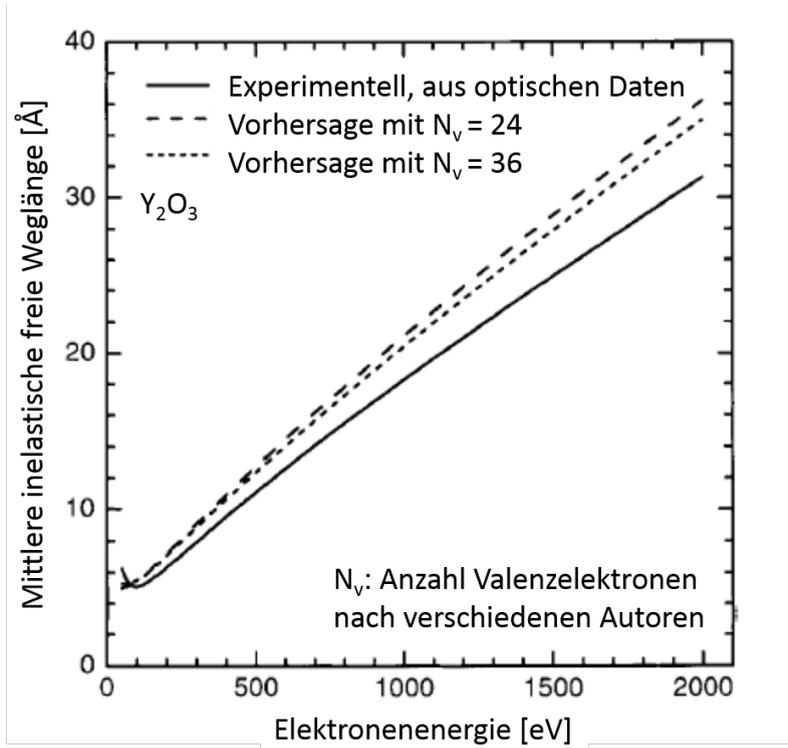


Abbildung 6.10: Mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetische Energie in Yttriumoxid [108].

Schrittweite im Energiespektrum und die Messzeit pro Schritt sind in allen XPS-Messungen dieser Arbeit nach dem ersten Zerstäuben gleich. So wird jedes Spektrum zwei mal gemessen jeweils mit einer Schrittweite von 0,05 eV/Schritt und einer Messzeit von 0,1 s/Schritt. Der Cr-Peak ist ab einem Cr-Anteil von ca. 0,5 % erkennbar und der Fe-Peak ab einem Fe-Anteil von ca. 0,25 %. Diese Elementanteile entsprechen der Abschätzung für die jeweilige Nachweisgrenze dieser beiden Elemente in Yttriumoxid. Bei dieser Abschätzung ist das präferentielle Zerstäuben vernachlässigbar.

6.1.7 Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)

Die Stöchiometrie des Yttriumoxids und der Grenzschicht zum Eurofer wird mittels Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES) als Tiefenprofil analysiert. Die Methode dient zur stöchiometrischen Analyse des Yttriumoxids mit einem geringen Messfehler als es in der XPS-Analyse der Fall ist.

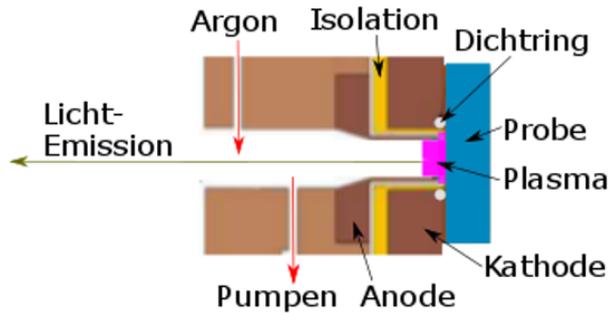


Abbildung 6.11: Aufbau der Vakuum- und Plasma-Kammer sowie des Probenhalters der GDOES-Anlage. Bearbeitete Graphik aus [109].

Experiment

Die GDOES-Anlage des Typs GDA750 Analyzer ist ein Produkt der Spectruma Analytik GmbH. Als Glimmentladung dient ein Wechselspannungs-Plasma, welches das Zerstäuben des Probenmaterials ermöglicht. Die Elemente der Oberfläche gelangen durch das Zerstäuben ins Plasma. Hier stoßen sie an Ionen, an Elektronen oder an Atome des Plasmas, wodurch sie angeregt werden. Die angeregten Atome emittieren beim Übergang in ihren Grundzustand charakteristische Photonen, die elementspezifisch sind. In Abb. 6.11 ist der Experimentaufbau schematisch dargestellt. Mittels einer CCD-Kamera (Charge-Coupled Device) wird das Energiespektrum der emittierten Strahlung erstellt. Die Intensitäten der elementspezifischen Peaks verhalten sich proportional zu den relativen Häufigkeiten der Elemente im Plasma. Auf diese Weise lassen sich die relativen Elementhäufigkeiten bestimmen. Typischerweise verhalten sich die Elementhäufigkeiten im Plasma und im Volumen des Probenmaterials proportional zueinander, wie es im Folgenden ausführlich beschrieben wird. Durch das Zerstäuben in tiefere Schichten der Probe verschiebt sich während der Messung die Oberfläche der Probe kontinuierlich in die Probentiefe. Hierbei werden kontinuierlich über der Messzeit die relativen atomaren Elementhäufigkeiten gemessen. Somit entspricht das Diagramm des Elementanteils über der Messzeit dem Tiefenprofil der Probe, wie es in Abb. 6.12 dargestellt ist. In dieser Arbeit werden Tiefeiskalen im Bereich der Dicken der Dünnschichten von 200 nm und 800 nm untersucht.

Effekt des Sauerstoffpeaks

Typischerweise hat das GDOES-Sauerstoffsignal für kleine Zerstäubungstiefen einen zusätzlichen Peak, welcher nicht durch den Sauerstoffanteil der Dünnschicht hervorgerufen wird, sondern welcher von den beiden folgenden Anlagenparametern bestimmt wird: 1.) Das relativ geringe Vakuum von $\sim 10^{-2}$ mbar der Glimmentladungsquelle. 2.) Jede Glimmentladung erhöht die Porosität der Oberflächen. Die entstandenen Poren schließen Sauerstoff-Gas ein, welches in den folgenden Glimmentladungen freigesetzt wird. Nach einer bestimmten Zerstäubungstiefe erreicht das Sauerstoffsignal jeweils das konstante Niveau, welches der relativen Sauerstoffkon-

zentration in der Dünnschicht entspricht.

Transformation von Intensität zu Konzentration

Die Probe besteht aus einer Zusammensetzung der Elemente Yttrium und Sauerstoff. Die zerstäubten Atome des Elements i der Probe emittieren im Plasma charakteristische Linien ihrer Elektronen-Übergänge. In der Auswertung wird die entsprechende Strahlungs-Intensität des Elements i in die Konzentration c_i des Probenmaterial transformiert.

Die entsprechende gemessene Intensität I_i dieser Linie setzt sich aus folgenden Größen zusammen:

$$I_i = k_i S_i R_i q_i + b_i$$

k_i ist die Detektionseffizienz der Anlage; S_i ein Korrekturterm für Selbstabsorption; R_i die Anzahl der Photonen, die das Element i beim Eindringen ins Plasma emittiert; q_i die pro Sekunde zerstäubten Atome des Elements und b_i das Untergrundrauschen beispielsweise des Messinstruments, oder von Streulicht usw. Das Untergrundrauschen wird eliminiert durch die Bestimmung der relativen Intensität I_i^1 in Bezug auf die Intensität der Argon-Linie I_{Ar} des Argon-Plasmas:

$$I_i^1 = \frac{I_i}{I_{Ar}}$$

Die Veränderung der Anodenoberfläche durch das Zerstäuben des Plasmas führt zu einer anlagenspezifischen Veränderung des Messsignals mit der Messzeit, die als Anlagen-Drift bezeichnet wird. Für die Korrektur der Anlagen-Drift wird eine Rekalibration mit den zertifizierten Standard-Parametern des verwendeten Plasmas durchgeführt [109]. Die Rekalibrationsfunktion lautet:

$$I_i^2 = \alpha_{rek} I_i^1 + \beta_{rek}$$

mit den Koeffizienten α_{rek} und β_{rek} der Rekalibrationsprozedur. Für die Transformation in die Konzentrationen des Probenmaterials wird die Kalibrationsfunktion verwendet:

$$c_i = \alpha_{kal} I_i^2 + \beta_{kal}$$

mit den zugehörigen Koeffizienten α_{kal} und β_{kal} der zertifizierten Kalibrationsstandards. In dieser Arbeit entsprechen c_i den jeweiligen Konzentrationen für Sauerstoff c_O und für Yttrium c_Y .

Präferentielles Zerstäuben

Ebenso wie in der XPS-Analyse wird auch hier der Sauerstoff des Yttriumoxids präferentiell zerstäubt. Analog zum Zerstäuben im XPS-Experiment, verhält sich das Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten Y_Y/Y_O der beiden Elemente proportional zu dem inversen Konzentrations-Verhältnis der beiden Elemente c_O^*/c_Y^* im Material der Probenoberfläche nach dem Zerstäuben. Nach einer bestimmten Zerstäubungs-Zeit wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, gemäß:

$$c_O^* = \left(1 + \frac{Y_O}{Y_Y} \cdot \frac{1 - c_O^0}{c_O^0} \right)^{-1}$$

Die Gleichung gilt analog für c_Y^* . c_O^0 und c_Y^0 bezeichnen die ursprünglichen Konzentrationen im Probenmaterial vor dem Zerstäuben.

Beim Zerstäuben im GDOES-Experiment spielt auch die Element-Konzentration im Plasma eine Rolle. Die größere Zerstäubungsausbeute des Sauerstoffs führt dazu, dass zu Beginn der Messung im Plasma ein größeres Verhältnis der Konzentrationen von Sauerstoff zu Yttrium c_O/c_Y gemessen wird, als ursprünglich im Festkörper der Probe vorliegt. Gleichzeitig vermindert das Zerstäuben die Sauerstoff-Konzentration im Bereich der Oberfläche des Yttriumoxids, wie beschrieben. In einer bestimmten Zerstäubungstiefe erreicht die Sauerstoff-Konzentration bei der Oberfläche im Tiefenprofil einen Gleichgewichtszustand. In diesem Gleichgewichtszustand kompensieren sich die beiden Effekte des erhöhten Sauerstoffanteils im Plasma und der verminderten Sauerstoff-Konzentration bei der Oberfläche der Probe, so dass das Messergebnis der Konzentration im Plasma c_O der ursprünglichen Sauerstoff-Konzentration der Probe c_O^0 entspricht. Zwar heben sich bei der der Kompensation die Einflüsse diese beiden Effekte theoretisch exakt gegenseitig auf, aber es kann ein absoluter Fehler der GDOES-Analyse in Form der Diskrepanz zwischen dem Messwert der Sauerstoff-Konzentration c_O und der ursprüngliche Sauerstoff-Konzentration der Probe c_O^0 existieren. Das gilt analog für die Yttrium-Konzentration $c_i = c_Y$. Dieser Fehler ist klein gegenüber dem Fehler, welcher durch die Kalibrationsprozedur für die Transformation der Strahlungsintensität in die zugehörigen Konzentrationen entsteht. Der gesamte absolute Fehler aus diesen Fehlerquellen für den Elementanteil $x_i = c_i / (\sum_i c_i)$ wird entsprechend der Literatur als $\sigma_{x_i} = 3,5\%$ abgeschätzt [56, 109]. Der relative Fehler der GDOES $\sigma_{i,rel}$ des Konzentrationsverhältnisses eines Elements in zwei unterschiedlichen Yttriumoxid-Proben ist kleiner als dieser absolute Fehler σ_{x_i} .

Im XPS-Experiment findet eine solche Kompensation des Konzentrationsverhältnisses nicht

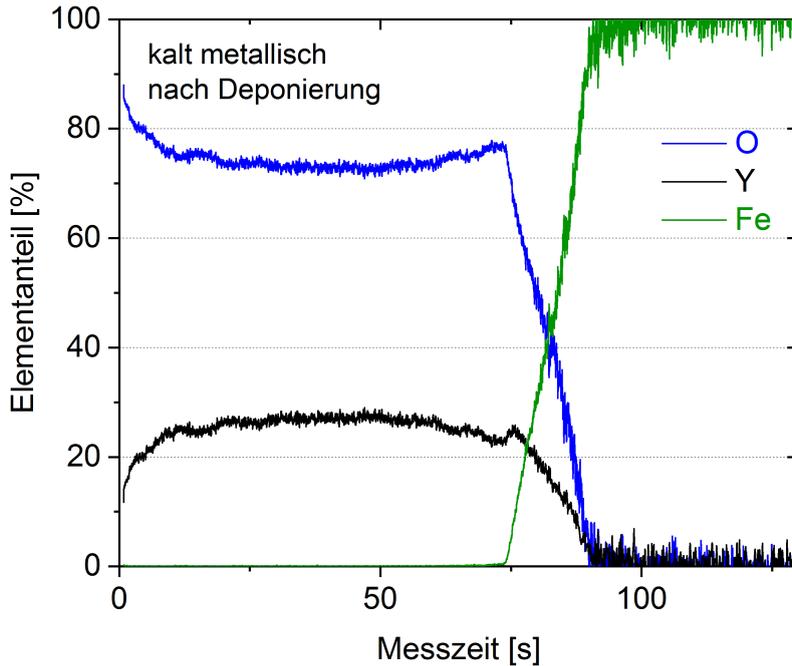


Abbildung 6.12: GDOES Tiefenprofil von dem 800 nm dicken kalt metallischen Yttriumoxid auf einem P92 Substrat vor dem Tempern.

statt, da hier nicht der Zerstäubungsfluss gemessen wird. Folglich ist der absolute Fehler der Elementhäufigkeit in Keramiken nach der Abschätzung dieser Arbeit im XPS-Experiment mit 17 % deutlich größer als im GDOES-Experiment mit 3,5 %.

Tiefenprofil

Die Ergebnisse der Konzentrationen werden als relative Häufigkeiten der Elemente Yttrium, Sauerstoff und Eisen über der Messzeit dargestellt. Zwischen Messzeit und Zerstäubungstiefe besteht ein linearer Zusammenhang. Abb. 6.12 zeigt das Diagramm des Tiefenprofils der kalt metallischen Dünnschicht auf einem P92-Substrat vor dem Tempern. Die drei vermessenen Elemente sind so skaliert, dass die Summe der drei relativen Häufigkeiten 100 % beträgt. Andere Elemente werden hier nicht betrachtet und können nur als minimale Verunreinigungen im Yttriumoxid vorhanden sein, wie es aus den XPS-Ergebnissen hervorgeht.

6.1.8 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die thermische Desorptionsspektroskopie eignet sich zur Bestimmung der in einer Festkörperprobe gelösten Fremdstoffmengen, wie beispielsweise Wasserstoff und Deuterium. TDS wird in dieser Arbeit eingesetzt, um das Deuterium-Inventar in Abhängigkeit von den Bindungsenergien des Deuteriums in den Yttriumoxid-Dünnschichten zu untersuchen.

Aufbau

Der Basisdruck der TDS-Kammer beträgt ca. 10^{-9} mbar. Die Probe wird mit einem Glasprobenhalter in den Quarzglas-Rohröfen der TDS-Kammer eingebaut. Im Experiment heizen Heizwendeln außerhalb des Quarzglas-Rohres die Probe auf. Während des Aufheizens wird die Kammer kontinuierlich gepumpt. Als Messinstrument für die desorbierten Gase wird ein Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt.

Heizrampe

Eine spezielle Messung dient zur Untersuchung der Probenoberflächentemperatur. Mit zwei Thermoelementen werden simultan zwei Temperaturkurven aufgezeichnet. Ein Thermoelement befindet sich in der Mitte der Vakuumkammer und das zweite direkt an der Oberfläche eines Probenkörpers aus P92-Stahl. In den weiteren Proben-Messungen wird nur noch mit dem Thermoelement in der Mitte der Vakuumkammer gemessen. Unter Verwendung der beiden simultan gemessenen Temperaturkurven wird die Temperatur der weiteren Proben-Messungen in den Erwartungswert der Probenoberflächen-Temperatur umgerechnet. Die Abweichungen beider Temperaturkurven sind oberhalb von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ vernachlässigbar klein. In Abb. 6.13 (a) ist die Temperaturkurve des Erwartungswertes auf der Probenoberfläche dargestellt.

Wie Abb. 6.13 (a) zeigt, wird die Probeoberfläche mit einer Temperaturrampe von $\approx 0,18\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ von $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf ca. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Die Temperaturrampe verläuft nur bis $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ linear und schmiegt sich dann langsam an ca. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ an. Die Temperaturrampe wird für die TDS-Messung von jeder Probe einzeln aufgezeichnet und wird für die jeweilige Darstellung des Spektrums dieser Probe über der Temperatur verwendet, wie im folgenden Abschnitt „Spektrale“ veranschaulicht. Die Kurvenform der Temperaturrampen der einzelnen Proben dieser Arbeit sind gleich, wie in den Beispielen in Abschnitt 7.2.10 gezeigt.

Kalibration der Teilchenflüsse und Untergrundabzug

Die relativen Flussraten der desorbierten Moleküle werden mittels des PrismaPlus Quadrupol-Massenspektrometers der Firma Pfeiffer während der gesamten Messzeit der Heizrampe detektiert. Das Massenspektrum des Quadrupol-Massenspektrometers stellt die Molekülmasse pro Ladungszahl des Moleküls dar. In den meisten Fällen sind die Moleküle einfach ionisiert. Sie können maximal dreifach ionisiert sein. Folglich kann beispielsweise Argon mehrere Peaks bilden bei 40 amu/q und 20 amu/q . Die ionisierten Moleküle der Wasserstoff-Isotope sind grundsätzlich einfach geladen mit der Elementarladung $q = e$. Die Molekülmasse pro Ladungszahl von H_2 ist 2 amu/q , von HD 3 amu/q und von D_2 4 amu/q . Entsprechend werden die Strom-Ausgangssignale des Quadrupol-Massenspektrometers jeweils den Teilchenfluss-Raten dieser Moleküle H_2 , HD und D_2 zugeordnet. Auch werden die Strom-Ausgangssignale einiger Moleküle mit größeren Massen pro Ladung aufgezeichnet.

Die Strom-Ausgangssignale werden mit einer Messung ohne Probe im Glasprobenhalter monatlich kalibriert. Hierfür werden für die Gase Wasserstoff, Deuterium und Helium je zwei Kalibrationslecks mit je zwei unterschiedlichen Flussraten verwendet. Helium ist in den Proben nicht vorhanden und wird als unabhängiges Referenzgas eingesetzt, um die Stabilität des Massenspektrometers zu überprüfen. Die Kalibrationsfaktoren zwischen dem Stromsignal des Massenspektrometers und der bekannten Flussrate des Lecks ermöglichen die Bestimmung der absoluten Teilchenflüsse in den Messungen der Gase H_2 und D_2 . Der Kalibrationsfaktor für das Molekül HD wird über die Mittlung der Kalibrationsfaktoren der Gase H_2 und D_2 abgeschätzt. Vor und nach jeder TDS-Messung wird die Kammer ohne eine Probe im Glasprobenhalter getempert, um die Flussraten der Gase aus dem Probenhalter und aus den Kammerwänden zu bestimmen. Diese Flussraten entsprechen dem Untergrund der zugehörigen TDS-Messung mit einer Probe und sind in der Auswertung die Grundlage für die Untergrundabzüge in den Spektren der Gase H_2 , HD und D_2 , wie es in Abb. 6.13 (a) dargestellt ist.

Spektren

Das Spektrum in Abb. 6.13 (a) stellt die QMS-Signal-Intensität der Flussraten der Moleküle D_2 und HD und ihrer jeweiligen Untergrundmessungen über der Messzeit dar. Die Temperaturkurve der Probenoberfläche steigt monoton mit der Messzeit, wie im Diagramm gezeigt. Das Spektrum zeigt die Deuterium-Desorption des reinen Eurofer-Substrats. Das Eurofer-Substrat wurde zuvor für 3 Tage bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ in 800 mbar Deuterium getempert und auch beim Abkühlen mit Deuterium befüllt. Das entspricht der Befüllmethode (a), wie in Abschnitt 7.2.10 beschrieben.

Zunächst wird der Untergrundabzug des D_2 -, H_2 - und HD-Spektrums durchgeführt. Unter Verwendung der Ergebnisse der Kalibrationsmessungen der Moleküle D_2 und H_2 und unter Berücksichtigung der Anzahl an Atomen im jeweiligen Molekül ergeben sich die Kurven der desorbierten Teilchenflüsse von den D-Atomen und von den H-Atomen. Das Spektrum in Abb. 6.13 (b) stellt diese Teilchenflüsse über der Probenoberflächentemperatur dar. In den weiteren Diagrammen dieser Arbeit wird die Kurve des Teilchenflusses der Gesamtanzahl der D-Atome erstellt. Hierzu wird die Summe der D-Atome in den Molekülen D_2 und HD gebildet. Analog wird dies für die Kurve des Teilchenflusses der H-Atome durchgeführt. In diesem Diagramm ist der Anteil an HD-Molekülen vernachlässigbar klein. Daher ist speziell für die Teilchenflusskurven in diesem Diagramm die Bildung der Summe aus den Teilchenflüsse der Moleküle D_2 und HD nicht nötig.

Die Darstellung des Spektrums über der Temperatur zeigt, dass das TDS-Spektrum ein Indikator für die Temperatur ist, die benötigt wird, um das im Festkörper gelöste Wasserstoff-Isotop zu desorbieren. Diese Temperatur entspricht also näherungsweise der Bindungsenergie zwischen dem Wasserstoff-Isotops und dem Festkörper. Hierbei hängt die Bindungsenergie davon ab, ob das gelöste Element beispielsweise die Oberfläche, Poren oder Zwischengitterplätze des

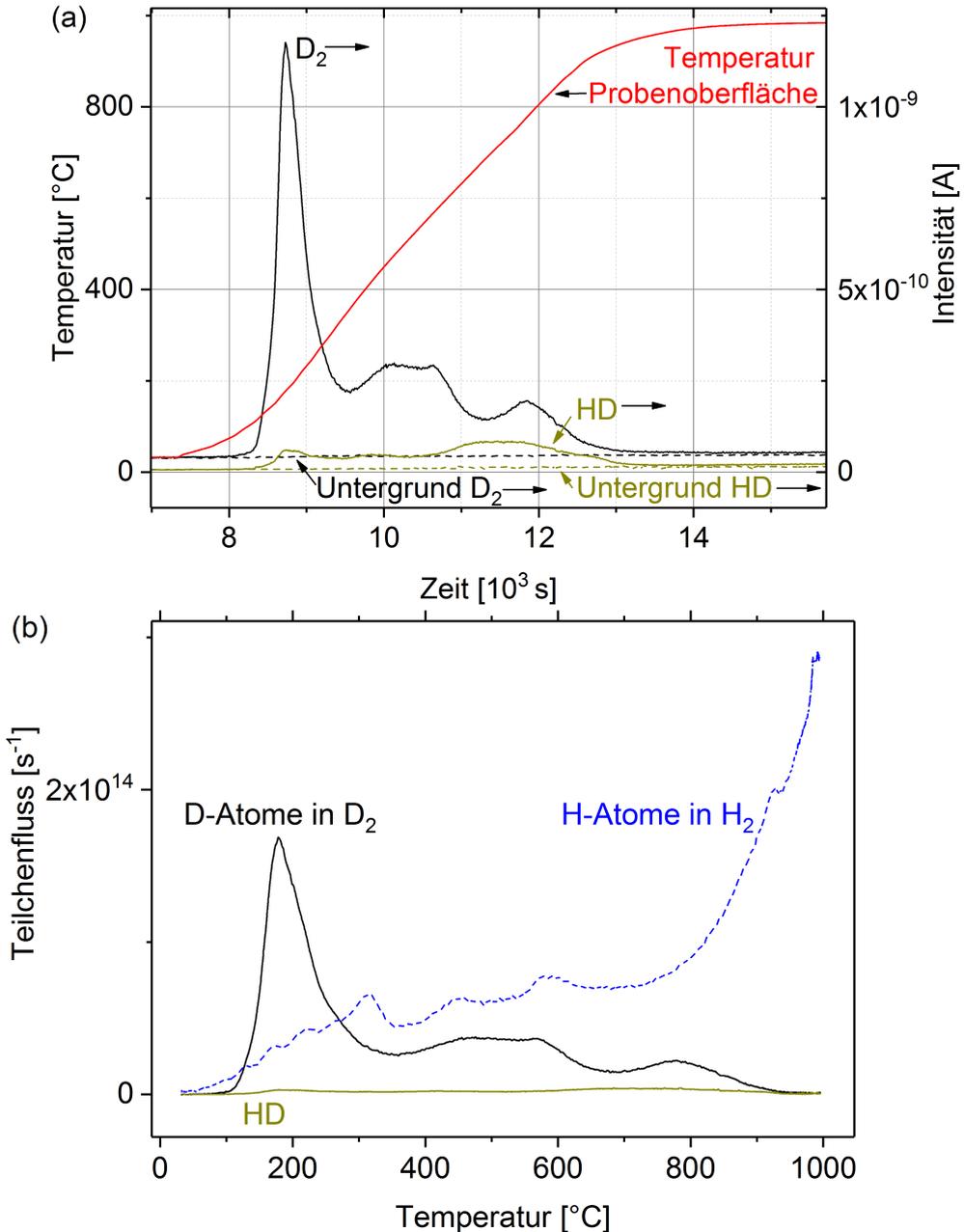


Abbildung 6.13: (a) Typische thermische Desorptionsspektren der TDS der QMS-Signale der Moleküle HD und D₂ über der Messzeit einer mit Deuterium befüllten Eurofer-Scheibe. Dargestellt ist auch der Untergrund beider Moleküle sowie die Probenoberflächentemperatur. (b) Dasselbe Spektrum nach dem Untergrundabzug und nach der Kalibrierung dargestellt über der Temperatur der Probenoberfläche. Gezeigt ist der Teilchenfluss der desorbierten H-Atome in den H₂-Molekülen, der Teilchenfluss der D-Atome in den D₂-Molekülen sowie der Teilchenfluss der HD-Moleküle.

Festkörpers besetzt. Das Integral des Spektrums über der Zeit liefert Informationen über die gesamte desorbierte Teilchenanzahl der Probe.

In der Auswertung wird die desorbierte Teilchenanzahl in einem bestimmten Temperaturintervall angegeben. Hierzu wird das Temperaturintervall übertragen in ein das Zeitintervall der zugehörigen Messzeit. Im Diagramm des Teilchenflusses über der Messzeit entspricht das Integral der desorbierten Teilchenanzahl.

6.1.9 Elektrische Leitfähigkeit

Schottky-Barriere und Struktur der Korngrenzen

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit σ wird eingesetzt, um mit einer von der Transmissionselektronenmikroskopie unabhängigen Methode die Struktur der Korngrenzen zu untersuchen.

Häufig ist in Keramiken die elektrische Leitfähigkeit im Bulk größer als die Leitfähigkeit der Korngrenzen. Der Grund hierfür ist der Aufbau der Korngrenze in Form einer Doppel-Schottky-Barriere. Das heißt, die Korngrenze selbst verfügt über eine elektrische Ladungsdichte und ist zu beiden Seiten von einer entgegengesetzten Raumladungszone umgeben, welche in das Innere des Korns hineinreicht, so dass die Ladungsneutralität des Materials gewährleistet ist. Diese Raumladungszonen stellen für den Elektronenfluss, welcher senkrecht zur Korngrenze verläuft, eine elektrische Potentialbarriere dar. Dies senkt die elektrische Leitfähigkeit des Materials ab [110]. In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit für Yttriumoxid gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit im Bulk größer ist als die Leitfähigkeit der Korngrenzen.

In der Permeationsmessung verläuft die Wasserstoffdiffusion senkrecht zur Substratoberfläche. Diese Flussrichtung wird auch in der Messung zur spezifischen Leitfähigkeit beibehalten, damit der Einfluss der Korngrenzen in beiden Messmethoden vergleichbar ist.

Experiment

Wie in Abb. 6.14 dargestellt, werden auf den Yttriumoxid-Dünnschichten mit der Dicke d rechteckige Palladium-Elektroden mit einer Dicke von 75 nm und mit Grundflächen im Bereich von $A = 0,1 \text{ mm}^2$ bis $1,9 \text{ mm}^2$ aufgebracht. Diese rechteckigen Palladium-Dünnschichten fungieren als obere Elektroden. Untersucht werden jeweils die keramischen Proben, die heiß metallischen Proben und das Schichtsystem. Je Probe werden zwischen 16 und 25 Elektroden aufgebracht, von welchen jeweils nur die vermessen werden, die nicht über die Dünnschicht mit dem Stahlsubstrat kurzgeschlossen sind. Das Stahlsubstrat aus Eurofer oder P92 ist leitfähig und dient als untere Elektrode. Zur Kontaktierung wird das Substrat an einer Kontaktstelle freigestellt, indem die Kontaktstelle von der isolierenden Yttriumoxidschicht befreit wird.

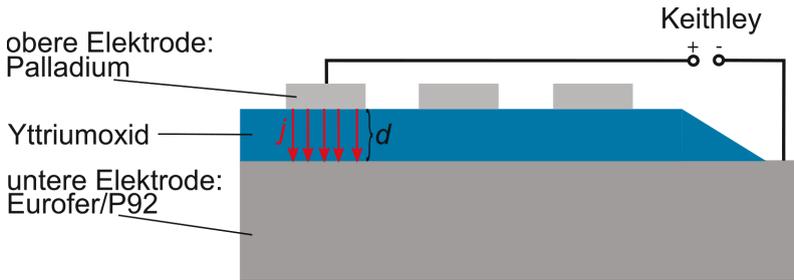


Abbildung 6.14: Versuchsaufbau zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung der Yttriumoxid-Dünnschicht mit der Dicke d auf dem Eurofer-, oder dem P92-Stahl-Substrat.

In einer speziellen Messapparatur für Leitfähigkeitsmessungen werden eine obere Elektrode und die Kontaktstelle des Substrats jeweils mit zwei mechanisch fein justierbaren Nadeln kontaktiert. In der Versuchsdurchführung werden alle oberen Elektroden mit der Nadel einzeln angefahren und einzeln vermessen. Das Keithley 6430 SUB-FEMTOAMPERE REMOTE SourceMeter wird verwendet, um zwischen oberer und unterer Elektrode die jeweiligen Gleichspannungen 0,01 V, 0,1 V, 1 V, 10 V und 20 V anzulegen. Die Spannungsquelle erzeugt die Stromdichte j , welche innerhalb der Dünnschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche fließt. Die Probengeometrie mit dem kleinen Verhältnis zwischen der geringen Schichtdicke im Bereich von $d = 1 \mu\text{m}$ zu einem in der Aufsicht großen Abstand der einzelnen oberen Elektroden im Bereich von 1 mm führt dazu, dass der Stromfluss grundsätzlich senkrecht zur Oberfläche verläuft. Folglich durchdringt der Stromfluss die Dünnschicht mit der Fläche A , welche der Fläche der jeweiligen oberen Elektrode entspricht. Jede obere Elektrode entspricht einer Messzelle.

Bei jedem Spannungsmesspunkt wird die Stromstärke ausgelesen. In dieser Arbeit wird der Messbereich der Stromstärke bis zu der unteren Grenze von ca. 0,1 pA verwendet, da unterhalb dieser Stromstärke der Messfehler stark zunimmt. Der Strom wird außerdem auf maximal $2 \mu\text{A}$ begrenzt, um die Dünnschicht vor zu hohen Stromdichten zu schützen.

Die Messung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Für Gleichstrommessungen in diesem Temperaturbereich existiert kaum ein Ionentransport und somit wird der Stromfluss der Elektronen untersucht. Der elektronische Strom I fließt durch die Dünnschicht der Dicke d innerhalb der Fläche A , welche der Grundfläche der oberen Elektrode entspricht. Die Stromdichte in der Dünnschicht beträgt $j = I/A$ und die elektrische Feldstärke in der Dünnschicht beträgt $E = U/d$. Liegt bei der Messung die Spannung U an, ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit als:

$$\sigma = \frac{I d}{U A} = \frac{j}{E} \quad (6.2)$$

6.1.10 Statistik: Vertrauensbereich des Mittelwerts

Wird dieselbe Messung n mal wiederholt, ergibt sich aus den Messpunkten x_i der Mittelwert \bar{x} mit der Standardabweichung σ . Hierbei liegt der wahre Wert der Messung mit einer statistischen Sicherheit von $P = 63,3\%$ in einem Bereich, welcher als der Vertrauensbereich des Mittelwertes $\Delta\bar{x}$ bezeichnet wird. Mit der Anzahl der Messwiederholungen wird Vertrauensbereich des Mittelwertes kleiner, gemäß der Relation:

$$\Delta\bar{x} = \frac{t(n)}{n} \sigma \quad (6.3)$$

wobei $t(n)$ ein statistischer Faktor ist, der von der Anzahl der Messwiederholungen n abhängt.

In dieser Arbeit werden die Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit der heiß metallischen Dünnschicht, der keramischen Dünnschicht und des Schichtsystems jeweils mit $n = (15; 18; 24)$ Messwiederholungen durchgeführt. Hierbei entspricht die Anzahl der Wiederholungen der Anzahl an Messzellen. Für diese Messwiederholungen betragen die entsprechenden statistischen Faktoren $t = (1,05; 1,03; 1,03)$ [111].

6.2 Permeationsmessungen

Für die Durchführung der Permeationsmessungen wird im Rahmen dieser Arbeit eine neue Permeationsanlage aufgebaut, welche Besonderheiten gegenüber früheren und anderen existierenden Versuchsaufbauten für Permeationsmessungen aufweist. Im Mittelpunkt steht die Vermeidung von Oberflächenoxidationen der reinen Eurofer-Probe während der Messung. Mit Hilfe eines erstmals im Aufbau integrierten Purifiers (MC1-904AF, Micro Torr Series, Saes Group), welcher das Deuterium-Gas von Sauerstoffverunreinigungen befreit, konnte die Oberflächenoxidation erfolgreich unterdrückt werden. Das Gasreinigungsverfahren des Purifiers basiert auf Adsorption von Sauerstoff. Außerdem wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Probenhalter konstruiert, welcher einen erheblich zuverlässigeren Proben-Einbau ermöglicht, und welcher hier erstmals eingesetzt wird. Des Weiteren wird durch einen guten Basisdruck im Niederdruckvolumen (NDV) im Bereich von $< 10^{-9}$ mbar eine hohe Messempfindlichkeit für kleine Permeationsflüsse erreicht. Es werden vier Kalibrationslecks installiert, um den gesamten Messbereich der Permeationsflüsse aller Proben abzudecken. Das kleinste Kalibrationsleck weist eine entsprechend niedrige Flussrate von ca. 10^{-13} mol/s auf, um eine große Messgenauigkeit für die kleinsten gemessenen Permeationsflüsse zu erzielen.

Die Permeationsmessungen werden mit Deuterium durchgeführt. Die Verwendung von Deuterium bietet den Vorteil einer deutlichen Erhöhung der Messgenauigkeit, da es in der Permeationsanlage bedeutend mehr Wasserstoff-Verunreinigungen als Deuterium-Verunreinigungen gibt.

Die Wasserstoff-Verunreinigungen stammen hauptsächlich aus dem Wasserdampf der Luft. Die unterschiedlichen Massen der Wasserstoff-Isotope haben bei der Gasdiffusion nur einen kleinen Einfluss auf die Diffusionskoeffizienten der Isotope im Festkörper, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben.

6.2.1 Permeationsanlage

Die Permeationsanlage ist schematisch in Abb. 6.15 (a) dargestellt und der Probeneinbau in Abb. 6.15 (b). In der Permeationsanlage wird eine Probenscheibe mit einem Durchmesser von 2,5 cm mit zwei Nickel C-Ringdichtungen in den Probenhalter vakuumdicht eingespannt. Die Dichtringe mit einem Durchmesser von 1,06 cm werden dabei jeweils auf den Scheibenmittelpunkt zentriert und auf die beiden Seiten der Probenscheibe aufgepresst. Mittels zweier Turbopumpen werden die beiden Vakuumkammern auf beiden Seiten der Probenscheibe evakuiert, so dass die Probenscheibe die Grenzfläche zwischen den beiden Vakuum-Kammern des Hochdruckvolumens (HDV) und des Niederdruckvolumens (NDV) bildet. Beide Seiten werden auf einen Basisdruck von ca. 10^{-8} mbar (HDV) und $< 10^{-9}$ mbar (NDV) evakuiert. Das PrismaPlus Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma Pfeiffer analysiert im NDV die relativen Gasflüsse der verschiedenen Molekülmassen. Die Gasflüsse der D₂- und HD-Moleküle liefern Informationen über den Permeationsfluss durch die Probe.

In den Permeationsmessungen heizt der Klappofen (Horst GmbH) den Probenhalter und somit die Probenscheibe auf. Ein Thermoelement ist auf die äußere Zylindermantelfläche der Probenscheibe aufgedrückt und misst die Oberflächentemperatur. In der Messung wird das Deuterium der Gasflasche in der Einlassleitung zum HDV mit dem Purifier von Sauerstoff-Verunreinigungen befreit. Während der Messungen wird das NDV durchgehend gepumpt. Nachdem sich das QMS-Untergrundsignal des Deuteriums auf einen konstanten Wert stabilisiert hat, wird Deuterium auf einen Druck von 25 mbar in das HDV eingelassen. Der Deuterium-Untergrund stammt von vorhergehenden Permeationsmessungen. Stufenweise wird der Druck im HDV auf die Werte von 50, 100, 200, 400 und 800 mbar erhöht. Diese Druckstufen weisen in einer logarithmischen Skalierung äquidistante Abstände auf, das günstig für die Darstellung der Messergebnisse ist. Hierbei wird bei jeder konstanten Druckstufe im HDV für zwischen 30 min und über 3 h gewartet, bis sich das QMS-Signal bei dem Druck stabilisiert. Diese druckabhängige Messabfolge wird bei verschiedenen Temperatur-Stufen wiederholt, wie es in Abb. 6.18 gezeigt ist. Die Messabfolge ermöglicht die Analyse der Druckabhängigkeit der Permeation.

6.2.2 Neue Konstruktion des Probenhalters

Die ursprüngliche Konstruktion des Probenhalters führte zu dem Problem, dass beide Dichtringe nicht mit ausreichender Genauigkeit zentriert werden konnten. Die Zentrierung der Dichtringe

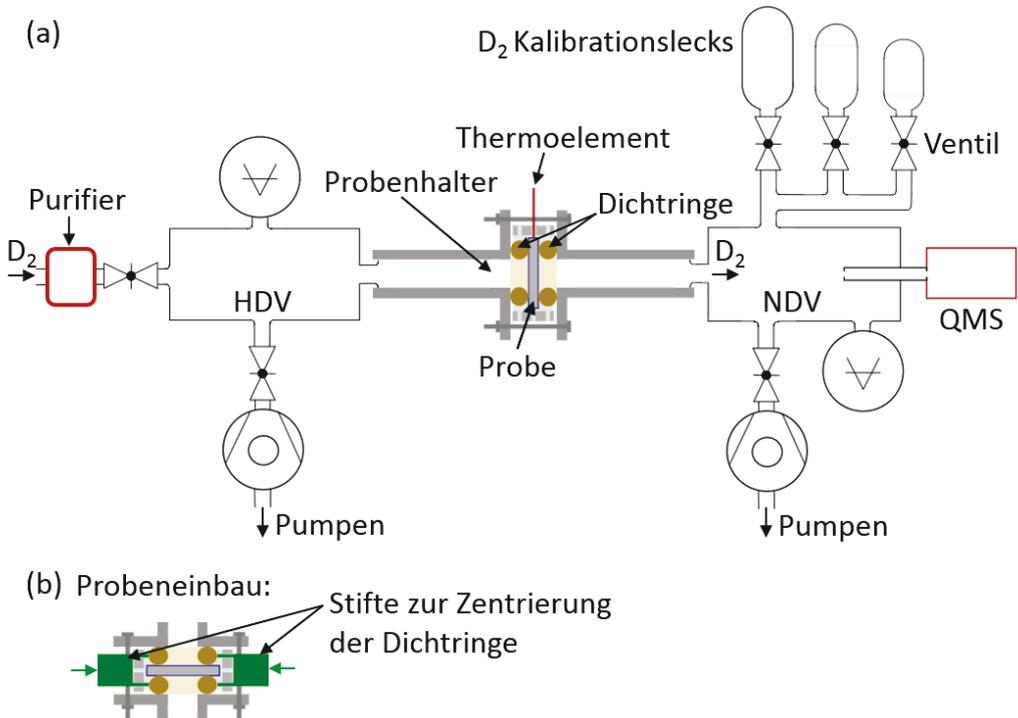


Abbildung 6.15: (a) Schematische Darstellung der Permeationsanlage. (b) Probeneinbau im Probenhalter.

ge ist notwendig, da sich die Dichtringe beim Einspannen der Probe in die konzentrische Rillen der Auflageflächen des Probenhalters einschneiden. Dabei ist Voraussetzung für die Dichtung des Vakuums, dass die kreisförmige Auflagefläche der Dichtringe und die kreisförmigen Rillen des Probenhalters einander genau überlagern. Beim Einspannen werden die Auflageflächen zusammengepresst, so dass die Dichtringe gestaucht werden. Beim Zusammenpressen dehnen sich die Dichtringe somit in Richtung parallel zur Auflagefläche des Probenhalters aus. Aus diesem Grund können die Dichtringe nicht mittels einer Nut in der Auflagefläche zentriert werden, da die Dichtringe beim Ausdehnen von der Nut beschädigt werden würden. Als Lösung werden die Dichtringe von außen mit drei Stiften zentriert, welche jeweils nach innen gedrückt werden, wie in Abb 6.15 (b) dargestellt. Nach der Zentrierung werden die Stifte entfernt und die Probe wird vollständig eingespannt.

6.2.3 Druckabhängige Messung und HD-Molekül

Abb. 6.16 zeigt eine typische Messkurve des QMS-Signals im NDV über der Messzeit. Der Deuterium-Druck im HDV steigt stufenförmig mit den angegebenen Druckstufen zwischen 25 mbar und 800 mbar an, so dass der Permeationsfluss und das QMS-Signal ebenfalls stufenförmig

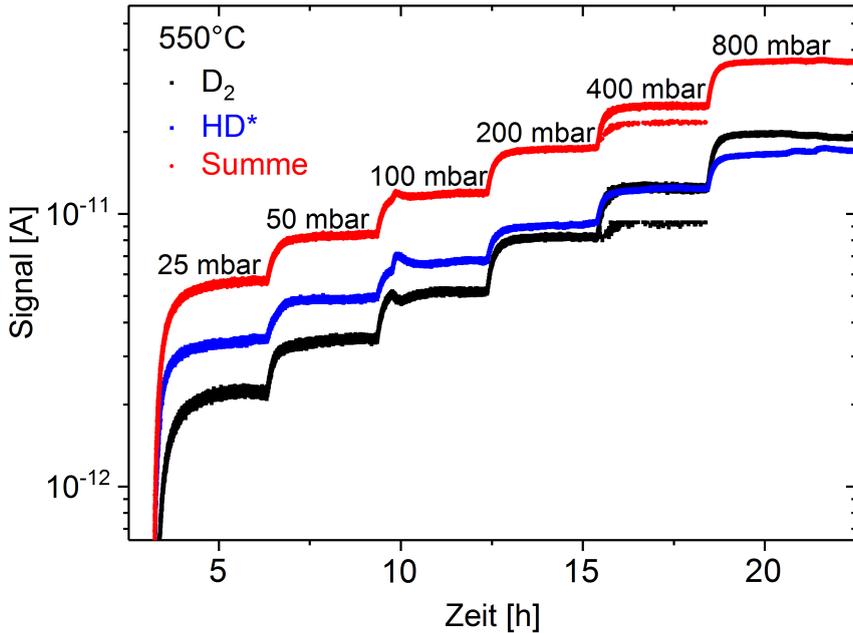


Abbildung 6.16: QMS-Signal des D_2 -Moleküls über der Messzeit nach dem Untergrundabzug bei stufenweise ansteigendem Druck im HDV von 25 mbar bis auf 800 mbar markiert mit den Beträgen des jeweiligen Drucks. Das QMS-Signal des HD-Moleküls wird nach dem Untergrundabzug weiter verarbeitet: Die HD-Kurve wird gewichtet mit dem relativen Ionisationsfaktor zwischen dem HD- und dem D_2 -Molekül und dem Faktor $1/2$ für die unterschiedliche Anzahl an Deuterium-Atomen der beiden Moleküle. Dargestellt ist die gewichtete Kurve HD^* . Die Summe der beiden gezeigten Kurven stellt den gesamten Permeationsfluss des Deuteriums dar. Die Messung wurde bei $550^\circ C$ der mit Palladium beschichteten heiß metallischen Probe durchgeführt.

ansteigen.

Im NDV der Permeationsanlage befinden sich trotz des guten Basisdrucks Wasserstoff-Verunreinigungen. Bei sehr kleinen D_2 -Permeationsflüssen im Bereich von weniger als $10^{-8} \text{ mol}/(\text{s m}^2)$ kann der H_2 -Untergrund deutlich größer als das D_2 -Messsignal aus der Probe sein. An der aufgeheizten Oberfläche des Messkopfes des QMS in der HDV-Kammer reagiert das Deuterium-Molekül mit dem Wasserstoff-Molekül zum HD-Molekül. Für den Fall eines kleinen D_2 -Untergrunds und eines geringen D_2 -Permeationsflusses kann die Bildung des HD-Moleküls und der Anstieg des HD-Signals während der einzelnen Druckstufen an den Größenordnungsbereich des Anstiegs des D_2 -Signals heranreichen. Nur bei der mit Palladium-beschichteten heiß metallischen Probe und dem mit Palladium beschichteten Schichtsystem sind diese Bedingungen für ein relevantes HD-Signal erfüllt. Hierbei wird der extrem geringe D_2 -Untergrund in diesen beiden Messungen durch besonders lange vorherige Standzeiten der Anlage ohne D_2 -Messungen verursacht. Bei allen anderen Proben ist das HD-Signal im Rahmen der angegebenen Messunsicherheiten vernachlässigbar. In diesem Fall wird nur die Kurve des D_2 -Signals ausgewertet, wie

für die Messkurve in Abb. 6.17 der dünnen heiß metallischen Probe vor dem Untergrundabzug der Fall ist.

Das D-Atom des HD-Moleküls stammt ebenso aus dem Deuterium-Permeationsfluss wie die beiden D-Atome des D₂-Moleküls. Daher wird das HD-Molekül in der Auswertung berücksichtigt, sofern der Anstieg des HD-Signals nicht vernachlässigbar klein ist. Für die Kalibration des HD-Moleküls wird die Kalibration der TDS-Messung übernommen. In der TDS-Messung wird das gleiche Massenspektrometer ebenfalls im SEV-Modus verwendet und die TDS-Kalibration wird für das H₂- und das D₂-Molekül durchgeführt. Der Ionisationsfaktor des HD-Moleküls wird außerdem abgeschätzt als das Mittel aus den Ionisationsfaktoren des H₂- und des D₂-Moleküls. Das führt zu einem Verhältnis der Ionisationsfaktoren des D₂-Moleküls und des HD-Moleküls von 0,8. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionisationsfaktoren sowie der verschiedenen Anzahl an D-Atomen pro Molekül wird das HD-Signal mit dem Faktor $0,8 \cdot 0,5 = 0,4$ gegenüber dem D₂-Molekül gewichtet. Dieses gewichtete HD-Signal nach dem Untergrundabzug ist in Abb. 6.16 über der Messzeit dargestellt. Anschließend wird die Summe dieser D₂- und dieser HD-Kurve gebildet. Die Kurve der Summe stellt den gesamten Permeationsfluss des Deuteriums dar. Da in den Permeations-Messkurven in Abb. 6.16 der Untergrundabzug schon durchgeführt wurde, ist bei der Zeit $t = 0$ s das D₂-Signal der Kurven gleich Null, und somit im logarithmischen Diagramm nicht darstellbar. In dieser Messreihe tritt ein spezielles Mess-Artefakt auf, welches in folgender Weise bearbeitet wird, damit es keine negativen Auswirkungen auf die Interpretation der Auswertung hat: Die QMS-Messwerte, die in der 400 mbar-Stufe zu den kleineren QMS-Signalen springen, werden vor der weiteren Auswertung entfernt.

Die weitere Auswertung des Deuterium-Permeationsflusses ist in allen Permeationsmessungen identisch. Die letzten 5% der Messzeit jeder Stufe werden verwendet, um das mittlere Stromsignal der Stufe zu bestimmen.

6.2.4 Temperatur-Messzyklus

Während den Messungen entsprechen die Proben-Temperaturen dem Bereich zwischen 300°C und 550°C. Unterhalb von 300°C hebt sich das Mess-Signal bei einigen beschichteten Proben nicht mehr ausreichend über den Untergrund ab. Der Messfehler wird so groß, dass der Temperaturbereich unter 300°C nicht betrachtet wird. Oberhalb von 550°C kann die Mikrostruktur des Eurofers durch die Temperatur beeinflusst werden [81]. Die gesamte druckabhängige Messabfolge wird bei den folgenden Temperaturen durchgeführt: 300°C, 400°C, 500°C und 550°C im steigenden Temperaturverlauf (\uparrow) und anschließend über dieselben Temperaturpunkte im fallenden Temperaturverlauf (\downarrow), wie es in Abb. 6.18 gezeigt ist. Zwischen zwei Temperaturstufen liegt jeweils eine Temperaturrampe für das Aufheizen oder das Abkühlen auf den jeweils nächsten Temperaturpunkt. Das Zeitintervall einer Rampe zwischen diesen Temperaturpunkten beträgt jeweils ungefähr eine Stunde. Mit diesem Temperaturzyklus wird getestet, ob die

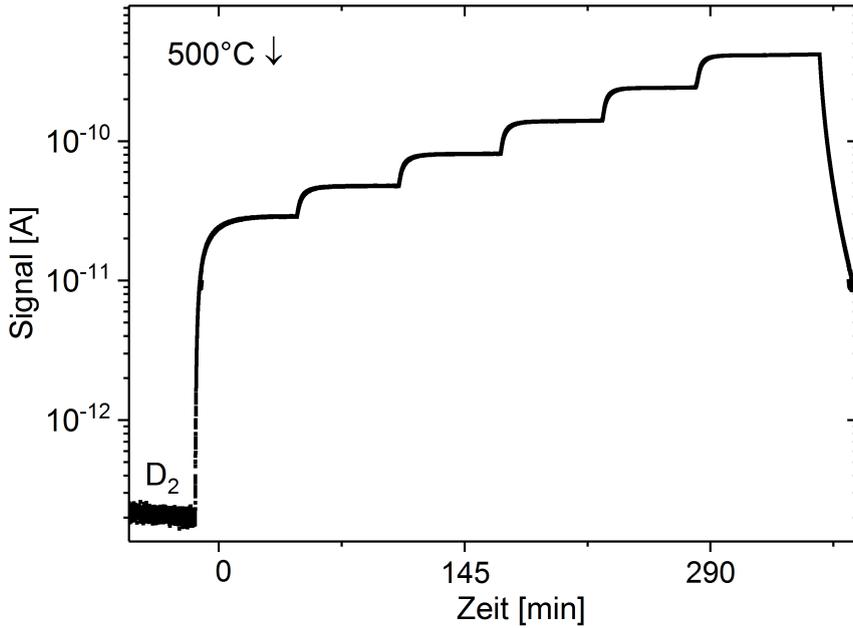


Abbildung 6.17: QMS-Signal des D₂-Moleküls über der Messzeit bei den Druckstufen von 25 mbar bis 800 mbar der dünnen heiß metallischen Probe.

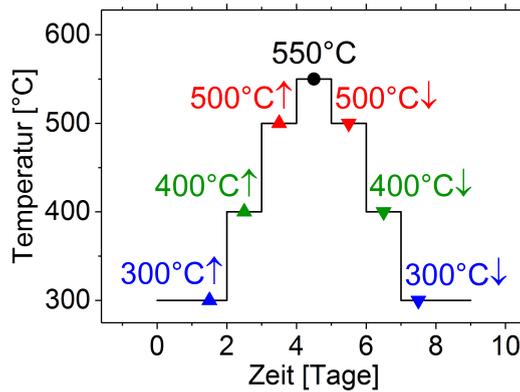


Abbildung 6.18: Typischer Temperaturzyklus während der Permeationsmessung mit 7 Messtagen und einer Temperaturstufe pro Messtag.

Eigenschaften der Probe unverändert bleiben, nachdem die Probe der höchsten Temperatur von 550°C ausgesetzt wurde.

6.2.5 Purifier

Für das Verständnis der Eigenschaften der Dünnschichten als Permeationsbarriere ist zum Vergleich eine Permeationsmessung eines unbeschichteten Eurofer-Substrats mit der gleichen

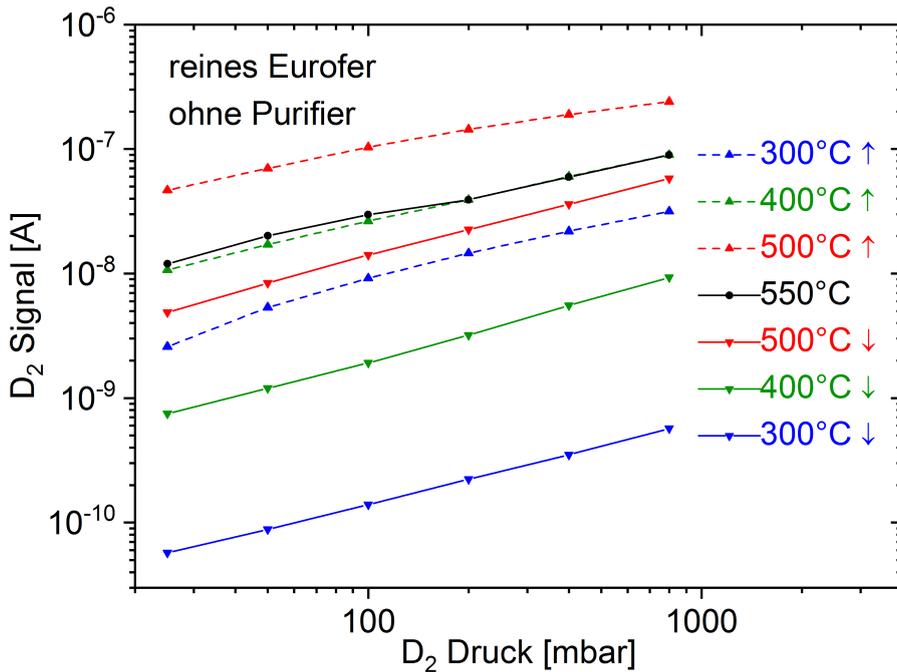


Abbildung 6.19: QMS-Signal der Permeationsmessungen des reinen Eurofer-Substrats. Das Deuterium der HDV-Seite wird nicht von einem Purifizier gereinigt.

Geometrie notwendig.

Schon Luftsauerstoff bei Raumtemperatur führt zu einer Oxidbildung von einigen Monolagen aus Chromoxid auf der polierten Eurofer-Oberfläche. Diese Bildung kann nach dem Polieren an Luft nicht vermieden werden. Eine weitergehende Oxidation der Oberfläche durch Sauerstoff bei höheren Temperaturen führt zu einer signifikanten Abweichung von den Permeationsflüssen der reinen Eurofer-Scheibe, da Chrom- und Eisenoxid-Dünnschichten als Permeationsbarrieren fungieren [64, 112]. Diese Ausbildung einer Dünnschichtbarriere auf der Oberfläche des Substrats muss vermieden werden, um die Permeation des „reinen“ Eurofers messen zu können. Der in Abbildung 6.18 gezeigte Temperaturzyklus der Permeationsmessung ermöglicht es den steigenden (\uparrow) und fallenden (\downarrow) Temperaturverlauf zu vergleichen. Der Vergleich zeigt, ob die Euroferoberfläche während der Permeationsmessung oxidiert.

In Abbildung 6.19 ist doppel-logarithmisch das QMS-Signal des Deuterium-Permeationsflusses des reinen Eurofers über dem Deuterium-Druck im HDV dargestellt. Hier stimmen die Permeations-Kurven des ansteigenden und fallenden Temperaturverlaufs nicht überein. Die Oxidation der Oberfläche während der Messung stellt eine Permeationsbarriere dar, welche zu der ausgeprägten Absenkung des Permeationsflusses beispielsweise der 300°C \downarrow -Kurve führt.

Um die Oberflächenoxidation zu vermeiden, wird das Deuterium im HDV-Einlassfluss mittels eines Purifiziers gereinigt, womit das Deuterium von Sauerstoffverunreinigungen befreit wird,

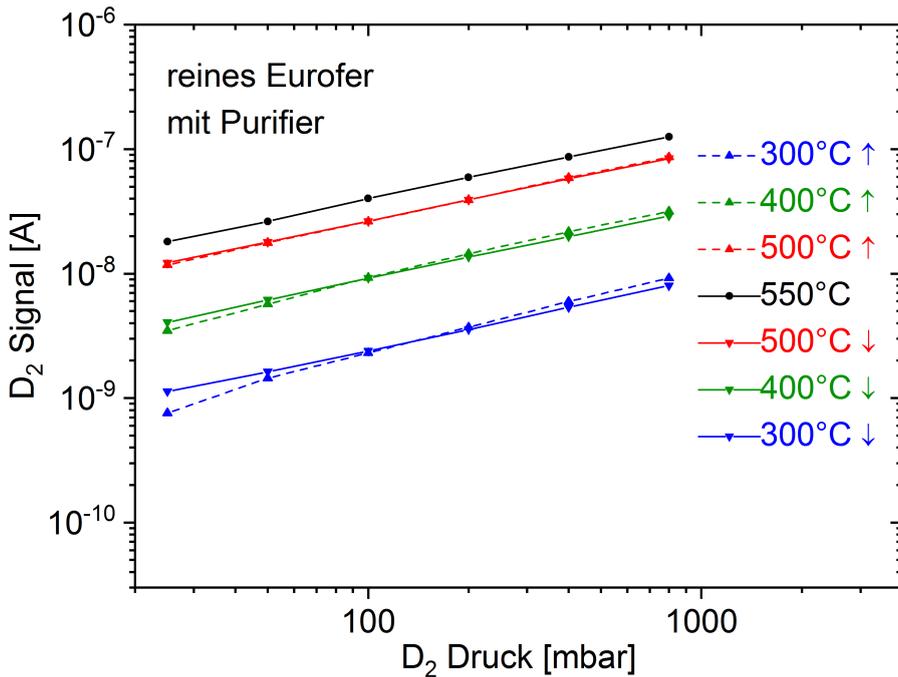


Abbildung 6.20: QMS-Signal der Permeationsmessung des reinen Eurofer-Substrats. Das Deuterium der HDV-Seite wird von dem Purifier gereinigt.

bevor es in das HDV eingelassen wird. Abb. 6.20 zeigt, dass die Gasreinigung dazu führt, dass das QMS-Signal der Permeations-Kurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs für gleiche Temperaturen übereinstimmen. Das heißt, im Vergleich der 300°C \uparrow - und der 300°C \downarrow -Messung ist die Permeationseigenschaft der Eurofer-Scheibe unverändert. Es kommt also zu keiner Zunahme der Oxidation der Oberfläche während der Messung. Der hier verwendete Purifier wird in allen weiteren Permeationsmessungen dieser Arbeit eingesetzt.

Außerhalb der Auflagefläche der Dichtringe ist der äußere Bereich der Eurofer-Scheibe Luft-sauerstoff bei Temperaturen bis zu 550 °C ausgesetzt. Dies führt in diesem äußeren Bereich zu einer erheblichen Oxidation der Euroferoberfläche. Aus der Übereinstimmung der Permeations-Kurven zwischen steigendem und fallendem Temperaturverlauf in Abb. 6.20 geht hervor, dass innerhalb der über einwöchigen Messzeit der Sauerstoff des Oxids außerhalb des Dichtrings nicht unter den Dichtringen hindurch bis hin zur Probenoberfläche innerhalb des Dichtrings diffundiert. Die XRD-Analyse bekräftigt diese Beobachtung. So ist mittels XRD bei keiner der Eurofer-Scheiben nach der Permeationsmessung innerhalb des Dichtrings eine Oberflächenoxidation detektierbar, da die Oxidschichten bei allen Proben hierfür zu dünn sind.

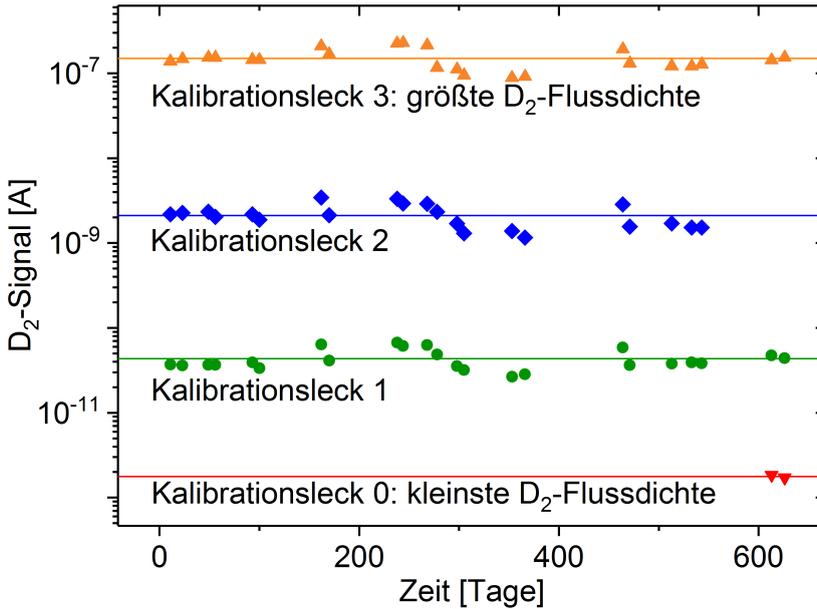


Abbildung 6.21: Die Messpunkte zeigen über der Zeit die QMS-Signale des D_2 -Moleküls der jeweiligen Kalibrationsmessung des Kalibrationslecks 0 mit der kleinsten D_2 -Flussdichte (rot), des Kalibrationslecks 1 (grün), 2 (blau) und 3 (orange). In dieser Reihenfolge nimmt die D_2 -Flussdichte der einzelnen Kalibrationslecks zu. Die Mittelwertbildung des D_2 -Signals über der Zeit von jedem Kalibrationsleck ist jeweils mit einer horizontalen Linie dargestellt.

6.2.6 Kalibration

Vor und nach jeder Permeationsmessreihe wird eine Kalibrationsmessung des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) durchgeführt. Das QMS-Stromsignal wird mit der Software Quadera aufgezeichnet. Bei großen Flussraten wird das QMS im Faraday-Modus betrieben. Aufgrund der kleinen Deuterium-Permeationsflüsse wird das QMS in dieser Arbeit im SEV-Modus betrieben, in welchem mit der Sekundär-Elektronen-Verstärkung (SEV) gearbeitet wird. Im SEV-Modus verhält sich das QMS-Signal nicht linear zum Teilchenfluss. Aus diesem Grund ist im SEV-Modus eine Kalibration mit mehreren Kalibrationslecks notwendig. Die Größen der Deuteriumflüsse der Kalibrationslecks sind über den Messbereich verteilt, um die absoluten Permeationsflüsse im gesamten Messbereich bestimmen zu können. In der Kalibrationsmessung wird jedes Deuterium-Kalibrationsleck der Firma LACO Technologies einzeln für mehr als 5 min geöffnet. Zwischen den Messungen der einzelnen Kalibrationslecks werden jeweils für ca. 5 min alle Lecks geschlossen, um den Deuterium-Untergrund aufzuzeichnen. Die Kalibrationslecks sind geeicht auf die Deuteriumflüsse von: Leck 0) $1,26 \cdot 10^{-13} \pm 0,19 \cdot 10^{-13}$ mol/s; Leck 1) $2,39 \cdot 10^{-12} \pm 0,21 \cdot 10^{-12}$ mol/s; Leck 2) $1,47 \cdot 10^{-10} \pm 0,09 \cdot 10^{-10}$ mol/s und Leck 3) $8,89 \cdot 10^{-9} \pm 0,34 \cdot 10^{-9}$ mol/s. Die Fehler dieser Flüsse sind aus den Angabe der Firma LACO Technologies entnommen.

Abb. 6.21 zeigt das QMS-Signal des D_2 -Moleküls über der Zeit. Dargestellt sind alle Kalibrationsmessungen, die in dieser Arbeit verwendet werden. Auch die Mittlung aller Kalibrationsmessungen der insgesamt vier Kalibrationslecks ist jeweils als Linie eingezeichnet. In der Fehlerfortpflanzung wird der Vertrauensbereich des Mittelwerts dieser Mittlung verwendet. Diese Fehler sind in den Kalibrationskurven in Abb. 6.22 eingezeichnet.

In die Fehlerfortpflanzung für die Permeationsflussdichte fließen sowohl die Fehler der Mittlung der Kalibrationsmessungen über der Zeit als auch die Fehler der Deuterium-Flüsse der Kalibrationslecks ein, da beide Fehlerquellen unkorreliert sind. Im Vergleich zu diesen Fehlern ist die Abnahme des Deuterium-Flusses eines Lecks über der Zeit - aufgrund des fallenden Drucks des geöffneten Lecks - vernachlässigbar und wird nicht weiter betrachtet.

Die exponentiellen Fit-Kurven zwischen den Messpunkten der vier Deuterium-Flüsse der vier Kalibrationslecks entsprechen den jeweiligen Kalibrationskurven, wie sie in Abb. 6.22 gezeigt sind. Die jeweilige Kalibrationskurve ermöglicht die Bestimmung des absoluten Deuterium-Flusses für jedes QMS-Signal im Definitionsbereich der Kurve.

In der Fit-Kurve mit den Lecks 0 und 1 wird zusätzlich der Koordinatenursprung des Diagramms als Fit-Punkt der Kurve verwendet. Es wird also für das QMS-Signal von 0 A ein Fluss von 0 mol/s angenommen. Somit können auch Deuterium-Flüsse unterhalb des kleinsten Lecks 0 von $1,26 \cdot 10^{-13}$ mol/s in der Permeationsmessung bestimmt werden. Hierbei fließt in den Fehler die Unsicherheit mit ein, dass das Stromsignal einen Offset ungleich Null haben könnte. Der entsprechende Fehler auf den Permeationsfluss wird folglich groß. Diese Kalibrationskurve wird in dieser Arbeit in nur in einer einzigen Permeations-Messreihe verwendet, wie in Abschnitt 7.5.8 gezeigt. In der Fehlerfortpflanzung werden die zusätzlichen Fehler der Permeationsflüsse dieser Probe berücksichtigt und es wird in den Ergebnissen noch einmal gesondert auf diese Fehler hingewiesen.

Abb. 6.22 zeigt die drei Kalibrationskurven der Lecks 0 und 1; der Lecks 0, 1 und 2 sowie der Lecks 1, 2 und 3. Jede Permeationsmessreihe der Arbeit liegt vollständig innerhalb des Definitionsbereiches einer der drei Kalibrationskurven, welche für die entsprechende Kalibration dieser Messreihe verwendet wird.

Im Speziellen bei der Kalibrationsmessung der Lecks 1, 2 und 3 wird für jede Probe die individuelle Kalibrationsmessung dieser Probe verwendet. Hierzu wird das Mittel aus den Ergebnissen der Kalibrationen vor und nach der Permeationsmessung der jeweiligen Probe gebildet, wie es exemplarisch in Abb. 6.22 gezeigt ist. Bei den beiden anderen Kalibrationskurven ist dies nicht möglich, da Leck 0 nicht bei jedem Permeationsexperiment vermessen wurde, wie in Abb. 6.21 gezeigt.

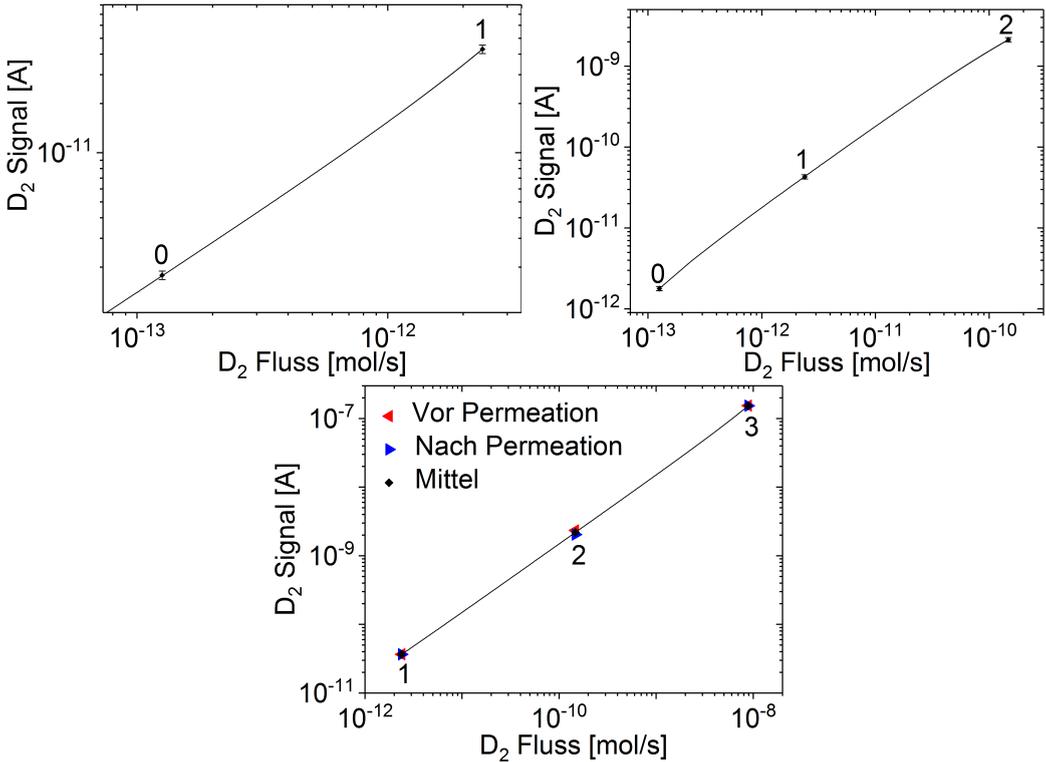


Abbildung 6.22: Kalibrations-Fit-Kurven der Kalibrationslecks 0, 1, 2 und 3.

6.2.7 Anwendung der Kalibration und Druckabhängigkeit der Permeations-Flussdichte

Abb. 6.20 stellt das Diagramm des QMS-Signals nach dem Untergrundabzug über dem Druck dar. Gezeigt ist die reine Eurofer-Probe vor der Kalibration. Unter Verwendung der jeweiligen exponentiellen Funktion der Kalibrationskurve wird das mittlere Stromsignal in die Permeationsflussdichte umgerechnet. In diesem Fall wird die Kalibrationskurve mit den Lecks 1, 2 und 3 verwendet.

Um das experimentelle Ergebnis materialspezifisch darzustellen, wird der Permeationsfluss J auf die Proben-Fläche $A = 8,825 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ bezogen, welche in der Messung vom Permeationsfluss durchdrungen wird. Außerdem wird die Avogadro-Konstante N_A berücksichtigt, da die Permeationsflussdichte im Folgenden auf die Stoffmenge bezogen wird. Die Permeationsflussdichte ist:

$$j_p = \frac{J}{A N_A} \quad (6.4)$$

Der doppel-logarithmische Graph in Abb. 6.23 zeigt das Ergebnis der Permeationsflussdichten nach der Kalibration über dem Druck im HDV für den gesamten Temperaturzyklus der reinen Eurofer-Probe. Auch die Fehlerbalken der Permeationsflussdichten sind dargestellt.

Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, wird der Fit mit Exponentialgesetz an die Datenpunkte von jeder Temperaturstufe in diesem Graphen als Gerade dargestellt. Die Steigung dieser druckabhängigen Gerade $J(p)$ entspricht dem Exponent a der Gleichung $J \sim p^a$. Der Exponent a enthält eine Information über das Regime. Diese Steigung wird im Folgenden als die Steigung des Regimes bezeichnet. In Abb. 6.23 beträgt der Exponent a von jedem Fit mit Exponentialgesetz näherungsweise $1/2$, was dem diffusionslimitierten Regime entspricht. Der zugehörige Mittelwert der Steigungen des Regimes beträgt in dieser Messreihe $\bar{a} = 0,58 \pm 0,06$. Die Auswirkung einer verzögerten Permeation auf die Steigung wird in Abschnitt 6.2.9 beschrieben. Die erste Messkurve der Messreihe bei $300^\circ\text{C}\uparrow$ zeigt typischerweise die stärkste verzögerte Permeation und somit die größte Abweichung von der mittleren Steigung. Dies führt in dieser ersten $300^\circ\text{C}\uparrow$ -Messung zu einer um 20% größeren Steigung bezogen auf den Mittelwert \bar{a} .

6.2.8 Aktivierungsenergie und Temperaturabhängigkeit der Permeations-Flussdichte

Der Arrheniusgraph der reinen Eurofer-Scheibe ist exemplarisch mit den sechs Druckkurven der Messreihe zwischen 25 mbar bis 800 mbar in Abb. 6.24 gezeigt. Dargestellt ist in den Arrheniusgraphen dieser Arbeit jeweils der fallende Bereich vom Temperaturzyklus von 550°C bis 300°C (\downarrow). Die logarithmierte Permeationsflussdichte multipliziert mit der idealen Gaskonstante $R \times \ln(j)$ ist gegen die inverse Temperaturachse $1/T$ aufgetragen, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Im diffusionslimitierten Regime entspricht die Steigung der Druckkurve im Arrheniusgraphen der Aktivierungsenergie E_{perm} , wie es aus der folgenden Arrhenius-Gleichung hervorgeht:

$$j_p = j_0 \exp(-E_{perm}/RT)$$

Hierin ist j_p die Permeationsflussdichte und j_0 eine Proportionalitätskonstante, die von der Steigung der Druckkurve unabhängig ist. In Abschnitt 4.1.3 wird beschrieben, dass über den Vorfaktor j_0 die Permeationskonstante ϕ_0 bestimmt wird, und wie die Größe j im Arrheniusgraph definiert ist .

In Abb. 6.24 ist der Fit mit Exponentialgesetz an die Datenpunkte für jede Druckstufe als Gerade dargestellt. Der Mittelwert der Steigungen von den Geraden entspricht der mittleren Aktivierungsenergie der Messreihe und beträgt $\bar{E}_{Perm Eurofer} = 43,1 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$. Für die

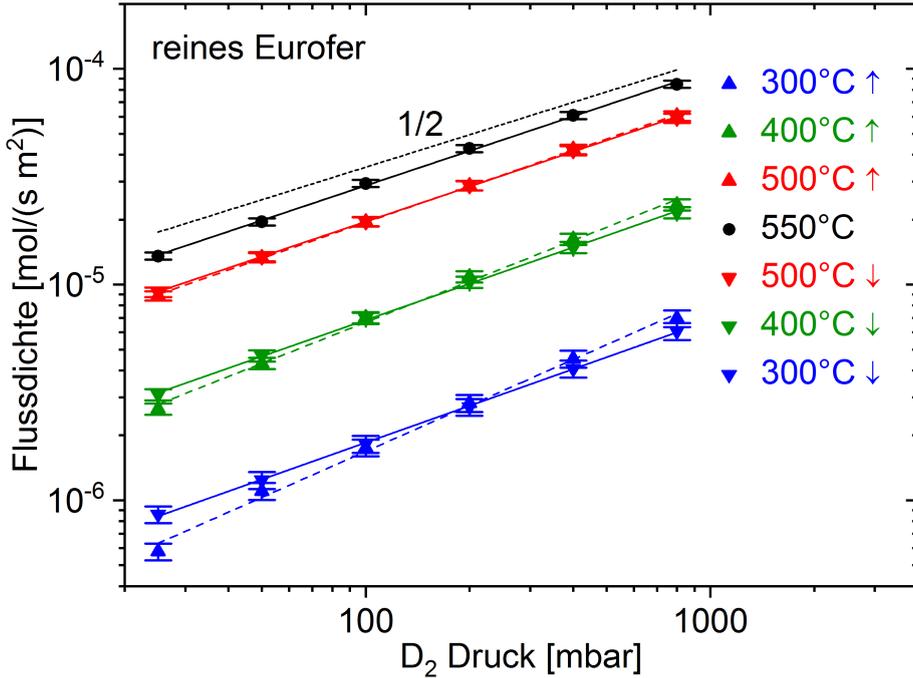


Abbildung 6.23: Permeationsmessung mit Purifier des reinen Eurofers unter Verwendung der Kalibration des Deuterium-Flusses. Die Temperaturstufen sind in der Reihenfolge der Messdurchführung aufgelistet. Die Reihenfolge beginnt mit dem steigenden Temperaturverlauf bei $300^{\circ}\text{C}\uparrow$ und endet mit dem fallenden Temperaturverlauf bei $300^{\circ}\text{C}\downarrow$. Für jede Temperaturstufe ist der Fit mit Exponentialgesetz an den Datenpunkten mit einer Gerade dargestellt, welche im steigenden Temperaturverlauf (\uparrow) gestrichelt und im fallenden Temperaturverlauf (\downarrow) durchgezogen gezeichnet ist. Dies ist in allen Graphen zum Regime dieser Arbeit konsistent graphisch veranschaulicht. Die gestrichelte Gerade (schwarz) mit der Beschriftung „1/2“ zeigt die theoretische Exponentialfunktion mit dem exakten Exponenten $a = 1/2$.

800 mbar \downarrow Druckkurve beträgt die Aktivierungsenergie $E_{\text{Perm Eurofer}} = 41,6 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$. Für die 800 mbar \downarrow Druckkurve ist der Fehler auf die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} am geringsten. Diese Kurve wird in allen Arrheniusgraphen dieser Arbeit als Referenz-Kurve dargestellt.

Eine Abweichung zwischen den Permeations-Kurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs im Diagramm der druckabhängigen Permeation in Abb. 6.23 wirkt sich in der Fehlerabschätzung als ein Fehler auf die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} aus. Nur wenn die Permeations-Kurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufes in diesem Diagramm der druckabhängigen Permeation (Abb. 6.23) übereinstimmen, wird das Ergebnis der Aktivierungsenergie E_{Perm} in dieser Arbeit verwendet. Für jeden Probenotyp existiert wenigstens eine vollständige Messreihe über den gesamten Temperaturzyklus, welche diese Bedingung erfüllt, so dass im Fall des diffusionslimitierten Regimes die Aktivierungsenergien E_{Perm} des Substrats und der Dünnschicht-Proben identifiziert werden.

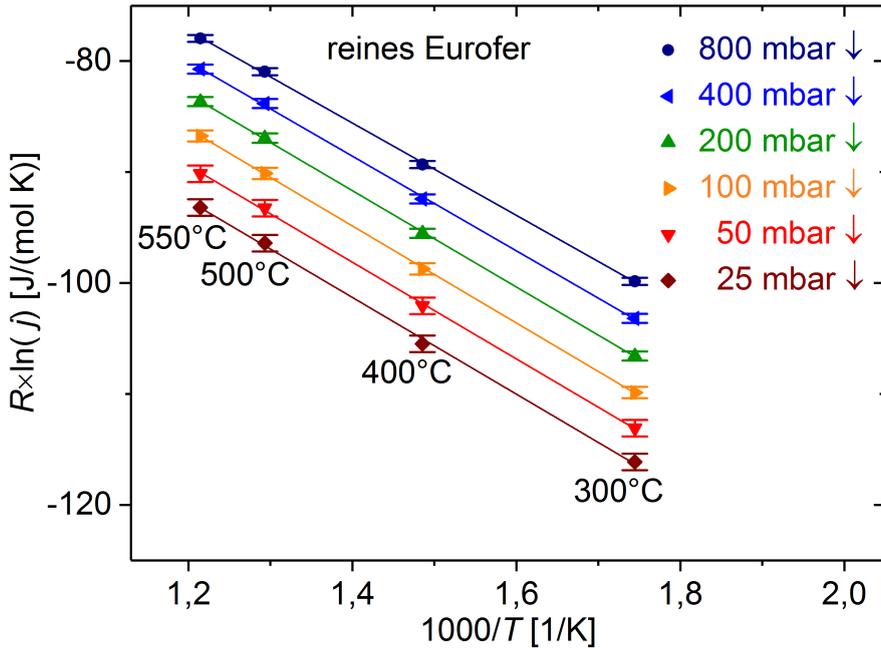


Abbildung 6.24: Arrheniusgraph der Permeationsmessung des reinen Eurofer-Substrats. Die Datenpunkte gehören jeweils zu den Messungen des fallenden Temperaturverlaufs (\downarrow). Gezeigt sind die Messkurven bei den angegebenen Druckstufen zwischen 25 mbar \downarrow und 800 mbar \downarrow . Die Datenpunkte sind mit ihrer zugehörigen Temperatur beschriftet, welche dem Temperaturwert der inversen Temperaturachse entspricht. Für die jeweilige Druckstufe ist der Fit mit Exponentialgesetz an den Datenpunkten mit einer Geraden dargestellt, wie ebenfalls in den folgenden Arrheniusgraphen dieser Arbeit.

Für das gemischte Regime wird die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} nicht betrachtet, wie es in Abschnitt 7.2.12 und analog in Abschnitt 7.4.8 begründet wird.

6.2.9 Abschätzung der Messunsicherheiten des Regimes

Die Fehlerabschätzung der Steigung des Regimes (Abb. 6.23) dient als ein Kriterium dafür, welche Permeations-Messkurven zu verlässlichen Aussagen über das Regime führen. Für die Thesen dieser Arbeit werden keine Messkurven verwendet, die nach dieser Fehlerabschätzung eine systematische Abweichung $\Delta a \neq 0$ aufweisen, da diese Messkurven eventuell nicht zu verlässlichen Aussagen über das Regime führen würden.

Abb. 6.25 zeigt exemplarisch eine Messkurve des QMS-Signals über der Messzeit der Probe I bei 400°C \uparrow . Der Permeationsfluss stabilisiert sich bei jedem Druckintervall nicht ausreichend und erreicht keinen konstanten Wert. Da ein konstanter Permeationsflusses nicht erreicht wird, sind die mittleren Permeationsflüsse von jeder Stufe mit einem größeren Fehler behaftet, als es beispielsweise bei der stabilisierten Permeationsfluss-Kurve der Probe II bei 500°C \downarrow in Abb.

| Temperatur | Probe | a_{mess} | Δa |
|------------|-------|------------|------------|
| 400°C↑ | I | 2 | -1,1 |
| 500°C↓ | II | 0,67 | 0 |

Tabelle 6.2: Die Steigung a_{mess} , samt der Abschätzung für die systematische Abweichung von der Steigung des Regimes Δa . Die Abschätzung für die hypothetische Steigung des Regimes ergibt sich gemäß: $a_{hyp} = a_{mess} + \Delta a$.

6.26 der Fall ist. In Abschnitt 7.2 und Abschnitt 7.4 werden jeweils die Probe I mit ihrer keramischen Y_2O_3 -Dünnschicht und die Probe II mit dem Y_2O_3 -Schichtsystem beschrieben.

Der Zusammenhang zwischen diesen hier dargestellten Permeationsfluss-Kurven und der Steigung a_{mess} ist in Abschnitt 6.2.7 beschrieben. Die zugehörigen Steigungen a_{mess} zu den Permeationsfluss-Kurven in diesen Abbildungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Der Fehler des nicht stabilisierten Permeationsflusses pflanzt sich auf den Fehler der Steigung a_{mess} fort, wie es für die 400°C↑-Messung in Abb. 6.25 der Fall ist. Im Allgemeinen und auch bei dieser 400°C↑-Messung wirkt sich der Fehler in Form einer scheinbar größeren Steigung aus, wie es im Folgenden begründet wird.

Zur Abschätzung des Fehlers der Steigung wird die Messkurve von jedem Druckintervall in zwei Bereiche unterteilt: Den ersten mit der hohen Steigung und der zweite mit der geringeren Steigung. Die erste Steigung wird durch die üblichen Verzögerungen der Permeationsmessung, wie Ausfüllzeit des HDV usw. hervorgerufen. Die zweite Steigung wird als nicht ausreichende Stabilisation betrachtet. Der Betrag des Anstiegs des Messsignals der zweiten Steigung der Druckstufe n wird als Strom-Differenz ΔI_n bezeichnet. Nun wird der hypothetische Fall betrachtet, dass der 25 mbar Druckpunkt für eine beliebig langes Zeitintervall gehalten wird. In diesem Fall würde das QMS-Signal der 25 mbar Druckstufe in einer hypothetischen Permeations-Kurve weiter ansteigen. Dieser Anstieg des Messsignals $\sigma_{I\ 25\ mbar}$ entspricht mindestens dem Betrag, um den die reelle Messkurve bei den folgenden fünf Druckpunkten im Bereich der jeweils zweiten Steigung ansteigt:

$$\sigma_{I\ 25\ mbar} = \sum_{n=2}^6 \Delta I_n \quad (6.5)$$

Hierbei bezeichnet „2“ die 50 mbar Stufe, „3“ die 100 mbar Stufe usw. Das Maximum der Messkurve wird in Hinblick auf die Geradensteigung als 800 mbar-Fixpunkt definiert. Der Anstieg der Messkurve von der 25 mbar-Druckstufe bis zum 800 mbar-Fixpunkt beträgt $\Delta I_{800\ mbar}$. Die Messzeit zwischen dem 25 mbar- und dem 800 mbar-Messpunkt ist Δt . Die gemessenen Geradensteigung ist $a_{mess} = \Delta I_{800\ mbar} / \Delta t$ und die Geradensteigung der hypothetischen Permeations-Kurve ist $a_{hyp} = (\Delta I_{800\ mbar} - \sigma_{I\ 25\ mbar}) / \Delta t$, welche als die hypothetische Steigung des Regimes bezeichnet wird. Die Abschätzung für die systematische Abweichung von der Steigung des

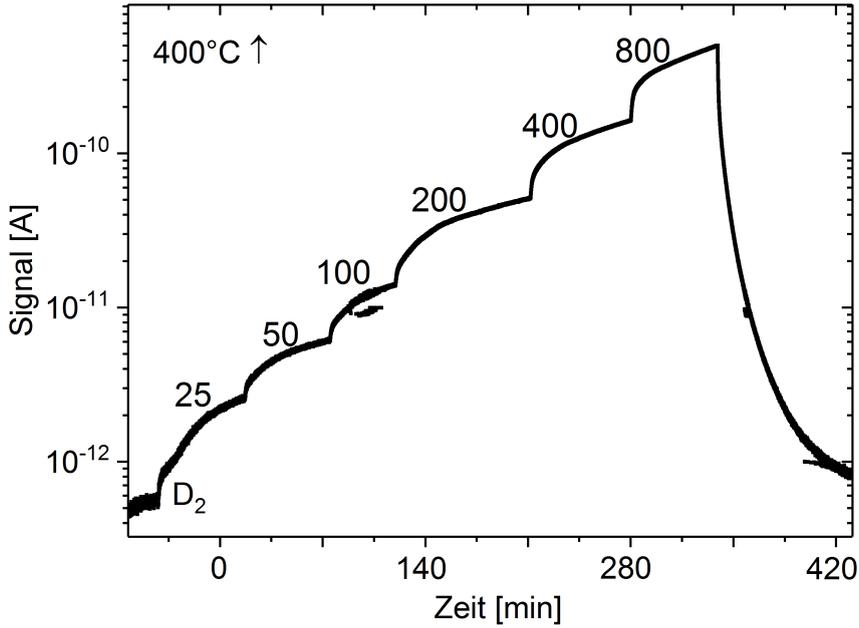


Abbildung 6.25: QMS-Signal des D_2 -Moleküls der Permeationsmessung bei $400^\circ C \uparrow$ bei den Druckstufen von 25 mbar bis 800 mbar der Probe I. Die Druckstufen sind jeweils mit dem Betrag ihres Drucks markiert.

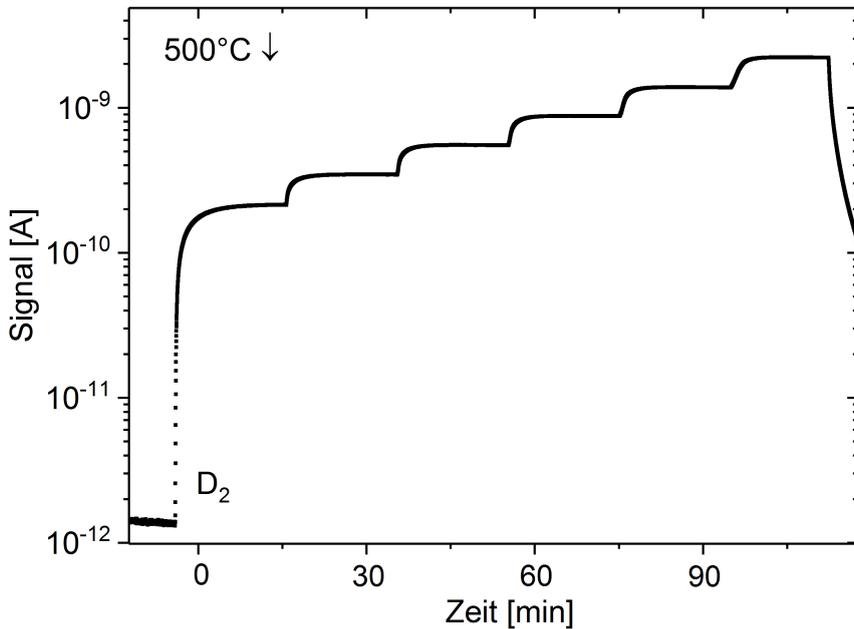


Abbildung 6.26: QMS-Signal des D_2 -Moleküls der Permeationsmessung bei $500^\circ C \downarrow$ der Probe II mit den gleichen Druckstufen wie Probe I.

Regimes Δa entspricht der Differenz aus den beiden Geradensteigungen:

$$\Delta a = a_{hyp} - a_{mess} = -\frac{\sigma_{I\ 25\ \text{mbar}} a_{mess}}{\Delta I_{800\ \text{mbar}}} \quad (6.6)$$

In einigen Messungen spielt diese systematische Abweichung von der Steigung des Regimes eine wesentliche Rolle. Da in diesen Messungen der Permeationsfluss nach der 800 mbar Stufe noch weiter ansteigen würde, ist die theoretisch Steigung des Regimes a_{Regime} noch kleiner als nach der Abschätzung für die hypothetische Steigung des Regimes a_{hyp} :

$$0,5 \lesssim a_{Regime} < a_{hyp} = a_{mess} + \Delta a \quad (6.7)$$

Die jeweiligen systematischen Abweichungen Δa der Steigungen a_{mess} der Proben I und II sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Steigung reagiert also sehr sensitiv auf den systematische Fehler eines nicht stabilisierten Permeationsflusses.

Für den Absolutwert des Permeationsflusses ist diese Abweichung des nicht vollständig stabilisierten Permeationsflusses vernachlässigbar für alle Messungen von jeder Probe dieser Arbeit, die zur Bestimmung des Permeationsreduktionsfaktors verwendet werden. Diese Abweichung wird bei den Fehlbalken in den Abbildungen des Permeationsflusses nicht berücksichtigt.

Diese systematische Abweichung der Steigung Δa kann vermieden werden, indem die Messzeit erhöht wird, so dass sich der Permeationsfluss bei jeder Druckstufe ausreichend auf einen konstanten Wert stabilisiert. Die Abweichung der Steigung Δa wird nicht explizit angegeben, falls die Steigung des Regimes nicht von der gemessenen Steigung abweicht: $\Delta a = 0$.

Kapitel 7

Ergebnisse

Dieses Kapitel zeigt die Analyse-Ergebnisse der Arbeit. Die Permeationsmessungen werden ausgehend vom reinen Eurofer-Substrat bis hin zu den Yttriumoxid-Beschichtungen auf Eurofer dargestellt. Hierbei werden die unterschiedlichen Yttriumoxid-Dünnschichten der keramischen, der kalt metallischen, der heiß metallischen Dünnschichten sowie des Schichtsystems betrachtet. Auch werden die zugehörigen Analyse-Ergebnisse samt den Permeationsmessungen der zusätzlichen Palladium-Deckschichten auf den Proben dargestellt.

7.1 Eurofer-Substrat

7.1.1 Kristallographische Phase des Eurofers

Das Diffraktogramm in Bragg-Brentano-Geometrie im Bereich von $\Theta = 20^\circ$ bis 120° des Eurofers nach 2 h Tempern im Vakuum stimmt genau mit den Winkelpositionen der Reflexe der kubischen bcc Phase des Eisens aus der Literatur [84] überein, wie in Abb. 7.1 gezeigt. Aus dem Diffraktogramm ergibt es sich die Gitterkonstante des Eurofers zu $a_{\text{Eurofer}} = 2,872 \text{ \AA}$, das mit der Gitterkonstante für Eisen übereinstimmt [84]. Das Messergebnis der Gitterkonstanten des Eurofers vor dem Tempern ist identisch.

Das gemessene Volumen des Eurofers ist ausreichend groß für eine weitergehende Analyse des Diffraktogramms. So zeigt die Übereinstimmung der Verhältnisse der Reflex-Intensitäten mit der Literatur, dass im Rahmen der Fehler keine präferentielle Orientierung der Körner des Eurofers vorliegt. Die CuK_β Linie des intensiven (110) Reflexes ist im Diffraktogramm erkennbar und entsprechend markiert. Das Diffraktogramm des P92-Stahls ist sehr ähnlich und wird hier nicht gezeigt. Bei den folgenden Proben dient Eurofer oder P92 als Substrat und ihre Reflexe sind auch nach den Beschichtungen sichtbar. Zur Identifizierung des Substrats sind die Reflexe des Eisens in kubischer Phase in den folgenden Diffraktogrammen ebenfalls eingezeichnet.

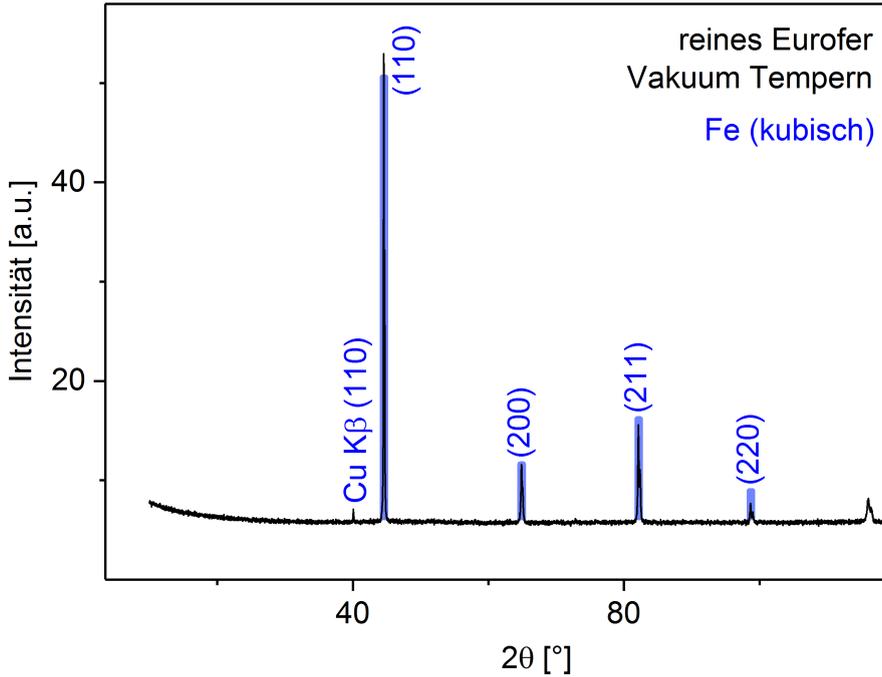


Abbildung 7.1: Diffraktogramm des reinen Eurofer-Substrats nach 2h Tempern im Vakuum bei 550 °C. Es wurde kein Untergrundabzug durchgeführt. Die Balken im Diagramm zeigen die Literaturreflexe von Eisen in der kubischen Phase [84].

7.1.2 Oberfläche des polierten Eurofers

Die polierten Eurofer-Scheiben werden im REM nach dem Polieren und nach dem Tempern verglichen.

Abb. 7.2 zeigt die REM-Aufsicht der Eurofer-Oberfläche direkt nach der Politur. Das Gefüge des Eurofers liegt im Auflösungsbereich.

Auf der Oberfläche dieser Probe befinden sich nach der EDX-Analyse vereinzelte Kupfer-Partikel. Abb. 7.2 (b) stellt einen Kupfer-Partikel mit einem Durchmesser von 400 nm dar. Das zugehörige EDX-Spektrum, das auf Kupfer schließen lässt, ist nicht gezeigt. Da für die Politur keine kupferhaltigen Stoffe verwendet werden, stammen die Partikel offenbar von Polierprozessen anderer Proben. Da die Kupfer-Partikel nur auf einigen Proben und hier nur vereinzelt auftreten, sind sie vernachlässigbar und werden nicht weiter betrachtet.

Entlang der Korngrenzen ist es zu einer geringfügigen Segregation auf der Eurofer-Oberfläche gekommen. Nach der Politur ist im InLens-Modus in Abb. 7.2 (c) nahezu kein heller Kontrast entlang der Korngrenzen zu identifizieren, was einer vernachlässigbaren Segregation entspricht.

Abb. 7.3 zeigt die polierte Eurofer-Oberfläche nach 48h Tempern bei 550 °C im Vakuum von $< 10^{-5}$ mbar. Im SE-Modus in Abb. 7.3 (a) geht aus der Topographie deutlich hervor, dass

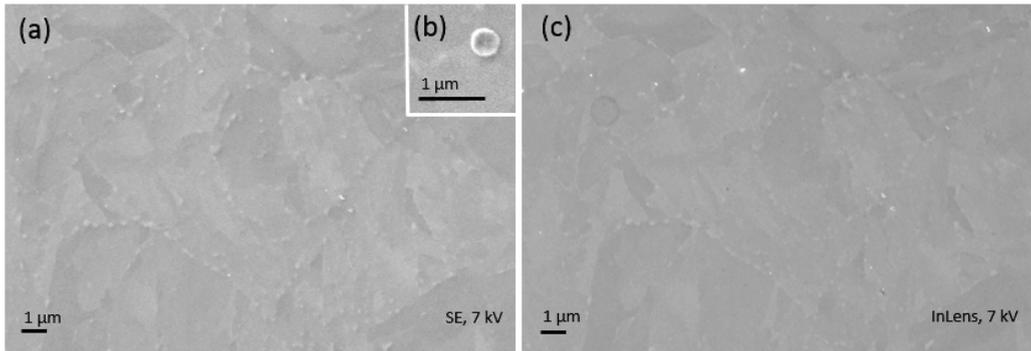


Abbildung 7.2: REM-Aufsicht im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (c) der Eurofer-Oberfläche nach der Politur. (b) Vergrößerter Bildbereich im SE-Modus, bei einem Kupfer-Partikel auf der Oberfläche.

die Korngrenzen-Segregation erheblich zugenommen hat. Im InLens-Modus erscheint die Segregation als heller Kontrast, wie in Abb. 7.3 (b und c) dargestellt. Die EDX-Liniendiagramme über dieser Korngrenzen-Segregation beweisen, dass die Segregation aus Chromoxid besteht, wie in Abb. 7.4 gezeigt. Offenbar reagiert das Chrom des Eurofers bei den Korngrenzen mit den geringfügigen Sauerstoff-Verunreinigungen im Vakuum beim Tempern. Diese Korngrenzen-Segregation wurde in gleicher Ausprägung auch nach ein bis zwei Jahren Lagern bei Raumtemperatur an Luft sowie nach zweistündigem Tempern und nach der Permeationsmessung der reinen Eurofer-Scheiben beobachtet. Eine Veränderung der Segregation während der Permeationsmessungen konnte nicht beobachtet werden, da die Eurofer-Scheiben vor den Permeationsmessungen generell getempert werden. Hierbei handelt es sich auch um die gleiche Segregation, wie sie in Abschnitt 7.1.7 für das mit Palladium beschichtete Eurofer beschrieben wird.

Bei keiner Eurofer-Scheibe ist eine flächige Oxidation außerhalb der Korngrenzen im REM oder EDX identifizierbar. Eine potentielle flächige Oxidschicht ist also zu dünn, um mittels REM, oder EDX nachgewiesen zu werden. Eine quantitative Analyse über eine Veränderung der Oxidation zwischen den Oberflächen vor und nach dem Tempern wird mittels XPS durchgeführt, wie in Abschnitt 7.1.4 dargestellt.

7.1.3 Einfluss des Magnetron-Prozesses auf die Rückseite der Eurofer-Scheibe und Plasmareinigung

In dieser Arbeit werden die auf beiden Seiten polierten Eurofer-Substrate beidseitig in Magnetron-Prozessen mit Yttriumoxid beschichtet, jeweils bevor das Eurofer getempert wird. Hierbei liegt die polierte Eurofer-Oberfläche auf der Rückseite auf einer Aluminiumfolie im Magnetron. Da diese Proben-Rückseite im Magnetron-Prozess bei $\approx 10^{-3}$ mbar einem geringen Sauerstoffpartialdruck unter erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist, wird untersucht, ob der heiß metal-

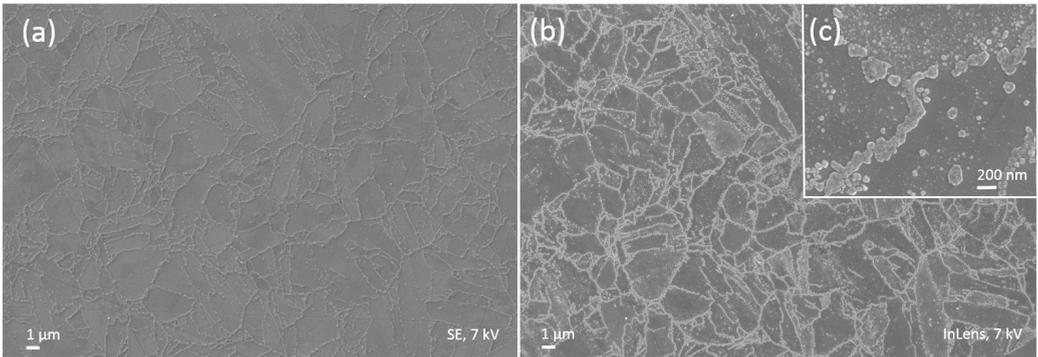


Abbildung 7.3: REM-Aufsicht im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) der spiegelpolierten Eurofer-Oberfläche nach dem Tempern für 48 h im Vakuum bei 550 °C. (c) Vergrößerter Bildbereich im InLens-Modus der Korngrenzen-Segregation.

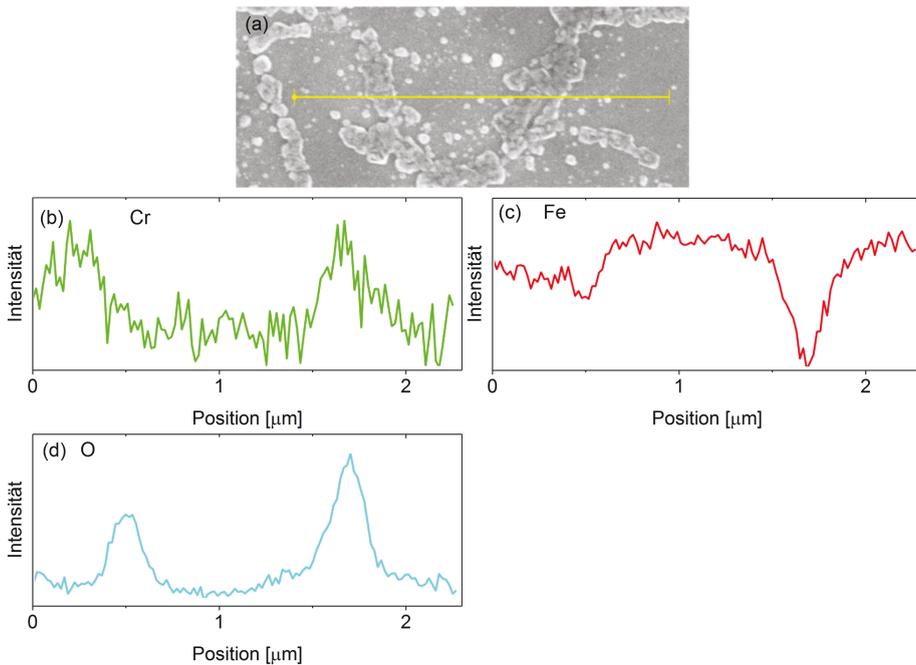


Abbildung 7.4: (a) REM-Aufsicht der spiegelpolierten Eurofer-Oberfläche nach dem Tempern für 48 h im Vakuum bei 550 °C mit der eingezeichneten Linie der EDX-Analyse. Zugehörige EDX-Liniendiagramme bei ≤ 7 kV von den Elementen Chrom (b), Eisen (c) und Sauerstoff (d).

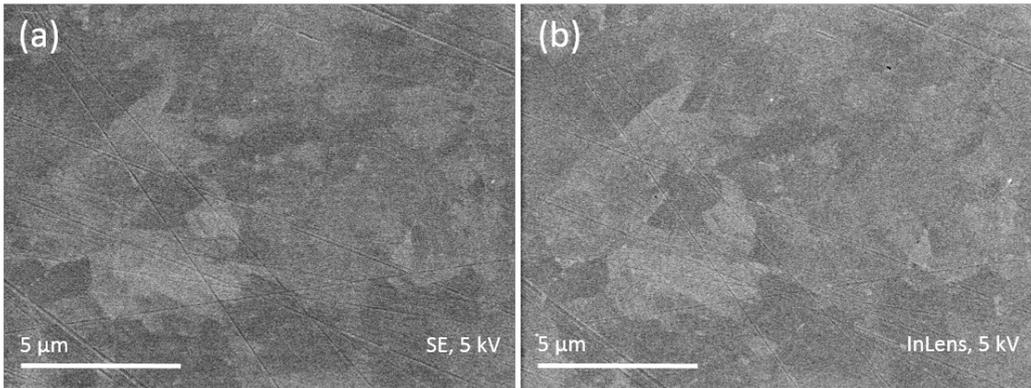


Abbildung 7.5: Topografie im REM im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) des reinen spiegelpolierten Eurofer-Substrats. Die Rückseite der Probe wurde im Magnetron im heiß metallischen Prozess beschichtet.

lische oder der keramische Magnetron-Prozess die Oberfläche der Probenrückseite verändert.

Heiß Metallisches Y_2O_3

Der heiß metallische Prozess bei ca. 300 °C und einem geringem Sauerstoff-Partialdruck von ca. 6% Sauerstoff in Argon für 20 min hat keinen Einfluss auf die Oberfläche der Rückseite, welcher im REM detektierbar wäre, wie in Abb. 7.5 gezeigt. Da an den Korngrenzen kein hellerer Kontrast erkennbar ist, kommt es hier nicht zu einer Korngrenzen-Segregation.

Keramisches Y_2O_3 , Schichtsystem und Plasmareinigung

Die Rückseite der in Abb. 7.6 gezeigten Eurofer-Probe wurde im Magnetron im Wechsel für insgesamt 4 h mit dem keramischen und für insgesamt 20 min mit dem kalt metallischen Magnetron-Prozess beschichtet, was der Abscheidung des Schichtsystems entspricht. Da gezeigt wurde, dass der zwanzigminütige heiß metallische Prozess keinen detektierbaren Einfluss auf die Oberfläche hat, werden eventuelle Oberflächenveränderungen folglich im keramischen Prozess verursacht. Der keramische Prozess wird im Folgenden als Teil-Prozess der Deponierung des Schichtsystems untersucht.

Das Plasma heizt die Probenoberflächen im keramischen Prozess auf ca. 100°C auf. Der keramische Prozess führt bei $\approx 10^{-3}$ mbar und einem Sauerstoff-Partialdruck von ca. 9% Sauerstoff in Argon zu einer Korngrenzen-Korngrenzen-Segregation, welche sich durch den einminütigen Standard-Plasma-Reinigungsprozess bei 100 W nicht entfernen lässt, wie in Abb. 7.6 (a) gezeigt. In der InLens-Aufnahme in Abb. 7.6 (a*) ist die Segregation deutlich als weißer Kontrast erkennbar. Die Segregation ist ebenso ausgeprägt wie nach dem Tempern im Vakuum, wie in Abb. 7.3 gezeigt. Die Segregation entspricht also dem Chromoxid und wird von den Bedingungen in mehrstündigen Magnetron-Prozessen begünstigt. Auch einige Partikel tauchen nach dem

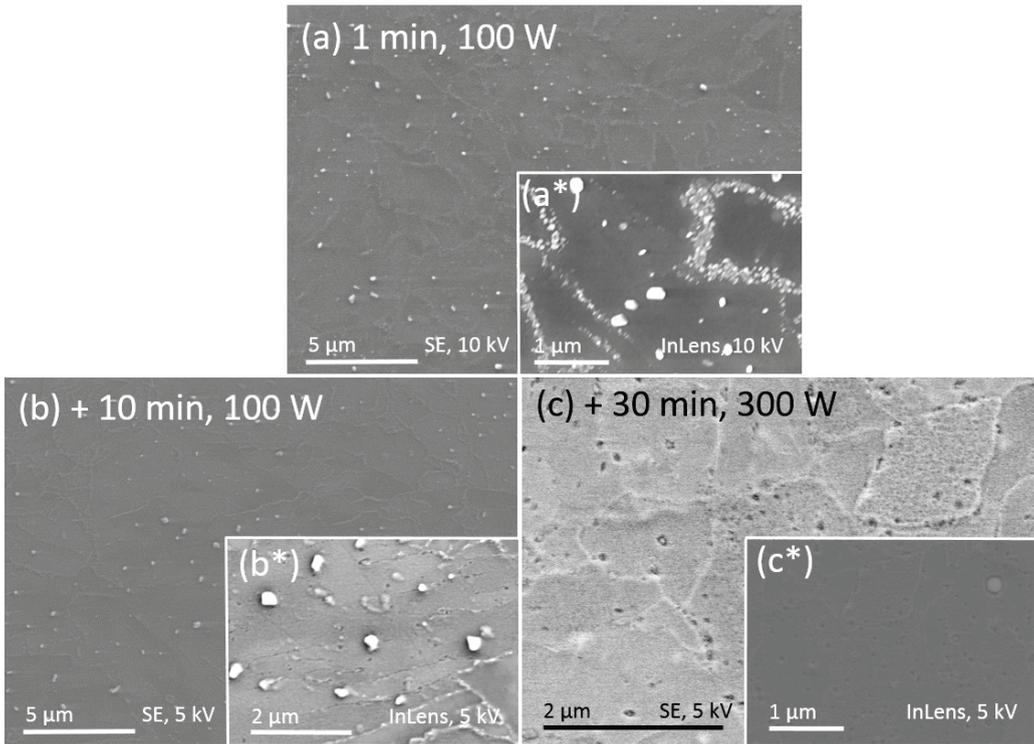


Abbildung 7.6: Topografie im REM im SE-Modus des reinen spiegelpolierten Eurofer-Substrats (a, b und c) und die jeweils zugehörigen InLens-Aufnahmen (a*, b* und c*). Die Probenrückseite wurde im Magnetron mit dem Schichtsystem beschichtet. Diese Oberfläche wird jeweils mit unterschiedliche Plasma-Prozessen mit Argon-Ionen gereinigt: Standard-Plasma-Reinigung (a), zusätzliche 10 min bei 100 W (b) und zusätzliche 30 min bei 300 W (c).

Polieren auf, welche den Kupfer-Partikeln entsprechen, wie in Abb. 7.2 (b) gezeigt.

Nach elfminütiger Plasmareinigung bei 100 W lässt sich die Korngrenzen-Segregation nicht entfernen, wie in Abb. 7.6 (b und b*) im SE- und InLens-Modus dargestellt. In Abb. 7.6 (b*) ist erkennbar, dass diese Plasmareinigung die Oberflächenrauheit erhöht. Aus Abb. 7.6 (c und c*) geht hervor, dass nach zusätzlichen 30 min Plasmareinigung bei 300 W der weiße Materialkontrast im InLens-Modus (c*) bei den Korngrenzen verschwindet. Die Segregation wurde somit vollständig entfernt. Allerdings wird hierbei gleichzeitig die Oberflächenrauheit stark erhöht, wie es dieselbe Oberfläche im SE-Modus in Abb. 7.6 (c) zeigt.

Da die Korngrenzen-Segregation nicht entfernt werden kann, ohne die Oberflächenrauheit zu erhöhen, wird die Korngrenzen-Segregation bei den Proben für die Permeationsmessungen toleriert. Eine intensivere Plasmareinigung als die Standard-Plasmareinigung für 1 min wird in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

7.1.4 Tempern und Oberflächenoxidation

Im Folgenden geht es um die Frage, in wie weit das Tempern im Vakuum die Oberflächenoxidation des Eurofers quantitativ erhöht. Hierzu werden mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) die Oberflächen von zwei polierten Eurofer-Proben untersucht: Die erste nach der Politur und die zweite nach dem Tempern für 2 h bei 550 °C in einem Vakuum von $< 10^{-5}$ mbar. In der Zerstäubungs-XPS wird im Wechsel mit Argon-Ionen zerstäubt und ein Oberflächen-Spektrum detektiert. Abb. 7.7 (a und b) zeigt die Spektren im Bereich der Bindungsenergien des Fe $2p$ -Orbitals und des Cr $2p$ -Orbitals der polierten Eurofer-Oberfläche sowie der polierten und getemperten Eurofer-Oberfläche. Durch das Zerstäuben werden tiefere Lagen der Probe erreicht, wie es mit den zugehörigen Fluenzen angegeben ist.

Die polierte Eurofer-Oberfläche weist im Fe-Spektrum bis hin zu Fluenzen von $1,6 \text{ \AA}^{-2}$ einen deutlichen Haupt-Peak auf, welcher zu höheren Bindungsenergien verschoben ist als der Peak der Fe-Fe-Bindung, und welcher in Abb. 7.7 (a) mit der verschobenen Linie (Fe $2p_{3/2}$) markiert ist. Bei der Fluenz $0,7 \text{ \AA}^{-2}$ ist dieser Fe-Haupt-Peak besonders intensiv ausgeprägt. In diesem Energiebereich befinden sich die Bindungsenergien der Fe-O-Bindungen [102]. Diese Peaks beweisen somit die Existenz von Eisenoxid bis hin zu der angegebenen Zerstäubungstiefe. Im Cr-Spektrum reicht die Verschiebung des Peaks zu der Cr-O-Bindung bis zu Fluenzen von $2,5 \text{ \AA}^{-2}$. Bis zu der Fluenz von $2,1 \text{ \AA}^{-2}$ sind die Peaks der Cr-O-Bindung intensiver als die Peaks der Cr-Cr-Bindung. In Abb. 7.7 (a) ist dies mit der verschobenen Linie (Cr $2p_{3/2}$) markiert. Die Cr-O-Bindungen liegen bei höheren Energien, als die Cr-Cr-Bindungen [102].

Aus den Bindungsenergien der Eurofer-Probe nach dem Tempern gehen ähnliche Aussagen hervor, wobei Eisenoxid kaum detektierbar ist. Die Chromoxid-Peak-Verschiebung ist bis hin zu einer Fluenz von $7,2 \text{ \AA}^{-2}$ deutlich ausgeprägt, wie es in Abb. 7.7 (b) mit der verschobenen Linie markiert ist.

Wie in Abschnitt 6.1.6 beschrieben, lassen sich die relativen Peak-Intensitäten der Spektren in ein Tiefenprofil der relativen Elementanteile umwandeln, welches in Abb. 7.7 (c und d) dargestellt ist. In dieser Analyse wird das Modell einer Volumen-Probe verwendet. Der Vergleich der Oberfläche vor und nach dem Tempern zeigt deutlich, dass sich während dem Tempern die Chromoxid-Schichtdicke vergrößert. Mittels der bekannten Schichtdicke der Chromoxid-Zwischenschicht der keramischen Probe in Abschnitt 7.2.4 lässt sich die Abtragrate des Chromoxids $s = d/\Gamma$ abschätzen und somit die Umrechnung der Fluenz Γ in die zerstäubte Tiefe d innerhalb der Chromoxid-Dünnschicht durchführen. Diese Umrechnung wurde in der Skalierung des Tiefenprofils in Abb. 7.7 verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass diese Umrechnung ausschließlich für Chromoxid gültig ist. Das heißt innerhalb des Eurofers - also in dem Bereich der größeren Fluenzen - ist diese Skalierung der Tiefe d ungültig. Die Chromoxid-Schichtdicke der polierten Eurofer-Probe entspricht mit $\approx 1,8$ nm der Erwartung einer polierten Stahlprobe. Experimentell hat sich während des Temporns die Dicke der Oxidschicht von $\approx 1,8$ nm auf ca.

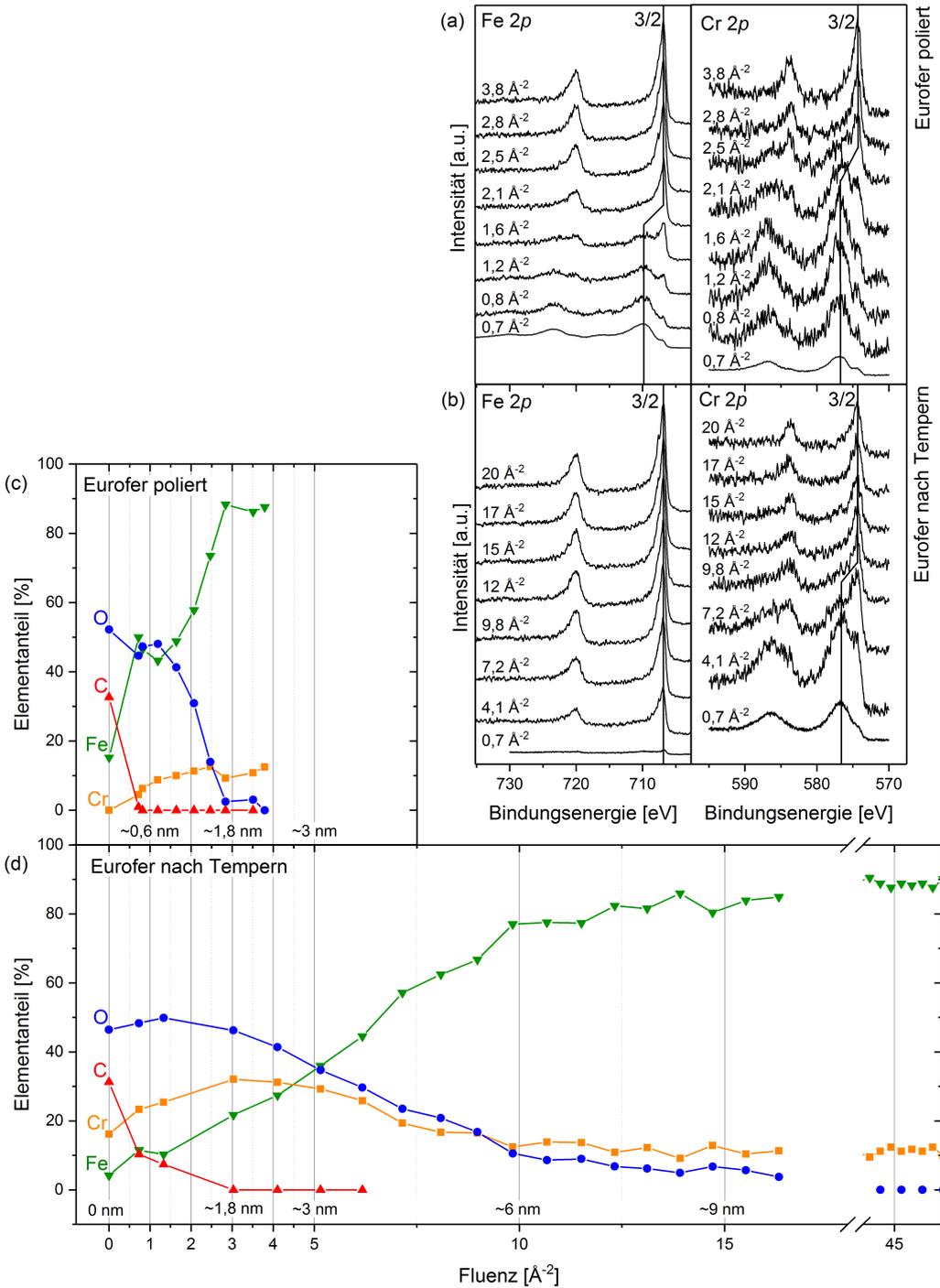


Abbildung 7.7: (a) XPS-Analyse von Fe und Cr der polierten Eurofer-Scheibe. (b) Analoge XPS-Analyse nach dem Tempern für 2 h. Bei der Fluenz $0,7 \text{\AA}^{-2}$ werden die Spektren in (a) und (b) jeweils durch mehrere Messwiederholungen höher aufgelöst. (c) und (d) Zugehörige Tiefenprofile. (d) Verkürzte Darstellung durch die Unterbrechung zwischen 18\AA^{-2} und 43\AA^{-2} .

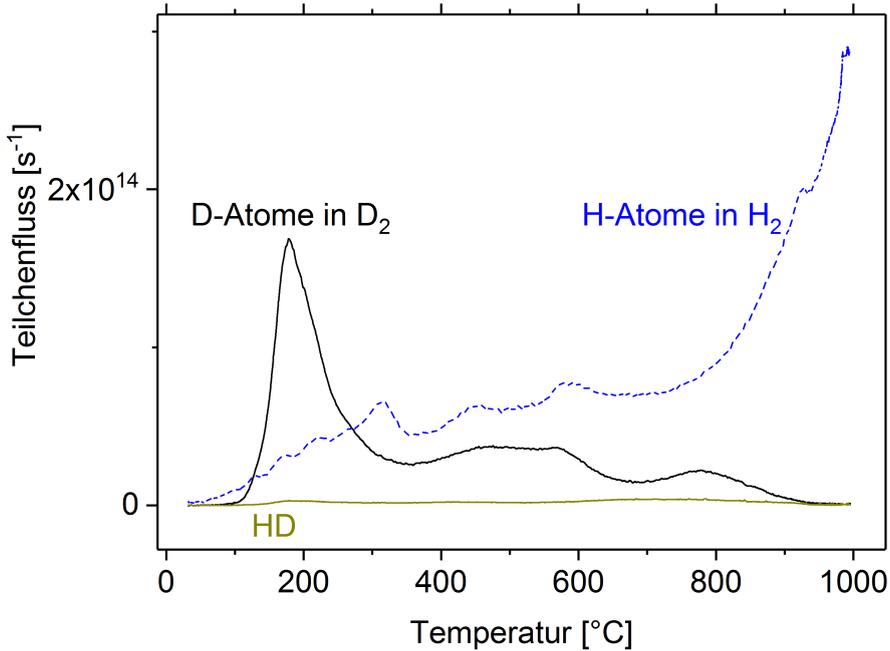


Abbildung 7.8: Thermische Desorptions-Spektren der desorbierten H-Atome im Molekül H_2 , der D-Atome im Molekül D_2 sowie der HD-Moleküle.

9 nm vergrößert. Außerdem zeigt das Tiefenprofil der getemperten Oberfläche einen deutlichen Chrom-Peak mit einem Maximum bei 1,8 nm. Der gleichzeitig hohe Sauerstoffanteil in dieser Tiefe beweist die Existenz des Chromoxids auf der Oberfläche.

Die Dicke einer Monolage beträgt ca. 0,3 nm. Der erste Zerstäubungs-Schritt mit der Fluenz von $0,7 \text{ \AA}^{-2}$ entspricht einer Tiefe 0,5 nm und entfernt also mindestens eine Monolage sowie sämtliche Oberflächenverunreinigungen. Bei der polierten Eurofer-Oberfläche ist genau das der Fall, da der Kohlenstoffanteil nach dem ersten Zerstäubungs-Schritt auf ca. 0% abfällt. Bei der Eurofer-Oberfläche nach dem Tempern lässt sich noch in $\approx 0,8$ nm Tiefe Kohlenstoff nachweisen, das auf eine Oberflächenrauheit im Bereich von mindestens 0,8 nm hindeutet. Möglicherweise entspricht diese Rauheit der Höhe der Korngrenzen-Segregation der getemperten Eurofer-Oberfläche, wie es auch die REM-Aufsicht dieser Oberfläche in Abb. 7.3 zeigt.

Durch das Tempern im Vakuum entstehen also eindeutig Veränderungen der polierten Eurofer-Oberfläche.

7.1.5 Deuterium- und Wasserstoff-Inventar des Eurofers

Mittels Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) wird untersucht, ob sich in den Eurofer-Substraten noch ursprünglicher Wasserstoff befindet. Außerdem wird die Löslichkeit von Deuterium in Eurofer nach dem Tempern der Probe in Deuterium quantitativ analysiert. Dieses

Ergebnis wird in Abschnitt 7.2.10 für die Untersuchung der Deuterium-Löslichkeit im keramischen Yttriumoxid auf Eurofer benötigt.

Das Standard-Eurofer-Substrat wird bei 550°C für ca. 3 Tage in 800 mbar Deuterium getempert, um es mit Deuterium zu befüllen. Das Kühlen auf Raumtemperatur findet bei konstanten ca. 800 mbar Deuterium statt und dauert ca. 3 h. Dies entspricht der Befüllmethode (a) in Abschnitt 7.2.10. Die Zeit zwischen dem Befüllen und der TDS-Messung beträgt bei diesem Eurofer-Substrat 3 Tage.

Abb. 7.8 zeigt das Spektrum dieses Eurofer-Substrats. Die thermische Desorptionsspektroskopie wird im Bereich von 25°C bis 1000°C mit einer linearen Temperaturrampe mit einer Steigung von $\approx 0,18^\circ\text{C/s}$ durchgeführt. Das Spektrum der desorbierten Deuterium-Atome weist im Temperaturbereich unterhalb von 300°C einen intensiven Peak auf. Das Integral des Teilchenflusses über der Messzeit entspricht der desorbierten Teilchenanzahl. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Der Größenordnungsbereich der Anzahl an desorbierten Deuterium-Atomen des Peaks stimmt überein mit der typischen Anzahl an Atomen einer Monolage auf einer polierten Oberfläche von ca. 10^{15} Atomen/cm². Diese Übereinstimmung bekräftigt die Aussage, dass der Deuterium-Peak im Spektrum von schwach gebundenem Deuterium der Eurofer-Oberfläche stammt.

Wie in Abschnitt 7.2.10 beschrieben, ist der Wasserstoff-Anteil in den Proben so groß, dass er nicht durch die Variationen der Wasserstoff-Verunreinigungen der Anlage hervorgerufen werden kann. Es wird ein Untergrundabzug des Spektrums mit den gemessenen Wasserstoff-Verunreinigungen der Anlage durchgeführt. Die desorbierte Anzahl an Wasserstoff-Atomen des Substrats zeigt, dass im Substrat nach dem Deuterium-Befüllen um ca. eine Größenordnung mehr Wasserstoff als Deuterium vorhanden ist, wie es in Tabelle 7.1 dargestellt ist. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 7.1.8 diskutiert.

| Isotop/Intervall | Desorbierte Atomanzahl aus Substrat |
|--|-------------------------------------|
| H | $304 \cdot 10^{16}$ |
| D | $17,4 \cdot 10^{16}$ |
| D-Oberflächenpeak im Intervall: 143 °C - 307 °C | $9 \cdot 10^{16}$ |
| Monolage auf Probenoberfläche (ca. 10 cm ²) | ca. 10^{16} |

Tabelle 7.1: Thermisch desorbierte Anzahl von Deuterium-Atomen (D) in den D₂-Molekülen und von Wasserstoff-Atomen (H) in den H₂-Molekülen des Eurofer Substrats. In dieser Messung ist die Anzahl der HD-Moleküle vernachlässigbar. In gleicher Weise ist die Anzahl der desorbierten D-Atome des Peaks des Oberflächen-Deuteriums und die theoretisch Teilchenanzahl einer Monolage auf der gesamten Oberfläche der Probe dargestellt.

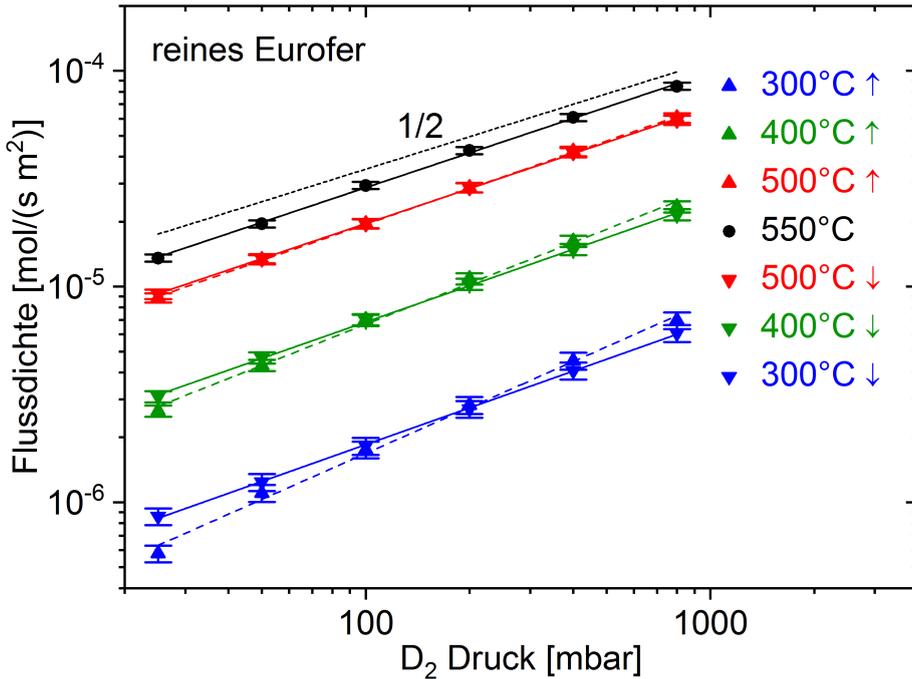


Abbildung 7.9: Permeationsmessung des reinen Eurofer-Substrats nach 2 h Tempern im Vakuum. Der jeweilige Fit mit Exponentialgesetz an die Datenpunkte wird in Abschnitt 6.2.7 beschrieben.

7.1.6 Permeation durch das Eurofer

Abb. 7.9 zeigt die Permeationsmessung der reinen Eurofer-Probe nach 2 h Tempern im Vakuum. Die D₂-Flussdichte ist über dem Druck im HDV dargestellt. Die Messzeit für jedes konstante Deuterium-Druckintervall im HDV beträgt ca. 30 min. Wie in Abschnitt 6.2.5 beschrieben, stimmen die Permeationsflüsse des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs überein. Das heißt, während der Messung kommt es zu keiner Zunahme der Oberflächen-Oxidation, die im Rahmen der Messfehler eine Auswirkung auf die Permeationsmessung ausüben könnte. Die Steigung der Kurve bei 500 °C↓ beträgt $a = 0,54$, welche der Steigung der in der Abbildung eingezeichneten theoretischen Kurve mit der Steigung 1/2 sehr nahe kommt. Aufgrund der stabilen Messkurve des QMS-Signals existiert hier keine systematische Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$. Alle Steigungen dieser Probe zeigen das diffusionslimitierte Regime des Eurofers. Wie in Abschnitt 3.8.1 diskutiert, existieren in der Literatur für das diffusionslimitierte Regime der RAFM-Stähle zahlreiche experimentelle Belege.

Die 500 °C↓-Kurve wird in allen folgenden Permeations-Diagrammen der Dünnschichtbarrieren als Referenz-Kurve für das reine Eurofer dargestellt.

Die Messung der reinen Eurofer-Scheibe ist in Abb. 7.10 als Arrheniusgraph dargestellt. Der

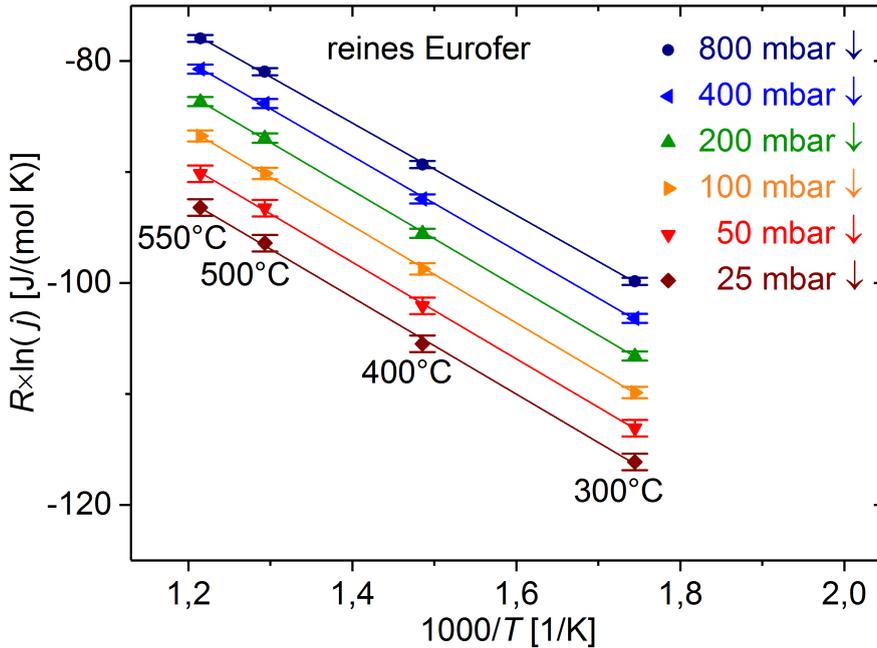


Abbildung 7.10: Arrheniusgraph der Permeationsmessung des reinen Eurofer-Substrats nach 2 h Tempern im Vakuum. Der jeweilige Fit mit Exponentialgesetz an die Datenpunkte wird in Abschnitt 6.2.8 beschrieben.

Mittelwert der Aktivierungsenergie für den gesamten Druckbereich der Messung von 25 mbar bis 800 mbar beträgt $\bar{E}_{Perm Eurofer} = 43,1 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$. Für die 800 mbar \downarrow Druckkurve beträgt die Aktivierungsenergie $E_{Perm Eurofer} = 41,6 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$. Diese Messkurve zeigt die Permeationsflüsse mit den geringsten Fehlern der Probe und ist in allen Arrheniusgraphen dieser Arbeit dargestellt. Das Ergebnis stimmt mit dem Literaturwert für Summe aus der Aktivierungsenergie der Diffusion und der Aktivierungsenergie der Löslichkeit für die RAFM-Stähle mit $E_{Perm RAFM} = E_{D RAFM} + E_{s RAFM} = 13,2 \text{ kJ/mol} + 28,6 \text{ kJ/mol} = 41,8 \text{ kJ/mol}$ überein, wie in Abschnitt 3.8.1 beschrieben [13].

Die Permeationskonstante $\phi_0 = D_0 K_0$ wird in Abschnitt 4.1.3 eingeführt und beträgt in der Permeationsmessung bei 800 mbar für das Eurofersubstrat $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s}\sqrt{\text{Pa}})$, bezogen auf die Dicke der Euroferscheibe von 0,3 mm. Dieses Ergebnis stimmt mit dem entsprechenden Literaturwert für RAFM-Stähle von $4,36 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s}\sqrt{\text{Pa}})$ überein [13].

7.1.7 Palladium-Deckschicht auf Eurofer

Kristallographie

Die 75 nm dicke Palladium-Schicht auf Eurofer weist nach der Deponierung und nach den Temper-Schritten die kubische Phase auf, wie es sich aus der hinreichenden Übereinstimmung

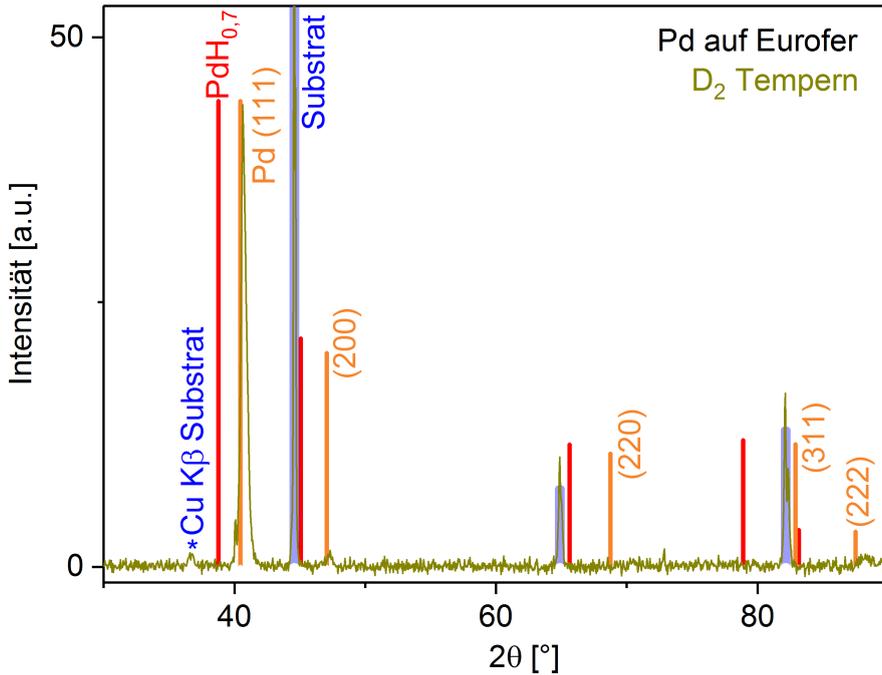


Abbildung 7.11: Diffraktogramm nach Untergrundabzug der 75 nm dicken Palladium-Dünnschicht auf Eurofer nach dem Tempern in Deuterium. Als Referenzreflexe sind die kubische Phase des Palladiums sowie die kubische Phase des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums $\text{PdH}_{0.7}$ dargestellt [84]. Die Miller'schen Indizes sind für beide Phasen identisch.

mit den Literatur-Reflexen von Palladium in der kubischen Phase ableitet. In Abb. 7.11 ist das Diffraktogramm nach dem Tempern in 800 mbar Deuterium bei 550°C für 15 h im Bereich von $\theta = 30^\circ$ bis 90° mit allen Literatur-Reflexen des Palladiums dargestellt. Für eine übersichtlichere Darstellung wurde der Untergrund subtrahiert. Abgesehen vom intensiven (111)-Reflex weisen die Reflexe des Palladiums in der Messung nur eine sehr geringe Intensität auf und diese Peak-Positionen werden nicht exakt mittels Rietveldverfeinerung bestimmt. Die relativen Intensitäten der Reflexe der Palladium-Dünnschicht weisen auf eine präferentielle Orientierung der Palladium-Körner hin. Die Temper-Schritte bei 550°C für 15 h im Vakuum und in Deuterium beeinflussen nicht die relative Intensität des (111)-Reflexes von Palladium auf Eurofer, wie es aus Abb. 7.12 (a) hervorgeht. Ebenso verhalten sich auch die relativen Intensitäten der anderen Reflexe der Palladium-Dünnschicht auf Eurofer und auf Glas.

Thermisch induzierte Stauchung

Abb. 7.12 (a) zeigt den (111)-Reflex und dessen Verschiebung vor und jeweils nach beiden Temper-Schritten. Bezogen auf den Literaturwert der Gitterkonstanten a_c ist die Palladium-Dünnschicht nach dem Tempern für 15 h im Vakuum in Richtung größerer Winkel verschoben. Diese Verschiebung in dieselbe Richtung wird ebenso bei den anderen Reflexen des Palladiums

mit den geringen Intensitäten beobachtet, was hier nicht gezeigt ist. Diese Verschiebung kann beispielsweise durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Palladiums von $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [54] und des Eurofers von $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [53] verursacht werden. Die Gitterkonstante des Palladiums beträgt $a_\alpha = 3,863 \text{ \AA}$ [84] und die des Eurofers $a_{\text{Eurofer}} = 2,872 \text{ \AA}$, wie es für das Eurofer in dieser Arbeit bestimmt wurde. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann das Eurofer-Substrat die Palladium-Dünnschicht beim Abkühlen von den 550°C zusätzlich zur thermischen Eigen-Kontraktion des Palladiums stauchen, so dass bei Raumtemperatur das Palladium-Gitter anisotrop gestaucht ist. Dies ist eine mögliche Ursache dafür, dass die Gitterkonstante nach dem Tempern $a_{\text{Tempern}} = 3,82 \text{ \AA}$ kleiner ist als der Literaturwert $a_\alpha = 3,863 \text{ \AA}$. Wie es in Abb. 7.12 (b) gezeigt ist, führt das Tempern der gleichen Palladium-Dünnschicht auf einem Glas-Substrat zu gar keiner nachweisbaren Peak-Verschiebung im Vergleich zu vor dem Tempern. Das bestätigt, dass das Eurofer-Substrat in einem Zusammenhang zur Kontraktion des Palladium-Gitters auf Eurofer steht. Auf Yttriumoxid kommt es ebenfalls nicht zu dieser Kontraktion der Palladium-Deckschicht.

In [113] wird bei einer 500 nm dicken $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -Dünnschicht auf einem MgO -Substrat eine thermisch induzierte Stauchung der Dünnschicht nach dem Tempern im gleichen Größenordnungsbereich gemessen. Dies zeigt, dass eine thermisch induzierte Stauchung der Palladium-Dünnschicht in der hier beobachteten Größenordnung möglich ist.

Gitterdehnung durch den gelösten Wasserstoff

Wie in Abschnitt 4.6 beschrieben, hat Palladium schon bei Raumtemperatur eine extrem hohe Affinität Wasserstoff aus der Luft zu absorbieren und diesen auf Zwischengitterplätzen einzulagern [85]. Palladium weist eine außergewöhnlich hohe Wasserstoff-Löslichkeit auf, welche der Stöchiometrie $\text{PdH}_{0,7}$ entspricht. Bezogen auf die Literatur-Reflexe weist das Diffraktogramm nach der Deponierung eine Peak-Verschiebung zu kleineren Winkeln auf, wie es das Diffraktogramm in Abb. 7.12 (a) darstellt. Diese Verschiebung in dieselbe Richtung wird ebenso bei den anderen Reflexen des Palladiums als dem (111)-Reflex beobachtet, was aufgrund der geringen Intensitäten dieser Reflexe nur qualitativ analysiert wird. Entsprechend ist nach der Deponierung die Gitterkonstante des Palladiums mit $a_{\text{Depo.}} = 3,88 \text{ \AA}$ größer als der Literaturwert der Gitterkonstanten der α -Phase mit $a_\alpha = 3,863 \text{ \AA}$. Das Palladium hat auf Stahl und auf Glas nach der Deponierung jeweils die gleiche Gitterkonstante, wie es Abb. 7.12 (a und b) zeigt. Demnach übt das kristalline Stahlsubstrat beim Wachstum des Palladiums offenbar keine erkennbare Spannung auf das Palladium-Gitter aus. Da somit vor dem Tempern eine Dehnung der Palladium-Dünnschicht durch das Substrat nicht beobachtet wird, wird angenommen, dass diese Gittervergrößerung nach der Deponierung durch das Befüllen der Zwischengitterplätze mit Wasserstoff hervorgerufen wird. Das mit Wasserstoff gesättigte $\text{PdH}_{0,7}$ -Gitter weist eine noch deutlich größere Gitterkonstante von $a_\beta = 4,02 \text{ \AA}$ auf [86, 87]. Da die Gitterkonstante nach der Deponierung $a_{\text{Depo.}} = 3,88 \text{ \AA}$ kleiner ist als der Literaturwert der Gitterkonstanten von $\text{PdH}_{0,7}$,

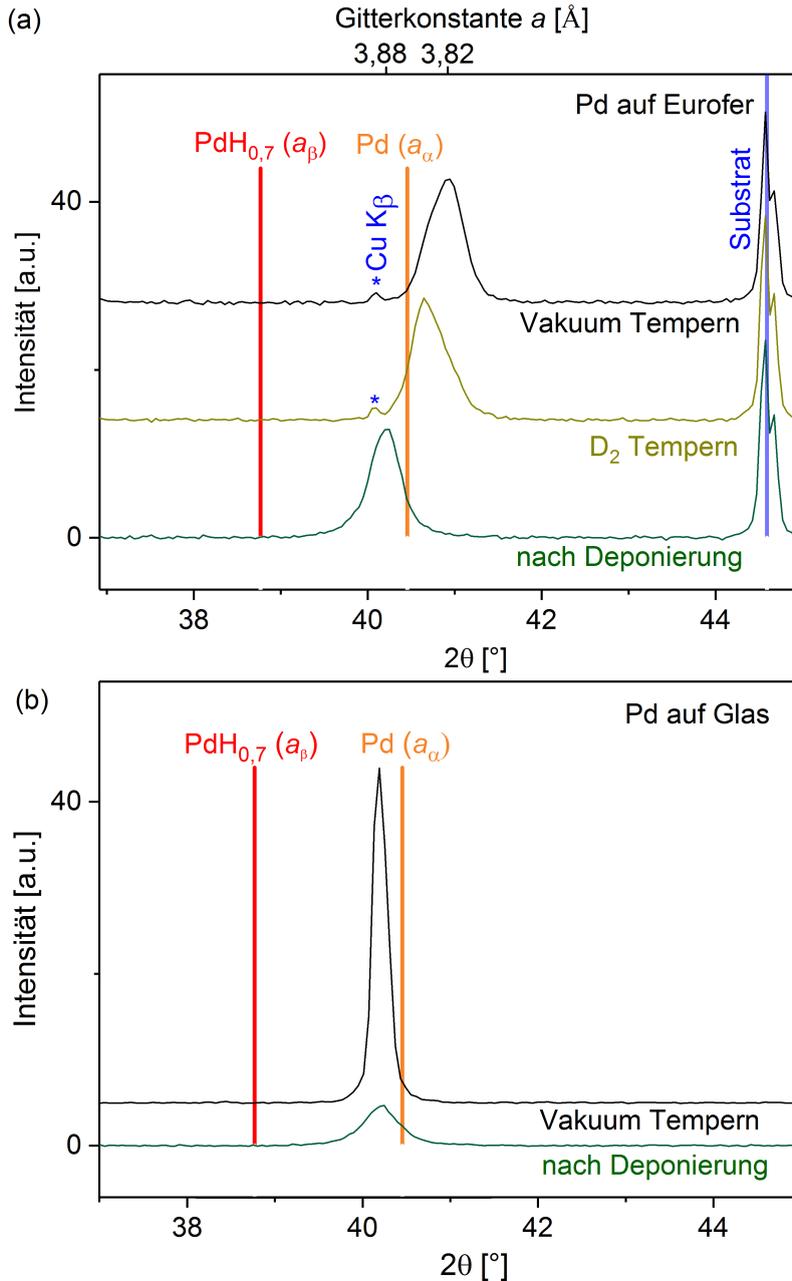


Abbildung 7.12: (a) Diffraktogramme nach Untergrundabzug im Winkelbereich des intensiven (111) Palladium-Reflexes der 75 nm dicken Palladium-Dünnschicht auf Eurofer nach der Deponierung, nach dem Tempern in Deuterium und nach dem Tempern im Vakuum. (b) Diffraktogramme nach Untergrundabzug im Winkelbereich des intensiven (111) Palladium-Reflexes der identisch gefertigten Palladium-Dünnschicht auf Glas nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum. (a und b) Als Referenzreflexe sind die kubische Phase des Palladiums sowie die kubische Phase des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums PdH_{0,7} dargestellt [84].

ist das Palladium-Gitter nach der Deponierung offenbar nicht mit Wasserstoff gesättigt.

Das Diffraktogramm nach dem Tempern der Palladium-Dünnschicht bei 550°C in 800 mbar Deuterium für 15 h ist in Abb. 7.12 (a) dargestellt. Das Palladium-Gitter kann bei diesem Temper-Schritt mit Deuterium befüllt werden. Nach dem Befüllen befindet sich die Probe jedoch für einige Minuten bei 550°C im Vakuum, bevor im Vakuum abgekühlt wird. Das Vakuum-Tempere kann zur Desorption eines Großteils des Deuteriums führen. Nach dem Abkühlen ist der (111)-Reflex zu größeren Winkeln verschoben und die entsprechende Gitterkonstante beträgt $a_{D_2} = 3,84 \text{ \AA}$. Diese Gitterkonstante ist gleich der Gitterkonstante nach dem Vakuum-Tempere mit $a_{Tempere} = 3,82 \text{ \AA}$. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass schon das kurzzeitige Vakuum-Tempere von einigen Minuten das befüllte Deuterium weitgehend wieder desorbiert, so dass die Gitterkonstante wieder kleiner wird. Außerdem dominiert offenbar der Einfluss der thermischen Stauchung auf die Gitterkonstante, wie oben beschrieben. Eine Gittervergrößerung durch das Befüllen mit Wasserstoff-Isotopen spielt nach dem Tempern eine geringere Rolle.

Topographie

Vor der Palladium-Beschichtung wird das Eurofer-Substrat nicht getempert, ebenso wie die Eurofer-Substrate vor der Yttriumoxid-Beschichtung nicht getempert werden. Abb. 7.13 (a) zeigt in der REM-Aufsicht, dass nach dem Tempern in Deuterium für 5 h die Palladium-Beschichtung die Eurofer-Oberfläche vollständig bedeckt. Die Oberflächenstruktur der einzelnen Eurofer-Körner wird teilweise über die Palladium-Beschichtung auf die Oberfläche übertragen und das Eurofer-Gefüge ist in der REM-Aufsicht erkennbar.

Abb. 7.13 (a und b) zeigt, dass sich weder durch das Tempern in Deuterium für 5 h, noch für 15 h in den REM-Aufsichten erkennbare Risse in der Palladium-Dünnschicht ausbilden. Abb. 7.13 (b) zeigt, dass es nach der längeren Temper-Zeit von 15 h zu einer Korngrenzen-Segregation bei den Korngrenzen des Eurofer-Gefüges kommt, welcher der Chromoxid-Segregation in Abb. 7.3 des reinen Eurofers nach dem Tempern entspricht. Die neue Struktur der Eurofer-Palladium-Grenzfläche wird über die Palladium-Deckschicht auf die Oberfläche übertragen. Die Aufnahme lässt darauf schließen, dass die Korngrenzen-Segregation nicht zu einer Beschädigung der vollständigen Abdeckung der Oberfläche durch die Palladium-Schicht führt. Somit sind die Proben für die Permeationsmessungen geeignet.

Permeation durch die Palladium-Deckschicht

Abb. 7.14 zeigt die Permeationsmessung der Eurofer-Probe, welche beidseitig mit einer 75 nm dicken Palladium-Schicht beschichtet wurde. Vor der Permeationsmessung wurde die Probe für 15 h in 800 mbar Deuterium getempert. Zum Vergleich mit dem unbeschichteten Eurofer dient die 300 °C↓- und die 400 °C↓-Messkurve des unbeschichteten Eurofers sowie die theoretische Kurve mit der Steigung 1/2 mit denselben Flussdichten wie im Diagramm der Abb. 7.9. Das Diagramm zeigt, dass die Palladium-Beschichtung auf Eurofer die Permeation kaum verändert,

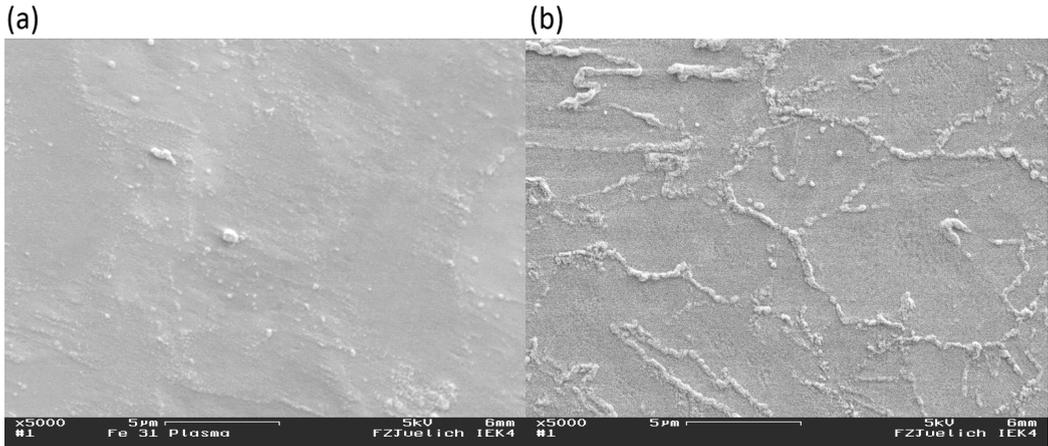


Abbildung 7.13: REM-Aufsichten im SE-Modus auf das spiegelpolierte Eurofer-Substrat, das mit der 75 nm dicken Palladium-Dünnschicht beschichtet wurde. Anschließend wird die Probe in 800 mbar Deuterium bei 550 °C für 5 h (a) und für 15 h (b) getempert.

bezogen auf die Permeation des unbeschichteten Eurofers, da alle Kurven bei gleichen Temperaturen weitgehend übereinstimmen.

Allerdings weichen für die Palladium-beschichtete Probe die jeweiligen Messkurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs geringfügig voneinander ab. Dies wird in Abschnitt 7.1.8 diskutiert.

Die Steigungen des mit Palladium beschichteten Eurofers sind jeweils gleich. Die Steigung der 500 °C↓-Kurve liegt mit einem Wert von 0,49 im Bereich des reinen diffusionslimitierten Regimes, wie es auch beim unbeschichteten Eurofer der Fall ist. Aufgrund des in den Messungen stabilen Permeationsflusses, existiert hierbei keine systematische Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$. Die Palladium beschichtete Probe hat andere Eigenschaften in Hinblick auf die Oberflächeneffekte der Permeation als das reine Eurofer. Diese Veränderungen der Oberflächeneigenschaften durch die Palladium-Beschichtung wirken sich aber nicht auf das Resultat der Permeationsmessung aus, wie es aus dem Ergebnis der Steigung hervorgeht. Der Grund hierfür liegt offenbar bei der im Allgemeinen diffusionslimitierenden Eigenschaft des unbeschichteten Eurofers in diesem Messbereich.

7.1.8 Diskussion

Strukturanalyse

Die Oberfläche des Eurofers wird analysiert in Hinblick auf einen Einfluss von Oxidationen auf die Permeationsmessungen. Hierbei werden auch die Eurofer-Oberflächen betrachtet, welche später mit Yttriumoxid beschichtet werden.

Nach einer Temper-Zeit von 48 h im Vakuum entsteht eine Chromoxid-Segregation an den

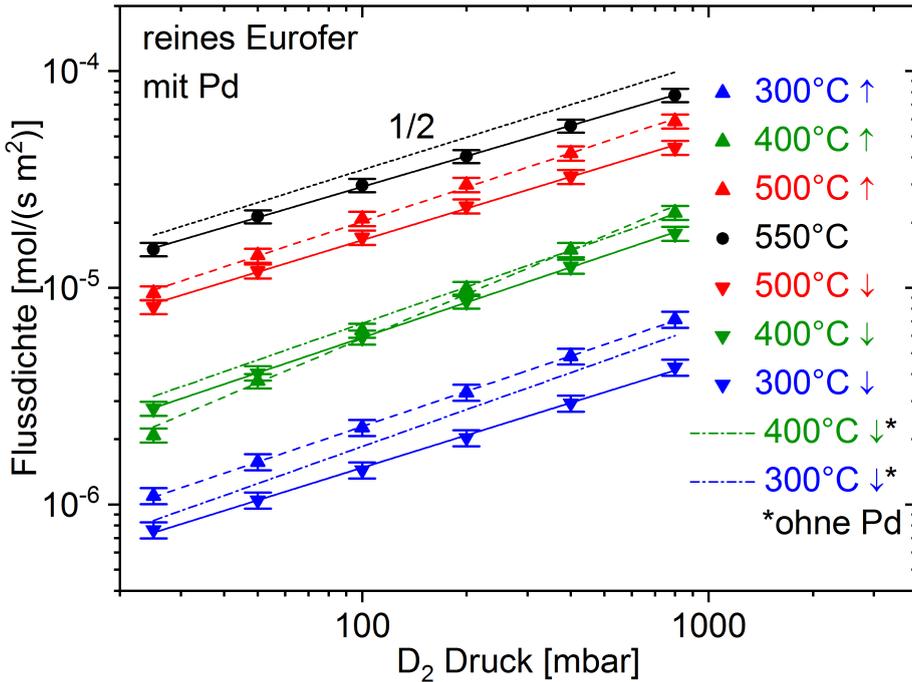


Abbildung 7.14: Permeationsmessung der Palladium-Dünnschicht auf Eurofer. Auch die Permeationsmessungen des reinen Eurofers der 300°C↓- und 400°C↓-Messkurven sind im Diagramm dargestellt.

Eurofer-Korngrenzen, wie es mittels EDX in der Aufsicht nachgewiesen wird. Auch im Magnetron wird das Eurofer durch das Plasma auf ca. 100°C aufgeheizt und es befindet sich ein Sauerstoff-Anteil im Plasma. So wird dieselbe Korngrenzen-Segregation auf der Rückseite der Eurofer-Scheibe beim vierstündigen keramischen Beschichten mit Yttriumoxid beobachtet. Bei der 20 minütigen Deponierung der heiß metallischen Yttriumoxid-Beschichtung ist diese Segregation nicht nachweisbar.

Mittels XPS ist eine 2 nm dicke Chromoxidschicht schon nach dem Polieren auf dem Eurofer nachweisbar, welche nach zwei Stunden Tempern im Vakuum auf eine Dicke von ca. 9 nm anwächst. Hierbei kann mittels XPS zwischen einer flächigen Chromoxid-Abdeckung des Eurofers und einer Chromoxid-Segregation bei den Korngrenzen nicht unterschieden werden. Ein 9 nm dicke Segregation liegt unterhalb des Auflösungsgebietes der REM-Aufnahme eines FIB-Schnitts. So wird in dieser Arbeit vor dem Tempern der Yttriumoxid-Dünnschichten in keiner der REM-Aufnahmen der Querschnitte eine Segregation bei den Eurofer-Korngrenzen an der Grenzfläche zum Yttriumoxid beobachtet, wobei das reine Eurofer-Substrat grundsätzlich vor der Yttriumoxid-Beschichtung getempert wurde.

Die Struktur der Segregation in den REM-Aufsichten verdeutlicht, dass sich beim Tempern die Chromoxid-Bildung im Wesentlichen auf die Korngrenzen beschränkt. Nach dem Tempern

beträgt die flächige Oxid-Schichtdicke des Eurofers also nur ein Bruchteil von 9 nm. Da durch die Oxidation beim Tempern nicht die gesamte Oberfläche gleichmäßig betroffen ist, wird der störende Einfluss dieser Oxidation auf die Permeationsmessungen als unkritisch eingeschätzt. Die Korngrenzen-Segregation kann nicht entfernt werden, ohne die Oberflächenrauheit zu erhöhen. Aus diesen beiden Gründen wird die Korngrenzen-Segregation in den Permeationsmessungen toleriert.

Die Palladium-Dünnschicht bedeckt vollständig die Euroferoberfläche und ist unter thermischer Last bis 550 °C stabil und rissfrei, sowohl im Vakuum als auch in Deuterium-Atmosphäre. Auch hier entsteht nach einer Temper-Zeit von 15 h eine Chromoxid-Segregation bei den Eurofer-Korngrenzen aus, was die darüber liegende Palladium-Deckschicht nicht beschädigt.

Permeation

In den Permeationsmessungen wird eine weitere Oxidation des Eurofers nach dem Tempern nicht beobachtet, da der Purifier das Deuterium-Gas ausreichend von Sauerstoffverunreinigungen befreit. Sowohl die reine Eurofer-Probe, als auch die mit Palladium beschichtete Eurofer-Probe weisen eine diffusionslimitierte Permeation auf. Das heißt, die Oberflächeneffekte sind für die Permeation durch das Eurofer vernachlässigbar. Diese Eigenschaft des Eurofers wird auch beim Vergleich der Permeationsflüsse durch die Eurofer-Probe und durch die mit Palladium beschichtete Eurofer-Probe gezeigt. So führt die Palladium-Beschichtung nicht zu einer Absenkung oder Erhöhung der Permeation durch die Eurofer-Probe und nicht zu einer Veränderung der Aktivierungsenergie.

Einfluss von möglichen Oxiden auf die Permeation der Probe mit Palladium

Die Permeationsmessung der Palladium-Deckschicht auf Eurofer weist eine geringfügige Abweichung zwischen den jeweiligen Messkurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs auf. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung ist, dass sich während des Temperns eine Palladiumoxid-Schicht, oder Chromoxid-Zwischenschicht ausbildet, welche als Permeationsbarriere fungiert. Es besteht die Möglichkeit, dass in dieser Permeationsmessung mehr Sauerstoff-Verunreinigungen in der Anlage vorliegen, als in der Messung des reinen Eurofers. Nur in diesem Fall ist die Ausbildung von Chromoxid möglich.

Nach der Literatur bildet sich auf Palladium-Oberflächen bei Temperaturen von 600 °C in Sauerstoff eine Palladiumoxid-Dünnschicht (PdO) [85]. Das weist darauf hin, dass bei der Palladium-Dünnschicht auf Eurofer bei fast 600 °C die Ausbildung von einem geringen Anteil von Palladiumoxid ebenfalls möglich ist. Mittels XRD kann kein Palladiumoxid nachgewiesen werden. Das Volumen dieses möglichen Oxids in der Dünnschicht ist also für einen Nachweis im XRD zu gering. Wie in Abschnitt 7.5.3 der XPS-Analyse dargestellt, existiert in der Palladium-Schicht auf dem Yttriumoxid der heiß metallischen Probe ein geringfügiger Palladiumoxid-Anteil im Bereich von 15 %. Offenbar bietet beim Tempern das Yttriumoxid in geringen Mengen dem

Palladium Sauerstoff zur Bildung des Palladiumoxids an. Die XPS-Analyse legt die allgemeine Möglichkeit für die Ausbildung von Palladiumoxid in dieser Arbeit nahe.

Allerdings ist der Einfluss von möglichem Palladium-, oder Chromoxid auf den Permeationsfluss durch das Eurofer mit Palladium vernachlässigbar klein, verglichen zu dem Einfluss der Yttriumoxid-Dünnschichten auf die Permeation. Daher spielt das mögliche Palladiumoxid oder Chromoxid der Eurofer-Palladium-Proben in der Interpretation der Permeation durch das Yttriumoxid keine Rolle und wird nicht weiter betrachtet.

Wasserstoff-Inventar

In den TDS-Experimenten mit den ca. dreistündigen Temperaturrampen werden die Wasserstoff-Isotope aus dem inneren Bereich der Eurofer-Scheiben nicht signifikant zeitverzögert desorbiert. Dies geht aus den Permeations-Experimenten hervor, da der Permeationsfluss durch die gesamte Dicke der Eurofer-Scheibe schon bei 300°C nach wenigen Minuten seinen konstanten Wert für die restliche mehrwöchige Messzeit erreicht. Der Wasserstoff permeiert somit kaum zeitverzögert durch die Eurofer-Proben.

Selbst nach dem Tempern im Vakuum bei 550 °C und dem Befüllen mit Deuterium befindet sich in den Eurofer-Substraten noch eine hohe Konzentration von ursprünglichem Wasserstoff aus der Fertigung des Eurofers. Das ist konsistent mit dem Spektrum nach dem Tempern und dem Deuterium-Befüllen in Abb. 7.8, welches einen großen Wasserstoff-Desorptionspeak über 550 °C zeigt. Im Kontext der beschriebenen kaum verzögerten Desorption in diesen TDS-Experimenten, zeigt dieser Peak, dass ein Anteil der Wasserstoff-Menge im Eurofer stärker gebunden vorliegt, als die Bindungsenergien des Temperaturbereiches über 550 °C. Im Temperaturbereich oberhalb von 800 °C findet die Phasentransformation des Eurofers statt, das zu der starken Wasserstoff-Desorption in diesem hohen Temperaturbereich des Spektrums beitragen kann.

7.2 Keramisches Y_2O_3

7.2.1 Kristallographische Phase

Die Untersuchung der kristallographischen Phase wird durchgeführt, um zu verifizieren, dass während der Permeationsmessungen keine Veränderungen der kristallographischen Phase oder Kornorientierung der Dünnschicht entstehen, welche zu Veränderungen der Permeation durch die Probe führen könnten.

Abb. 7.15 zeigt die Röntgendiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie. Nach der Deponierung bildet die keramische Yttriumoxid-Dünnschicht eine metastabile und teilweise monokline Phase aus. Dies geht aus den drei breiten Peaks im unteren Diffraktogramm hervor, die mit dem

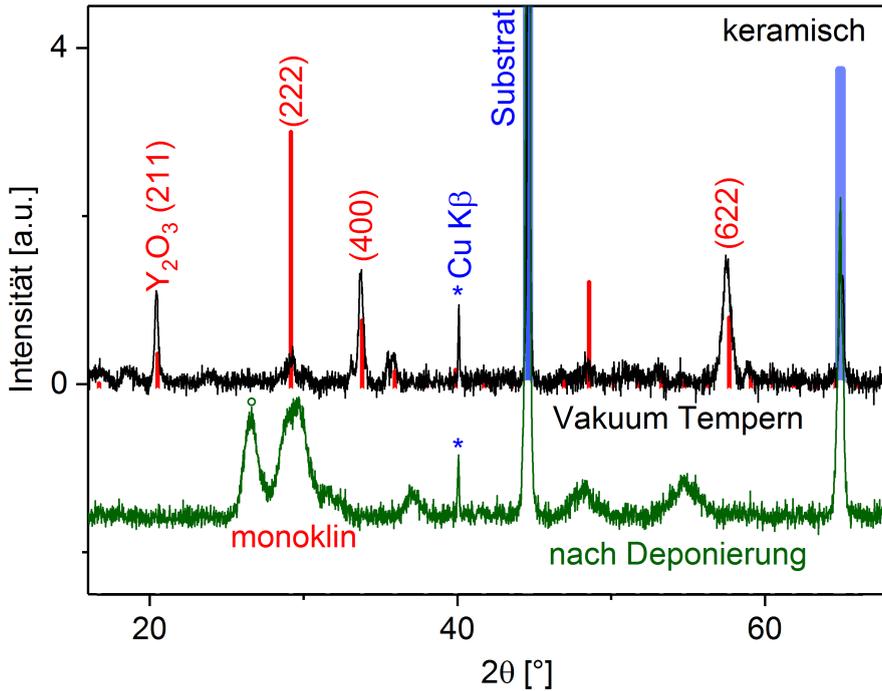


Abbildung 7.15: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der keramischen Dünnschicht nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Yttriumoxids in kubischer Phase (rot) und die des Eurofer-Substrats (blau) [84].

Begriff „monoklin“ markiert sind. In diesem Winkelbereich befinden sich zahlreiche monokline Reflexe [84]. Der mit „○“ markierte Peak liegt außerdem bei der Position des Literatur-Reflexes von Yttrium-Metall in kubischer Phase. Demnach kann vor dem Tempern ein geringer Anteil an Yttrium-Metall in der Dünnschicht vorliegen. Vor dem Tempern sind die Peaks verbreitert. Die Peak-Verbreiterung weist darauf hin, dass die abgeschiedene Dünnschicht teilweise amorph ist, oder dass eine geringe kristallographische Ordnung vorliegt. Die geringe kinetische Energie der auf dem Substrat eintreffenden Yttrium-Cluster und Yttrium-Atome kann dazu führen, dass sie beim Auftreffen die Energiebarriere zur Ausbildung des energetisch günstigsten Kristallgitters nicht überwinden können und sich im metastabilen Kristallgitter anordnen.

Nach dem Tempern verschwinden die metastabile Phase und das mögliche Yttrium-Metall. Nun weist die Dünnschicht die rein kubische Phase des Yttriumoxids auf (Abb. 7.15). Während des Temporns findet demnach eine Phasentransformation von der metastabilen Phase zur kubischen Phase statt. Durch die thermisch induzierte Phasentransformation erreicht das Yttriumoxid die energetisch bevorzugte kubische Phase. Die kubische Phase der getemperten keramischen Dünnschicht weist eine präferentielle Orientierung auf. Dies zeigt der Vergleich mit der Intensität der Literatur-Reflexe in Abb. 7.15. Hervorgerufen wird die präferentielle Orientierung durch die

| Gitterkonstante | keramisches Y_2O_3 |
|-----------------|------------------------------------|
| Vakuum Tempern | 10,6435 Å |
| Literatur | 10,6018 Å |

Tabelle 7.2: Gitterkonstante der keramischen Dünnschicht nach dem Tempern im Vakuum, ausgewertet anhand des Diffraktogramms und unter Verwendung der Rietveldverfeinerung [116] sowie die entsprechende Gitterkonstante der Literatur [70].

speziellen Bedingungen, unter denen die Yttrium-Atome auf dem Substrat auftreffen, wie es auch in anderen Arbeiten beobachtet wird [114, 115].

Im Folgenden werden die kristallographischen Eigenschaften der keramischen Dünnschicht nach dem Tempern im Vakuum und in Deuterium verglichen. Für das untere Diffraktogramm in Abb. 7.16 wurde die Probe im Vakuum getempert und für das obere Diffraktogramm in dieser Abbildung wird diese Probe für weitere 16 h in 800 mbar Deuterium getempert. Um eventuelle Einflüsse der φ -Orientierung auszuschließen, wurden die beiden Diffraktogramme in Abb. 7.16 von einer Probe in jeweils derselben φ -Orientierung erstellt. Wie in der Graphik in den Methoden skizziert, bedeutet eine Veränderung der φ -Orientierung der Probe eine Drehung der Probenscheibe um ihre Symmetrieachse. Beide Diffraktogramme weisen keine Unterschiede in den Positionen der Reflexe, oder den relativen Intensitäten auf. Die Übereinstimmung der relativen Intensitäten beider Diffraktogramme zeigt, dass die präferentielle Orientierung der Körner nicht durch das Tempern in Deuterium beeinflusst wird. Die ursprünglich festgelegte präferentielle Orientierung nach dem Auskristallisieren bleibt demnach bei jedem weiteren Tempern im Vakuum oder in Deuterium erhalten.

Da die Bedingungen des Temperns in der Permeationsmessung bei $\leq 550^\circ\text{C}$ in Deuterium gleich sind, geht aus den beiden Diffraktogramme hervor, dass die Permeationsmessung weder die kristallographische Phase noch die Kornorientierung der Dünnschicht verändert. Hieraus leitet sich ab, dass die in Abschnitt 7.2.11 beobachtete Degradation der Dünnschichtbarriere während der Permeationsmessung nicht durch eine Phasentransformation oder eine Änderung der Kornorientierung hervorgerufen wird.

Die Gitterkonstante aus der Rietveldverfeinerung der Peakpositionen ist geringfügig größer, als der Literaturwert der Gitterkonstanten des kubischen Yttriumoxids, wie in Tabelle 7.2 dargestellt. Diese isotrope Vergrößerung des Gitters wird offenbar von überschüssigen Sauerstoff-Atomen auf einigen Zwischengitterplätzen verursacht, die im keramischen Deponierungs-Modus während der Abscheidung auf die Zwischengitterplätze gelangt sind. Nach dem Tempern verbleibt dieser Sauerstoff teilweise auf den Zwischengitterplätzen und die Vergrößerung des Gitters bleibt bestehen. Wie in Abschnitt 7.2.2 dargestellt, führt die GDOES Analyse der keramischen Probe ebenfalls zu dieser Schlussfolgerung.

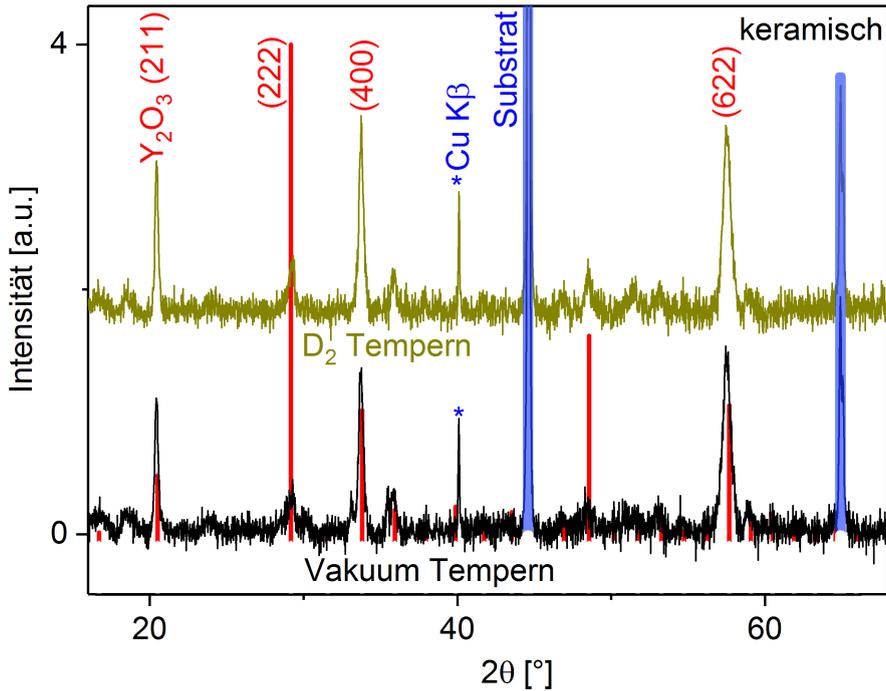


Abbildung 7.16: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der keramischen Dünnschicht nach dem Tempern im Vakuum und nach weiterem Tempern derselben Probe in 800 mbar Deuterium. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Yttriumoxids in kubischer Phase (rot) und die des Eurofer-Substrats (blau) [84].

7.2.2 Y_2O_3 -Stöchiometrie und besetzte Zwischengitterplätze

Für die Bestimmung der Stöchiometrie der keramischen Dünnschicht wird die GDOES-Analyse eingesetzt. Abb. 7.17 zeigt das Tiefenprofil der Elementanteile der GDOES-Analyse des keramischen Yttriumoxids nach der Deponierung und Abb. 7.18 nach 15 h Tempern bei 550 °C. Die Stöchiometrie des Y_2O_3 ist 40 % Y zu 60 % O. Die untersuchte 150 nm dicke keramische Dünnschicht auf einem P92-Block weist nach der Deponierung mit über 80 % ± 3,5 % einen signifikant größeren Sauerstoffanteil auf, als die stöchiometrischen 60 %. Offenbar ist überstöchiometrischer Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen des Yttriumoxids eingelagert. Eine solche Abweichung vom stöchiometrischen Yttriumoxid wird nach der Deponierung des keramischen Prozesses in zahlreichen Arbeiten beobachtet [39, 20, 47, 117].

Nach dem Tempern entweicht der überstöchiometrische Sauerstoff aus der Yttriumoxid-Dünnschicht. So liegt der Sauerstoff-Anteil nach dem Tempern bei 60 % ± 3,5 %. Bis zu einer GDOES-Messzeit von 5 s zeigen die Messungen den typischen erhöhten Sauerstoff-Anteil, wie in den Methoden in Abschnitt 6.1.7 beschrieben. Nach einer GDOES-Messzeit von 15 s weist die getemperte keramische Probe einen Sauerstoff-Peak an der Grenzfläche zwischen Yttriumoxid und Substrat auf, welcher einer oxidischen Zwischenschicht entspricht. Ein Teil des über-

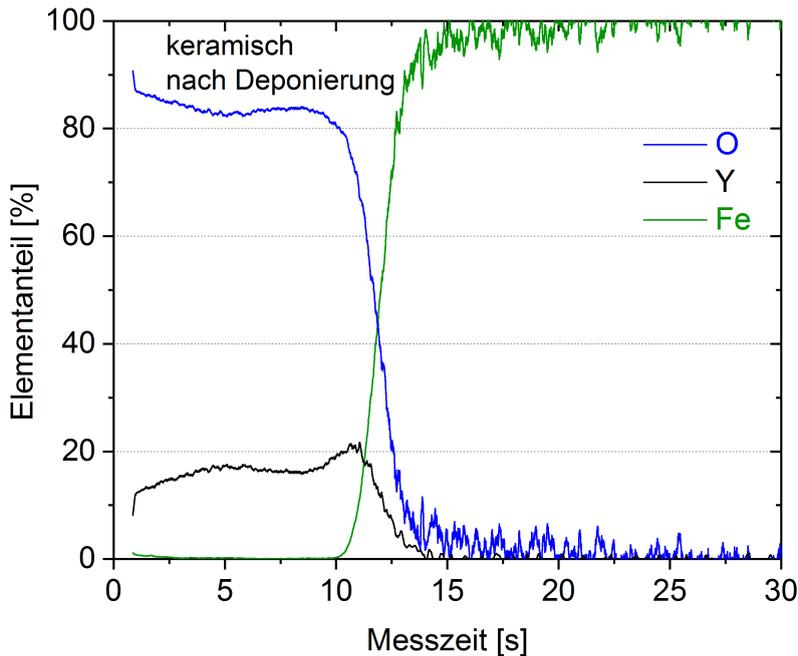


Abbildung 7.17: GDOES Tiefenprofil des keramischen Yttriumoxids nach der Deponierung einer 150 nm dicken Schicht auf P92.

stöchiometrischen Sauerstoffs der abgeschiedenen Dünnschicht ist beim Tempern offenbar zur Grenzfläche beim Substrat diffundiert. Die Ausbildung dieser Zwischenschicht wird auch in der EDX-Analyse bestätigt. Diese Zwischenschicht ist in der REM-Aufnahme des Querschnitts der getemperten keramischen Probe in Abb. 7.21 dargestellt.

7.2.3 Rutherford-Rückstreuung und Y_2O_3 -Stöchiometrie

Die Untersuchung mittels Rutherford-Rückstreuung der ca. 650 nm dicken keramischen Yttriumoxid-Dünnschicht auf Stahl nach dem Tempern lässt auf einen Yttrium-Anteil von ca. 36 % im Yttriumoxid schließen. Das Messresultat weist auf eine homogene Verteilung des Yttrium-Anteils über die gesamte Dicke der Dünnschicht hin. Im Rahmen der Messfehler dieser Methode entspricht das Ergebnis der Stöchiometrie von Y_2O_3 mit dem Yttrium-Anteil von 40 %¹.

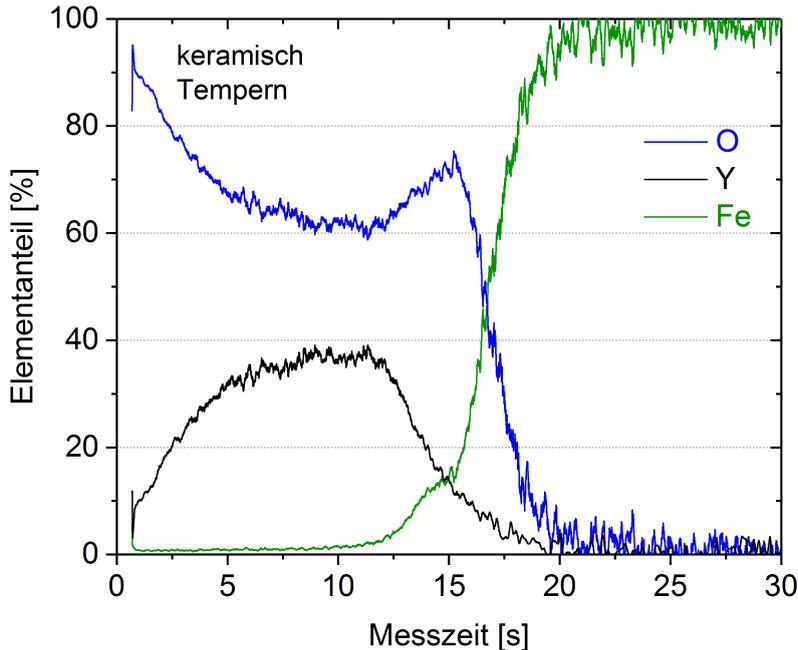


Abbildung 7.18: GDOES Tiefenprofil des keramischen Yttriumoxids nach 15 h Tempern bei 550 °C im Vakuum einer 150 nm dicken Schicht auf P92.

7.2.4 Elementanteil im Tiefenprofil

Mittels Zerstäubungs-XPS wird das Tiefenprofil der Elementanteile der keramischen Probe auf Eurofer nach dem Tempern im Vakuum analysiert. Im Wechsel wird mit Argon-Ionen zerstäubt und das Oberflächen-Spektrum detektiert. Abb. 7.19 (a) zeigt die Spektren des Y $3d$ -, des Fe $2p$ -, und des Cr $2p$ -Orbitals in verschiedenen Zerstäubungstiefen.

Der Y $3d_{5/2}$ -Peak befindet sich genau auf der Bindungsenergie der Yttrium-Sauerstoff-Bindung von 156 eV [102]. In der Zwischenschicht bei den Fluenzen von 317 \AA^{-2} und 340 \AA^{-2} weist der Cr $2p_{3/2}$ -Peak eine deutliche Verschiebung auf. Der jeweils zu größeren Bindungsenergien verschobene Cr $2p_{3/2}$ -Peak ist in Abb. 7.19 (a) mit der Linien markiert. Das zugehörige verschobene Dublett gehört zur Chrom-Sauerstoff-Bindung und beweist die Existenz von Chromoxid. Das Spektrum des Eisens zeigt ebenfalls die zu höheren Energien verschobene Eisenoxid-Dubletts, welche jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt sind.

In Abb. 7.19 (b) ist das Tiefenprofil dargestellt. Die Oberfläche enthält Kohlenstoff- und Fluor-Verunreinigungen. Da nur die Oberfläche betroffen ist, sind die Fluor-Verunreinigungen erst nach der Deponierung auf die Oberfläche gelangt und stammen möglicherweise von dem Materi-

¹Diese Analyse der Rutherford-Rückstreuung der keramischen Yttriumoxid-Dünnschicht wurde im Rahmen einer Kollaboration durchgeführt. Die Dünnschicht selbst stammt aus der Fertigung der Arbeit. Details dieser Analyse werden in Kürze von T. Chikada veröffentlicht. Das Ergebnis wird hier mit freundlicher Genehmigung von T. Chikada vorgestellt.

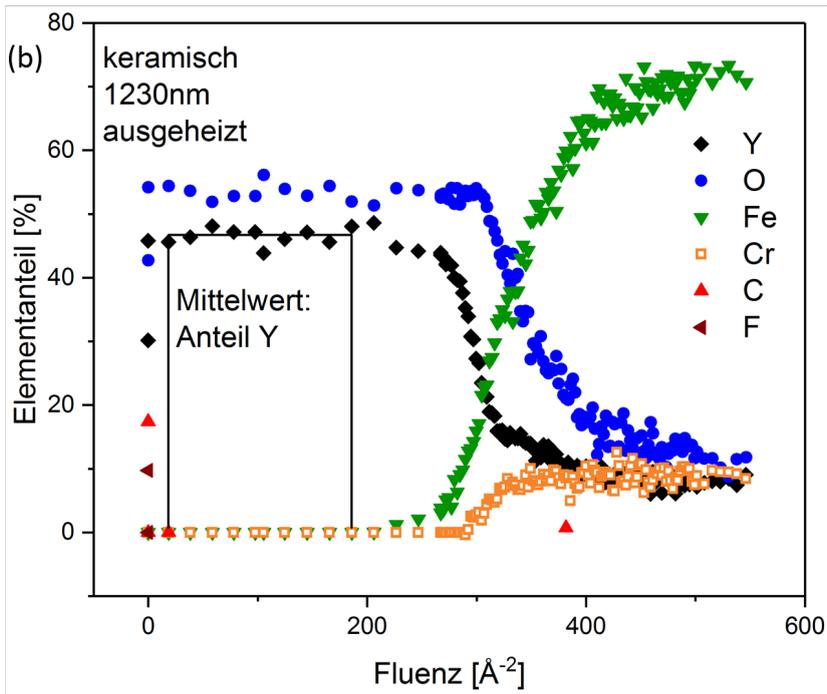
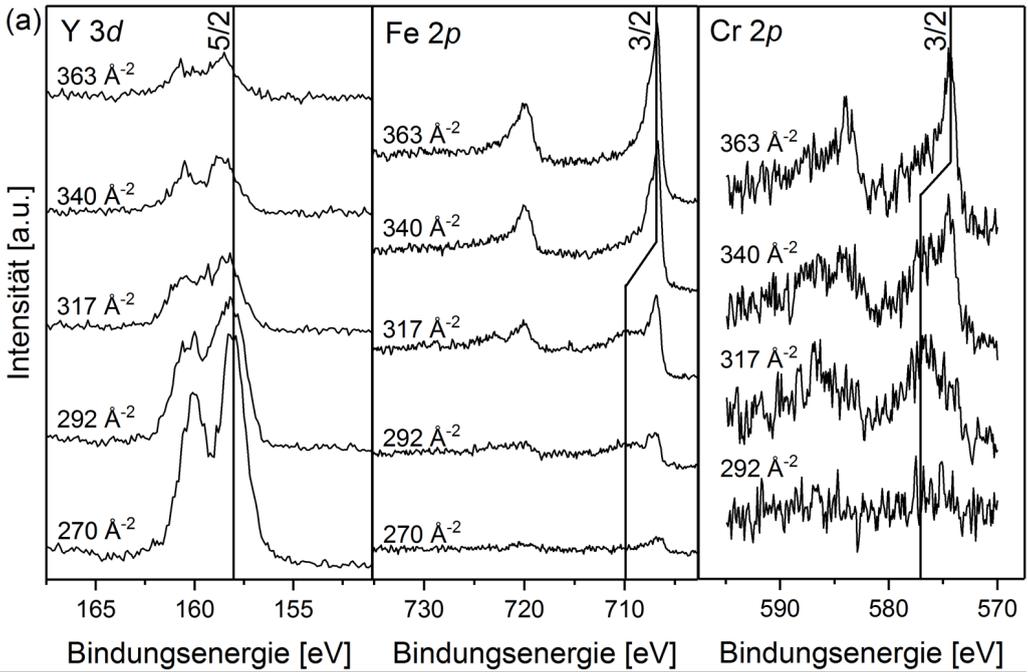


Abbildung 7.19: (a) XPS-Spektren von Y3d, Fe2p und Cr2p in unterschiedlichen Tiefen innerhalb der Zwischenschicht. Die Linie zeigt den Eisenoxid-Peak (Fe $2p_{3/2}$) bis zu der Zerstäubungstiefe, bei der dieser Peak noch getrennt vom Eisen-Metall-Peak erkennbar ist. Analoge Darstellung für Cr $2p_{3/2}$. (b) Zugehöriges Tiefenprofil von der Oberfläche bis ins Eurofer.

al der Proben-Boxen. Bei kleinen Zerstäubungstiefen beginnt das Tiefenprofil mit Yttriumoxid. Mit weiter steigender Tiefe folgt zunächst Eisenoxid, dann Chromoxid und schließlich das reine Substrat. Die Schichtstruktur von Eisen- und Chromoxid in der Zwischenschicht ist auch in den zugehörigen Spektren erkennbar: Bei den Fluenzen von 270 \AA^{-2} und 292 \AA^{-2} existiert jeweils das Eisen-Dublett, wohingegen das Chrom-Dublett kaum vorhanden ist.

Zur Mittelwertbildung der Elementanteile wird der Bereich innerhalb der Yttriumoxid-Dünnschicht mit elf Messpunkten verwendet, wie es in Abb. 7.19 (b) dargestellt ist. Dieser Bereich grenzt nicht direkt an die Zwischenschicht an, um störende Einflüsse der Zwischenschicht auf die Mittelwertbildung der Elementanteile auszuschließen. Die Elementanteile im Tiefenprofil von Yttrium zu Sauerstoff sind innerhalb der Dünnschicht konstant. Der Messwert des mittleren Elementanteils von Yttrium beträgt $46\% \pm 1,2\%$.

Während des Zerstäubens verkleinert sich die Grundfläche des Zerstäubungs-Kraters. Das führt dazu, dass in größeren Zerstäubungstiefen neben der Grundfläche auch die Ränder des entstandenen Kraters innerhalb der Fläche des Messbereiches liegen. Folglich wird noch in beliebig großen Zerstäubungstiefen das Yttrium- und das Sauerstoff-Signal der Kraterländer detektiert. Unter dieser Prämisse beginnt das reine Substrat unterhalb einer Zerstäubungstiefe von $\approx 400 \text{ \AA}^{-2}$, ab welcher das Yttrium- und Sauerstoff-Signal einen konstanten Wert annehmen. Das Substrat zeichnet sich durch die Elemente Eisen und Chrom aus. Bei allen anderen XPS-Analysen dieser Arbeit ist der Zerstäubungs-Krater deutlich größer, so dass dieser Effekt nur bei dieser Probe auftritt.

Die Gesamtdicke der Zwischenschicht entspricht einer Fluenz-Differenz von $\Gamma = 165 \text{ \AA}^{-2}$. Nach der REM-Aufnahme des Querschnitts beträgt die Schichtdicke der Zwischenschicht ca. $d = 100 \text{ nm}$. Hieraus lässt sich die mittlere Abtragrate von Chrom- und Eisenoxid in der Zwischenschicht als $s = d/\Gamma = 0,6 \text{ nm \AA}^{-2}$ abschätzen.

7.2.5 Struktur, Grenzfläche und thermisch induzierte Spannung

Die Mikrostruktur wird mit den REM-Aufnahmen des FIB-Querschnittes untersucht. Abb. 7.20 zeigt diesen Querschnitt vor dem Tempern. Die Ausbildung von Poren in der Dünnschicht ist sehr stark ausgeprägt. Die extrem kleine Deponierungs-Rate des keramischen Prozesses wirkt sich auf die Mikrostruktur aus. So ist die kinetische Energie der auf der Oberfläche ankommenden Yttrium-Atome und Yttrium-Cluster sehr gering. Als Folge hiervon können beispielsweise Argon-Ionen des Plasmas während der Abscheidung im Yttriumoxid eingeschlossen werden. Beim weiteren Wachstum und bei der Temperatur der Abscheidung könnten sich die Argon-Atome zu Ansammlungen von Argon-Gas verbinden und so die Poren bilden. Die kinetische Energie der deponierten Teilchen hat im Allgemeinen einen wesentlichen Einfluss auf die Dichte der abgeschiedenen Schicht, wie es auch einige Arbeiten zeigen [118, 119].

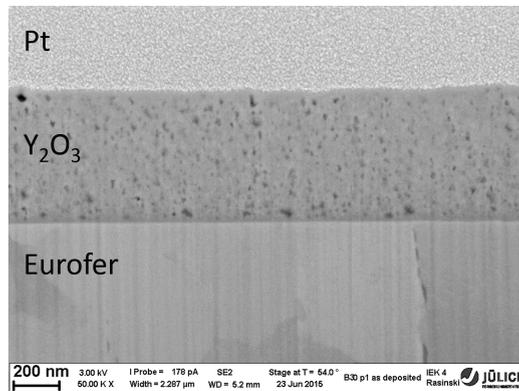


Abbildung 7.20: REM des Querschnitts der 600 nm dicken Dünnschicht im keramischen Depositions-Modus vor dem Tempern auf dem Eurofer-Substrat.

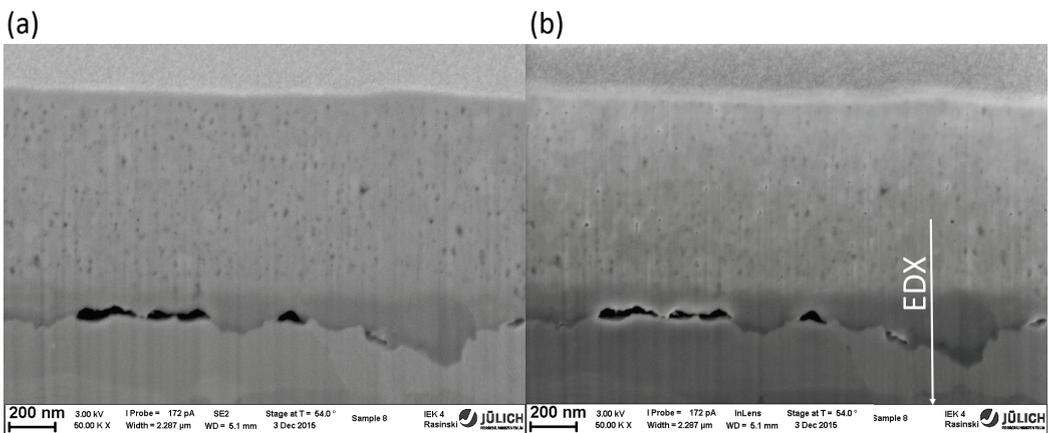


Abbildung 7.21: REM des Querschnitts der 900 nm dicken keramischen Schicht nach 15 h Tempern bei 550 °C im Vakuum im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b). Eingezeichnet ist auch die Linie entlang derer die orts aufgelösten EDX-Liniendiagramme erstellt werden.

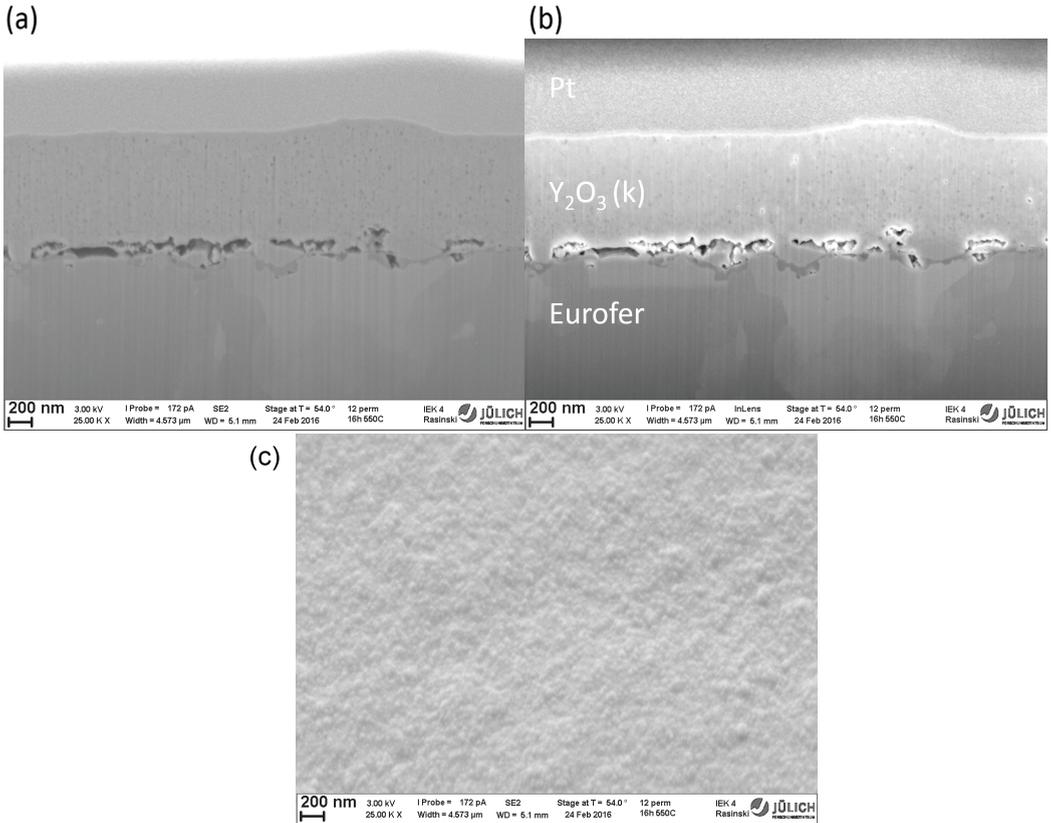


Abbildung 7.22: REM des Querschnitts der 900 nm dicken keramischen Dünnschicht nach dem Tempern und nach der Permeationsmessung im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b). REM-Aufsicht derselben Probe (c). Gezeigt ist die Probenseite, welche dem HDV zugewandt war.

Das Tempern führt zu keiner Rissbildung. Jedoch verändert das Tempern die Grenzfläche zum Substrat, wie es in der Seitenansicht der Probe in Abb. 7.21 nach dem Tempern im Vakuum gezeigt ist. Hier entstehen größere flächige Poren zwischen Dünnschicht und Substrat. Poren werden in InLens-Aufnahmen typischerweise von einem Bereich in einem hellen Kontrast umrahmt, genauso wie es bei den Poren innerhalb des keramischen Yttriumoxids und bei der Grenzfläche in Abb. 7.21 (b) der Fall ist. Außerdem bildet sich hier in einem dunkleren Kontrast eine ca. 100 nm dicke Zwischenschicht aus, welche in Abschnitt 7.2.6 im Detail beschrieben wird.

Abb. 7.22 (a und b) zeigt die REM-Aufnahme des Querschnitts einer identisch gefertigten keramischen Dünnschicht nach der Permeationsmessung. Die Permeationsmessung führt im Wesentlichen zu keinen weiteren Veränderungen der Dünnschicht oder der Zwischenschicht bei der Grenzfläche, welche im REM detektierbar wären. Abb. 7.22 (c) stellt die REM-Aufsicht derselben Dünnschicht dar.

Beim Tempern und Abkühlen wird in die Dünnschicht mechanische Spannung eingeleitet, da

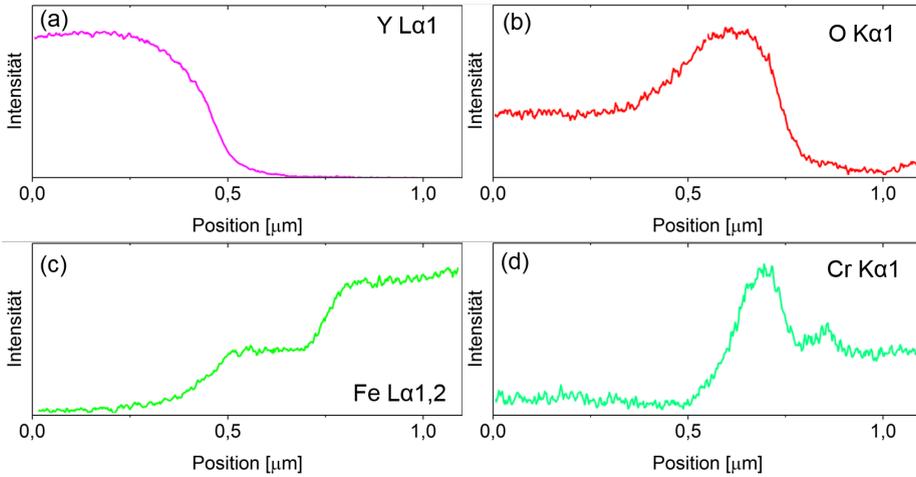


Abbildung 7.23: Ortsaufgelöste EDX-Liniendiagramme bei ≤ 8 kV und 8 nA des Querschnitts der keramischen Dünnschicht im Bereich der Zwischenschicht. In der gegebenen Reihenfolge (a - d) sind die Elemente Y, O, Fe und Cr gezeigt. Angegeben sind jeweils das Element und der im EDX-Spektrum betrachtete Elektronen-Übergang.

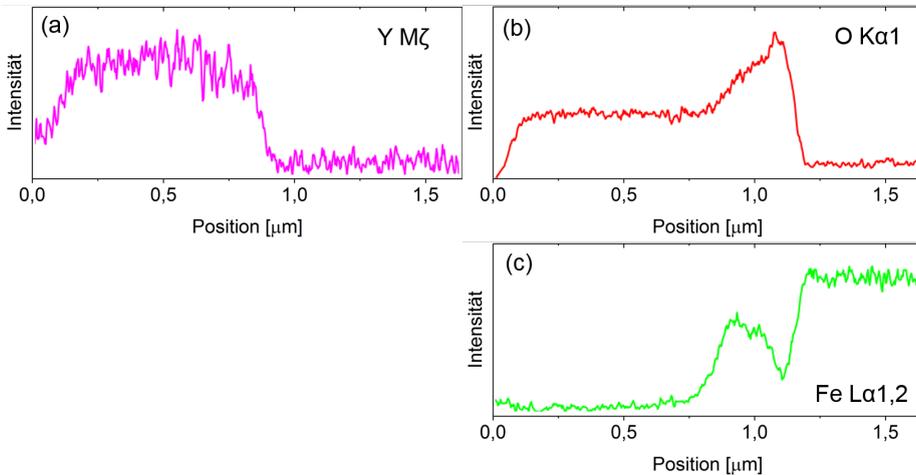


Abbildung 7.24: Ortsaufgelöste EDX-Liniendiagramme bei ≤ 3 kV und 2 nA des Querschnitts der keramischen Dünnschicht bei der Zwischenschicht. In der gegebenen Reihenfolge (a - c) sind die Elemente Y, O und Fe gezeigt. Angegeben sind jeweils das Element und der im EDX-Spektrum betrachtete Elektronen-Übergang.

das Eurofer-Substrat mit $12 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [53] und die Yttriumoxid Dünnschicht mit $8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [52] über unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten verfügen. Die REM-Aufnahmen der keramischen Dünnschichten belegen, dass beim Tempern und in den Permeationsmessungen keine Rissbildung in den Dünnschichten entsteht. Die keramische Dünnschicht bleibt beim Tempern und Abkühlen rissfrei, da wahrscheinlich die Poren die mechanische Spannung abführen.

7.2.6 Chemische Analyse der Zwischenschicht bei der Grenzfläche

Die chemische Analyse der Dünnschicht wird mittels EDX durchgeführt. Die Abbildungen 7.23 und 7.24 zeigen die EDX-Diagramme von dem Querschnitt der Probe im Bereich der Zwischenschicht zwischen keramischer Dünnschicht und Substrat nach dem Tempern. Es handelt sich um denselben FIB-Querschnitt, welcher im obigen Abschnitt in der REM-Aufnahme in Abb. 7.21 gezeigt ist. In der Aufnahme markiert die Linie den Bereich der EDX-Analyse. Die EDX-Spektren werden über dem Bereich der Linie durchgeführt. So können die Elemente, welche aus der Auswertung des EDX-Spektrums resultieren, in das orts aufgelöste Intensitätsdiagramm umgewandelt werden.

Die zugehörigen EDX-Spektren der Abb. 7.23 werden bei der größeren Elektronen-Spannung von 8 kV durchgeführt. Das eindimensionale EDX-Diagramm verläuft von der Yttriumoxid-Schicht über die Zwischenschicht zum Eisen-Substrat. Es zeigt, dass die Zwischenschicht direkt über dem Eurofer-Substrat aus Chromoxid besteht. Aufgrund der großen Spannung reicht das Spektrum bis hin zu großen Energien und im oberen Energiebereich dieses Spektrums befindet sich ein signifikanter Chrom-Peak. Mit diesem Peak lässt sich das Chrom-Signal (Cr) in Abb. 7.23 (d) sicher nachweisen. Allerdings führt die große Elektronen-Spannung zu einer geringen Ortsauflösung, so dass aus dem Eisen-Signal (Fe) und dem Sauerstoff-Signal (O) nicht klar hervorgeht, ob Eisen- und Chromoxid getrennte Zwischenschichten bilden.

Abb. 7.24 zeigt die EDX-Liniendiagramme bei der kleineren Elektronen-Spannung von 3 kV und somit in größerer Ortsauflösung. Das Chrom lässt sich hier allerdings nicht nachweisen, da sich der verfügbare Sauerstoff- und Chrom-Peak in diesem EDX-Spektrum auf der gleichen Position überlagern. Der Peak des Sauerstoffsignals (O) in Abb. 7.24 (b) zeigt also die Summe aus der vorhandenen Sauerstoff- und Chrom-Konzentration. Das Eisen-Signal (Fe) und das Sauerstoffsignal (O) in Abb. 7.24 zeigen, dass sich zwischen der Eisenoxidschicht und dem Substrat noch eine weitere Schicht befindet, welche nach obigem EDX-Diagramm des hohen Spannungsbereiches aus Chromoxid besteht. Hiermit ist gezeigt, dass die Eisenoxid-Schicht und die Chromoxid-Schicht eine getrennte Schichtstruktur bilden. Über der Zwischenschicht befindet sich die Yttriumoxid Dünnschicht, wie es aus Abb. 7.24 (a) hervorgeht.

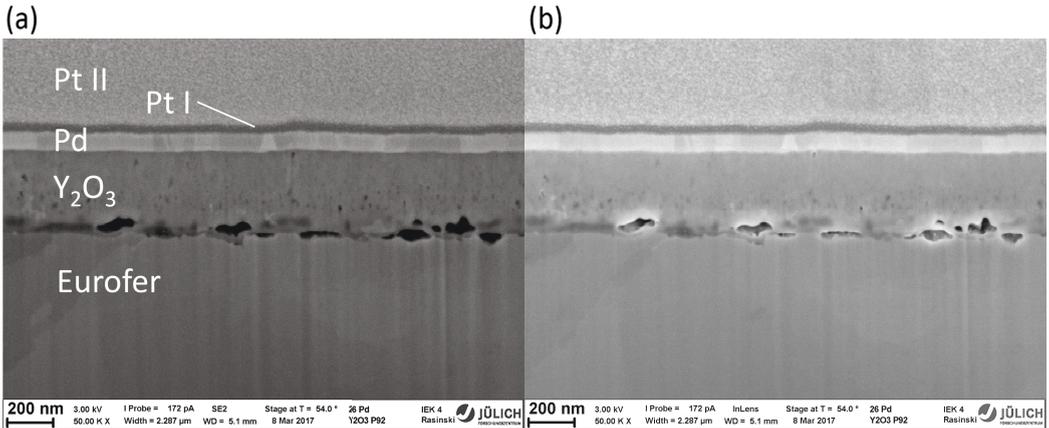


Abbildung 7.25: REM im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) des Querschnitts der im Vakuum getemperten keramischen Y_2O_3 -Dünnschicht mit Palladium-Deckschicht. Für die REM-Aufnahme befinden sich auf der Palladium-Schicht die Platin-Schichten I und II. Die Platin-Schicht I erscheint in der Aufnahme als 30 nm dicker dunkler Streifen.

7.2.7 Struktur der Palladium-Schicht auf Y_2O_3

Auf der keramischen Dünnschicht wird die 75 nm dicke Palladium-Schicht abgeschieden. Das gesamte System wird anschließend für 15 h im Vakuum getempert und ein FIB-Querschnitt erstellt, welcher in Abb. 7.25 gezeigt ist. Das REM der Seitenansicht des Schnittes zeigt die Palladium-Deckschicht auf dem keramischen Yttriumoxid. Die Palladium-Schicht überdeckt homogen und vollständig die Oberfläche des Yttriumoxids, ohne nach dem Tempern Risse oder andere Schäden aufzuweisen. Die Kornstruktur der Palladium-Schicht ist erkennbar. Die Länge der Körner parallel zur Oberfläche liegt im Bereich zwischen 10 nm und 200 nm. Die Höhe der Körner beträgt 75 nm und reicht von der Yttriumoxid-Grenzfläche bis zur Oberfläche.

7.2.8 Kornstruktur

Wegen der geringen elektronischen Leitfähigkeit lässt sich die Kornstruktur des Yttriumoxids mittels REM nicht auflösen. Für die Analyse der Kornstruktur sind TEM Aufnahmen erforderlich, wie in Abb. 7.26 der keramischen Dünnschicht gezeigt. Die drei TEM Aufnahmen zeigen die keramische Dünnschicht auf Eurofer nach den drei unterschiedlichen Temper-Schritten: das Vakuum-Tempere (a), das Tempern in 800 mbar Deuterium für 120 h (b), und das Tempern während der Permeationsmessung (c).

Die keramischen Dünnschichten haben jeweils eine polykristalline und äquiaxiale Korn-Struktur. In Hinblick auf die Mikrostruktur unterscheiden sich die drei keramischen Dünnschichten in den drei TEM-Aufnahmen in Abb. 7.26 nicht voneinander. Unabhängig von der Art der unterschiedlichen Verfahren beim Tempern ergibt sich also jeweils dieselbe finale Kornstruktur.

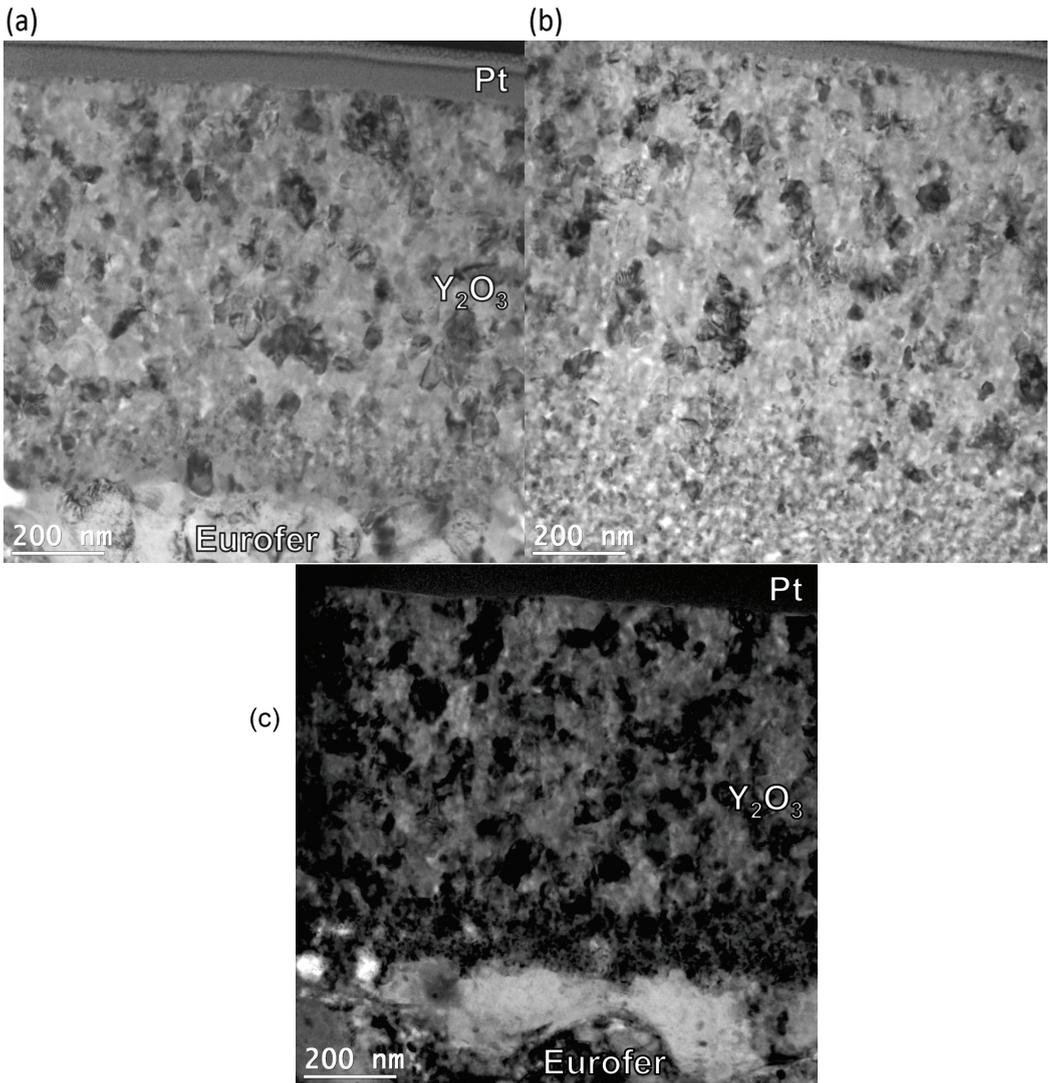


Abbildung 7.26: TEM-Aufnahmen der Querschnitte der keramischen Dünnschichten jeweils auf Eurofer nach dem Tempern im Vakuum (a), nach dem Tempern in 800 mbar Deuterium (b) und nach der Permeationsmessung (c).

Die durchschnittliche Korngröße der getemperten Yttriumoxid-Dünnschicht ist nicht homogen verteilt, sondern ändert sich in einer Höhe von ca. 100 nm oberhalb des Substrates von sehr kleinen zu größeren Körnern. In der gesamten restlichen Dünnschicht bis hin zur Oberfläche ist die durchschnittliche Korngröße homogen verteilt.

In Abb. 7.26 (c) ist die Zwischenschicht zwischen Substrat und Yttriumoxid erkennbar. Die Zwischenschicht weist einem helleren Kontrast auf. Es handelt sich um die Chromoxid- und Eisenoxid-Zwischenschicht mit einer Dicke im Bereich von 100 nm.

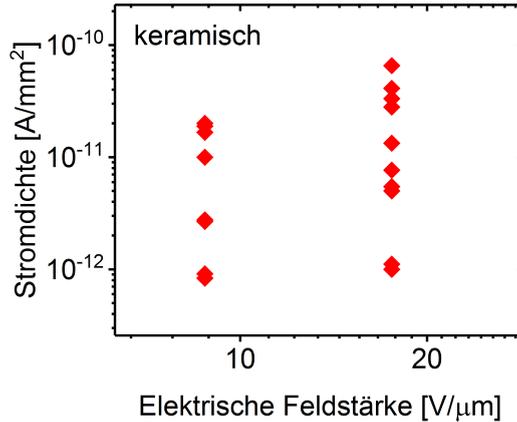


Abbildung 7.27: Stromdichte über der elektrischen Feldstärke der keramischen Probe nach dem Tempern.

Der hellere Kontrast in TEM-Aufnahmen weist auf eine geringere Dichte hin. So entsprechen die hellen Bereiche innerhalb der Y_2O_3 -Dünnschicht der Porosität.

7.2.9 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Y_2O_3 -Dünnschicht auf Eurofer wird für die Untersuchung der Struktur der Korngrenzen durchgeführt.

Es werden obere Palladium-Elektroden mit unterschiedlichen Flächen im Bereich von $A_{min} = 0,1 \text{ mm}^2$ bis $A_{max} = 0,6 \text{ mm}^2$ auf die keramische Schicht aufgebracht. An die einzelnen Elektroden werden jeweils die Spannungen 10 V und 20 V angelegt. Die elektrische Feldstärke E_i lässt sich aus der Spannung und der bekannten Dicke der Dünnschicht $d = 1140 \text{ nm}$ ableiten. Für die obere Elektrode N und für die Spannung U_i folgt aus dem Messergebnis der Stromstärke die Stromdichte zu $j_{i,N} = I_{i,N}/A_N$. Die Ergebnisse von 10 oberen Elektroden sind im Diagramm der Stromdichte über der elektrischen Feldstärke in Abb. 7.27 dargestellt. Aus der Gleichung $\sigma = j/E$ ergibt sich die mittlere spezifische Leitfähigkeit samt des Vertrauensbereichs des Mittelwertes zu $\sigma_k = 1,1 \times 10^{-14} \pm 0,3 \times 10^{-14} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

7.2.10 Deuterium- und Wasserstoff-Inventar

Die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) dient zur Untersuchung des Wasserstoff- und Deuterium-Inventars in den Dünnschichten. Die Spektren der thermischen Desorptionsspektroskopie werden im Bereich von 25°C bis 1000°C mit einer linearen Temperaturrampe mit einer Steigung von ungefähr 0,18°C/s durchgeführt.

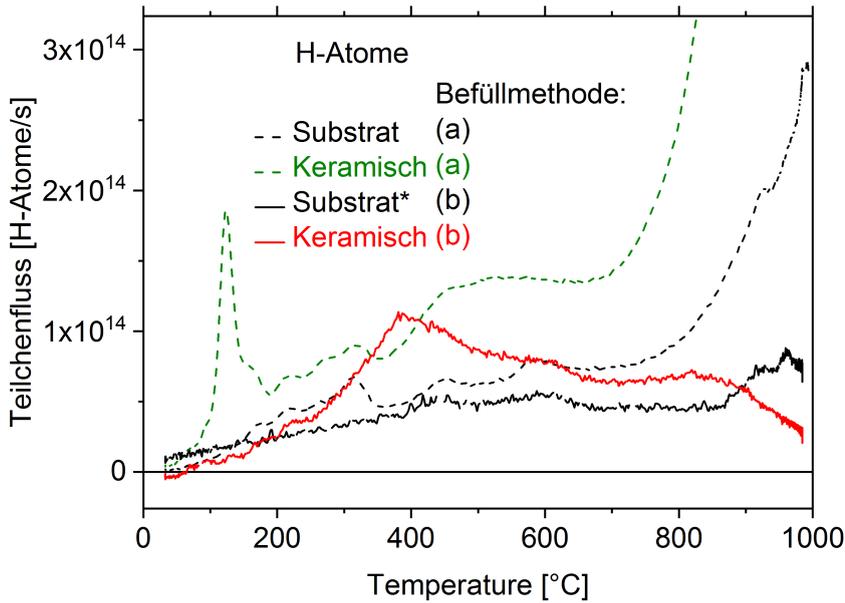


Abbildung 7.28: Thermische Desorptionsspektren der H-Atome des H_2 - und des HD-Moleküls der vier Proben nach den Befüllmethoden (a) und (b). Die Substrat-Kurve (*) der Methode (b) wurde mit dem geometrischen Faktor des unterschiedlichen Volumens der Substrat-Probe multipliziert.

Wie es im folgenden Abschnitt 7.2.11 über die Permeation dargestellt wird, werden die keramischen Y_2O_3 -Dünnschichten in den Permeationsmessungen mit Deuterium befüllt. Während des Befüllens durchdringt der Permeationsfluss noch nicht vollständig die Probe. So kann es während des Befüllens zu einem scheinbar niedrigeren Permeationsfluss kommen. Zu Messbeginn ist der Permeationsfluss um einen Faktor von ca. 100 niedriger, als der stabilisierte Permeationsfluss nach einer Permeationsmesszeit von 20 h in Deuterium-Atmosphäre. Diese 20 h der Permeationsmessung in Deuterium-Atmosphäre können der Befüllzeit mit Deuterium entsprechen. Unter dieser Prämisse muss ein wesentliche Teil des Deuteriums stärker gebunden vorliegen als eine Bindungsenergie, die der Temperaturen von $550^\circ C$ entspricht. Denn während den Permeationsmessungen wird mehrtägig bei $550^\circ C$ und beidseitigem Vakuum getempert, wobei die keramisch beschichtete Probe anschließend nicht wieder in den ursprünglichen Zustand des hohen Permeationsreduktionsfaktors zurückgeführt werden kann. Daher ist im Zusammenhang mit den Deuterium-Befüllzuständen der Permeationsmessung der Bereich oberhalb von $550^\circ C$ in den TDS-Spektren relevant, wie es in den Abbildungen 7.29, 7.30 und 7.31 gekennzeichnet ist.

Methoden des Deuterium-Befüllens

Vor der Thermischen Desorptionsspektroskopie werden die Proben mit zwei unterschiedlichen Methoden in Deuterium getempert, um die Proben mit Deuterium zu befüllen. In den beiden Methoden werden gleichzeitig jeweils ein Eurofer-Substrat und ein keramisch beschichtetes Eurofer-Substrat in Deuterium getempert. Die beiden keramischen Proben sind beidseitig mit einer je ca. $1\ \mu\text{m}$ dicken Schicht beschichtet. Die genauen Schichtdicken sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Befüllt werden die Proben mit den beiden folgenden Methoden:

- a) Die Proben werden für 3 Tage bei 550°C in 800 mbar Deuterium getempert. Das Abkühlen auf Raumtemperatur bei 800 mbar Deuterium dauert ca. 3 h. Die Zeit zwischen dem Befüllen und der TDS-Messung beträgt beim Eurofer-Substrat 3 Tage, und beim keramisch beschichtetem Eurofer-Substrat 1 Tag.
- b) Die Proben werden stufenweise bei 550°C und 300°C für jeweils 3 Tage in 800 mbar Deuterium getempert. Zwischen den beiden Temperaturstufen und der Raumtemperatur wird innerhalb von ca. 2 h jeweils im Vakuum gekühlt. Die Zeit zwischen dem Befüllen und der TDS-Messung beträgt beim Eurofer-Substrat 20 Tage und beim keramisch beschichtetem Eurofer-Substrat 22 Tage.

Befüllmethode (a) weist zur Permeationsmessung die Unterschiede auf, dass keine Temperaturstufen vorhanden sind, und dass während des gesamten Abkühlens von 550°C auf Raumtemperatur Deuterium absorbiert werden kann, wohingegen in den Permeationsmessung nur in den Intervallen während der vier konstanten Temperaturstufen im Bereich von 550°C bis 300°C Deuterium absorbiert wird. Damit Befüllmethode (b) eine größere Übereinstimmung mit dem Temperatur- und Deuterium-Befüllzyklus der Permeationsmessung aufweist, werden die Proben in Methode (b) bei den zwei Temperaturstufen mit Deuterium befüllt und zwischenzeitlich im Vakuum getempert. Die Deuterium-Dichte der verschiedenen Temperaturen während der Permeationsmessung kann jedoch mit keiner Methode genau reproduziert werden, da zwischen Befüllen und TDS-Messung zwangsläufig auf Raumtemperatur abgekühlt werden muss, was in den Permeationsexperimenten nicht der Fall ist.

Bei Befüllmethode (b) wird das geringere Volumen der unbeschichteten Substrat-Probe mit einem kleineren Durchmesser durch den geometrischen Faktor 0,64 in den Messkurven des Teilchenflusses berücksichtigt, wie es mit (*) gekennzeichnet ist.

Wasserstoff im Eurofer und im Yttriumoxid

In der Vakuumkammer der TDS-Anlage existieren Verunreinigungen mit Wasserstoff aus der Luft, welche dazu führen, dass der Wasserstoff-Untergrund größer ist und stärker variiert, als es beim Deuterium-Untergrund der Fall ist. Das erschwert im Allgemeinen die eindeutige Interpretation des Wasserstoff-Signals der TDS-Analyse. In Abschnitt 6.1.8 wird beschrieben, dass

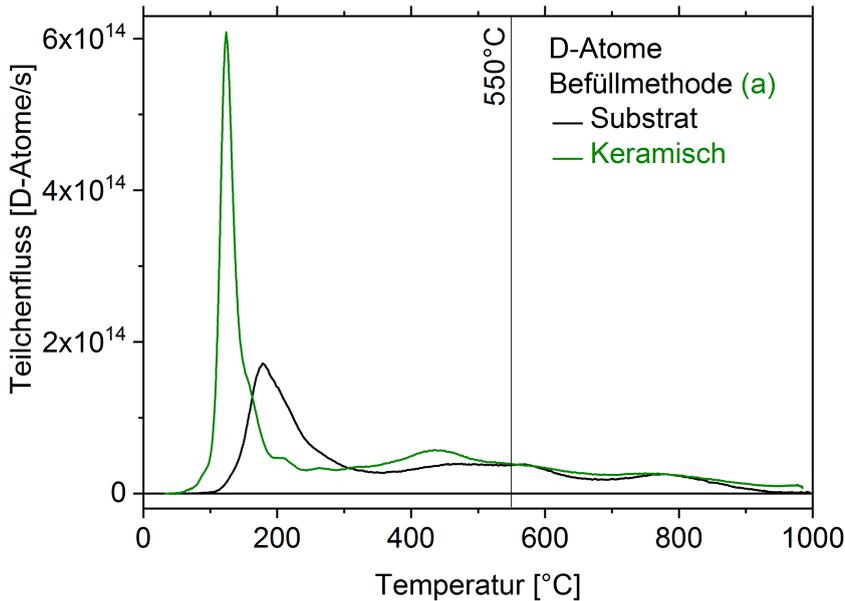


Abbildung 7.29: Thermische Desorptionsspektren der D-Atome des D_2 - und des HD -Moleküls der beiden Proben nach der Befüllmethode (a).

in dieser Arbeit die Wasserstoff-Spektren der Anlage in zahlreichen Kalibrations-Messreihen ohne Probe bestimmt werden, und dass diese Wasserstoff-Spektren der Anlage für den Untergrundabzug für die TDS-Messungen der jeweiligen Proben genutzt werden. Die TDS Resultate des Wasserstoff-Signals nach der Methode (a) legen nahe, dass in den Proben nach dem Deuterium-Befüllen um über eine Größenordnung mehr Wasserstoff als Deuterium vorhanden ist, wie es in Tabelle 7.3 und in Abb. 7.28 gezeigt ist. Dieser Wasserstoff-Anteil ist so groß, dass er nicht durch die Variationen der Wasserstoff-Verunreinigungen der Anlage hervorgerufen werden kann. Hierbei enthält das keramisch beschichtete Substrat um den Faktor 1,7 mehr Wasserstoff als das unbeschichtete Substrat. Die keramische Oberfläche verfügt offenbar über oberflächengebundenen Wasserstoff, wie es der Peak bei ca. 170°C zeigt. Oberflächengebundene Wasserstoff-Isotope werden im folgenden Abschnitt in Bezug auf Deuterium beschrieben.

Im Temperaturbereich oberhalb von 800°C findet die Phasentransformation des Eurofers statt, das zu der starken Wasserstoff-Desorption in diesem hohen Temperaturbereich des Spektrums beiträgt. Außerdem enthalten beide Proben noch weiteren Wasserstoff, welcher in dieser TDS-Messung nicht detektiert wird, da dieser Bereich der Wasserstoff-Desorption außerhalb des gemessenen TDS-Spektrums liegt.

Die desorbierte Wasserstoff-Teilchenanzahl nach der Methode (b) ist jeweils um eine Größenordnung kleiner als die nach der Methode (a).

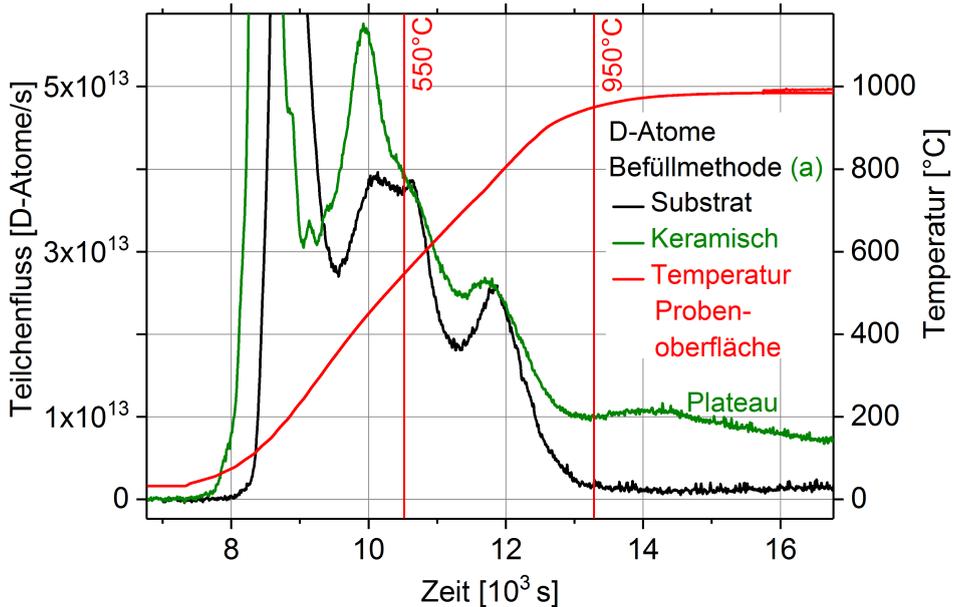


Abbildung 7.30: Thermische Desorptionsspektren über der Messzeit der D-Atome des D_2 - und des HD-Moleküls der beiden Proben nach der Befüllmethode (a). Der Wertebereich des desorbierten Teilchenflusses ist nur bis zu einem Wert von $6 \cdot 10^{16}$ D-Atomen/s gezeigt. Die Kurven der jeweiligen Probenoberflächen-Temperatur von beiden Proben sind über der Messzeit dargestellt. Beide Temperatur-Kurven sind deckungsgleich. Über 950°C zeigt die keramische Probe eine näherungsweise konstante Desorption (Plateau).

Bei Methode (b) unterscheidet sich die Wasserstoff-Teilchenanzahl der beschichteten Probe im Rahmen der Messunsicherheit nicht wesentlich von der der unbeschichteten Probe.

Oberflächengebundes Deuterium

Die Spektren nach der Befüllmethode (a) in Abb. 7.29 weisen jeweils im geringen Temperaturbereich unterhalb von 300°C einen intensiven Peak einer hohen desorbierten Deuterium-Teilchenanzahl auf. Für die keramisch beschichtete Eurofer-Scheibe ergibt sich aus dem Integral des Peaks über der Messzeit eine Deuterium-Teilchenanzahl von $19 \cdot 10^{16}$ Atomen, wobei das Temperaturintervall von 30°C bis 194°C betrachtet wird. Für die reine Eurofer-Scheibe ist die Deuterium-Teilchenanzahl des Peaks $9 \cdot 10^{16}$ Atome im Bereich des Temperaturintervalls von 143°C bis 307°C , wie in Tabelle 7.3 aufgeführt. Eine Monolage Atome auf einer polierten Probenoberfläche entspricht typischer Weise einer Anzahl von ca. 10^{15} Atome/ cm^2 . Der gleiche Größenordnungsbereich dieser Teilchenmengen legt nahe, dass es sich bei den beiden Deuterium-Peaks um schwach gebundenes Deuterium auf der Probenoberfläche mit einer Gesamtfläche von ca. 10 cm^2 handelt. Ein Grund für den größeren Deuterium-Oberflächenpeak des Yttriumoxids könnte in der größeren Rauheit der Oberfläche des Yttriumoxids als des reinen Eurofers liegen.

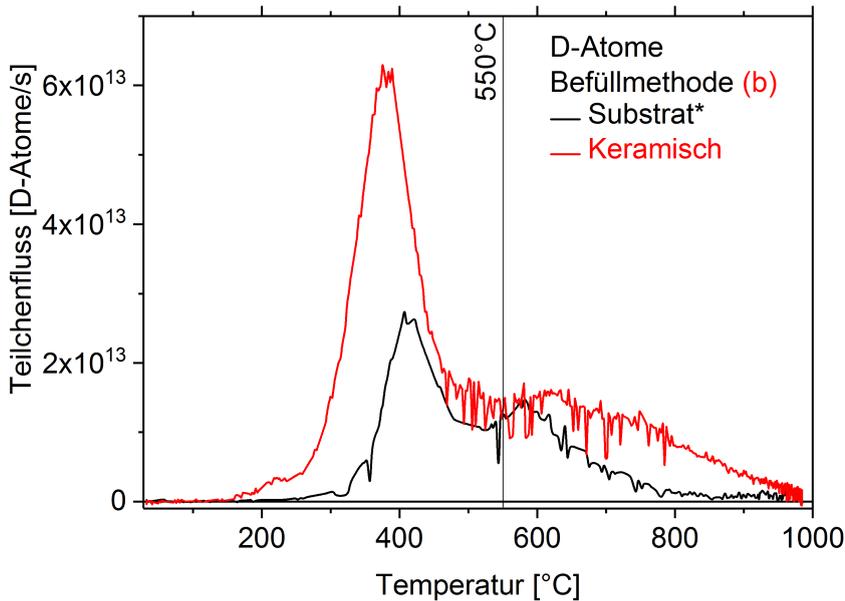


Abbildung 7.31: Thermische Desorptionsspektren der D-Atome des D_2 - und des HD-Moleküls der beiden Proben nach der Befüllmethode (b). Die Substrat-Kurve (*) wurde mit dem geometrischen Faktor des unterschiedlichen Probenvolumens multipliziert.

Bei der reinen Eurofer-Probe liegt die Peak-Position bei 200°C und die Peak-Position des keramisch beschichteten Eurofers liegt bei nur 180°C . Diese Temperaturdifferenz weist darauf hin, dass verschiedene Bindungsniveaus des Deuteriums mit der Oberfläche existieren, je nachdem ob es an die Eurofer- oder an die Yttriumoxid-Oberfläche gebunden ist.

Bei der Befüll-Methode (b) in Abb. 7.31 sind diese Maxima nicht vorhanden. Grund hierfür ist, dass bei Methode (b) im Anschluss des Befüllens bei 300°C im Vakuum getempert wird, so dass der Bereich des Spektrums bis zu 300°C schon vor der TDS weitgehend aus dem Material desorbiert wird.

Deuterium im Eurofer und Yttriumoxid

Abb. 7.29 zeigt jeweils die Deuterium-Desorption über der Temperatur von dem Substrat und von dem beschichtetem Substrat nach der Befüllmethode (a). Abb. 7.30 zeigt die selben Spektren dieser beiden Proben über der Messzeit und in einem Ausschnitt des Wertebereichs der desorbierten Teilchenflüsse. In Tabelle 7.3 ist die desorbierte Deuterium-Anzahl nach der Methode (a) aufgeführt. Der intensive Deuterium-Oberflächenpeak der keramischen Probe nach der Methode (a) erzeugt in der Vakuumkammer der Anlage einen zusätzlichen Deuterium-Untergrund, welcher im TDS-Spektrum bei Temperaturen oberhalb des Peaks die Messunsicher-

| Befüllen | Isotop | Temperaturintervall | Substrat | Keramisch | Verhältnis |
|---|--------|---------------------|----------------------|--|-------------|
| Kühlen in Deuterium (a) | H | 25 °C - 1000 °C | $143 \cdot 10^{16}$ | $423 \cdot 10^{16}$ | 3 |
| | D | 25 °C - 1000 °C | $17,3 \cdot 10^{16}$ | $29,9 \cdot 10^{16}$ | 1,7 |
| | | 550 °C - 1000 °C | $5,2 \cdot 10^{16}$ | $10 \cdot 10^{16} \pm 3 \cdot 10^{16}$ | $2 \pm 0,6$ |
| | | Temperaturintervall | 143 °C - 307 °C | 30 °C - 194 °C | - |
| | | Oberflächenpeak | $9 \cdot 10^{16}$ | $19 \cdot 10^{16}$ | 2,1 |
| Monolage auf Oberfläche (ca. 10 cm ²) | | | ca. 10 ¹⁶ | | - |
| Befüllen | Isotop | Temperaturintervall | Substrat* | Keramisch | Verhältnis |
| Stufenweise Kühlen (b) | H | 25 °C - 1000 °C | $65,2 \cdot 10^{16}$ | $47,3 \cdot 10^{16}$ | 0,73 |
| | D | 25 °C - 1000 °C | $2,8 \cdot 10^{16}$ | $7 \cdot 10^{16}$ | 2,5 |
| | | 550 °C - 1000 °C | $1,67 \cdot 10^{16}$ | $3,22 \cdot 10^{16}$ | 1,9 |

Tabelle 7.3: Thermisch desorbierte Anzahl N von Deuterium-Atomen (D) gebunden in den Molekülen D₂ und HD und von Wasserstoff-Atomen (H) gebunden in den Molekülen H₂ und HD des unbeschichteten und des keramisch beschichteten Eurofer Substrats von je beiden Befüllmethoden. In gleicher Weise ist die Anzahl der desorbierten D-Atome oberhalb von 550 °C und in den jeweiligen Temperaturintervallen der Peaks des Oberflächen-Deuteriums aufgetragen. Auch die Teilchenanzahl einer Monolage Deuterium auf der gesamten Proben-Oberfläche von ca. 10 cm² ist angegeben. Vor der Integration zur Bestimmung der Teilchenanzahl wurde in der TDS-Kurve der geringere Durchmesser des Substrats der Methode (b) berücksichtigt (*).

heit $\sigma_{\text{Untergrund}}^{(a)}$ des Deuterium-Signals der Methode (a) erhöht. In der vorherigen Deuterium-Untergrundmessung ohne Probe ist der Deuterium-Oberflächenpeak nicht vorhanden. Daher ist das in dem Diagramm über der Messzeit in Abb. 7.30 markierte Plateau des Deuterium-Signals über 950 °C möglicherweise nur ein Artefakt des Deuterium-Untergrunds der Anlage. Im Diagramm über der Messzeit entspricht die Integrationsfläche der Kurve der desorbierten Teilchenanzahl. Je nachdem ob dieses Deuterium-Plateau als Deuterium-Untergrund der Anlage interpretiert wird, oder nicht, schwankt das Verhältnis der desorbierten Deuterium-Anzahl von beschichteter zu unbeschichteter Probe im Bereich von $2 \pm 0,6$. Aufgrund dieser hohen Messunsicherheit $\sigma_{\text{Untergrund}}^{(a)} = \pm 0,6$ ist die desorbierte Anzahl an Deuteriumatomen des keramisch beschichteten Substrats der Methode (a) nicht eindeutig von der des unbeschichteten Substrats unterscheidbar. Das Ergebnis der Methode (a) weist darauf hin, dass die keramische Dünnschicht oberhalb von 550 °C mit Deuterium befüllt wurde. Diese These wird durch die Ergebnisse der Methode (b) mit einer deutlich größeren Messgenauigkeit bekräftigt.

Abb. 7.31 zeigt die Deuterium-Desorption nach der Befüllmethode (b) von den beiden jeweiligen Proben mit und ohne Beschichtung. In beiden Messkurven ist kein intensiver Deuterium-Oberflächenpeak vorhanden und somit entfällt hier die Messunsicherheit des im vorherigen Absatz diskutierten Deuterium-Untergrunds. Das Verhältnis der desorbierten Deuterium-Anzahl von beschichteter N_{ker} zu unbeschichteter Probe N_{Sub} der Methode (b) ist mit $N_{\text{ker}}/N_{\text{Sub}} = 1,9$ ebenso groß wie das der Methode (a). In Bezug auf den Deuterium-Untergrund ist in der Methode (b) keine Messunsicherheit vorhanden: $\sigma_{\text{Untergrund}}^{(b)} = 0$. Die TDS-Messreihe liefert somit eine Aussage darüber, dass oberhalb von 550 °C die keramisch beschichteten Probe eine signifi-

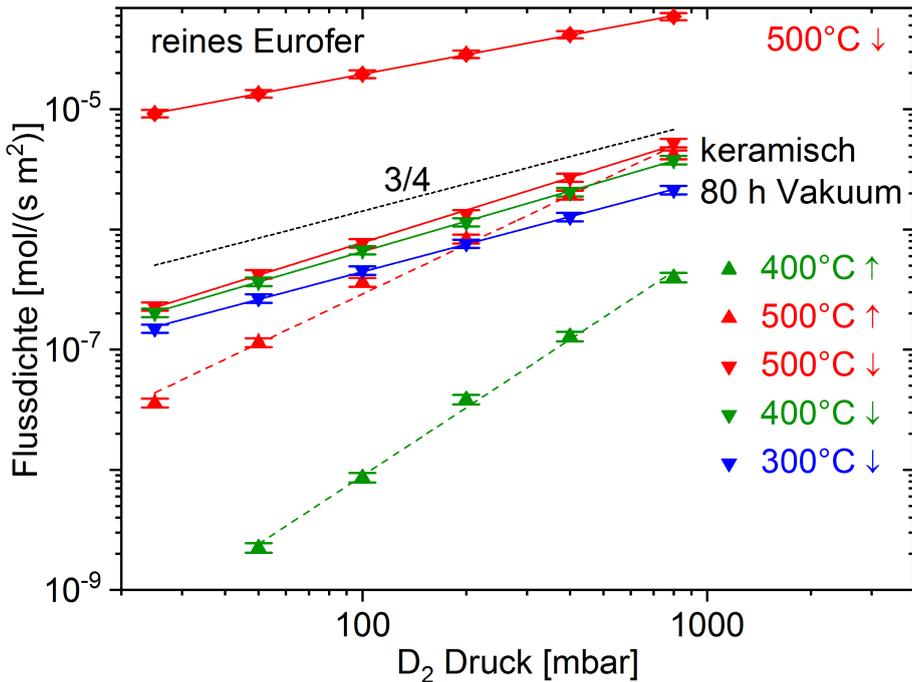


Abbildung 7.32: Permeationsmessung der keramischen Dünnschicht nach 80 h Tempern im Vakuum. Der Fit mit Exponentialgesetz an die Datenpunkte im steigenden Temperaturverlauf (\uparrow) ist mit den gestrichelten Geraden dargestellt. Die Steigungen dieser gestrichelten Geraden (\uparrow) sind deutlich größer als $3/4$ und nicht repräsentativ für die Steigung des Regimes, da der Permeationsfluss hier nicht stabilisiert ist.

kant größere Deuterium-Teilchenanzahl desorbiert als die entsprechende unbeschichtete Probe, wie es auch in Tabelle 7.3 aufgeführt ist.

Aus dem Verhältnis des Volumens des Substrats V_{Sub} zu dem Volumen der Dünnschichten auf beiden Probenseiten V_{ker} von $V_{Sub}/V_{ker} \approx 150$ und aus dem Verhältnis der desorbierten Teilchen beider Proben $N_{ker}/N_{Sub} \approx 2$ folgt, dass die Deuterium-Konzentration der keramischen Dünnschicht c_{ker} größer ist als die des Substrats c_{Sub} . Das entsprechende Konzentrationsverhältnis ergibt sich zu $c_{ker}/c_{Sub} = (N_{ker} V_{Sub})/(N_{Sub} V_{ker}) \approx 150$, wobei dieses Konzentrationsverhältnis nur als eine grobe Abschätzung betrachtet werden kann. Die um zwei Tage längere Lagerzeit an Luft der Yttriumoxid-Probe gegenüber der unbeschichteten Probe der Methode (b) bekräftigt die Aussage der größeren Deuterium-Konzentration in der Yttriumoxid-Probe, da während der Lagerzeit Deuterium nur desorbiert werden kann.

7.2.11 Permeation

Die Permeationsmessungen ermöglichen die Analyse der Deuterium-Permeation durch die Proben sowie die Bestimmung des limitierten Regimes, des Permeationsreduktionsfaktors (PRF)

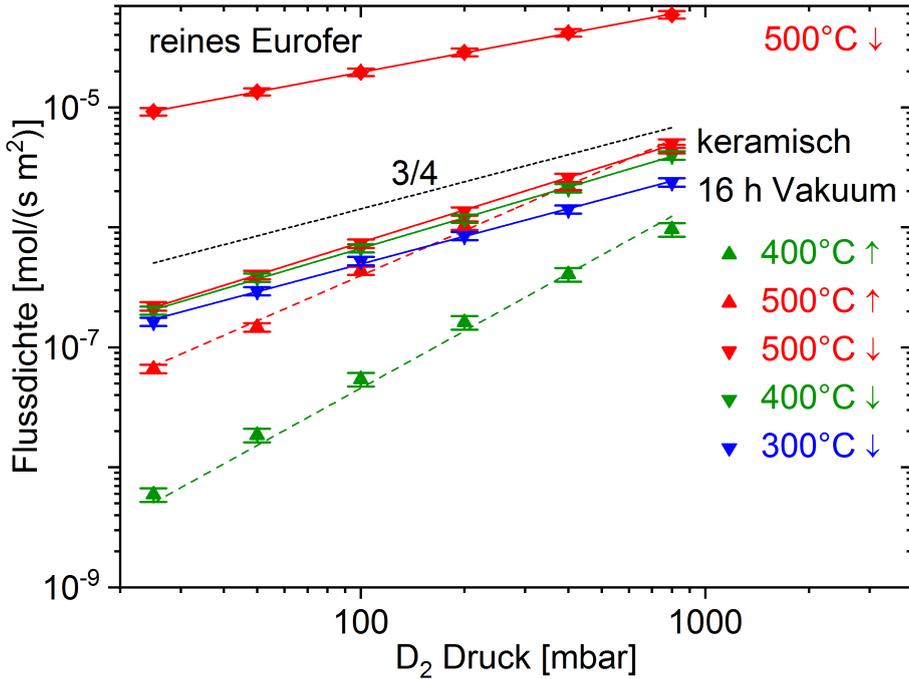


Abbildung 7.33: Permeationsmessung der keramischen Dünnschicht nach 16 h Tempern im Vakuum. Der Fit mit Exponentialgesetz entspricht im steigenden Temperaturverlauf (\uparrow) einer Geradensteigung deutlich größer als $3/4$, wobei der Grund hierfür derselbe ist, wie es bei der vorherigen Abbildung der Messreihe nach der längeren Temperzeit beschrieben ist.

der keramischen Y_2O_3 -Dünnschichten und der Aktivierungsenergie der Proben.

Permeationsreduktionsfaktor und Regime

Abb. 7.32 zeigt den Graphen der Permeationsmessung der für 80 h bei 550°C im Vakuum getemperten keramischen Probe. Die obere Messkurve stammt aus der Referenzmessung des unbeschichteten Eurofer-Substrats bei 500°C des fallenden Temperaturverlaufs (\downarrow). In der unteren Hälfte des Graphen befinden sich die zugehörigen Messkurven der Permeation der keramischen Probe mit der beidseitigen Gesamt-Schichtdicke des Yttriumoxids von 2255 nm. Gezeigt sind die Messkurven bei 400°C und 500°C (\uparrow) des steigenden Temperaturverlaufes und bei 500°C , 400°C und 300°C (\downarrow) des fallenden Temperaturverlaufes. Zur übersichtlicheren Darstellung ist die 550°C -Messkurve im Diagramm nicht gezeigt, da sie überlagert wird von den Kurven des fallenden Temperaturverlaufes. Die jeweiligen Kurven des Permeationsflusses des steigenden und fallenden Temperaturverlaufes weichen stark voneinander ab. Dementsprechend steigt die Permeationsflussdichte durch die Probe während der Messzeit zwischen der $400^\circ\text{C}\uparrow$ - und $400^\circ\text{C}\downarrow$ -Messung um einen Faktor von ca. 35 an. Beim ersten Messpunkt bei 50 mbar und $400^\circ\text{C}\uparrow$ liegt der PRF im Bereich von 1000. Bei 50 mbar und $400^\circ\text{C}\downarrow$ beträgt der PRF nur noch ≈ 25 . Im restlichen Verlauf der Messreihe des fallenden Temperaturverlaufes bleibt der PRF bei ≈ 25

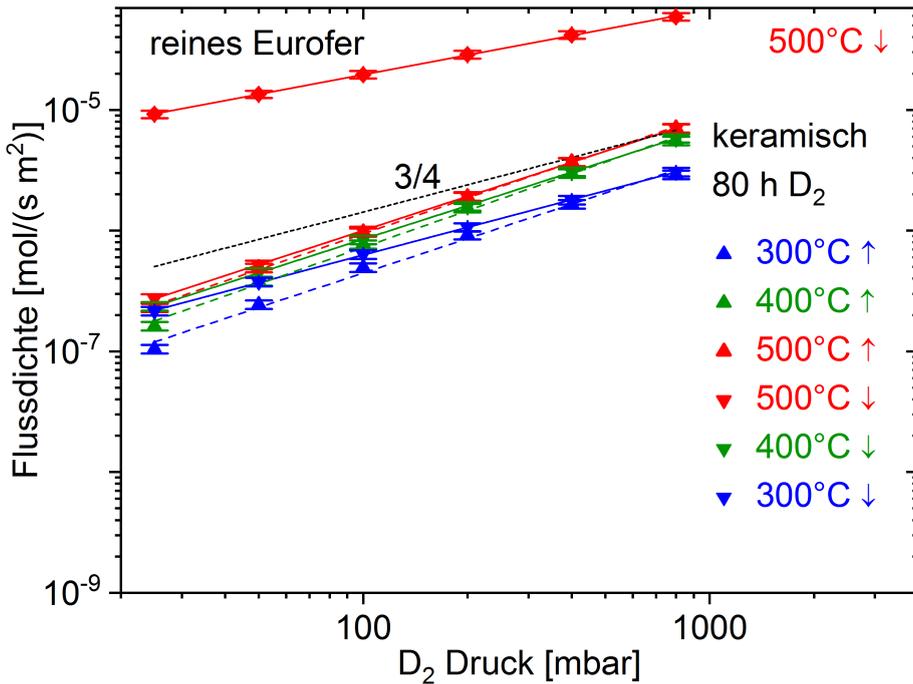


Abbildung 7.34: Permeationsmessung der keramischen Dünnschicht nach 80 h Tempern in Deuterium.

| Temperatur | $a_{80h\ Vak}$ | $\Delta a_{80h\ Vak}$ | a_{D_2} | Δa_{D_2} |
|------------|----------------|-----------------------|-----------|------------------|
| 500°C↑ | 1,4 | - 0,6 | 0,98 | ≈ 0 |
| 500°C↓ | 0,9 | ≈ 0 | 0,94 | ≈ 0 |
| 300°C↓ | 0,76 | 0 | 0,76 | 0 |

Tabelle 7.4: Die Steigung des Regimes a der keramischen Dünnschicht nach 80 h Tempern jeweils im Vakuum und in Deuterium, samt der Abweichung von der hypothetischen Steigung des Regimes Δa .

stabil.

In den Abbildungen 7.32, 7.33 und 7.34 ist jeweils dieselbe theoretische Kurve mit der Steigung $3/4 = 0,75$ dargestellt.

Abb. 7.33 zeigt die Permeationsflussdichte der identisch gefertigten keramischen Probe mit der gleichen Schichtdicke, die zuvor für nur 16 h im Vakuum getempert wurde. Hierbei liegt der minimale PRF der Dünnschichten ebenfalls bei 25. Somit hat eine Temper-Zeit im Vakuum von über 16 h keinen Einfluss auf die Barriereigenschaften der Dünnschicht. Die Messreihe verhält sich im Wesentlichen völlig analog zu der Messreihe der längeren Vor-Temper-Zeit im Vakuum.

In den ersten 20 h der Messzeit in Deuterium ist die Steigung a der 400°C↑- und der 500°C↑-Kurve nicht repräsentativ für die Steigung des Regimes, da der Permeationsfluss bei konstantem Druck im HDV und konstanter Temperatur kein Gleichgewicht erreicht, sondern stetig zunimmt,

wie in Abschnitt 6.2.9 gezeigt. Erst nachdem die Probe mit Deuterium gesättigt ist, erreicht der Permeationsfluss bei konstantem Druck im HDV einen Gleichgewichtszustand. Die Steigung der Kurve entspricht bei $500^{\circ}\text{C}\downarrow$ einem Exponenten von $a_{80\text{h Vak}} = 0,9$. Der Exponent nimmt im abfallenden Temperaturverlauf noch weiter ab. Bei $300^{\circ}\text{C}\downarrow$ erreicht die Steigung schließlich den Wert $a_{80\text{h Vak}} \approx 0,75$ ohne eine Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a_{80\text{h Vak}} = 0$. In diese Messreihe mit der längsten Temper-Zeit der Probe ist der Permeationsfluss am besten stabilisiert. Der Exponent von $0,75$ entspricht einer Mischung aus dem diffusionslimitierten und oberflächenlimitierten Regime. In Tabelle 7.4 ist die Steigung für verschiedene Temperaturkurven dargestellt. Dass einige der Steigungen nicht repräsentativ für das Regime sind, wird in Tabelle 7.4 mit der entsprechend großen Abweichung von der Steigung des Regimes Δa zum Ausdruck gebracht.

Eine weitere identisch gefertigte keramische Probe wurde vor der Permeationsmessung bei 550°C für 80 h in Deuterium getempert. Die beidseitige Gesamt-Schichtdicke beträgt 1815 nm. Das Diagramm der Permeationsmessung ist in Abb. 7.34 dargestellt. Die Messung bestätigt die These, dass das Befüllen mit Deuterium zur Sättigung und dem minimalen PRF von ~ 25 führt, da die jeweiligen Kurven der Permeationsflussdichten des ansteigenden und des abfallenden Temperaturverlaufs übereinstimmen und jeweils bei den großen Permeationsflussdichten des gesättigten Bereichs liegen.

Das Regime ist bei allen keramischen Proben gleich, wie es in Tabelle 7.4 für die im Vakuum und die in Deuterium getemperte Probe gezeigt ist.

Aktivierungsenergie

Der Arrheniusgraph der keramischen Dünnschicht auf Eurofer nach 16 h Tempern im Vakuum des fallenden Temperaturverlaufs (\downarrow) ist in Abb. 7.35 dargestellt. Diese Probe wird als einzige gezeigt, da diese von den drei vorgestellten keramischen Proben die Messpunkte mit den geringsten Abweichungen von ihrer Fit-Kurve im Arrheniusgraph aufweist. Die anderen beiden Proben verhalten sich aber grundsätzlich analog in Hinblick auf die Aktivierungsenergie. Auch bei dieser Probe weisen die beiden niedrigsten 25 mbar- und 50 mbar-Kurven Abweichungen von ihrer Fit-Kurve auf. Aufgrund dieser Abweichungen der niedrigen Druck-Kurven, wird im Folgenden nur die 800 mbar- \downarrow Druckkurve weiter betrachtet. Im Arrheniusgraphen der keramischen Probe beträgt die Steigung der 800 mbar-Druckkurve $E_k = 13 \pm 1,3 \text{ kJ/mol}$. Im folgenden Abschnitt 7.2.12 wird der mögliche Zusammenhang von diesem Messwert im gemischten Regime mit der Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} diskutiert. Diese Messreihe zeigt also eine geringere Temperaturabhängigkeit als die des reinen Eurofersubstrats.

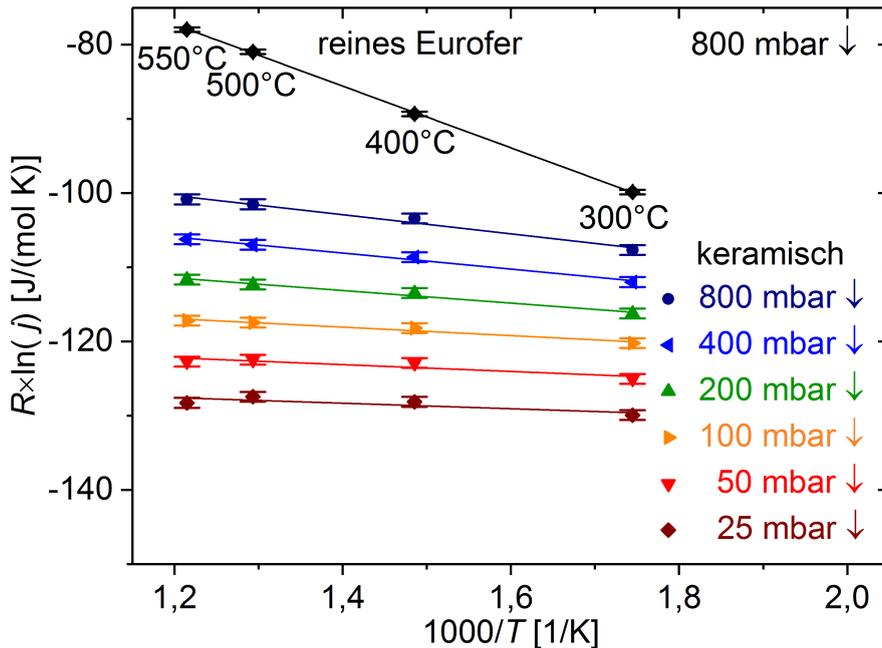


Abbildung 7.35: Arrheniusgraph des fallenden Temperaturverlaufs der keramischen Dünnschicht nach 16 h Tempern im Vakuum.

7.2.12 Diskussion

Rissfreiheit

Da die keramische Dünnschicht beim Tempern rissfrei bleibt und sich nicht ablöst, sind Permeationsmessungen des keramischen Prozesses möglich. Im Kontext der in Kapitel 8.1 beschriebenen Kornstruktur und im Zusammenhang mit den anderen Magnetron-Prozessen wird die Permeation in Kapitel 8.2 ausführlich diskutiert.

Chemische Analyse der Zwischenschicht

Wie in Abschnitt 7.2.2 beschrieben, bietet beim Tempern die Yttriumoxid-Schicht ihren überstöchiometrischen Sauerstoff zur Bildung der Chromoxid-Zwischenschicht bei der Grenzfläche zum Substrat an. Zur Bildung der Eisenoxid-Schicht oberhalb der Chromoxid-Schicht müssen die Eisen-Atome aus dem Eurofer durch das Chromoxid diffundieren. Da im Chromoxid der Diffusionskoeffizient des Eisens größer ist als der des Chroms [120], ist die Bildung des Eisenoxids zwischen der Chrom- und Yttrium-Oxidschicht generell bevorzugt.

Außerdem bildet sich beim Tempern eine ausgeprägte Porosität an der Grenzfläche zum Substrat. Die abgerundete Form der seitlichen Ausläufer der Poren lässt darauf schließen, dass diese Poren nicht durch die thermisch induzierten Spannung des Substrats entstehen. Das führt zu der These, dass diese Poren durch den Gasdruck des Sauerstoffs erzeugt werden. Hierbei han-

delt es sich um den über-stöchiometrischen Sauerstoff, der beim Tempern aus der Dünnschicht entweicht.

Wasserstoff-Inventar

Analog zu der Diskussion in Abschnitt 7.1.8 und im Kontext von Abschnitt 8.2.5 folgt aus den Permeations-Experimenten der keramischen Proben, dass bei 300 °C der Permeationsfluss durch die mit Deuterium befüllte keramische Probe nach wenigen Minuten einen konstanten Wert erreicht, welcher nach der mehrwöchigen Messzeit gleich ist. Somit bekräftigen die Permeations-Experimente die These, dass in den ca. dreistündigen TDS-Experimenten der zuvor befüllten Probe das Deuterium sowie der Wasserstoff aus dem inneren der Probe nicht signifikant zeitverzögert desorbiert werden, da während der Desorption der TDS-Experimente in den Proben ähnliche Wasserstoff-Konzentrationen und ähnliche Wasserstoff-Konzentrationsgradienten existieren wie in den Permeations-Experimenten der befüllten Proben.

Die TDS-Ergebnisse zeigen, dass sich in den Substraten ursprünglicher Wasserstoff aus der Fertigung des Eurofers befindet.

Während des Temperns der beschichteten Eurofer-Scheibe und vor der Permeationsmessung könnte der schwächer gebundene Anteil des Wasserstoffs der Eurofer-Scheibe unterhalb von 550 °C in die Yttrium-Oxid Dünnschicht gelangen. In diesem Fall erreicht dieser Wasserstoff im Yttriumoxid teilweise stärker gebundene Besetzungszustände, wie Zwischengitterplätze und die Wände der Poren des Yttriumoxids. Bei den Temperaturen der Permeationsmessung unterhalb von 550 °C kann dieser stärker gebundene Wasserstoff nicht desorbiert werden. Somit würde der Wasserstoff schon im Yttriumoxid gebunden vorliegen, bevor der Dünnschicht erstmals Deuterium angeboten wird. Das ist konsistent mit dem TDS-Resultat der Befüllmethode (a). Hier enthält das keramisch beschichtete Substrat mehr Wasserstoff über 550 °C als das unbeschichtete Substrat, wie es in Abb. 7.28 und in Tabelle 7.3 gezeigt ist.

Außerdem ist die desorbierte Wasserstoff-Teilchenanzahl beider Proben der Methode (b) erheblich kleiner als die der Methode (a). Gründe hierfür sind beispielsweise, dass die Proben der Methode (b) in der längeren Lagerzeit an Luft Wasserstoff desorbiert haben, oder dass es bei Befüllmethode (b) zu einem effektiveren Isotopenaustausch von Wasserstoff zu Deuterium gekommen ist.

Deuterium-Inventar und Permeation

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird in TDS-Experimenten kaum zeitverzögert desorbiert. Aus den TDS-Ergebnissen der desorbierten Deuterium-Teilchenanzahl zwischen 550 °C und 1000 °C geht hervor, dass sich die keramische Yttriumoxid-Dünnschicht mit Deuterium befüllen lässt, und dass das Deuterium unterhalb von 550 °C nicht wieder desorbiert wird. Das Befüllen der keramische Dünnschicht wird durch das Tempern der Probe bei bis zu 550 °C

in 800 mbar Deuterium realisiert. In der Permeationsmessung wird die Dünnschicht ebenfalls in Deuterium getempert. Die TDS-Ergebnisse zeigen somit, dass auch in der Permeationsmessung die keramische Dünnschicht mit Deuterium befüllt wird. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass während der Dauer des Deuterium-Befüllprozesses der Dünnschicht die Permeation verzögert wird. Das Befüllen mit Deuterium ist somit eine Erklärung für die beobachtete geringere Permeation während der ersten 20 h der Permeationsmesszeit in Deuterium.

Wie die REM-Aufnahme des Querschnitts zeigt, verfügt die keramische Dünnschicht über eine große Konzentration von Poren. Die Wände der Poren sind ein Bereich, welcher mit dem Deuterium befüllt werden kann.

Als Gründe für die geringe Permeation in den ersten 20 h der Permeations-Messzeit können Rissbildung, Delamination der Dünnschicht und eine Veränderung der Mikrostruktur sowie der kristallographischen Phase des Y_2O_3 ausgeschlossen werden, wie in Abschnitt 7.2.5 dargestellt. Daraus folgt, dass das Befüllen der Yttriumoxid-Dünnschicht mit Deuterium die einzige mögliche Ursache für diese geringere Permeation in diesen ersten 20 h der Messzeit ist.

Aktivierungsenergie

Das Deuterium-Befüllen in den Messung des fallenden Temperaturbereiches (\downarrow) ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Setzt sich das Deuterium-Befüllen in diesem Bereich der Messung (\downarrow) fort, wirkt sich dies als eine Absenkung des Messwerts der Aktivierungsenergie E_k aus. Die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} entspricht nur im diffusionslimitierten Regime der Kurvensteigung im Arrheniusgraphen, wie es in den Grundlagen in Abschnitt 4.1.2 definiert ist. Diese Probe erreicht das diffusionslimitierte Regime erst bei deutlichen größeren Drücken als 800 mbar, gemäß der Theorie in Abschnitt 4.1.5. Außerdem nehmen die Steigungen der Druckkurven mit dem Druck zwischen 25 mbar und 800 mbar zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} der keramischen Probe größer ist als diese Steigung der Druckkurve E_k : $E_{Perm} > E_k$. Hierbei ist zu bemerken, dass nach den theoretischen Grundlagen die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} eine intrinsische Materialeigenschaft ist, welche in diesem gesamten Druckbereich und bei einem Wechsel des Regimes konstant ist. Die geringe Temperaturabhängigkeit dieser Messreihe kann mit dem gemischten Regime zusammenhängen. Aufgrund des gemischten Regimes dieser Messreihe und wegen der Effekte der Deuterium-Sättigung folgt für die keramische Probe aus der Steigung der Druckkurven im Arrheniusgraph keine genauere Aussage über die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} .

Des weiteren können Unterschiede der effektiven Diffusionskonstante D_0 und der effektiven Löslichkeitskonstante K_0 zwischen der keramischen Dünnschicht und dem unbeschichteten Substrat zu der größeren Permeationsreduktion der keramischen Probe gegenüber dem reinen Eurofersubstrat führen, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Im gemischten Regime kann nicht identifiziert werden, welche der möglichen Ursachen in wie weit zu der Permeationsreduktion beiträgt.

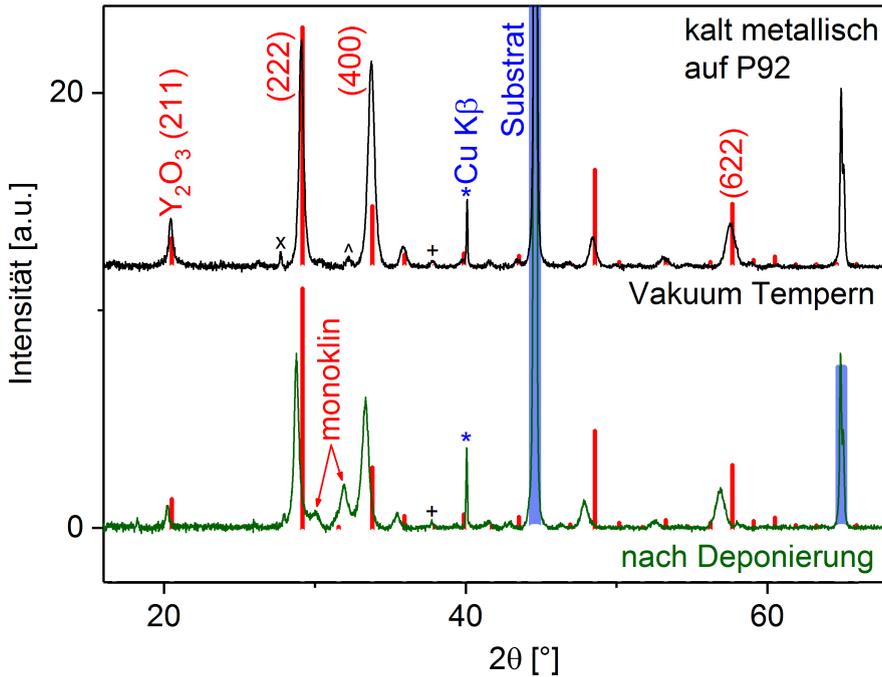


Abbildung 7.36: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der kalt metallischen Yttriumoxid-Dünnschicht nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Y_2O_3 in kubischer Phase (rot) und die des Eisen-Substrats in kubischer Phase (blau) [84].

7.3 Kalt metallisches Y_2O_3

7.3.1 Kristallographische Phase

Abb. 7.36 stellt die Diffraktogramme der kalt metallischen Dünnschicht auf P92-Substraten nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum dar. Nach der Deponierung weist die kalt metallische Dünnschicht die kubische Phase auf mit einem kleinen Anteil einer monoklinen Phase. In der Graphik sind die kubischen Peaks mit Balken und die monoklinen Peaks des Yttriumoxids mit dem Begriff „monoklin“ markiert. Die kubische Phase bleibt beim Tempern erhalten und die monokline Phase verschwindet. Das Tempern führt außerdem zu einer Abnahme der Peak-Breite sowie zu teilweise größeren relativen Intensitäten. Dies deutet auf eine geringfügige Erhöhung der kristallographischen Ordnung hin.

Das Diffraktogramm weist vor dem Tempern einen Peak-Shift zu kleineren Beugungswinkel gegenüber den Literaturreflexen auf. Dieser Peak-Shift entspricht einer isotropen Vergrößerung des Gitters. Nach dem Tempern ist dieser Peak-Shift hin zu kleineren Winkeln weniger stark ausgeprägt, beziehungsweise fast nicht mehr vorhanden. Die Gitterkonstanten der Rietveldverfeinerung nach der Deponierung und nach dem Tempern sind in Tabelle 7.5 aufgeführt. Die

| Gitterkonstante | kalt metallisches Y_2O_3 |
|------------------|----------------------------|
| nach Deponierung | 10, 7475 Å |
| Vakuum Tempern | 10, 6295 Å |
| Literatur | 10, 6018 Å |

Tabelle 7.5: Gitterkonstante des kalt metallischen Yttriumoxids nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum aus der Rietveldverfeinerung [116] sowie die entsprechende Gitterkonstante der Literatur [70].

Gitterkonstante nach dem Tempern stimmt mit dem Literaturwert der Gitterkonstante des kubischen Yttriumoxids überein. Offenbar diffundiert während des Temporns ein Teil des überstöchiometrischen Sauerstoffs in Richtung der Oberfläche und wird in das Vakuum desorbiert, so dass die isotrope Gitter-Vergrößerung abnimmt, wie es auch in der GDOES Analyse in Abschnitt 7.3.2 diskutiert wird.

In den Diffraktogrammen existieren noch weitere sehr schwach ausgeprägte Peaks. Der mit (+) markierte Peak könnte zur kubischen Phase des Yttriumoxids gehören. Der (x)-Peak und der (^)-Peak könnten zur monoklinen Phase des Yttriumoxids gehören.

7.3.2 Y_2O_3 -Stöchiometrie und besetzte Zwischengitterplätze

Abb. 7.37 zeigt das Tiefenprofil der Elementanteile der GDOES-Analyse des kalt metallischen Yttriumoxids nach der Deponierung und Abb. 7.38 das entsprechende Tiefenprofil nach 15 h Tempern bei 550 °C im Vakuum. Die Stöchiometrie von Y_2O_3 ist 40 % Y zu 60 % O. Die 800 nm dicke Dünnschicht weist nach der Deponierung mit über $70 \pm 3,5$ % einen signifikant größeren Sauerstoffanteil auf als nach dem Tempern mit $60 \pm 3,5$ %. Das Ergebnis zeigt, dass nach dem Tempern der überstöchiometrische Sauerstoff in der Yttriumoxid-Dünnschicht nicht mehr vorhanden ist. Das bekräftigt die These der Röntgendiffraktometrie des auf Zwischengitterplätzen eingelagerten überstöchiometrischen Sauerstoffs, welcher beim Tempern ins Vakuum entweicht.

Der lange Übergangsbereich von Yttriumoxid zu Eisen im Tiefenprofil in Abb. 7.38 der getemperten Probe in der Messzeit von ca. 50 s bis 100 s sagt nichts über eine mögliche Bildung von Eisenoxid oder Chromoxid an der Grenzfläche zum Substrat aus. In jeder Tiefe des Übergangsbereiches verhalten sich die Element-Anteile von Sauerstoff zu Yttrium proportional zueinander. Hieraus folgt im Kontext der reinen Grenzfläche der FIB-Querschnitts-Aufnahme in Abschnitt 7.3.3, dass dieser lange Übergangsbereich lediglich durch messtechnische Ursachen hervorgerufen wird.

7.3.3 Rissbildung und Mikrostruktur

Die REM-Aufnahme des Querschnitts der 4 μm dicken kalt metallischen Schicht vor dem Tempern in Abb. 7.39 (a) legt nahe, dass die kalt metallische Dünnschicht direkt nach der Abschei-

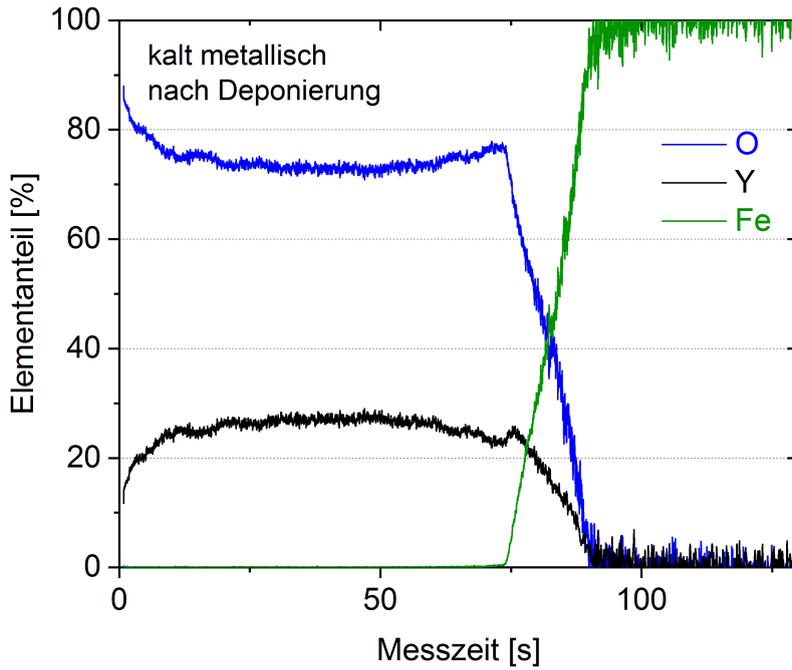


Abbildung 7.37: GDOES Tiefenprofil des kalt metallischen 800 nm dicken Yttriumoxids auf P92 nach der Deponierung.

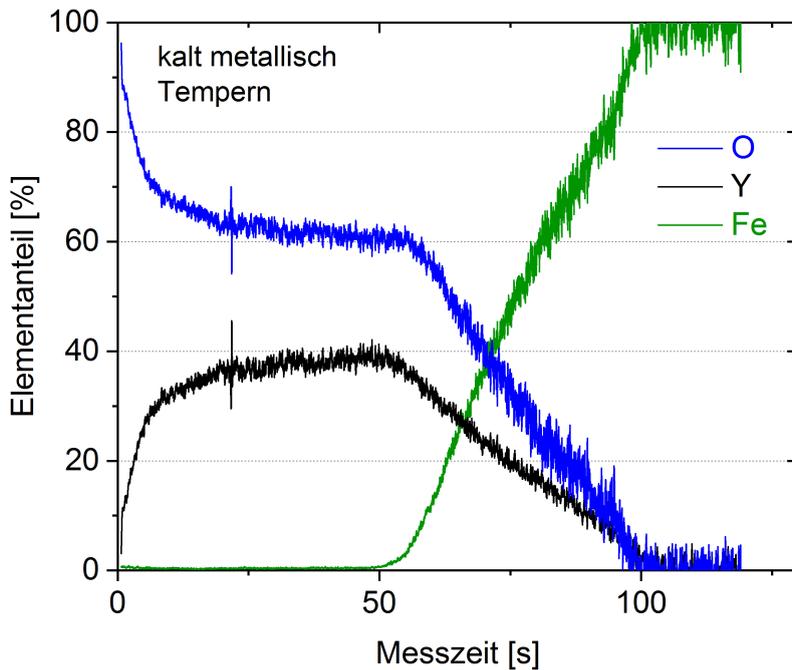


Abbildung 7.38: GDOES Tiefenprofil des kalt metallischen 800 nm dicken Yttriumoxids auf P92 nach 15h Tempern im Vakuum bei 550 °C.

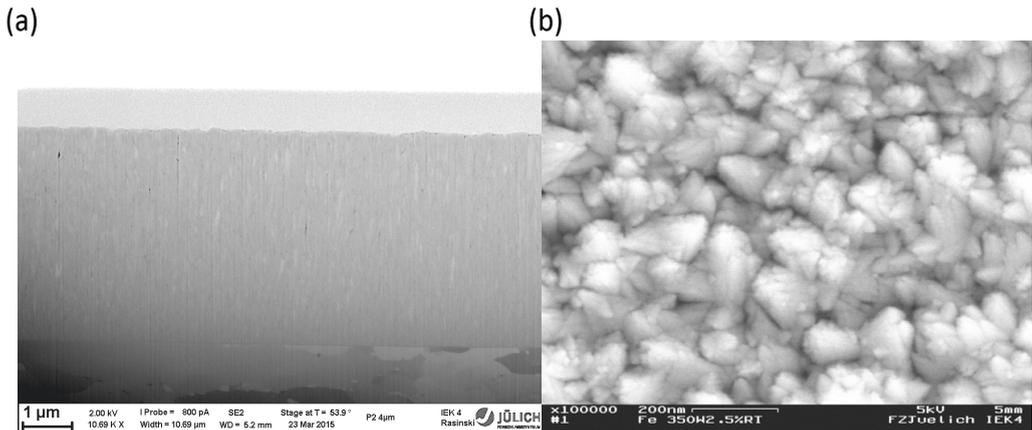


Abbildung 7.39: REM des Querschnitts (a) und der Aufsicht (b) der $4\ \mu\text{m}$ dicken kalt metallischen Yttriumoxid-Dünnschicht vor dem Tempern auf einem P92-Substrat.

ung kaum Porosität aufweist und eine kolumnare Struktur hat [47]. Das Modell des Kornwachstums in der V-förmigen kolumnaren Struktur wird in Abschnitt 3.6 beschrieben [51]. Das Wachstum in der kolumnaren Struktur unterdrückt im Allgemeinen die Ausbildung von Poren, was die verhältnismäßig geringe Porosität der Dünnschicht begünstigt. Die Wachstumskonkurrenz der V-förmigen kolumnaren Körner führt insbesondere bei hohen Schichtdicken zu einer hohen Oberflächenrauheit, wie es die Struktur der REM-Aufsicht der $4\ \mu\text{m}$ dicken Schicht in Abb. 7.39 (b) zeigt [50, 51].

Während des Temperns bilden sich in der kalt metallischen Dünnschicht Risse aus, wie es in der REM-Aufnahme des Querschnitts in Abb. 7.40 gezeigt ist.

Das Tempern verändert offenbar nicht die kolumnare Struktur der Dünnschicht. Die TEM-Aufnahmen der kalt metallischen Schicht des Schichtsystems in Abschnitt 7.4.4 beweisen, dass nach dem Tempern die kolumnare Struktur vorliegt.

Veränderungen der Grenzfläche zum Substrat durch das Tempern sind in der REM-Aufnahme des Querschnitts nicht erkennbar.

7.3.4 Diskussion

Die thermisch induzierte Spannung - aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Dünnschicht und Substrat - führt in der kalt metallischen Yttriumoxid-Dünnschicht zu einer durchgängigen Rissbildung, so dass diese Dünnschicht für Permeationsmessungen nicht geeignet ist, da die Risse einem Kurzschluss für den Deuteriumtransport durch die Dünnschichtbarriere entsprechen.

Die GDOES-Analyse belegt, dass nach der Deponierung über-stöchiometrischer Sauerstoff im Yttriumoxid vorliegt. Wie in Abschnitt 3.6 über das Modell des Kristallwachstums während

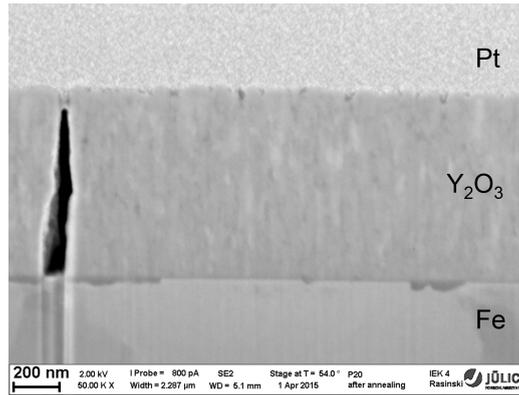


Abbildung 7.40: REM des Querschnitts der 800 nm dicken kalt metallischen Dünnschicht nach dem Tempern auf einem P92-Substrat.

der Abscheidung beschrieben, liefert dieser über-stöchiometrische Sauerstoff einen Hinweis auf die sauerstoffreiche Phase bei den Korngrenzen des kalt metallischen Yttriumoxids [51]. Nach dem Tempern ist die sauerstoffreiche Phase mittels GDOES nicht mehr nachweisbar und das Y_2O_3 erreicht die Gleichgewichts-Stöchiometrie.

Des Weiteren besetzt der über-stöchiometrische Sauerstoff nach der Deponierung offenbar Zwischengitterplätze der kubischen Phase des Yttriumoxids, das zu der isotropen Gitterdehnung führt, wie es mittels XRD gezeigt wird. Nach dem Tempern ist die Gitterdehnung nicht mehr vorhanden. Außerdem verschwindet beim Tempern der geringe Anteil der monoklinen Phasen-Komponente im kubischen Yttriumoxid.

In den REM-Aufnahmen der Querschnitte ist nach dem Tempern keine Chromoxid-Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Substrat erkennbar.

7.4 Y_2O_3 -Schichtsystem

7.4.1 Deponierungsprozess

Die kalt metallische Schicht weist eine andere Mikrostruktur im Vergleich zur keramischen Schicht auf und sie hat keine mittels REM erkennbare Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Substrat. Daher wird im folgende die Permeation durch eine hierzu möglichst ähnliche Dünnschicht untersucht. Die kalt metallische Schicht ist aufgrund ihrer Rissbildung für Permeationsmessungen ungeeignet. Basierend auf dem Mechanismus, nach welchem die Poren der keramischen Schicht die Rissbildung beim Tempern unterdrücken, werden Dünnschichtsysteme mit einer ca. 100 nm dicken keramischen Zwischenschicht mit hoher Porenkonzentration zwischen zwei kalt metallischen Schichten gefertigt und auf ihre Rissbildung untersucht.

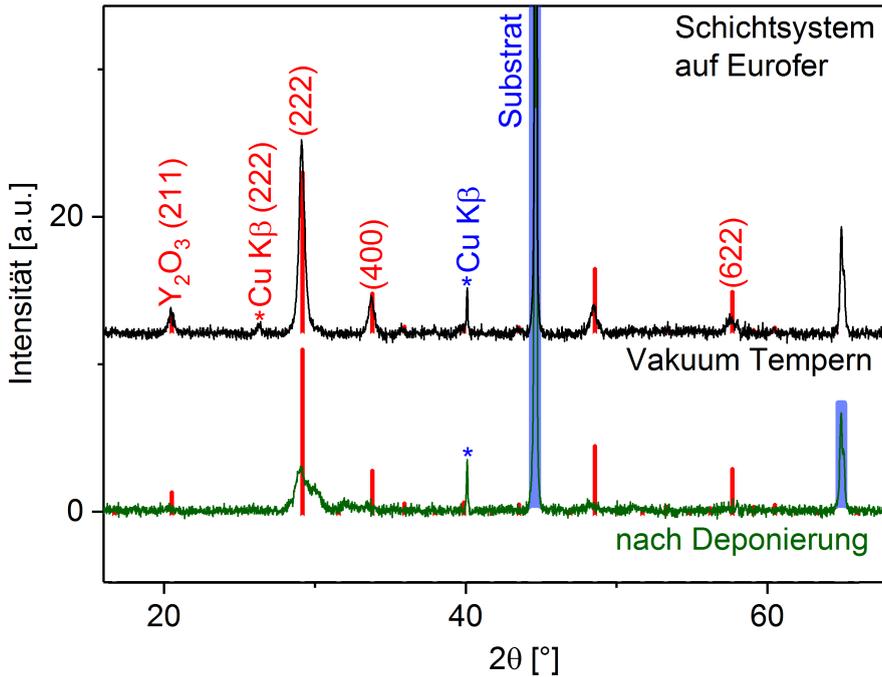


Abbildung 7.41: Diffraktogramme nach Untergrundabzug des Schichtsystems nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum. Die Balken stellen die Literaturreflexe samt ihren relativen Intensitäten des Y₂O₃ in kubischer Phase (rot) und des Eurofer-Substrats (blau) dar [84].

Das Schichtsystem wird im Magnetron deponiert. Begonnen wird mit einer 300 nm dicken kalt metallischen Dünnschicht auf Eurofer. Im laufenden Magnetron-Prozess wird der Anteil des Sauerstoffs zum Argon-Einlassfluss von 6% auf 9% erhöht, so dass der Prozess von kalt metallisch zu keramisch wechselt. Mit der langsamen Deponierungs-Rate werden ca. 110 nm der keramischen Dünnschicht abgeschieden. Erneut wird im laufenden Prozess der Sauerstoff-Einlassfluss auf den ursprünglichen Wert gesenkt und so in den kalt metallischen Prozess geschaltet. Die oberste deponierte kalt metallische Schichtdicke beträgt ca. 255 nm und die resultierende Gesamtschichtdicke des Yttriumoxid Schichtsystems beträgt 665 nm.

7.4.2 Kristallographische Phase

Nach der Deponierung weist die Dünnschicht eine metastabile kubisch-monokline Mischphase auf. Die geringe relative Intensität sowie die große Peak-Breite des Diffraktogramms in Abb. 7.41 (grüne Kurve) weist darauf hin, dass die Dünnschicht vor dem Tempern einen amorphen Anteil aufweist, oder dass eine geringe kristallographische Ordnung vorliegt.

Nach dem Tempern bei 550 °C für 16 h im Vakuum wird eine rein kubische Phase erreicht. Die Peak-Intensitäten der schwarzen Kurve in Abb. 7.41 stimmen mit den entsprechenden Inten-

| Gitterkonstante | Schichtsystem |
|-----------------|---------------|
| Vakuum Tempern | 10,6175 Å |
| Literatur | 10,6018 Å |

Tabelle 7.6: Gitterkonstante des Schichtsystems nach dem Tempern im Vakuum aus der Rietveldverfeinerung [116] sowie die Gitterkonstante der Literatur [70].

sitäten der Literatur (rot) überein. Eine präferentielle Kornorientierung ist somit kaum vorhanden. Die präferentielle Kornorientierung ist deutlich geringer als bei den anderen Proben dieser Arbeit. Wahrscheinlich führen die Schichtstruktur und die geringe Ordnung der kristallographischen Phase nach der Deponierung dazu, dass nach dem Tempern im oberen kalt metallischen Bereich der Dünnschicht keine präferentielle Kornorientierung entsteht. Diese Eigenschaft steht im Gegensatz zu der großen kristallographischen Ordnung nach der Deponierung der reinen kalt metallischen Dünnschicht ohne keramische Zwischenschicht in Abschnitt 7.3.1. Tabelle 7.6 enthält die Gitterkonstante nach dem Tempern aus der Rietveldverfeinerung.

Im Diffraktogramm ist auch der $\text{CuK}\beta$ -Peak des intensiven (222)-Reflexes des Yttriumoxids markiert.

7.4.3 Grenzfläche und Schichtstruktur

Vor der Permeationsmessung wird das Schichtsystem im Vakuum getempert. Die REM-Aufnahme des Querschnitts des Yttriumoxid-Schichtsystems nach der Permeationsmessung in Abb. 7.42 zeigt, dass keine erkennbare Zwischenschicht zwischen der Dünnschicht und dem Eurofer-Substrat entstanden ist. Der störende Einfluss auf die Permeationsmessung einer weiteren Zwischenschicht mit unbekanntem Barriereigenschaften konnte also minimiert werden. Die Yttriumoxid-Schichtdicke des gesamten Schichtsystems beträgt 665 nm. Poren sind in InLens-Aufnahmen typischerweise in einem helleren Kontrast umrahmt, genauso wie es bei den Poren der mittleren keramischen Schicht in Abb. 7.42 (b) der Fall ist.

Die REM-Aufsicht des Schichtsystems nach der Permeationsmessung in Abb. 7.43 zeigt, dass vereinzelt kleine Risse auf der Oberfläche mit einer Länge von ca. $1\mu\text{m}$ entstanden sind. Diese Risse sind genau in derselben Ausprägung schon vor der Permeationsmessung vorhanden, aber nicht vor dem Tempern, was aus zahlreichen REM-Aufnahmen hervorgeht. Die Risse entstehen also beim Tempern. Die Anzahl von einem Riss pro dargestellter Fläche in der Aufsicht in Abb. 7.43 (a) ist repräsentativ für die gesamte Oberfläche.

Die REM-Aufnahme des FIB-Querschnitts in Abb. 7.43 (b) zeigt einen Riss innerhalb der keramischen Zwischenschicht und durch die obere kalt metallisch Schicht. Der Riss geht nicht durchgängig durch die gesamte Dünnschicht und die untere kalt metallische Schicht ist vollständig unbeschädigt. In der keramischen Schicht entspricht der horizontale Riss einer parallelen

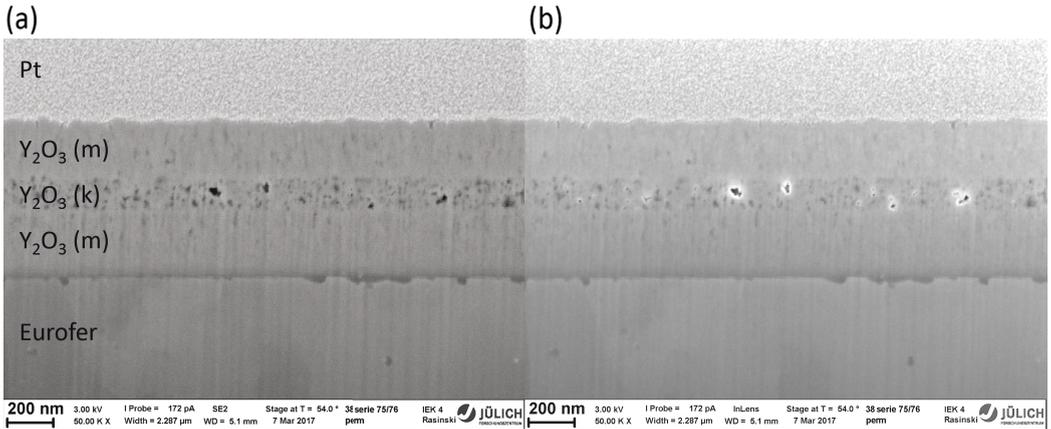


Abbildung 7.42: REM im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) des Querschnitts der Dünnschicht des Schichtsystems mit zwei kalt metallischen (m) und einer keramischen Schicht (k) nach der Permeationsmessung. Gezeigt ist die Probenseite, welche dem HDV zugewandt war.

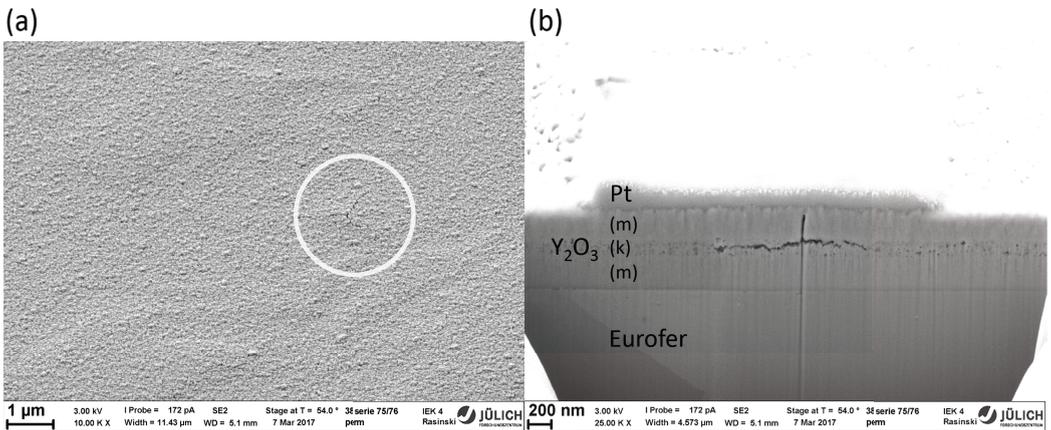


Abbildung 7.43: REM im SE-Modus der Aufsicht (a) und des Querschnitts (b) des Schichtsystems nach der Permeationsmessung. Gezeigt ist die Probenseite, welche dem HDV zugewandt war. Die Aufsicht zeigt einen typischen ca. 1 μm langen Riss, welcher markiert ist. Der FIB-Schnitt wurde genau an der Position eines der vereinzelten ca. 1 μm langen Risse durchgeführt. Der vertikale Riss verläuft nur durch die obere kalt metallische Schicht. Die untere kalt metallische Schicht ist vollständig rissfrei. Unterhalb des vertikalen Risses erzeugt der FIB-Schnitt eine vertikale Mulde im Seitenprofil der Probe.

Fläche zur Schichtoberfläche mit einer Breite von ca. 600 nm und einer Länge von 1 μm . Die keramischen Zwischenschicht stabilisiert die untere kalt metallische Schicht. Somit verläuft der vertikale Teil des Risses in der oberen kalt metallischen Schicht nicht durch die gesamte Yttriumoxid-Dünnschicht bis hin zum Substrat. Das Schichtsystem bildet also in der unteren Hälfte eine rissfreie und eine flächig geschlossene Permeationsbarriere.

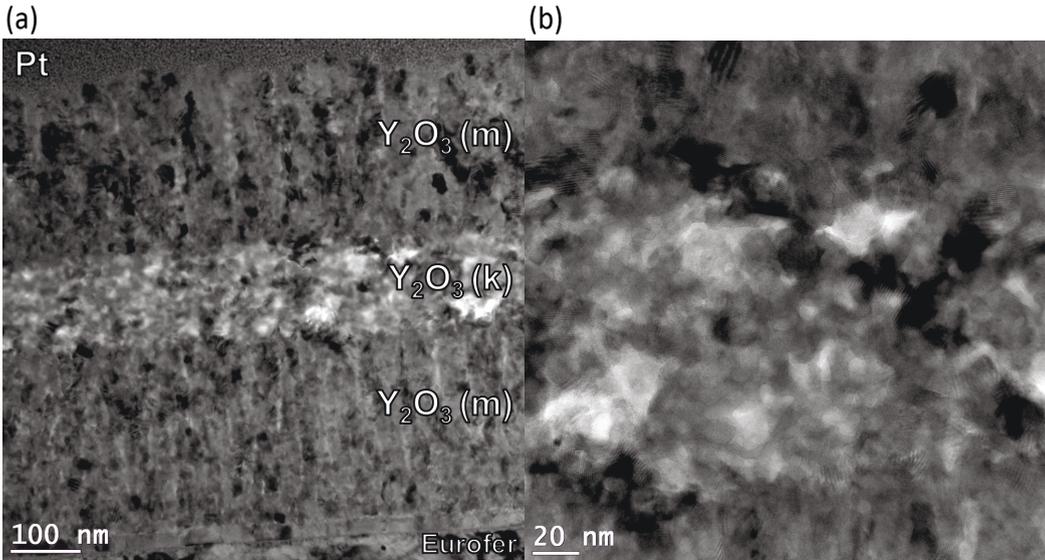


Abbildung 7.44: (a) TEM-Aufnahme des Querschnitts des Schichtsystems mit zwei kalt metallischen (m) und einer keramischen Schicht (k) nach der Permeationsmessung. (b) Vergrößerte Darstellung der mittleren keramischen Schicht des Schichtsystems.

7.4.4 Kornstruktur

Abb. 7.44 (a) stellt die TEM-Aufnahme des Querschnitts des gesamten Yttriumoxid-Schichtsystems auf Eurofer nach der Permeationsmessung dar. Deutlich zu erkennen ist die keramische Zwischenschicht des Schichtsystems. In Abb. 7.44 (b) ist die ca. 110 nm dicke keramische Zwischenschicht mit ihrer gesamten Dicke vergrößert dargestellt. Sie zeigt eine äquiaxiale Kornstruktur.

In der TEM-Aufnahme des Querschnitts des gesamten Yttriumoxid-Schichtsystems in Abb. 7.44 (a) folgt aus dem helleren Kontrast der Zwischenschicht gegenüber den beiden anderen kalt metallischen Schichten, dass eine geringere Dichte der keramischen Zwischenschicht vorliegt. Das bekräftigt die Beobachtung der stärker ausgeprägten Porosität des keramischen Prozesses.

Die untere kalt metallische Schicht zeigt vertikale hellere Linien, die eine kolumnare Ausprägung der Körner belegen. Die helleren Linien sind hierbei außerdem ein Hinweis für eine geringere Dichte bei den Korngrenzen. Teilweise verfügt die kalt metallische Schicht über äquiaxiale Strukturelemente, wie es in Abschnitt 8.1.4 im Zusammenhang mit den anderen Proben dargestellt wird. Die obere kalt metallische Schicht weist eine sehr ähnlich Struktur auf wie die untere kalt metallische Schicht.

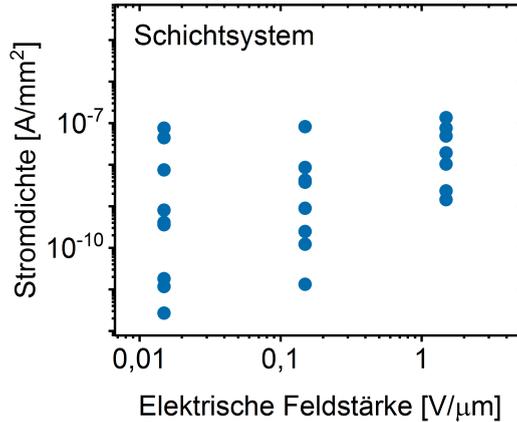


Abbildung 7.45: Stromdichte gegen elektrische Feldstärke des Schichtsystems ($d = 665$ nm) nach dem Tempern.

7.4.5 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Y₂O₃-Schichtsystems auf einem P92-Substrat wird für die Untersuchung der Struktur der Korngrenzen durchgeführt.

Die Flächen der oberen Palladium-Elektroden sind: $A_{min} = 0,2 \text{ mm}^2$ bis $A_{max} = 1,1 \text{ mm}^2$. An die einzelnen Elektroden werden jeweils die Spannungen 0,01 V, 0,1 V und 1 V angelegt. Die Ergebnisse von 9 oberen Elektroden sind im Diagramm der Stromdichte über der elektrischen Feldstärke in Abb. 7.45 dargestellt. Analog zu Abschnitt 7.2.9 folgt aus der Messreihe die mittlere spezifische Leitfähigkeit samt des Vertrauensbereichs des Mittelwerts zu $\sigma_S = 4 \times 10^{-9} \pm 2,5 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

7.4.6 Permeation

Die Permeationsmessungen ermöglichen die Analyse der Deuterium-Permeation durch die Proben sowie die Bestimmung des limitierten Regimes, des Permeationsreduktionsfaktors des Schichtsystems und der Aktivierungsenergie der Proben.

Die Probe mit dem Schichtsystem wird vor der Messung für 15 h im Vakuum getempert. Die Dünnschichten dieser Probe sind beidseitig insgesamt 1340 nm dick. Der Graph der Permeationsmessung in Abb. 7.46 zeigt, dass die Kurven des ansteigenden und fallenden Temperaturverlaufs jeweils für die gleichen Temperaturen sehr dicht beieinander liegen. Hieraus folgt, dass selbst die höchste Temperatur von 550°C die Barriereigenschaften nicht wesentlich verändert, und dass die Barriere über den Verlauf der mehrtägigen Permeationsmessung stabil ist. Der mittlere Permeationsreduktionsfaktor der 500°C-Messkurve beträgt 43 ± 4 .

Wie bei der keramischen Probe, entspricht der Exponent von 0,75 einer Mischung aus dem

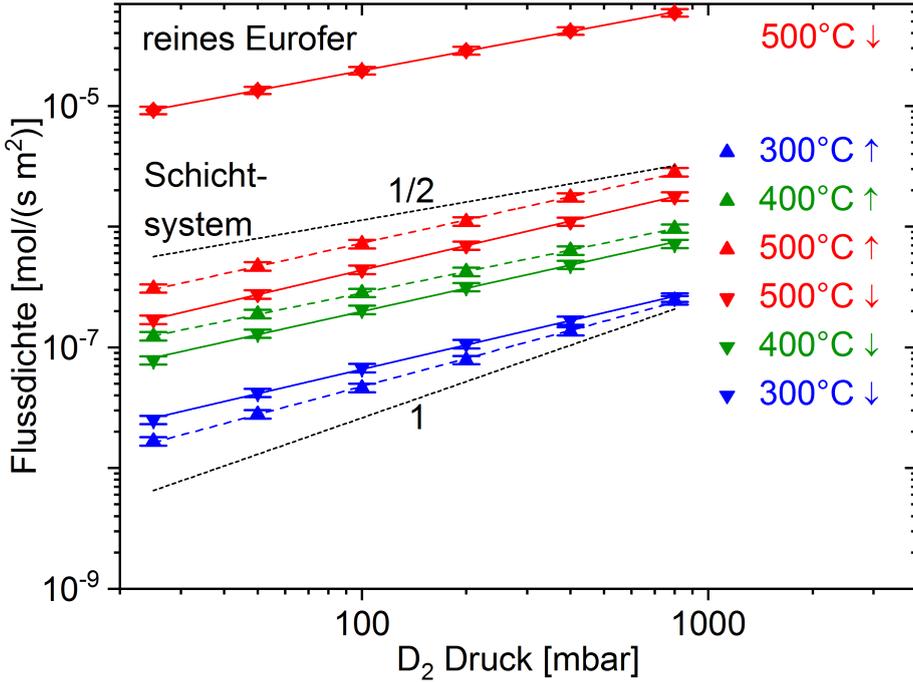


Abbildung 7.46: Permeationsmessung des im Vakuum getemperten Schichtsystems sowie die theoretischen Kurven mit den Steigungen 1/2 und 1.

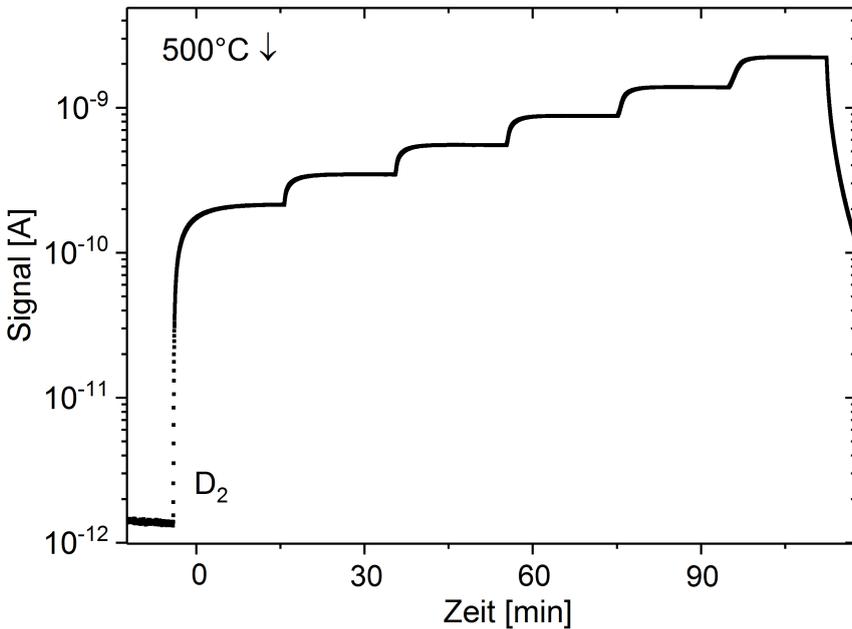


Abbildung 7.47: QMS-Signal der Permeationsmessung bei 500°C↓ des Schichtsystems.

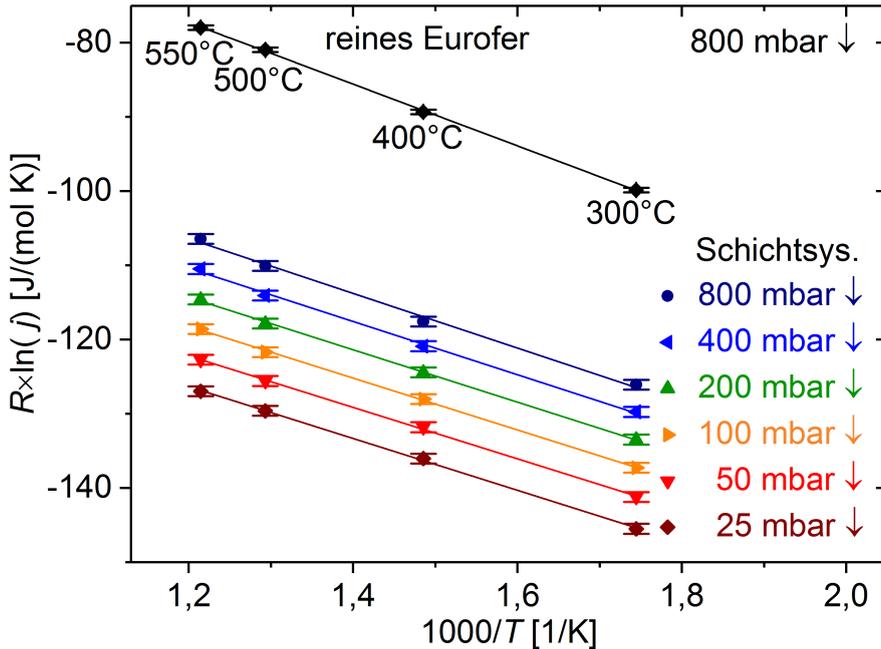


Abbildung 7.48: Arrheniusgraph im fallenden Temperaturverlauf des im Vakuum getemperten Schichtsystems.

diffusionslimitierten und oberflächenlimitierten Regime. Die Steigungen sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Abb. 7.47 zeigt die Messkurve des QMS-Signals über der Zeit der 500°C-Permeationsmessung. Aufgrund des stabilen QMS-Signals bei jeder konstanten Druckstufe im HDV existiert beim Schichtsystem keine systematische Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$.

Der Arrheniusgraph des Schichtsystems auf Eurofer des fallenden Temperaturverlaufs ist in Abb. 7.48 dargestellt. Auch die 800 mbar-Druckkurve des unbeschichteten Eurofer-Substrats mit der Steigung von $E_{Perm\ Eurofer} = 41,6 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$ ist eingezeichnet.

Die Steigung der 800 mbar-Druckkurve des Schichtsystems beträgt $E_S = 36,8 \pm 1,6 \text{ kJ/mol}$. Aufgrund des gemischten Regimes ist dieser Messwert nicht mit der Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} identifizierbar, wie es in Abschnitt 7.4.8 diskutiert wird. Diese Messreihe des Schichtsystems zeigt eine geringere Temperaturabhängigkeit als die des reinen Eurofersubstrats.

7.4.7 Permeation des Schichtsystem mit Palladium

Abb. 7.49 zeigt die Permeationsflussdichte über dem Druck im HDV des für 17 h im Vakuum getemperten Schichtsystems mit Palladium.

Die erste 400°C-Messkurve zeigt eine sehr niedrige und nicht stabilisierte Permeation, ähnlich

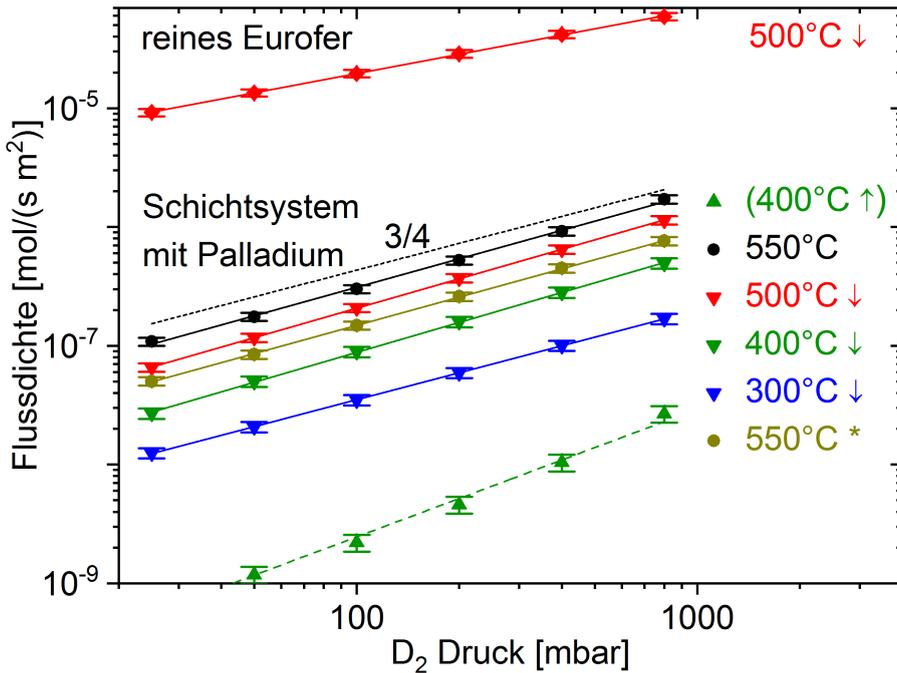


Abbildung 7.49: Permeationsmessung des im Vakuum getemperten Schichtsystems mit Palladium sowie die theoretische Kurve mit der Steigung 3/4. Die 400 °C↑-Messkurve wurde als Einzige vor einem zusätzlichen viertägigen Tempern in Deuterium erstellt. Die 550 °C*-Messkurve wurde in einem längeren Messzyklus erstellt als die vorherige 550 °C-Messkurve.

der Permeation der keramischen Proben vor dem Befüllen mit Deuterium. Nach der 400 °C↑-Messung wird die Probe für ca. 4 Tage in der Permeationsanlage in 800 mbar Deuterium getempert. Da der Permeationsfluss nach dem Tempern in Deuterium um 2 bis 3 Größenordnungen zunimmt, lässt sich die Probe mit Deuterium befüllen und zeigt eine stabilisierte Permeation erst nach dem Befüllen. Im Wesentlichen ist dieses Deuterium-Befüllen irreversibel in Hinblick auf das Tempern der Probe im Vakuum.

Die Permeation durch das Schichtsystem mit Palladium ist kleiner als ohne Palladium. Nach dem Befüllen resultiert aus der 500 °C↓-Permeationsmessung ein PRF von 90 ± 9 .

Nach dieser Messreihe wird eine weitere 550 °C*-Messkurve (gelb) mit einem längeren und eintägigen Messzyklus erstellt, welche in der Abbildung als „550 °C*“ markiert ist. Diese Messkurve zeigt, dass das zwischenzeitliche Tempern die Permeation durch die Probe weiter absenkt gegenüber der vorherigen 550 °C-Messkurve (schwarz).

Abb. 7.50 zeigt die Messkurven des QMS-Signals über der Zeit der kürzeren 550 °C-Permeationsmessung. In dieser Messung ist das HD-Molekül nicht vernachlässigbar. Aufgrund des stabilen QMS-Signals bei jedem konstanten Druckwert im HDV existiert beim Schichtsystem mit Palladium keine Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$. Dementsprechend führt auch

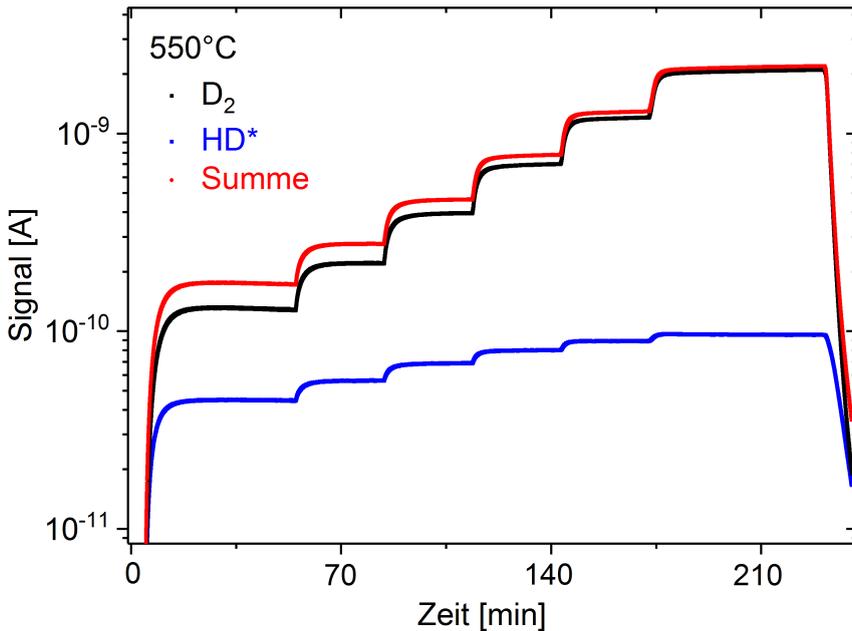


Abbildung 7.50: Permeationsmessung über der Messzeit bei 550 °C des Schichtsystems mit Palladium. Dargestellt ist das QMS-Signal des D₂-Moleküls. Das QMS-Signal des HD-Moleküls wird mit dem relativen Ionisationsfaktor und dem Faktor für die jeweilige Anzahl an Deuterium-Atomen der beiden Moleküle gewichtet. Gezeigt ist die gewichtete Kurve HD*. Die Summe der beiden gezeigten Kurven stellt den gesamten Permeationsfluss des Deuteriums dar.

die längere Messzeit der „550°C*“-Kurve zu keiner wesentlichen Veränderung der Steigung.

Die Steigungen sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Die Steigungen a nehmen insgesamt gegenüber dem nicht mit Palladium beschichteten Schichtsystem geringfügig zu. Wie in der Tabelle angegeben, ist das Regime von beiden Proben nicht rein oberflächen- und nicht rein diffusionslimitiert, sondern eine Mischung aus beidem.

Abb. 7.51 stellt im Arrheniusgraphen die beiden 800 mbar \downarrow -Messkurven des Schichtsystems je mit und ohne Palladium-Beschichtung dar. Die Steigung des Schichtsystems mit Palladium bei 800 mbar \downarrow beträgt $E_{S\text{ und Pd}} = 36 \pm 0,8$ kJ/mol. Im folgenden Abschnitt 7.4.8 wird dieser Messwert diskutiert. In den Messungen ist die Aktivierungsenergie des Schichtsystems mit Palladium $E_{S\text{ und Pd}}$ gleich der Aktivierungsenergie des Schichtsystems ohne Palladium E_S .

| Temperatur | a_S | $a_{S\text{ und Pd}}$ |
|--------------------|-------|-----------------------|
| 550°C | 0,71 | 0,8 |
| 500°C \downarrow | 0,67 | 0,82 |
| 550°C* | - | 0,76 |

Tabelle 7.7: Die Steigungen des Regimes a des Schichtsystems mit und ohne Palladium-Deckschicht. Die 550°C*-Messkurve wurde in einem längeren Messzyklus erstellt als die vorherige 550°C-Messkurve.

7.4.8 Diskussion

Struktur

Für die Abscheidung des Schichtsystems werden im Wechsel der kalt metallische und der keramische Prozess verwendet. Die beiden Prozesse werden in Abschnitt 7.2 und in Abschnitt 7.3 jeweils als einzelne Dünnschicht auf ihren Sauerstoff-Anteil mittels GDOES untersucht. Beide Dünnschichten dieser Prozesse weisen nach der Deponierung über-stöchiometrischen Sauerstoff auf, wobei der Sauerstoffanteil der keramischen Schicht am größten ist. Nach dem Tempern wird jeweils die Gleichgewichtsphase des Yttriumoxids erreicht. Das weist darauf hin, dass nach der Deponierung im Schichtsystem ebenfalls über-stöchiometrischer Sauerstoff vorhanden ist. Dieser Sauerstoff entweicht beim Tempern. Die Grenzfläche des Schichtsystems zum Substrat zeigt in der REM-Aufnahme des Querschnitts keine erkennbare Chromoxid-Ausbildung. Folglich erreicht der über-stöchiometrische Sauerstoff beim Tempern nicht die Grenzfläche und es wird kein erkennbares Chromoxid gebildet.

Die Kornstruktur wird in Abschnitt 8.1 diskutiert.

Permeation, Regime und Aktivierungsenergie

Beim Tempern entstehen vereinzelte und sehr feine vertikale Risse in der oberen kalt metallischen Schicht. Die Risse reichen in die keramische Schicht hinein. Der Riss dringt nicht in die untere kalt metallische Schicht ein und diese untere Schicht ist vollständig rissfrei. Da sich das Schichtsystem beim Tempern nicht ablöst und keine durchgängigen Risse aufweist, werden Permeationsmessungen des Schichtsystems durchgeführt.

Der Wasserstoff permeiert das Schichtsystem mit und ohne Palladium im gemischten Regime. Wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben, verändert sich im gemischten Regime der Exponent a und somit die theoretische Steigung des Regimes a in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Dies verstärkt für das Schichtsystem die Streuung der theoretischen Steigungen des Regimes a , wie es in Tabelle 7.7 dargestellt ist. Für das Schichtsystem existiert keine systematische Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$.

Im gemischten Regime führt diese Streuung der Messwerte des Exponenten a dazu, dass im gemischten Regime die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} nicht abgeleitet werden kann, so wie sie in Abschnitt 4.1.2 definiert ist. Aufgrund des gemischten Regimes folgt für das Schichtsystem aus der Steigung im Arrheniusgraph keine Aussage über die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} , ebenso wie es in Abschnitt 7.2.12 für die keramische Dünnschicht ausführlich begründet ist. Dies lässt sich nicht durch die Absenkung von Messunsicherheiten (wie Δa) vermeiden, da E_{Perm} nur für das diffusionslimitierte Regime definiert ist. Aus den Messergebnissen kann aber gefolgert werden, dass im Arrheniusgraph die Steigung des Schichtsystems mit Palladium gleich der Steigung des Schichtsystems ohne Palladium ist. Die Palladium-Beschichtung des Schichtsystems verändert demnach nicht die Aktivierungsenergie

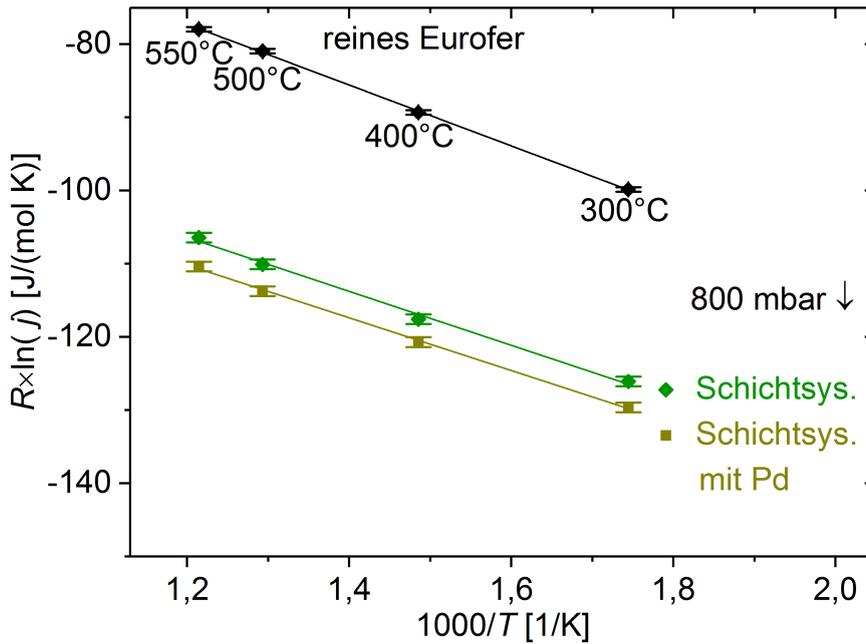


Abbildung 7.51: Arrheniusgraph der 800 mbar \downarrow -Messkurven des Schichtsystems mit und ohne Palladium-Beschichtung.

der Permeation des Schichtsystems. Des weiteren können die effektive Diffusionskonstante D_0 und der effektive Löslichkeitskonstante K_0 zu der Permeationsreduktion des Schichtsystems beitragen, ebenso wie es in Abschnitt 7.2.12 für die keramische Probe beschrieben ist.

Im Kontext der anderen Proben werden die leicht unterschiedlichen Permeationsflüsse des Schichtsystems mit und ohne Palladium in Abschnitt 8.2 diskutiert. Aus den Ergebnissen der Proben dieser Arbeit geht insgesamt hervor, dass die Permeationsreduktionsfaktoren der Palladium-Deckschichten vernachlässigbar klein sind. Eine reine Palladium-Oberfläche weist extrem schnelle Prozesse bei den Oberflächen auf. Der oberflächenlimitierende Anteil der Barriere des gemischten Regimes des Schichtsystems stammt also nicht von der Palladium-Oberfläche. Dies ist ein Indikator dafür, dass sich auch die Oberfläche des Schichtsystems zur Gasphase in der zugehörigen Permeations-Messreihe nicht oberflächenlimitierend verhält. Möglicherweise tragen Oberflächen innerhalb der Probe, wie die Oberflächen der Poren, zu der Steigung des Regimes von $a_S = 0,75$ bei, so dass diese Steigung von der des diffusionslimitierten Regimes abweicht.

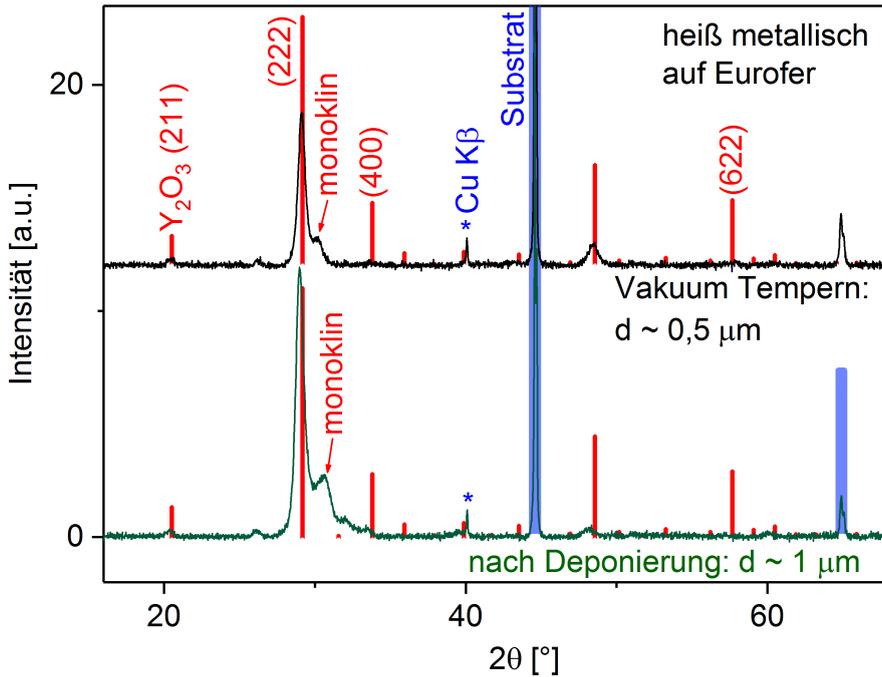


Abbildung 7.52: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der heiß metallischen Dünnschichten nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum von zwei Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken. Jeweils ein Peak der monoklinen Phase des Yttriumoxids ist markiert. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Y_2O_3 in kubischer Phase und des Eurofer-Substrats [84].

7.5 Heiß metallisches Y_2O_3

7.5.1 Deponierungsprozess

Die Untersuchung der Mikrostruktur zeigt, dass das Tempern bei 550°C der heiß metallischen Dünnschicht auf Eurofer zu durchgängigen Rissen in der Yttriumoxid-Dünnschicht führt. Diese Rissbildung kann unterdrückt werden, indem während des metallischen Deponierungsprozesses die Probenoberfläche aufgeheizt wird, wie es in Abschnitt 4.4 beschrieben ist. Abgesehen von der heißen Oberfläche im Bereich von $300 \pm 50^\circ\text{C}$ wird mit den Parametern des kalt metallischen Prozesses deponiert.

7.5.2 Kristallographische Phase

Die beiden Diffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie in Abb. 7.52 nach der Deponierung und nach dem Tempern im Vakuum gehören zu zwei verschiedenen Proben mit den beiden jeweiligen Schichtdicken von ca. $1 \mu\text{m}$ und ca. $0,5 \mu\text{m}$. Das größere Yttriumoxid-Volumen der $1 \mu\text{m}$

| Gitterkonstante | heiß metallisches Y_2O_3 |
|------------------|----------------------------|
| nach Deponierung | 10,6592 Å |
| Vakuum Tempern | 10,6172 Å |
| Literatur | 10,6018 Å |

Tabelle 7.8: Gitterkonstante der heiß metallischen Dünnschicht nach der Deponierung und nach dem Vakuum-Tempnern aus der Rietveldverfeinerung [116] sowie die entsprechende Gitterkonstante aus [70].

dicken Schicht wirkt sich entsprechend auf die relativen Intensitäten beider Diffraktogramme aus.

Nach der Deponierung weist die heiß metallische Dünnschicht die kubische Phase auf mit einem kleinen Anteil einer monoklinen Phasen-Komponente. Verglichen zur keramischen Probe und zum Schichtsystem nach der Deponierung ist die Peak-Breite gering, das auf eine relativ große kristallographische Ordnung in kubischer Phase der heiß metallischen Schicht schließen lässt. Die Dünnschicht weist nach der Deponierung eine präferentielle Orientierung auf, wie es der intensive (222) Reflex zeigt.

Die kubische Phase bleibt beim Tempern erhalten und der Anteil der monoklinen Phasen-Komponente verringert sich entsprechend der Verringerung der relativen monoklinen Peak-Intensität. Die Veränderung der relativen Peak-Intensitäten beim Tempern bei 550 °C für 16 h im Vakuum weist darauf hin, dass das Tempern die ursprünglich präferentielle (222)-Orientierung der kubischen Phase verringert. Die Gitterkonstante der Rietveldverfeinerung der Probe nach der Deponierung und nach dem Tempern sind in Tabelle 7.8 aufgeführt. Das Tempern führt zu einer Verkleinerung der Gitterkonstante und zu einer Annäherung an den Literaturwert des kubischen Yttriumoxid-Gitters. Ursache hierfür ist die Verringerung der überschüssigen Sauerstoff-Konzentration auf Zwischengitterplätzen beim Tempern wie auch bei der kalt metallischen Dünnschicht.

Abb. 7.53 stellt die Diffraktogramme der heiß metallischen Probe nach dem Tempern und nach der Permeationsmessung dar. Das Diffraktogramm nach der Permeationsmessung zeigt in der Umgebung des (400)-Reflexes des Yttriumoxids schwache Reflexe einer anderen Phase. Diese Reflexe werden Eisenoxid zugeordnet und sind in Abb. 7.53 mit „ Fe_2O_3 “ markiert. Hierbei handelt es sich um eine sehr schwache Ausbildung von Eisen- und Chromoxid an der Grenzfläche zwischen Eurofer und Yttriumoxid, wie auch in der XPS- und FIB-Analyse beobachtet.

Die relative Intensität des monoklinen Peaks verringert sich mit der Temper-Zeit. So wird die monokline Peak-Intensität nach dem ersten Tempern kleiner und nach dem zusätzlichen Tempern der Permeationsmessung ist dieser monokline Peak fast vollständig verschwunden. Der Anteil der monoklinen Y_2O_3 -Phase verschwindet also nach einer langen Temper-Zeit.

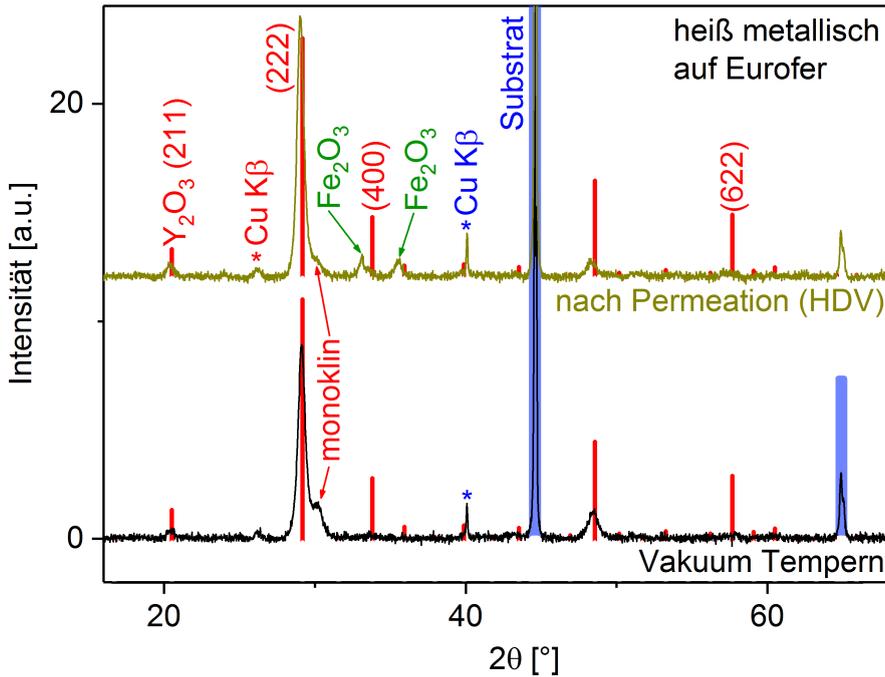


Abbildung 7.53: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der heiß metallischen Dünnschicht nach dem Tempern im Vakuum und nach der Permeationsmessung. Untersucht wird die Probeenseite, welche dem HDV zugewandt war. Jeweils ein Peak der monoklinen Phase des Yttriumoxids ist markiert. Nach der Permeationsmessung sind Eisenoxid-Peaks identifizierbar, die mit „Fe₂O₃“ markiert sind. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Y₂O₃ in kubischer Phase und des Eurofer-Substrats [84].

7.5.3 Elementanteile im Tiefenprofil

Mittels Zerstäubungs-XPS werden die Tiefenprofile von den heiß metallischen Dünnschichten auf Eurofer nach dem Tempern in 800 mbar Deuterium und nach der Permeationsmessung analysiert, wie in Abb. 7.52 gezeigt. Die Schichtdicken beider Proben sind gleich und betragen 510 nm. Im Wechsel wird mit Argon-Ionen zerstäubt und das Spektrum der zerstäubten Oberflächen detektiert.

Nach dem Tempern in Deuterium

Abb. 7.54 (a) zeigt die Y 3*d*-Peaks der Y₂O₃-Dünnschicht sowie die Spektren des Fe 2*p*- und des Cr 2*p*-Peaks ab dem Beginn der Zwischenschicht nach dem Tempern in Deuterium. In der Zwischenschicht bei der Fluenz von 194 Å⁻² weist das Cr 2*p*_{3/2}-Peak einen weiteren Peak des Chromoxids auf, welcher zu größeren Bindungsenergien verschoben ist, und das die Existenz von Chromoxid beweist. Diese Fluenz von 194 Å⁻² entspricht einer Zerstäubungstiefe von ca. 510 nm, also der Dicke der Dünnschicht. Die Schultern in den Spektren des Eisens weisen bei den geringeren Fluenzen auf einen kleinen Eisenoxid-Anteil hin.

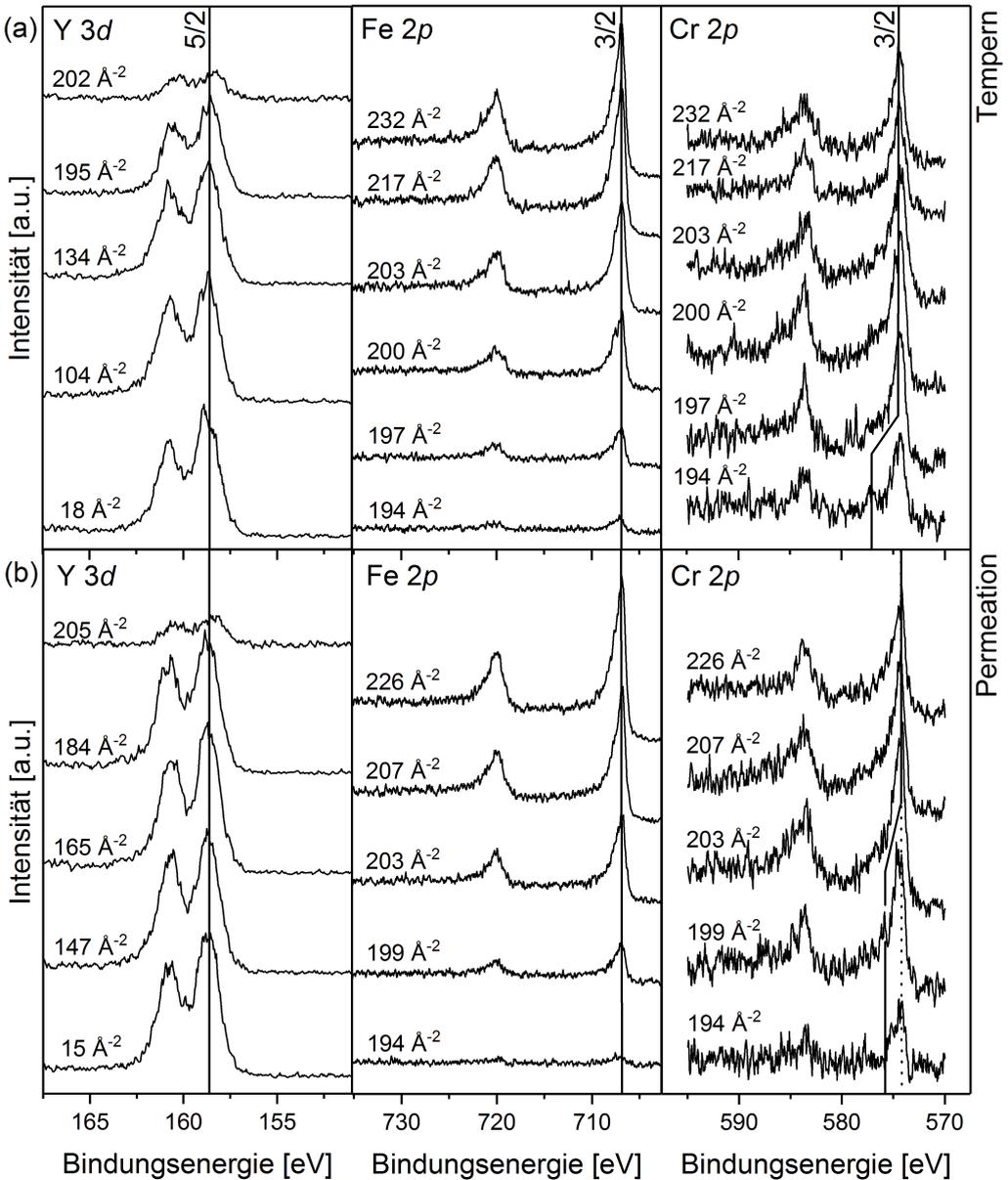


Abbildung 7.54: XPS-Analyse von Y 3d, Fe 2p und Cr 2p der heiß metallischen Probe auf Eurofer in unterschiedlichen Zerstäubungstiefen mit den angegebenen Fluenzen nach dem Tempern (a) und nach der Permeationsmessung (b). Die Linie in den Cr 2p_{3/2}-Spektren zeigt den Chromoxid-Peak bis zu der Zerstäubungstiefe, bei der dieser Peak noch getrennt vom Chrom-Metall-Peak erkennbar ist.

Der kleine Chrom-Peak im Tiefenprofil in Abb. 7.55 (a) bei der Grenzfläche zum Substrat bekräftigt, dass an der Grenzfläche Chromoxid existiert. Der Bereich der Zwischenschicht entspricht im Tiefenprofil dem Bereich in welchem das Sauerstoffsignal vom konstanten Yttriumoxid-Niveau bis hin auf Null im Eurofer absinkt. Die entsprechende Fluenz-Differenz beträgt nach dem Tempern $\Delta I_{Tempern}^{Fluenz} = 16,6 \text{ \AA}^{-2}$ und entspricht der Breite der Zwischenschicht. Diese Zwischenschicht ist so dünn, dass sie bei der Grenzfläche zum Substrat in der REM-Aufnahme des Querschnitts in Abb. 7.58 nicht identifizierbar ist.

Nach der Permeationsmessung

In Abb. 7.54 (b) sind die Spektren der Probe nach der Permeationsmessung dargestellt. Der einzige wesentliche Unterschied zu den Spektren vor der Permeationsmessung liegt im geringfügig größeren Tiefenintervall, in welchem der von Chrom zu Chromoxid verschobene Cr $2p_{3/2}$ -Peak detektiert wird. Dementsprechend ist bei der Fluenz von ca. 220 \AA^{-2} im Tiefenprofil in Abb. 7.55 (b) die Chromoxid-Zwischenschicht breiter. Die Fluenz-Differenz der Zwischenschicht beträgt $\Delta I_{Permeation}^{Fluenz} = 33,5 \text{ \AA}^{-2}$. Aufgrund der größeren Messpunktdichte beim Übergang vom Yttriumoxid in die Zwischenschicht scheinen die Elementanteile des O- und Y-Signals hier stärker zu streuen. Die Streuung liegt hier aber tatsächlich im Bereich der durchschnittlichen Standardabweichung. Daher wird dieser Bereich nicht zu der Breite der Zwischenschicht zugerechnet.

Elementanteile

Der Elementanteil von Yttrium ist jeweils in den Dünnschichten beider Proben homogen über den Tiefenbereich verteilt und der Messwert beträgt im Mittel nach dem Tempern $45\% \pm 1,4\%$ und nach der Permeationsmessung $46\% \pm 1,3\%$. Im Rahmen der Standardabweichung ist die Stöchiometrie beider Proben gleich. Zur Mittelwertbildung wird jeweils nur ein Bereich innerhalb der Dünnschicht verwendet, der nicht direkt an die Zwischenschicht angrenzt, um störende Einflüsse der Zwischenschicht auf den mittlere Elementanteil auszuschließen, wie es jeweils in Abb. 7.55 (a und b) markiert ist. Für die Mittelwertbildungen werden je 65 und 19 Messpunkte verwendet.

Palladiumoxid

Mittels Zerstäubungs-XPS wird die Palladium-Deckschicht auf der heiß metallischen Yttriumoxid-Dünnschicht analysiert. Abb. 7.56 zeigt das Spektrum des Pd $3d$ -Peaks des Palladiums nach dem Tempern sowie den Fit mit den beiden überlagerten Dubletts von Palladium und Palladiumoxid. Die Messergebnisse weisen darauf hin, dass in der Palladium-Deckschicht in geringer Menge Palladiumoxid existiert. Das Verhältnis von Palladiumoxid zu Palladium ist bei jedem Messpunkt in jeder Tiefe der Palladium-Schicht im Rahmen der Fehler gleich. Dieses Verhältnis entspricht dem Verhältnis der Intensitäten von dem PdO-Peak zu dem Pd-Peak und

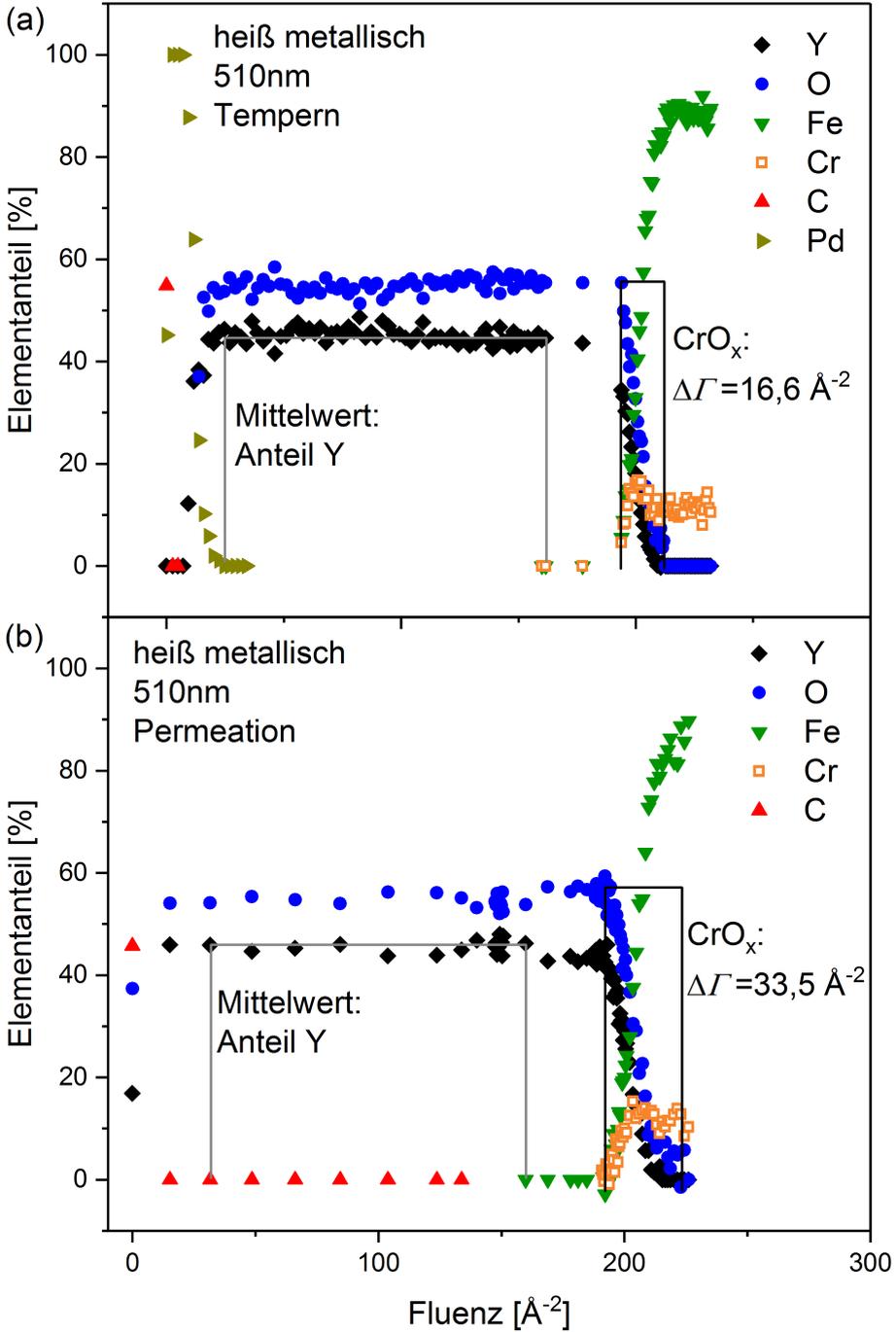


Abbildung 7.55: Das aus den relativen Peak-Intensitäten der XPS-Analyse abgeleitete Tiefenprofil von der Oberfläche bis ins Eurofer nach dem Tempern (a) und nach der Permeationsmessung (b).

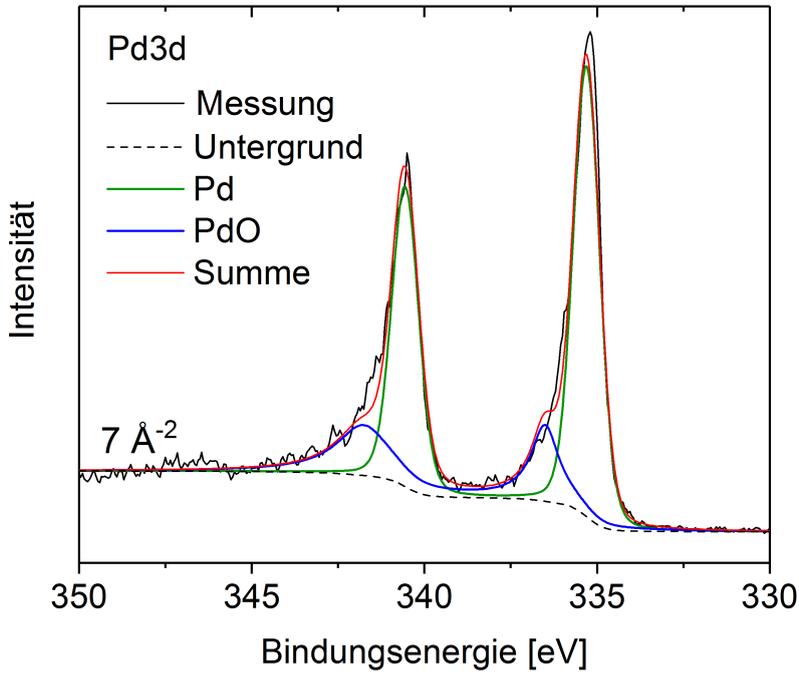


Abbildung 7.56: XPS-Spektrum innerhalb der Palladium-Deckschicht des Pd3d-Orbitals bei einer Fluenz von 7 \AA^{-2} . Dargestellt ist der zugehörige Shirley-Untergrund. Der Fit zeigt die beiden überlagerten Dubletts von Palladium (Pd) und von Palladiumoxid (PdO) sowie die Summe dieser Kurven.

beträgt 15%. Die Auswertung wird mit dem Volumenmodell durchgeführt, wie in Abschnitt 6.1.6 beschrieben.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Temperaturen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in Sauerstoff-Atmosphäre Palladium eine Palladiumoxid-Dünnschicht (PdO) ausbildet [85]. Das weist darauf hin, dass für die Palladium-Deckschicht in dieser Arbeit bei fast $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls die Ausbildung von Palladiumoxid möglich ist. Offenbar bietet das Yttriumoxid beim Tempern dem Palladium den dazu nötigen Sauerstoff an. Der Sauerstoff könnte aber auch von Verunreinigungen im Vakuum beim Tempern stammen.

7.5.4 Struktur und Grenzfläche

Oberfläche und Dünnschicht

Die REM-Aufnahme in Abb. 7.57 des Querschnitts der heiß metallischen Dünnschicht vor dem Tempern konnte nur mit der elektrischen Kontaktierung mittels einer auf der obersten Platin-

Schicht platzierten Nadelspitze erstellt werden, da diese Dünnschicht eine deutlich geringere elektrische Leitfähigkeit aufweist, als dieselbe Yttriumoxid-Dünnschicht nach dem Tempern. Die REM-Aufnahmen nach dem Tempern wurden ohne diese Kontaktierung der obersten Platinschicht durchgeführt. Die Yttriumoxid-Schichtdicke auf Eurofer beträgt jeweils 510 nm.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 7.57 zeigen, dass vor dem Tempern eine horizontal ausgerichtete Struktur in der oberen Hälfte der Dünnschicht existiert, welche einen dunkleren Kontrast aufweist. Diese Struktur könnte Porosität entsprechen. Die REM-Aufnahmen weisen aber darauf hin, dass es sich nicht um Porosität handelt, da diese Struktur im InLens-Modus keine Umrahmung in einem helleren Kontrast aufweist. Aus dem Kontext der TEM-Aufnahme dieser Probe nach dem Tempern in Abb. 7.60 geht aber hervor, dass es sich bei dieser Struktur offenbar um einen Bereich mit einer geringeren Dichte handelt.

Abb. 7.58 zeigt die identisch gefertigte heiß metallische Dünnschicht nach dem Tempern in 800 mbar Deuterium mit einer Palladium-Deckschicht. Die auf $T \approx 300^\circ\text{C}$ eingestellte Oberflächentemperatur des heiß metallischen Deponierungsprozesses führt dazu, dass diese Yttriumoxid-Dünnschicht beim Tempern rissfrei bleibt, wie in Abschnitt 5.2.5 beschrieben.

Die Oberflächenrauheit nimmt beim Tempern auf einen Wert von ca. 20 nm zu, wie es im Profil der REM-Aufnahme erkennbar ist. Ansonsten zeigt die im REM detektierbare Struktur der Dünnschicht keine wesentlichen Veränderungen durch das Tempern.

Abb. 7.59 zeigt die REM-Aufnahmen der Querschnitte und eine REM-Aufsicht einer identisch gefertigten heiß metallischen Dünnschicht nach der Permeationsmessung. In der Permeationsmessung kommt es zu keinen weiteren Veränderungen der Struktur, oder der Oberfläche, die im REM detektierbar wären. Eine Ausnahme bildet die Grenzfläche zum Substrat, bei welcher sich während der Permeationsmessung Chromoxid-Inseln ausbilden, was im folgenden Abschnitt weiter betrachtet wird. Die maximale Schichtdicke der Inselstruktur entspricht dem vertikalen Durchmesser der Inseln von ca. 20 nm. Bei der Aufhellung im InLens-Kontrast in der Abb. 7.59 (b) im oberen Bereich der Dünnschicht handelt es sich um ein Mess-Artefakt.

Grenzfläche

In der REM-Aufnahme des Querschnitts bildet sich beim Tempern keine detektierbare Zwischenschicht bei der Grenzfläche aus, wie es Abb. 7.58 zeigt. Erst nach der zweiwöchigen Permeationsmessung bei ≤ 800 mbar Deuterium-Druck und bei 300°C bis 550°C ist es an der Grenzfläche vereinzelt zur Bildung kleinerer Bereiche in einem dunkleren Kontrast gekommen. Dabei handelt es sich um eine Eisen- oder Chromoxid-Bildung, welche aufgrund der geringen maximalen Dicke von 20 nm nicht mittels EDX analysiert werden kann. Jedoch wird ein geringfügiges Wachstum von Chromoxid an der Grenzfläche zum Substrat mittels XPS gezeigt. Außerdem wird eine geringfügige Eisenoxid-Bildung nach der Permeationsmessung mittels XRD gezeigt.

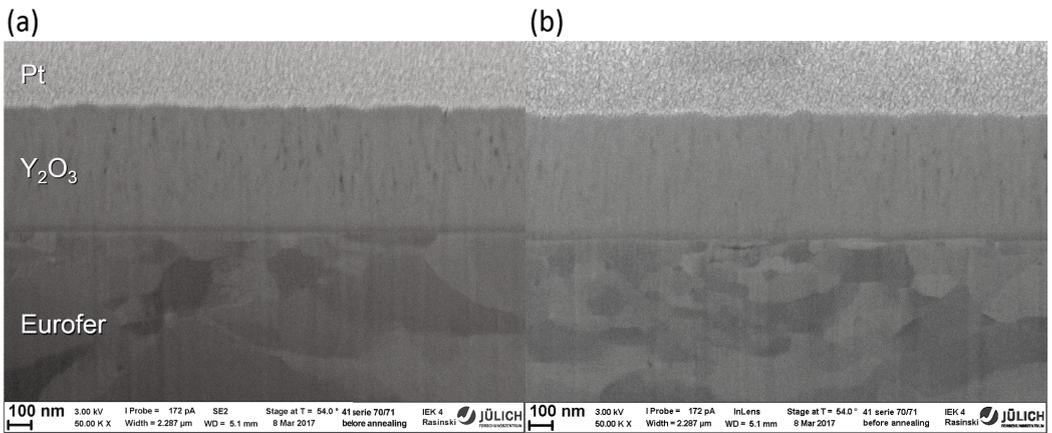


Abbildung 7.57: REM im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) des Querschnitts der Dünnschicht der heiß metallischen Probe nach der Deponierung.

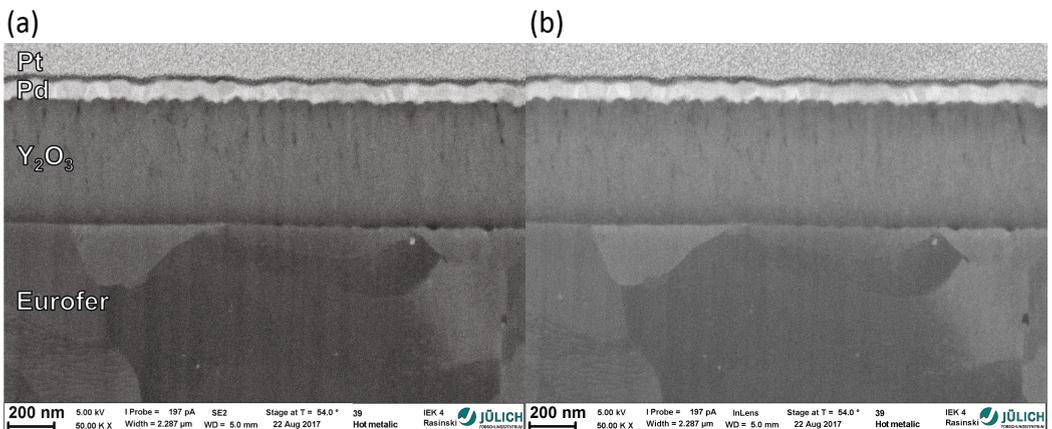


Abbildung 7.58: REM im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) des Querschnitts der Dünnschicht der heiß metallischen Probe nach 15 h Tempern in 800 mbar Deuterium. Auf der Yttriumoxid-Dünnschicht befindet sich eine 75 nm dicke Palladium-Schicht.

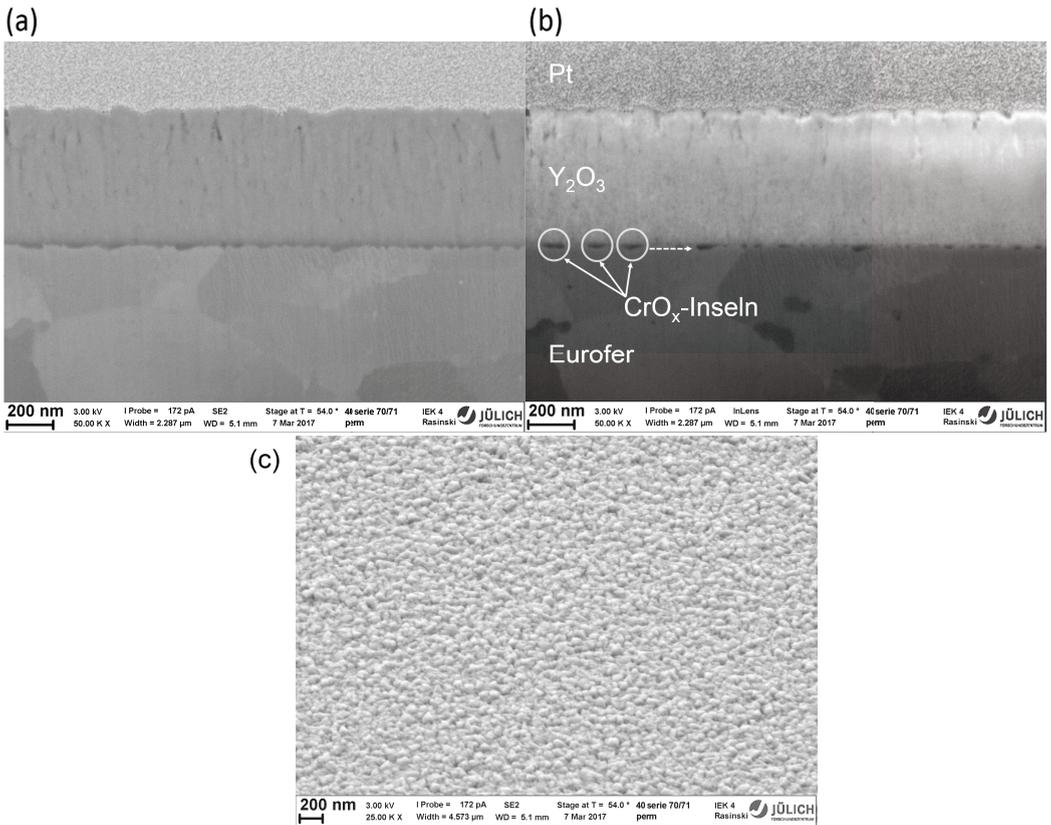


Abbildung 7.59: REM im SE-Modus (a) und im InLens-Modus (b) des Querschnitts der heiß metallischen Dünnschicht nach der Permeationsmessung. Gezeigt ist die Probenseite, welche dem HDV zugewandt war. (c) REM-Aufsicht derselben Probe im SE-Modus.

Während der Permeationsmessreihe ist also keine flächig geschlossenen Zwischenschicht entstanden, die mittels REM detektierbar wäre.

7.5.5 Kornstruktur

Abb. 7.60 zeigt die heiß metallische Y_2O_3 -Dünnschicht auf Eurofer nach der Permeationsmessung. Die helleren vertikalen Linien in der heiß metallischen Dünnschicht zeigen eine geringere Dichte bei den Korngrenzen und belegen die kolumnare Struktur der Körner. Der Durchmesser einiger der säulenförmigen Körner ist offenbar nahe dem Substrats kleiner, als in den höheren Bereichen der Dünnschicht. Der zunehmende Durchmesser einiger Säulen mit der Dünnschicht-Höhe wird auch als V-Form bezeichnet, wie in [51] beschrieben. Die TEM-Aufnahme des Querschnitts weist darauf hin, dass die Kornstruktur in den ersten 50 nm der Y_2O_3 -Dünnschicht oberhalb des Substrats äquial ist.

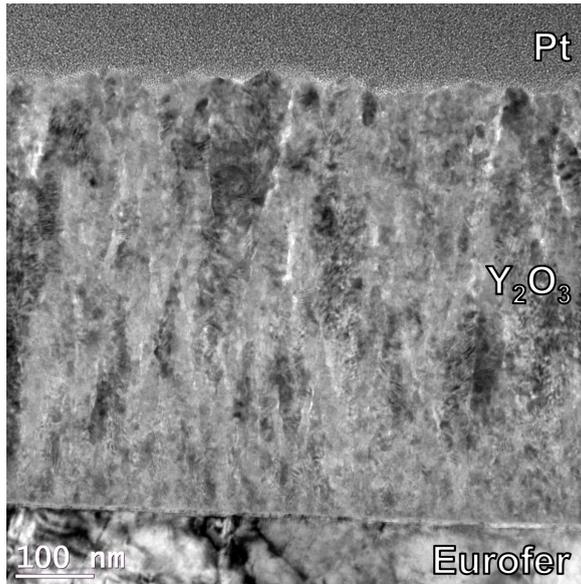


Abbildung 7.60: TEM-Aufnahme des Querschnitts der 510 nm dicken heiß metallischen Dünnschicht auf dem Eurofer-Substrat nach der Permeationsmessung. Gezeigt ist die Probe-seite, welche dem HDV zugewandt war.

7.5.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der heiß metallischen Y₂O₃-Dünnschicht auf Eurofer wird für die Untersuchung der Struktur der Korngrenzen durchgeführt.

Die Flächen der oberen Palladium-Elektroden sind: $A_{min} = 0,3 \text{ mm}^2$ bis $A_{max} = 1,9 \text{ mm}^2$. An die einzelnen Elektroden werden jeweils die Spannungen 0,01 V, 0,1 V und 1 V angelegt. Die Ergebnisse von 7 oberen Elektroden sind im Diagramm der Stromdichte über der elektrischen Feldstärke in Abb. 7.61 dargestellt. Analog zu Abschnitt 7.2.9 folgt aus der Messreihe die mittlere spezifische Leitfähigkeit samt des Vertrauensbereichs des Mittelwertes zu $\sigma_{hm} = 7 \times 10^{-9} \pm 3,2 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

7.5.7 Permeation durch die dicke heiß metallische Y₂O₃-Probe

Um die Entwicklung der Permeationseigenschaften der Dünnschicht unter langer Temperatur-Einwirkung besser zu verstehen, wird der gesamte Messzyklus in den zwei aufeinanderfolgenden Messreihen I und II mit jeweils derselben Probe durchgeführt. Insgesamt werden für alle folgenden heiß metallischen Proben zwei Permeations-Messzyklen durchgeführt. In der Diskussion in Abschnitt 8.2.10 sind alle Messzyklen und Temper-Zeiten tabellarisch dargestellt.

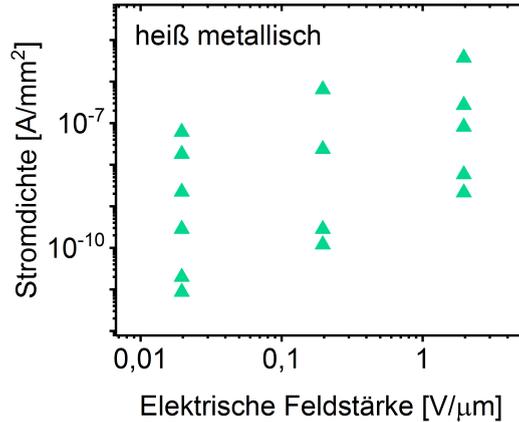


Abbildung 7.61: Stromdichte gegen elektrische Feldstärke der heiß metallischen Probe ($d = 510\text{ nm}$) nach dem Tempern.

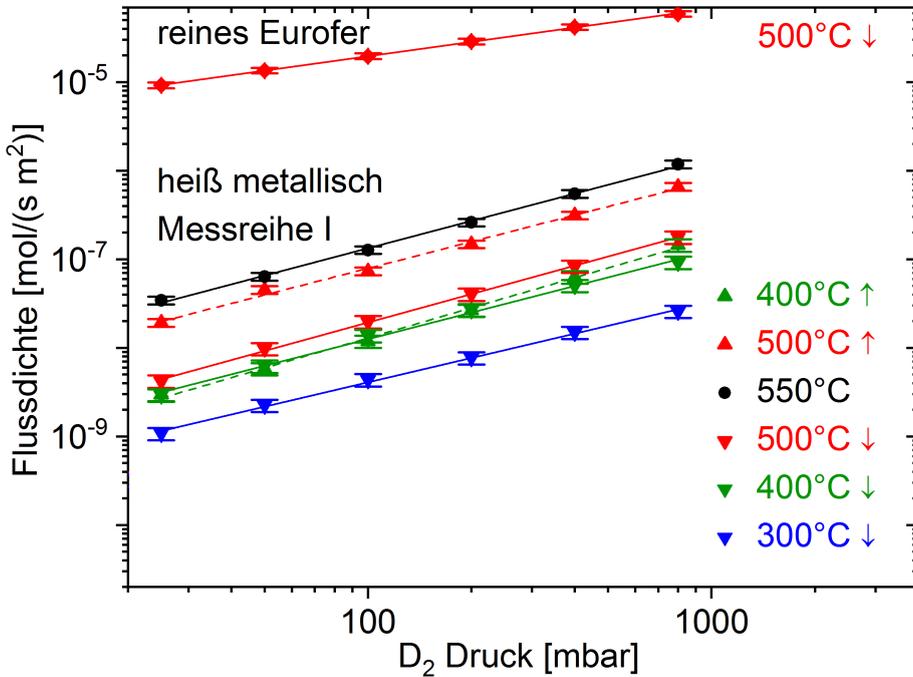


Abbildung 7.62: Permeationsmessung der im Vakuum getemperten heiß metallischen Dünnschicht in der Messreihe I.

Permeations-Messreihe I

Abb. 7.62 zeigt die Permeationsflussdichte der im Vakuum getemperten heiß metallischen Dünnschicht mit der beidseitigen Gesamtschichtdicke von 1020 nm in der Messreihe I. Zuvor wurde die Probe für 16 h im Vakuum getempert. Die heiß metallische Probe zeigt nur eine geringe Abweichung zwischen den Permeationsflussdichten des ansteigenden und abfallenden

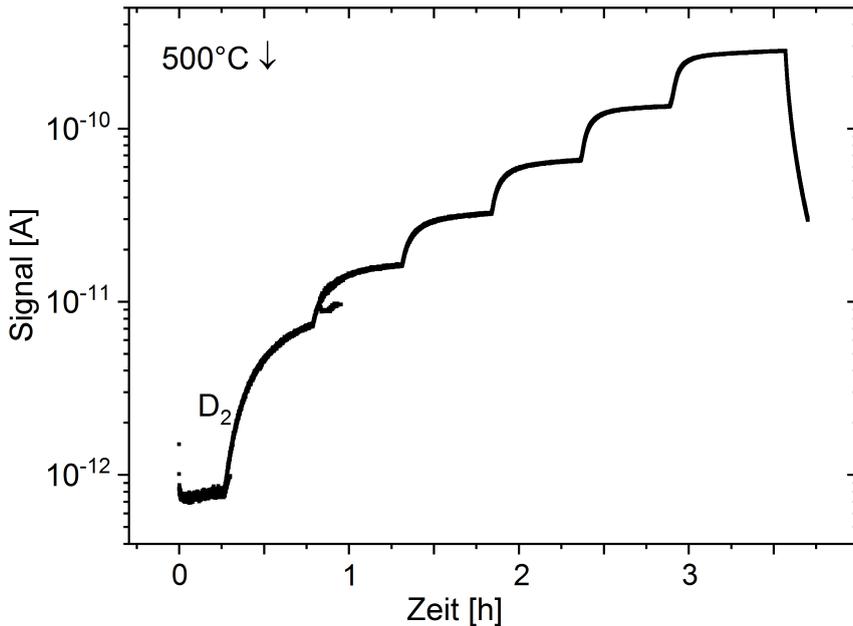


Abbildung 7.63: QMS-Signal des D_2 -Moleküls der Permeationsmessung bei $500^\circ\text{C}\downarrow$ der heiß metallischen Probe in der Messreihe I.

Temperaturverlaufs, abgesehen von den Messkurven bei 500°C . Im Mittel der $500^\circ\text{C}\downarrow$ -Kurve beträgt der PRF 1000 ± 170 .

Der Permeationsfluss im steigenden Temperaturverlauf bei $300^\circ\text{C}\uparrow$ weist keine ausreichende Stabilität auf und wird daher nicht weiter betrachtet.

Die Stabilität des fallenden Temperaturverlaufs ist größer, da sich hier der Permeationsfluss innerhalb eines Druckintervalls im HDV von ca. 30 min in Messreihe I und II schneller an einen konstanten Wert anschmiegt. In Abb. 7.63 ist das QMS-Signal der Permeationsmessung bei $500^\circ\text{C}\downarrow$ dargestellt. Die nicht vollständige Stabilisierung des Permeationsflusses innerhalb eines Druckintervalls wirkt sich stark auf die Steigung a_I aus. Dementsprechend ist die Abschätzung für die Abweichung von der Steigung des Regimes Δa groß. Unter Berücksichtigung dieser großen Abweichung Δa liegt die durchschnittliche Steigung dieser Messreihe im Bereich von 0,5. Die Steigungen der entsprechenden Messkurven im Diagramm weichen entsprechend der Abweichung Δa stark zu größeren Steigungen ab, wie es in Tabelle 7.9 angegeben ist. Im Rahmen dieser großen Abweichung ist keine eindeutige Aussage über das Regime möglich, aber die Ergebnisse deuten auf das diffusionslimitierte Regime hin. In Tabelle 7.9 sind die Steigungen der Kurven der 550°C -, der $500^\circ\text{C}\downarrow$ - und $400^\circ\text{C}\downarrow$ -Messung des fallenden Temperaturverlaufes, samt der Abweichung von der Steigung des Regimes angeben.

Wie es in Abb. 7.63 erkennbar ist, erreicht der Permeationsfluss in der 800 mbar-Druckstufe grundsätzlich einen nahezu stabilen Wert, da sich das System bei großem Druck schneller sta-

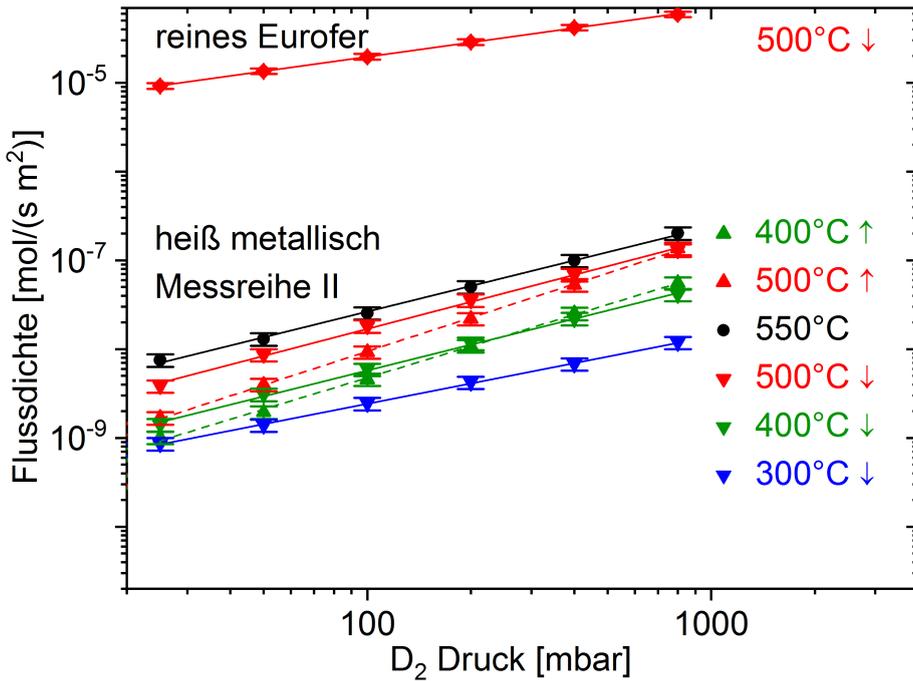


Abbildung 7.64: Permeationsmessung der heiß metallisch Dünnschicht in der Messreihe II. Die Probe wird nach dem Tempern im Verlauf der Messreihe I zusätzliche für 3 Tage bei 400 °C im Vakuum getempert.

bilisiert. Aufgrund dieser stabilen Druckstufen bei 800 mbar konnte der PRF von jeder Probe dieser Arbeit mit einem stabilisierten Permeationsfluss bestimmt werden. Gleiches gilt für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Proben über die jeweiligen Permeationsmessungen bei 800 mbar.

Die beiden 500°C-Messkurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs weisen stark unterschiedliche Flussdichten auf, was bei den entsprechenden Messkurven der beiden Temperaturen 400°C und 300°C nicht der Fall ist. Zwischen der 550°C- und der 500°C↓-Kurve wird die Dünnschicht für über 70 h bei > 500°C im Vakuum getempert. Diese Temper-Zeit ist wesentlich länger als die Temper-Zeiten mit 15 h zwischen den anderen Messkurven. Während dieser langen Temper-Zeit ist der Permeationsfluss um einen Faktor von ca. 4 abgefallen, was auf eine Veränderung der Barriereigenschaften hindeutet.

Im gesamten Zyklus wird über die Messzeit jedoch kein kontinuierlich fallender Permeationsflusses beobachtet. Das zeigen die beiden Messkurven bei 400°C, die jeweils sehr dicht beieinander liegen. Offenbar wird der Permeationsfluss während der Messzeit in Deuterium von zwei Effekten in entgegengesetzter Richtung beeinflusst. Der zweite Effekt könnte das Deuterium-Befüllen der Dünnschicht sein. Dieses Befüllverhalten weist eine deutlich andere Charakteris-

| Temperatur | a_I | Δa_I | a_{II} | Δa_{II} |
|------------|-------|--------------|----------|-----------------|
| 550°C | 1 | -0,5 | 1 | -0,2 |
| 500°C↓ | 1 | -0,5 | 1 | -0,2 |
| 400°C↓ | 1 | -0,4 | 1 | -0,2 |

Tabelle 7.9: Die Steigung des Regimes a der heiß metallischen Dünnschicht der Messreihen I und II, samt der Abweichung von der Steigung des Regimes Δa .

tik auf, als das Befüllen der keramischen Proben. So ist das Befüllverhalten der heiß metallischen Dünnschicht schwächer ausgeprägt. Außerdem ist dieses Befüllen vollständig reversibel. Das heißt, beim Tempern im Vakuum zwischen 300°C und 550°C für einige Stunden wird das befüllte Deuterium der Dünnschicht wieder vollständig desorbiert.

Permeations-Messreihe II

Die Messreihe II wird nach 3 weiteren Tagen Tempern bei 400°C im Vakuum der Permeations-Anlage durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.64 dargestellt.

Die jeweiligen Kurven bei gleichen Temperaturen des ansteigenden und fallenden Temperaturverlaufs liegen sehr nahe beieinander. Daraus folgt, dass sich die Permeation der Dünnschicht in Messreihe II weitgehend stabilisiert hat. Der PRF der Dünnschicht der Messreihe II beträgt im Mittel der 500°C↓ Messung 1100 ± 190 .

Der Vergleich der Messreihen I und II zeigt, dass das zusätzliche Tempern von insgesamt einer Wochen die Permeation der Dünnschicht weiter absenkt. So hat der PRF verglichen zur Messreihe I um den Faktor 1,1 zugenommen.

Die Auswertung über das Regime der Messreihe II ist in Tabelle 7.9 dargestellt und verhält sich analog zur Messreihe I.

Aktivierungsenergie

Die Analyse der Aktivierungsenergie steht in einem Zusammenhang zu dem Regime der Proben. Aus den Permeations-Ergebnissen aller heiß metallischer Proben geht hervor, dass der Wasserstoff durch die heiß metallischen Dünnschichten im diffusionslimitierten Regime permeiert, wie es in Abschnitt 8.2.9 zusammenfassend dargestellt wird. Im diffusionslimitierten Regime entspricht die Steigung der Druckkurven im Arrheniusgraph der Aktivierungsenergie $E_{Perm} = E_s + E_D$.

Abb. 7.65 zeigt den Arrheniusgraphen der heiß metallischen Dünnschicht der Messreihe II. Messreihe I wird hier nicht verwendet, aufgrund der Abweichung der beiden 500°C-Kurven dieser Messreihe. Die Aktivierungsenergie für die 800 mbar↓-Messkurve der heiß metallischen Probe in der Messreihe II beträgt $E_{Permh.m.} = 45 \pm 1,7 \text{ kJ/mol}$, wobei der Fehler aus der Statistik der Geradenanpassung resultiert. Für das Ergebnis der Aktivierungsenergie werden

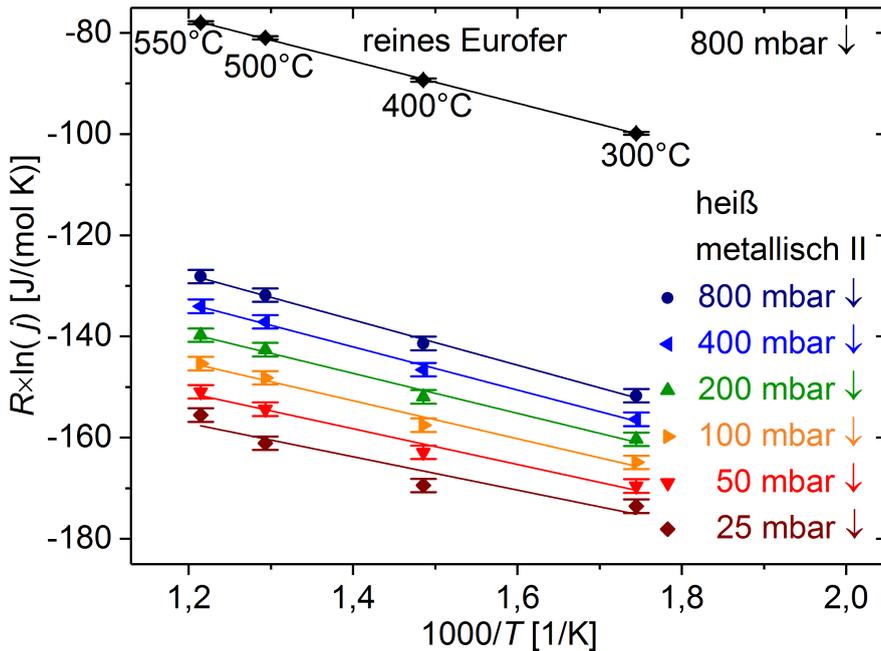


Abbildung 7.65: Arrheniusgraph im fallenden Temperaturverlauf der heiß metallischen Dünnschicht der Messreihe II.

nur die 800 mbar↓-Druckstufen ausgewertet, welche jeweils ein ausreichend stabilisiertes QMS-Signal des Permeationsflusses aufweisen, wie es in Abb. 7.63 gezeigt ist.

7.5.8 Heiß metallisches Y_2O_3 mit Palladium-Deckschicht

Struktur der Palladium-Schicht

Die Qualität der Palladium-Deckschicht auf der heiß metallischen 510 nm dicken Yttriumoxid-Dünnschicht auf Eurofer wird mittels REM analysiert, wie in der REM-Aufsicht in Abb. 7.66 (a) gezeigt. Die Aufsicht auf diese Palladium-Dünnschicht auf dem Eurofer-Substrat zeigt keine Risse oder Delamination der Palladium-Beschichtung nach dem Tempern für 15 h in 800 mbar Deuterium. Die Oberflächenrauheit der Yttriumoxid-Dünnschicht wurde auf die Palladium-Deckschicht übertragen. Nach dem Tempern überdeckt die Palladium-Schicht die gesamte Yttriumoxid-Oberfläche, wie es auch aus der REM-Aufnahme des Querschnitts in Abb. 7.66 (b) hervorgeht. Somit sind diese Proben für Permeationsmessungen geeignet.

Permeations-Messreihe I

Abb. 7.67 zeigt den Graphen der Permeationsmessung der für 3 Tage bei 550 °C im Vakuum und in Deuterium getemperten heiß metallischen Dünnschicht mit der beidseitigen Gesamtschichtdicke von 1020 nm und mit der Palladium-Deckschicht. Die Probe zeigt nur einen

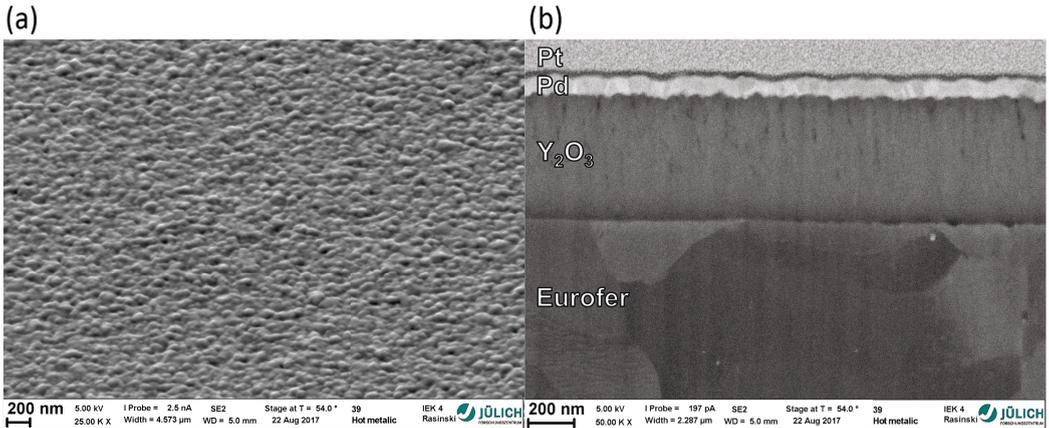


Abbildung 7.66: REM-Aufsicht (a) und Seitenansicht des FIB-Schnitts (b) im SE-Modus der heiß metallische Dünnschicht auf Eurofer, welche mit einer 75 nm dicken Palladium-Dünnschicht beschichtet und anschließend in Deuterium getempert wurde.

geringen Unterschied zwischen den Permeations-Kurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs. Im Rahmen der Messfehler ist diese Abweichung selbst für die beiden 300 °C-Messkurven gering.

Hierbei handelt es sich um die einzige Permeationsmessung bei der einige Messwerte unterhalb des Kalibrationslecks 0 liegen. Daraus folgt die große Abschätzung der Messfehler der 400 °C- und 300 °C-Messkurven, wie es im Diagramm eingezeichnet ist.

Im Mittel der 500 °C \downarrow -Kurve beträgt der PRF 5500 ± 920 .

Der Permeationsfluss stabilisiert sich nahezu vollständig innerhalb eines Druckintervalls im HDV. Somit existiert auf die Steigung $a_{Pd I}$ der Messkurven nur eine geringfügige Abweichung der Steigung des Regimes $\Delta a_{Pd I}$. In Tabelle 7.10 sind die Steigungen der Kurven der 550 °C- und der 500 °C \downarrow -Messung des fallenden Temperaturverlaufes samt der Abweichungen der Steigungen angegeben. Die Kurven in diesem hohen Temperaturbereich sind mit der geringsten Fehlern dieser Messreihe behaftet. Im Rahmen der Abweichung der Steigung des Regimes entspricht die Steigung 0,5. Der Wasserstoff permeiert folglich im rein diffusionslimitierten Regime.

Stabilisierte Permeations-Messreihe II

Um das Regime der Probe eindeutig und ohne eine Abschätzung für die Abweichung der Steigung zu bestimmen, wird eine stabilisierte Permeations-Messreihe II durchgeführt. Vor der Messreihe II wird die Probe nicht zusätzlich getempert. Abb. 7.68 zeigt den Graphen der Permeationsmessreihe der heiß metallischen Dünnschicht mit Palladium in der Messreihe II. Bei den Temperaturen 500 °C und 550 °C werden Permeationsmessungen mit längeren Messzyklen durchgeführt mit mehr als 3 h Messzeit pro konstanter Druckstufe. Die 550 °C*-Messung (gelbe Kurve) derselben Probe weist eine noch längere Messzeit auf. Diese beiden 550 °C-Messungen

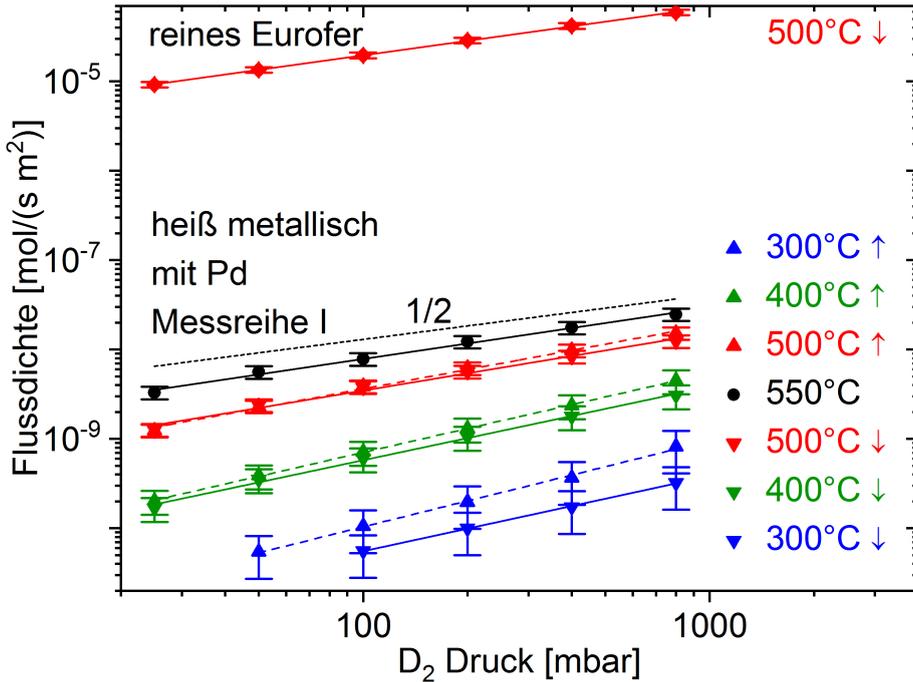


Abbildung 7.67: Permeationsmessung der heiß metallischen Dünnschicht mit Palladium in der Messreihe I.

| Temperatur | $a_{Pd I}$ | $\Delta a_{Pd I}$ | $a_{Pd II}$ | $\Delta a_{Pd II}$ |
|--------------------------------|------------|-------------------|-------------|--------------------|
| 550°C | 0,58 | ≈ 0 | 0,51 | 0 |
| 550°C^* | - | - | 0,49 | 0 |
| $500^\circ\text{C} \downarrow$ | 0,64 | -0,05 | 0,49 | 0 |

Tabelle 7.10: Die Steigung des Regimes $a_{Pd I}$ und $a_{Pd II}$ der heiß metallischen Dünnschicht mit Palladium der Messreihen I und II, samt der Abweichung von der Steigung des Regimes Δa .

führen zu den gleichen Ergebnissen. Das QMS-Signal im Beispiel der Permeationsmessung bei 550°C in Abb. 7.69 zeigt die vollständige Stabilisierung des Permeationsflusses innerhalb jeder konstanten Druckstufe. Mit diesen stabilisierten Permeationsmessungen lässt sich die Steigung der Kurven eindeutig als 0,5 identifizieren. Eine Abweichung von der Steigung des Regimes ist nicht vorhanden $\Delta a_{Pd II} = 0$. Die Ergebnisse sind in in Tabelle 7.10 aufgeführt. Die heiß metallische Probe mit Palladium ist also rein diffusionslimitierend.

Wie es jeweils durch die identische theoretische Kurve mit der Steigung $1/2$ in den Abbildungen 7.67 und 7.68 veranschaulicht wird, verändert sich der Permeationsfluss im Rahmen der Messfehler in der Messreihe II nicht gegenüber der Messreihe I. Im Mittel der $500^\circ\text{C} \downarrow$ -Kurve beträgt der PRF 5000 ± 840 .

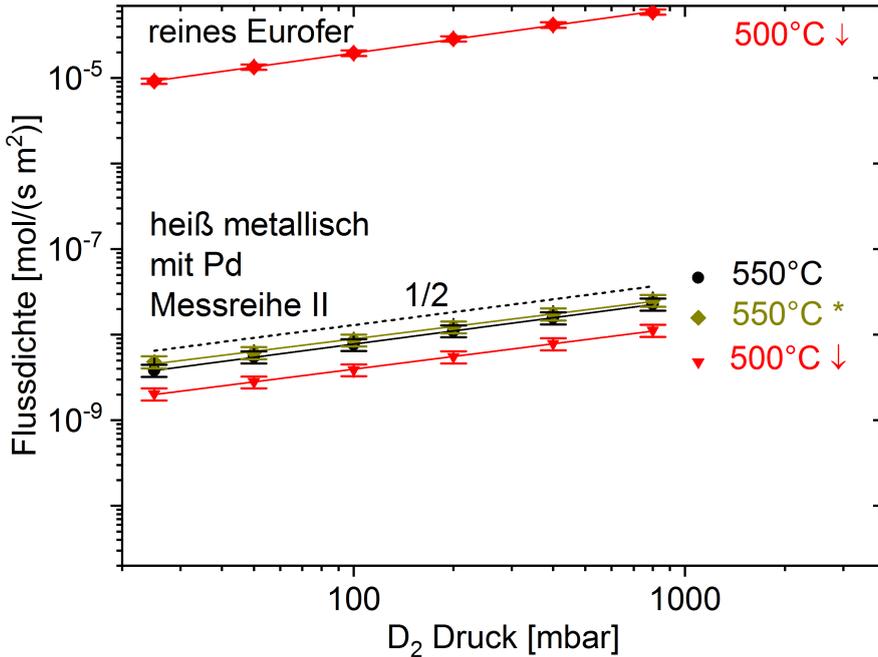


Abbildung 7.68: Permeationsmessung der heiß metallischen Dünnschicht mit der Palladium-Deckschicht in der zweiten stabilisierten Messreihe II mit langen Messzeiten. Die 550°C*-Messung (gelbe Kurve) weist eine längere Messzeit auf als die Messzeit derselben Probe in der 550°C-Messung (schwarze Kurve).

Aktivierungsenergie

Abb. 7.70 zeigt im Arrheniusgraphen die 800 mbar \downarrow -Messkurven der heiß metallischen Dünnschicht ohne Palladium der Messreihe II und im Vergleich die heiß metallische Dünnschicht derselben Schichtdicke mit Palladium der Messreihe I.

Die Messreihe II der Probe mit Palladium wird hier nicht betrachtet, da diese Messreihe nicht über eine ausreichend Anzahl an Temperaturstufen für diese Darstellung verfügt. In Messreihe I dieser Probe stimmen die Messkurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs überein, so dass sich die Aktivierungsenergie ohne eine entsprechende Abweichung bestimmen lässt. Das Regime der heiß metallischen Probe wurde als diffusionslimitiert identifiziert. Im diffusionslimitierten Regime entspricht die Steigung der Druckkurven im Arrheniusgraphen der Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} . Die Aktivierungsenergie der Permeation der Messkurve der heiß metallischen Probe mit Palladium beträgt $E_{Perm_{hmPd}} = 68 \pm 1,8 \text{ kJ/mol}$, wobei der Fehler aus der Statistik der Geradenanpassung resultiert. Die Unterschiede der beiden Aktivierungsenergien der Proben mit und ohne Palladium sind Gegenstand der Diskussion in Abschnitt 8.2.9.

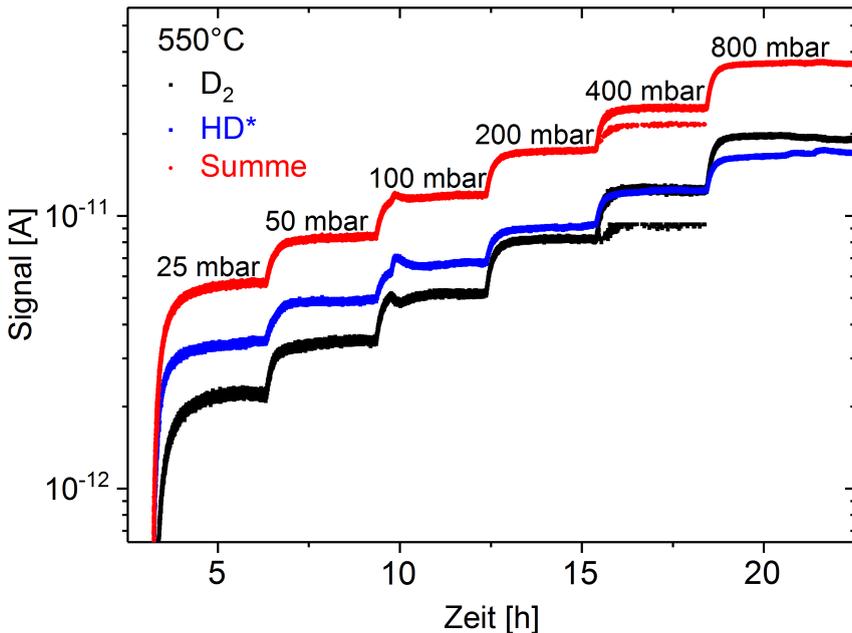


Abbildung 7.69: QMS-Signale der Permeationsmessung bei 550°C der heiß metallischen Probe mit Palladium in der Messreihe II. Der Betrag des stufenweise ansteigenden Drucks im HDV ist angegeben. Die Kurve HD* wird in Abschnitt 6.2.3 erläutert. Die Summe der beiden gezeigten Kurven stellt den Permeationsfluss des Deuteriums dar.

7.5.9 Dünne heiß metallische Y_2O_3 -Probe

Zur weiteren Bestätigung des diffusionslimitierten Regimes der heiß metallischen Proben wird eine heiß metallische Dünnschicht mit einer kleineren Schichtdicke als 500 nm gefertigt. Ausschließlich das diffusionslimitierte Regime weist eine Abhängigkeit des Permeationsflusses von der Schichtdicke auf. In Abschnitt 8.2.9 wird der Permeationsfluss in Abhängigkeit der unterschiedlichen heiß metallischen Schichtdicken im Kontext des Regimes diskutiert.

Oberfläche und Grenzfläche

Die REM-Aufsicht der 110 nm dicken heiß metallischen Dünnschicht nach der Permeationsmessung zeigt in Abb. 7.71, dass die Topografie des Eurofer-Substrats auf die Oberfläche der Dünnschicht übertragen wurde.

Die Dünnschicht speziell dieses Deponierungsprozesses weist eine Eigenschaft auf, welche bei keinem anderen Deponierungsprozess in dieser Arbeit beobachtet wurde. In unterschiedlichen Orientierungen befinden sich einige quaderförmige Partikel mit einer Kantenlänge im Bereich von 150 nm auf der Oberfläche. Sie dringen teilweise in die Dünnschicht ein, wobei aber der Großteil ihres Volumens aus der Oberfläche hervortritt. Die Quader werden bereits direkt nach der Deponierung beobachtet. Abb. 7.71 zeigt einen dieser Quader nach der Permeationsmes-

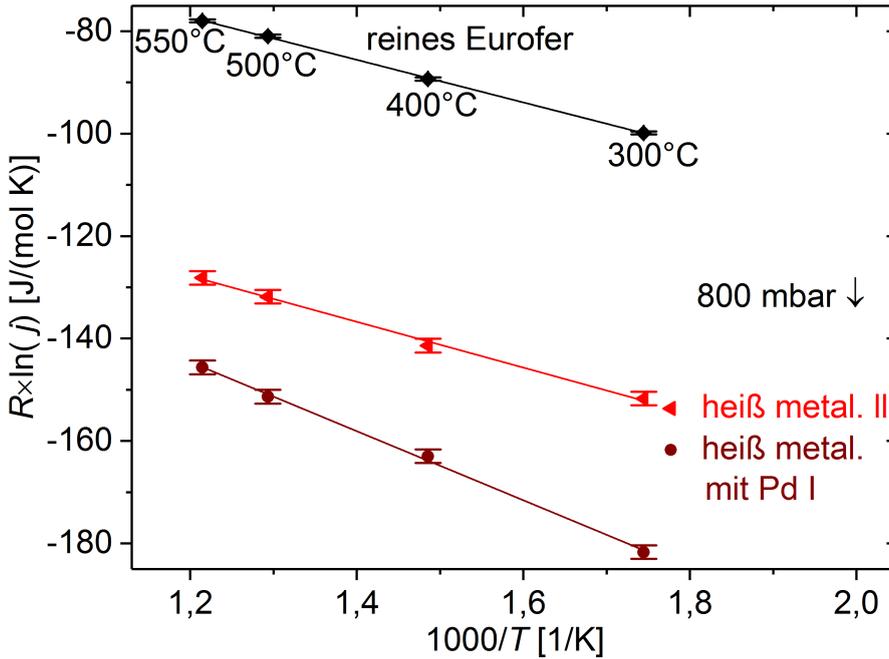


Abbildung 7.70: 800 mbar \downarrow -Messkurven im Arrheniusgraphen der heiß metallischen Dünnschicht mit und ohne Palladium.

sung. Entweder sind die Quader ausgehend von einem Keim während der Deponierung auf der Dünnschicht aufgewachsen, oder aber sie wurden als ganzer Partikel während der Deponierung auf der Oberfläche abgeschieden. Obwohl sie die Dünnschicht offenbar geringfügig beschädigen, verursachen sie keine durchgängige Unterbrechung der flächigen Barriere, wie es der FIB-Schnitt durch die Mitte des Quaders in Abb. 7.72 (b) zeigt. Da die Quader nur in einer geringen Dichte von ca. 0,01 Partikel/ μm^2 auf der Oberfläche auftreten, ist ihr Einfluss auf die Permeationsmessungen vernachlässigbar. Die Quader konnten in keinem weiteren Deponierungsprozess reproduziert werden.

Chemische Analyse der Quader

Abb. 7.73 zeigt die zweidimensionalen EDX-Diagramme des Quaders auf der 110 nm dicken heiß metallischen Dünnschicht. Das Diagramm des Eisens (Fe) zeigt eine große Signal-Intensität innerhalb des Quaders und des Eurofer-Substrats. Außer Eisen und Fluor gehen keine weiteren Elemente aus den EDX-Spektren hervor, aus denen der Quader bestehen könnte. Im EDX-Spektrum ist keine Unterscheidung zwischen Eisen und Fluor möglich, da die entsprechenden charakteristischen Peaks zu dicht beieinander liegen. Da reines Fluor nicht als Festkörper vorliegt, handelt es sich bei dem Gebilde sehr wahrscheinlich um einen Eisen-Quader. Die Aufnahme des Sauerstoffes (O) zeigt, dass der Quader kein Oxid ist.

In den Diagrammen des Sauerstoffes (O) und des Yttriums (Y) ist die Yttriumoxid-Dünnschicht

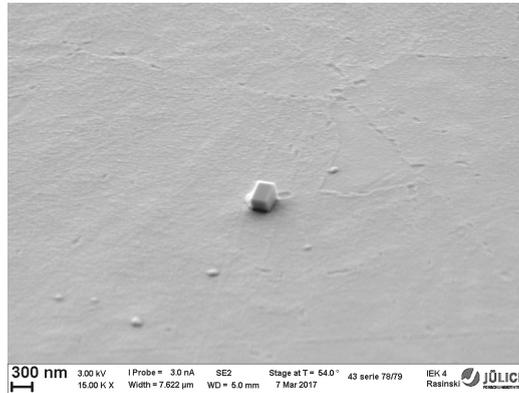


Abbildung 7.71: REM-Aufsicht im SE-Modus auf die 110 nm dünne heiß metallischen Schicht nach der Permeationsmessung. In der Permeationsmessung war diese Probenseite dem NDV zugewandt. Ausschließlich auf dieser Probenseite befinden sich quaderförmige Partikel. Die Partikel-Dichte auf der Dünnschichtoberfläche beträgt ca. $0,01 \text{ Partikel}/\mu\text{m}^2$. Die Aufnahme zeigt ca. $50 \mu\text{m}^2$ der Probenoberfläche.

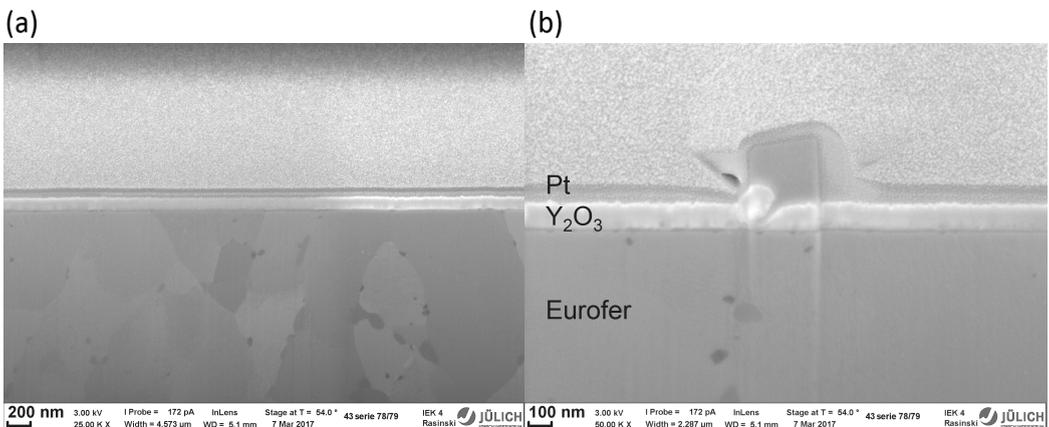


Abbildung 7.72: REM-Aufnahmen im InLens-Modus. (a) Querschnitt der 110 nm dünnen heißen metallischen Schicht nach der Permeationsmessung. Gezeigt ist die Probenseite, welche dem NDV zugewandt war. (b) Querschnitt des Quaders auf derselben Schicht.

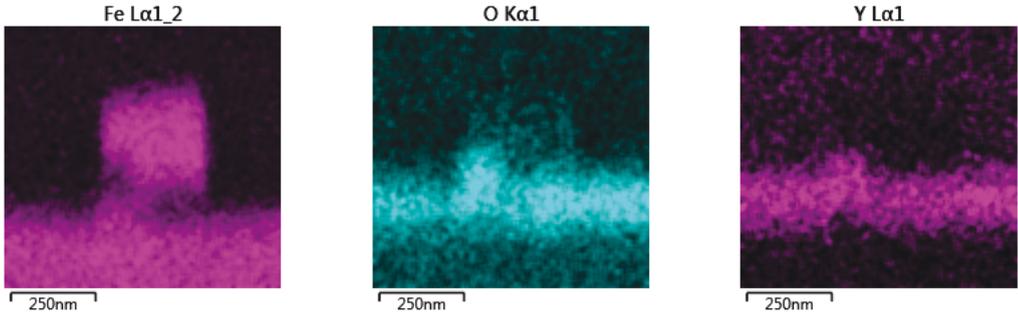


Abbildung 7.73: Ortsaufgelöste zweidimensionale EDX-Diagramme des Querschnitts des Quaders auf der dünnen heiß metallischen Yttriumoxid-Schicht von Eisen (Fe), Sauerstoff (O) und Yttrium (Y).

| Temperatur | $a_{\text{dünn I}}$ | $\Delta a_{\text{dünn I}}$ | $a_{\text{dünn II}}$ | $\Delta a_{\text{dünn II}}$ |
|------------|---------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 550°C | 1 | -0,6 | 0,78 | ≈ 0 |
| 500°C↓ | 0,78 | 0 | 0,68 | 0 |

Tabelle 7.11: Die Steigung des Regimes der dünnen heiß metallischen Probe der Messreihen I und II, samt der Abweichung von der Steigung des Regimes Δa .

unterhalb des Quaders erkennbar. Die Dünnschicht wurde durch den eindringenden Quader nicht durchgängig beschädigt, so dass der Einfluss der Quader auf den Permeationsfluss vernachlässigbar ist.

Permeations-Messreihe I

Abb. 7.74 zeigt den Graphen der Permeationsmessreihe der für 17 h im Vakuum getempernten heiß metallischen Dünnschicht mit der beidseitigen Gesamtschichtdicke von 360 nm in der Messreihe I.

Die Probe zeigt nur eine geringe Abweichung zwischen den Permeationsflussdichten des ansteigenden und abfallenden Temperaturverlaufs, abgesehen von dem großen Unterschied zwischen der 500°C↑- und der 500°C↓-Kurve. Die stark unterschiedlichen Flussdichten dieser Kurven verhalten sich vollkommen analog zu der gleichen Abweichung der entsprechenden Kurven der dicken heiß metallischen Probe. Grund für die Abweichung dieser beiden Kurven ist eine mehrtägige Temper-Zeit auf einer Temperaturstufe im Vakuum anstelle der typischen Dauer einer Temperaturstufe von einem Tag, wie es für die dicke heiß metallische Probe ausführlich diskutiert wird. Im Mittel der 500°C↓-Kurve beträgt der PRF 360 ± 40 .

Die ausreichende Stabilisierung des Permeationsflusses innerhalb eines Druckintervalls im HDV ist in Abb. 7.75 des QMS-Signals im Beispiel der Permeationsmessung bei 500°C↓ dargestellt. Aus dieser Permeationsmessung folgt, dass keine Abweichung von der Steigung Regimes existiert.

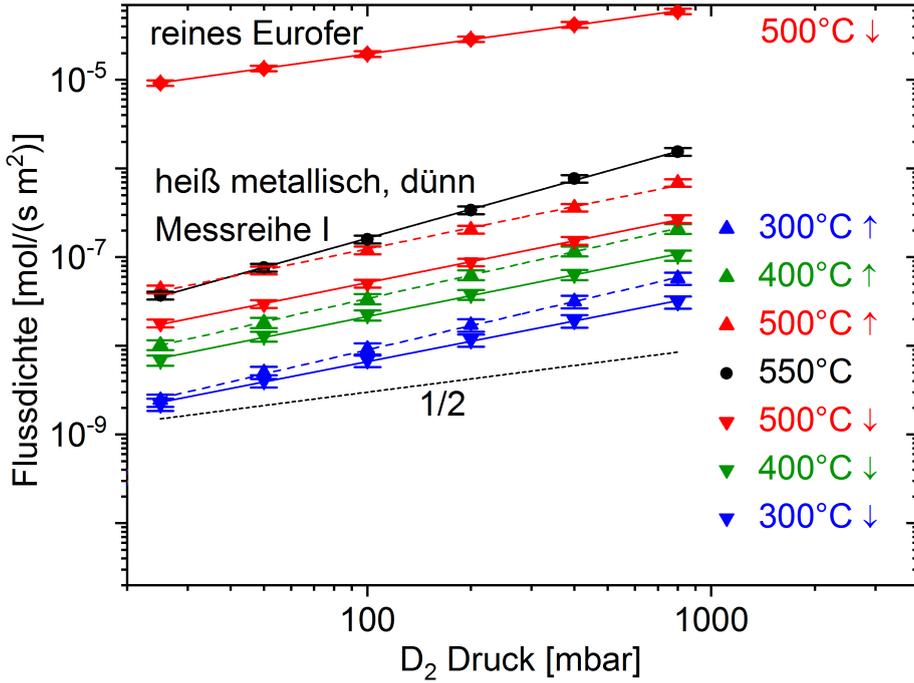


Abbildung 7.74: Permeationsmessung der im Vakuum getemperten dünnen heiß metallischen Probe.

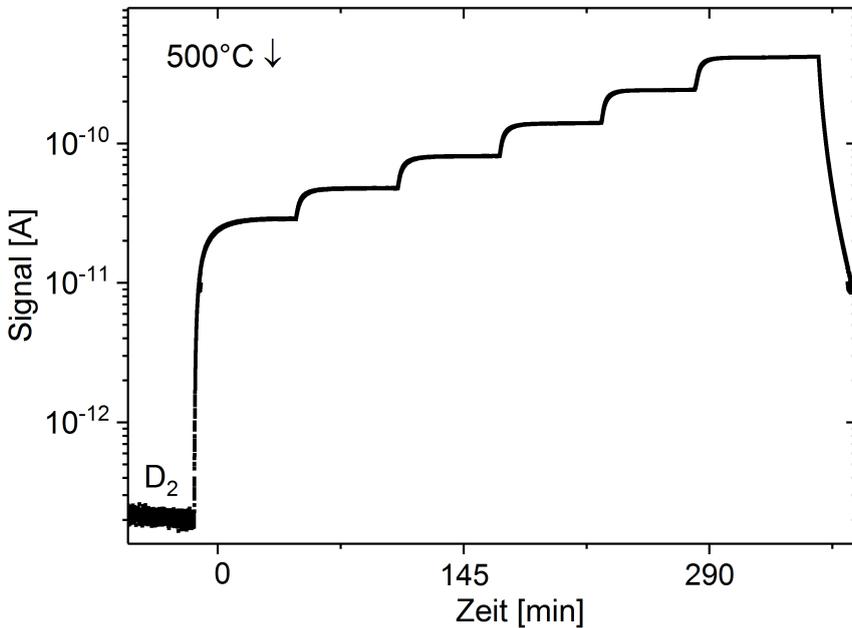


Abbildung 7.75: QMS-Signal der Permeationsmessung bei $500^\circ\text{C} \downarrow$ der dünnen heiß metallischen Probe der Messreihe I.

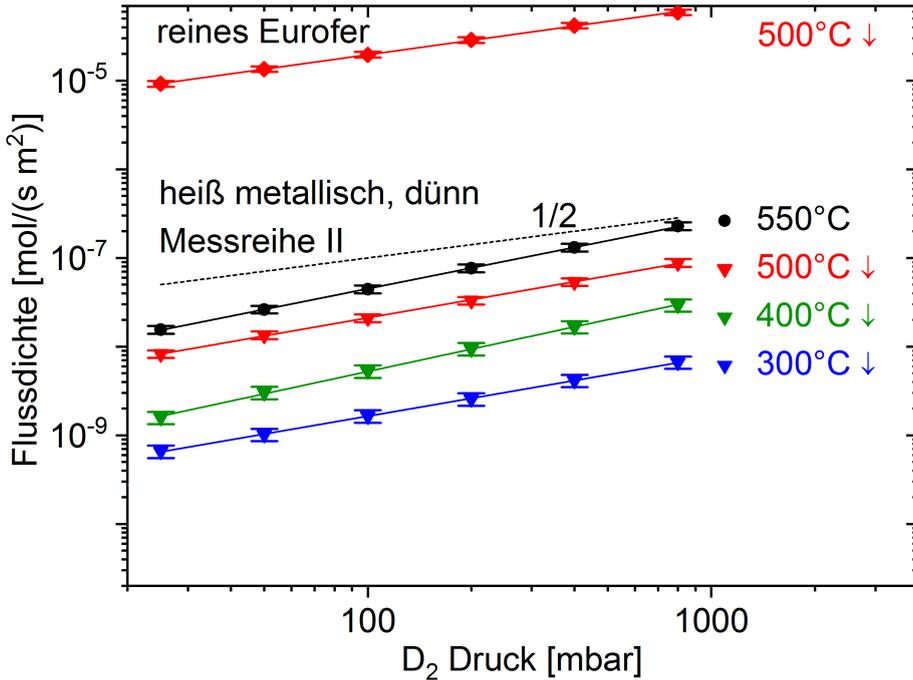


Abbildung 7.76: Permeationsmessung der dünnen heiß metallischen Probe nach zusätzlichen 85 h Tempern in Messreihe II.

tiert mit $\Delta a_{\text{dünn I}}^{500^\circ\text{C}\downarrow} = 0$. Die Messreihe I weist bei bestimmten Temperaturen Messkurven auf, die eine solche Stabilisierung nicht erreichen. Beispielsweise zeigt die 550°C -Messkurve eine großen Abweichung von der Steigung des Regimes mit $\Delta a_{\text{dünn I}}^{550^\circ\text{C}} = -0,6$, wie es in Tabelle 7.11 zusammengefasst ist.

Während der Messung weist die dünne heiß metallische Probe eine außergewöhnlich starke Abnahme des Permeationsflusses mit der Temper-Zeit auf, wie es auch aus der Folgenden Messreihe II hervorgeht. Bei keiner anderen Probe dieser Arbeit tritt eine so starke Abnahme des Permeationsflusses mit der Temper-Zeit auf. Im speziellen für diese Probe kann diese starke Abnahme des Permeationsflusses im gesamten Temperaturbereich zu der beobachteten breiten Streuung der Steigungen dieser Probe führen, wie es in Tabelle 7.11 dargestellt ist. In diesem Zusammenhang ist der Permeationsfluss nach der längsten Temper-Zeit am besten stabilisiert. Wie in Abschnitt 6.2.9 beschrieben, wird im Folgenden berücksichtigt, dass der Betrag der Abweichung eine Abschätzung für die untere Grenze von $|\Delta a|$ ist, so dass die Probe das diffusionslimitierte Regime mit der Steigung 0,5 aufweisen kann. Unter Berücksichtigung der Abweichung Δa entsprechen die Messergebnisse dieser Probe dem diffusionslimitierten Regime oder dem gemischten Regime, wobei das oberflächenlimitierte Regime ausgeschlossen werden kann. Im Kontext der Messergebnisse aller heiß metallischen Proben dieser Arbeit und im Kontext dieser speziellen und starken Abnahme des Permeationsflusses bei der dünnen heiß

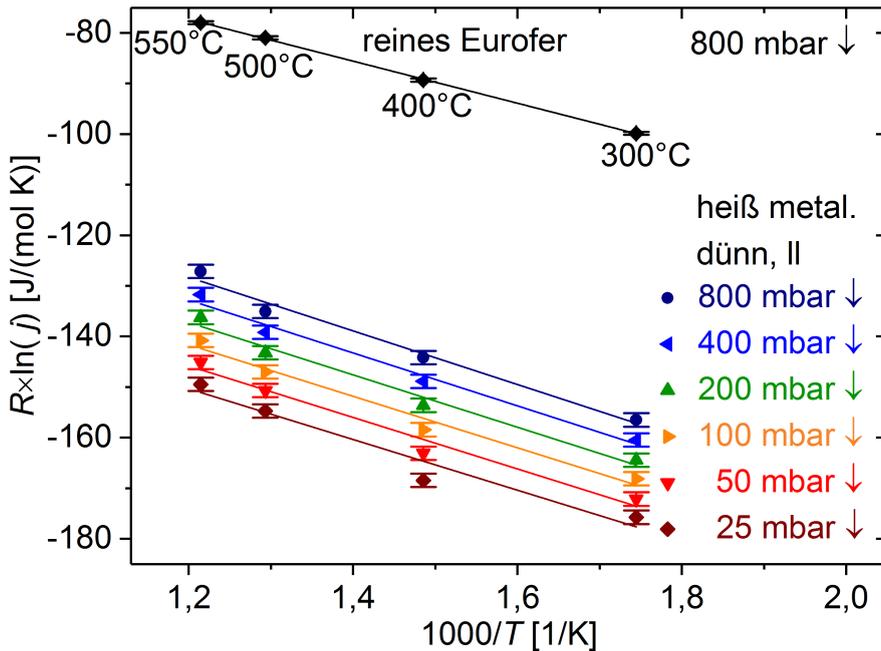


Abbildung 7.77: Arrheniusgraph im fallenden Temperaturverlauf der dünnen heiß metallischen Probe der Messreihe II.

metallischen Probe, weisen diese Messreihen auf das diffusionslimitierte Regime der dünnen heiß metallischen Probe hin.

Permeations-Messreihe II

Um die Entwicklung der Permeation der Barriere unter langen Temper-Zeiten zu untersuchen, wird die heiß metallische Dünnschicht für weitere 85 h im Probenhalter der Permeations-Anlage bei 550°C im Vakuum und in Deuterium getempert. Die Permeationsmessung ist in Abb. 7.76 dargestellt. Nach dem Tempern wird die Permeationsmessung nur im fallenden Temperaturverlauf durchgeführt. Im Mittel der 500°C↓-Kurve beträgt der PRF 900 ± 100 . Nach dem Tempern steigt der PRF somit um den Faktor 2,5 an.

Tabelle 7.11 zeigt, dass sich in Messreihe II keine wesentlichen Veränderungen des Messergebnisses in Bezug auf das Regime ergeben.

Aktivierungsenergie

Abb. 7.77 zeigt den Arrheniusgraphen der heiß metallischen Dünnschicht in der Messreihe II. Messreihe I wird hier nicht verwendet, aufgrund der Abweichung der beiden 500°C-Kurven dieser Messreihe. Bei dieser Probe zeigen die verwendeten 800 mbar↓-Druckstufen des QMS-Signals der Permeationsmessung einen stabilen und konstanten Permeationsfluss, wie es in Abb. 7.75 gezeigt ist. Für das Ergebnis der Aktivierungsenergie werden jeweils nur die 800 mbar↓-

Druckstufen ausgewertet. Aus Abschnitt 8.2.9 geht hervor, dass der Wasserstoff die heiß metallischen Dünnschichten im diffusionslimitierten Regime permeiert. Somit entspricht die Steigung der Kurve im Arrheniusgraphen der Aktivierungsenergie.

Die Aktivierungsenergie der Permeation der 800 mbar \downarrow -Druckkurve der dünnen heiß metallischen Probe beträgt $E_{Perm\,dünn} = 53 \pm 4,9$ kJ/mol.

In Abschnitt 8.1 wird die Grenzfläche zum Substrat, die Mikrostruktur und insbesondere die Kornstruktur der heiß metallischen Dünnschichten diskutiert. Im Kontext der anderen Dünnschicht-Systeme werden die Permeationsflüsse durch die heiß metallischen Proben in Abschnitt 8.2 diskutiert.

Kapitel 8

Zusammenfassende Diskussion

Abschnitt 8.1 bezieht sich auf die drei folgenden Yttriumoxid-Dünnschichtsysteme: Die keramische Dünnschicht, das Schichtsystem und die heiß metallische Dünnschicht. In diesem Kapitel werden die Analysen über die Mikrostruktur, die kristallographische Phase, die Grenzfläche zum Eurofer-Substrat, die Stöchiometrie sowie die elektrische Leitfähigkeit diskutiert. Die Permeationsmessungen dieser Proben werden in Abschnitt 8.2 diskutiert. Für die Permeationsmessungen werden nur Yttriumoxid-Dünnschichtsysteme auf Eurofer verwendet, die nach zyklischer thermischer Belastung bis 550 °C keine Delamination und keine Risse, oder zumindest keine durchgängigen Risse aufweisen.

8.1 Struktur der Proben

8.1.1 Kristallographische Phase

Die Reflexe der kubischen Phase des Yttriumoxids der vier wichtigsten Proben dieser Arbeit jeweils nach der Deponierung und nach dem Tempern sind in Abb. 8.1 (a und b) gezeigt. Die kalt metallische und die heiß metallischen Dünnschicht weisen nach der Deponierung eine kubisch-monokline Mischphase auf. Nach der Deponierung sind die Gitterkonstanten dieser beiden Dünnschichten größer als nach dem Tempern. Das ist eine Folge der Gitterdehnung durch Sauerstoff-Atome auf Zwischengitterplätzen. Beim Tempern verringert sich die Gitterkonstante, da der Sauerstoff aus der Dünnschicht entweicht.

Nach der Deponierung zeigen die keramische Dünnschicht und das Schichtsystem eine metastabile und teilweise monokline Mischphase. Die große Peak-Breite weist auf eine geringe kristallographische Ordnung, oder einen amorphen Anteil in diesen Dünnschichten hin. Nach der Deponierung ist dieser amorphe oder gering geordnete Anteil dieser Dünnschichten der aussichtsreichste Kandidat für die sauerstoffreiche Phase bei den Korngrenzen.

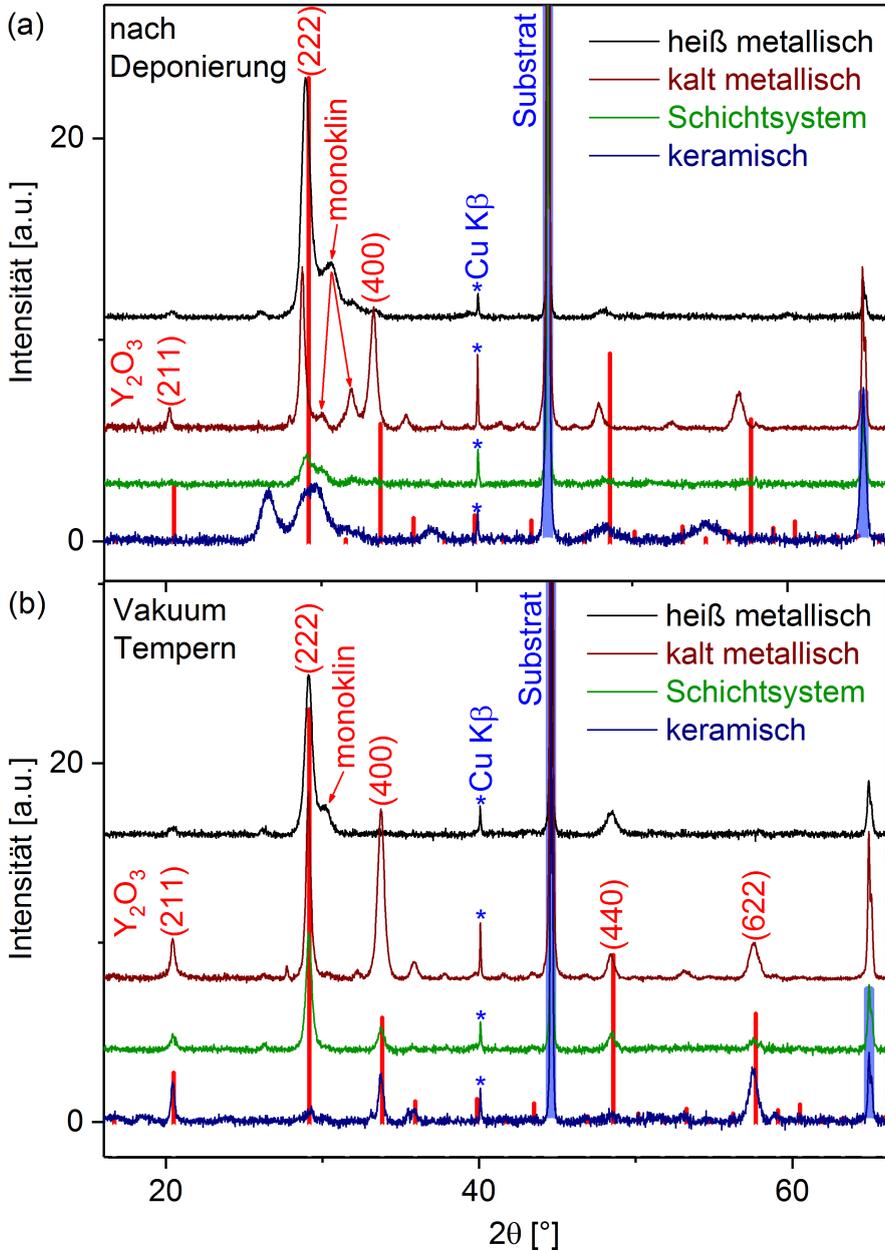


Abbildung 8.1: Diffraktogramme nach dem Untergrundabzug von der keramischen Dünnschicht, vom Schichtsystem, von der heiß metallischen Dünnschicht auf Eurofer und von der kalt metallischen Dünnschicht auf P92 jeweils nach der Deponierung (a) und nach dem Tempern (b). Die Literaturreflexe des kubischen Yttriumoxids (rot) und des kubischen Eisens (blau) sind eingezeichnet [84].

Die kristallographische Phase nach dem Tempern ist bei allen Proben kubisch. Nach dem Tempern ist die monokline Phasen-Komponente bei keiner der Proben mehr nachweisbar, außer bei den heiß metallischen Proben.

Reflexe mit sehr schwachen Intensitäten sind hier nicht beschriftet und werden im Einzelnen nur im Ergebnisteil charakterisiert.

8.1.2 Stöchiometrie

Die Stöchiometrie des Yttriumoxids ist in allen Proben der Permeationsmessungen jeweils gleich dem Y/O-Verhältnis von 40%/60%, das der Y_2O_3 -Stöchiometrie entspricht.

In der GDOES-Analyse beträgt der Sauerstoff-Anteil der kalt metallischen Dünnschicht nach der Deponierung $70\% \pm 3,5\%$ und der keramische Dünnschicht $80\% \pm 3,5\%$. Beim Tempern entweicht der über-stöchiometrische Sauerstoff aus der Yttrium-Oxid-Dünnschicht. Nach dem Tempern entspricht der Sauerstoff-Anteil dieser beiden Dünnschichten $60\% \pm 3,5\%$, was der Gleichgewichts-Stöchiometrie von Y_2O_3 entspricht. Dieses Ergebnis der Stöchiometrie wird für die getemperte keramische Dünnschicht auf Stahl auch mittels Rutherford-Rückstreuung bestätigt.

Wie in Abschnitt 6.1.7 beschrieben, ist der absolute Fehler der Elementanteile in Keramiken in der GDOES-Analyse kleiner als in der XPS-Analyse. In der XPS-Analyse verhält sich das präferentielle Zerstäuben in allen analysierten Proben dieser Arbeit gleich, so dass die relative Messunsicherheit des Elementanteils beim Vergleich dieser Proben in der XPS-Analyse klein ist und der Standardabweichung der Messung von $1,3\%$ entspricht. Im Gegensatz hierzu ist die absolute XPS-Messunsicherheit mit ca. 17% in dieser Arbeit groß. Laut XPS-Analyse der heiß metallischen und der keramischen Probe nach dem Tempern sowie der heiß metallischen Probe nach der Permeationsmessung streut die relative Sauerstoff-Häufigkeit dieser Proben über einen Bereich von weniger als $1,5\%$. Innerhalb der Standardabweichung von $1,3\%$ zeigt die XPS-Analyse somit, dass die heiß metallische und die keramische Probe nach dem Tempern die gleiche Stöchiometrie aufweisen. Außerdem zeigt die XPS-Analyse, dass die Permeationsmessung die Stöchiometrie der heiß metallischen Probe nicht beeinflusst.

Im Kontext der XPS-Analyse und im Rahmen ihrer kleinen relativen Messunsicherheit folgt aus der GDOES-Analyse, dass nach dem Tempern die absolute Yttrium-Häufigkeit der keramischen Dünnschicht und der heiß metallischen Dünnschicht jeweils $40\% \pm 3,5\%$ beträgt. Das entspricht für jede der Proben der Gleichgewichts-Stöchiometrie von Y_2O_3 .

Die hier angewandten Analysen führen also insgesamt zu dem Resultat, dass nach dem Tempern alle Yttriumoxid-Dünnschichten für die Permeationsmessungen die Y_2O_3 -Stöchiometrie aufweisen.

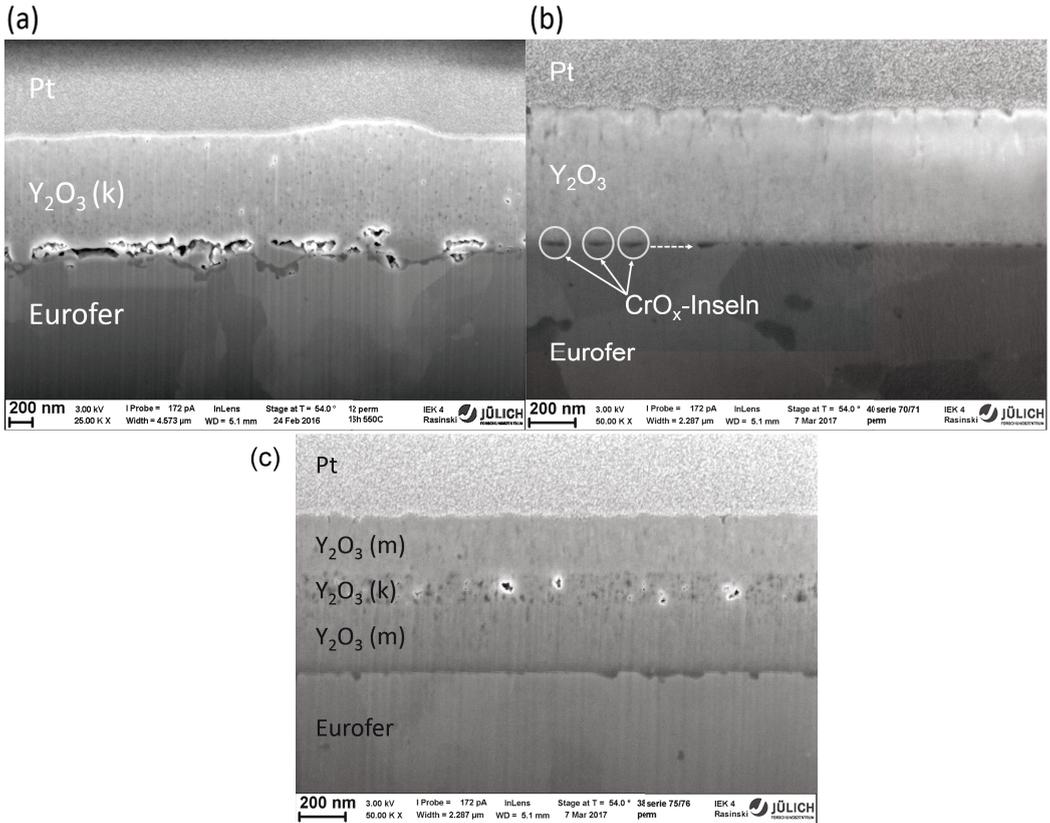


Abbildung 8.2: Poren und Oberflächenrauheit in der REM-Aufnahme des Querschnitts jeweils nach der Permeationsmessung der keramischen Probe im SE-Modus (a), der heiß metallischen Probe im InLens-Modus (b) und des Schichtsystems mit den beiden kalt metallischen Schichten (m) und der keramischen Schicht (k) im InLens-Modus (c).

8.1.3 Poren, Oberflächenrauheit und Grenzfläche

Abb. 8.2 zeigt die REM-Aufnahme des Querschnitts der keramischen Probe, der heiß metallischen Probe und des Schichtsystems jeweils nach den Permeationsmessungen. Die Porosität ist in der keramischen Dünnschicht sowie in der keramischen Schicht des Schichtsystems deutlich stärker ausgeprägt als in der heiß metallischen Schicht und als in den kalt metallischen Schichten des Schichtsystems.

In den Grundlagen des Kristallwachstums in Kapitel 3.6 wird die keramische Dünnschicht der äquaxialen Struktur und die heiß metallische Dünnschicht der kolumnaren Struktur zugeordnet, wie es auch in der schematischen Skizze in Abb. 8.5 dargestellt ist. Die kalt metallische Dünnschicht weist Ähnlichkeiten zur heiß metallischen Dünnschicht auf. In Hinblick auf das Modell des Kristallwachstums wird dies begründet mit demselben Sauerstoffanteil der beiden Deponierungsprozesse, wie in Abb. 8.5 (b) dargestellt. Im Modell des Kristallwachstums

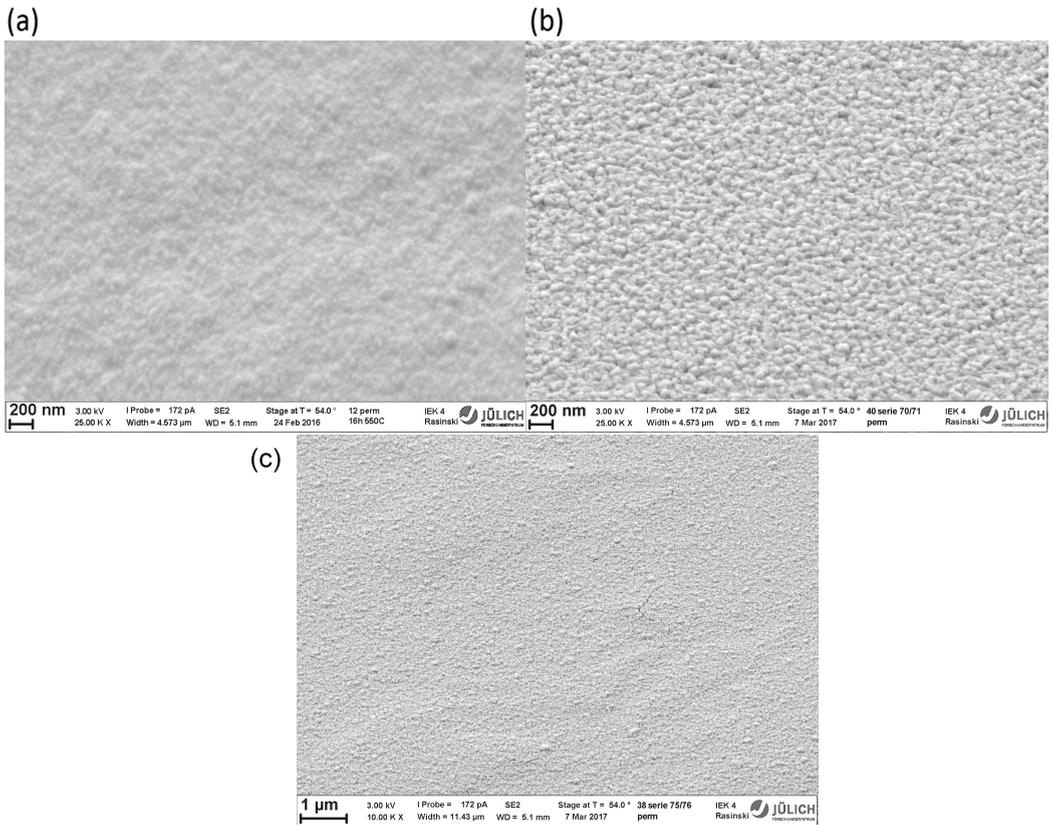


Abbildung 8.3: Oberflächenrauheit in der REM-Aufsicht jeweils nach der Permeationsmessung der keramischen Probe (a), der heiß metallischen Probe (b) und des Schichtsystems (c).

weist die metallische Y_2O_3 -Dünnschicht eine höhere Oberflächenrauheit auf als die keramische. Das stimmt überein mit den Seitenansichten und auch mit den drei REM-Aufsichten der drei Dünnschichten in Abb. 8.3. Die Aufnahmen zeigen, dass die Oberflächenrauheiten der kalt metallischen und der heiß metallischen Dünnschicht größer sind als die der keramischen Dünnschicht.

Chromoxid-Zwischenschicht in der keramischen Probe

In der EDX- und der XPS-Analyse wird gezeigt, dass beim Tempern eine ca. 100 nm dicke Zwischenschicht entsteht, wie es auch aus der REM-Abbildung 8.2 (a) und der TEM-Abbildung 8.4 (a) hervorgeht. Sie besteht hauptsächlich aus Chromoxid. Ein kleiner Anteil im oberen Bereich der Zwischenschicht besteht aus Eisenoxid. Zwischen Zwischenschicht und Substrat entstehen beim Tempern außerdem große Poren.

Grenzfläche zwischen heiß metallischer Schicht und Substrat

Das Tiefenprofil der XPS-Analyse zeigt, dass nach dem Tempern an der Grenzfläche eine

Chromoxid-Anreicherung entsteht. Während der Permeationsmessung verdoppelt sich der Bereich dieser Anreicherung im Tiefenprofil der XPS-Analyse. Das Chromoxid bildet auch nach der Permeationsmessung im Rahmen der maximalen Auflösung der REM-Aufnahme des Querschnitts keine flächig geschlossene Schicht aus. Der dunklere Kontrast in der REM-Seitensicht in Abb. 8.2 (b) zeigt, dass das Chromoxid an der Grenzfläche zum Substrat nach der Permeationsmessung nicht homogen flächig verteilt ist, sondern Inseln ausbildet. Der maximale vertikale Durchmesser der Inseln beträgt 20 nm. Im Vergleich zur keramischen Probe ist das Volumen des Chromoxids an der Grenzfläche extrem klein. An der Grenzfläche bilden sich keine Poren und es kommt zu keiner Delamination.

Grenzfläche zwischen Schichtsystem und Substrat

Die Analysen lassen darauf schließen, dass sich die kalt metallische Grenzfläche zum Substrat in der REM-Aufnahme in Abb. 8.2 (c) analog zur heiß metallischen Grenzfläche verhält, aber einen noch kleineren Chromoxid-Bereich aufweist, da in dieser REM-Aufnahme kein Chromoxid erkennbar ist.

8.1.4 Dichte und Kornstruktur

Die TEM-Aufnahmen in diesem Abschnitt werden von Yttriumoxid-Dünnschichten auf Eurofer nach der Permeationsmessung erstellt. In der Präparation für das TEM werden die Yttriumoxid-Dünnschichten mit Platin beschichtet. Das Eurofer-Substrat befindet sich in den Abbildungen jeweils unten und die Platin-Schicht oben.

Abb. 8.4 stellt die drei TEM-Aufnahmen der Querschnitte der Yttriumoxid-Dünnschichten auf Eurofer der keramischen Probe, der heiß metallischen Probe und des Schichtsystems jeweils nach den Permeationsmessungen dar.

Im Allgemeinen weist ein heller Farbkontrast auf eine geringere Materialdichte hin. Der relative Kontrast von zwei unterschiedlichen Abbildungen enthält jedoch keine Information. Der Kontrast des Schichtsystems in Abb. 8.4 (c) zeigt, dass die keramische Dünnschicht grundsätzlich eine geringere Dichte aufweist als die Dichte der kalt metallischen Dünnschicht. Die geringere Dichte der keramischen Schicht ist konsistent mit ihrer größeren Porosität.

Die keramische Kornstruktur ist äquiaxial und die heiß metallische Kornstruktur ist kolumnar, wie es jeweils in Abb. 8.4 (a und b) gezeigt ist. Diese beiden Strukturen entsprechen dem Modell des Kristallwachstums, wie es in der schematischen Skizze in Abb. 8.5 (a und b) gezeigt ist. Die höhere Deponierungs-Temperatur und die höhere Schichtdicke der heiß metallischen als der kalt metallischen Schichten führt offenbar dazu, dass die heiß metallischen kolumnaren Säulen im oberen Bereich der Dünnschicht größere Durchmesser aufweisen als die der kalt metallischen Schichten. In den TEM-Aufnahmen ist folglich die kolumnare Struktur der heiß metallischen

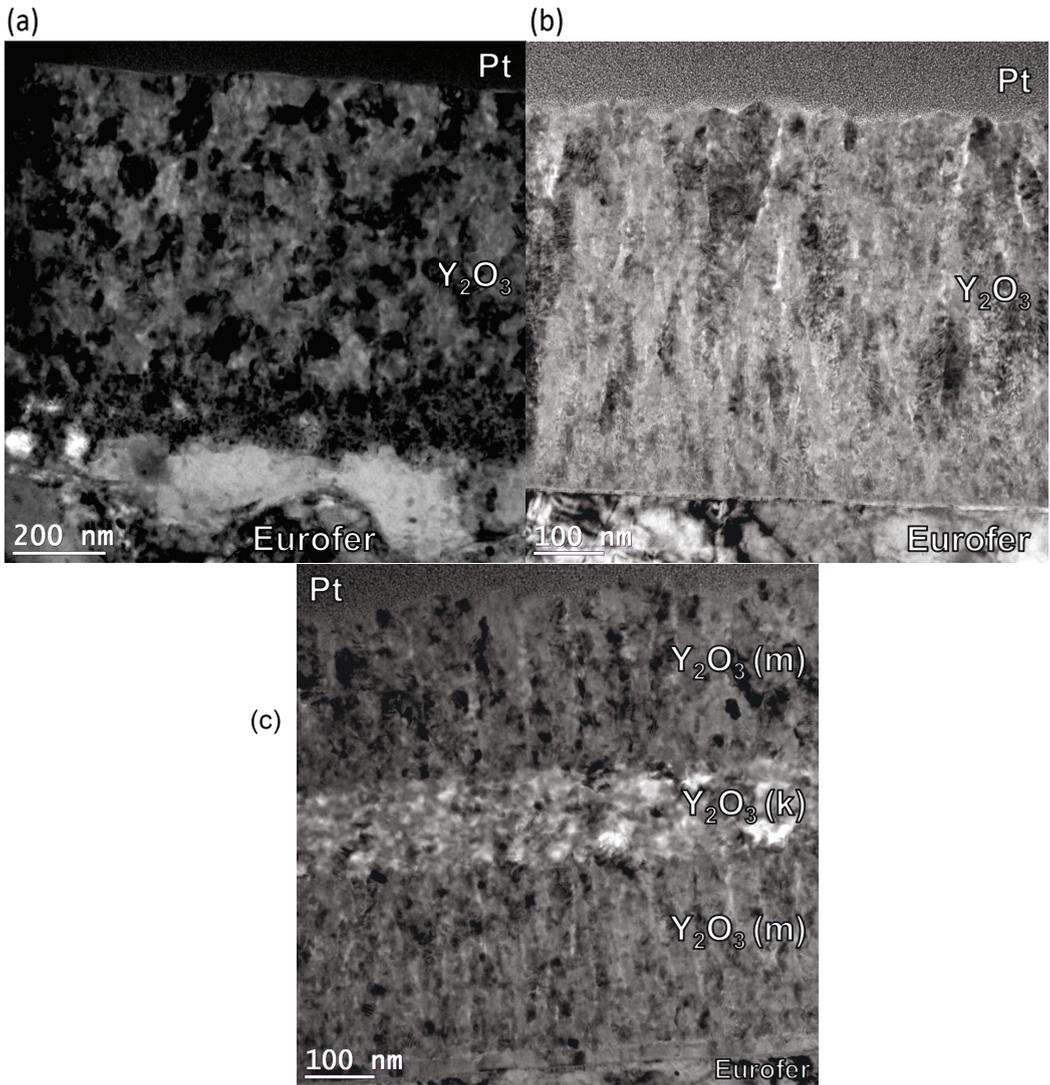


Abbildung 8.4: TEM-Aufnahmen der Querschnitte nach der Permeationsmessung: keramisch (a), heiß metallisch (b) und Schichtsystem (c) mit den beiden kalt metallischen Schichten (m) und der keramischen Schicht (k). (a) Bei der keramischen Schicht existiert zwischen Eurofer und Yttriumoxid eine Zwischenschicht in einem hellerem Kontrast, welche aus Chromoxid, Eisenoxid und Poren besteht. Diese Aufnahme der keramischen Schicht unterscheidet sich in ihrer Skalierung von den beiden anderen.

Schicht stärker ausgeprägt erkennbar als in der unteren und oberen kalt metallischen Schicht des Schichtsystems in Abb. 8.4 (c). Die mittlere keramische Schicht des Schichtsystems verfügt über die äquiaxiale Struktur, wie in der schematischen Skizze in Abb. 8.5 (c).

In dem Modell der kolumnaren Struktur führt die Wachstumskonkurrenz der Körner zu dem nach oben zunehmenden Durchmesser der Körner, wie es auch in Abb. 8.4 (b) der Fall ist. Das

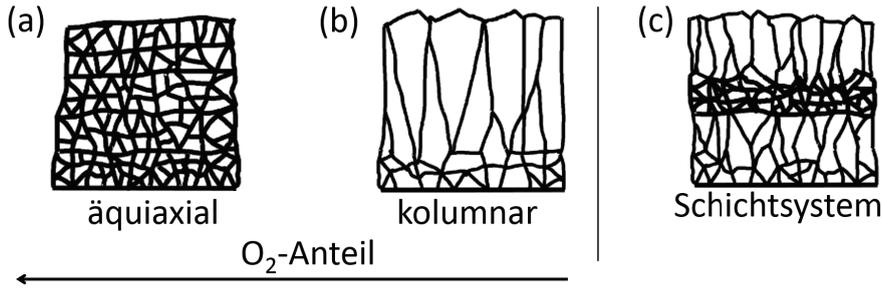


Abbildung 8.5: Kornstruktur in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils. Der größere Sauerstoffanteil entspricht dem keramischen Magnetron-Prozess (a) und der kleinere Sauerstoffanteil dem heiß metallischen Magnetron-Prozess (b). Kornstruktur des Schichtsystems (c).

stimmt mit der schematischen Skizze in Abb. 8.5 (b) überein. Diese V-Form der säulenförmigen Kornstruktur ist typisch für diesen Kornwachstumsprozess im Magnetron [51], wie es in Abschnitt 3.6 beschrieben wird. Dieser Wachstumsprozess führt dazu, dass der durchschnittliche Durchmesser d_{Korn} der kolumnaren Säulen in der heiß metallischen Dünnschicht größer ist als im Schichtsystem und größer als der durchschnittliche Durchmesser der äquial axialen Körner in der keramischen Dünnschicht. Entsprechend ist in der heiß metallischen Dünnschicht die durchschnittliche Dichte der vertikalen Korngrenzen ρ_{KG} am kleinsten. Vertikalen Korngrenzen verlaufen senkrecht zur Probenoberfläche, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Keramische und heiß metallische Korngrößen

In diesem und dem folgenden Abschnitt geht es um die maximale Vergrößerung der TEM-Aufnahmen dieser Arbeit in Hinblick auf die Untersuchung der Korngrößen. Da sich die Kornstruktur mit der Höhe der Dünnschicht verändert, werden im Folgenden jeweils der obere und untere Bereich der keramischen und der heiß metallischen Dünnschicht nach der Permeationsmessung getrennt in den TEM-Aufnahmen betrachtet.

Im unteren Bereich der Dünnschicht, bzw. direkt oberhalb der Zwischenschicht, ist die Struktur des Yttriumoxids der keramischen Dünnschicht in Abb. 8.6 (a) und der heiß metallischen Dünnschicht in Abb. 8.6 (b) gezeigt. In der Aufnahme der heiß metallischen Dünnschicht ist die Grenzfläche zum Eurofer erkennbar.

Die Korngröße dieser heiß metallischen Probe liegt durchschnittlich bei ca. 20 nm und die erkennbaren Körner der keramischen Schicht liegen ebenfalls in diesem Größenbereich. Da die Lamellen ca. 80 nm dick sind, wird jeweils eine Überlagerung aus ungefähr vier Körnern in der Abbildung projiziert, was zu der Bildunschärfe beiträgt. Bei dieser Überlagerung sind die einzelnen Körner und Korngrenzen der heiß metallischen Probe in Abb. 8.6 (b) deutlich schärfer aufgelöst als die der keramischen Probe in Abb. 8.6 (a). Bei der Projektion von jeweils vier Körnern in der Dicke der Lamelle entsteht der Kontrast in Abb. 8.6 (b) primär durch ein

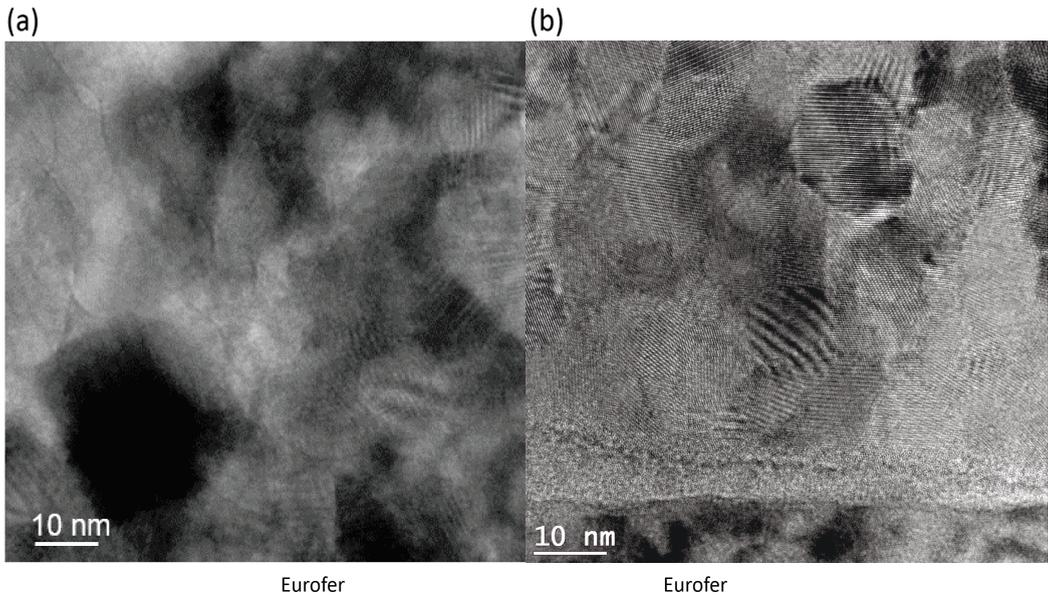


Abbildung 8.6: TEM-Aufnahmen der Querschnitte des unteren Bereichs des keramischen Yttriumoxids über der Zwischenschicht auf Eurofer (a) und des heiß metallisch Yttriumoxids über der erkennbaren Grenzfläche zum Eurofer (b).

solches Korn, dessen atomaren Netzebenen günstig zum Strahlengang des TEM orientiert sind.

Die unterschiedliche Schärfe in der Projektion der Körner in TEM-Abbildungen beweist nicht, dass Unterschiede in der Kornstruktur vorliegen, da die jeweilige Dicke der Lamellen nicht genau bekannt ist. Hierbei verfügen dicke Lamellen über mehr Körner im Strahlengang, welche die Projektion stärker verwaschen. Allerdings bekräftigen die gleichen Eigenschaften in den TEM-Aufnahmen von insgesamt drei keramischen Proben die These, dass sich die Korngrößen der keramischen Dünnschicht von der der heiß metallischen Dünnschicht unterscheiden. Demnach befinden sich die kleinsten Körner der beiden Dünnschichten in der keramischen Dünnschicht. Diese kleinsten Körner sind in der Aufnahme nicht erkennbar. Sie führen dazu, dass im Strahlengang der keramischen Probe eine Vielzahl von Körnern unterschiedlicher Größe und Orientierung einander überlagern. Aufgrund dieser Überlagerung verwaschen die kleineren Körner den Kontrast, was zu der Unschärfe der gesamten Aufnahme der keramischen Dünnschicht in Abb. 8.6 (a) führt. So ist der Anteil an erkennbaren atomaren Netzebenen in den Aufnahmen der keramischen Dünnschicht wesentlich geringer als in denen der heiß metallischen Dünnschicht, wie es die Aufnahmen des jeweils oberen Bereichs der Dünnschichten in Abb. 8.7 zeigen. Aus den Aufnahmen des oberen und unteren Bereichs der Dünnschichten folgt jeweils die gleiche Interpretation der Kornstruktur.

Diese Untersuchungsergebnisse der Korngrößen stehen in Übereinstimmung mit dem Modell des Kristallwachstums in Abschnitt 3.6. Diesem Modell zufolge führt der hohe Sauerstoffanteil

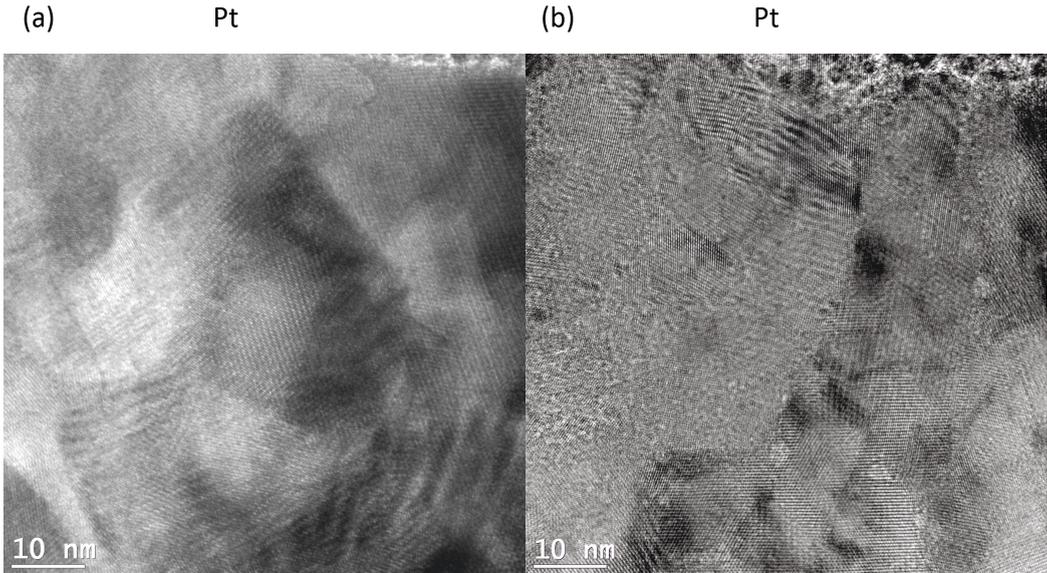


Abbildung 8.7: TEM-Aufnahmen der Querschnitte des obersten Bereichs der Yttriumoxid-Dünnschicht direkt unter der Platin-Schicht: keramisch (a) und heiß metallisch (b).

im keramischen Deponierungs-Plasma zu kleinen Körnern mit einer breiten Streuung an Korngrößen in der abgeschiedenen Dünnschicht. So bildet sich im keramischen Prozess während des Wachstums in periodischen Abständen die sauerstoffreiche Phase als horizontale Deckschicht aus, welche das Wachstum der Körner der Gleichgewichtsphase stört und frühzeitig abbricht. Beim Tempern bleiben die jeweiligen Strukturen der unterschiedlichen Korngrößen der keramischen und heiß metallischen Probe erhalten.

In der Arbeit [48] wird eine Untersuchung der Korngrößen von Yttriumoxid aus der Magnetron-Deponierung durchgeführt. Hierbei sind die Prozesse die gleichen wie in dieser Arbeit. Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, ist in dieser Referenz der mittlere Korndurchmesser in der keramischen Dünnschicht kleiner als der mittlere Korndurchmesser in der metallischen Dünnschicht, was die Interpretation der hier gezeigten TEM-Aufnahmen bekräftigt.

Korngrößen des Schichtsystems

Die TEM-Aufnahmen nach dem Tempern in Abb. 8.8 zeigen, dass die Struktur der unteren kalt metallischen Schicht gleich der der oberen kalt metallischen Schicht ist.

Die höhere Deponierungs-Temperatur beim Kornwachstum der heiß metallischen Probe kann dazu führen, dass die Korngrößen in der heiß metallischen Schicht größer sind als in den kalt metallischen Schichten des Schichtsystems. Das stimmt damit überein, dass die beiden kalt metallischen Schichten in der maximalen Auflösung eine größere Ähnlichkeit zu der keramischen Schicht in Abb. 8.6 (a) aufweisen als zu der entsprechenden heiß metallischen Schicht.

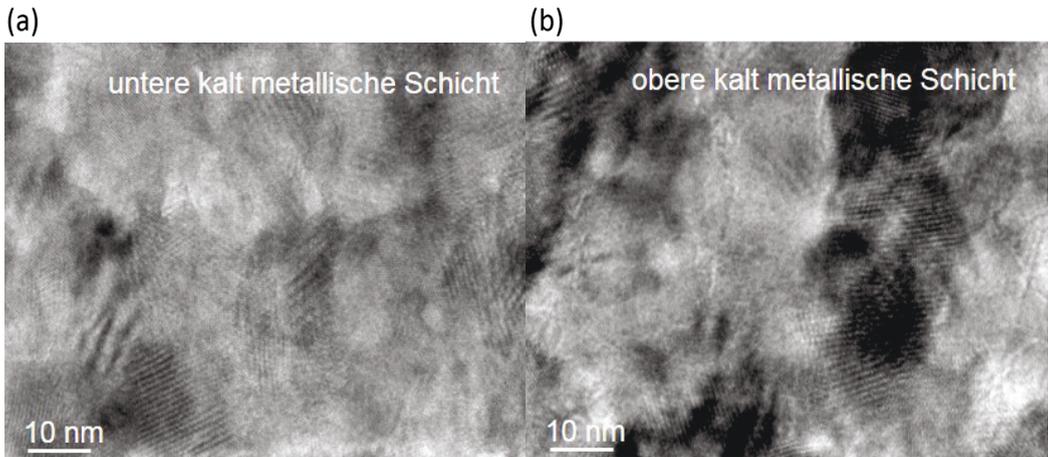


Abbildung 8.8: TEM-Aufnahmen der Querschnitte des Schichtsystems. Dargestellt sind die untere kalt metallische Schicht (a) und die obere kalt metallische Schicht (b).

Dementsprechend weisen die kleinsten Körner hier offenbar eine größere Dichte auf als in der heiß metallischen Dünnschicht. Unter dieser Prämisse führen die Prozesse beim Kornwachstum zu Ähnlichkeiten der keramischen und der kalt metallischen Struktur. Dies spiegelt sich auch in der XRD-Analyse wider, in welcher nach der Deponierung das Schichtsystem und die keramische Yttriumoxid-Schicht die geringste kristallographische Ordnung von allen untersuchten Proben aufweisen, wie es in Abschnitt 8.1.1 gezeigt ist. In diesen Schichten könnte also nach der Deponierung der Anteil der amorphen Phase besonders groß sein. Hierbei enthält die kalt metallische Schicht aber auch kolumnare Strukturelemente, was sich von der Struktur der keramischen Dünnschicht unterscheidet.

8.1.5 Breite der Korngrenzen des keramischen Y_2O_3

In Hinblick auf den Zusammenhang von Struktur und Permeation der Dünnschichten wird die These über zwei Arten von Korngrenzen der keramischen Dünnschicht diskutiert. Im Folgenden werden zwei Strukturen beschreiben, mit welchen die Korngrenzen verbreitert sein können. Diese Strukturen werden hier als breite Korngrenzen bezeichnet. Diese These steht in Übereinstimmung mit dem Wachstums-Modell der Körner [51].

Kanäle entlang der Korngrenzen

Die granulare Struktur der Körner führt dazu, dass zwischen jeweils vier benachbarten Körnern eine Art Tetraeder-Lücke entsteht. Das legt nahe, dass diese Lücke einer Pore entspricht. Die in der REM-Aufnahme des Querschnitts der keramischen Schichten erkennbaren Poren wirken nicht verbunden, was jedoch nicht beweist, dass keine Kanäle zwischen Poren

existieren. Entsprechend der granularen Struktur könnten entlang der Korngrenzen vereinzelte Kanäle existieren, welche einige der Poren der keramischen Dünnschicht miteinander verbinden. Mittels EDX wird gezeigt, dass nach dem Tempern kein Chrom, Eisen oder Palladium innerhalb der keramischen und der heiß metallischen Yttriumoxid-Dünnschichten erkennbar ist. Die Nachweisgrenze der EDX-Analyse dieser Elemente in Yttriumoxid liegt jeweils unterhalb von 0,5 % [121]. Das heißt, dass der maximale Anteil dieser Elemente in Yttriumoxid diese Nachweisgrenze nicht überschreiten kann.

Analog zeigt die XPS-Analyse, dass nach dem Tempern kein Eisen und kein Chrom in diesen Yttriumoxid-Dünnschichten erkennbar ist. Die Nachweisgrenze in Yttriumoxid dieser XPS-Analyse wird als kleiner als 0,5 % für Chrom und als kleiner als 0,25 % für Eisen abgeschätzt, wie in Abschnitt 6.1.6 beschrieben.

Der Volumenanteil der Poren in der keramischen Dünnschicht ist deutlich größer als 0,5 %, so dass mit diesen Analysen ein mögliches Eindringen der Metalle Palladium, Chrom und Eisen detektierbar wäre. Im Kontext dieser Analysen diffundieren diese Metalle beim Tempern nicht erkennbar in die Dünnschicht und somit auch nicht in die möglichen Kanäle hinein. Dies ist ein Indiz dafür, dass keine zusammenhängende Porenstruktur in der keramischen Dünnschicht existiert.

Sauerstoffreiche Phase entlang der Korngrenzen

Im Modell des Kristallwachstums existiert entlang der Korngrenzen die sauerstoffreiche Phase des Yttriumoxids. Nach dem Tempern ist die sauerstoffreiche Phase mittels GDOES und XRD nicht nachweisbar. Jedoch zeigen GDOES und XRD, dass vor dem Tempern die sauerstoffreiche Phase der keramischen Dünnschicht am stärksten ausgeprägt ist. Das führt zu der These, dass beim Tempern ein Anteil dieser sauerstoffreichen Phase entlang der Korngrenzen bei der keramischen Dünnschicht erhalten bleibt und den breiten Korngrenzen entspricht, da der über-stöchiometrische Sauerstoff nicht vollständig entweicht. Bei der kalt metallischen und der heiß metallischen Dünnschicht hingegen ist diese sauerstoffreiche Phase nach der Deponierung zu einem kleineren Anteil vorhanden, so dass diese Phase beim Tempern vollständig verschwinden kann. Das stimmt mit der Beschreibung in Abschnitt 3.6 überein, dem zufolge nach Deponierung der Anteil des über-stöchiometrischen Sauerstoffs in den beiden metallischen Dünnschichten kleiner ist als in der keramischen Dünnschicht.

8.1.6 Elektrische Leitfähigkeit und Kornstruktur

Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit wird eingesetzt, um mit einer von der Transmissions-elektronenmikroskopie unabhängigen Methode die Struktur der Korngrenzen der Yttriumoxid-Dünnschichten zu untersuchen. Außerdem werden elektrische Aufladungseffekte im Zusammenhang mit der Wasserstoff-Permeation diskutiert. In dieser Analyse betragen die einseitigen

Schichtdicken der keramischen, der heiß metallischen Dünnschicht und des Schichtsystems jeweils 1140 nm, 510 nm und 665 nm. Die Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Außerdem stellt die elektronische Leitfähigkeitsmessung eine unabhängige Methode dar, welche die Rissfreiheit aller untersuchten Dünnschichtigen bestätigt. Würden durchgängige Risse in der Dünnschicht und innerhalb des Bereiches der oberen Elektrodenflächen von ca. $A = 1 \text{ mm}^2$ existieren, würde beim Deponieren der oberen Palladium-Elektrode das Palladium in den Riss eindringen. Palladium in Rissen überbrückt die Elektroden, was zu einem Kurzschluss führt. Diese Überbrückung weist eine um zahlreiche Größenordnungen größere elektronische Leitfähigkeit auf als die hier gemessenen Leitfähigkeiten. Kurzschlüsse werden bei den im Folgenden vorgestellten Messergebnissen also nicht beobachtet.

Elektrische Leitfähigkeiten der Dünnschichten

Die Stromrichtung der Leitfähigkeitsmessung dieser Arbeit verläuft senkrecht zur Substratoberfläche. Diese Richtung wird als vertikale Richtung bezeichnet. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Gleichstrom-Messung der Yttriumoxid-Dünnschichten nehmen in der folgenden Reihenfolge zu: keramische Dünnschicht, Schichtsystem und heiß metallische Dünnschicht. Die zugehörigen Messergebnisse sind in Tabelle 8.1 aufgeführt und in dem Diagramm der Stromdichte gegen die elektrische Feldstärke in Abb. 8.9 (a) dargestellt. Abb. 8.9 (b) zeigt die aus der Messung resultierenden spezifischen Leitfähigkeiten und den Literaturwert.

Der Literaturwert der spezifischen Leitfähigkeit von Yttriumoxid bei Raumtemperatur liegt zwischen den Ergebnissen der keramischen und der heiß metallischen Dünnschicht. Der Literaturwert stammt aus der Arbeit [122] und ist in Tabelle 8.1 angeben. Im Gegensatz zu dieser Arbeit, wird in der Literatur die Messung der Leitfähigkeit mit der Stromrichtung parallel zur Substratoberfläche durchgeführt. Für diese Stromrichtung parallel zur Substratoberfläche können auch Dünnschichten verwendet werden, welche durchgängige Risse aufweisen. Die spezifische Leitfähigkeit wird in [122] mit der Untersuchung einer 40 nm dicken Yttriumoxid-Dünnschicht auf einem Silizium-Substrat mit einer Siliziumdioxid-Oberfläche bestimmt¹. Abb. 8.9 (a) zeigt die breite Streuung der elektrischen Stromdichten der einzelnen Messzellen, wie es häufig in dieser Methode der Leitfähigkeitsmessung der Fall ist. Die Leitfähigkeits-Messwerte der Proben dieser Arbeit in Abb. 8.9 (b) zeigen Unterschiede von mehr als fünf Größenordnungen. Diese großen Unterschiede sind gegenüber der Streuung der Messwerte der Messzellen signifikant. Somit werden die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Dünnschichten auf Unterschiede der Mikrostrukturen zurückgeführt. Als Grund für die Unterschiede können die kristallographische Phase und die Stöchiometrie ausgeschlossen werden, da sie bei diesen Yttriumoxid-

¹Diese Untersuchung wird auch als Leckstrommessung bezeichnet. In den Leckstrommessungen in Y_2O_3 [123, 124, 125] streuen die spezifischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Mikrostruktur des Yttriumoxids nahezu über denselben Größenordnungsbereich wie in dieser Arbeit. Im Kontext der Leitfähigkeits-Untersuchungen dieser Arbeit wird gezeigt, dass der elektrische Strom bevorzugt über den Bulk verläuft. In Keramiken ist aber ein bevorzugter elektronischer Strom über die Korngrenzen generell möglich.

| Dünnschicht | | spezifische Leitfähigkeit σ [$(\Omega\text{cm})^{-1}$] |
|--------------|---|---|
| diese Arbeit | Y ₂ O ₃ keramisch | $1,1 \times 10^{-14} \pm 0,3 \times 10^{-14}$ |
| | Y ₂ O ₃ Schichtsystem | $4 \times 10^{-9} \pm 2,5 \times 10^{-9}$ |
| | Y ₂ O ₃ heiß metallisch | $7 \times 10^{-9} \pm 3,2 \times 10^{-9}$ |
| Literatur | Yttriumoxid | ca. 10^{-12} [122] |
| | Chromoxid | ca. 0,13 [126] |
| | Eisenoxid | $10^{-9} \dots 10^{-4}$ [127] |

Tabelle 8.1: Spezifische Leitfähigkeit der Yttriumoxid-Dünnschichten dieser Arbeit samt des Vertrauensbereiches des Mittelwerts und der Yttriumoxid-, Chromoxid- und Eisenoxid-Dünnschichten aus der Literatur. Die Stromrichtung der Leitfähigkeitsmessung dieser Arbeit verläuft senkrecht zur Substratoberfläche. Die Messungen der Literatur werden mit der Stromrichtung parallel zur Substratoberfläche durchgeführt.

Dünnschichten gleich sind, wie in den Abschnitten 8.1.1 und 8.1.2 gezeigt.

Aufgrund der deutlich größeren spezifischen Leitfähigkeiten der Chromoxid- und der Eisenoxid-Dünnschichten als der Yttriumoxid-Dünnschichten ist der Einfluss auf diese Leitfähigkeits-Messergebnisse durch die Chromoxid- und durch die extrem dünnen Eisenoxid-Zwischenschichten bei den Grenzflächen zum Substrat vernachlässigbar klein. In der Arbeit [126] wurde die Chromoxid-Schicht jeweils mit den Dicken 70 nm und 140 nm auf Glas abgeschieden. Die Eisenoxidschicht wurde in der Arbeit [127] mit einer Dicke von 1 μm auf Glas und auf Nickelfolie abgeschieden. Die zugehörigen spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 8.1 angegeben.

Die stark ausgeprägte Porosität der keramischen Dünnschicht trägt zur Verringerung ihrer spezifischen Leitfähigkeit bei. Die Porosität der keramischen Dünnschicht kann jedoch nicht die um mehr als fünf Größenordnungen kleinere spezifischen Leitfähigkeit als die der heiß metallischen Dünnschicht hervorrufen.

Elektronische Aufladungseffekte der Yttriumoxid-Oberfläche

In den Grundlagen in Abschnitt 4.4 wird ein Modell vorgestellt, nach welchem die Unterdrückung der Wasserstoff-Permeation einer Dünnschicht-Keramik auf der elektrischen Isolation der Keramik basiert, da die elektrische Isolation ein elektrisches Gegenpotential für die H⁺-Diffusion bewirkt [80, 64]. Die Möglichkeit hierfür hat für die Anwendung als Permeationsbarriere eine hohe Relevanz. Schließlich generiert das Plasma eine negative Aufladung der Oberfläche der ersten Wand, so dass die erste Wand eine andere elektrische Aufladung aufweist als die Proben-Oberflächen unter den allgemeinen Laborbedingungen der Permeationsexperimente [64].

Aus der elektrischen Leitfähigkeitsmessung geht hervor, dass die keramische Probe eine um mehrere Größenordnungen größere elektrische Isolation aufweist als die anderen untersuchten Proben. Außerdem ist die Wasserstoff-Permeation durch die keramische Probe am größten. Daraus folgt, dass der Einfluss der elektrischen Isolation auf die Wasserstoff-Permeation durch die heiß metallische Yttriumoxid-Dünnschicht und das Schichtsystem vernachlässigbar ist. Die

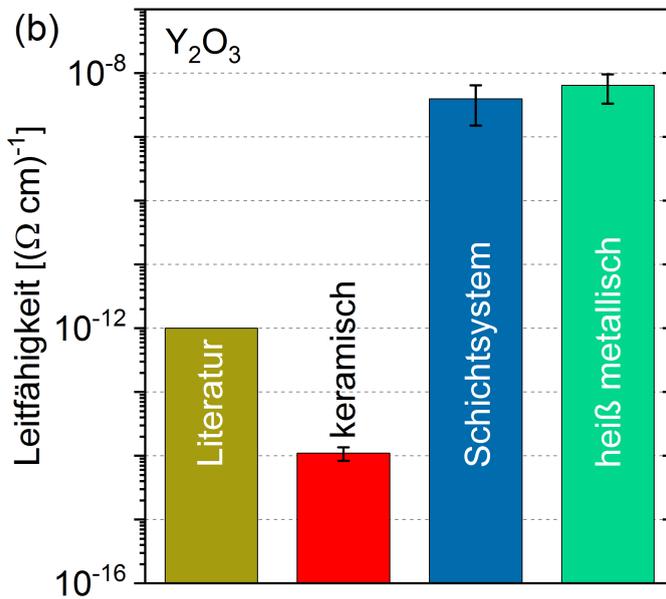
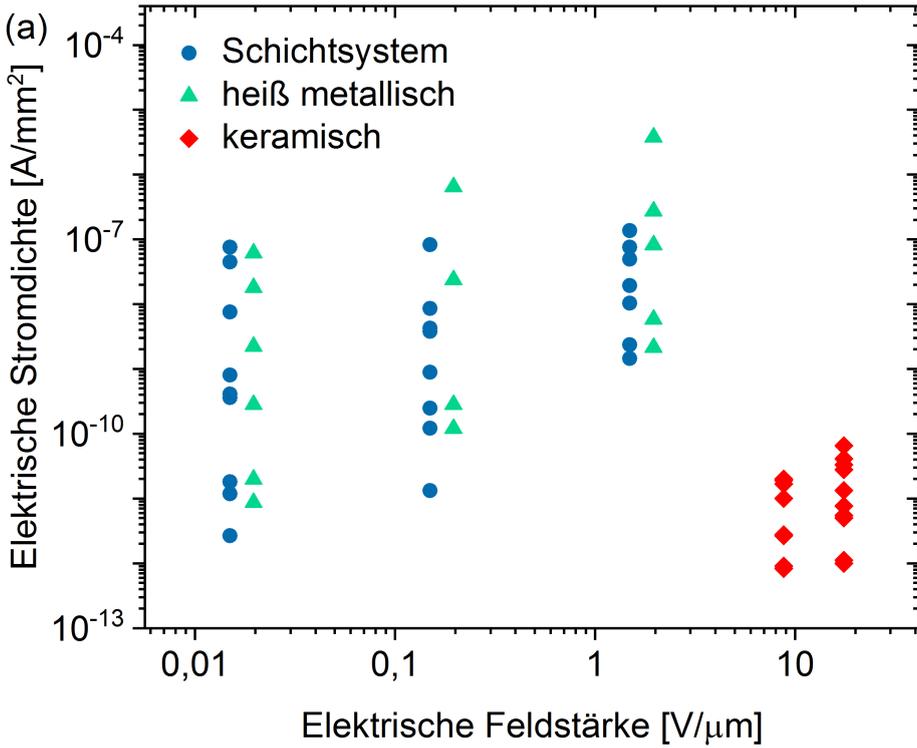


Abbildung 8.9: (a) Stromdichte gegen die elektrische Feldstärke der verschiedenen Dünnschichten auf Stahl-Substraten. (b) Zugehörige spezifische Leitfähigkeiten und der Literaturwert der Leitfähigkeit einer Yttriumoxid-Dünnschicht auf einem Silizium-Substrat [122].

elektrische Isolation ist somit nicht die Ursache dafür, dass diese Yttriumoxid-Dünnschichten eine Barriere für die Wasserstoff-Permeation darstellen.

Dies wird zusätzlich von den Permeationsmessreihen der Proben mit den Palladium-Beschichtungen in Abschnitt 8.2.2 bestätigt. So wird durch die beidseitige Palladium-Beschichtung ein elektrischer Kurzschluss zwischen den Keramik-Oberflächen der beiden Seiten der Probe hergestellt. Der Kurzschluss entlädt die Oberflächenladungen, welche auf den entsprechenden Proben ohne Palladium vorhanden sein können. Diese Beseitigung von Oberflächenaufladungen führt jedoch nicht zu einer Vergrößerung der Wasserstoff-Permeation.

Struktur der Korngrenzen

Wie in den Grundlagen in Abschnitt 4.4 beschrieben, verhalten sich die horizontalen Korngrenzen der keramischen Dünnschicht wie Barrieren für den vertikalen elektrischen Fluss in dieser Messung. Daher senken die horizontalen Korngrenzen der keramischen Dünnschicht die spezifische Leitfähigkeit ab. Hingegen verfügt die heiß metallische Schicht mit ihrer kolumnaren Struktur kaum über horizontale Korngrenzen. Das führt zu ihrer um mehr als fünf Größenordnungen größeren spezifischen Leitfähigkeit als die der keramischen Probe.

Die TEM-Analyse zeigt, dass die heiß metallische Schicht in den ersten 50 nm bis 100 nm ihrer Schichtdicke eine äquiaxiale Struktur aufweist. Dies entspricht einem Bereich von mehr als 10 % der heiß metallischen Schichtdicke, in welcher horizontale Korngrenzen existieren. Wäre die Kornstruktur in diesen 10 % der Schichtdicke dieser Probe gleich der der keramischen Dünnschicht, würde die keramische Dünnschicht nur um einen Faktor von 10 mehr vertikale Korngrenzen als die heiß metallische Dünnschicht aufweisen. Demnach wäre die spezifische Leitfähigkeit der heiß metallischen Dünnschicht nur um einen Faktor von maximal 10 größer als die der keramischen Dünnschicht. Aus dem Faktor der um mehr als 100.000 größeren spezifischen Leitfähigkeit der heiß metallischen gegenüber der keramischen Dünnschicht folgt, dass die Korngrenzeindichte der keramischen Dünnschicht größer ist, und dass entsprechend der durchschnittliche Durchmesser der Körner in der keramischen Dünnschicht deutlich kleiner ist als in der heiß metallischen Dünnschicht.

Alternativ können sich die keramische und heiß metallische Probe in der Eigenschaft der verbreiterten Korngrenzen unterscheiden, was zu demselben Unterschied der Leitfähigkeiten dieser beiden Proben führen kann. Die verbreiterten Korngrenzen werden in Abschnitt 8.1.5 beschrieben.

Schichtsystem

Die spezifische Leitfähigkeit des Schichtsystems ist um mehr als fünf Größenordnungen größer als die der keramischen Probe und liegt fast auf dem Niveau der heiß metallischen Probe. Die spezifischen Leitfähigkeiten des Schichtsystems und die der heiß metallischen Dünnschicht sind

im Rahmen der Messunsicherheiten gleich.

Die Leitfähigkeitsmessung wird von der Probe des Schichtsystems auf P92 durchgeführt. Das Schichtsystem auf P92 bleibt nach dem Tempern vollständig rissfrei, wie es in Abschnitt 5.2 über die Magnetron-Deponierung beschrieben ist. Es existieren also keine Risse in der kalt metallischen Schicht, welche die spezifische Leitfähigkeit erhöhen könnten.

Offenbar führt die jeweils ähnliche kolumnare Struktur der kalt metallischen und der heiß metallischen Schicht zu ihrer gleich großen spezifischen Leitfähigkeit. Möglicherweise ist die dünne mittlere keramische Schicht an einigen Stellen beschädigt und wird dort von der kalt metallischen Schicht überbrückt. In diesem Fall ist die mittlere keramische Schicht kurzgeschlossen und senkt die Leitfähigkeit des Schichtsystems nicht ab. Das führt zu der hohen spezifischen Leitfähigkeit des gesamten Schichtsystems.

Zusammenfassung der Analyse der elektrischen Leitfähigkeit

Als unabhängige Analyse bestätigt die Leitfähigkeitsmessung die Schlussfolgerungen, die in der Diskussion der Transmissionselektronenmikroskopie in Abschnitt 8.1.4 über die Unterschiede der Kornstrukturen der einzelnen Dünnschichten aufgestellt werden. Die keramische Dünnschicht zeigt die größte Dichte an vertikalen Korngrenzen. Die Dichte der Korngrenzen spielt eine entscheidende Rolle für die Wasserstoff-Permeation, wie in Abschnitt 8.2 beschrieben. Die Leitfähigkeitsmessung zeigt, dass die Unterdrückung der Permeation dieser Dünnschichten nicht auf elektronischen Aufladungseffekten der Oberfläche basiert, was vorteilhaft für die Anwendung des Yttriumoxids als Permeationsbarriere ist.

8.2 Permeation

8.2.1 Permeationsanlage und Oberfläche des Eurofers

Nach dem Polieren befindet sich eine dünne Chromoxid-Schicht auf dem Eurofer, welche in der XPS-Analyse einer ca. 2 nm dicken Schicht entspricht, und welche nach zwei Stunden Tempern im Vakuum bei den Korngrenzen der Oberfläche auf eine Dicke von ca. 9 nm anwächst.

Die Permeationsanlage konnte unter anderem mittels des Purifiers ausreichend von Sauerstoff-Kontaminationen befreit werden. So wird in den Permeationsmessungen eine weitere Oxidation des Eurofers nach dem Tempern nicht beobachtet. Dies ermöglicht Permeationsmessungen mit einem minimalen Einfluss der Oxidation der Eurofer-Oberfläche und mit einem stabilen Permeationsfluss im Gleichgewichtszustand. Die Eurofer-Oberflächen werden in dieser Arbeit hierzu detailliert analysiert. Aufgrund dieser Permeationsmessungen der Eurofer-Proben wird die Bestimmung des Permeationsreduktionsfaktors der Dünnschichtbarrieren auf Eurofer mit einem minimalen relativen Fehler ermöglicht.

8.2.2 Permeationsreduktionsfaktoren

Abb. 8.10 zeigt die Permeationsreduktionsfaktoren (PRF) der Proben dieser Arbeit. Der PRF der unterschiedlichen Yttriumoxid-Dünnschichten nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: keramische Proben, Proben des Schichtsystems, dünne und dicke heiß metallische Proben. Ebenfalls gezeigt sind die Ergebnisse der Palladium-Beschichtungen auf dem Schichtsystem und auf der heiß metallischen Probe, wie es in Abschnitt 8.2.7 diskutiert wird.

Wie es in Abschnitt 7.5.7 und in Abb. 7.63 dargestellt ist, ist der Einfluss der Abweichung $|\Delta a|$ auf die Messergebnisse des PRF vernachlässigbar klein, da der Permeationsfluss bei der 800 mbar-Druckstufe grundsätzlich einen konstanten Wert erreicht. Die Abweichungen $|\Delta a|$ der heiß metallischen Proben im Bereich von 0 bis 0,5 haben also keine Auswirkung auf die Bestimmung des PRF. Die Messunsicherheit des PRF ist mit den Fehlerbalken in Abb. 8.10 veranschaulicht.

Die heiß metallische Dünnschicht ist also die effektivste Barriere der drei unterschiedlichen Yttriumoxid-Dünnschichttypen mit einem PRF im Bereich von 1000. Die keramische Dünnschicht weist bei drei identisch gefertigten Proben den jeweils gleichen PRF von 24 ± 2 auf. Hierbei ist die beidseitige Schichtdicke der keramischen Proben mit über $2 \mu\text{m}$ ungefähr doppelt so dick, bezogen auf die anderen Proben. Eine Ausnahme ist die dünne heiß metallische Probe mit einer beidseitigen Gesamtschichtdicke von nur ca. 350 nm.

In den Grundlagen in Abschnitt 3.2 wird beschrieben, welcher PRF der ersten Wand-Komponente in einem Fusionskraftwerk benötigt wird. Hier wird ein PRF zwischen 5 und 400 vorausgesetzt und ein möglichst großer PRF als vorteilhaft bewertet. Der PRF alleine reicht nicht aus um zu zeigen, dass ein Dünnschichtsystem ein geeignetes Material für die Anwendung ist. Die Permeation in diesen Experimenten und die Permeation durch die erste Wand in einem Fusionskraftwerk unterscheiden sich im Wesentlichen in der Hinsicht, dass sich bei der ersten Wand das PFM auf der Barriere befindet. Das PFM kann den Permeationsreduktionsfaktor der gesamten Komponente in Abhängigkeit von dem jeweiligen limitierten Regime beeinflussen. Da das diffusionslimitierte Regime der heiß metallischen Dünnschichten in Abschnitt 8.2.9 gezeigt wird, würde das PFM der ersten Wandkomponente den PRF der heiß metallischen Barriere nicht abschwächen.

In Hinblick auf die Unterdrückung der Tritium-Permeation ist die heiß metallische Schicht also eine geeignete Barriere für die erste Wand-Komponente. Mögliche Beschädigungen der Yttriumoxid-Barriere in einem Fusionskraftwerk durch hochenergetischen Neutronen werden in Abschnitt 8.2.6 diskutiert.

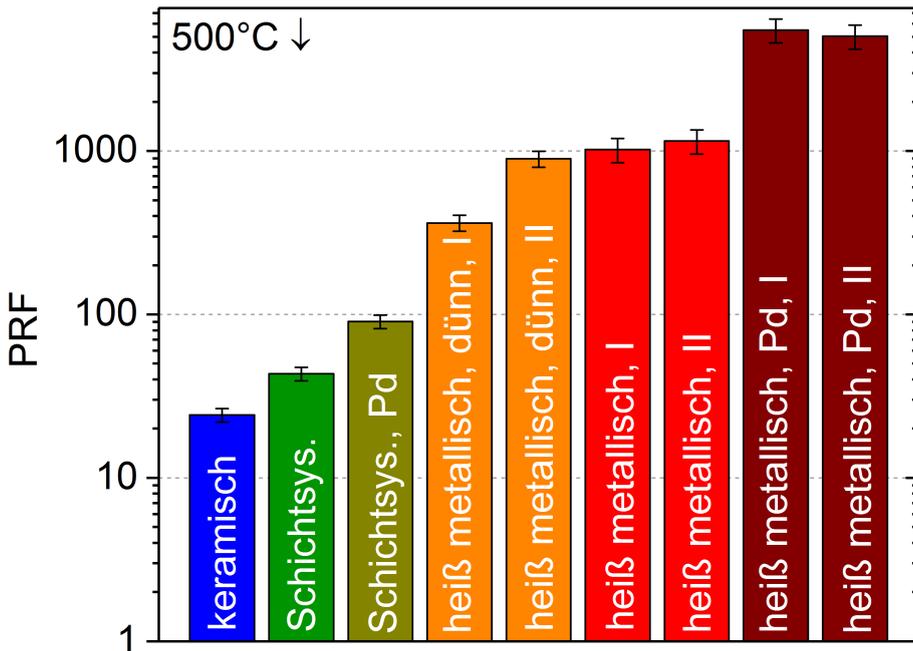


Abbildung 8.10: Permeationsreduktionsfaktoren bei 500°C↓ und gemittelt über den Druckbereich von 25 mbar bis 800 mbar der jeweiligen Probe. Die Messreihen I und II sind jeweils gekennzeichnet. Auch die mit Palladium (Pd) beschichteten Proben sind dargestellt.

8.2.3 Struktur und Korngrenzen des Yttriumoxids und Permeation

Bevorzugter Wasserstofftransport über Korngrenzen

Die Permeationsergebnisse der Arbeit in Abschnitt 8.2.2 führen im Kontext der unterschiedlichen Strukturen der verschiedenen Yttriumoxid-Dünnschicht zu der folgenden These über die Wasserstoff-Transporteigenschaften von Yttriumoxid. Der Bulk der Yttriumoxid-Körner weist einen sehr geringen Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten D_B auf. Im Vergleich hierzu ist der Wasserstoff-Diffusionskoeffizient der Yttriumoxid-Korngrenzen D_{KG} groß. Folglich verläuft die Diffusion hauptsächlich über die Korngrenzen: $D_{KG} \gg D_B$.

So ist der Permeationsfluss durch die keramischen Proben mit der größten vertikalen Korngrenzendichte am größten. In Bezug hierauf weisen die heiß metallischen Proben eine um einen Faktor von über 100 niedrigere Permeation auf. Die vertikalen Korngrenzendichten der Proben werden in Abb. 8.5 gezeigt und sind in Abschnitt 3.1 definiert.

Im Speziellen bei den heiß metallischen Proben ist die Wasserstoff-Diffusion über den Bulk nicht zwangsläufig vernachlässigbar, so dass die Diffusion über die Korngrenzen und zu einem Anteil auch über den Bulk ablaufen kann mit dem Gesamt-Diffusionskoeffizienten: $D_{ges} = D_{KG} + D_B$. Korngrenzen und Bulk sind wie in einer Parallelschaltung verknüpft, wobei in der Analogie zur Elektrotechnik der Diffusionskoeffizient D dem Leitwert $G = R^{-1}$ entspricht.

Diese Wasserstoff-Transporteigenschaften des Yttriumoxids weisen auf die vergleichbare Permeation durch die strukturell ähnliche Dünnschichtbarriere Erbiumoxid hin, da für Erbiumoxid in kubischer Phase ebenfalls die These eines bevorzugten Wasserstoff-Transports über die Korngrenzen in [38] aufgestellt wird.

Einfluss der Struktur des Yttriumoxids auf die Permeation

In Abschnitt 8.1 werden die mikrostrukturellen Eigenschaften der keramischen Dünnschicht und der heiß metallischen Dünnschicht diskutiert. Einzelne dieser Eigenschaften, oder ihr Zusammenspiel führen zu der größeren Permeationsflussdichte durch die keramische Dünnschicht, gegenüber der heiß metallischen Dünnschicht:

1. Wie in Abschnitt 8.1.4 beschrieben, verfügt die heiß metallische Dünnschicht besonders im oberen Bereich über eine geringere Dichte an vertikalen Korngrenzen ρ_{KG} als die keramische Dünnschicht. Aufgrund des vertikalen Wasserstofftransports entlang der Korngrenzen führt die größere Dichte dieser Korngrenzen der keramischen Dünnschicht zu ihrer größeren Permeationsflussdichte.
2. In Abschnitt 8.1.5 werden die mit der sauerstoffreichen Phase verbreiteteren Korngrenzen dargestellt, welche bei der keramischen Dünnschicht und dem Schichtsystem am stärksten ausgeprägt sind. Die breiten Korngrenzen vergrößern die Permeationsflussdichte.
3. Die Poren der keramischen Dünnschicht in Abb. 8.2 (a) könnten eine zusammenhängende Struktur aus Poren entlang der Korngrenzen bilden. An der Oberfläche von Poren und in ihrer Gasphase ist die Wasserstoff-Permeation größer als im Bulk des kubischen Yttriumoxids, so dass eine zusammenhängende Struktur aus Poren die Permeation vergrößert. Einzelne Kanäle dieser Struktur, welche Poren miteinander verbinden, konnten jedoch nicht nachgewiesen werden, wie in Abschnitt 8.1.5 beschrieben. Die beiden obigen strukturellen Eigenschaften 1. und 2. sind also analytisch besser belegt.

Im Folgenden wird der Punkt 1 über die Korngrenzendichte in Bezug auf die Permeationsmessungen von allen drei unterschiedlichen Mikrostrukturen genauer betrachtet. In den Mikrostrukturen nimmt die vertikale Korngrenzendichte ρ_{KG} mit zunehmendem Korn-Durchmesser d_{Korn} ab. Der kalt metallische durchschnittliche Säulen-Durchmesser d_{Korn} ist kleiner als der der heiß metallischen Dünnschicht. Somit nimmt die vertikale Korngrenzendichte ρ_{KG} von allen drei Mikrostrukturen in der folgenden Reihenfolge ab: keramische Schicht, kalt metallisch Schicht des Schichtsystems und heiß metallische Schicht. Das Messergebnis ist, dass der Permeationsfluss durch diese Mikrostrukturen in der selben Reihenfolge abnimmt. Hieraus lässt sich für alle drei untersuchten Mikrostrukturen der bevorzugte Wasserstofftransport entlang der Korngrenzen

konsistent ableiten, so wie es oben für zwei der Mikrostrukturen beschrieben ist.

Es wurde gezeigt, dass die geringfügigen Risse des Schichtsystems nicht durchgängig durch das Yttriumoxid verlaufen, und dass die untere kalt metallische Schicht des Schichtsystems unbeschädigt ist. Da die Risse des Schichtsystems nur maximal bis zur Mitte der Schichtdicke verlaufen, ist die Anhebung der Permeation durch die Risse auf einen Faktor deutlich unterhalb von 2 begrenzt. Daraus folgt, dass der um zwei Größenordnung kleinere Permeationsfluss durch die heiß metallische Dünnschicht mit der unterschiedlichen Struktur der Korngrenzen begründet wird, wie oben beschrieben. Das Schichtsystem erreicht trotz der geringfügigen Rissstruktur einen größeren Permeationsreduktionsfaktor als die keramische Dünnschicht, welche vollständig rissfrei ist.

8.2.4 Chromoxid

Eine Chromoxid-Dünnschicht kann die Permeation reduzieren und ist eine Permeationsbarriere [13]. Die Chromoxid-Zwischenschichten des Schichtsystems und der heiß metallischen Proben haben in dieser Arbeit aber keinen wesentlichen Einfluss auf die Absenkung der Permeation, verglichen zum Yttriumoxid.

So weisen die keramischen Proben mit der dicksten Chromoxid-Zwischenschicht der Arbeit eine um zwei Größenordnungen größere Permeation auf als die Permeation der heiß metallischen Proben. Das heißt, dass die kaum vorhandene Chromoxid-Schicht der heiß metallischen Dünnschichten maximal im Rahmen von 0,1 % einen Einfluss auf das Resultat der Permeationsflussdichten dieser Probe hat. Bei der Abschätzung dieses oberen Limits des Einflusses wird vorausgesetzt, dass die Permeationsreduktion der keramischen Yttriumoxid-Probe ausschließlich durch die Chromoxid-Zwischenschicht hervorgerufen wird. Außerdem werden die unterschiedlichen Dicken der Zwischenschichten berücksichtigt und für die heiß metallische Probe die maximal mögliche Dicke von 10 nm Chromoxid angenommen. Dicker kann die flächige Chromoxid-Schicht nicht sein, da sie in der REM-Aufnahme des Querschnitts nicht detektierbar ist. Folglich ist der Einfluss des Chromoxids und auch des geringfügigen Wachstums der Chromoxid-Inseln während der Messung auf das Messresultat des Permeationsflusses der heiß metallischen Proben vernachlässigbar klein.

Ähnliches gilt auch für das Schichtsystem, das ebenfalls näherungsweise keine Chromoxid-Zwischenschicht aufweist. Mit der analogen Abschätzung des oberen Limits liegt für das Schichtsystem der Einfluss der Chromoxid-Zwischenschicht auf die Permeationsflüsse bei maximal 3 %.

8.2.5 Deuterium-Sättigung von Yttriumoxid und von Palladium

Die Proben werden in den Permeationsmessungen in stark unterschiedlicher Ausprägung mit Deuterium befüllt. Das Befüllen mit Deuterium kann die Stabilisierung auf einen konstanten Permeationsfluss um einige Stunden verzögern. Das trifft auf die keramischen Yttriumoxid-Dünnschichten und auf die Palladium-Dünnschichten zu. In diesem Zusammenhang wird das Deuterium-Inventar der keramischen Dünnschichten untersucht. Die heiß metallische Dünnschicht und das Schichtsystem weisen in den Permeationsmessungen kein solches Deuterium-Befüllverhalten auf.

Keramisches Y_2O_3

Im steigenden Temperaturverlauf (\uparrow) und in den ersten 20 h der Permeations-Messzeit in Deuterium ist der Permeationsfluss nicht stabil, sondern bei konstantem Druck ansteigend, wie es in Abb. 8.11 anhand des QMS-Signals der Permeationsmessung bei $400^\circ C\uparrow$ gezeigt ist. Das führt dazu, dass der Permeationsfluss im Vergleich der $400^\circ C\uparrow$ - und der $400^\circ C\downarrow$ -Messreihe um einen Faktor von ca. 35 ansteigt, wie in Abb. 8.13 gezeigt. Das QMS-Signal einer stabilisierten Permeationsmessung bei $500^\circ C\downarrow$ ist in Abb. 8.12 gezeigt. Die jeweiligen Permeations-Kurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs weichen also sehr stark voneinander ab. Als Gründe für diese stark ansteigende Permeation in den ersten 20 h der Permeations-Messzeit können Rissbildung, Delamination der Dünnschicht und eine Veränderung der Mikrostruktur sowie der kristallographischen Phase des Y_2O_3 ausgeschlossen werden, wie in Abschnitt 7.2.5 dargestellt. Daraus folgt, dass als Ursache für diesen Anstieg der Permeation nur das Befüllen der Yttriumoxid-Dünnschicht mit Deuterium in Frage kommt [19].

In einer keramischen Dünnschicht mit einer Deuterium-Konzentration im Sättigungsbereich bewirkt das Deuterium, welches von der Oberfläche der Hochdruckseite absorbiert wird, einen gleichförmigen Transport der in der Dünnschicht gelösten Deuterium-Ionen in Richtung der Oberfläche der Niederdruckseite, wo das dort vorhandene Deuterium instantan desorbiert wird.

Die keramische Dünnschicht weist eine große Porosität auf, verglichen zu den anderen Proben. Die Wände der Poren sind ein Bereich, der mit dem Deuterium befüllt werden kann. Die TDS-Experimente zeigen, dass nach dem Tempern in Deuterium in der keramischen Dünnschicht eine große Deuterium-Konzentration vorliegt, die beim Tempern bis zu $550^\circ C$ nicht desorbiert wird. Die TDS-Analyse bekräftigt somit die These des Deuterium-Befüllens. Beim Tempern im Vakuum bis zu $550^\circ C$ während der Permeationsmessungen wird das gelöste Deuterium nicht desorbiert und das Befüllverhalten ist irreversibel.

Schichtsystem und heiß metallisches Y_2O_3

Das Schichtsystem zeigt ein schwach ausgeprägtes Befüllverhalten mit Deuterium, verglichen

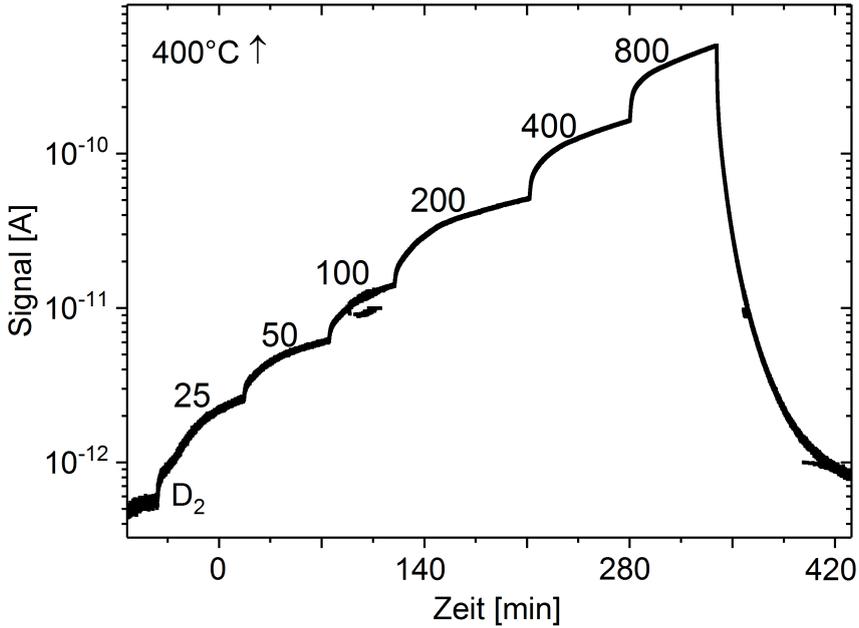


Abbildung 8.11: QMS-Signal von D₂ der Permeationsmessung bei 400 °C↑ bei den Druckstufen von 25 mbar bis 800 mbar der keramischen Dünnschicht nach dem Tempern für 80 h im Vakuum. Die Druckstufen sind jeweils mit dem Betrag ihres Drucks markiert.

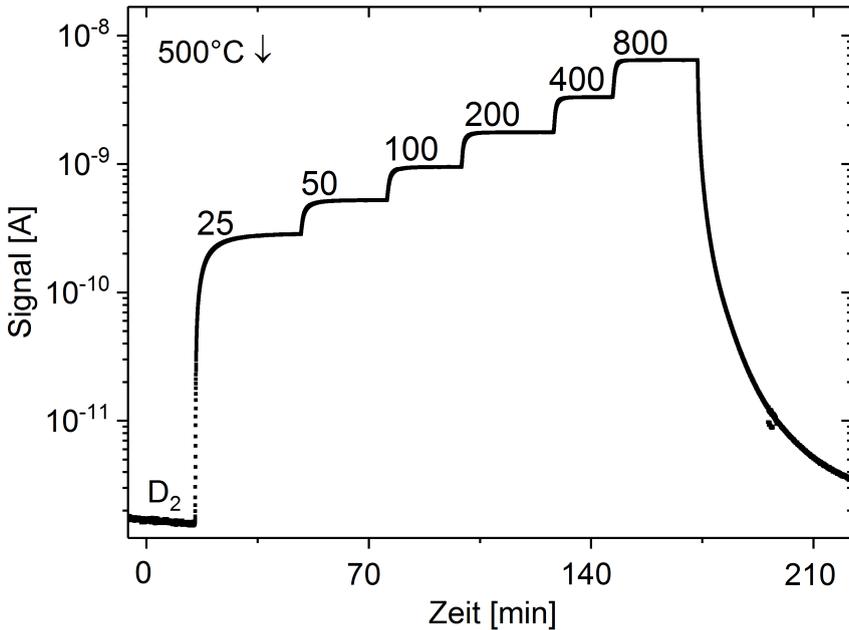


Abbildung 8.12: QMS-Signal von D₂ der Permeationsmessung bei 500 °C↓ bei den Druckstufen von 25 mbar bis 800 mbar der keramischen Dünnschicht nach dem Tempern für 80 h im Vakuum. Die Druckstufen sind jeweils mit dem Betrag ihres Drucks markiert.

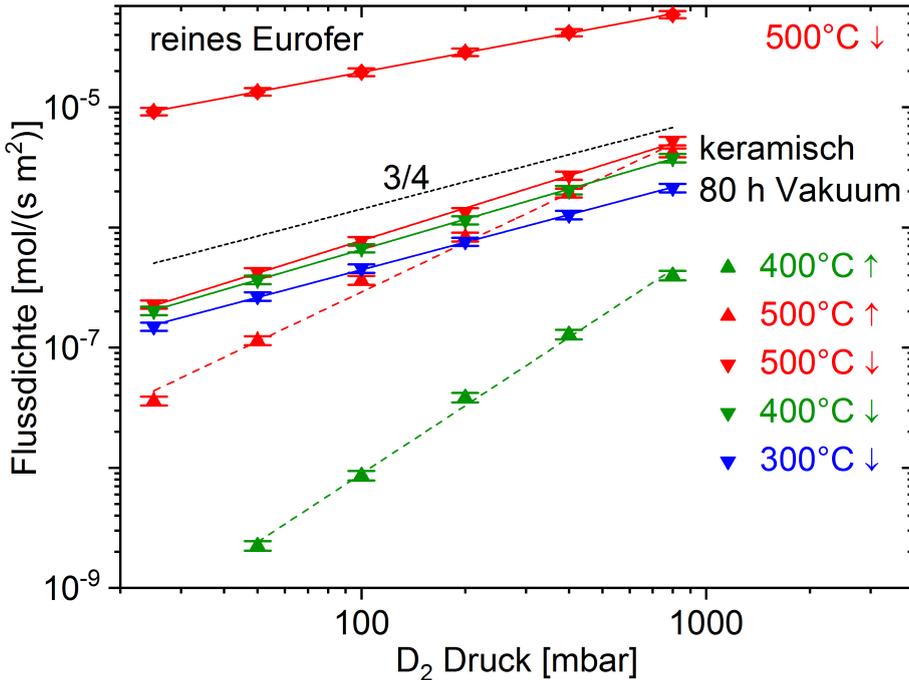


Abbildung 8.13: Permeationsmessung der keramischen Dünnschicht nach 80 h Tempern im Vakuum.

zu den keramischen Proben. Das ist konsistent mit der geringeren Porosität des Schichtsystems. Poren sind hier nur in der dünnen, mittleren keramischen Schicht vorhanden. Der gelöste Wasserstoff wird beim Tempern im Vakuum wieder desorbiert und das Befüllverhalten ist reversibel.

Ebenso zeigt die nahezu porenfreie heiß metallische Probe ein schwach ausgeprägtes und reversibles Befüllverhalten in den Permeationsmessungen.

Die heiß metallische Probe und das Schichtsystem weisen in den Permeationsmessung eine wesentliche kürzere Zeit bis zum Erreichen eines stabilen Permeationsflusses auf als die keramischen Proben. Somit sind die Permeationsmessungen ein Indikator für eine kleinere Wasserstoff-Löslichkeit in der heiß metallischen Probe und im Schichtsystem, bezogen auf die keramischen Proben.

Für die Anwendung als Permeationsbarriere ist eine geringe Wasserstoff-Löslichkeit der Materialien ein Vorteil, da die Tritium-Anreicherung in der ersten Wand-Komponenten so klein wie möglich sein sollte, wie es in Abschnitt 3.2 beschrieben wird.

Palladium

Die Proben, die mit Palladium beschichtet sind, weisen in den Permeationsmessreihen ein

ähnliches Befüllverhalten wie die keramischen Proben ohne Palladium auf. Gezeigt wird dies in der ersten Messreihe des Schichtsystems mit Palladium vor dem Tempern in Deuterium. Ähnlich wie die keramischen Proben, kann auch das Palladium eine große Menge an Wasserstoff aufnehmen, wie es in den Grundlagen beschrieben wird.

8.2.6 Gitterdefekte und Schäden durch Neutronenstrahlung

In dieser Arbeit werden keine neutronen-geschädigten Proben untersucht. Die unterschiedliche Mikrostruktur der untersuchten Proben lässt jedoch indirekte Aussagen über den Einfluss von Neutronenschäden in Yttriumoxid zu. So zeigen die Referenzen [64, 76, 79], dass die mehrjährige und starke Neutronenbestrahlung eines Fusionsreaktors zur Porenbildung in der Keramik führt. Die Poren erhöhen die Wasserstoff-Permeation. Jedoch gibt es in diesen Referenzen keinen Beweis für die Gültigkeit dieser These im speziellen für das Materialsystem Yttriumoxid.

In dieser Arbeit wird dieser Zusammenhang zwischen Porosität und erhöhter Permeation experimentell für Yttriumoxid gezeigt. Außerdem werden die hierfür zugrundeliegenden Mechanismen in Abschnitt 8.2.3 diskutiert. In Abschnitt 7.2.11 wird gezeigt, dass das Tempern für einige Tage bei 550 °C nicht ausreicht, um schon vorhandene Porosität im Yttriumoxid auszuheilen. Das ist ein Hinweis dafür, dass die ähnlichen Temperaturen der Barriere in der ersten Wand-Komponente nicht zum Ausheilen einer stark ausgeprägten Porosität ausreichen würden. Ob die Neutronenbestrahlung in einem Fusionskraftwerk eine so extrem ausgeprägten Porosität des Yttriumoxids wie die Porosität in der keramischen Dünnschicht hervorrufen würde, ist aber unbekannt.

8.2.7 Palladium und Regime

In diesem Abschnitt wird eine von Oberflächeneffekten unabhängige Analyse der Permeation durchgeführt. Für diese Untersuchung werden heiß metallische Proben und das Schichtsystem mit Palladium beschichtet. Für das Fazit der Arbeit hat das Regime der heiß metallischen Proben die größte Relevanz. Hingegen wird das weniger relevante Regime der keramischen Probe in diesem Abschnitt nicht betrachtet.

Mögliches Palladiumoxid beeinflusst nicht den Betrag des Permeationsflusses

Bei dem Schichtsystem und der heiß metallischen Probe mit Palladium wird jeweils untersucht, ob ein Anteil an Palladiumoxid in der Palladium-Deckschicht als Permeationsbarriere fungieren und zu der beobachteten großen Unterdrückung des Permeationsflusses führen kann.

Bei keiner der Palladium-Proben kann mittels XRD das Palladiumoxid nachgewiesen werden, da das Volumen des Oxids hierfür zu gering ist. Ausschließlich die XPS-Analyse zeigt einen

Palladiumoxid-Anteil in der Palladium-Deckschicht auf der heiß metallischen Probe von ca. 15 %.

Die Zunahme des Permeationsreduktionsfaktors im Vergleich zwischen den Proben mit und ohne Palladium beträgt für das reine Eurofer näherungsweise 0, für das Schichtsystem ca. 50 und für die heiß metallische Probe ca. 4500. Dieser Vergleich verdeutlicht, dass es ausgeschlossen ist, dass die jeweils identisch gefertigten 75 nm dicken Palladium-Dünnschichten mit einem geringen Anteil an Palladiumoxid diese enorm unterschiedlichen Permeationsreduktionsfaktoren aufweisen. Daraus folgt, dass die jeweilige Yttriumoxid-Dünnschicht die alleinige Komponente der mit Palladium beschichteten Proben ist, welche die jeweilige Zunahme des Permeationsreduktionsfaktors hervorruft, wie in Abschnitt 8.2.10 diskutiert. Der Einfluss des Palladiumoxids - und ohnehin auch der Einfluss des Palladiums - auf den Betrag des Permeationsflusses ist also bei jeder Probe dieser Arbeit vernachlässigbar klein.

Von diesen Proben weist das Schichtsystem die größte überschüssige Sauerstoffkonzentration auf. Somit bietet das Schichtsystem dem Palladium am meisten Sauerstoff zur Bildung von Palladiumoxid an. Wie oben gezeigt ist hier aber die Zunahme des PRF vergleichsweise klein, was zusätzlich die These bekräftigt, dass der Einfluss von möglichem Palladiumoxid auf den Betrag des Permeationsflusses vernachlässigbar klein ist.

Aus den folgenden Arbeiten geht hervor, dass oxidiertes Palladium die Wasserstoff-Permeation nicht signifikant reduziert - in Bezug zu einem PRF von ca. 10. Dies unterstützt ebenfalls die These, dass mögliches Palladiumoxid den Permeationsfluss in dieser Arbeit nicht signifikant beeinflusst. In der Arbeit [128] oxidiert die Oberfläche der Palladium-Dünnschicht bei 450 °C. Die Palladiumoxid-Dünnschicht zeigt die gleiche Wasserstoff-Permeation wie die reine Palladium-Dünnschicht. Auch die Arbeit [129] zeigt dieses Wasserstoff-Permeations-Verhalten und die kleine Permeationsreduktion von Palladiumoxid. In dieser Arbeit dient eine Palladium-Dünnschicht als Anode einer Brennstoffzelle. Dieses System wird verglichen mit einer oxidierten Palladium-Anode.

Palladium-Analyse

Der Permeationsreduktionsfaktor der mit Palladium beschichteten Dünnschichten wird grundsätzlich auf die mit Palladium beschichtete Eurofer-Probe bezogen, so dass alleine die Auswirkung der Yttriumoxid-Zwischenschicht auf die Permeation betrachtet wird. Auf diese Weise wird eine von Oberflächeneffekten unabhängige Analyse der Permeation durchgeführt. Palladium ist das ideale Material für diese Analyse, da die Permeationsreduktion von Palladium vernachlässigbar klein ist, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben.

Abb. 8.10 zeigt, dass die Palladium-Beschichtung sowohl auf dem Schichtsystem, als auch auf der heiß metallischen Probe zu einer signifikanten Zunahme des Permeationsreduktionsfaktors führt. Der Faktor der Zunahme des Schichtsystems beträgt 2 und der der heiß metallischen

Probe 5, wie es auch in Tabelle 8.3 in Abschnitt 8.2.10 aufgeführt ist. Aufgrund der nahezu gleichen Permeationsflüsse von Eurofer mit und ohne Palladium, kann das reine Palladium auf dem Yttriumoxid nur zu zwei optionalen Veränderungen der Permeation führen:

1. Im diffusionslimitierten Regime bleibt die Permeation durch das Palladium unverändert.
2. Im oberflächenlimitierten Regime nimmt die Permeation zu.

Da keine der möglichen Optionen im Experiment zutrifft, muss die beobachtete Absenkung der Permeation durch einen anderen Einfluss als der Palladium-Deckschicht hervorgerufen werden. Auch Palladiumoxid ist als Ursache für die Absenkung ausgeschlossen, wie oben beschrieben. So führt ein Unterschied in der kristallographischen Mischphase des Yttriumoxids zu den verschiedenen Beträgen der Permeationsflüsse durch diese Proben, wie in Abschnitt 8.2.10 beschrieben. Folglich ist das heiß metallische Yttriumoxid auf Eurofer die alleinige Komponente der mit Palladium beschichteten Probe, welche den PRF von ca. 5000 der gesamten Probe hervorruft, da durch das Palladium der oberflächenlimitierende Einfluss der Yttriumoxid-Oberfläche eliminiert ist.

Heiß metallisches Y_2O_3

Betrachtet man ausschließlich das Messresultat des Permeationsflusses durch die heiß metallische Probe mit Palladium, folgt, dass die Effekte bei der Yttriumoxid-Oberfläche nicht oberflächenlimitierend sind. Dies entspricht zwei Alternativen: Entweder das heiß metallische Yttriumoxid ist rein diffusionslimitierend mit einem PRF von ca. 5000, oder die Eurofer-Yttriumoxid-Grenzfläche trägt zu dem PRF der Probe bei². Beide Alternativen führen zu der Vorhersage, dass der PRF der heiß metallischen Yttriumoxid-Barriere in der Anwendung als erste Wand-Komponente eben so groß ist wie in den Messungen dieser Arbeit, da in der entsprechenden ersten Wand-Komponente eine gleiche Yttriumoxid-Dünnschicht und eine gleiche Stahl-Yttriumoxid-Grenzfläche wie in dieser Arbeit existieren.

Tatsächlich kann unter Verwendung der in Abschnitt 8.2.8 diskutierten Messergebnisse der Druckabhängigkeit der Permeation gezeigt werden, dass die erste dieser beiden Alternativen zutreffend ist. Das heißt, dass in dieser Probe das heiß metallische Yttriumoxid im rein diffusionslimitierten Regime den PRF von ca. 5000 aufweist. Dies führt zu der gleichen positiven Prognose für die Anwendung.

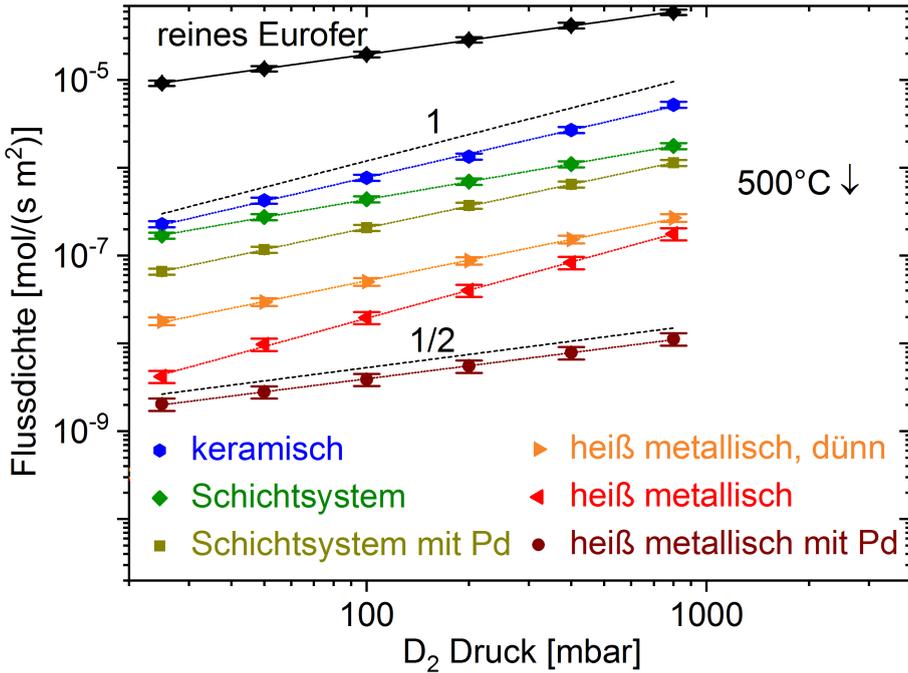


Abbildung 8.14: Permeationsmessreihen bei $500^\circ\text{C}\downarrow$ der aufgeführten Proben sowie die theoretischen Kurven mit den jeweiligen Steigungen 1 und $1/2$.

8.2.8 Druckabhängigkeit und Regime

Abb. 8.14 zeigt das Diagramm der Permeationsflüsse durch die Proben dieser Arbeit. Die Steigungen der druckabhängigen Kurven der Proben entsprechen dem Exponenten a der Gleichung $J_{dif} \sim p^a$. Der Exponent a dient zur Analyse des Regimes. Die Steigungen einiger dieser Proben sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Eurofer

In Abb. 8.14 wird von den beiden quasi identischen Kurven des reinen Eurofers und des mit Palladium beschichteten Eurofers bei $500^\circ\text{C}\downarrow$ nur die Kurve des reinen Eurofers mit einer Steigung von 0,54 gezeigt. Die Steigung des mit Palladium beschichteten Eurofers ist geringfügig kleiner und liegt bei 0,49. Beide Proben sind also rein diffusionslimitierend. Es existiert jeweils keine Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$. Die Palladium-Beschichtung verändert die Oberflächeneigenschaften gegenüber dem reinen Eurofer und ermöglicht eine Messung ohne oberflächenlimitierende Prozesse des Eurofers. Diese Veränderungen wirken sich aber nicht so aus, dass beide Proben unterschiedliche Messresultate des Permeationsflusses oder des Regimes aufweisen würden. Das ist konsistent mit dem rein diffusionslimitierten Regime des

²Der Beitrag der Palladium-Yttriumoxid-Grenzfläche zum PRF dieser Probe wird als vernachlässigbar klein abgeschätzt, aufgrund des niedrigen Messergebnisses des PRF des Schichtsystems mit Palladium.

| Probe (500°C↓) | a | Δa |
|---------------------------|------|------------|
| reines Eurofer | 0,54 | 0 |
| keramisch (300°C↓) | 0,76 | 0 |
| Schichtsystem | 0,67 | 0 |
| heiß metallisch I | 1 | -0,5 |
| heiß metallisch mit Pd II | 0,49 | 0 |

Tabelle 8.2: Die Steigung des Regimes a der 500°C↓-Messkurven samt der Abweichung von der Steigung des Regimes Δa . Bei der keramischen Probe ist das entsprechende Ergebnis mit der längsten Temper-Zeit (300°C↓) angegeben, da bei diesen Proben der Permeationsfluss nach der längsten Temper-Zeit am besten stabilisiert ist.

unbeschichteten Eurofers. So wird die Aussage bekräftigt, dass die Oberflächenoxidation des unbeschichteten Eurofers gering ist, und dass sich die Oxidation nicht oder nur geringfügig auf die Permeationsmessung auswirkt, ebenso wie es auch in der Literatur diskutiert wird [13].

Keramisches Y_2O_3 und Schichtsystem

Die keramische Probe und das Schichtsystem haben das gleiche Regime. Das Regime konnte jeweils bei bestimmten Temperaturen ohne eine Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a = 0$ bestimmt werden. Die Steigung liegt jeweils bei ca. 0,75 und somit zwischen dem oberflächenlimitierten und diffusionslimitierten Regime.

Heiß metallisches Y_2O_3

Das Regime der 510 nm dicken heiß metallischen Probe mit Palladium lässt sich in der stabilisierten und mehrtägigen Permeationsmessung bei 550 °C eindeutig als diffusionslimitiert identifizieren. So liegt die Steigung der druckabhängigen Kurve bei 0,5 ohne eine Abweichung von der Steigung des Regimes $\Delta a_{Pd II} = 0$. Der Einfluss der Palladium-Beschichtung wird in Abschnitt 8.2.7 beschrieben.

Unter Einbeziehung der jeweiligen Abweichung von den Steigungen des Regimes weisen die Messkurven der Proben ohne Palladium ebenfalls auf das diffusionslimitierte Regime hin.

Y_2O_3 -Oberfläche

Der Vergleich der Proben zeigt, dass sich das Regime der keramischen Proben und des Schichtsystems von dem der heiß metallischen Proben unterscheidet. Das sagt jedoch nichts darüber aus, ob die Oberflächeneffekte der verschiedenen Yttriumoxid-Proben in Hinblick auf die Permeation signifikante Unterschiede aufweisen. Theoretisch kann die Kinetik der Oberflächenprozesse von allen Proben gleich sein. In diesem Fall wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der Diffusion der heiß metallischen Proben so langsam, dass die Oberflächenprozesse relativ dazu nicht ins Gewicht fallen, während sie bei den keramischen Proben und dem Schichtsystem relativ zur Diffusion noch eine Rolle spielen.

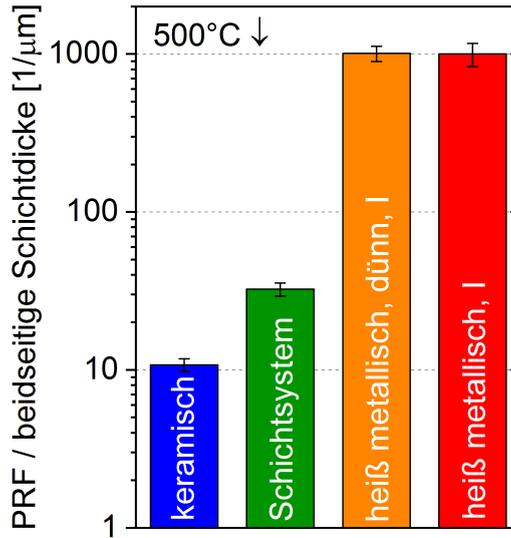


Abbildung 8.15: PRF pro beidseitiger Schichtdicke des Yttriumoxids der jeweiligen Probe. Bei den heiß metallischen ist jeweils die Messreihe I gezeigt.

8.2.9 Zusammenfassung des heiß metallischen Regimes

Das diffusionslimitierte Regime der heiß metallischen Proben wird in den folgenden Punkten bestätigt:

- Die Druckabhängigkeit der Permeation der heiß metallischen Probe mit Palladium zeigt die Steigung $a = 0,5$. Die dünne heiß metallische Probe kommt einer Steigung von $a = 0,5$ nahe. Das entspricht dem diffusionslimitierten Regime für diese Proben. Im Kontext der Diskussion über das Palladium in Abschnitt 8.2.7 zeigt dies das diffusionslimitierte Regime der heiß metallischen Proben.
- Der PRF der mit Palladium beschichteten heiß metallischen Probe beträgt ca. 5000. Somit folgt aus der Palladium-Analyse, dass dieser PRF von der Yttriumoxid-Dünnschicht auf Eurofer hervorgerufen wird, und dass oberflächenlimitierende Effekte keinen Beitrag zu diesem PRF leisten, wie es in Abschnitt 8.2.7 beschrieben wird.
- Das Diagramm des Permeationsreduktionsfaktors pro Schichtdicke ist in Abb. 8.15 gezeigt. Das Diagramm zeigt, dass sich die gemessenen Permeationsflüsse J der dicken und dünnen heiß metallischen Probe reziprok proportional zur Dicke d verhalten. Diese Relation zwischen Permeationsfluss und Dicke existiert nur im diffusionslimitierten Regime, gemäß der Gleichung $J = \frac{DK}{d} \sqrt{p} \sim \frac{1}{d}$. Somit geht aus der Schichtdickenabhängigkeit das diffusionslimitierte Regime dieser Proben hervor. Hierbei ist die Statistik zur Schichtdickenabhängigkeit mit zwei Proben gering. In den jeweiligen Messreihen II der dünnen und

| Probe | Temper-Zeit bei 550 °C je vor | | | | Verhältnis PRF |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------|------------|-------------------|
| | Messreihe I | | Messreihe II | | |
| | Zeit | PRF | Zeit | PRF | |
| keramisch | 80 h | 24 ± 2 | - | - | - |
| Schichtsystem | 15 h | 43 ± 4 | - | - | - |
| Schichtsystem, Pd | 100 h | 90 ± 9 | - | - | - |
| heiß metallisch, dünn | 15 h | 360 ± 40 | 85 h | 900 ± 100 | 2,5 |
| heiß metallisch | 15 h | 1000 ± 170 | 0* | 1100 ± 190 | 1,1 |
| heiß metallisch, Pd | 70 h | 5500 ± 920 [‡] | 0 | 5000 ± 850 | 0,9 |

Tabelle 8.3: PRF der heiß metallischen Proben in Abhängig der Temper-Zeit der Probe vor der jeweiligen Permeationsmessung in den Messreihen I und II. Die heiß metallische Probe wurde vor Messreihe II für 3 Tage bei nur 400 °C getempert (*).

dicken heiß metallischen Probe stimmen die beiden Permeationsreduktionsfaktoren pro Schichtdicke nicht genau überein, da hier die unterschiedlichen Temper-Zeiten der beiden Proben die Permeation unterschiedlich stark absenken, wie es in Tabelle 8.3 dargestellt ist. In Abb. 8.15 sind auch die keramische Probe und das Schichtsystem dargestellt.

8.2.10 Mehrtägiges Tempern und Rückgang der monoklinen Phase des heiß metallischen Y_2O_3

Die Abhängigkeit des Permeationsflusses von der Temper-Zeit ist in Tabelle 8.3 zusammengestellt. Das Tempern unterhalb von 400 °C ist weniger relevant, da bei diesen niedrigen Temperaturen keine wesentlichen Veränderungen der Permeation durch Yttriumoxid festgestellt werden.

Messreihen I und II

Bei den beiden dicken heiß metallischen Proben mit und ohne Palladium verändert sich der PRF von Messreihe I zu Messreihe II fast nicht.

Hingegen nimmt mit einer Zunahme der Temper-Zeit von mehr als 85 h der PRF der dünnen heiß metallischen Probe von Messreihe I zu Messreihe II um einen Faktor von 2,5 zu, wie in Abb. 8.10 dargestellt. Der Grund für die entsprechende Abnahme des Permeationsflusses liegt in einer Veränderung der kristallographischen Mischphase des Yttriumoxid während des Temporns. So nimmt der Anteil der monoklinen Phase durch das Tempern während der Permeationsmessung ab, wie im Diffraktogramm in Abb. 8.16 dargestellt. Vor dem Tempern ist die monokline Phasen-Komponente am stärksten ausgeprägt und nimmt mit der Temper-Zeit ab, wie es in Abschnitt 7.5.2 gezeigt ist. Hierbei ist die monokline Phase von Beginn an nur zu einem kleinen Anteil im kubischen Yttriumoxid vorhanden. Die monokline Phase liegt bei den Korngrenzen oder im Bulk des Yttriumoxids vor. Im Bulk ist beispielsweise ein kleiner Anteil

der Körner der Dünnschicht vollständig monoklin. Die monokline Phase ist nicht identisch mit der sauerstoffreichen Phase bei den verbreiterten Korngrenzen der keramischen Dünnschicht. Wie in Abschnitt 8.2.3 beschrieben, ist der Wasserstoff-Transport über die Korngrenzen des Yttriumoxids stark bevorzugt, was sich in den Diffusionskoeffizienten von Korngrenzen und Bulk niederschlägt: $D_{KG} \gg D_B$. Bei der heiß metallische Probe kann die Diffusion sowohl über die Korngrenzen als auch teilweise über den Bulk stattfinden, so dass sich der Gesamt-Diffusionskoeffizient dieser Probe aus der Diffusion über Korngrenzen und Bulk zusammensetzt: $D_{ges} = D_{KG} + D_B$. Die monokline Phase kann den Gesamt-Diffusionskoeffizienten der heiß metallischen Schicht auch beeinflussen, wenn sie nur im Bulk vorliegt.

Der Effekt auf die Permeation ist bei der dünnen heiß metallischen Probe am stärksten ausgeprägt, da hier die Temper-Zeit vor Messreihe I sehr kurz und vor Messreihe II am längsten ist, wie in Tabelle 8.3 gezeigt. Hierbei betragen die Temper-Zeiten bei 550 °C innerhalb der Permeationsmessreihen ca. 8 h und das Tempern unterhalb von ca. 500 °C ist weniger effektiv in Hinblick auf die Phasentransformation. So wurde die dicke heiß metallische Probe vor der Messreihe II für drei Tage bei nur 400 °C im Vakuum getempert. Bei dieser geringeren Temperatur bleibt der PRF nahezu konstant.

Das Deuterium begünstigt während des Temperns offenbar nicht zusätzlich diese Veränderungen der kristallographischen Mischphase des Yttriumoxids. Dies geht aus den jeweiligen Messreihen I der dünnen und dicken heiß metallischen Proben hervor, bei welchen das lange Tempern im Vakuum jeweils zwischen den beiden 500 °C-Messkurven die Permeation signifikant absenkt, wie in Abschnitt 7.5.9 beschrieben.

Proben mit identisch gefertigtem Y_2O_3

Abb. 8.10 und Tabelle 8.3 zeigen, dass das Schichtsystem und die heiß metallische Probe mit der Palladium-Beschichtung eine um den jeweiligen Faktor 2 und 5 größeren PRF aufweisen als die entsprechenden Proben ohne Palladium. Die Proben ohne Palladium wurden vor der Messreihe I nur für ca. 15 h im Vakuum getempert. Die mit Palladium beschichteten Y_2O_3 -Proben wurden vor der Permeationsmessung für ca. 3 Tage bei 550 °C getempert, um das Palladium vollständig mit Deuterium zu befüllen.

Wie in Abschnitt 8.2.7 beschrieben, kann die Palladium-Beschichtung diese Veränderungen der Permeation nicht hervorrufen. Das führt zu der These, dass der Abbau der monoklinen Phase des heiß metallischen Yttriumoxids zu dieser Absenkung der Permeation führt, analog zu dem Tempern vor Messreihe II, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben. Dieser Abbau der monoklinen Phase kann analog in der kalt metallischen Schicht des Schichtsystems ablaufen und auch hier zu der beobachteten Absenkung der Permeation führen. Beim Schichtsystem lässt sich dies jedoch nicht mittels XRD belegen, da hier schon vor der Permeationsmessung die monokline Phase mittels XRD nicht nachweisbar ist.

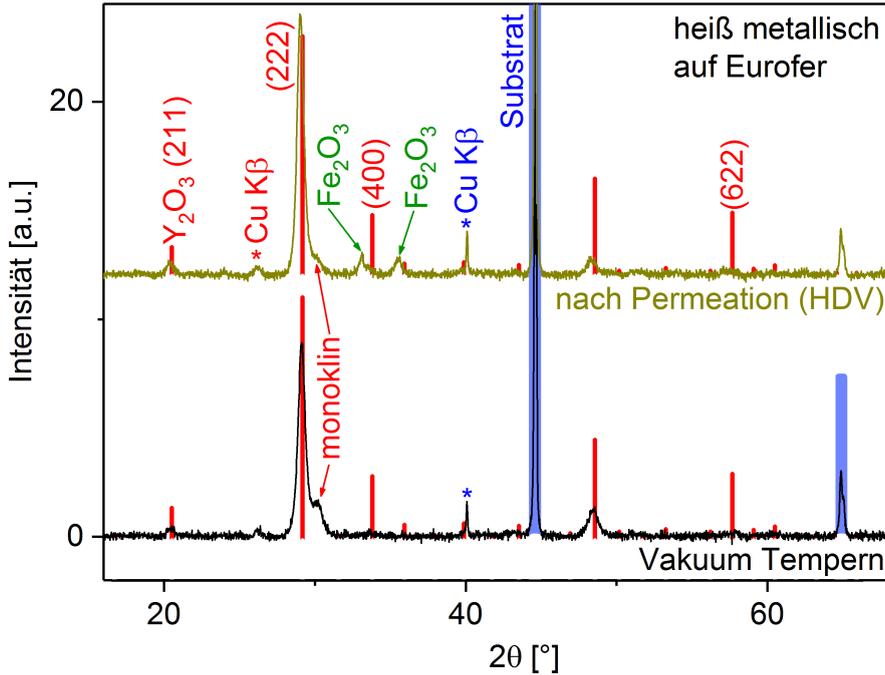


Abbildung 8.16: Diffraktogramme nach Untergrundabzug der heiß metallischen Dünnschicht nach dem Tempern im Vakuum und nach der Permeationsmessung. Untersucht wird die Proben-seite, welche in der Permeationsmessung dem HDV zugewandt war. Jeweils ein Peak der monoklinen Phase des Yttriumoxids ist markiert, dessen Intensität mit der Temper-Zeit abnimmt. Nach der Permeationsmessung sind Eisenoxid-Peaks identifizierbar, die mit „ Fe_2O_3 “ markiert sind. Die Balken zeigen die Literaturreflexe samt ihren Intensitäten des Y_2O_3 in kubischer Phase und des Eurofer-Substrats [84].

Grundsätzlich ist die Zunahme des Permeationsreduktionsfaktor durch eine längere Temper-Zeit und durch eine weitere Deckschicht in Hinblick auf die Anwendung als günstig zu bewerten.

8.2.11 Aktivierungsenergie und Rückgang der monoklinen Phase des heiß metallischen Y_2O_3

Abb. 8.17 zeigt den Arrheniusgraph der Proben dieser Arbeit bei 800 mbar \downarrow . Tabelle 8.4 stellt die Steigungen der Proben des Arrheniusgraphen zusammen, die das diffusionslimitierte Regime aufweisen. Die Ergebnisse in dieser Tabelle entsprechen somit der jeweiligen Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} .

Aus der Steigung im Arrheniusgraph der Kurve des reinen Eurofer-Substrats leitet sich die Aktivierungsenergie des Eurofers als $E_{Perm Eurofer} = 41,6 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$ ab.

Wie es in Abschnitt 8.2.2 gezeigt wird, haben die Abweichungen Δa der heiß metallischen Proben keine Auswirkung auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie. Ein systematischer Fehler

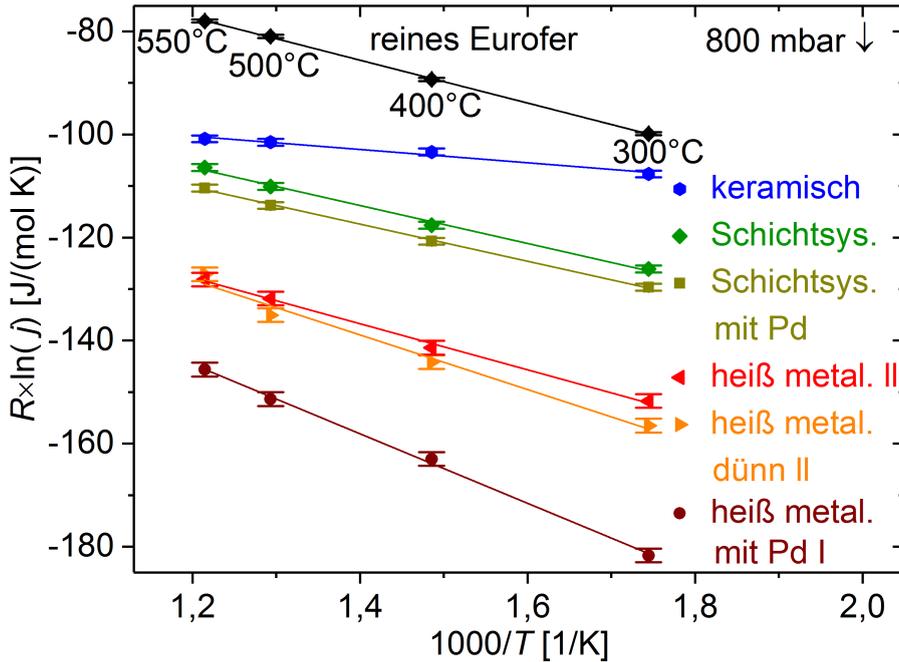


Abbildung 8.17: Arrheniusgraph bei 800 mbar \downarrow der angegebenen Proben.

bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie mittels der zugehörigen 800 mbar \downarrow -Druckkurven ist also nicht vorhanden. In der Tabelle 8.4 werden die Messreihen dargestellt, bei denen die Permeations-Kurven des steigenden und fallenden Temperaturverlaufs jeweils übereinstimmen. Bei der dicken und dünnen heiß metallischen Probe ist dies jeweils bei der Messreihe II und bei der heiß metallischen Probe mit Palladium ist dies bei der Messreihe I der Fall. Die übrigen Messreihen sind für eine Diskussion über die Aktivierungsenergie nicht geeignet, da während dieser Messreihen zu lange Temper-Zeiten die Permeation signifikant beeinflussen. Aus der Tabelle 8.4 geht hervor, dass die Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} im Wesentlichen mit der Temper-Zeit zunimmt, wie es im Folgenden diskutiert wird.

Die Steigungen im Arrheniusgraph der keramischen Proben und des Schichtsystems mit und ohne Palladium können nicht gleichgesetzt werden mit der entsprechenden Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} , da das Regime dieser Probe jeweils das Misch-Regime ist, wie in Abschnitt 7.4.8 beschrieben. Es wird nur beobachtet, dass die Palladium-Beschichtung auf dem Schichtsystem zu keiner relativen Veränderung der Aktivierungsenergie führt.

Permeationsfluss, Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie

In den Grundlagen in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.3 wird für kristalline Materialien beschrieben, dass eine große Aktivierungsenergie der Diffusion E_D zu einem geringen Diffusi-

onskoeffizienten der Dünnschicht D_{ges} führt. Einschließlich für die mit Palladium beschichtete Probe sind für alle heiß metallischen Proben die beiden folgenden Bedingungen erfüllt: Ihre Oberflächenprozesse sind schnell und wirken sich nur sehr schwach auf den Permeationsfluss aus verglichen zur langsamen Diffusion. Das heißt, dass die Oberflächenprozesse des Wasserstoffes für die Beschreibung der Permeation dieser Proben vernachlässigbar sind gegenüber den Diffusionsprozessen. Folglich wird die Permeation dieser Proben hauptsächlich mit den beiden folgenden Relationen beschrieben: Dem proportionale Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D_{ges} und Permeationsfluss J_{dif} ; und dem proportionalen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und der Aktivierungsenergie der Permeation E_{Perm} . Die Kurven der verschiedenen Proben in Abb. 8.17 spiegeln also folgenden allgemeinen Zusammenhang wider: Je kleiner der Permeationsfluss J_{dif} der Kurve ist, desto kleiner ist ihr Diffusionskoeffizient D_{ges} , und desto größer ist ihre Steigung E_{Perm} .

In diesem Zusammenhang muss auch die Löslichkeit der Probe betrachtet werden. Hierfür gilt analog: Je größer die Löslichkeit K_{ges} der betreffenden Probe ist, desto größer ist der Permeationsfluss J_{dif} . Die Unterschiede in den Permeationsflüssen J_{dif} und in den Aktivierungsenergien der Permeation $E_{Perm} = E_D + E_s$ der einzelnen Proben können also auch durch unterschiedliche Löslichkeiten K_{ges} dieser Proben hervorgerufen werden.

Diese These der Abhängigkeiten des Permeationsflusses von der Aktivierungsenergie E_{Perm} werden durch die Messergebnisse der Permeationskonstanten $\phi_0 = D_0 K_0$ bekräftigt. Die Permeationskonstante wird in Abschnitt 4.1.3 eingeführt und ihr Zusammenhang zu den Transporteigenschaften von speziellen Defektstellen beschrieben. Die Permeationskonstante ϕ_0 beträgt bei 800 mbar für die heiß metallische Probe $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m s}\sqrt{\text{Pa}})$, für die heiß metallische Probe mit Palladium $17 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m s}\sqrt{\text{Pa}})$ und für die dünne heiß metallische Probe $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m s}\sqrt{\text{Pa}})$. Diese Werte beziehen sich auf die jeweilige Dicke der Dünnschicht³. Es werden dieselben Messreihen wie bei den Aktivierungsenergien analysiert. Betrachtet wird nun die Streuung des Permeationsflusses ΔJ_{dif} in Abhängigkeit der Permeationskonstanten $\phi_{0,i}$ der heiß metallischen Proben i und in Abhängigkeit der Aktivierungsenergien $E_{Perm,i}$ derselben Proben. Es ergibt sich eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Permeationskonstante als von der Aktivierungsenergie der Permeation: $\Delta J_{dif}(\phi_{0,i})/\Delta J_{dif}(E_{Perm,i}) \approx 10\%$. Daher wird der Permeationsfluss durch diese Proben signifikant durch die jeweiligen Aktivierungsenergien beeinflusst und nicht durch die Permeationskonstanten.

Mehrtägiges Tempern und Rückgang der monoklinen Phase

Die These über den geringfügigen Anteil der monoklinen Phase des kubischen Yttriumoxids,

³Entsprechend der Schichtstruktur und den unterschiedlichen Dicken von Substrat und Dünnschicht weichen diese Messergebnisse insgesamt von der Permeationskonstante des reinen Substrats mit $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m s}\sqrt{\text{Pa}})$ ab. Wie in Abschnitt 7.1.6 beschrieben stimmt die Permeationskonstante des Eurofersubstrats mit ihrem Literaturwert überein.

| Probe | Temper-Zeit | $E_{Perm, 800 \text{ mbar}\downarrow}$ [kJ/mol] |
|----------------------|-------------|---|
| reines Eurofer | 2 h | $41,6 \pm 0,5$ |
| heiß metal. II | 15 h* | $45 \pm 1,7$ |
| heiß metal., Pd I | 70 h | $68 \pm 1,8$ |
| heiß metal., dünn II | 85 h* | $53 \pm 4,9$ |

Tabelle 8.4: Aktivierungsenergie E_{Perm} der diffusionslimitierenden Proben. Die Aktivierungsenergie ist abhängig von der Temper-Zeit der Probe vor der jeweiligen Permeationsmessung. Die heiß metallischen Proben der Messreihen II werden für ca. 8 h bei 550 °C in ihrer jeweiligen Messreihen I zusätzlich getempert (*).

welche mit der mehrtägigen Temper-Zeit bei 550 °C fast vollständig zur kubischen Phase transformiert wird, spiegelt sich auch in den experimentellen Ergebnissen der Aktivierungsenergie wider. Diese These wird in Abschnitt 8.2.10 detailliert beschrieben. Hier wird diskutiert, dass die monokline Phase den Gesamt-Diffusionskoeffizienten $D_{ges} = D_{KG} + D_B$ der heiß metallischen Schicht auch beeinflusst, falls sie im Bulk vorliegt.

Diese Grundlagen führen zu der weiterführenden These, dass das Yttriumoxid zwei unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweist: Die Aktivierungsenergie $E_{monoklin}$ des Anteils der monoklinen Phase und die Aktivierungsenergie $E_{kubisch}$ der kubischen Phase. Unter dieser Prämisse entspricht die Steigung im Arrheniusgraphen E_{Perm} einer Mischung aus diesen beiden Aktivierungsenergien. Die Mischung hängt davon ab, wie groß der Anteil der monoklinen Phase ist, und die Mischung ist stark zu dem größeren Anteil der kubischen Phase verschoben: $E_{monoklin} \ll E_{Perm} < E_{kubisch}$. Hierbei verringert sich der Anteil der monoklinen Phase mit der Temper-Zeit, so dass sich die Aktivierungsenergie E_{Perm} mit der Temper-Zeit vergrößert und sich der kubischen Aktivierungsenergie $E_{kubisch}$ annähert.

Dieser Zusammenhang ist weitgehend konsistent mit dem Messresultat. So sind in Tabelle 8.4 die Aktivierungsenergien E_{Perm} der Proben und ihre Temper-Zeiten in aufsteigender Reihenfolge angegeben. Eine geringfügige Abweichung dieser Proportionalität zwischen Temper-Zeit und Aktivierungsenergie liegt nur bei der dünnen heiß metallischen Probe und der heiß metallischen Probe mit Palladium vor. Diese Abweichung ist klein, da die Temper-Zeiten dieser beiden Proben fast gleich sind. Ursache für diese Abweichung sind beispielsweise minimale Unterschiede in der Mikrostruktur dieser beiden Proben.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Tritium-Permeationsbarrieren sind ein unerlässlicher Bestandteil eines Fusionskraftwerks. Für die Effizienz des Kraftwerks und für den Schutz der Umwelt vor dem Verlust des radioaktiven Tritiums ist es notwendig die Tritium-Permeation um einen Faktor im Bereich zwischen 10 bis 1000 zu reduzieren. Yttriumoxid wird in dieser Arbeit als ein vielversprechender Kandidat für Tritium-Permeationsbarrieren eingeschätzt, da Yttriumoxid eine kurze Abklingzeit nach Neutronen-Exposition aufweist als alternative Permeationsbarrieren, wie Aluminiumoxid und Erbiumoxid. Zudem weist Yttriumoxid eine hohe thermischen und chemischen Stabilität in reduzierenden Umgebungen auf.

In dieser Arbeit führen unterschiedliche Parameter in den reaktiven Magnetron-Deponierungsprozessen zu mehreren Typen von Yttriumoxid-Dünnschichten mit unterschiedlichen Mikrostrukturen. Die Dünnschichten im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ Dicke werden beidseitig auf polierten Eurofer-Scheiben abgeschieden. Verschiedene Analysen zeigen, dass die Dünnschichten nach dem Tempern bei $550\ ^\circ\text{C}$ die Stöchiometrie von Y_2O_3 erreichen. Auf den Yttriumoxid-Dünnschichten werden Palladium-Dünnschichten aufgebracht für den Vergleich von identisch gefertigten Proben mit und ohne Palladium-Deckschicht. Bei zyklischer thermischer Belastung zwischen Raumtemperatur und $550\ ^\circ\text{C}$ im Vakuum sowie in Wasserstoff-Atmosphäre erweisen sich drei der Dünnschicht-Typen als stabil und es kommt zu keinen Beschädigungen der Yttriumoxid- und der Palladium-Dünnschichten. Diese drei Yttriumoxid-Dünnschicht-Typen liegen nach dem Tempern in der stabilen kubischen Phase vor. Sie unterscheiden sich kaum in ihrer kristallographischen und stöchiometrischen Y_2O_3 -Phase, so dass sich ihre Unterschiede auf die Struktur ihrer Korngrenzen beschränken. Basierend auf diesen Besonderheiten der unterschiedlichen Dünnschichten ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, den Zusammenhang zwischen der Struktur der Korngrenzen des kubischen Yttriumoxids und der Wasserstoff-Permeation zu studieren. In Abhängigkeit der Struktur der Korngrenzen streut Permeationsreduktionsfaktor über einen Bereich von mehr als zwei Größenordnungen. Für diese Studie werden mehrwöchige

Permeationsmessreihen durchgeführt, um die Stabilität der Permeation und der Mikrostruktur der Dünnschichten im Temperaturbereich der Messung zwischen 300 °C und 550 °C über längere Zeiträume zu analysieren. Für eine gute Messgenauigkeit wird bei jeder konstanten Druckstufe der Permeationsfluss durch die Probe zwischen 30 min und 3 h stabilisiert.

Die drei verschiedenen Mikrostrukturen des Yttriumoxids sind äquiaxial, kolumnar sowie eine Mischung aus diesen beiden Strukturelementen mit den zugehörigen Bezeichnungen: keramisches Y_2O_3 , heiß metallisches Y_2O_3 und Y_2O_3 -Schichtsystem.

Die keramische Dünnschicht weist die größte Dichte an Korngrenzen in der Flussrichtung der Wasserstoff-Permeation auf. Die Analysen weisen außerdem darauf hin, dass ausschließlich die Korngrenzen der keramischen Dünnschicht eine Verbreiterung mit einer sauerstoffreichen Phase des Yttriumoxids, oder mit einer zusammenhängenden Poren-Struktur aufweisen. Dies führt zu der These, dass die hohe Dichte der Korngrenzen in Flussrichtung und die verbreiterten Korngrenzen der keramischen Dünnschicht den hohen Permeationsfluss durch diese Dünnschicht hervorrufen. Insgesamt folgt aus der Strukturanalyse, dass der Bulk des kubischen Yttriumoxids eine effektive Wasserstoff-Permeationsbarriere darstellt. Somit ist die Wasserstoff-Diffusion über die Korngrenzen des Yttriumoxids generell stark bevorzugt. Dementsprechend nehmen die Permeationsreduktionsfaktoren der drei Dünnschicht-Typen mit der Dichte an Korngrenzen in der Flussrichtung der Wasserstoff-Permeation ab. So beträgt der Permeationsreduktionsfaktor der keramischen Dünnschicht 24 ± 2 , des Schichtsystems 43 ± 4 sowie der heiß metallischen Dünnschicht 1000 ± 170 und größer.

Der Wasserstoff permeiert die unbeschichtete Eurofer-Scheibe im rein diffusionslimitierten Regime, wobei die Aktivierungsenergie der Permeation $41,6 \pm 0,5$ kJ/mol beträgt. Nach dem Tempern weist die polierte und unbeschichtete Eurofer-Oberfläche eine geringfügige Segregation von Chromoxid bei den Korngrenzen auf. Im Kontext der Literatur ist der Einfluss dieser Segregation auf das Messergebnis der Permeation im diffusionslimitierten Regime vernachlässigbar klein.

Die keramische Dünnschicht bildet beim Tempern eine 100 nm dicke Chromoxid-Zwischenschicht auf dem Eurofer aus, welche das Resultat dieser Permeationsmessung signifikant beeinflussen kann.

Beim Schichtsystem und der heiß metallischen Dünnschicht bilden sich an der Grenzfläche zum Eurofer geringfügig Chromoxid-Inseln mit einer maximalen Schichtdicke von 20 nm aus. Es konnte gezeigt werden, dass diese Chromoxid-Inseln im Rahmen der angegebenen Messunsicherheiten die Ergebnisse der Permeationsmessungen nicht beeinflussen können.

Die Druckabhängigkeiten der Permeation der keramischen Dünnschicht und des Schichtsystems zeigen, dass bei beiden Proben eine Mischung aus dem oberflächenlimitierten und diffusionsli-

mitierten Regime vorliegt.

Die heiß metallische Dünnschicht ist diffusionslimitierend, was in den folgenden drei Punkten bestätigt wird: Der Druckabhängigkeit der Permeation, der Schichtdickenabhängigkeit mit zwei unterschiedlichen Yttriumoxid-Schichtdicken und der Palladium-Analyse. Der Permeationsreduktionsfaktor der mit Palladium beschichteten heiß metallischen Probe beträgt ca. 5000. Somit folgt aus der Palladium-Analyse, dass dieser PRF von der Yttriumoxid-Dünnschicht auf Eurofer hervorgerufen wird, nicht aber von der Yttriumoxid-Oberfläche. Das Diagramm in Abb. 8.15 stellt die Permeationsreduktionsfaktoren pro Schichtdicke der drei Dünnschicht-Typen dar. In dem Diagramm zeigen die beiden Balken der unterschiedlich dicken heiß metallischen Dünnschichten einen gleichen Wert, was den linearen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Permeationsreduktionsfaktor des rein diffusionslimitierten Regimes demonstriert.

In den Permeationsmessungen werden die keramischen Dünnschichten mit dem Wasserstoff-Isotop Deuterium befüllt, was über 20 h der Messzeit in Anspruch nimmt. Während dieser Messzeit wird kein stabiler Permeationsfluss erreicht. Die thermische Desorptionsspektroskopie bestätigt, dass sich die keramische Dünnschicht mit Deuterium befüllen lässt, und dass das Deuterium bei Temperaturen unterhalb von 550 °C nicht aus dem Material desorbiert wird. Beispielsweise werden die Wände der Poren der keramischen Dünnschicht mit Deuterium befüllt. Die anderen Yttriumoxid-Dünnschicht-Typen verfügen kaum über Poren und zeigen kein solches Deuterium-Befüllverhalten. Die keramische Dünnschicht ist ungünstig für die Anwendung als Permeationsbarriere, da sie im Vergleich der drei untersuchten Dünnschicht-Typen eine große Wasserstoff-Permeation und das Deuterium-Befüllverhalten aufweist.

Durch die Neutronen-Expositionen in einem Fusionskraftwerk könnte auch in der zunächst porenfreien Yttriumoxid-Permeationsbarriere eine Porosität erzeugt werden. Die Ergebnisse der Arbeit weisen darauf hin, dass die Temperatur von ca. 550 °C in der Anwendung der Barriere nicht ausreichen würde, um die Poren in der Yttriumoxid-Dünnschicht auszuheilen. Die Poren würden sehr wahrscheinlich die Permeation durch die Yttriumoxid-Barriere erheblich vergrößern, wie es auch die Permeation durch die keramische Dünnschicht zeigt.

Der maximale Messwert des Permeationsreduktionsfaktors der heiß metallischen Proben beträgt 5500 ± 920 . In der kubischen Phase der heiß metallischen Dünnschicht liegt nach dem ersten Tempern für 15 h noch zu einem geringen Anteil Yttriumoxid in der monoklinen Phase vor. Das mehrtägige Tempern bei 550 °C transformiert diesen verbliebenen monoklinen Anteil zur kubischen Phase. Die Analysen weisen darauf hin, dass durch das mehrtägige Tempern die heiß metallische Yttriumoxid-Dünnschicht diesen maximalen Permeationsreduktionsfaktor erreicht.

Diese Phasentransformation zur rein kubischen Phase spiegelt sich auch in den Aktivierungsenergien der Permeation der heiß metallischen Dünnschichten wider. So beträgt die Aktivie-

rungsenergie der Probe mit der kürzesten Temper-Zeit $45 \pm 1,7$ kJ/mol und die der Probe mit der mehrtägigen Temper-Zeit $68 \pm 1,8$ kJ/mol. In diesem Zusammenhang weist die kubisch-monokline Mischphase eine geringere Aktivierungsenergie auf als die rein kubische Phase.

Das Erreichen des maximalen und stabilen Permeationsreduktionsfaktors nach der langen Temper-Zeit und mit einer Palladium-Deckschicht wird für die Anwendung als günstig bewertet. Aufgrund der Stabilität in reduzierenden Umgebungen und unter zyklischen thermischer Last im Anwendungsbereich sowie in Hinblick auf den Permeationsreduktionsfaktor ist die heiß metallische Yttriumoxid-Dünnschicht ein vielversprechender Kandidat als Permeationsbarriere der ersten Wand-Komponente.

Für die Anwendung des Yttriumoxids als Permeationsbarriere sind weitere Untersuchungen notwendig. Im Fokus steht die Analyse der Wasserstoff-Permeation durch die gesamte Erste-Wand-Komponente. In dieser Hinsicht ist der Ausblick in der Studie der Permeation von der Palladium-Deckschicht auf Yttriumoxid dieser Arbeit auf eine Wolfram-Deckschicht überzugehen.

Ein weiterer zukünftiger Schritt wäre es, die Wasserstoff-Permeation durch Yttriumoxid-Dünnschichten zu analysieren, die zuvor mit fusionsrelevanten hochenergetischen Neutronen exponiert wurden. Auf diese Weise kann der Einfluss von möglichen Neutronenschäden auf die Permeation untersucht werden. Durch die Neutronenbestrahlung können beispielsweise Poren in der Yttriumoxid-Barriere entstehen, welche sich als eine Zunahme der Wasserstoff-Permeation auswirken.

Kapitel 10

Anhang

Danke...

- ... dem gesamten **IEK4** für die Unterstützung und die konstruktive sowie angenehme Zusammenarbeit.
- ... **Prof. Christian Linsmeier** für Deinen Umgang mit dem Strategieprozess und für die stetigen wissenschaftlichen und motivierenden Gespräche über meine Doktorarbeit. Warum kann nicht jeder Direktor so sein?
- ... **Dr. Anne Houben** für Deine wissenschaftliche und methodische Unterstützung, Deine Betreuung sowie für die fachlichen Ratschläge und Anmerkungen, die mich neue Aspekte und Ansätze entdecken ließen.
- ... **Yiran Mao** für die ausgezeichnete Arbeit als Master-Student. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dr. Jan Willem Coenen für die enge Zusammenarbeit danken.
- ... **Petra Hansen** für die XPS-Messungen, die Antworten zu meinen endlosen Fragen darüber und die angenehmen Fahrten nach Jülich. In Hinblick auf die Durchführung und das Verständnis der XPS-Messungen möchte ich auch Dr. Martin Köppen und Nicola Helfer danken.
- ... **Dr. Marcin Rasinski** für die Durchführung zahlreicher FIB- und TEM-Aufnahmen und die zielführenden Diskussionen.
- ... **Dr. Dmitry Matveev** für die zahlreichen fachlichen Gespräche über die theoretischen Grundlagen der Permeation.
- ... **Beatrix Göths** für Deine Hilfe bei metallurgischen Fragen und Deine ausdauernden und konzentrierten Laborarbeiten.
- ... **Michaele Freisinger** für Deine sorgfältige Arbeit an der TDS-Anlage und die vielen Dinge, die Du für mich gefunden hast.
- ... **Roland Bär** für die gute Zusammenarbeit und die wesentlichen Schritte zum Aufbau der Permeationsanlage.
- ... **Dirk Nicolai, Robert und Uwe Habrichs** für die Unterstützung beim Betrieb der Permeationsanlage und der anderen Maschinen.
- ... **Albert Hiller** für Deine freundschaftliche Hilfe bei Laborarbeiten.
- ... **Prof. Achim von Keudell** für die Betreuung.

Lebenslauf

Jan Engels

- 06.09.1985 Geboren in Aachen als Sohn von Wilhelm und Christina Engels
- 1996 - 2002 Inda-Gymnasium Aachen
- 2002 - 2005 Mies-van-der-Rohe-Schule Aachen
- 10.2005 - 05.2013 Studium der Physik an der RWTH Aachen
Hauptfach: Physik der kondensierten Materie
Nebenfach: Chemie
Seminararbeit: Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
 Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik II
Diplomarbeit: Elektrochemischer Wasserstoffsensor
 mit protonenleitendem Festkörperelektrolyt
- 06.2013 - 05.2014 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der RWTH Aachen
 Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik II
Artikel: Thin film proton conducting membranes for micro-
 solid oxide fuel cells by chemical solution deposition
- 06.2014 - 06.2018 Doktorand
 Forschungszentrum Jülich & Ruhr-Universität Bochum
 Diese Arbeit über Tritium-Permeationsbarrieren

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------|--|
| DEMO | DEMOstration Power Plant |
| ITER | International Thermonuclear Experimental Reactor |
| PRF | Permeationsreduktionsfaktor |
| HDV | Hochdruckvolumen |
| NDV | Niederdruckvolumen |
| PFM | Plasma Facing Material |
| Bulk | Inneres Volumen des Korns |
| FW | Erste Wand (First Wall) |
| SG | Dampf-Generator (Steam Generator) |
| CP | Kühlleitungssystem (Cooling Pipes) |
| SP | Dampleitungssystem (Steam Pipes) |
| QMS | Quadrupolmassenspektrometer |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| FIB | Focused Ion Beam |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| XPS | Photoelektronenspektroskopie |
| GDOES | Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) |
| TDS | Thermische Desorptionsspektroskopie |
| bcc | kubisch innenzentrierte Kristallphase (basic centered cubic) |
| fcc | kubisch flächenzentrierte Kristallphase (faced centered cubic) |

Literaturverzeichnis

- [1] Wisniak, J. (2013) *Educación química* **24(3)**, 316–325.
- [2] Graham, T. (1876) *Chemical and Physical Researches*, Edinburgh Unniversity Press, Angus Smith.
- [3] Lewis, F. (1995) *International journal of hydrogen energy* **20(7)**, 587–592.
- [4] Odling, W. (1871) *On Professor Thomas Graham's Scientific Work*, Smithsonian Institution, 1st edition.
- [5] Zarchy, A. S. and Axtmann, R. C. (1979) *Journal of Nuclear Materials* **79(1)**, 110–117.
- [6] Perkins, W. (1973) *Journal of vacuum science and technology* **10(4)**, 543–556.
- [7] Serra, E., Benamati, G., and Ogorodnikova, O. (1998) *Journal of Nuclear Materials* **255**, 105 – 115.
- [8] Coenen, J., Antusch, S., Aumann, M., et al. (2016) *Physica Scripta* (T167).
- [9] Flint, P. Usaec report. Technical report KAPL-659 (1951).
- [10] Huffine, C. and Williams, J. (1960) *Corrosion* **16(9)**, 430–432.
- [11] Steigerwald, E. (1964) *Corrosion* **20(12)**, 371–378.
- [12] Linsmeier, C., Rieth, M., Aktaa, J., Chikada, T., Hoffmann, A., Hoffmann, J., Houben, A., Kurishita, H., Jin, X., Li, M., et al. (2017) *Nuclear Fusion* **57**, 092007.
- [13] Causey, R., Karnesky, R., and San-Marchi, C. (2012) *Comprehensive Nuclear Materials, Elsevier* pp. 511 – 549.
- [14] Hollenberg, G., Simonen, E., Kalinin, G., and Terlain, A. (1995) *Fusion Engineering and Design* **28**, 190 – 208.
- [15] Perujo, A. and Forcey, K. (1995) *Fusion Engineering and Design* **28**, 252 – 257.
- [16] Forrest, R., Tabasso, A., Danani, C., Jakhar, S., and Shaw, A. (2009) *UKAEA FUS* **552**, 399.

- [17] Levchuk, D., Levchuk, S., Maier, H., Bolt, H., and Suzuki, A. (2007) *Journal of Nuclear Materials* **367**, 1033 – 1037.
- [18] Chikada, T., Suzuki, A., Yao, Z., Levchuk, D., Maier, H., Terai, T., and Muroga, T. (2009) *Fusion Engineering and Design* **84(2)**, 590–592.
- [19] Engels, J., Houben, A., Rasinski, M., and Linsmeier, C. (2017) *Fusion Engineering and Design* **124**, 1140–1143.
- [20] Lei, P., Zhu, J., Zhu, Y., Jiang, C., and Yin, X. (2012) *Applied Physics A* **108(3)**, 621–628.
- [21] Abdou, M. (November 15th-18th, 2016) Overview of the Tritium Fuel Cycle and Conditions for Tritium Fuel Self- Sufficiency and Other Tritium Issues, 4th IAEA DEMO Programme Workshop, Karlsruhe, Germany.
- [22] Nakamura, H., Sakurai, S., Suzuki, S., Hayashi, T., Enoda, M., and Tobita, K. (2006) *Fusion engineering and design* **81(8)**, 1339–1345.
- [23] Franza, F., Boccaccini, L., Ciampichetti, A., and Zucchetti, M. (2013) *Fusion Engineering and Design* **88(9)**, 2444–2447.
- [24] Franza, F., Ciampichetti, A., Ricapito, I., and Zucchetti, M. (2013) *Fusion Science and Technology* **64(3)**, 631–635.
- [25] Santucci, A., Ciampichetti, A., Demange, D., Franza, F., and Tosti, S. (2014) *IEEE Transactions on Plasma Science* **42(4)**, 1053–1057.
- [26] Franza, F., Ciampichetti, A., Ricapito, I., and Zucchetti, M. (2012) *Fusion Engineering and Design* **87(4)**, 299–302.
- [27] Reiter, F. (1991) *Fusion Engineering and Design* **14(3-4)**, 207–211.
- [28] Aiello, A., Ciampichetti, A., and Benamati, G. (2006) *Fusion Engineering and Design* **81(1)**, 639–644.
- [29] Wu, Y., Chen, Z., Hu, L., et al. (2016) *Nature Energy*.
- [30] Smithells, C. and Ransley, C. (1935) *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **152(877)**, 706–713.
- [31] Bhuvaneshwaran, N., Mudali, U. K., and Shankar, P. (2003) *Scripta materialia* **49(11)**, 1133–1138.
- [32] Roy, S. K. and Coble, R. L. (1967) *Journal of the American Ceramic Society* **50(8)**, 435–436.

- [33] Forcey, K., Ross, D., Simpson, J., Evans, D., and Whitaker, A. (1989) *Journal of Nuclear Materials* **161(2)**, 108–116.
- [34] Levchuk, D., Koch, F., Maier, H., and Bolt, H. (2004) *Journal of Nuclear Materials* **328(2)**, 103–106.
- [35] Forcey, K., Ross, D., and Wu, C. (1991) *Journal of Nuclear Materials* **182**, 36–51.
- [36] Levchuk, D., Levchuk, S., Maier, H., Bolt, H., and Suzuki, A. (2007) *Journal of Nuclear Materials* **367**, 1033–1037.
- [37] Werkstätter, B. Bachelor's thesis. unpublished.
- [38] Chikada, T. et al. (2011) *Journal of Nuclear Materials* **417**, 1241 – 1244 Proceedings of ICFRM-14.
- [39] Zhu, J. et al. (2011) *Thin Solid Films* **519(15)**, 4894–4898.
- [40] Wang, L., Pan, Y., Ding, Y., et al. (2009) *Applied Physics Letters* **94**, 061921.
- [41] Barve, S., Mithal, N., Deo, M., et al. (2011) *Thin Solid Films* **519(10)**, 3011–3020.
- [42] Wu, Y., He, D., Li, S., Liu, X., Wang, S., and Jiang, L. (2014) *International Journal of Hydrogen Energy* **39(35)**, 20305–20312.
- [43] Wu, Y., He, D., Zhang, H., Li, S., Liu, X., Wang, S., and Jiang, L. (2015) *Fusion Engineering and Design* **90**, 105–109.
- [44] Wu, Y., Jiang, L., He, D., Li, S., Liu, X., and Wang, S. (2016) *International Journal of Hydrogen Energy* **41(36)**, 16101–16107.
- [45] Chikada, T., Tanaka, T., Yuyama, K., et al. (2016) *Nuclear Materials and Energy* **0**, 1 – 6.
- [46] Wu, Y., Li, S., He, D., Liu, X., Wang, S., and Jiang, L. (2016) *International Journal of Hydrogen Energy* **41(24)**, 10374–10379.
- [47] Lei, P., Leroy, W., Dai, B., Zhu, J., Chen, X., Han, J., and Depla, D. (2015) *Surface and Coatings Technology* **276**, 39–46.
- [48] Lei, P., Zhu, J., Zhu, Y., Jiang, C., and Yin, X. (2012) *Applied Physics A* **108(3)**, 621–628.
- [49] Thompson, C. (2000) *Annual review of materials science* **30(1)**, 159–190.
- [50] Wolke, W. Kathodenzerstäubung zur Beschichtung von kristallinen Silizium-Solarzellen. PhD thesis Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2005).

- [51] Barna, P. and Adamik, M. (1998) *Thin solid films* **317(1)**, 27–33.
- [52] Curtis, C. (1957) *Journal of the American Ceramic Society* **40(8)**, 274–278.
- [53] Basuki, W. and Aktaa, J. (2012) *Journal of Nuclear Materials* **429(1)**, 335–340.
- [54] Dutta, B. and Dayal, B. (1963) *Physica Status Solidi (b)*.
- [55] Mao, Y., Engels, J., Houben, A., et al. (2017) *Nuclear Materials and Energy* **10**, 1–8.
- [56] Mao Y. Parameters studies on interface properties for Wf/W composite-materials (Y_2O_3). Master's thesis Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI), RWTH Aachen (2015).
- [57] Coenen, J., Mao, Y., Almanstötter, J., Calvo, A., Sistla, S., Gietl, H., Jasper, B., Riesch, J., Rieth, M., Pintsuk, G., et al. (2017) *Fusion Engineering and Design* **124**, 964–968.
- [58] Pisarev, A., Shestakov, V., Kulsartov, S., and Vaitonene, A. (2001) *Physica Scripta* **1(T94)**, 121.
- [59] Serra, E. and Perujo, A. (1997) *Journal of nuclear materials* **240(3)**, 215–220.
- [60] Pisarev, A. and Ogorodnikova, O. (1997) *Journal of nuclear materials* **248**, 52–59.
- [61] Baskes, M. (1980) *Journal of Nuclear Materials* **92(2-3)**, 318–324.
- [62] Pick, M. and Sonnenberg, K. (1985) *Journal of Nuclear Materials* **131(2-3)**, 208–220.
- [63] Almond, D., Duncan, G., and West, A. (1983) *Solid State Ionics* **8(2)**, 159–164.
- [64] Hollenberg, G., Simonen, E., Kalinin, G., and Terlain, A. (1995) *Fusion Engineering and Design* **28**, 190–208.
- [65] Marenkov, E., Tsvetkov, I., and Pisarev, A. (2010) *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **74(2)**, 245–251.
- [66] Ali-Khan, I., Dietz, K., Waelbroeck, F., and Wienhold, P. (1978) *Journal of Nuclear Materials* **76**, 337–343.
- [67] Perujo, A., Forcey, K., and Sample, T. (1993) *Journal of nuclear materials* **207**, 86–91.
- [68] McGuire, J. Hydrogen permeation resistant layers for liquid metal reactors. Technical report Hanford Engineering Development Lab., Richland, WA (USA) (1980).
- [69] Zinkevich, M. (2007) *Progress in Materials Science* **52(4)**, 597–647.
- [70] Yan, F., Liu, Z., and Liu, W. (2011) *Vacuum* **86(1)**, 72–77.
- [71] Paton, M. and Maslen, E. (1965) *Acta Crystallographica* **19(3)**, 307–310.

- [72] Gaboriaud, R., Paumier, F., Jublot, M., and Lacroix, B. (2013) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **311**, 86–92 Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.
- [73] O'Connor, B. and Valentine, T. (1969) *Acta Crystallographica* **25(10)**, 2140–2144 Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.
- [74] Pauling, L. and Shappell, M. (1930) *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **75(1)**, 128–142.
- [75] Gaboriaud, R., Pailloux, F., Guerin, P., and Paumier, F. (2000) *Journal of Physics* **33(22)**, 2884 D: Applied Physics.
- [76] Arshak, K. and Korostynska, O. (2006) *Materials Science and Engineering: B* **133(1)**, 1–7.
- [77] Chikada, T., Fujita, H., Matsunaga, M., et al. (2017) *Fusion Engineering and Design*.
- [78] Conrad, R., Fütterer, M., Giancarli, L., May, R., Perujo, A., and Sample, T. (1994) *Journal of nuclear materials* **212**, 998–1002.
- [79] Eernisse, E. and Picraux, S. (1977) *Journal of Applied Physics* **48(1)**, 9–17.
- [80] Roberts, E. (1973) *Science Ceramics*.
- [81] Materna-Morris, E., Adelhelm, C., Baumgärtner, S., et al. Structural material EURO-FER97. Technical report Forschungszentrum Karlsruhe (2007) Final Report on the EFDA Task.
- [82] Jara, D. R. Heat resistant steels: alloy design. PhD thesis Ruhr-Universität Bochum (2011).
- [83] Grüner, D. Constitution and microstructure of structural materials. presentation IEK-2 - Lehrstuhl für Werkstoffe der Energietechnik, Institut für Energie- und Klimaforschung, Forschungszentrum Jülich (2016).
- [84] ICDD - International Centre for Diffraction Data: PDF-2 Release (2014).
- [85] Wannagat, U. (1987) Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie., volume **vol. 99**, Wiley Online Library, .
- [86] Zhang, G., Dorris, S., Balachandran, U., and Liu, M. (2002) *Electrochemical and solid-state letters* **5(3)**, 5–7.
- [87] Zhang, K., Wei, X., Rui, Z., Li, Y., and Lin, Y. (2009) *The American Institute of Chemical Engineers* **55(3)**, 630–639.

- [88] Wedig, F. and Jung, P. (1997) *Journal of nuclear materials* **245(2-3)**, 138–146.
- [89] Safi, I. (2000) *Surface and Coatings Technology* **127(2)**, 203–218.
- [90] Berg, S. and Nyberg, T. (2005) *Thin solid films* **476(2)**, 215–230.
- [91] Gao, P., Meng, L., Dos Santos, M., Teixeira, V., and Andritschky, M. (2000) *Thin Solid Films* **377**, 32–36.
- [92] Jayaraman, V. and Lin, Y. (1995) *Journal of Membrane Science* **104(3)**, 251–262.
- [93] Striickmans, K., Leroy, W., De Gryse, R., and Depla, D. (2012) *Surface and Coatings Technology* **206(17)**, 3666–3675.
- [94] Jankowski, A., Schrawyer, L., and Hayes, J. (1993) *Journal of Vacuum Science & Technology* **11(4)**, 1548–1552.
- [95] Van Steenberge, S., Leroy, W., and Depla, D. (2014) *Thin Solid Films* **553**, 2–6.
- [96] Seshan, K. (2012) *Handbook of thin film deposition*, Elsevier, 3rd edition.
- [97] Saasa, V., Mukwevho, E., and Mwakikunga, B. W. (2016) *International Frequency Sensor Association*.
- [98] Karlsson, D. Residual stress in cvd coatings. Master's thesis Uppsala Universitet (2015).
- [99] Bearden, J. A. Jan 1967 *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78–124.
- [100] Ziel, R. Funktionsprinzip REM-EDX (Rasterelektronenmikroskop - Energiedispersive Röntgenanalyse). Wikimedia Commons.
- [101] Luysberg, M., Heggen, M., and Tillmann, K. (2016) *Journal of large-scale research facilities* **2**, 77.
- [102] Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P., and Bomben, K. (1992) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ULVAC-PHI, Inc., Jill Chastain, Roger C. King.
- [103] Shirley, D. A. (1972) *Physical Review B* **5(12)**, 4709.
- [104] Seah, M. P. and Dench, W. (1979) *Surface and interface analysis* **1(1)**, 2–11.
- [105] Watts, J. F. and Wolstenholme, J. (2003) *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, Wiley Online Library, 1st edition.
- [106] Tanuma, S., Powell, C., and Penn, D. (2011) *Surface and Interface Analysis* **43(3)**, 689–713.
- [107] Gries, W. H. (1996) *Surface and Interface Analysis* **24(1)**, 38–50.

- [108] Tanuma, S., Powell, C. J., and Penn, D. R. (2003) *Surface and Interface Analysis* **35(3)**, 268–275.
- [109] Efimova, V. Study in analytical glow discharge spectrometry and its application in materials science. PhD thesis Technische Universität Dresden (2011).
- [110] Mudavakkat, V., Noor-A-Alam, M., Bharathi, K. K., AlFaify, S., Dissanayake, A., Kayani, A., and Ramana, C. (2011) *Thin Solid Films*.
- [111] Kuchling, H. (1999) Taschenbuch der Physik, Fachbuchwelt, Leipzig im Carl-Hanser-Verl.
- [112] Terai, T., Yoneoka, T., Tanaka, H., Kawamura, H., Nakamichi, M., and Miyajima, K. (1994) *Journal of nuclear materials* **212**, 976–980.
- [113] Chang, W., Gilmore, C. M., Kim, W.-J., Pond, J. M., Kirchoefer, S. W., Qadri, S. B., Chirsey, D. B., and Horwitz, J. S. (2000) *Journal of Applied Physics*.
- [114] Takayanagi, S., Yanagitani, T., and Matsukawa, M. (2012) *Applied Physics Letters*.
- [115] Yanagitani, T. and Kiuchi, M. (2007) *Journal of Applied Physics*.
- [116] Rodriguez-Carvajal, J. (2009) *Laboratoire Leon Brillouin*.
- [117] Souček, P., Schmidtová, T., Záborský, L., et al. (2014) *Surface and Coatings Technology* **255**, 8–14.
- [118] Mahieu, S., Van Aeken, K., and Depla, D. (2008) *Journal of Applied Physics*.
- [119] Mahieu, S., Leroy, W., Van Aeken, K., et al. (2011) *Solar Energy* **85(3)**, 538–544.
- [120] Olsson, C.-O. and Landolt, D. (2003) *Electrochimica acta* **48(9)**, 1093–1104.
- [121] Eggert, F. (2006) *Microchimica Acta* **155(1-2)**, 129–136.
- [122] Sharma, R., Lakshmikumar, S., and Rastogi, A. (1991) *Thin Solid Films* **199(1)**, 1–8.
- [123] Cho, Y.-J., Shin, J.-H., Bobade, S., Kim, Y.-B., and Choi, D.-K. (2009) *Thin Solid Films*.
- [124] Kwo, J., Hong, M., Kortan, A., Queeney, K., Chabal, Y., Opila Jr, R., Muller, D., Chu, S., Sapjeta, B., Lay, T., et al. (2001) *Journal of Applied Physics*.
- [125] Kwo, J., Hong, M., Busch, B., Muller, D., Chabal, Y., Kortan, A., Mannaerts, J., Yang, B., Ye, P., Gossmann, H., et al. (2003) *Journal of Crystal Growth* **251(1-4)**, 645–650.
- [126] Julkarnain, M., Hossain, J., Sharif, K., and Khan, K. (2011) *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **13(5)**, 485.

- [127] Miller, E. L., Paluselli, D., Marsen, B., and Rocheleau, R. E. (2004) *Thin Solid Films* **466(1)**, 307–313.
- [128] Okazaki, J., Ikeda, T., Tanaka, D. A. P., Suzuki, T. M., and Mizukami, F. (2009) *Journal of Membrane Science* **335(1-2)**, 126–132.
- [129] Cabot, P., Guezala, E., Calpe, J., Garcia, M., and Casado, J. (2000) *Journal of The Electrochemical Society* **147(1)**, 43–49.

Band / Volume 429

Characterization of spatial-temporal varying riverbed hydraulic conductivity and its role on the estimation of river-aquifer exchange fluxes with data assimilation

Q. Tang (2018), xv, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-339-6

Band / Volume 430

Der Einfluss von Wasserdampf auf den Sauerstofftransport in keramischen Hochtemperaturmembranen

F. Thaler (2018), ii, 93, XXXI pp

ISBN: 978-3-95806-340-2

Band / Volume 431

Analysis & modeling of metastable photovoltaic technologies: towards dynamic photovoltaic performance models

M. Görig (2018), 246 pp

ISBN: 978-3-95806-342-6

Band / Volume 432

Laser Treatment of Silicon Thin-Films for Photovoltaic Applications

C. Maurer (2018), vii, 165 pp

ISBN: 978-3-95806-347-1

Band / Volume 433

Mentalitäten und Verhaltensmuster im Kontext der Energiewende in NRW

K. Schürmann & D. Schumann (Hrsg.) (2018), 236 pp

ISBN: 978-3-95806-349-5

Band / Volume 434

Adhäsionsverhalten von wässrigen Nafion-Lösungen an dispersen Phasengrenzen

A. Schulz (2018), xii, 129 pp

ISBN: 978-3-95806-354-9

Band / Volume 435

Alterungs- und fehlertolerante optimale Betriebsführung eines Direktmethanol-Brennstoffzellensystems

R. Keller (2018), XX, 175 pp

ISBN: 978-3-95806-355-6

Band / Volume 436

Chamber study of biogenic volatile organic compounds: plant emission, oxidation products and their OH reactivity

Y. Zhujun (2018), ix, 139 pp

ISBN: 978-3-95806-356-3

Band / Volume 437

Characterization of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

Y. Rahim (2018), iii, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-359-4

Band / Volume 438

**Lattice Boltzmann Simulation in Components of
Polymer Electrolyte Fuel Cell**

J. Yu (2018), ii, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-360-0

Band / Volume 439

Quantitative Luminescence Imaging of Solar Cells

V. Huhn (2018), 155 pp

ISBN: 978-3-95806-363-1

Band / Volume 440

**Characterization of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole
Membranes**

Y. Lin (2018), II, IV, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-364-8

Band / Volume 441

Degradation Study of SOC Stacks with Impedance Spectroscopy

Y. Yan (2018), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-367-9

Band / Volume 442

Future Grid Load of the Residential Building Sector

L. Kotzur (2018), xxi, 213 pp

ISBN: 978-3-95806-370-9

Band / Volume 443

Yttriumoxid-Dünnschichten als Tritium-Permeationsbarriere

J. Engels (2018), 252 pp

ISBN: 978-3-95806-371-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 443
ISBN 978-3-95806-371-6

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

