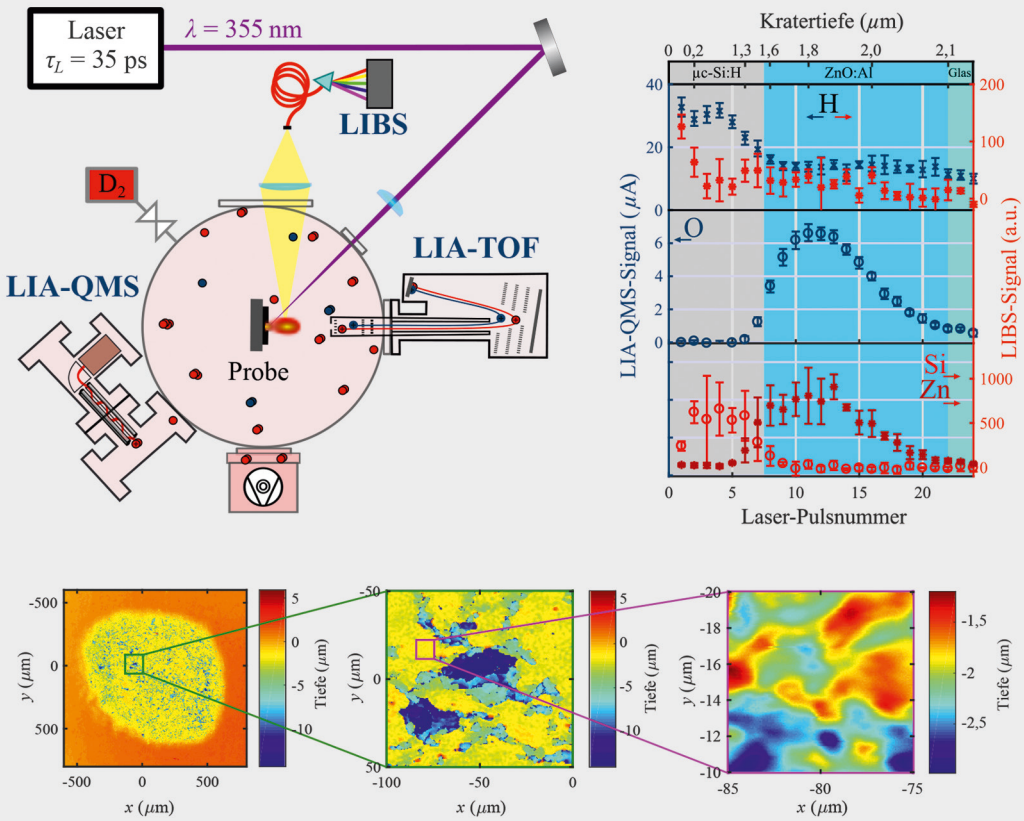

Quantitative Untersuchung des Laserablationsprozesses mittels Kombination von optischer Spektroskopie und Massenspektrometrie

Jannis Oelmann

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 486
ISBN 978-3-95806-453-9

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 486

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

Quantitative Untersuchung des Laserablationsprozesses mittels Kombination von optischer Spektroskopie und Massenspektrometrie

Jannis Oelmann

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 486

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-453-9

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 2020

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 486

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2019)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-453-9

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,
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der laserinduzierte Ablationsprozess mittels Pikosekundenpulsen für verschiedene Materialien untersucht. Hierzu werden unterschiedliche Ablationsmechanismen in Abhängigkeit von den Laserparametern zunächst theoretisch erläutert. Experimentell wird die Ablation über mehrere Methoden charakterisiert: Anhand der Vermessungen von Kraterstrukturen werden die sukzessive Ablation untersucht und die materialabhängigen Abtragraten bestimmt. Weiterhin wird ein im Zuge dieser Arbeit entwickelter Versuchsaufbau vorgestellt, mit dem eine Untersuchung der laserinduzierten Ablation im Vakuum durchgeführt wird. Dieser ermöglicht eine sich ergänzende simultane Ausführung von Massenspektrometrie und optischer Spektroskopie.

Anhand der Analyse einer Solarzelle und eines C/Ti/Mo-Schichtsystems wird veranschaulicht, dass eine tiefenaufgelöste Charakterisierung über laserinduzierte Ablation mit Pikosekunden-Pulsdauern möglich ist. Die Ablationsrate innerhalb einer Schicht ist ab dem zweiten Laserpuls konstant und im verwendeten Messbereich linear zur Pulsenergie. Trotz der kurzen Pulsdauer von $\tau_L = 35\,\mathrm{ps}$ liegt ein thermischer Einfluss im Ablationsprozess vor. Dies zeigt sich in einer Abhängigkeit der Kratergröße von der Laser-Pulsenergie sowie durch wiederabgelagertes Material um den Krater.

Laserparameter wie Pulsenergie und -durchmesser wurden für die Bestimmung des Wasserstoffgehalts in fusionsrelevanten Materialien über eine Restgasanalyse und eine gleichzeitig durchgeführte laserinduzierte Plasmaspektroskopie optimiert. Eine Untersuchung der laserinduzierten Fragmentierung von Kohlenwasserstoffschichten (a–C:H) zeigt, dass ein Drittel des Wasserstoffgehalts nach der Ablation in Kohlenwasserstoffverbindungen vorliegt. Letztere müssen folglich in einer quantitativen Probenanalyse berücksichtigt werden.

Es konnte erstmalig der tiefenaufgelöste Wasserstoffgehalt in Graphitziegeln, exponiert im Fusionsexperiment Wendelstein 7-X, ex-situ quantitativ ermittelt werden. Die integrierten Signale liegen in guter Übereinstimmung mit Messungen durch thermische Desorptionsspektroskopie. Für eine potentielle zukünftige Anwendung der entwickelten Messmethode in Fusionsreaktoren werden weiterhin erste Analysen der Deuteriumrückhaltung in Graphit und Wolfram mit Teilchendichten in der Größenordnung von $10^{19}\,\mathrm{D\ Atome/cm^3}$ vorgestellt.

Abstract

This dissertation assesses the process of laser-induced ablation using picosecond laser pulses by applying it to different materials. The introduction reviews the theoretical background of the different ablation mechanisms, which are classified according to the used laser parameters. Following that, the ablation is characterized by employing various experimental methods: the crater formation resulting from successive ablation and the material-depending ablation rates are determined by analyzing the crater structures. Moreover, an experimental setup for the study of laser-induced ablation in vacuum, which has been built in the course of this work, is presented. This setup enables the simultaneous appliance of mass spectrometry and complementary optical spectroscopy.

The analyses of a thin film solar cell and a C/Ti/Mo-layer structure demonstrate that depth-resolved sample characterization is possible with laser-induced ablation using picosecond pulse durations. Results show that the ablation rates within one sample layer are proportional to the applied pulse energy. In spite of the short pulse duration of $\tau_L = 35\,\mathrm{ps}$, thermal effects are observed in the ablation process: the crater size depends on the laser pulse energy and material is redeposited around the crater in the laser-induced ablation process.

Laser parameters like pulse energy and diameter are optimized for the determination of hydrogen content in fusion-relevant materials via a residual gas analysis and a simultaneously performed laser-induced breakdown spectroscopy. An investigation of the laser-induced fragmentation of an amorphous hydrogenated carbon layer (a–C:H) shows that one third of the total hydrogen content is found in hydrocarbons after ablation. This needs to be included in a quantitative sample analysis.

For the first time, the depth-resolved hydrogen content in graphite tiles, which were exposed in the fusion test facility Wendelstein 7-X, could be measured quantitatively in ex-situ analysis. The integrated signals show good agreement with thermal desorption spectroscopy measurements. Aiming at applying the developed measurement technique in a future fusion reactor, first results of deuterium retention analyses in graphite and tungsten are presented. These show particle densities in the order of $10^{19}\,\mathrm{D\ atoms/cm^3}$.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

2 Grundlagen der Laser-Material-Wechselwirkung **5**
2.1 Ablationsmechanismen 6
2.2 Plasmabildung 14
2.3 Laserinduzierte Messtechniken zur Probenanalyse 16

3 Messmethoden und Versuchsaufbau **21**
3.1 Laserinduzierte Ablation 22
3.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie mit ps-Laserpulsen im Vakuum 27
3.3 Laserinduzierte Ablations-Quadrupol-Massenspektrometrie 31
3.3.1 Kalibrierung des Quadrupol-Massenspektrometers 37
3.3.2 Fragmentierung in der Ionenquelle 43
3.3.3 Analyse der Restgaszusammensetzung nach laserinduzierter Ablation 45
3.4 Laserinduzierte Ablations-Flugzeitmassenspektrometrie 46
3.4.1 Optimierung des Flugzeitmassenspektrometers 46
3.4.2 Kalibrierung der Massenskala 49
3.5 Weitere Diagnostiken zur Probencharakterisierung 51

4 Oberflächenprozesse während der Ablation **55**
4.1 Kraterbildung in einer Solarzelle 55
4.1.1 Tiefenauflösung der laserinduzierten Ablation 61
4.1.2 Schichtablösung bei laserinduzierten Ablationen 62
4.2 Krateranalyse in Graphitproben 64
4.2.1 Kraterstruktur 64
4.2.2 Bestimmung der Ablationsraten 66
4.2.3 Energieabhängigkeit des Kraterdurchmessers 71
4.3 Laserinduzierte Fragmentierung 73

5 Laserinduzierte Probenanalyse **77**
5.1 Wendelstein 7-X Limiterziegel 77
5.1.1 Symmetriebetrachtungen 85
5.1.2 Analyse der Restgaszusammensetzung 89
5.2 Wendelstein 7-X Divertor-Baffle-Prallplatten 93
5.3 Tiefenaufgelöster Deuteriumgehalt in Graphitproben 99
5.4 Deuteriumrückhaltung in Wolfram 102

6 Zusammenfassung **105**

Anhang **109**

Literatur **113**

Abbildungsverzeichnis **127**

Tabellenverzeichnis **131**

Abkürzungen und Notationen **133**

Publikationsliste **137**

1 Einführung

Die Entwicklung von günstigen, kompakten und leistungsstarken Lasern hat dazu geführt, dass diese heute Anwendung in vielen Bereichen der Forschung und der Industrie finden. Neben der Bearbeitung von Materialien (beispielsweise beim Schweißen oder Schneiden mit Lasern in der Automobilindustrie), optischer Messtechnik und medizinischer Chirurgie bei Augenoperationen stellt die Analyse von Materialien einen großen Anwendungsbereich dar [Phi07, Sch10, Mih18]. Letztere erfolgt optisch durch laserinduzierte Plasmaspektroskopie sowie massenspektrometrisch nach laserinduzierter Ablation oder Desorption. Die Untersuchung von Materialien mittels Lasern bietet viele Vorteile gegenüber anderen Messmethoden: Die Messung ist schnell, präparationsfrei und kann, wenn dies benötigt wird, ferngesteuert und in-situ auch in komplexen und – messtechnisch betrachtet – schwierigen Umgebungen erfolgen. Eine Echtzeitanalyse vergleicht ermittelte Daten in der Regel mit Messungen von Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung. Diese können jedoch nicht immer hergestellt oder am Ort der Messung platziert werden, weshalb eine alternative Kalibrierung erforderlich ist. In dieser Arbeit wird der laserinduzierte Ablationsprozess untersucht, um quantitative Messungen ohne Referenzproben mit einer hierzu entwickelten Messmethode zu ermöglichen. Der Fokus der Untersuchungen wird dabei auf die Anwendungsbereiche Photovoltaik sowie Fusionsforschung gelegt.

Mit einer wachsenden Weltbevölkerung von 7,6 Milliarden Menschen (2017) auf schätzungsweise 9,3 Milliarden Menschen (2040) [Int18, S. 23] steigt der Energieverbrauch. Folglich wird der globale Primärenergiebedarf 2040 um 25 % höher prognostiziert als 2017 [Int18, S. 38]. Der Anstieg des Strombedarfs liegt überdies bei 60 % [Int18, S. 325]. Gleichzeitig muss der Ausstoß von Kohlenstoffdioxid und Stickoxiden deutlich gesenkt werden, um eine globale Erderwärmung gering zu halten. Das IPCC (engl. *"Intergovernmental Panel on Climate Change"*) hat das Ziel formuliert, diese auf maximal 1,5°C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau zu begrenzen [MD18]. Nur so können irreversible Kohlenstoffdioxid- und Methanfreisetzungen aus Permafrostböden und Feuchtgebieten verhindert werden. Hierzu muss ein Umstieg der Energiegewinnung von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energien erfolgen [Bro18]. Hierbei stellt die Photovoltaik eine wichtige Technologie dar [Gad13], deren Anteil an

der Stromproduktion bis 2050 auf 20 %−29 % steigen soll [Bre17]. In der Photovoltaik werden laserinduzierte Analysen bereits in unterschiedlichen Bereichen genutzt: Für Kontrollmessungen von Solarzellen wird über laserinduzierte Plasmaspektroskopie beispielsweise die Qualität von Silizium [Dar12] oder von Mehrschichtsystemen in organischen Solarzellen [Ban17] geprüft. Weiterhin können Verunreinigungen in Siliziumdioxid quantitativ vermessen [Dav17] oder mittels Lasern Schichten selektiv im Herstellungsprozess abgetragen werden [Sin18].

Durch die Kernfusion kann eine mögliche alternative Energiequelle für das letzte Quartal des 21. Jahrhunderts und die fernere Zukunft erschlossen werden. Die Treibstoffe für die erfolgversprechendste Fusionsreaktion zur Energiegewinnung auf der Erde sind Lithium ($^{6}_{3}\mathrm{Li}$) und schwerer Wasserstoff ($^{2}_{1}\mathrm{H}$), auch Deuterium ($^{2}_{1}\mathrm{D}$) genannt. Aus Lithium wird in einem Fusionsreaktor überschwerer Wasserstoff ($^{3}_{1}\mathrm{H}$), auch Tritium ($^{3}_{1}\mathrm{T}$) genannt, gewonnen[1]. Die Kernfusion von Deuterium und Tritium (siehe Gleichung 1) erzeugt ein Heliumatom, welches das anhand von Magnetfeldern eingeschlossene Plasma heizt, und ein Neutron, welches keine Kraft vom Magnetfeld erfährt und auf die Wand des Reaktors trifft. Die Energie des Neutrons wird in Form von Wärme an die Wand abgegeben, um über einen klassischen Kühlkreislauf Strom zu erzeugen. Zudem wird über das Neutron Tritium erzeugt (Gleichung 2), das anschließend als Brennstoff in das Plasma geleitet wird.

$$^{2}_{1}\mathrm{D} + {}^{3}_{1}\mathrm{T} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He}\,(3{,}5\ \mathrm{MeV}) + {}^{1}_{0}\mathrm{n}\,(14{,}1\ \mathrm{MeV}) \tag{1}$$

$$\hookrightarrow\ {}^{1}_{0}\mathrm{n} \quad + \quad {}^{7}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}' - 2{,}5\ \mathrm{MeV} \tag{2}$$

$$\hookrightarrow\ {}^{1}_{0}\mathrm{n} \quad + \quad {}^{6}_{3}\mathrm{Li} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + 4{,}8\ \mathrm{MeV} \tag{3}$$

Die Rohstoffe der Kernfusion, die zur Abdeckung des Jahresverbrauchs einer Familie an Elektrizität benötigt werden (≈ 48000 MJ, entsprechend dem Energiegehalt von 1000 l Öl), betragen lediglich 75 mg Deuterium und 225 mg Lithium. Diese können aus 2 l Wasser und 250 g lithiumhaltigem Gestein gewonnen werden, was Fusion bei einer erfolgreichen Umsetzung zu einer quasi unbegrenzten Energiequelle macht, die keine Ausstoßung von Treibhausgasen bei der Energiegewinnung erfordert. Das

[1] Zur eindeutigen Unterscheidung der Wasserstoffisotope wird in dieser Arbeit schwerer Wasserstoff immer als Deuterium (D) und überschwerer Wasserstoff als Tritium (T) bezeichnet. Folglich handelt es sich bei der Beschreibung von „Wasserstoff (H)“ im Folgenden nur um das Isotop $^{1}_{1}\mathrm{H}$.

Abfallprodukt der Fusion ist für dieses Beispiel lediglich 300 mg Helium. Aufgrund der geringen Halbwertszeit von Tritium (12,3 Jahre) und der hochenergetischen Neutronen kommt es zu einer Aktivierung der Wandmaterialien und zur Transmutation. Es entsteht in einem Fusionsreaktor jedoch kein radioaktiver Abfall, der nicht nach $100 - 500$ Jahren für die Fusion wiederverwendet oder anderweitig recycelt werden kann [Mai05, Zuc18].
Die Deuterium/Tritium-Fusion besitzt im Vergleich zu anderen Kernfusionsreaktionen den höchsten Wirkungsquerschnitt bei einer angestrebten, experimentell realisierbaren Kerntemperatur des Plasmas von 13 keV (≈ 150 Millionen °C). Diese Temperaturen sind nötig, um ein sogenanntes „brennendes Plasma“ zu erzeugen, bei welchem die in den Kernfusionsreaktionen freigesetzte Energie der Heliumatome ausreicht, um die Plasmatemperatur und somit die Fusionsreaktionen aufrecht zu erhalten. Das Plasma wird unter Verwendung von Magnetfeldern eingeschlossen, sodass Wechselwirkungen mit den umliegenden Komponenten (engl. *"Plasma-Facing Components"*, PFC), genannt „erste Wand“, minimiert werden. Fusionsexperimente während der letzten Jahrzehnte haben jedoch gezeigt, dass trotz optimierter Magnetfeldkonfigurationen in zukünftigen Fusionsreaktoren erhebliche Plasma-Wand-Wechselwirkungen mit Wärmebelastungen von $10\,{}^{\mathrm{MW}}/_{\mathrm{m}^2}$ (im Gleichgewichtszustand) und $20\,{}^{\mathrm{MW}}/_{\mathrm{m}^2}$ (kurzzeitig) [Hir13] prognostiziert werden. Folglich wird es auch zu einer Implantierung und Rückhaltung von Brennstoff kommen. Diese muss minimiert und ortsaufgelöst durch eine in-situ Messung ermittelt werden, da für ein brennendes Plasma der Tritium-Zyklus aufrecht erhalten werden muss. Weiterhin ist die Gesamtmenge an Tritium in der Vakuumkammer aus Sicherheitsgründen begrenzt, beispielsweise auf 700 g [Rot09] für ITER (engl.: *International Thermonuclear Experimental Reactor*). In der Fusionsforschung ermöglichen Laser schon heute eine in-situ Analyse der Plasma-begrenzenden Wandmaterialien [Phi13, Li17]. Zur Bestimmung des quantitativen Tritiumgehalts in der ersten Wand in ITER ist momentan laserinduzierte Desorption mit Millisekunden-Laserpulsen und anschließende Restgasanalyse vorgesehen [Tem17]. Aufgrund der hohen thermischen Eindringtiefe des Desorptionslasers ist das analysierte Volumen für diese Messmethode jedoch nicht exakt bestimmbar, was die Messunsicherheit erhöht. Es stellt sich die Frage, inwieweit eine quantitative Probenanalyse mittels laserinduzierter Ablation für Materialien aus diesen Bereichen sowie für in-situ Messungen möglich ist.

In dieser Arbeit werden Mechanismen und Eigenschaften der laserinduzierten Ablation mit zeitlich ultrakurzen Laserpulsen auf Pikosekundenzeitskalen ($1\,\mathrm{ps} = 10^{-12}\,\mathrm{s}$) untersucht. In Kapitel 2 werden zunächst Mechanismen der Laser-Material-Wechselwirkungen bei Desorption und Ablation theoretisch erläutert. In Kapitel 3 werden Versuchsaufbauten zur Untersuchung des Ablationsprozesses sowie zur ex-situ Nachanalyse von Proben vorgestellt. Es wird veranschaulicht, dass die laserinduzierte Ablation im Gegensatz zur Desorption einen entscheidenden Vorteil bietet: Neben einer massenspektrometrischen Analyse kann simultan optische Spektroskopie durchgeführt werden, da im Ablationsprozess ein Plasma an der Probenoberfläche generiert wird. Die Restgasanalyse wird in dieser Arbeit ohne differentielles Pumpen durch Quadrupol-Massenspektrometrie durchgeführt, was entscheidende Vorteile für die Quantifizierung der Messdaten bietet. Eine höhere Auflösung der Massenskala wird mit Hilfe von Analysen eines Flugzeitmassenspektrometers erreicht. Weiterhin werden verschiedene Kombinationen der Messmethoden und deren jeweilige Vorteile präsentiert. Der Ablationsprozess wird in Kapitel 4 analysiert. Dadurch wird geprüft, inwieweit eine tiefenaufgelöste und gleichzeitig quantitative Analyse der Zusammensetzung für Proben der Photovoltaik sowie der Fusionsforschung möglich ist. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Detektion von Wasserstoffisotopen gelegt, motiviert aus der Notwendigkeit einer Messmethode für zukünftige Fusionsexperimente wie ITER. Aufgrund der Komplexität der Prozesse in einem Fusionsreaktor ist eine Herstellung von Referenzproben bekannter Zusammensetzung mit hinreichender Genauigkeit nicht möglich, wodurch eine weitere Quantifizierung der Messdaten benötigt wird. Es werden zur Veranschaulichung Graphitproben der ersten Wand aus dem Fusionsexperiment Wendelstein 7-X sowie weitere fusionsrelevante Proben analysiert. Der Wasserstoffgehalt konnte im Zuge dieser Arbeit hier erstmalig tiefenaufgelöst und quantitativ vermessen werden. Die Daten werden in Kapitel 5 vorgestellt und mit Ergebnissen anderer Messmethoden verglichen. Es zeigt sich, dass in der Untersuchung von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffproben die Fragmentierung im Ablationsprozess entscheidend für eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzung ist. Diese wird in Kapitel 5 ebenfalls vorgestellt. Abschließend werden die Methoden, die Untersuchungen des laserinduzierten Ablationsprozesses und die quantitativen Ergebnisse in Kapitel 6 zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Messungen sowie potentielle in-situ Anwendungen gegeben.

2 Grundlagen der Laser-Material-Wechselwirkung

Werden Photonen von einem Festkörper absorbiert, so kann dieser erwärmt, geschmolzen und verdampft oder sublimiert werden. Neben diesen thermischen Effekten kann Material unter anderem auch durch eine Phasenexplosion, Laser-Spallation oder Coulombexplosion ablatiert werden. Der dominierende Effekt bei der Wechselwirkung der Laserpulse mit dem Festkörper ist abhängig von den Materialeigenschaften sowie den Laserparametern. Bei hinreichend hohen Intensitäten der Laserpulse[2] auf der Probe ($I_L \geq 10^7\,{}^{\mathrm{W}}/_{\mathrm{cm}^2}$ [Mus14, S. 67]) kommt es weiterhin zur Ionisation des ablatierten Materials an der Probenoberfläche, also zu einer Plasmabildung. Im Folgenden werden die Grundlagen für diese Effekte beschrieben, wobei als Rahmenbedingungen Wechselwirkungen im Vakuum und mit einer Probe bei Raumtemperatur vorliegen. Die zeitliche Halbwertsbreite von Laserpulsen (im Folgenden „Pulsdauer“ genannt) variiert je nach Anwendung des Lasers von Millisekunden (ms) bis Femto- (fs) oder sogar Attosekunden (as) und damit über 15 Größenordnungen. Die dominierenden Effekte werden hier folglich über die Pulsdauern eingegrenzt und zugeordnet, Abhängigkeiten der Wellenlänge λ_L und Pulsenergie E_L werden darauf folgend diskutiert.

In der laserinduzierten Desorption (LID) werden Laserpulse mit Millisekunden-Pulsdauern auf eine Probe fokussiert, um so flüchtige Elemente aus dem aufgeheizten Probenvolumen zu desorbieren. Hierbei sind die Wechselwirkungen thermisch dominiert: Elektronen des Festkörpers werden unter Vernichtung der eintreffenden Photonen in Form von Inter- und Intrabandübergängen angeregt. Die Elektronen übertragen die Energie daraufhin mittels Phononen an das Gitter und heizen so das Probenmaterial. Das resultierende räumliche Temperaturprofil ist dabei abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der Probe. Ein Einfluss der optischen Eindringtiefe kann in der Regel vernachlässigt werden. Unter Berücksichtigung einer anteiligen Reflexion der Laserstrahlung kann eine quantitative Analyse der Probenzusammensetzung durchgeführt werden. Diese basiert auf einer Simulation der Temperatur des aufgeheizten Volumens. Für unbekannte Schichten oder Proben führt eine Unsicherheit der Wärmeleitfähigkeit jedoch zu signifikanten Messunsicherheiten, da das aufgeheizte Probenvolumen experimentell nicht bestimmt werden kann. Ferner ist die

[2] Mit „Intensität der Laserpulse“ wird in dieser Arbeit die Pulsenergie (in J) pro Fläche und Zeit, auch „Bestrahlungsstärke“ genannt, bezeichnet.

Tiefenauflösung aufgrund der hohen thermischen Eindringtiefe ($\mathcal{O}(\mu\text{m})$) begrenzt. Für Pulsdauern $\tau_L \leq 10^{-8}\,\text{s}$ wird bei hinreichenden Laser-Pulsenergien (einige $^{\text{J}}/_{\text{cm}^2}$) Probenmaterial abgetragen, genannt laserinduzierte Ablation (LIA). Eine Vermessung des Kraters kann hier folglich zur Abschätzung des ablatierten Volumens beitragen und so die Unsicherheiten quantitativer Messungen senken. Zudem ermöglicht die Plasmabildung an der Probenoberfläche, welche für hohe Laser-Pulsenergien auftritt, eine spektroskopische Analyse der ablatierten Elemente. Diese Messmethode wird als laserinduzierte Plasmaspektroskopie bezeichnet. Es wird in Kapitel 2.1 zunächst die laserinduzierte Ablation theoretisch diskutiert. In Kapitel 2.2 wird die Plasmabildung näher betrachtet. Ein Überblick von Anwendungen laserbasierter Probenanalysen wird in Kapitel 2.3 vorgestellt.

2.1 Ablationsmechanismen

Eine Zusammenfassung möglicher Effekte in der laserinduzierten Ablation mit zugehörigen Zeitskalen ist in Abbildung 1 dargestellt. In diesem Kapitel werden lediglich die für diese Arbeit entscheidenden Effekte näher betrachtet. In der Abbildung wird zwischen Nano- und Femtosekunden-Pulsdauern unterschieden, um die Wechselwirkungen einzugrenzen.
Es zeigen sich fundamentale Unterschiede in den dominierenden Effekten. Für eine Ablation mit Pikosekundenlasern wurden bereits 1979 zeitaufgelöst Reflektivitätsänderungen beobachtet, die nicht mehr rein thermisch erklärt werden können [Van79]. Abschätzungen der thermisch induzierten Ablationsrate pro Laserpuls über die Schmelz- und Verdampfungsenthalpie sind ebenfalls nicht konsistent mit Beobachtungen [Cas14, S. 35]. Zur Beschreibung weiterer Effekte nach Wechselwirkung mit zeitlich ultrakurzen Laserpulsen ($\tau_L \leq 10^{-11}\,\text{s}$) wird das Zwei-Temperatur-Diffusionsmodell nach [Ani74] betrachtet. Die Temperaturen der Elektronen (T_e) und des Gitters (entsprechend Phononen T_p) werden über gekoppelte Differentialgleichungen bestimmt:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \left(k_e \nabla T_e\right) - H(T_e, T_p) + S(t) \tag{4}$$

$$C_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = H(T_e, T_p) \tag{5}$$

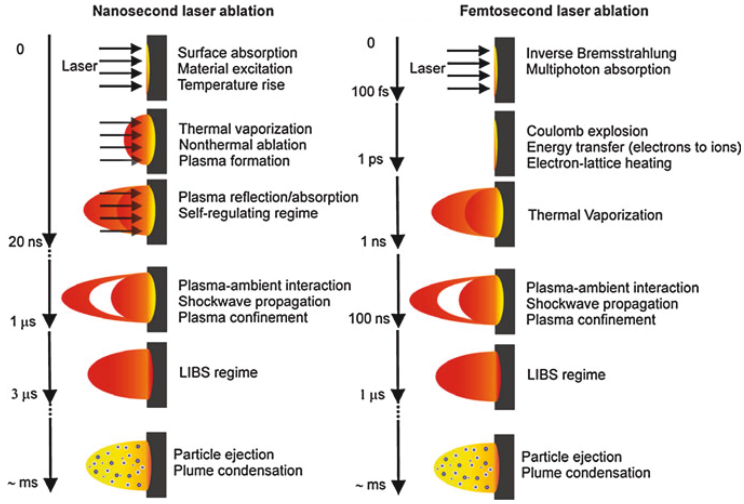

Abbildung 1: Zeitskalen und mögliche Effekte bei laserinduzierten Ablationen von Probenmaterial mit Nano- und Femtosekunden-Pulsdauern. Abbildung nach [Mus14, S. 148].

mit Wärmekapazitäten $C_{e/p}$ (in $^{\mathrm{J}}/_{(\mathrm{K\,m^3})}$), diffusivem elektronischem Wärmetransport $\nabla\left(k_e \nabla T_e\right)$, Energieübertragungsfunktion zwischen Elektronen und Gitter $H(T_e, T_p)$ und absorbierter Laserleistung pro Volumen $S(t)$ (in $^{\mathrm{W}}/_{\mathrm{m^3}}$). Für die Randbedingung $T_e - T_p \ll T_p$ kann nach [Gro95] $H(T_e, T_p)$ über die Elektron-Phonon-Kopplung g_{ep} bestimmt werden:

$$H(T_e, T_p) = g_{ep}\left(T_p - T_e\right) \tag{6}$$

$$g_{ep} = \frac{C_e}{\tau_{ep}} \tag{7}$$

mit Zeitkonstante der Elektron-Phonon-Wechselwirkung τ_{ep}. Für Metalle liegt τ_{ep} in der Größenordnung 1 ps und damit deutlich über der Zeitkonstante der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $\tau_{ee} \approx (1 - 10)$ fs (für Wellenlängen von Nahinfrarot bis Nahultraviolett [Mus14]). Optisch angeregte Elektronen übertragen somit die über inverse Bremsstrahlung absorbierte Energie über Elektron-Elektron-Stöße, sodass im Gleichgewicht die Temperatur T_e zugeordnet werden kann. Der Energieübertrag an das Gitter findet verzögert statt. Simulationen des Zwei-Temperaturmodells

bei Wechselwirkungen von Laserpulsen mit τ_L von 0,5 ns, 5 ps und 50 fs mit einer Kupferprobe sind in Abbildung 2 dargestellt und veranschaulichen die Elektron-Phonon-Wechselwirkung für Laser-Pulsdauern verschiedener Zeitskalen.

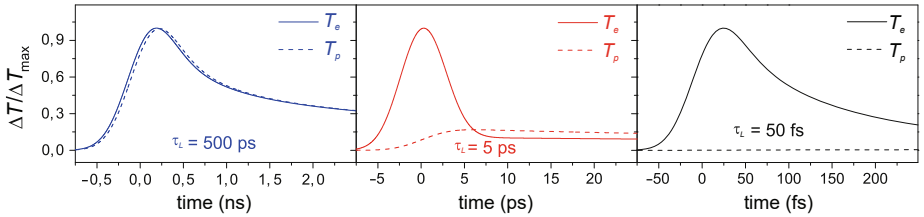

Abbildung 2: Simulationen des Zwei-Temperaturmodells bei Wechselwirkungen von Kupfer mit Laser-Pulsen unterschiedlicher Dauer τ_L. Die Gittertemperatur (T_p) folgt der Elektronentemperatur (T_e) entsprechend Gleichung (4) und (5). Abbildung nach [Sch10, S. 26].

Wird die Laser-Pulsdauer τ_L mit der Zeitkonstante der Elektron-Phonon-Wechselwirkung τ_{ep} verglichen, so vereinfachen sich Gleichungen (4) und (5) für zwei Grenzfälle. Für Nanosekundenpulse gilt $\tau_L \gg \tau_{ep}$, sodass sich die Gitter- und die Elektronentemperatur während des Laserpulses angleichen und näherungsweise als gleich betrachtet werden können ($T_p \approx T_e =: T$). Mit $C_p \ll C_e$ für Metalle folgt eine klassische Gleichung zur Beschreibung der Wärmeleitung:

$$C_p \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \left(k_e \nabla T \right) + S(t). \tag{8}$$

Diese Wechselwirkung kann folglich analog zur laserinduzierten Desorption als thermisch dominiert betrachtet werden. Hierbei ist die thermische Eindringtiefe L_T ein bestimmender Faktor für die Ablation:

$$L_T = 2\sqrt{D\tau_L} \tag{9}$$

mit Wärmeleitfähigkeit D [Nol12, S. 26]. Für fs-Pulsdauern gilt hingegen $\tau_L \ll \tau_{ep}$, sodass die Gittertemperatur während des Laserpulses nahezu unverändert bleibt. Im Ablationsprozess liegt dann im Gegensatz zur thermischen Ablation keine signifikante Wiederablagerung von Material vor, sodass Femtosekundenlaser bevorzugt zur Materialbearbeitung verwendet werden. Ein Vergleich von ns-, ps- und fs-laserinduzierten

Kratern in einer Stahlfolie ist in Abbildung 3 dargestellt.

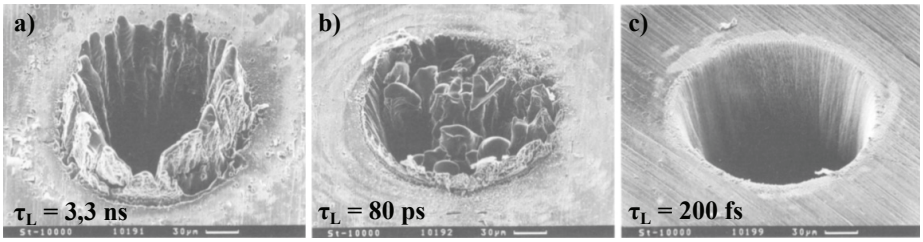

Abbildung 3: Laserinduzierte Krater in einer 100 μm dicken Stahlfolie für a) ns-, b) ps- und c) fs-Pulsdauern [Chi96].

In der thermisch dominierten Ablation (Abbildung 3a) entsteht für metallische Proben um den Krater eine Korona aus wiederabgelagertem Material, das bei der Expansion abkühlt und kondensiert. Weiterhin liegt nach Gleichung (9) eine Wärmeeinflusszone (engl. *"Heat Affected Zone"*, HAZ) von einigen μm vor. Beide Effekte beeinflussen eine quantitative Probenanalyse negativ, weshalb für die in dieser Arbeit beschriebenen Anwendungen kürzere Pulsdauern bevorzugt werden.
Für fs-Pulsdauern können thermische Effekte als Ablationsmechanismen vernachlässigt werden. Hier wird die Ablationsrate (ablatiertes Volumen pro Laserpuls) durch die optische Eindringtiefe L_O bestimmt:

$$L_O = \alpha^{-1} = \frac{\lambda_L}{2\pi\kappa} \tag{10}$$

mit Absorptionskoeffizient α und Extinktionskoeffizient κ, wobei $L_O \gg L_T$. Der verzögerte Energietransfer von Elektronen an das Gitter innerhalb von weniger als einer Pikosekunde wird in Abbildung 4 veranschaulicht. Es sind die Energiedichten der Elektronen und des Gitters über der Zeit aufgetragen. Die Ablation (in der Abbildung als *"breakdown"* bezeichnet) findet vor einer Wärmeleitung (*"heat diffusion"*) statt und ist damit nicht thermisch induziert.
Mikroskopaufnahmen der sukzessiven Ablation einer Siliziumschicht mittel fs-Laserpulsen sind in Abbildung 5 dargestellt. Nach 100 Laserpulsen der Laserfluenz $F_L = 2{,}5\,\mathrm{J/cm^2}$ zeigt sich in der Struktur innerhalb des Kraters, dass auch für laserinduzierte Ablation mit Pulsdauern von $\tau_L = 250\,\mathrm{fs}$ keine gleichmäßige Ablation vorliegt. Die Kraterbildung in einer Siliziumschicht durch den im erstellten Versuchsaufbau

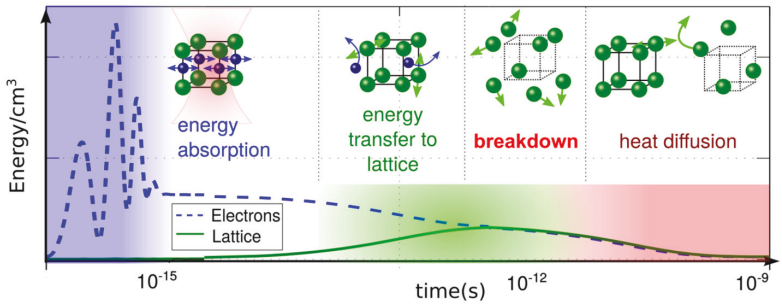

Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf des Energietransferprozesses von Elektronen an das Gitter nach Wechselwirkung mit Femtosekunden-Laserpulsen [Zho18].

genutzten Laser (Pulsdauer $\tau_L = 35\,\mathrm{ps}$) wird in Kapitel 4.1 analysiert.
Für ps-Pulsdauern kann sowohl die thermisch, als auch die nicht-thermisch getriebene Ablation vorliegen. Nach [Yan07] kommt es in diesem Regime bei Steigerung der Laserfluenz zu einem Übergang von einer nicht-thermisch dominierten Ablation zu einem thermisch dominierten Bereich. Dies ist für unterschiedliche Pulsdauern in Abbildung 6 dargestellt. Untersuchungen von [LeD05] zeigen, dass für steigende Pulsdauern zusätzlich der Kraterdurchmesser steigt, was ebenfalls auf einen thermischen Einfluss hindeutet.

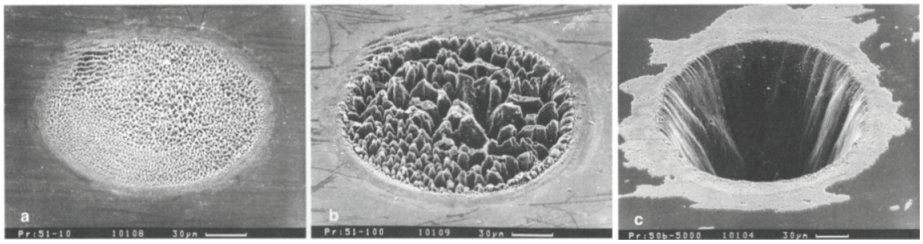

Abbildung 5: Krater in einer Siliziumprobe nach a) 10, b) 100 und c) 5000 Laserpulsen mit $\tau_L = 250\,\mathrm{fs}$ und $F_L = 2{,}5\,\mathrm{J/cm^2}$ [Chi96].

Für die in Kapitel 4 und 5 vorgestellten Messergebnisse werden Laserfluenzen von $F_L = (2-6)\,\mathrm{J/cm^2}$ verwendet, was nach Extrapolation der Simulation aus Abbildung 6 eine *„thermische Ablation“* darstellt. Der dominierende Mechanismus dieser Ablation wird in [Yan07] als Phasenexplosion bezeichnet.

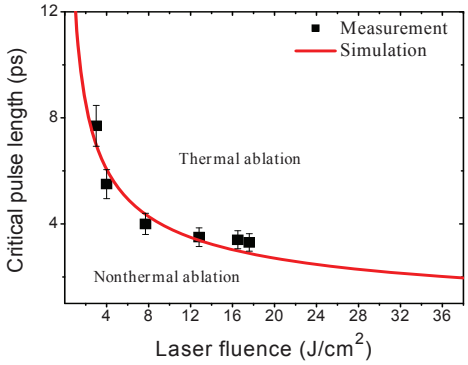

Abbildung 6: Übergang der nicht-thermischen zur thermischen Ablation von Aluminium in Abhängigkeit der Laserfluenz [Yan07].

In einer Phasenexplosion absorbiert die Probe auf so kurzen Zeitskalen die Energie der Laserpulse, dass es zu einem schnellen Temperaturanstieg über eine kritische Temperatur des Probenmaterials kommt. Hierbei sublimieren Atome unterhalb der Oberfläche, sodass *explosionsartig* nicht nur einzelne Atome oder Ionen an der Oberfläche ablatiert, sondern auch größere Moleküle und Probenstücke (Cluster) herausgelöst werden können. Dies wird auch für Laser mit ns-Pulsdauern für nichtmetallische Proben beobachtet: Bei einer Steigerung der Laserfluenz (auf $F_L \approx 10\,\mathrm{J/cm^2}$) kommt es zum Übergang von einer Verdampfung zur Phasenexplosion [Bul01]. Die Oberflächentemperaturen erreichen dabei Werte in der Größenordung von 15000 K, was deutlich über der Verdampfungstemperatur liegt. Phasenexplosion wurde auch in der Ablation von Metallen beobachtet und modelliert [Zhi09] sowie in fusionsrelevanten Materialien untersucht [Xia14]. Abbildung 7 veranschaulicht schematisch die Entwicklung einer Phasenexplosion an unterschiedlichen Zeitpunkten nach Wechselwirkung mit einem fs-Laserpuls. Die Ablation von Material (Abbildung 7f) beginnt 0,7 ns bis 1 ns nach Auftreffen des Laserpulses und endet nach 500 ns bis 700 ns [Lab16].
Die Laser-Spallation stellt im Gegensatz zur Phasenexplosion einen mechanischen Effekt dar, in dem aufgrund von laserinduzierten Spannungen Lücken unterhalb der Oberfläche entstehen und so Material ablatiert wird. Für ps-Pulsdauern kommt es bereits ab $3\,\mathrm{mJ/cm^2}$ [Lev04] zur Spallation, was um drei Größenordnungen geringer ist als die im Experiment verwendeten Laserfluenzen. Dieser Ablationsmechanismus überwiegt nur bei geringeren Laserfluenzen und wird daher nicht näher erläutert.

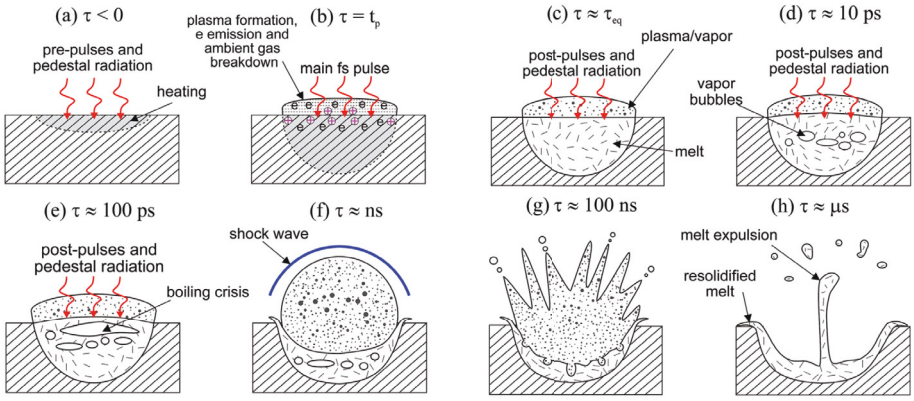

Abbildung 7: Schematische Darstellung der Phasenexplosion durch fs-Laserpulse [Lab16].

Die Wechselwirkung von Laserpulsen mit Graphit unterscheidet sich von der zuvor beschriebenen Ablation, da Materialeigenschaften zwischen denen von Metallen und Halbleitern vorliegen [Kra95]. Kohlenstoff sublimiert im Hochvakuum abhängig von der Gitterstruktur bei Temperaturen von circa 3640 K [Irr08] (Wert gültig für pyrolytischen Graphit „EK98“). In flugzeitmassenspektrometrischen Analysen werden neben ablatierten Ionen auch bei geringen Laserfluenzen (ohne Phasenexplosion) Kohlenstoff-Cluster beobachtet [Šed06]. Zur Erklärung werden die chemischen Bindungsenergien und Ionisationspotentiale betrachtet. Um ein C_n^+-Ion zu bilden, wird die folgende Energie benötigt:

$$E(C_n^+) = E_d(nC) + E_f(C_n) + E_{IP}(C_n) \tag{11}$$

mit Dissoziationsenergie $E_d(nC)$, Bildungsenergie $E_f(C_n) \leq 0$ und Ionisationspotential $E_{IP}(C_n) \approx 11\,\text{eV}$ [Cho99]. Die Dissoziationsenergie von n Kohlenstoffatomen $E_d(nC)$ an der Oberfläche beträgt:

$$E_d(nC) = E_d(C) \cdot (2n+1)/3 \tag{12}$$

mit der Bindungsenergie eines Kohlenstoffatoms in Graphit $E_d(C) = 7{,}4\,\text{eV}$. Es folgt, dass $E(C_n^+)$ für geringe Werte von n in der gleichen Größenordnung ($\approx 15\,\text{eV}$) liegt

und so Cluster mit $1 \leq n \leq 31$ detektiert werden [Šed06]. Darüber hinaus konnten anhand von laserinduzierter Ablation erstmals Fullerene experimentell nachgewiesen werden [Kro85]. Bei steigender Laserenergie sinkt trotz eines Übergangs zur Phasenexplosion der Anteil von größeren Clustern und Verbindungen. Dies wird über eine Fragmentierung der ablatierten Cluster aufgrund ihrer hohen inneren Energie gedeutet [Cho99]. Die Fragmentierung von Kohlenstoff nach ps-laserinduzierter Ablation wird in Kapitel 4.3 und 5.1.2 experimentell untersucht.
Beim Verlassen der Probe ist die Geschwindigkeit der Teilchen orthogonal zur Oberfläche gerichtet $v_z \geq 0$, wodurch eine *"half-range"* [Kel88] Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung vorliegt. Der Übergang dieses Nichtgleichgewichtszustands zu einer klassischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung erfolgt durch Stöße in einer sogenannten Knudsen-Schicht. Die Dicke dieser Schicht beträgt einige mittlere freie Weglängen [Sch10, S. 35]. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit von ablatierten Kohlenstoffatomen im Gleichgewichtszustand liegt im Bereich von $20\,\mathrm{km/s}$ [Cla03]. Für Silizium liegen aufgrund der höheren Atommasse 25 % geringere Geschwindigkeiten vor. Bei bekannten Oberflächentemperaturen T_S können die Geschwindigkeiten nach Ablation mit ps-Pulsdauern berechnet werden [Mus14, S. 25]:

$$v_z \simeq \sqrt{\frac{2k_B T_S}{\pi m}} \tag{13}$$

mit Boltzmannkonstante k_B und atomarer Masse m. Nach Gleichung (13) haben Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen geringere Ablationsgeschwindigkeiten als einzelne Atome, was auch in flugzeitmassenspektrometrischen Analysen beobachtet wird (dargestellt in Kapitel 3.4).
Für fs-Pulsdauern liegen nach laserinduzierter Ablation Elektronendichten von bis zu $10^{20}\,\mathrm{cm^{-3}}$ vor [Lab16]. Bei der Expansion werden diese Elektronen aufgrund des abstoßenden elektrischen Feldes in zwei Teile separiert. Die Geschwindigkeiten dieser betragen $\approx 10\,\mathrm{km/s}$ (vergleichbar zur Ablation mit ns-Pulsdauern) und $\approx 10^4\,\mathrm{km/s}$. Der schnelle Anteil der Elektronen führt bei hinreichender Dichte zu einer Coulombexplosion: Die Ionen an der Oberfläche der Probe werden dabei durch das elektrische Feld der Elektronen aus der Probe gelöst, sodass wenige nm Probenmaterial ablatiert werden [Mus14, S. 151]. Für Metalle liegt die minimale Intensität für eine Coulombexplosion bei $I_L \geq 10^{19}\,\mathrm{W/cm^2}$ und wird unter Verwendung von ps-Pulsdauern in der

Regel nicht überschritten. Für Halbleiter ist diese mit $I_L \geq 10^{14}\,\mathrm{W/cm^2}$ [Lab16] hingegen moderat und kann für geringe Durchmesser der Intensitätsprofile der Laserpulse auf der Probe (im Folgenden „Pulsdurchmesser“ genannt) erreicht werden. Bei der in Kapitel 4 und 5 gewählten Intensität von $I_L \approx 10^{11}\,\mathrm{W/cm^2}$ wird jedoch kein Einfluss der Coulombexplosion auf die untersuchte Ablation erwartet. Folglich wird diese durch Phasenexplosion und thermische Effekte dominiert.
Weitere Informationen ablatierter Atome und Ionen in angeregtem Zustand können über spektroskopische Messungen ermittelt werden, was nachfolgend erläutert wird.

2.2 Plasmabildung

Im letzten Kapitel wurde die Ablation von Probenmaterial näher beschrieben, welche in der Regel durch eine massenspektrometrische Analyse untersucht wird. Weiterhin beeinflusst eine Plasmabildung an der Probenoberfläche die Ablation. Diese ist gleichzeitig essentiell für eine laserinduzierte Probenanalyse, da hier eine optische Vermessung der ablatierten Elemente über laserinduzierte Plasmaspektroskopie ermöglicht wird. Grundlagen und Übersichten sind beispielsweise in [Nol12, Hah12, Mus14] erläutert.
Wie in Abbildung 1 dargestellt ist, liegt bei Analysen im Vakuum mit hinreichender Laserfluenz auf einer μs Zeitskala [Cap04] eine Plasmawolke vor. Ihre Dichte ist für ns-Pulsdauern im Bereich von $(10^{18} - 10^{20})\,\mathrm{cm^{-3}}$ [Nol12, S. 78]. Zur Plasmabildung kommt es einige ns nach Beginn des Laserpulses, sodass für ns-Pulsdauern ein Teil der Pulsenergie nicht von dem Festkörper, sondern bereits im Plasma absorbiert wird. Dieser Effekt wird Plasmaabschirmung genannt. Die dominierenden Prozesse bei der Absorption von Photonen sind inverse Bremsstrahlung (IB) an Elektronen im Plasma und Photoionisierung (PI) an Neutralen in der Wolke [Amo99]. Weiterhin kommt es zur Photodissoziation (PD) von ablatierten Molekülen. Der Anteil der PI steigt für sinkende Laserwellenlängen, da die Energie von Photonen im UV-Spektralbereich vergleichbar mit der Ionisierungsenergie der angeregten Atome ist.

Für den verwendeten Laser gilt:

$$\lambda_L = 355\,\text{nm} \tag{14}$$

$$\Rightarrow E_{1\,\text{Photon}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_L} \approx 3{,}5\,\text{eV}. \tag{15}$$

In fs-laserinduzierten Ablationen liegt keine Absorption des Laserlichts durch das erzeugte Plasma vor. Für Ablationen durch ps-Laserpulse in Atmosphäre entsteht zusätzlich zum beschriebenen Plasma ein „frühzeitiges“ Plasma $(10 - 20)\,\text{ps}$ nach Auftreffen des Laserpulses [Sta09, Mao00a]. Folglich kann es auch für ps-Laserpulse zur Plasmaabschirmung kommen. Simulationen zeigen jedoch, dass dieser Effekt auf Moleküle aus der Umgebungsluft zurückzuführen ist [Mao00b] und im Vakuum nicht erwartet wird.
Die Plasmabildung bei der Ablation von Graphit kann für unterschiedliche Pulsdauern mit laserinduzierter Plasmaspektroskopie näher analysiert werden. Für eine Pulsdauer von $\tau_L = 34\,\text{ns}$ wird Kohlenstoff spektroskopisch in atomarem und einfach ionisiertem Zustand detektiert [Cla02]. Für $\tau_L = 5\,\text{ps}$ und $\tau_L = 450\,\text{fs}$ werden hingegen Spektrallinien von ein- und zweifach ionisiertem Kohlenstoff und keine atomaren Spektrallinien detektiert. Hieraus folgt, dass für die thermisch dominierte Ablation anhand von ns-Pulsdauern Kohlenstoffatome ablatiert und im Plasma geheizt werden. Für ps- und fs-Pulsdauern wird Kohlenstoff hingegen in hochgradig angeregtem sowie ionisiertem Zustand ablatiert.
Aus der Analyse von Spektrallinien können des Weiteren Plasmaparameter ermittelt werden. Hierzu müssen das Plasma optisch dünn sein und ein lokales thermisches Gleichgewicht (engl. *”Local Thermal Equilibrium”*, LTE) angenommen werden. Die Elektronendichte n_e kann dann über die Stark-Verbreiterung der Spektrallinien bestimmt werden, wobei $\Delta\lambda_{1/2} \propto n_e$ [Sta10, S. 219]. Die Breite der Spektrallinien wird in der Regel über eine Pseudo-Voigt-Anpassungsfunktion ermittelt. Diese stellt eine Näherung der Voigt-Funktion dar, welche die Überlagerung unterschiedlicher Verbreiterungsmechanismen kombiniert. Während die natürliche Linienbreite eine Lorentz-Verteilung darstellt, liegt für Spektrallinien, die beispielsweise durch den Dopplereffekt verbreitert sind, ein Gaußprofil vor. Mathematisch betrachtet stellt die Voigt-Funktion eine Faltung von Lorentz- und Gauß-Verteilung dar. Werden mehrere Spektrallinien detektiert, so lässt sich über die Verhältnisse der Intensitäten

anhand eines Saha-Boltzmann-Plots [Mus14, S. 161] die Temperatur der Elektronen im Plasma bestimmen.
Weitere Informationen zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie werden im Folgenden und in Kapitel 3.2 anhand des erstellten Versuchsaufbaus erläutert.

2.3 Laserinduzierte Messtechniken zur Probenanalyse

Die laserinduzierte Probenanalyse besitzt ein äußerst breites Forschungs- und Anwendungsfeld. In dieser Beschreibung werden lediglich spektroskopische sowie massenspektrometrische Messtechniken vorgestellt, die ähnlich zu den in dieser Arbeit entwickelten Methoden sind.
Bereits 1996 wurde laserinduzierte Desorption-Quadrupol-Massenspektrometrie (LID-QMS) zur quantitativen Bestimmung des Deuteriumgehalts in Graphitproben vorgestellt [Kér96]. Diese Methode hat sich zur Analyse der Rückhaltung von Deuterium in fusionsrelevanten Proben etabliert [Zlo11, Van13, Mal13, Zlo16, DeC18]. Im Hinblick auf zukünftige Materialien in Fusionsreaktoren wie Wolfram besitzt diese Methode jedoch einen entscheidenden Nachteil: In Metallen diffundiert ein Teil der flüchtigen Probenelemente bei thermischer Wechselwirkung tiefer in das Material [Tem17] und somit in einen jenseits mit der Methode zugänglichen Bereich. Dennoch stellt LID-QMS eine der vorgesehen Analysen in ITER zur quantitativen Bestimmung der Tritiumrückhaltung dar. Eine Messung erfolgt dann zwischen den Plasmaentladungen des Reaktors.
Zur Reduktion der thermisch getriebenen Desorption können, wie zuvor beschrieben, Laser mit kürzeren Pulsdauern verwendet werden. Hierbei steigt entsprechend Gleichung (9) gleichzeitig die Tiefenauflösung der Messung. Eine Kombination aus laserinduzierter Ablation (LIA) und Analysen mit einem Flugzeitmassenspektrometer (engl. *"Time-Of-Flight spectrometer"*, TOF) kann zur qualitativen Bestimmung der Probenzusammensetzung verwendet werden [Mar03], was in Kapitel 3.4 näher erläutert wird. Messungen über Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) nach laserinduzierter Ablation ermöglichen zudem quantitative Analysen, beispielsweise durchgeführt an Gestein des Planeten Mars [Sol14]. Auf diese Methode wird in der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt gelegt, wobei die Kalibrierung zur quantitativen

Analyse des Wasserstoffgehalts in Materialien keine Referenzproben mit bekannten Zusammensetzungen erfordert.
Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *"Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"*, ICP-MS) ist heutzutage ebenfalls eine weit verbreitete Methode zur Probenanalyse [Gau14]. 1985 wurde diese erstmals mit laserinduzierter Ablation kombiniert (LA-ICP-MS) [Gra85]. Vor allem die verbesserte laterale Auflösung bei Ablationen unter Verwendung von UV-Lasern [Hor01] und fs-Pulsdauern [Lah15] führt zu einem breiten Anwendungsbereich. Probenanalysen mittels LA-ICP sind außerdem mit optischer Emissionsspektroskopie (LA-ICP-OES) möglich. Ein Vergleich mit der massenspektrometrischen Analyse zeigt jedoch, dass letztere in der Regel besser in Hinblick auf das erreichte Detektionslimit ist [Pet00]. Eine Übersicht der ICP-Analysemethoden wird beispielsweise in [Poz17] gegeben. Nach Wissen des Autors wurde mit dieser Methode jedoch noch keine quantitative Analyse des Wasserstoffgehalts einer Probe durchgeführt.
Wie in Kapitel 2.2 erläutert wurde, kann neben der spektrometrischen Untersuchung ablatierter Probenkomponenten aufgrund der Plasmabildung im Ablationsprozess die Probe auch spektroskopisch vermessen werden. Schon 1861 wurde optische Spektroskopie genutzt, um Atomübergänge von Alkalimetallen in einer heißen Flamme zu untersuchen [Kir61]. Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. *"Laser-Induced Breakdown Spectroscopy"*, LIBS) bezeichnet die spektrale Analyse von emittierter Strahlung nach laserinduzierter Ablation und besitzt heutzutage vielfältige Anwendungsgebiete in der Industrie [Pal00, Pen16, MK17, Gir18] und der Forschung [DV13, Wie13, Tak17]. Zur Quantifizierung der Ergebnisse werden in der Regel wiederum Referenzproben mit bekannten Zusammensetzungen genutzt.
Eine quantitative LIBS-Analyse ohne Kalibrierungskurven (engl. *"Calibration-Free LIBS"*, CF-LIBS), vorgestellt von [Ciu99], wurde in den letzten Jahren vielfach weiterentwickelt, unter anderem zur Anwendung in Fusionsreaktoren [Phi13, Par15]. Die Prozesse der Plasmabildung und -ausbreitung sind jedoch hochgradig nichtlinear, sodass eine exakte Quantifizierung eine große Herausforderung darstellt. Die Emissionscharakteristik eines Elements wird beispielsweise von anderen gegenwärtigen Elementen unterschiedlich stark beeinflusst, genannt chemische Matrixeffekte. Ebenso wie Eigen-Absorption (engl. *"self-absorption"*) im Plasma führen diese zu einem nichtlinearen Verhältnis der spektral detektierten Intensitäten zur Teilchendichte, was

jedoch seit einiger Zeit analytisch korrigiert werden kann [Sun09]. Unterschiedliche physikalische Eigenschaften der ablatierten Elemente, wie Sublimationstemperatur und Wärmeleitfähigkeit, führen jedoch zusätzlich zu sogenannten physikalischen Matrixeffekten in der Ablation. Diese können bei Vorkenntnissen der Probenzusammensetzung in eine quantitative Auswertung implementiert werden [Tak17]. Ist die Probenzusammensetzung unbekannt, steigt die Unsicherheit der Analyse. Für den zukünftigen Kernfusionsreaktor ITER ist LIBS dennoch als Diagnostik vorgesehen, da die qualitative Tritiumrückhaltung auch während Plasmaentladungen bestimmt werden kann. Weiterhin können mit LIBS im Gegensatz zur Restgasanalyse auch nicht gasförmige Elemente und Verunreinigungen an der ersten Wand (beispielsweise Beryllium oder Wolfram) detektiert werden.

Eine Kombination aus LIBS und QMS wurde von [Cho15, Cho16] zur Kalium-Argon-Datierung vorgestellt. Die Signale der Argon-Isotope werden hierbei mit Referenzproben verglichen und die QMS-Messung findet nach differentiellem Pumpen statt.
Im Zuge dieser Arbeit wird LIA-QMS mit LIBS kombiniert, wobei vor der laserinduzierten Ablation ein Ventil zu den Vakuumpumpen geschlossen wird. Dies reduziert die Messunsicherheiten und ermöglicht eine quantitative Wasserstoffbestimmung [Oel19]. Durch die Verwendung eines Lasers mit ps-Pulsdauern ist die thermische Eindringtiefe gering (Gleichung (9): $L_T \propto \sqrt{\tau_L}$). Die optische Eindringtiefe wird über hochenergetische Wellenlängen des Lasers gering gehalten (Gleichung (10): $L_O \propto \lambda_L$). Eine Übersicht der thermischen und optischen Eindringtiefen der untersuchten Materialien ist in Tabelle 1 aufgeführt. a–Si:H/D ist eine amorphe Siliziumschicht mit implantiertem Wasserstoff und Deuterium, ZnO:Al eine Zinkoxidschicht mit einem Gewichtsprozent Aluminium und μc–Si:H eine mikrokristalline Siliziumschicht mit implantiertem Wasserstoff. Die Eigenschaften von Graphit variieren je nach Struktur und Korngrößen. EK98 ist ein pyrolytischer Graphit, der in Fusionsanwendungen hohen Wärmelasten ausgesetzt werden kann. Die thermischen Eindringtiefen stellen eine obere Grenze der Abschätzung dar, da diese für kurze Laserpulse aufgrund von nicht-thermischen Effekten gegenüber Gleichung (9) reduziert werden [Mih18, S. 363]. Für die Silizium- und Kohlenstoffproben liegen die thermischen und optischen Eindringtiefen mit den verwendeten Laserpulsen in der gleichen Größenordnung. Für die Eindringtiefen bei Wolfram wird mit $L_T(\mathrm{W}) \approx 10 \times L_O(\mathrm{W})$ ein thermischer

Einfluss erwartet.

Im folgenden Kapitel werden die Aufbauten der verwendeten Messtechniken (LIBS, LIA-QMS und LIA-TOF) zur Analyse dieser Proben vorgestellt.

Tabelle 1: Optische (L_O) und thermische (L_T) Eindringtiefen der Probenmaterialien für $\lambda_L = 355\,\mathrm{nm}$ und $\tau_L = 35\,\mathrm{ps}$ nach Gleichung (9) und (10).

Material	α cm^{-1}	D cm^2/s	L_O nm	L_T nm
a–Si:H/D	$1{,}1 \times 10^6$ [Din11]	0,012 [Tur16]	9,4	13
ZnO:Al	$9{,}4 \times 10^3$ [Tur16]	0,071 [Cru13]	1100	31,5
μc–Si:H	$6{,}0 \times 10^5$ [Din11]		17	
Amorpher C	$2{,}4 \times 10^5$ [Hag75]		42	
EK98 (C)		0,32 [Gie14]		67
W	$1{,}4 \times 10^6$ [Wer09]	0,69 [Lie01]	7,4	98

3 Messmethoden und Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Versuchsaufbauten erstellt, mit denen jeweils die laserinduzierte Ablation sowie Proben mit unbekannter Zusammensetzung untersucht werden. Nach laserinduzierter Ablation wird dabei eine Kombination aus optischer Spektroskopie und Massenspektrometrie genutzt. Das folgende Kapitel stellt die verwendeten Komponenten vor und erläutert die entwickelten Messmethoden. Die Versuchsaufbauten sind schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

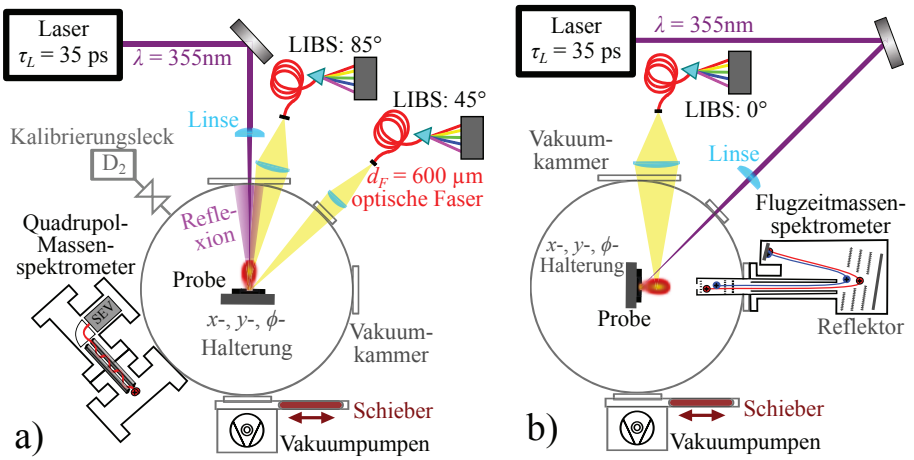

Abbildung 8: Skizze der erstellten Versuchsaufbauen mit laserinduzierter Ablation, laserinduzierter Plasmaspektroskopie (LIBS) sowie mit Quadrupol-Massenspektrometrie ablatierter Neutrale (a) oder Flugzeitmassenspektrometrie von ablatierten Ionen (b).

Die Analysen werden in einer Vakuumkammer mit einem Untergrunddruck von $p_0 \approx 2 \times 10^{-7}$ mbar durchgeführt. Das Gesamtvolumen beträgt nach einer geometrischen Abschätzung $V \approx 100\,\mathrm{dm}^3$. Eine Probe wird zur Analyse auf einem $x-$, $y-$, $\phi-$Präzisions-Rotations-Verschiebetisch des Herstellers Steinmeyer montiert. Der Ausgang eines kommerziellen Kurzpulslasers wird im Experiment mittels Spiegeln über einen optischen Tisch auf eine plankonvexe Linse geleitet und gelangt

durch ein Saphirglasfenster in die Vakuumkammer. Die Linse ist auf einem weiteren Verschiebetisch montiert. Über eine Variation des Abstands der Linse zur Probe wird die Laserfluenz festgelegt. Wie in Kapitel 2.2 dargestellt wurde, kommt es bei hinreichend hohen Laserfluenzen zur Ablation von Probenmaterial sowie zur Bildung eines Plasmas an der Probenoberfläche. In den erstellten Versuchsaufbauten werden zugehörige Prozesse spektroskopisch und massenspektrometrisch vermessen („In-situ"-Diagnostiken). Nach Ausbau der Probe wird zudem eine Kratervermessung mit einem Profilometer, einem Konfokalmikroskop sowie einem optischen Mikroskop („Ex-situ"-Diagnostiken) durchgeführt.
Die optische Detektion durch laserinduzierte Plasmaspektroskopie wird in Kapitel 3.2 näher beschrieben. Eine massenspektrometrische Analyse der Ablation erfolgt über zwei Varianten: Abbildung 8a zeigt den erstellten Aufbau zur quantitativen Restgasanalyse stabiler Neutrale unter Verwendung eines Quadrupol-Massenspektrometers. Hierzu wird neben dem Spektrometer ein Schieber zu den Vakuumpumpen benötigt. Über ein Kalibrierungsleck können verschiedene Gase zur Quantifizierung der Quadrupolmesssignale in die Vakuumkammer geleitet werden. Details hierzu werden in Kapitel 3.3 erläutert. Zur Detektion ablatierter Ionen wird alternativ ein Flugzeitmassenspektrometer genutzt (Abbildung 8b), was in Kapitel 3.4 erläutert wird. Abhängig von der Detektionsmethode können mit den vorgestellten Aufbauten ablatierte, neutrale Teilchen quantitativ oder ablatierte Ionen qualitativ detektiert werden. Dies wird abschließend in einer Übersicht der Methoden veranschaulicht.

3.1 Laserinduzierte Ablation

Für alle in dieser Arbeit vorgestellten Ablationsexperimente wird ein kommerzieller Kurzpulslaser (EKSPLA *„PL2241"*) genutzt, der Laserpulse mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von $\tau_L = 35\,\mathrm{ps}$ generiert. Hierzu wird der Ausgang eines diodengepumpten Neodym-Vanadiumoxid-Lasers (Nd:VO_4, $\lambda_H = 1064\,\mathrm{nm}$) über zwei Stufen in blitzlichtgepumpten Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG)-Stäben nachverstärkt. Über den nichtlinearen optischen Effekt der Summenfrequenzgenerationen wird in zwei aufeinanderfolgenden nichtlinearen Kristallen mittels Phasenanpassung daraufhin die dritte Harmonische ($\lambda_{3H} = 355\,\mathrm{nm}$) generiert.

Der Laser wird je nach Anforderung mit einer Repetitionsrate von 1 Hz, 10 Hz oder mit einzelnen Laserpulsen genutzt. Durch Einstellen einer Verstärkerstufe zwischen 1 und 99 können über Variation des Gütefaktors des Lasers Pulsenergien zwischen $E_L = 0{,}2\,\mathrm{mJ}$ und $E_L = 50\,\mathrm{mJ}$ erzeugt werden. In Abbildung 9 ist der Verlauf der Pulsenergie über der Verstärkerstufe dargestellt. Die Daten sind jeweils über 20

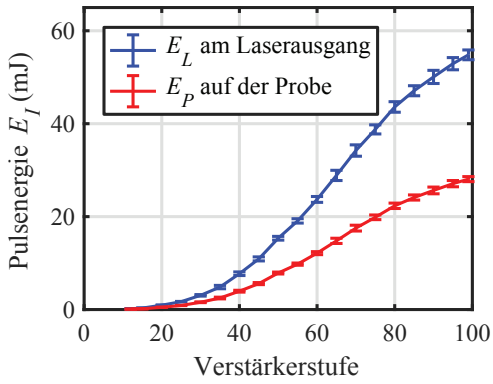

Abbildung 9: Pulsenergien in Abhängigkeit der Verstärkerstufe hinter dem Laserausgang (E_L) und auf der Probe (E_P).

Laserpulse gemittelt. Die angegebenen Fehler liegen zwischen 1 % und 7 % und stellen die maximale Abweichung der Laserleistung vom Mittelwert dar. Die Standardabweichung beträgt jeweils unter 2 %. Entscheidend für die Stabilität der Pulsenergien ist eine möglichst konstante Raumtemperatur sowie eine gute Abschirmung des Lasers gegenüber Vibrationen. Der Laser ist folglich auf einem pneumatisch gedämpften optischen Tisch positioniert. Die Vakuumkammer ist aufgrund von Vibrationen der Vakuumpumpen neben dem Tisch platziert.

Der Strahlengang auf dem optischen Tisch ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Die Laserspiegel besitzen mit dielektrischen Beschichtungen einen Reflexionsgrad von über 99 % für die Wellenlängen $\lambda_H = 1064\,\mathrm{nm}$, $\lambda_{2H} = 532$ nm und $\lambda_{3H} = 355$ nm. Dies ermöglicht eine flexible Nutzung des Lasers mit diesen Wellenlängen ohne Umbau des Strahlengangs auf dem optischen Tisch. Die Linse besitzt eine Anti-Reflexionsbeschichtung für den Wellenlängenbereich $350\,\mathrm{nm} < \lambda < 700\,\mathrm{nm}$.

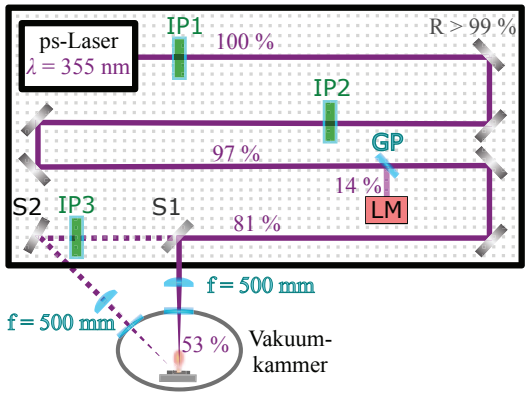

Abbildung 10: Strahlengang auf dem optischen Tisch mit Glasplättchen (GP), Leistungsmesser (LM), optionalem Spiegel (S1) und Positionen der Intensitätsprofilemessungen (IP1 – IP3). Die Intensität ist für einige Positionen in lila dargestellt.

Im Strahlengang reflektiert ein Glasplättchen 14 % der Intensität[3] auf einen Leistungsmesser, um im Experiment für jeden Laserpuls die Leistung zu detektieren. Die Energie der Laserpulse auf der Probe E_P ist 47 % geringer als hinter dem Laserausgang, da neben der Reflexion am Glasplättchen Teile der Strahlung an der Linse und dem Vakuumfenster absorbiert und reflektiert werden. Die Pulsenergie an verschiedenen Positionen ist ebenfalls in Abbildung 10 aufgeführt.
Abgesehen von der Energie ist das räumliche Intensitätsprofil des Laserpulses ein entscheidender Faktor für die Ablation. Ideal für tiefenaufgelöste Messungen ist ein Rechteckprofil, auch "Top-head" genannt, das eine konstante Intensität über der bestrahlten Fläche mit steil abfallenden Flanken darstellt. Dieses wird neben einem Gaußprofil in Abbildung 11 veranschaulicht. Zur Vermessung dient eine Strahlprofilkamera (Gentec *„beamage focus II“*). Intensitätsprofile der verwendeten Laserpulse mit einem Abstand von 0,5 m, 4,0 m und 12,0 m hinter dem Laserausgang (entsprechend IP1 – IP3 in Abbildung 10) sind in Abbildung 12 dargestellt.
Aufgrund von Beugung an den Nd:YAG-Stäben im Laser entstehen kreisförmige Modulationen im Intensitätsprofil IP1 mit einer Periodenlänge von $d_{Mod} \approx 0{,}8\,\text{mm}$. Diese reduzieren sich bei höherem Abstand zu den Stäben, weshalb die Laserpulse

[3] Der Reflexionsgrad ist gültig für $\lambda_{3H} = 355$ nm.

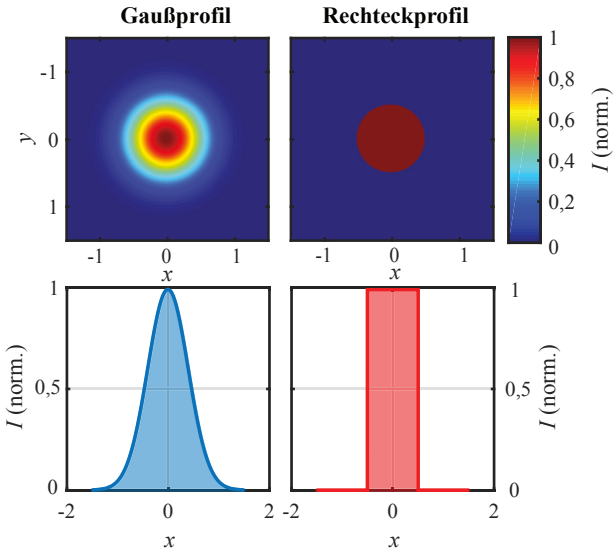

Abbildung 11: Vergleich der räumlichen Intensitätsprofile eines Gauß- und eines Rechteckprofils mit Schnitten entlang $y = 0$.

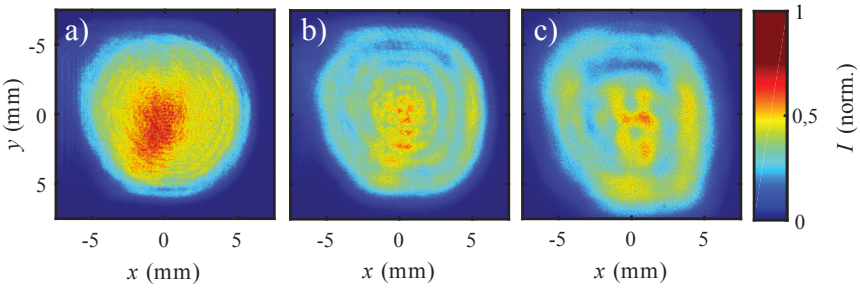

Abbildung 12: Laserintensitätsprofile für $E_L = 44\,\mathrm{mJ}$ im Abstand von a) 0,5 m, b) 4,0 m und c) 12,0 m zum Laser, vermessen mit einer Strahlprofilkamera.

auf dem Tisch eine erstellte Verlängerung des optischen Weges durchlaufen. Abbildung 12c zeigt, dass bei einem Abstand von 12,0 m die Modulationen nicht mehr aufgelöst werden können. Hier verschiebt sich zudem die Intensität vom Zentrum des Profils in Richtung der Flanken. Veranschaulicht wird dies durch horizontale Schnitte

der Intensitätsprofile in Abbildung 13a. Die Signale wurden hierbei im Bereich von $-2\,\text{mm} \leq y \leq 2\,\text{mm}$ gemittelt. Die Amplitude der Intensitätsschwankungen ist bei einem Abstand von 12,0 m deutlich höher als im Profil hinter dem Laserausgang. Gleichzeitig sind jedoch die Flanken steiler, wodurch eine Verlängerung des optischen Weges für tiefenaufgelöste Messungen bevorzugt wird.

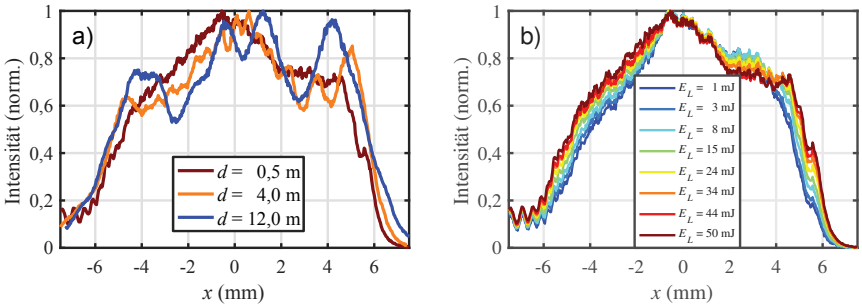

Abbildung 13: Normierte Intensitäten der Laserprofile in x-Richtung, gemittelt über $-2\,\text{mm} \leq y \leq 2\,\text{mm}$ für a) unterschiedliche Abstände zum Laser bei einer Pulsenergie von $E_L = 44\,\text{mJ}$ und für b) unterschiedliche Pulsenergien bei einem Abstand von 0,5 m hinter dem Laser.

Abbildung 13b zeigt Profilschnitte für unterschiedliche Pulsenergien 0,5 m hinter dem Laserausgang. Für steigende Pulsenergien verbreitert sich das Intensitätsprofil und die Flanken werden steiler, weshalb in den meisten der in den Kapiteln 4 und 5 gezeigten Messungen hohe Pulsenergien verwendet werden.
Zum Fokussieren der Laserpulse wird eine plankonvexe N-BK7 Linse mit Anti-Reflexionsbeschichtung und einer Brennweite von $f = 500\,\text{mm}$ genutzt. Die Laserfluenzen werden dann je nach gewünschter Ablationsrate und Messmethode angepasst, was in Kapitel 4.1 näher beschrieben wird. Beim Einstellen der Laserfluenz gilt es, zwischen hohen Plasmaemissionsraten für eine Analyse mit laserinduzierter Plasmaspektroskopie und der Tiefenauflösung abzuwägen. Bei einer Kombination aus optischer und spektrometrischer Messung werden bevorzugt hohe Pulsenergien bei großen bestrahlten Probenflächen verwendet, da das Signal der massenspektrometrischen Restgasanalyse proportional zum ablatierten Probenvolumen ist. Die einzelnen Messmethoden werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

3.2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie mit Pikosekunden-Laserpulsen im Vakuum

Die folgende Beschreibung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie beschränkt sich auf die Optimierung des vorhandenen Aufbaus mit Ablationen im Vakuum, da dies eine mit der Restgasanalyse kombinierte Messung zulässt. Es werden unterschiedliche Spektrometer für verschiedene Analyseschwerpunkte genutzt. Ein Überblick der jeweiligen Eigenschaften ist in Tabelle 2 dargestellt. Bei Spektrometer #1 handelt es sich um ein Czerny-Turner Kompaktspektrometer mit einem breitbandigen Messbereich. Spektrometer #2 ist ein Échelle-Spektrograph, welcher über ein Prisma hinter einem Échelle-Gitter die Wellenlängen für bis zu 100 Gitterordnungen trennt. Das erzeugte zweidimensionale Messsignal wird dann über eine Anordnung aus CCD-Sensoren (ladungsgekoppelte Bauteile, engl. *"Charge-Coupled Devices"*, CCD) detektiert. Durch die Nutzung vieler Gitterordnungen kann ein breitbandiger Messbereich mit gleichzeitig hoher spektraler Auflösung detektiert werden. Die resultierenden Intensitäten der Spektrallinien sind jedoch gering, sodass sich Spektrometer #2 nicht zur Detektion von Wasserstoff eignet. Bei Spektrometer #3 handelt es sich um eine Anordnung, die zur Detektion von H_α-Strahlung (H I: $\lambda = 656{,}3\,\mathrm{nm}$; $n' = 3 \rightarrow n'' = 2$) optimiert wurde. Über ein rotierbares Gitter in Littrow-Konfiguration werden die Gitterordnung (in der Regel 1. oder 2. Ordnung) und der Wellenlängenbereich ausgewählt. Details zu diesem Spektrometer sind in [Ser17] dargestellt. Als Detektor dient eine Andor *„iStar"* Kamera. Eine Mikrokanalplatte (engl. *"Micro-Channel Plate"*, MCP) verstärkt dazu das Messsignal, welches über eine CCD auf 1024×1024 Pixeln der Größe $(13\,\mu\mathrm{m})^2$ detektiert wird.

Abbildung 8a zeigt zwei mögliche Positionen der Sammellinse zur Kollimation der emittierten Strahlung für die Fenster der verwendeten Vakuumkammer: Unter einem Winkel von 45° zur Probenoberfläche wird mit einer Linse (Durchmesser 25 mm) die Strahlung in eine optische Quarzglasfaser mit einem Kerndurchmesser von $d_{F1} = 0{,}6\,\mathrm{mm}$ sowie einer numerischen Apertur (NA) von 0,22 fokussiert und in Spektrometer #1 oder #2 eingekoppelt. Hier wird über einen breitbandigen Messbereich das Emissionsspektrum mit vielen Spektrallinien detektiert. Unter einem Winkel von 85° zur Probenoberfläche wird simultan mit einer Sammellinse (Durchmesser 100 mm) emittierte Strahlung für einen großen Raumwinkel kollimiert und über eine

Tabelle 2: Überblick der Eigenschaften der verwendeten Spektrometer. Die spektrale Breite und Auflösung bezieht sich auf $H_\alpha(\lambda = 656\,\text{nm})$.

#	Modell	Spektraler Bereich nm	Spektrale Breite nm	Spektrale Auflösung $=\lambda/\Delta\lambda$	Zeitliche Auflösung	MCP
1	Avantes *„USB 2000“*	350 – 800	350 – 800	≈ 500	3 ms	Nein
2	LLA *„ESA 4000“*	200 – 780	200 – 780	40000	20 ns	Ja
3	Eigenbau	280 – 810	13	13000	10 ns	Ja

optische Faser mit einem Kerndurchmesser von $d_{F2} = 1{,}5\,\text{mm}$ und einer NA von 0,22 in Spektrometer #3 eingekoppelt, um mit einer hohen Sensitivität in einem schmalen Wellenlängenbereich die H_α- oder O I ($\lambda = 777{,}2\,\text{nm}$ / 777,4 nm / 777,5 nm)-Spektrallinien zu detektieren. Somit können sowohl Linienverhältnisse als auch die Linienbreite detektiert werden, was eine Bestimmung der Elektronentemperatur und -dichte des Plasmas ermöglicht (CF-LIBS [Ciu99, Phi13], siehe Kapitel 2.3). Die 25 mm Linse kann hierbei ebenfalls unter einem Winkel von 85° zur Probenoberfläche positioniert werden, um für einen analogen Raumwinkel über Spektrometer #1 die emittierte Strahlung zu detektieren. Ein Spektrum der laserinduzierten Plasmaspektroskopie mit Spektrometer #1 ist in Abbildung 14 als Beispiel dargestellt. Als Probe dient eine Graphitschicht, in welcher eine hohe Konzentration von Wasserstoff und Sauerstoff vorliegt, sodass in einer Messung Spektrallinien unterschiedlicher Elemente detektiert werden können. Es wird ein breitbandiges Bremsstrahlungsspektrum (Messsignal im Wellenlängenbereich 360 nm−740 nm) detektiert. Weiterhin liegen schmalbandige Wasserstoff-, Sauerstoff- und Kohlenstofflinien sowie eine Natriumspektrallinie durch Verunreinigung der Probe vor. Eine Übersicht der Wellenlängen und Atomübergänge ist in Tabelle 3 dargestellt.
Mit Spektrometer #2 und #3 können durch Einstellen einer Verzögerungszeit nur die Spektrallinien detektiert werden, da das Bremsstrahlungsspektrum kurze Zeit nach Auftreffen des Laserpulses emittiert wird [Nol12, S. 9]. Ein Notchfilter vor der optischen Faser reflektiert mittels eines Vielschichtsystems auf einem Glassubstrat Wellenlängen im Bereich $(515 - 538)\,\text{nm}$, sodass kein Laserlicht ($\lambda_{2H} = 532$ nm) in das Spektrometer gelangt. Für diesen Spektralbereich wird folglich auch kein Bremsstrahlungsspektrum detektiert.

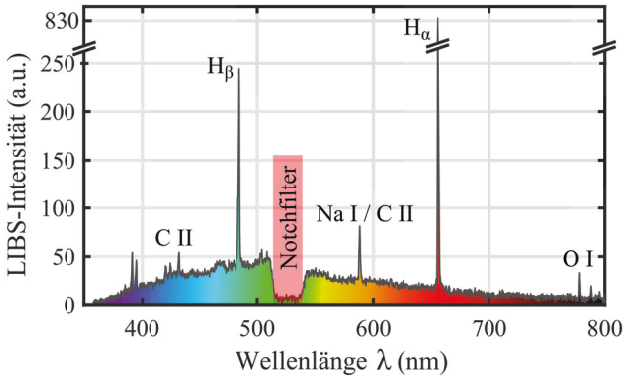

Abbildung 14: LIBS-Spektrum, aufgenommen mit Spektrometer #1. Es werden Wasserstoff-, Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Natriumspektrallinien detektiert.

Tabelle 3: Wellenlängen λ der detektierten Spektrallinien aus Abbildung 14 mit Hauptquantenzahlen n, Übergängen inklusive Drehimpulsquantenzahlen und Gesamtdrehimpulsquantenzahl J [Lin05].

	λ nm	n'	n"	Übergänge	$J' \rightarrow J''$
C II	426,7	4	3	$2s^2 4f \rightarrow 2s^2 3d$	
H_β	486,1	4	2		
C II	589,0	4	3	$2s^2 4p \rightarrow 2s^2 3d$	$3/2 \rightarrow 5/2$
Na I	589,0	3	3	$2p^6 3p \rightarrow 2p^6 3s$	$3/2 \rightarrow 1/2$
C II	589,2	4	3	$2s^2 4p \rightarrow 2s^2 3d$	$1/2 \rightarrow 3/2$
Na I	589,6	3	3	$2p^6 3p \rightarrow 2p^6 3s$	$1/2 \rightarrow 1/2$
H_α	656,3	3	2		
O I	777,2	3	3	$2s^2 2p^3 3p \rightarrow 2s^2 2p^3 3s$	$3 \rightarrow 2$
O I	777,4	3	3	$2s^2 2p^3 3p \rightarrow 2s^2 2p^3 3s$	$2 \rightarrow 2$
O I	777,5	3	3	$2s^2 2p^3 3p \rightarrow 2s^2 2p^3 3s$	$1 \rightarrow 2$

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, expandiert das generierte Plasma im Vakuum mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 10 $^{km}/_{s}$, was verglichen mit LIBS Anwendungen unter Atmosphärendruck zu äußerst geringen Intensitäten der emittierten Strahlung führt. Für in dieser Arbeit typische Pulsenergien besteht das laserinduzierte Plasma für eine Dauer von $\Delta t \approx 500\,\text{ns}$. Der optische Aufbau mit Spektrometer #3 wurde folglich dahingehend optimiert, möglichst hohe Intensitäten einzukoppeln. Bei einer Fokuslänge von $f_L = 10{,}0\,\text{cm}$ und einer minimalen Gegenstandsweite von $g_L = 38{,}5\,\text{cm}$ (bedingt durch die Vakuumkammer) liegt laut Linsengleichung [Zin09] die Bildweite b_L bei

$$b_L = \left(\frac{1}{f_L} - \frac{1}{g_L}\right)^{-1} = 13{,}5\,\text{cm} \tag{16}$$

und der Durchmesser des abgebildeten Gegenstandes $2G$

$$2G = d_{F2} \cdot \frac{g_L}{b_L} = 4{,}3\,\text{mm}. \tag{17}$$

Für die verwendete optische Faser mit einem Öffnungswinkel von $\alpha = \arcsin(0{,}22) \approx 13°$ und einer Bildweite von 13,5 cm wird ein effektiver Linsendurchmesser von 61 mm genutzt. Photonen vom äußeren Rand der Linse werden folglich nicht in die Faser eingekoppelt. Für die 25 mm Linse mit einer Brennweite von 50 mm liegt nach analoger Rechnung der Durchmesser des abgebildeten Gegenstandes bei 4,4 mm, alle emittierten Photonen, die auf die Linse treffen, werden in die Faser eingekoppelt.
Alternativ zur Optimierung des Raumwinkels kann der Abbildungsmaßstab auf die Größe des Plasmas erhöht werden. Messungen von Graphitproben mit typischen Laserfluenzen in beiden Konfigurationen zeigen, dass die Intensität am Spektrometer für große Raumwinkel deutlich höher ist als bei einer Vergrößerung des Abbildungsmaßstabs. Es wird daher gefolgert, dass für diesen Ablationsprozess ein Durchmesser der Plasmawolke geringer als 4,3 mm vorliegt.
In einer LIA-TOF Messung (Abbildung 8b) kann aufgrund der Position des TOF-Spektrometers laserinduzierte Plasmaspektroskopie nur parallel zur Probenoberfläche durchgeführt werden, was im Rahmen dieser Dissertation jedoch nicht näher diskutiert wird.

3.3 Laserinduzierte Ablations-Quadrupol-Massenspektrometrie

Neben der durchgeführten laserinduzierten Plasmaspektroskopie wurde in dieser Arbeit ein Aufbau zur Analyse von flüchtigen Probenkomponenten erstellt: Die Laserinduzierte Ablations-Quadrupol-Massenspektrometrie (LIA-QMS) ist eine Methode, in der eine Restgasanalyse nach der zuvor beschriebenen Ablation von Probenmaterial durchgeführt wird. Entscheidend hierbei ist, dass diese Methode zur Quantifizierung der Messsignale keine Referenzproben benötigt.
Ein Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer *„HiQuad QMS 700“*) ioniersiert dazu Gasmoleküle durch Elektronenstöße in einer Cross-Beam-Ionenquelle. In einem Stabsystem, bestehend aus zwei Stabelektrodenpaaren, werden daraufhin die Ionen durch Anlegen von phasenverschobenen Wechselspannungen nach Masse-zu-Ladung-Verhältnissen ($^{m}/_{z}$) getrennt. Das Stabsystem bildet somit den Analysator. Hinter diesem werden die Ionen in einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert. Ein entscheidender Vorteil für eine quantitative Analyse ist, dass der Partialdruck in einem weiten Messbereich proportional zur detektierten Stromstärke ist. Anzumerken ist, dass das Massenspektrometer circa 50 cm oberhalb der Rückseite des Probenhalters an der Vakuumkammer montiert wurde, sodass kein ablatiertes Material auf direktem Wege in die Ionenquelle gelangt. Folglich werden nur die Partialdrücke stabiler, gasförmiger Neutraler vermessen. Für mögliche Wechselwirkungen der Gase mit der Vakuumkammerwand wird ein Gleichgewicht angenommen, was in nachfolgenden Beschreibungen und Analysen (siehe Abbildung 17) bestätigt wird.
Das genutzte Spektrometer kann mit zwei unterschiedlichen Hochfrequenzgeneratoren verwendet werden. Die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse können im Bereich $^{m}/_{z}$ 1 bis $^{m}/_{z}$ 340 oder mit hoher Massenauflösung im Bereich $^{m}/_{z}$ 1 bis $^{m}/_{z}$ 16 aufgenommen werden[4]. Die zweite Einstellung ermöglicht eine Trennung von Helium-Ionen $^{m}/_{z}$ 4,002 (He^{+}) [Lin05] und Deuterium-Ionen $^{m}/_{z}$ 4,028 (D_2^{+}) [Lin05], was für Analysen der Rückhaltung in Materialien der ersten Wand in zukünftigen Fusionsexperimenten von hoher Bedeutung ist.
Für die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wird der erste Hochfrequenzgenerator genutzt, um in dem Bereich $^{m}/_{z}$ 1 bis $^{m}/_{z}$ 100 Ionen zu detektieren. Hierzu

[4] In dieser Arbeit wird eine einheitenlose Notation für Masse-zu-Ladung-Verhältnisse verwendet, siehe Seite 135 für weitere Anmerkungen.

wird in einem sogenannten „analogen Scan“ mit einer konstanten Geschwindigkeit $^{m}/_{z}$ gesteigert und nach $^{m}/_{z}$ 100 diese Rampe wiederholt. Bei einer festgelegten Integrationszeit von 5 ms pro Masse-zu-Ladung-Verhältnis liegt dann eine Zeitauflösung von 0,54 s vor. Diese ist für eine Restgasanalyse in der Regel hinreichend kurz und wird verwendet, da für höhere Zeitauflösungen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich sinkt.
Alternativ zum analogen Scan können über eine „Multiionendetektion“ einzelne $^{m}/_{z}$ detektiert werden. Für ein vergleichbar gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis kann die Zeitauflösung bei der Detektion von fünf oder mehr Masse-zu-Ladung-Verhältnissen jedoch nicht verbessert werden, weshalb der analoge Scan mit Informationen über den gesamten Bereich von $^{m}/_{z}$ 1 bis $^{m}/_{z}$ 100 bevorzugt wird. Ein Nachteil dieser Messmethode ist jedoch, dass deutlich höhere Datenmengen generiert werden. Weiterhin ist während der Messung keine Darstellung des zeitlichen Verlaufs einzelner Messsignale möglich.
Ein typisches Untergrundspektrum bei einem Druck von $1{,}5 \times 10^{-7}$ mbar ist in Abbildung 15 dargestellt. Es liegen signifikante Messsignale für $^{m}/_{z}$ 18 (Wasser), $^{m}/_{z}$ 28 (Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid), $^{m}/_{z}$ 32 (Sauerstoff) und $^{m}/_{z}$ 2 (Wasserstoff) vor. Zudem werden diese Moleküle im Ionisationsprozess fragmentiert, was zu Signalen leichterer Ionen ($^{m}/_{z} \in [14; 16; 17]$) führt und in Kapitel 3.3.2 näher beschrieben wird. Es werden ebenfalls geringe Signale für $^{m}/_{z}$ 40 (Argon) und $^{m}/_{z}$ 44 (Kohlenstoffdioxid) detektiert, was zeigt, dass neben Wasser und Wasserstoff das Untergrundsignal durch Ausgasen der Kammerwand sowie Luftlecks dominiert ist. Zur Reduktion des Untergrunds wird die Vakuumkammer in regelmäßigen zeitlichen Abständen bei 160 °C ausgeheizt[5].
In einer LIA-QMS-Analyse werden die Änderungen der Messsignale nach Ablation von Probenmaterial gemessen. Hierzu wird ein elektropneumatischer Schieber vor der laserinduzierten Ablation geschlossen, sodass freigesetzte Moleküle nicht abgepumpt werden. Ein Messverfahren mit geöffnetem Schieber ist prinzipiell möglich, es liegt jedoch eine deutlich höhere Messunsicherheit vor, da im analogen Scan der zeitliche Abstand zur Ablation für jedes $^{m}/_{z}$ unterschiedlich hoch ist.
Abbildung 16 zeigt Spektren analoger Scans mit offenem Schieber sowie vor und nach laserinduzierter Ablation einer Wasserstoff- und Sauerstoff-haltigen Graphitschicht

[5] Abbildung 15 zeigt ein Untergrundspektrum einige Wochen nach Ausheizen der Vakuumkammer.

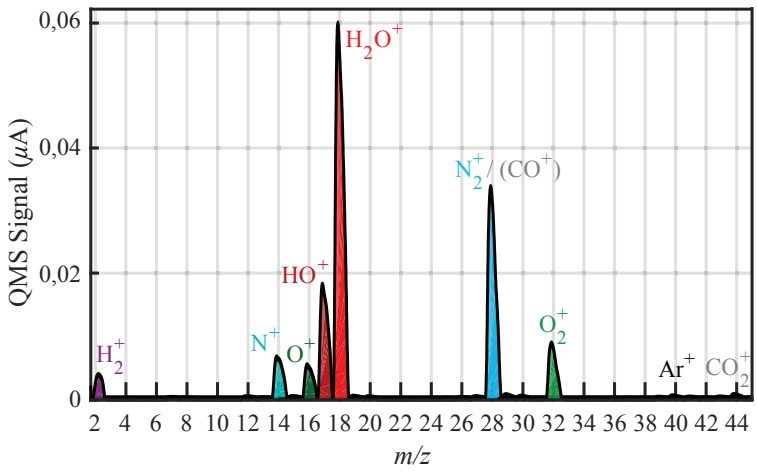

Abbildung 15: Untergrundspektrum in der Vakuumkammer mit Zuordnung der detektierten Ionen.

mit geschlossenem Schieber.
Es zeigt sich, dass nach Schließen des Schiebers die in Abbildung 15 dargestellten Signale aufgrund von Ausgasen der Vakuumkammer steigen. Um das laserinduzierte Signal von dem ansteigenden Untergrundsignal zu trennen, wird für jeden Scan bei einem festen $(m/z)_x$-Wert das Messsignal im Intervall

$$\left(\frac{m}{z}\right)_x - 0{,}25 \leq \frac{m}{z} \leq \left(\frac{m}{z}\right)_x + 0{,}25 \tag{18}$$

aufsummiert. Für alle im Folgenden gezeigten „QMS-Signale“ für ein festes $(m/z)_x$ wird folglich aus den Daten eines analogen Scans effektiv über 32 Messpunkte gemittelt, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Multiionendetektion deutlich verbessert. Das bestimmte Signal wird dann über der Zeit aufgetragen, was in Abbildung 17a für Wasserstoff dargestellt ist.

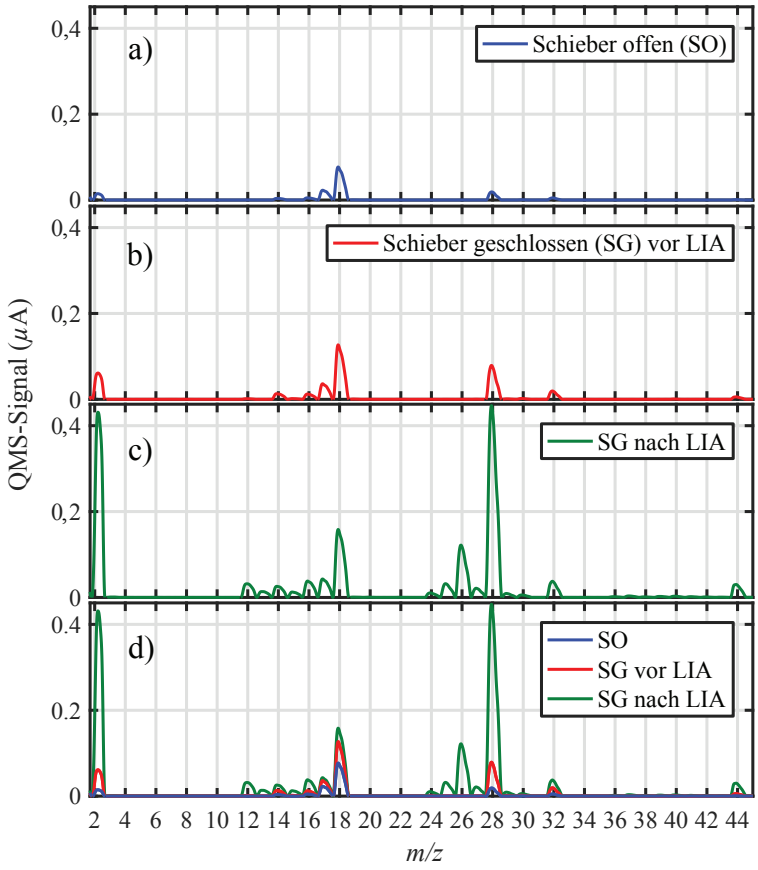

Abbildung 16: Analoge Scans in einer LIA-QMS-Messabfolge: a) Bei geöffnetem pneumatischen Schieber (SO) liegt ein Untergrundspektrum vor. b) Bei geschlossenem Schieber vor einer laserinduzierten Ablation (SG vor LIA) steigen die Signale aufgrund des Ausgasens der Vakuumkammer. c) Nach laserinduzierter Ablation einer Wasserstoff- und Sauerstoffhaltigen Graphitschicht (SG nach LIA) liegen weitere Peaks vor.

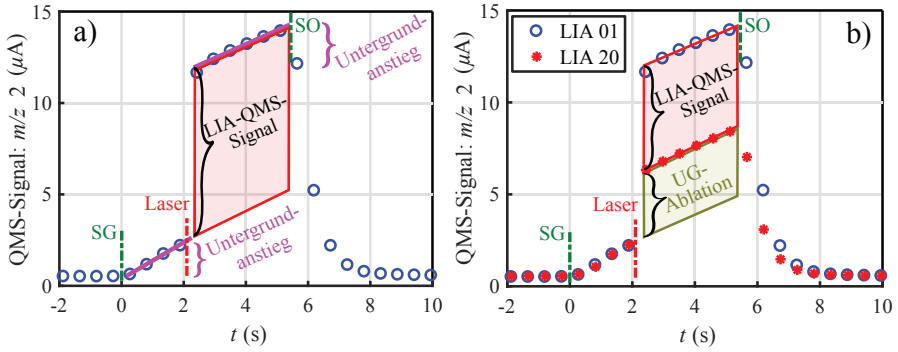

Abbildung 17: Zeitstreifen zur Veranschaulichung des LIA-QMS-Signals mit a) Untergrundanstieg durch Ausgasen der Vakuumkammer und b) Untergrundsignal einer Ablation (UG-Ablation) des Substrats (LIA 20).

Es liegt ein konstantes Untergrundsignal für $^{m}/_{z}$ 2 vor, das nach Schließen des Schiebers zum Zeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ linear ansteigt. Auf die laserinduzierte Ablation zum Zeitpunkt $t_L = 2\,\mathrm{s}$ folgt ein steiler Anstieg des Signals, woraufhin dieses durch das Untergrundsignal weiter linear steigt. Aus der für den Untergrundanstieg ermittelten Steigung wird dann das, im Folgenden „LIA-QMS-Signal“ genannte, laserinduzierte Signal bestimmt. Einige Sekunden nach der Ablation wird der pneumatische Schieber wieder geöffnet, um den Gesamtdruck in der Kammer zu begrenzen und äquivalente Startbedingungen der Messung zu erzeugen. Typische Werte für den Druck sind

$$p(t \leq 0\,\mathrm{s}) = 2 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{mbar} \tag{19}$$

$$p(t \leq 2\,\mathrm{s}) \leq 4 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{mbar} \tag{20}$$

$$p(t = 3\,\mathrm{s}) \approx (6 - 20) \cdot 10^{-7}\,\mathrm{mbar}, \tag{21}$$

wobei der Druck nach Ablation des Probenmaterials von der Laser-Pulsenergie sowie der Probenzusammensetzung abhängt.

Wird eine Schicht auf einem Substrat analysiert, so kann alternativ zur Bestimmung des Untergrundanstiegs durch Ausgasen der Vakuumkammer eine LIA-QMS-Messung des Substrats oder Grundmaterials selbst die Untergrundmessung (im Folgenden „Untergrund-Ablationssignal“ genannt) darstellen. Hierzu wird die untersuchte Probenposition aufeinander folgend ablatiert, bis ein konstantes Signal des Substrats

vorliegt. Dieses beinhaltet neben dem zuvor beschriebenen Untergrundanstieg auch desorbierte Moleküle von der Vakuumkammerwand nach Wechselwirkung mit reflektierter Laserstrahlung (vergleiche Abbildung 8a). Für die Probe der in Abbildung 17b dargestellten QMS-Signale wird das Grundmaterial nach 15 Laserpulsen erreicht, es ist das Signal der zwanzigsten Ablation (LIA 20) überlagert dargestellt. Liegt ein Grundmaterial oder Substrat mit näherungsweise gleichem Reflexionsgrad vor, wird diese Form der Subtraktion des Untergrundsignals gewählt, um die Wechselwirkung reflektierter Laserstrahlung ebenfalls mit einzubeziehen.
Die linearen Anstiege nach einer laserinduzierten Ablation in Abbildung 17 zeigen, dass auf der Zeitskala der Detektion und für die vorliegenden Partialdrücke ein Gleichgewichtszustand der stabilen Neutrale bei Stößen mit der Vakuumkammerwand vorliegt. Für einige $^{m}/_{z}$ Werte zeigt sich jedoch ein abweichender Verlauf des Messsignals, exemplarisch dargestellt für $^{m}/_{z}$ 13 (CH-Radikale) in Abbildung 18.

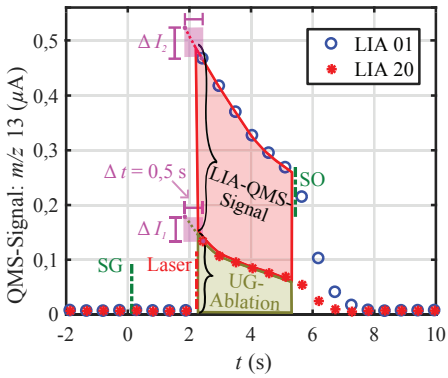

Abbildung 18: Zeitstreifen des LIA-QMS-Signals von $^{m}/_{z}$ 13. Beschriftungen analog zu Abbildung 17.

Beim Schließen des Schiebers wird kein Untergrundsignalanstieg beobachtet. Das Signal steigt sprunghaft nach laserinduzierter Ablation und nimmt daraufhin für höhere Zeiten ab. Folglich werden die CH-Radikale an der Vakuumkammerwand adsorbiert oder bilden chemische Verbindungen mit ablatiertem Wasserstoff oder Sauerstoff. Der genaue Zeitpunkt der laserinduzierten Ablation ist nicht bekannt, sodass der Signalanstieg und das Untergrundsignal nur mit Unsicherheiten $\Delta I_{1/2}$

bestimmt werden können. Durch Extrapolation des Signalabfalls ergeben sich in diesem Beispiel Unsicherheiten für das LIA-QMS-Signal von $\approx 4\,\%$.
Analog zur veranschaulichten Bestimmung des Wasserstoffsignalanstiegs und des LIA-QMS-Signals für $^{m}/_{z}$ 13 werden für alle weiteren Masse-zu-Ladung-Verhältnisse die laserinduzierten Signale ermittelt. Zur Umrechnung der gemessenen Stromstärken in Partialdrücke können Proben mit bekannter Zusammensetzung vermessen werden. Im folgenden Kapitel wird eine alternative Kalibrierung für stabile Neutrale vorgestellt, die auf einem kontrollierten Gaseinlass in die Vakuumkammer basiert.

3.3.1 Kalibrierung des Quadrupol-Massenspektrometers

Zur Umrechnung der gemessenen Stromstärken in Partialdrücke werden Kalibrierungslecks der Firma Leybold (TL6 und TL4) mit unterschiedlichen Leckraten $Q_{1/2}$ verwendet. Für Helium betragen diese laut Hersteller bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in der angeschlossenen Gummiblase

$$Q_1 = 4{,}6 \cdot 10^{-6} \ \frac{\text{mbar l}}{\text{s}} \tag{22}$$

$$Q_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-4} \ \frac{\text{mbar l}}{\text{s}} \approx 100 \cdot Q_1. \tag{23}$$

Der Fehler beträgt jeweils 10 %. Das erste Kalibrierungsleck wird im Zuge dieser Arbeit standardmäßig für die Kalibrierungen verwendet, da hier nach einigen Sekunden die gemessenen Intensitäten in der gleichen Größenordnung wie in den LIA-QMS-Analysen liegen. Das zweite Kalibrierungsleck dient zur Überprüfung des Kalibrierungsfaktors und der Linearität für höhere Messwerte. Die Leckrate wird jeweils durch eine Änderung des Drucks p in Abhängigkeit der Zeit t für ein festes Volumen der Vakuumkammer V_{Kammer} bestimmt:

$$Q = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} \cdot V_{Kammer}\,. \tag{24}$$

Aus der idealen Gasgleichung

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \tag{25}$$

mit Teilchenanzahl N, Boltzmannkonstante k_B und Temperatur T folgt für ein festes Volumen:

$$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{k_B \cdot T}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t}. \tag{26}$$

Durch Einsetzen in (24) ergibt sich für $V = V_{Kammer}$:

$$Q = k_B \cdot T \cdot \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} \tag{27}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{Q}{k_B \cdot T} \tag{28}$$

Aus Gleichung (28) wird nun über die Stromstärkenänderung des Massenspektrometers der Kalibrierungsfaktor für Helium bestimmt. Es wird angenommen, dass kein Helium an der Vakuumkammerwand adsorbiert wird. Ein Ausgasen der Vakuumkammerwand für $^m/_z$ 4 wird nicht erwartet (siehe Abbildung 16). Der Anstieg des Messsignals von $^m/_z$ 4 nach Schließen des Schiebers zur Zeit $t = 0\,\mathrm{s}$ ist in Abbildung 19 dargestellt[6].

Für den Verlauf der Stromstärke nach Schließen des Schiebers wird eine lineare Anpassungsfunktion (engl. *"fit"*) bestimmt und die Steigung m_l in der Abbildung aufgeführt. Für das zweite Kalibrierungsleck wird entsprechend der höheren Leckrate eine 107x höhere Steigung ermittelt. Über eine Division der Teilchenänderungsrate aus Gleichung (28) wird jeweils die effektive Steigung K_{eff} bestimmt, welche den zu bestimmenden Kalibrierungsfaktor darstellt. Dieser ist im Rahmen der Unsicherheit der Anpassungsfunktionen (abhängig von der Wahl des Bereichs für die Anpassung) für beide Kalibrierungslecks gleich, was die Linearität des SEV bezüglich des Partialdrucks bis zu einem Messsignal von $55\,\mu\mathrm{A}$ bestätigt.

Einige Sekunden nach Schließen des Schiebers nimmt die Steigung für beide Messungen jedoch ab. Für das QMS-Signal beim Einlassen von Helium in Kalibrierungsleck 2 wird das Abflachen als Sättigungseffekt der SEV ab $55\,\mu\mathrm{A}$ interpretiert. Für die Messung mit Kalibrierungsleck 1 flacht das Signal bereits bei $1{,}5\,\mu\mathrm{A}$ ab. Die Leckrate ist bei diesem Kalibrierungsleck so gering, dass der Anstieg anderer Signale,

[6] Um den Sekundärelektronenverstärker für die Messung mit dem zweiten Kalibrierungsleck nicht zu sättigen, wurde dessen Spannung so reduziert, dass der Verstärkungsfaktor der SEV ≈ 100 und nicht wie üblich 1000 betrug. Die ermittelten Kalibrierungsfaktoren unterscheiden sich folglich um eine Größenordnung von den Faktoren in Tabelle 4.

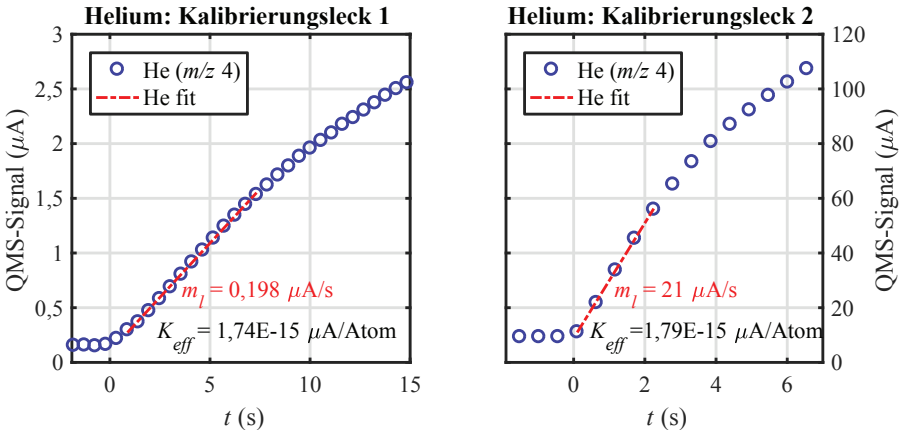

Abbildung 19: Anstieg der Messsignale von $^m/_z$ 4 bei Schließen des Schiebers zur Zeit $t = 0\,\mathrm{s}$ für Kalibrierungsleck 1 und 2 mit linearen Anpassungsfunktionen (fit). Die Steigungen m_l sowie die daraus resultierenden Kalibrierungsfaktoren K_{eff} sind eingefügt.

wie $^m/_z$ 28, durch Ausgasen der Vakuumkammer höher ist als der Anstieg von $^m/_z$ 4. Dies zeigt sich im Gesamtdruck in der Vakuumkammer, dargestellt in Abbildung 20 auf einer zweiten y-Achse. Der Gesamtdruck wird unter Verwendung eines Heißkatoden-Ionisations-Vakuummeters (Ionivac) gemessen. Der vom Ionivac-Vakuummeter angezeigte Druck ist auf das Gas Stickstoff kalibriert. Liegt wie in dieser Messung zum größten Teil Heliumgas in der Vakuumkammer vor, so muss zur Bestimmung des realen Drucks der angezeigte mit einem Korrekturfaktor von 6,9 [Ley18] multipliziert werden, was nach Abzug des Untergrunds für $t = 7\,\mathrm{s}$ einen Gesamtdruck von $3{,}5 \times 10^{-5}\,\mathrm{mbar}$ ergibt. Eine exakte Bestimmung des Gesamtdrucks ist jedoch aufgrund der unbekannten Zusammensetzung nicht möglich, weshalb in der Darstellung lediglich die auf Stickstoff kalibrierte Druckanzeige dargestellt wird.
Der Gesamtdruckanstieg mit Helium in Kalibrierungsleck 1 (grüne „x“) unterscheidet sich nur geringfügig von dem Anstieg ohne Kalibrierungsleck (grüne Linie). Das Abflachen des QMS-Signals ($^m/_z$ 4) beim Gebrauch von Kalibrierungsleck 1 wird folglich als Wechselwirkung der Gase im Ionisationsprozess des Massenspektrometers interpretiert, die für einen höheren Untergrunddruck in der Vakuumkammer wahrscheinlicher auftritt.

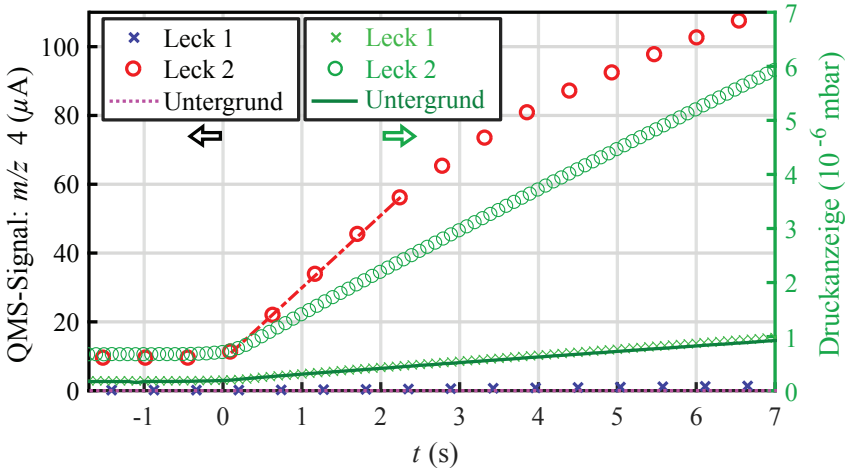

Abbildung 20: Messsignale aus Abbildung 19 sowie eine Untergrundmessung ohne Heliumeinlass, jeweils mit dem Gesamtdruck in der Vakuumkammer auf einer zweiten y-Achse mit entsprechenden Symbolen in grün.

Der bestimmte Kalibrierungsfaktor ist abhängig von der SEV-Verstärkung, die auf einer Zeitskala von Wochen bis Monaten sowie durch Ablagerungen nach laserinduzierter Ablation langsam abnimmt. Folglich wird die Kalibrierung vor jeder quantitativen Messung durchgeführt, wobei die selben Messparameter wie in der LIA-QMS-Analyse genutzt werden.

Zur Quantifizierung weiterer Messsignale müssen entsprechend die zu vermessenden Gase in die Vakuumkammer eingelassen und analog der Signalanstieg analysiert werden. Nach Gleichung (28) werden die Leckraten der Kalibrierungslecks für alle zu vermessenden Gase zur Bestimmung der Kalibrierungsfaktoren benötigt. Diese werden in einem anderen Aufbau experimentell bestimmt oder über einen Korrekturfaktor k berechnet.

Für einen laminaren Teilchenfluss mit $Q \geq 10^{-4}\,\mathrm{mbar\,l/s}$ wird der Korrekturfaktor k_{-4} über das Verhältnis der dynamischen Viskositäten bestimmt [Inf17]:

$$k_{-4} = \frac{\eta_{He}}{\eta_{Gas}}. \tag{29}$$

Im Bereich eines molekularen Teilchenflusses mit $Q \leq 10^{-8}$ mbar l/s kann der Korrekturfaktor k_8 über das Verhältnis der Massen m_x berechnet werden:

$$k_{-8} = \sqrt{\frac{m_{\mathrm{He}}}{m_{\mathrm{Gas}}}}. \tag{30}$$

Für eine Berechnung des Korrekturfaktors von Kalibrierungsleck 1, der zwischen diesen Bereichen liegt, muss entsprechend der Angaben des Herstellers ein Wert zwischen k_{-4} und k_{-8} genutzt werden [Inf17]. Hierzu wird nach Berechnung von $k = k_{-4}(\mathrm{Gas}_x)$ und $k = k_{-8}(\mathrm{Gas}_x)$ der Korrekturfaktor für Kalibrierungsleck 1 über eine logarithmische Interpolation auf $k_n(\mathrm{Gas}_x)$ bestimmt, wobei $n = \log(4{,}6 \times 10^{-6}) \approx -6{,}34$ (Verfahren nach [Zlo16]). Die Werte für analysierte Gase sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Korrekturfaktoren für einen laminaren Teilchenfluss k_{-4} (berechnet über Viskositäten bei 300 K nach [Lid05]), für einen molekularen Teilchenfluss k_{-8} (berechnet über Massen nach [Lin05]) sowie interpoliert für Kalibrierungsleck 1. Die Leckraten für die Gase Q_1(Gas) ergeben nach Verrechnung mit den Steigungen des Signals m_l bei Einlassen dieser Gase den Kalibrierungsfaktor K_{eff}.

Gas	m/z	k_{-8} $= \sqrt{m_{\mathrm{He}}/m_{\mathrm{Gas}}}$	k_{-4} $= \eta_{\mathrm{He}}/\eta_{\mathrm{Gas}}$	$k_{-6,34}$ Interp.	Q_1(Gas) 10^{-6} mbar l/s	m_l µA/s	K_{eff} 10^{-14} µA/Atom
H_2	2	1,41	2,22	1,95	8,97	8,52	3,84
D_2	4	1,00	1,59	1,39	6,39	4,63	2,93
He	4	1,00	1,00	1,00	4,60	2,06	1,81
CH_4	16	0,50	1,79	1,36	6,26	3,03	1,96
CD_4	20	0,45	1,79	1,34	6,16	2,91	1,91
C_2H_4	28	0,38	1,92	1,41	6,49	2,88	1,80
C_2H_6	28	0,36	2,11	1,52	6,99	4,00	2,31
N_2	28	0,38	1,12	0,87	4,00	2,46	2,49
O_2	32	0,35	0,96	0,76	3,50	1,21	1,40
Ar	40	0,32	0,87	0,69	3,17	1,38	1,76
C_3H_6	41	0,31	2,41	1,71	0,67	1,36	8,21

Liegt für das zu kalibrierende Gas ein signifikantes Untergrundsignal durch Ausgasen der Vakuumkammer ohne Gaseinlass vor, so wird der Anstieg des Untergrundsignals (ebenfalls linear) vom Signalanstieg beim Einlassen des Gases subtrahiert. Dies wird in Abbildung 21a anhand von Wasserstoff veranschaulicht. Während für H_2 ein

deutliches Untergrundsignal vorliegt, kann dieses für Deuterium (D_2) vernachlässigt werden (Abbildung 21b).

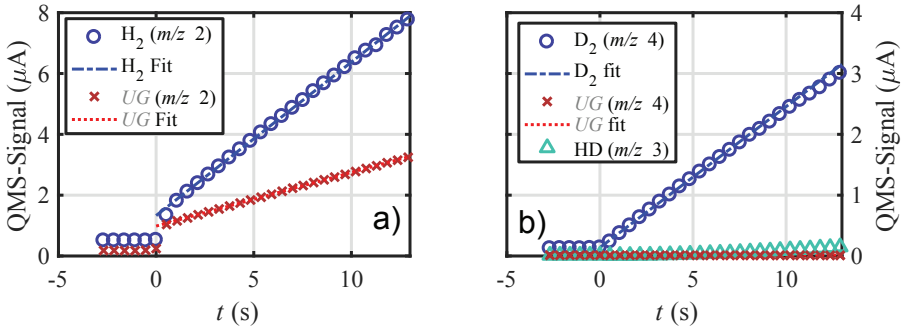

Abbildung 21: Linearer Anstieg der Messsignale und Untergrundsignale (UG) bei Schließen des Schiebers zur Zeit $t = 0\,\mathrm{s}$. Abbildungen nach [Oel18].

Der Signalanstieg flacht in Abbildung 21b nach 7 s ab, da das eingelassene Deuterium mit Wasserstoff (H_2) aus dem Untergrundsignal wechselwirkt und HD bildet, was sich in einem Anstieg von $^m/_z$ 3 zeigt.
Die Energie der Elektronen zur Ionisation beträgt für alle durchgeführten Versuche 70 eV, da für diese Anregungsenergie der Wirkungsquerschnitt der Ionisation in einem weiten Massenbereich maximiert ist. Hierbei kommt es neben der einfachen Ionisation auch zu weiteren Effekten: Atomare Gase wie Argon werden teilweise zweifach ionisiert, sodass sich in einer Messung von reinem Argongas neben einem Hauptpeak bei $^m/_z$ 40 ein weiterer Peak bei $^m/_z$ 20 ergibt.

$$\mathrm{Ar} + e^- \rightarrow \mathrm{Ar}^+ + 2e^- \qquad (^m/_z\ 40) \tag{31}$$

$$\mathrm{Ar} + e^- \rightarrow \mathrm{Ar}^{2+} + 3e^- \qquad (^m/_z\ 20) \tag{32}$$

Die Intensität des Zweifachionisationspeaks beträgt für Argon 12 % der Intensität des Hauptpeaks. Dieses Verhältnis wird bei der Analyse einer unbekannten Gaszusammensetzung genutzt. Hierdurch wird eine Aufteilung der Intensitäten von Peaks durchgeführt, die für mehrere Gase vorliegen. Diese Aufteilung wird in Kapitel 3.3.3 näher erläutert.

Für Moleküle kommt es neben Ein- und Zweifachionisationen ebenfalls zur Fragmentierung des Moleküls, was im folgenden Kapitel betrachtet wird.

3.3.2 Fragmentierung in der Ionenquelle

Werden Moleküle mit dem Quadrupol-Massenspektrometer vermessen, so kommt es beim Elektronenstoß im Ionisationsprozess auch zur Aufspaltung von Bindungen des Moleküls. Ist ein Fragment zudem ionisiert, so zeigen sich im detektierten Spektrum Signale bei Masse-zu-Ladung-Verhältnissen, die geringer sind als der $^m/_z$-Wert des einfach ionisierten Ions. Dies wird am Beispiel von Methan verdeutlicht:

$$\mathrm{CH_4} + e^- \rightarrow \mathrm{CH_4^+} + 2e^- \qquad (^m/_z\ 16) \tag{33}$$
$$\rightarrow \mathrm{CH_3^+} + \mathrm{H} + 2e^- \qquad (^m/_z\ 15) \tag{34}$$
$$\rightarrow \mathrm{CH_2^+} + \mathrm{H_2} + 2e^- \qquad (^m/_z\ 14) \tag{35}$$
$$\rightarrow \mathrm{CH_2^+} + 2\mathrm{H} + 2e^- \qquad (^m/_z\ 14) \tag{36}$$
$$\rightarrow \mathrm{CH^+} + \mathrm{H_2} + \mathrm{H} + 2e^- \qquad (^m/_z\ 13) \tag{37}$$
$$\rightarrow \mathrm{C^+} \quad + 2\mathrm{H_2} + 2e^- \qquad (^m/_z\ 12) \tag{38}$$

Die erzeugten Fragmente müssen ebenfalls für eine Analyse der Restgaszusammensetzung berücksichtigt werden. Abbildung 22 zeigt Fragmentierungsmuster (engl. *"Cracking Pattern"*, CP) von Methan und Ethan. Die Intensitäten stellen dabei, wie im letzten Kapitel vorgestellt, Steigungen der einzelnen $^m/_z$-Werte abzüglich des Untergrundanstiegs dar. Als Vergleich ist das Fragmentierungsmuster nach NIST-Datenbank [Lin05] angegeben. Die Daten sind zusätzlich in Tabelle 5 dargestellt.
Die signifikanten Intensitäten der Fragmentierung weichen weniger als 20 % von der NIST-Datenbank ab. Für eine Analyse der Restgaszusammensetzung werden folglich Fragmentierungsmuster von komplexeren Kohlenwasserstoffen aus dieser Datenbank genutzt, falls das jeweilige Gas nicht in diesem Aufbau kalibriert wurde.

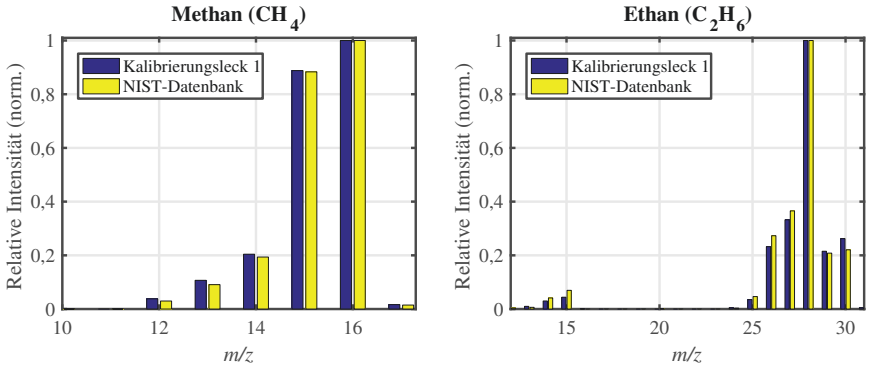

Abbildung 22: Fragmentierung von Methan und Ethan im Ionisationsprozess mit Vergleichen zur NIST-Datenbank [Lin05].

Tabelle 5: Intensitäten I bei Fragmentierung von Methan und Ethan (veranschaulicht in Abbildung 22) und Abweichungen zur NIST-Datenbank für signifikante Intensitäten $I > 0{,}1$.

	CH_4			C_2H_6		
m/z	I (NIST) normiert	I (QMS) normiert	Abweichung %	I (NIST) normiert	I (QMS) normiert	Abweichung %
12	0,04	0,03				
13	0,11	0,09	15,1	0,01	0,01	
14	0,20	0,19	5,2	0,03	0,04	
15	0,89	0,88	0,5	0,04	0,07	
16	1,00	1,00	–			
17	0,02	0,01	9,8			
24				0,01	0,00	
25				0,04	0,05	
26				0,23	0,27	17,6
27				0,33	0,37	10,0
28				1,00	1,00	–
29				0,22	0,21	3,3
30				0,26	0,22	15,9

3.3.3 Analyse der Restgaszusammensetzung nach laserinduzierter Ablation

Mit der entwickelten LIA-QMS-Methode wird die Zusammensetzung einer Probe durch Restgasanalyse nach laserinduzierter Ablation bestimmt. Da die Auflösung des hauptsächlich verwendeten Hochfrequenzgenerators keine Trennung von Ionen mit gleicher Massenzahl zulässt, müssen die Signale einiger $^m/_z$-Werte unter Berücksichtigung der Fragmentierungsmuster in einer Analyse aufgeteilt und partiell zugeordnet werden. Hierzu können verschiedene Ansätze verwendet werden:
Eine simple Möglichkeit ist ein manuelles, rekursives Verfahren (auch „Fußgängermethode“ genannt [Bau04]). Der höchste detektierte $^m/_z$-Wert grenzt eine Liste möglicher detektierter Gase ein. Von einem $^m/_z$-Wert ohne Überlapp ausgehend, wird dann rekursiv jeweils dieses Signal sowie zugehörige Signale des Fragmentierungsmusters vom Gesamtsignal subtrahiert. Wie zuvor beschrieben, werden Fragmentierungsmuster von nicht vermessenen Gasen aus einer Datenbank übernommen, was die Unsicherheit erhöhen kann. Kommt es bei Subtraktion der gewichteten Fragmentierungsmuster zu negativen Konzentrationen, so muss manuell ein bereits zugeordnetes Gas korrigiert werden. Eine vollständige Zuordnung aller $^m/_z$-Werte kann in der Regel nicht erreicht werden und das Ergebnis ist nicht zwangsläufig eindeutig bestimmbar. Als Abschätzung einer möglichen Analyse der Restgaszusammensetzung kann dieses Verfahren jedoch verwendet werden (siehe das Trivialbeispiel in Abbildung 15 ohne signifikanten Überlapp von Signalen).
Alternativ können die Signale über Algorithmen mit quadratischen Anpassungsfunktionen [Bjö96] zugeordnet werden, beispielsweise durchgeführt in einem automatisierten Analyseprogramm von [Dob72]. Dies funktioniert, solange mehr Messpunkte (einzelne $^m/_z$-Werte) als Gase vorliegen, was in der Restgasanalyse in der Regel der Fall ist. Das System ist mathematisch betrachtet folglich überbestimmt. In diesem Ansatz wird die Zuordnung bei vielen Gasen erleichtert, die oben genannten Nachteile, wie mögliche negative Konzentrationen, bestehen jedoch weiterhin.
Eine weitere Möglichkeit bildet die Bayessche Datenanalyse [Dos03]. Hierbei handelt es sich um eine statistische Methode, die über Wahrscheinlichkeitstheorien für ein überbestimmtes mathematisches Gleichungssystem die wahrscheinlichste Zuordnung ermittelt. Dies ermöglicht eine Fehlerabschätzung sowie die Einbezugnahme der Messfehler [Bau04].

Experimentell wird eine Analyse der Restgaszusammensetzung in Kapitel 5.1.2 vorgestellt.

3.4 Laserinduzierte Ablations-Flugzeitmassenspektrometrie

Neben der laserinduzierten Plasmaspektroskopie und der Quadrupol-Restgasanalyse wurde der Ablationsprozess im Zuge dieser Arbeit auch mit einem Flugzeitmassenspektrometer (engl. *"Time-Of-Flight mass spectrometer"*, TOF) untersucht.
Ein TOF beschleunigt Ionen ab einem Zeitpunkt t_U mit einer Beschleunigungsspannung U_A. Nach Durchlaufen einer festen Flugstrecke s gelangen die Ionen über einen Ionenvervielfacher zu einem Oszilloskop. Über die Flugzeit der Ionen wird anhand einer Energiebetrachtung das Masse-zu-Ladung-Verhältnis berechnet:

$$\frac{m}{z} = \frac{2eU_A}{s^2}(t - t_U)^2 \tag{39}$$

mit Elementarladung e. Ein TOF besitzt gegenüber einem Quadrupol-Massenspektrometer folglich den Vorteil, dass mit einer Messung nicht nur ein $^m/_z$-Wert aufgenommen wird, sondern alle Ionen vermessen werden, wenn ein hinreichend großer Zeitraum der Detektion am Oszilloskop ($\mathcal{O}(10\,\mu\text{s})$) gewählt wird.

3.4.1 Optimierung des Flugzeitmassenspektrometers für laserinduzierte Messungen

Der Versuchsaufbau für eine Kombination aus laserinduzierter Ablation und Flugzeitmassenspektrometrie (LIA-TOF) wurde bereits schematisch in Abbildung 8b dargestellt und ist außerdem separat in Abbildung 23 mit den angelegten Spannungen veranschaulicht. Der minimale Winkel zwischen TOF und Einkopplung des Lasers ist durch die Vakuumkammerflansche auf 45° festgelegt. Die Ablation des Probenmaterials erfolgt in der Regel unter einem Winkel von 45°, sodass die Probenoberfläche zum Eingang des Flugzeitmassenspektrometers gerichtet ist und so das TOF-Signal maximiert wird. Eine Variation der Probenausrichtung entlang ϕ ermöglicht zudem eine Messung der Streuung in der Winkelverteilung von Ionen im Ablationsprozess.

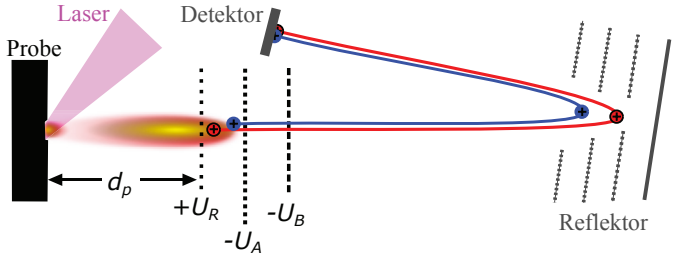

Abbildung 23: Schematische Darstellung des LIA-TOF Aufbaus mit Abstand der Probe zum TOF d_p, Abstoßungsspannung U_R, erster Beschleunigungsspannung U_A und zweiter Beschleunigungsspannung U_B.

Das vorliegende TOF (*„Reflektron CF50“* der Firma STEFAN KAESDORF) besitzt im Gegensatz zum Quadrupol-Massenspektrometer keine Ionisationsquelle, sodass nur im Ablationsprozess von dem Laserpuls ionisierte Atome und Moleküle, aber keine neutralen Gase vermessen werden. Eine separate Turbomolekularpumpe erzeugt ein Vakuum mit einem Untergrunddruck von 8×10^{-8} mbar. Die TOF-Vakuumkammer ist über eine Lochblende mit einem Durchmesser von 1 mm mit der Probenvakuumkammer verbunden. Hierdurch wird gewährleistet, dass nur geringe Mengen der ablatierten Ionen in das TOF gelangen. Um eine Ablation unter einem Winkel von 45° zu ermöglichen, wird ein Abstand zwischen Öffnung des TOF und der Probenoberfläche von $d_P = (7 \pm 2)$ cm gewählt. Die TOF-Vakuumkammer ist dazu auf Rollen angebracht und der Abstand zur Probe wird über einen Wellrohrkompensator eingestellt.

Die Beschleunigung im TOF erfolgt aufgrund dieses räumlichen Abstands erst nach einer einzustellenden Verzögerungszeit Δt bezüglich der laserinduzierten Ablation. In dieser Verzögerungszeit gelangen die Ionen mit einer Geschwindigkeit v_0 in das TOF. Abhängig von der Pulsenergie und dem Probenmaterial liegen entsprechend Gleichung (13) verschiedene Geschwindigkeitsverteilungen für die Ionen vor. Leichte Ionen haben dabei in der Regel höhere mittlere Ablationsgeschwindigkeiten als schwere Ionen.

Zur Datenaufnahme wird an einem Oszilloskop mit 1 GHz Bandbreite (Teledyne LeCroy *„HDO4104“*) über 25 μs das TOF-Signal detektiert. Gleichung (39) zeigt, dass für ein TOF die Bestimmung des Flugzeitspektrums vom Zeitpunkt t_U ab-

hängt. Das Messsignal könnte folglich durch langsame Ionen, die das TOF zur Zeit $t > t_U$ erreichen, verfälscht werden. Um dies zu unterdrücken, wird zusätzlich zur Beschleunigungsspannung U_A gleichzeitig 3 mm versetzt an einem Abstoßungsgitter (engl. *"repeller"*) eine positive Spannung U_R angelegt. Dieses reflektiert alle später eintreffenden Ionen. Haben schnelle Ionen das Beschleunigungsgitter zum Zeitpunkt $t < t_U$ bereits durchlaufen, so werden diese nicht in Richtung des Detektors beschleunigt und beeinflussen das Messergebnis ebenfalls nicht. Es wird daher nur der Ionenanteil vermessen, welcher sich zu dem Zeitpunkt, an dem die Spannungen angelegt werden ($t = \Delta t$), zwischen dem Repeller und dem Beschleunigungsgitter befindet. Im vorliegenden Aufbau können folglich nicht zwangsläufig alle $^m/_z$-Werte gleichzeitig vermessen werden. In den Experimenten zeigt sich jedoch, dass die Geschwindigkeitsverteilungen verschiedener ablatierter Ionen in der Regel so stark verbreitert sind, dass alle vorliegenden Masse-zu-Ladung-Verhältnisse ($^m/_z$ 12 bis $^m/_z$ 90) für ein Δt_x detektiert werden können.
Zum Erreichen hoher Auflösungen werden im TOF verschiedene Unsicherheiten reduziert: Unterschiedliche Positionen im TOF bei Anlegen der Beschleunigungsspannung (roter und blauer Kreis als Ionen in Abbildung 23) werden durch eine zweistufige Beschleunigung kompensiert („Räumliche Fokussierung“ [Wil55]), sodass Ionen mit gleichem $^m/_z$-Wert trotz unterschiedlicher Weglängen gleichzeitig den Detektor erreichen. Eine vollständige Kompensation ist jedoch nur für ein Masse-zu-Ladung-Verhältnis möglich. In der vorliegenden LIA-TOF Analyse ist zudem entscheidend, dass eine Verbreiterung der Messsignale durch unterschiedliche kinetische Energien der Ionen beim Einschalten der Beschleunigungsspannung kompensiert wird. Hierzu wird ein zweistufiger Ionen-Reflektor genutzt („Energiefokussierung“): Ionen mit höherer kinetischer Energie dringen dabei tiefer in den Reflektor ein, wodurch sich die Flugstrecke vergrößert und sich die Flugzeit angleicht. Eine Nachbeschleunigung kurz vor dem Detektor erhöht ebenfalls die Auflösung.
Zusätzlich zu der Verzögerungszeit und den Beschleunigungsspannungen müssen Spannungen für zwei weitere Gitter eingestellt werden, die ein räumliches Auseinanderlaufen der Ionen im TOF verhindern. Diese müssen äußerst präzise auf die zu vermessenden Ionen angepasst werden, da sonst Doppelmaxima für die Messsignale entstehen.

3.4.2 Kalibrierung der Massenskala

Wie zuvor beschrieben wurde, kann eine Berechnung der Masse-zu-Ladung-Verhältnisse über die Flugzeit nach Gleichung (39) erfolgen. Diese Formel wird unter Berücksichtigung der zweistufigen Beschleunigung, der Anfangsgeschwindigkeiten und des Reflektors jedoch deutlich komplexer. Die Anfangsgeschwindigkeiten sind unbekannt und hängen überdies von der Laserfluenz ab. Es wird folglich eine manuelle Kalibrierung der Massenskala benötigt. Nach [Chr00] erfolgt für

$$\frac{m}{z} = a \cdot (t - b)^2 \tag{40}$$

über eine Zuordnung von zwei bekannten Messsignalen die Bestimmung der Parameter a und b. In Abbildung 24 ist die Kalibrierung für eine pyrolytische Graphitprobe dargestellt. Die Probe wurde vor der LIA-TOF Analyse nicht ausgeheizt, sodass sich durch Wasser in der Umgebungsluft vor dem Einbau der Probe Wasserstoff und Sauerstoff im Graphit abgelagert haben[7]. Die Maxima von C^+ ($^m/_z$ 12) und

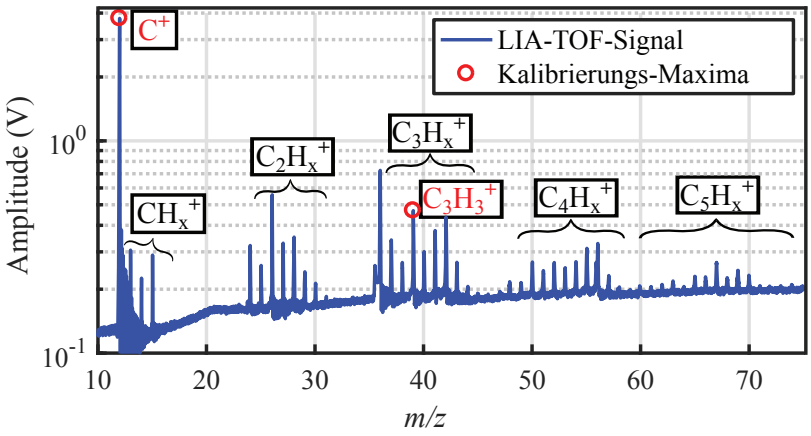

Abbildung 24: LIA-TOF Signal einer Graphitprobe mit Zuordnung der Maxima zu Kohlenwasserstoffradikalen. Die zwei markierten Maxima wurden zur Kalibrierung der Massenskala verwendet.

[7] Zur Unterscheidung der unterschiedlichen analysierten Graphitproben ist im Anhang (Seite 109) eine Übersicht der Proben und Materialeigenschaften dargestellt.

$C_3H_3^+$ ($^m/_z$ 39,06) wurden für die Kalibrierung verwendet. Das LIA-TOF Signal wurde dabei über 10 Messungen gemittelt. Es werden Gruppen von Kohlenwasserstoffradikalionen detektiert, innerhalb derer der Abstand der Maxima jeweils $\Delta^m/_z$ 1 beträgt, was folglich je ein zusätzlich gebundenes Wasserstoffatom darstellt.
Eine Vergrößerung für $^m/_z$ 28 zeigt, dass neben $C_2H_4^+$ ($^m/_z$ 28,05) ein weiteres Maximum für CO^+ ($^m/_z$ 28,01) auftritt. Abbildung 25 zeigt den Ausschnitt mit Gaußprofilen als Anpassungsfunktionen. Die Positionen der Maxima weichen weniger als 1 % von den theoretischen Werten ab. Die Halbwertsbreiten (engl. *"Full-Width-at-Half-Maximum"*, FWHM) der Gaußprofile sind in den Abbildungen angegeben. Mögliche Verbreiterungsmechanismen wurden in Kapitel 3.4.1 erläutert. Aufgrund des vorhergehenden Maximums von $C_2H_2^+$ ($^m/_z$ 26,04) mit hoher Amplitude liegt eine periodische Modulation des Untergrundsignals vor, weshalb dieses als sinusförmige Intensitätsschwankung in die Anpassungsfunktionen integriert wurde. Als Vergleich ist ein einfaches Maximum für $C_2H_3^+$ ($^m/_z$ 27,05) dargestellt. Die Halbwertsbreite weicht nicht signifikant von der Breite des Maximums von $C_2H_4^+$ ab. Dies unterstützt die Interpretation des zweiten Maximums als Signal von CO^+.
Die dargestellte Messung veranschaulicht einige Vorteile dieser Messmethode gegenüber der Quadrupol-Restgasanalyse. Da die Ionen auf direktem Wege in das TOF gelangen, liegt keine Wechselwirkung mit der Vakuumkammerwand vor. Darüber hinaus können ablatierte Ionen bestimmt werden, da keine zusätzliche Ionisation stattfindet. Im TOF größere werden ebenfalls Fragmente und Cluster detektiert, sofern diese ionisiert sind. Die Massenauflösung ist außerdem hinreichend hoch, um eine Trennung von Molekülen gleicher Massenzahl wie CO^+ und $C_2H_4^+$ zu ermöglichen.
Andererseits verhindern Störsignale die Detektion von leichten Molekülen mit Masse-zu-Ladung-Verhältnissen kleiner $^m/_z$ 4. Ferner ist eine quantitative Kalibrierung der TOF-Signale komplexer und anfälliger für systematische Fehler als beim Quadrupol-Massenspektrometer. Im Zuge dieser Arbeit wurde keine Kalibrierung durchgeführt, da bereits kleine Modifikationen der angelegten TOF-Spannungen und der Pulsenergie die LIA-TOF-Signale deutlich ändern. Da weiterhin keine neutralen Moleküle vermessen werden, stellt LIA-TOF eine sinnvolle Ergänzung zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie sowie zur LIA-QMS-Analyse dar, kann diese Methoden jedoch nicht ersetzen. Eine Übersicht, was in den unterschiedlichen beschriebenen Messmethoden

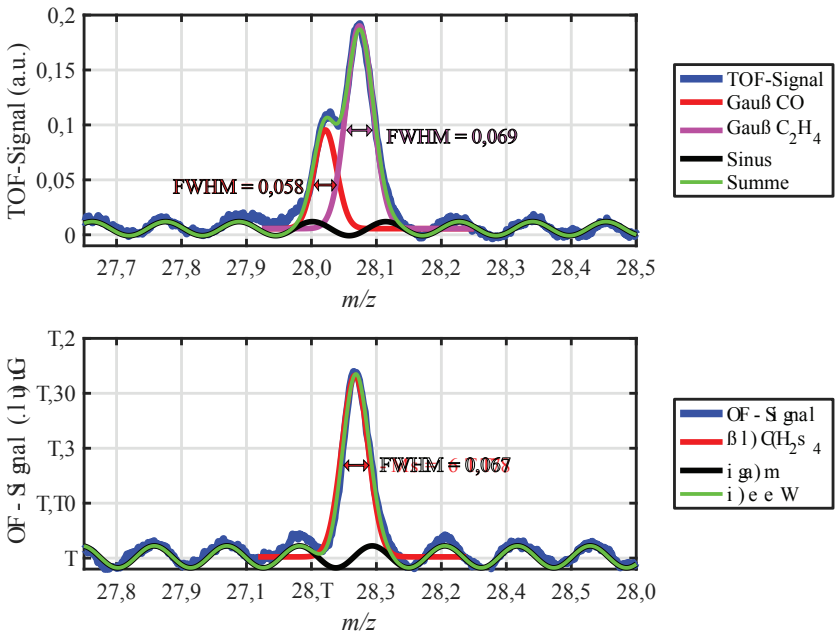

Abbildung 25: Ausschnitte aus Abbildung 24 mit gaußförmigen Anpassungsfunktionen der LIA-TOF-Signale sowie sinusförmiger Modulation des Untergrundsignals.

detektiert wird, ist in Abbildung 26 dargestellt.

3.5 Weitere Diagnostiken zur Probencharakterisierung

Zur Evaluation der in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellten Ergebnisse wurden einige Proben mit weiteren Diagnostiken zur Probencharakterisierung ex-situ in anderen Versuchsaufbauten vermessen:

Thermische Desorptionsspektroskopie
In der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) wird eine Probe in einer Vakuumkammer mit einer Temperaturrampe von 0,2 °C/s auf 1000 °C erhitzt. Desorbierte, flüchtige Probenkomponenten werden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer

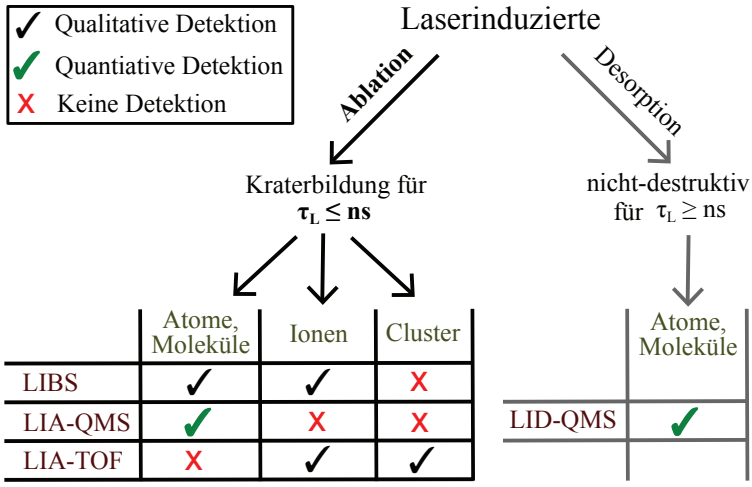

Abbildung 26: Übersicht der qualitativen und quantitativen Detektion in den beschriebenen Messmethoden.

detektiert. Bei einer Maximaltemperatur von 1000 °C wird im Wesentlichen der gesamte implantierte Wasserstoff desorbiert [Doy81]. Neben H_2 werden auch geringe Mengen CH_4 desorbiert [Vie87], die zur exakten Bestimmung des Wasserstoffgehalts der Proben berücksichtigt werden müssen.

Dieses Verfahren stellt eine in weiten Bereichen der Materialforschung verbreitete Methode zur quantitativen Analyse von flüchtigen Probenkomponenten dar. Es liegen jedoch keine Tiefeninformationen vor und die Methode ist destruktiv, da die Probe zugeschnitten werden muss. Weiterhin ist die laterale Auflösung durch das Zuschneiden in kleine Probenstücke beschränkt und damit geringer als bei der entwickelten LIA-QMS-Methode. Die in dieser Arbeit gezeigten TDS-Messungen wurden in Teamarbeit mit M. Freisinger durchgeführt. Weitere Details zum TDS-Aufbau sind in [Mar17] dargestellt.

Kernreaktionsanalyse

Die Kernreaktionsanalyse (engl. *"Nuclear Reaction Analysis"*, NRA) nutzt hochenergetische ^{3}He-Ionen eines Teilchenbeschleunigers, um anhand von Kernreaktionen tiefenaufgelöst die Probenzusammensetzung zu ermitteln [May09]. Hierbei werden

auch nicht-flüchtige Elemente detektiert. Die Tiefenauflösung ist jedoch begrenzt und zur Analyse werden Informationen der Probenstöchiometrie benötigt. Die NRA-Messungen und -Analysen wurden in Teamarbeit mit T. Dittmar und S. Möller zur Bestimmung der Deuteriumteilchendichte von analysierten Probenschichten durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Analyse der Probenoberflächen wird ein Carl Zeiss *„Crossbeam 540“* Sekundärelektronenmikroskop (SEM) verwendet. Über eine integrierte Ionenfeinstrahlanlage (engl. *”Focused Ion Beam”*, FIB) können Querschnitte der Proben erzeugt werden. Unter Verwendung von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *”Energy-Dispersive X-ray spectroscopy”*, EDX) werden dann tiefenaufgelöst Elemente detektiert und Schichtdicken bestimmt [Ras16]. Die SEM/FIB-Messungen und EDX-Analysen wurden in Teamarbeit mit M. Rasinski durchgeführt.

4 Oberflächenprozesse während der Ablation

Die in der vorliegenden Dissertation gezeigten Analysen sind in zwei Gruppen unterteilt. In diesem Kapitel werden Oberflächenprozesse untersucht, welche die Ablation beeinflussen. In Kapitel 5 werden, basierend auf den gewonnen Erkenntnissen, unbekannte Proben vermessen, beispielsweise Graphitziegel aus dem Fusionsexperiment Wendelstein 7-X.
Entscheidend für eine quantitative Analyse der Zusammensetzung einer unbekannten Probe ist, dass das ablatierte Probenvolumen bekannt ist. Die Laserparameter werden bei den Analysen so gewählt, dass eine kombinierte Messung von LIA-QMS und LIBS möglich ist. Typische Ablationsraten liegen mit dieser Rahmenbedingung bei $(10 - 500)\,\mathrm{nm}$ pro Laserpuls. Ist die zu untersuchende Probenschicht dicker, so wird die gleiche Probenposition aufeinanderfolgend ablatiert und somit tiefenaufgelöst untersucht. Im verwendeten Aufbau liegt, wie in Abbildung 12 dargestellt wurde, kein perfektes Rechteckprofil der Laserleistung vor. Es wird folglich zunächst die Kraterbildung bei Ablation mit unterschiedlich vielen Laserpulsen analysiert. Daraufhin wird die Abhängigkeit vom Probenmaterial und den Laserparametern betrachtet.

4.1 Kraterbildung in einer Solarzelle

Eine Dünnschicht-Solarzelle stellt eine äußerst geeignete Probe zur Untersuchung der Kraterbildung dar. Hierbei liegt ein System verschiedener übereinanderliegender Schichten vor, die für eine Anwendung im Bereich der Photovoltaik äußerst homogen sein und genaue Schichtdicken aufweisen müssen. Im Hinblick auf Analysen von fusionsbezogenen Materialien wird zunächst eine wasserstoff- sowie sauerstoff-haltige Probe gewählt: Eine $1{,}6\,\mu\mathrm{m}$ dicke mikrokristalline Siliziumschicht mit implantiertem Wasserstoff (μc–Si:H) dient in der Solarzelle als p-i-n-Übergang. Diese ist auf einer $0{,}5\,\mu\mathrm{m}$ dicken Zinkoxidschicht mit einem Gewichtsprozent Aluminium (ZnO:Al) aufgebracht, welche als Elektrode dient. Das Substrat ist eine $1{,}1\,\mathrm{mm}$ dicke Glasplatte („*Corning Eagle XG*“ Glas). Das Schichtsystem ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt. Diese Probe wird im Folgenden „Solarzelle 1“ genannt[8]. Die Probe

[8] Das Schichtsystem stellt zwar noch keine vollständige Solarzelle dar, die Bezeichnung wird jedoch gewählt, um den Ursprung der Probe zu verdeutlichen.

„Solarzelle 2“ wird in Kapitel 4.1.2 analysiert. Die Schichtdicken wurden jeweils mit einem Profilometer vermessen. Die Variationen betragen unter 10 % auf einer $(10\,\mathrm{cm})^2$ großen Probe.

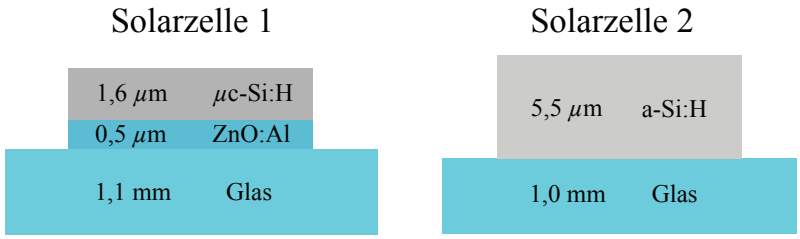

Abbildung 27: Schematische Darstellung der Schichtstrukturen von Solarzelle 1 und 2 mit mikrokristallinem Silizium (μc–Si) und amorphem Silizium (a–Si).

An verschiedenen Positionen wird Probenmaterial mit 1 bis 24 Laserpulsen ablatiert und die Krater werden nachträglich analysiert. Die Ablationen werden auf eine Fläche von $(1\,\mathrm{cm})^2$ begrenzt, sodass die Schichtdickenvariation in diesem Bereich weiter reduziert wird. Als Laserparameter werden eine Pulsenergie von $E_P = 9\,\mathrm{mJ}$ und ein Pulsdurchmesser auf der Probe von $750\,\mu\mathrm{m}$ gewählt. Abbildung 28a zeigt Profile der erzeugten Krater in der Probe, vermessen mit einem Profilometer, sowie das Schichtsystem der Probe.

Der erste Laserpuls erzeugt vorrangig eine Modifikation der Oberflächenstruktur und es liegt ein geringes Ablationsvolumen vor. Im Bereich von $-400\,\mu\mathrm{m} \leq x \leq 150\,\mu\mathrm{m}$ zeigt sich, dass mit steigender Pulszahl die vermessene Probentiefe steigt, wobei nach sieben Laserpulsen die Zinkoxidschicht erreicht wird. Daraufhin sinkt die Ablationsrate und die Variation der Probentiefe im Krater wird reduziert. Innerhalb der μc–Si:H-Schicht variiert die Probentiefe nach fünf Laserpulsen um bis zu $0{,}5\,\mu\mathrm{m}$ auf einer Breite $\Delta x \approx 10\,\mu\mathrm{m}$. Die Struktur des Kraters wird bei Tiefenvariationen mit so geringer lateraler Breite folglich nicht direkt durch Inhomogenitäten der Laserleistung (siehe Abbildung 12) auf dieser Größenskala bestimmt.

Im Bereich $150\,\mu\mathrm{m} \leq x \leq 400\,\mu\mathrm{m}$ zeigt sich eine geringere Ablationsrate sowie eine deutlich inhomogenere Struktur. Neben einer Ablation kommt es hier auch zu Bereichen mit Redeponierung (Wiederablagerung) von Probenmaterial in Form von Hügeln („negative Probentiefe“). Die reduzierte Ablationsrate wird auf eine geringere mittlere Laserenergie in diesem Bereich des Intensitätsprofils zurückgeführt.

Diese Redeponierungen führen zu einer Unschärfe im tiefenaufgelösten LIBS- oder LIA-QMS-Signal, da Probenmaterial von oberen Schichten in diesem Bereich erst bei hohen Laser-Pulsnummern ablatiert wird.

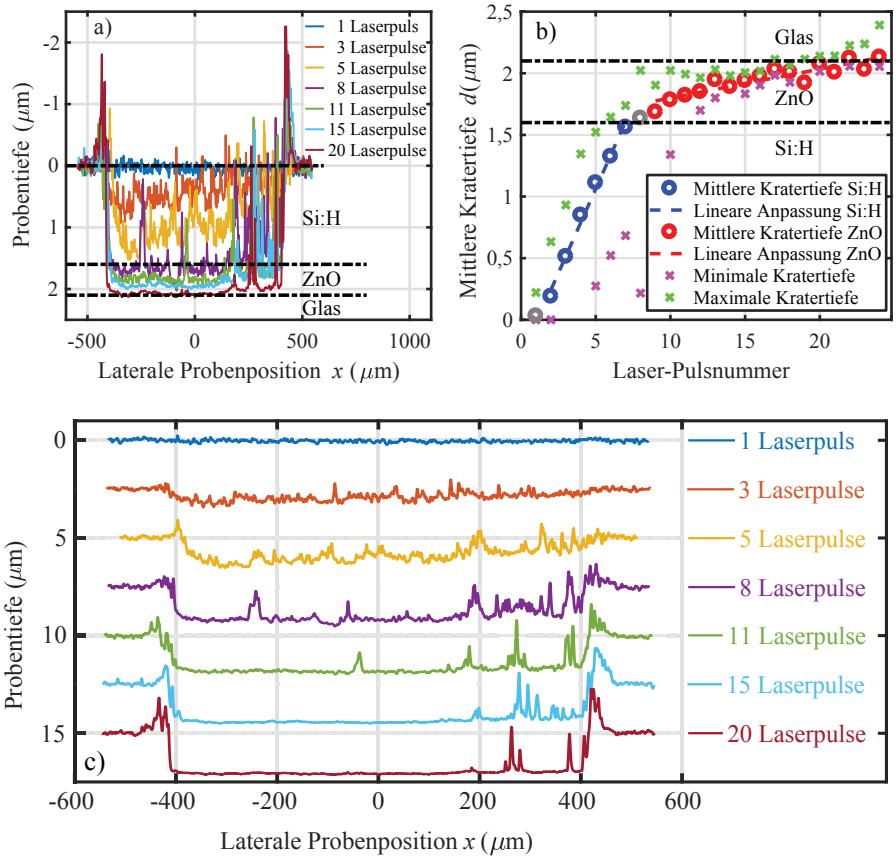

Abbildung 28: a) Querschnitte der laserinduzierten Krater in einer Solarzelle für unterschiedliche Laser-Pulsnummern, vermessen mit einem Profilometer. b) Mittlere Kratertiefen d über der Laser-Pulsnummer mit linearen Anpassungsfunktionen der Ablationsraten für die Si:H- und ZnO:Al-Schichten. c) Profile aus a) mit vertikaler Verschiebung. Abbildungen nach [Oel18].

Abbildung 29 zeigt Vermessungen der Krater mit einem Konfokalmikroskop. Auch hier zeigt sich nach 5 Laserpulsen im rechten Teil des Kraters eine geringere Ablation als im linken Teil. Nach 10 Laserpulsen liegt jedoch eine homogenere Tiefenverteilung vor, da die μc–Si:H-Schicht nahezu vollständig ablatiert wurde.

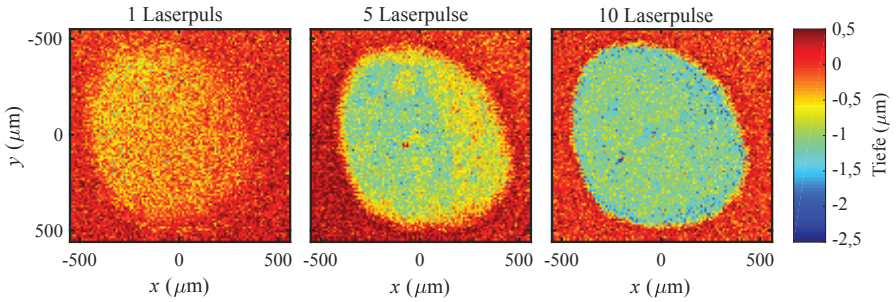

Abbildung 29: Veranschaulichung der Kraterbildung in der μc–Si:H-Schicht von Solarzelle 1 durch Konfokalmikroskopaufnahmen nach Ablationen mit einem, fünf und zehn Laserpulsen. Abbildung nach [Oel18].

Zur Bestimmung der Ablationsraten wird im Folgenden der Ausschnitt $-350\,\mu\text{m} \leq x \leq 0\,\mu\text{m}$ analysiert, der auch für kleinere Pulsnummern eine konstante Ablationsrate aufweist. Die mittleren Probentiefen in diesem Bereich, im Folgenden „mittlere Kratertiefen“ d genannt, sind in Abbildung 28b über der Laser-Pulsnummer aufgetragen[9]. Anhand einer linearen Anpassungsfunktion ergibt sich für die Laserpulse zwei bis sieben eine Ablationsrate der μc–Si:H-Schicht von $\Delta d_{\text{Si}} = 270\,\text{nm}/\text{Puls}$. Die Zinkoxidschicht weist bei einer Transmission von 45 % [Bey07] für $\lambda = 355\,\text{nm}$ eine deutlich geringere Ablationsrate von $\Delta d_{\text{ZnO}} = 26\,\text{nm}/\text{Puls}$ für die Pulse $9 - 24$ auf.
Eine analoge Bestimmung der Ablationsraten im gesamten Kraterbereich $-400\,\mu\text{m} \leq x \leq 400\,\mu\text{m}$ ergibt aufgrund der Redeponierung von Probenmaterial eine um 19 % reduzierte Ablationsrate für die μc–Si:H-Schicht. Für gemittelte Probentiefen im Bereich der ZnO-Schicht wird dann eine um 20 % erhöhte Ablationsrate aus den Anpassungsfunktionen bestimmt, was aus der Vermischung der Schichten resultiert. Im Bereich um den Krater (siehe Abbildung 28a: $-450\,\mu\text{m} \leq x \leq -420\,\mu\text{m}$ und

[9] Die „mittleren Kratertiefen“ beinhalten nicht die Ablagerungen um den Krater, sondern stellen die mittleren Tiefen der Krater in deren Zentren dar. Hierdurch wird anhand der LIA-QMS-Signale ein Übergang der Si:H-Schicht zur ZnO-Schicht veranschaulicht.

$420\,\mu\text{m} \leq x \leq 450\,\mu\text{m}$) kommt es zu einer „Korona“ durch Redeponierung von Probenmaterial. Mit einer Höhe von bis zu $2{,}3\,\mu$m und einer Halbwertsbreite von $20\,\mu$m beträgt nach 24 Laserpulsen der Anteil von wiederabgelagertem Material circa 6 % vom ablatierten Probenmaterial.
Die Analyse der Krater zeigt, dass durch laserinduzierte Ablation an der gleichen Position Probenschichten sukzessiv abgetragen werden können. Die Tiefenauflösung ist dabei durch Redeponierung von Probenmaterial eingeschränkt und wird im Folgenden anhand von LIBS- und LIA-QMS-Messungen untersucht. Abbildung 30 zeigt das Wasserstoff- und Sauerstoffsignal bei Restgasanalyse (LIA-QMS) und Spektroskopiesignale (LIBS) von Wasserstoff, Silizium und Zink (vermessen mit Spektrometer #1, siehe Tabelle 2 für Spezifikationen) über der Laser-Pulsnummer. Auf der oberen x-Achsenskala ist entsprechend der Analyse aus Abbildung 28b die mittlere Kratertiefe aufgetragen.
In den LIA-QMS-Signalen zeigen sich bei einer Reduktion des Wasserstoffsignals ($^m/_z$ 2) ab dem sechsten Laserpuls gleichzeitig ein Anstieg im Sauerstoffsignal ($^m/_z$ 32). Ab dem neunten Laserpuls wird ein konstantes H-Signal beobachtet. Die ZnO-Schicht wird vom 10. bis zum 14. Laserpuls mit einer konstanten Rate ablatiert, die daraufhin durch die steigende Transmissionsrate der dünner werdenden Schicht sinkt. Die LIBS-Signale von Silizium Si II($\lambda = 413\,\text{nm}$) und Zink Zn I($\lambda = 481\,\text{nm}$) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den LIA-QMS-Signalen für Wasserstoff und Sauerstoff. Das LIBS-Signal für Wasserstoff H_α($\lambda = 656\,\text{nm}$) sinkt im Gegensatz zum Si-Signal nach dem ersten Laserpuls auf Werte, die nur geringfügig über dem Detektionslimit liegen. Ein Sauerstoffsignal konnte für diese Teilchendichten mit dem Spektrometer #1 nicht detektiert werden. Zur spektroskopischen Analyse von Wasserstoff sowie Sauerstoff wird folglich ein anderes Spektrometer benötigt, worauf in Kapitel 5 näher eingegangen wird.
Die Messsignale beider Analysemethoden weisen einen Übergang von der Si- zur ZnO-Schicht in wenigen Laserpulsen (#6 – #9) auf. Zudem liegen für die Laserpulse #1 – #5 sowie #10 – #24 jeweils nur signifikante Signale der oberen beziehungsweise unteren Schicht vor. Es bestätigt sich, dass eine tiefenaufgelöste Analyse der Probe möglich ist.

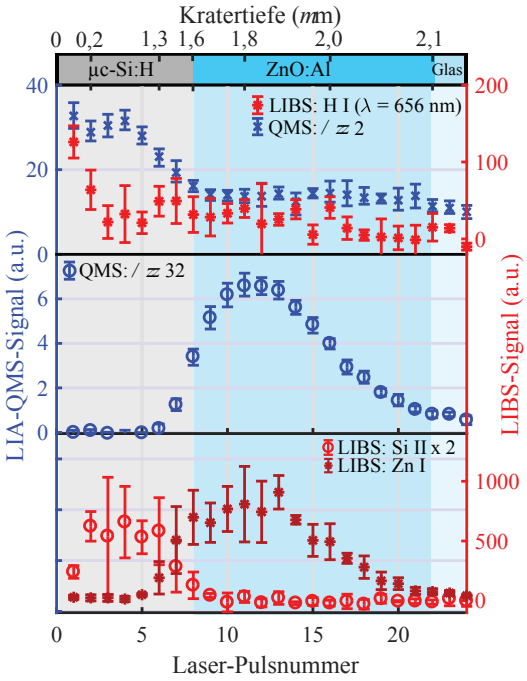

Abbildung 30: Vergleich von LIA-QMS-Signal (linke y-Achse) und LIBS-Signal (rechte y-Achse) über der Laser-Pulsnummer bei sukzessiver Ablation der Solarzelle 1 mit Pulsenergien von $E_P = 9\,\mathrm{mJ}$. Die mittleren Kratertiefen aus Abbildung 28b sind in der oberen x-Achse dargestellt. Die angegebenen Unsicherheiten beinhalten die maximalen Variationen von drei Messungen sowie die Schwankung der Laser-Pulsenergie. Abbildung nach [Oel18].

Neben ablatiertem Probenmaterial könnten flüchtige Komponenten durch Aufheizen des Volumens um den Krater desorbiert werden. Um das Verhältnis dieses Signals zum Messsignal möglichst gering zu halten, wird der Pulsdurchmesser auf der Probe möglichst groß gewählt. Die Wärmeeinflusszone wird über die thermische Eindringtiefe mit den Materialeigenschaften aus Tabelle 1 abgeschätzt. Bei einer Ablationsrate von 270 nm für die μc–Si:H-Schicht beträgt das Volumen der Wärmeeinflusszone um den Krater für einen Laserpuls 5 % des ablatierten Volumens. Wird sukzessiv die gesamte Schicht abgetragen, so reduziert sich das Verhältnis auf 0,9 %. Die Messunsi-

cherheiten in der Bestimmung des ablatierten Volumens und in der Kalibrierung sind deutlich höher, weshalb der Einfluss der Wärmeeinflusszone vernachlässigt wird. Der Pulsdurchmesser auf der Probe wird in der Regel konstant bei $d_L = 750\,\mu$m gehalten. Variationen der Pulsenergien ermöglichen so Laserfluenzen bis zu $F_L = 6{,}5\,{}^{\mathrm{J}}/_{\mathrm{cm}^2}$. Über das Einstellen der Laserfluenz wird die Ablationsrate und folglich die Tiefenauflösung festgelegt.

4.1.1 Tiefenauflösung der laserinduzierten Ablation

Die Probe Solarzelle 1 wurde zur Untersuchung der erreichbaren Tiefenauflösungen bei fester Linsenposition mit unterschiedlichen Pulsenergien analysiert. Abbildung 31 zeigt das LIA-QMS-Sauerstoffsignal (${}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{z}}$ 32) über der Laser-Pulsnummer[10].
Das maximale Messsignal wird nach dem Erreichen der Fläche zwischen den Probenschichten erwartet, wenn die μc–Si:H-Schicht ablatiert wurde und die ZnO-Schicht ihre vollständige Dicke aufweist. Für sinkende Pulsenergien verschiebt sich das experimentell bestimmte Maximum zu höheren Pulsnummern. Folglich wird die Zn-Schicht erst nach einer steigenden Anzahl an Ablationen erreicht, was belegt, dass die mittlere Ablationsrate der μc–Si:H-Schicht wie erwartet sinkt. Der steile Abfall der Messsignale hinter den Maxima für hohe Pulsenergien zeigt, dass hier auch die ZnO-Schicht höhere Ablationsraten aufweist als bei geringen Pulsenergien. Für Wasserstoff (${}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{z}}$ 2) wird eine starke Abhängigkeit des laserinduzierten Untergrundsignals beobachtet (nicht dargestellt). Dies wird auf Wechselwirkungen mit der Vakuumkammerwand sowie auf eine Ablation des Probenhalters durch transmittierte Laserstrahlung zurückgeführt. Diese sind ebenfalls von der Pulsenergie abhängig.
Ist die Probenstruktur bekannt, so können die LIA-QMS-Messergebnisse wie dargestellt interpretiert werden. Unterschiedliche Ablationsraten der Schichten erschweren jedoch eine Aussage über tiefenaufgelöste Informationen, wenn das Sichtsystem nicht bekannt ist. Hier müssen über LIBS-Analysen weitere Elemente betrachtet werden. Die Tiefenauflösung ist in der gezeigten Messung für $E_P = 5\,$mJ zwar am höchsten, es wird jedoch aus mehreren Gründen eine Messung mit $E_P = 9\,$mJ bevorzugt. Zum

[10] Zwei Messpunkte, markiert in rot, wurden aus dem Verlauf der Trendlinien entfernt. Bei diesen Messsignalen kam es zeitgleich zu Lufteinschüben eines internen Lecks in der Vakuumkammer, was über einen Vergleich mit dem Signalanstieg anderer Messsignale identifiziert wurde.

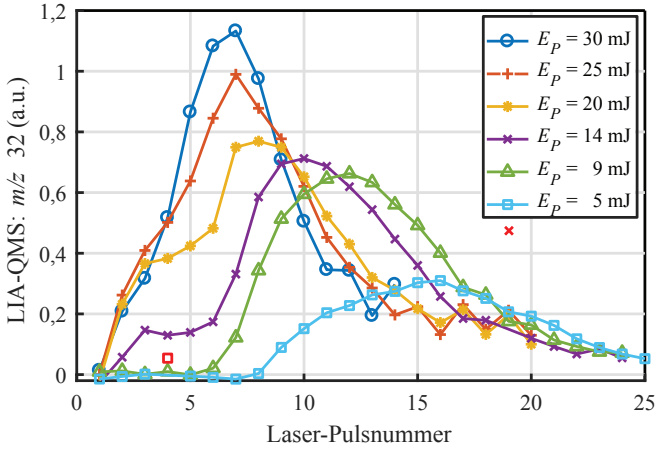

Abbildung 31: LIA-QMS-Signal von Sauerstoff ($^{m}/_{z}$ 32) über der Laser-Pulsnummer für unterschiedliche Pulsenergien bei festem Pulsdurchmesser auf der Probe Solarzelle 1. Abbildung nach [Oel18].

einen ist die Emission des bei der Ablation erzeugten Plasmas für $E_P = 5\,\mathrm{mJ}$ so gering, dass für die LIBS-Signale ein unzureichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis vorliegt. Des Weiteren ist die Flanke des Sauerstoffsignals bei einer Analyse mit $E_P = 9\,\mathrm{mJ}$ deutlich steiler als für $E_P = 5\,\mathrm{mJ}$. Hierdurch können die Schichten im Messsignal klarer getrennt werden. Für höhere Pulsenergien als $E_P = 9\,\mathrm{mJ}$ wird das LIBS-Signal zwar verstärkt, im LIA-QMS-Messsignalanstieg wird jedoch eine Schulter beobachtet. Bereits bei geringen Laser-Pulsnummern wird folglich in einem kleinen Bereich des Kraters die ZnO-Schicht erreicht. Grund hierfür könnte eine Schichtablösung in Teilen des Krater sein.

4.1.2 Schichtablösung bei laserinduzierten Ablationen

Zur Untersuchung dieses Effekts wird eine weitere, dickere Probe verwendet. Diese Probe besteht lediglich aus einer 5,5 μm dicken amorphen Si:H-Schicht auf einem Glassubstrat. Aufgrund von zu hohen Pulsenergien für die, im Vergleich zu Solarzelle 1, geringe Haftung der Schicht auf dem Substrat kommt es nach 8 Laserpulsen mit

$E_P = 9\,\mathrm{mJ}$ zu einer Schichtablösung im Zentrum des Kraters. Abbildung 32 zeigt eine Konfokalmikroskopaufnahme sowie einen Schnitt der Messung entlang $y = 0$.

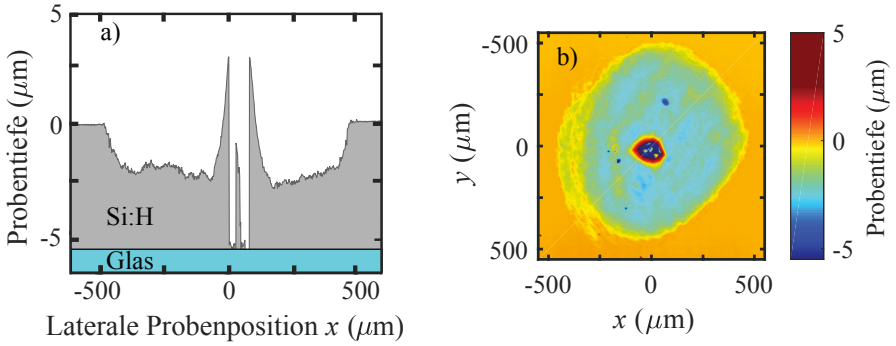

Abbildung 32: a) Laterales Profil eines Kraters in einer Si:H-Schicht auf einem Glassubstrat mit Schichtablösung im Zentrum nach 8 Laserpulsen. b) Zugehörige Konfokalmikroskopaufnahme.

Das Messprinzip des Konfokalmikroskops basiert auf der Detektion von reflektierter Strahlung, wodurch die transparente Glasschicht nicht vermessen werden kann. Die ermittelte Intensität sinkt im Zentrum folglich auf null, wodurch eine Bestimmung der Probentiefe nicht möglich ist. In Abbildung 32 wurde für Bereiche mit der Intensität null die Probentiefe auf $-5{,}5\,\mu\mathrm{m}$ gesetzt. Messungen mit dem Profilometer zeigen, dass die Glasschicht nicht signifikant beschädigt wurde. Dies bestätigt den Mechanismus der Schichtablösung.

Für den Schnitt entlang $y = 0$ liegt die mittlere Probentiefe nach 8 Laserpulsen im Messbereich $-400\,\mu\mathrm{m} \leq x \leq -80\,\mu\mathrm{m}$ bei $\bar{d} \approx 2{,}1\,\mu\mathrm{m}$. Dies entspricht, analog zur Si:H-Schicht von Solarzelle 1, einer mittleren Ablationsrate von $\approx 270\,\mathrm{nm/Puls}$. Im Bereich $-10\,\mu\mathrm{m} \leq x \leq 90\,\mu\mathrm{m}$ kam es zu einer Schichtablösung. Um diesen Bereich wird eine Korona aus wiederabgelagertem Material mit einer Höhe bis zu $3\,\mu\mathrm{m}$ beobachtet. Innerhalb des entstandenen inneren Kraters liegt nach dem achten Laserpuls ebenfalls noch etwas Probenmaterial vor. Die Schicht wurde folglich nicht vollständig abgelöst oder Probenmaterial auch im Inneren des Kraters (der Schichtablösung) wieder abgelagert.

Kommt es in einer laserinduzierten Analyse mit sukzessiver Ablation der gleichen

Probenposition zu einer solchen Schichtablösung, so geht die Tiefeninformation verloren. Dies stellt folglich ein Problem bei der Untersuchung unbekannter Proben aus dem Bereich der Photovoltaik oder bei anderen Schichtsystemen mit potentiell geringen Haftungen dar. Die Analyse von Solarzelle 1 in Abbildung 28 zeigt hingegen, dass bei geeigneter Wahl der Laser-Pulsenergie eine Schichtablösung vermieden werden kann.
Im Hinblick auf die Untersuchung von Graphitziegeln aus dem Fusionsexperiment Wendelstein 7-X (Kapitel 5) wird im nächsten Abschnitt die Kraterbildung in Graphitproben näher betrachtet. Eine Schichtablösung wird für diese Proben nicht beobachtet.

4.2 Krateranalyse in Graphitproben

Grundsätzlich wird eine Materialabhängigkeit der Ablationsrate und Kraterbildung erwartet, da sich grundlegende Materialeigenschaften wie thermische Leitfähigkeit, Dichte und optische Eindringtiefe unterscheiden. Graphitproben besitzen in der Regel nicht so glatte Oberflächen wie die vorgestellten Siliziumschichten. Dies macht eine Vermessung der Ablationsraten nach geringen Laser-Pulsnummern anhand der zuvor beschriebenen Methoden nur eingeschränkt möglich. In diesem Kapitel werden daher zunächst die Kraterstruktur und die Ablationsraten einer polierten Graphitprobe dargestellt. Für Graphitproben aus Fusionsexperimenten wird die Ablationsrate auf alternative Arten analysiert, was darauf folgend vorgestellt und diskutiert wird. Zur Unterscheidung der unterschiedlichen analysierten Graphitproben ist im Anhang (Seite 109) eine Übersicht der Proben und Materialeigenschaften dargestellt.

4.2.1 Kraterstruktur

Abbildung 33 zeigt einen Krater in einer polierten Probe aus pyrolytischem Graphit (R 6650) nach 111 Laserpulsen der Energie $E_L = 40\,\mathrm{mJ}$. Dieser Graphit hat ähnliche Materialeigenschaften wie EK98, welcher wegen seiner geringen Erosionsrate lange als vielversprechendes Material der ersten Wand in Fusionsexperimenten betrachtet

wurde. Der maximal detektierbare Tiefenunterschied des Konfokalmikroskops beträgt 20 μm, sodass die Kratertiefe in den Messungen auf der genutzten Farbskala für dunkelblaue Flächen eine minimale Tiefe darstellt (siehe Abbildung 33d im linken, unteren Bereich).

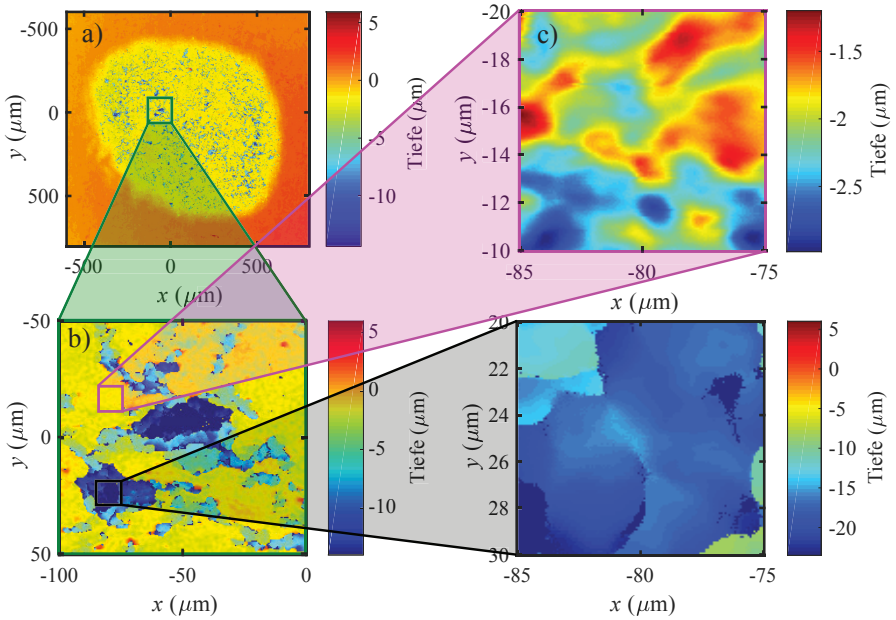

Abbildung 33: Kraterstruktur in einer pyrolytischen Graphitprobe nach 111 Laserpulsen mit einer Laserfluenz von $F_L = 6{,}5\,\mathrm{J/cm^2}$. Es sind eine Konfokalmikroskopaufnahme des gesamten Kraters (a) sowie Aufnahmen von Krateraussschnitten bei höherer Auflösung (b – d) dargestellt.

Abbildung 33a zeigt, dass im Gegensatz zur Kraterstruktur in Silizium für diese Graphitprobe keine Korona aus wiederabgelagertem Material um den Krater beobachtet wird. Die Tiefe innerhalb des Kraters beträgt zu einem großen Anteil $(-2.2 \pm 0.8)\,\mu$m. Dies wird durch eine Messung mit höherer Auflösung (Abbildung 33c) auf einer Skala von wenigen μm verdeutlicht. Neben dem flachen Teil der Kraterstruktur in Abbildung 33b zeigen sich auch schmale Strukturen mit einer Tiefe $d \leq -14\,\mu$m. In lateralen Abständen von $\Delta x \approx 10\,\mu$m treten somit Unterschiede im Tiefenprofil von

$\Delta d \geq 20\,\mu$m auf.
Das Tiefenprofil innerhalb des Kraters zeigt neben diesen tiefen Kanälen keine signifikanten Hügel (positive Tiefen), wie in der Siliziumschicht beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass es im Ablationsprozess nicht zu einer Redeponierung von Material innerhalb des Kraters kommt. Die Tiefenauflösung wird jedoch durch die Bildung der Kanäle eingeschränkt.

4.2.2 Bestimmung der Ablationsraten

Zur Bestimmung der Ablationsraten in pyrolytischem Graphit werden die Laserleistung bei fester Linsenposition variiert und Krater nach 111 Laserpulsen mit dem Profilometer vermessen. Tiefenprofile des Kraterzentrums sind in Abbildung 34 dargestellt. Zur Veranschaulichung sind die Signale in vertikaler Richtung jeweils um 2,5 μm verschoben. Die gestrichelten Linien in entsprechenden Farben veranschaulichen die Position der Probenoberfläche. Wie in Silizium liegt auch hier eine hohe Variation der Probentiefe im Krater ($\Delta d(E_L = 50\,\text{mJ}) \approx 3\,\mu$m) vor. Für Pulsenergien $E_L \geq 30\,$mJ zeigen sich vereinzelte tiefe Kanäle ($\Delta d(E_L = 50\,\text{mJ}) > 6\,\mu$m), was in guter Übereinstimmung mit den Konfokalmikroskopaufnahmen liegt. Die Tiefe der Kanäle mit $d_{min} \approx 10\,\mu$m werden in den dargestellten Profilen aufgrund der Spitzenbreite des Profilometers von 12,5 μm nicht hinreichend aufgelöst.
Die mittlere Kratertiefe im Bereich $-400\,\mu\text{m} \leq x \leq 400\,\mu$m ist in Abbildung 35 über der Pulsenergie dargestellt. Die Anpassungsfunktion zeigt, dass die Ablationsrate im Bereich $E_L = (20 - 50)\,$mJ linear mit der Laser-Pulsenergie ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass es im Gegensatz zu ns-Pulsdauern hier nicht zu einer Plasmaabschirmung für Laser-Pulsfluenzen $F_L \leq 6{,}5\,{}^{\text{J}}/_{\text{cm}^2}$ kommt.
Aus den bestimmten Ablationsraten lässt sich nun das Verhältnis von Laserenergie zur Summe der Bindungsenergien der Kohlenstoffatome im Festkörper abschätzen. Aus dem Tiefenprofil für $E_L = 50\,$mJ wird zunächst das ablatierte Volumen pro Laserpuls bestimmt. Bei einer mittleren Kratertiefe von $\bar{d} = 3{,}03\,\mu$m und einem Radius von 490 μm liegt das ablatierte Volumen, entsprechend einer Abschätzung für einen Zylinder, nach 111 Laserpulsen bei $2{,}3 \times 10^{-6}\,\text{cm}^3$. Bei einer Dichte von 1,84 ${}^{\text{g}}/_{\text{cm}^3}$ werden folglich mit jedem Laserpuls im Mittel $\approx 1{,}9 \times 10^{15}$ Kohlenstoffatome ablatiert. Mit einer Bindungsenergie eines Kohlenstoffatoms in Graphit $E_d(\text{C}) = 7{,}4\,$eV

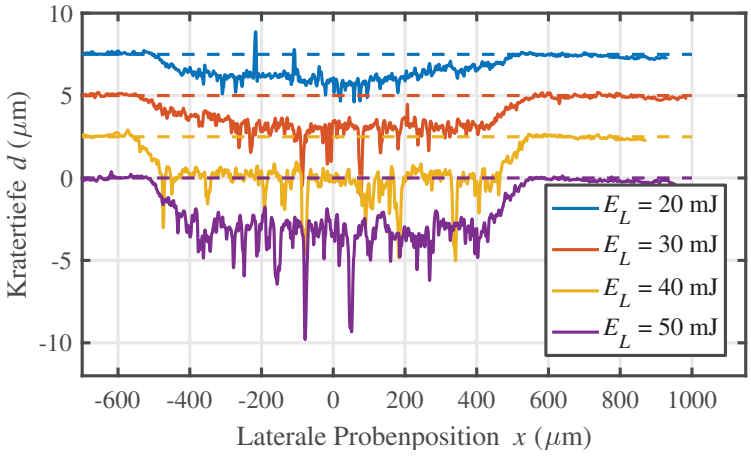

Abbildung 34: Profilometermessungen von Kratern in pyrolytischem Graphit nach 111 Laserpulsen bei unterschiedlichen Pulsenergien E_L. Die Signale sind zur besseren Unterscheidbarkeit in vertikaler Richtung verschoben, die Probenoberfläche ist mit gestrichelten Linien markiert.

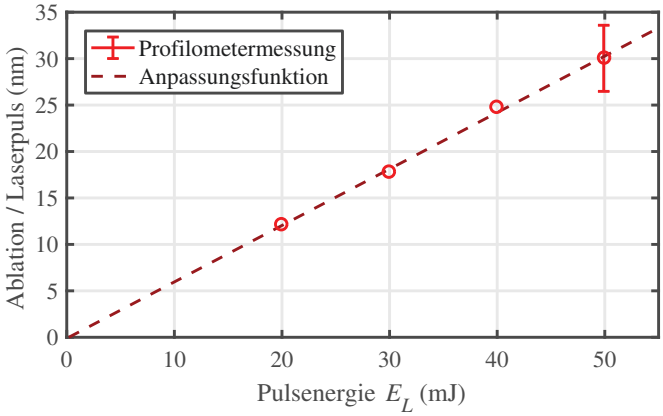

Abbildung 35: Mittlere Ablationsrate mit linearer Anpassungsfunktion von pyrolytischem Graphit bei unterschiedlichen Pulsenergien.

(siehe Kapitel 2.1) wird eine Gesamtenergie von $E_{Abl.} \approx 1{,}9 \times 10^{15} \times 7{,}4\,\mathrm{eV} \approx 2{,}2\,\mathrm{mJ}$ benötigt, um alle Kohlenstoffatome (einzeln) zu ablatieren. Dies ist eine Größenordung geringer als die verwendete Pulsenergie von $E_P = 0{,}53 \times E_L = 26{,}5\,\mathrm{mJ}$ auf der Probe. Das Verhältnis der gebrochenen Bindungsenergien zur Laser-Pulsenergie beträgt somit unter 10 %. Bei einer Ablation von Clustern wird dieser Wert nach Gleichung (12) weiter reduziert. Über 90 % der Laserenergie wird folglich reflektiert oder durch andere Effekte konvertiert. Kohlenstoffatome werden ionisiert, die ablatierten Atome und Ionen werden beschleunigt (kinetische Energie) und die Temperatur des Probenmaterials um den Krater steigt.

Für unpolierte Graphitproben aus Fusionsexperimenten konnte diese Methode zur Bestimmung der Ablationsraten aufgrund von hohen Rauigkeiten der Oberflächen nicht mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit erfolgt aus einer Analyse der LIBS- oder LIA-QMS-Signale. Hierzu müssen die Schichtdicken wiederum bekannt sein oder mit FIB und SEM vermessen werden. In einer sukzessiven Ablationsmessung wird bestimmt, nach wie vielen Laserpulsen das LIBS-Signal der Schicht abfällt oder ein Signal der unteren Schicht ansteigt. Analog kann auch das LIA-QMS-Signal genutzt werden, wobei hierzu ein volatiler Probenbestandteil vorhanden sein muss.
Zur Veranschaulichung dieses Verfahrens werden Ergebnisse von Schrauben gezeigt, die in Wendelstein 7-X genutzt werden. Auf die Schrauben aus Molybdän ist eine etwa 1 μm dicke Titanschicht und darauf eine $(5{,}8 - 11{,}8)\,\mu$m dicke Graphitschicht aufgebracht, die im Fusionsexperiment exponiert wird. Eine schematische Übersicht der Schraube und LIBS-Signale der unterschiedlichen Schichten sind in Abbildung 36 dargestellt.
Im fünften Laserpuls liegen für eine Aufnahme mit Spektrometer #3 drei Kohlenstofflinien sowie eine Wasserstofflinie vor. Nach 120 Laserpulsen ist das Titansignal maximiert. Überdies liegt ein Molybdänsignal vor, das bis zum 250. Laserpuls steigt. Zur Bestimmung der Ablationsraten sind in Abbildung 37 die Peaksignale über der Laser-Pulsnummer dargestellt.
Der Übergang der Graphit- zur Titanschicht ist definiert als der Schnittpunkt (SP) der normierten Signale dieser Elemente (gestrichelte Linie in Abbildung 37). Die mit FIB-Messungen bestimmte Schichtdicke ist in Abbildung 38 gegen die Schussnummer am Schnittpunkt für sechs Schrauben aufgetragen. Aus der linearen Anpassungsfunk-

tion ergibt sich eine Ablationsrate von $(88{,}4 \pm 3{,}3)\,^{\mathrm{nm}}/_{\mathrm{Puls}}$ für $F_L = 6{,}5\,^{\mathrm{J}}/_{\mathrm{cm}^2}$.

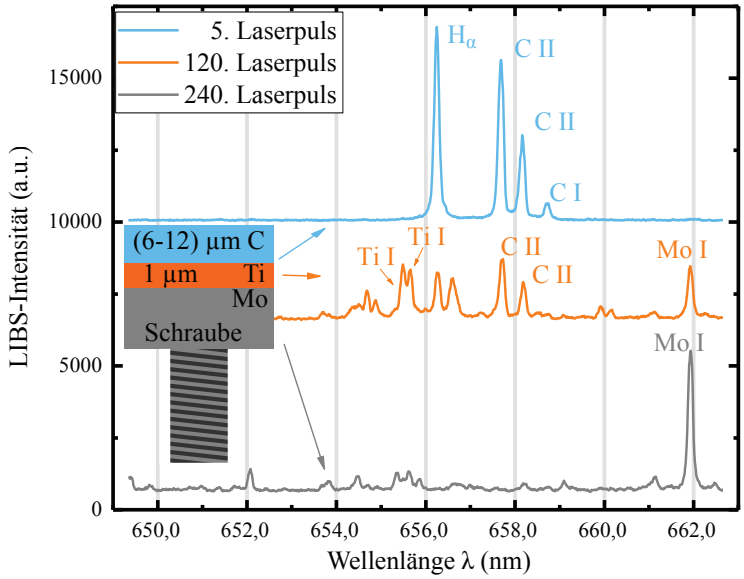

Abbildung 36: Schematische Darstellung der Probe und LIBS-Rohsignale bei Ablation der verschiedenen Schichten. Abbildung nach [Li19].

Tabelle 6: Wellenlängen λ der detektierten Spektrallinien aus Abbildung 36 mit Hauptquantenzahlen n, Übergängen inklusive Drehimpulsquantenzahlen und Gesamtdrehimpulsquantenzahl J [Lin05].

	λ nm	n'	n"	Übergänge	$J' \rightarrow J''$
Ti I	655,42	4	3	$3d^2 4s4p \rightarrow 3d^3 4s$	$3 \rightarrow 3$
Ti I	655,61	4	3	$3d^2 4s4p \rightarrow 3d^3 4s$	$4 \rightarrow 4$
H_α	656,28	3	2		
C II	657,81	3	3	$2s^2 3p \rightarrow 2s^2 3s$	$^3/_2 \rightarrow {}^1/_2$
C II	658,29	3	3	$2s^2 3p \rightarrow 2s^2 3s$	$^1/_2 \rightarrow {}^1/_2$
C I	658,76	4	3	$2s^2 2p4d \rightarrow 2s^2 2p3p$	$1 \rightarrow 1$
Mo I	661,91	5	5	$4d^5 5p \rightarrow 4d^5 5s$	$3 \rightarrow 2$

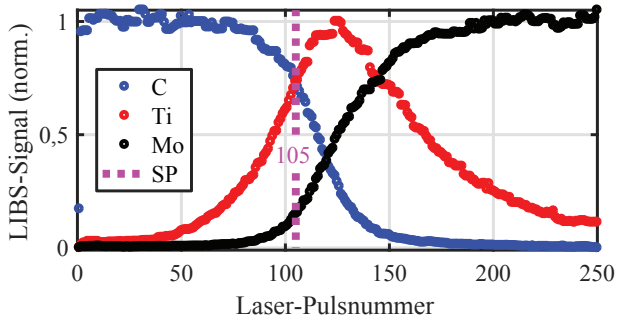

Abbildung 37: Normierte LIBS-Signale von C, Ti und Mo (siehe Markierungen in Tabelle 6 für die Übergänge der gezeigten Spektrallinien) für eine Schraube mit einer Graphitschichtdicke von 9,3 μm. Der Schnittpunkt (SP) der Signale von Kohlenstoff und Titan liegt bei 105 Laserpulsen. Abbildung nach [Li19].

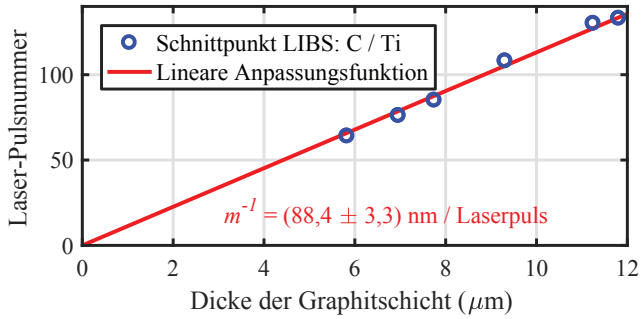

Abbildung 38: Laser-Pulsnummer, nach der ein Übergang von der Graphitschicht zur Titanschicht detektiert wird, für unterschiedliche Graphitschichtdicken. Die Ablationsrate wird aus der Steigung der linearen Anpassungsfunktion ermittelt. Abbildung nach [Li19].

Die bestimmte mittlere Ablationsrate ist aufgrund der Feinstruktur um einen Faktor drei höher als für pyrolytisches Graphit R 6650. Eine genauere Messung der Ablationsrate jedes Laserpulses könnte über eine Probe auf einer Quarzkristall-Mikrowaage durchgeführt werden, was für kommende Experimente erfolgen soll. Liegt, wie für

diese Schrauben, eine „untere“ Schicht eines anderen Materials vor, so stellt dieser Ansatz jedoch eine geeignete Methode zur Bestimmung der Ablationsraten dar. Der Abfall des Kohlenstoffsignals erfolgt für die sechs Messungen unabhängig von der Dicke der Graphitschicht innerhalb von $\Delta I(C_{90\,\%} - C_{10\,\%}) \approx 40$ Laserpulsen.

Zur Analyse des Kohlenstofftransports in Wendelstein 7-X wird auch wiederabgelagerter Kohlenstoff mit kodeponiertem Wasserstoff und Sauerstoff auf Graphitziegeln untersucht. Hierbei liegt nicht immer eine Titanschicht vor, die zur Bestimmung der laserinduzierten Ablationsraten genutzt werden kann. In diesem Fall wird das LIBS- oder LIA-QMS-Signal von Wasserstoff oder Sauerstoff mit EDX-Messungen nach FIB-Probenschnitten verglichen. Eine tiefenaufgelöste Elementanalyse mit EDX ermöglicht die Bestimmung der Dicke der abgelagerten Schicht, da sich der Sauerstoffgehalt in dieser deutlich von dem Gehalt im Graphit-Grundmaterial unterscheidet. Ergebnisse werden in Kapitel 5 diskutiert. Die Ablationsrate beträgt für diese Schicht circa 100 nm pro Laserpuls und ist damit etwas höher als für das Grundmaterial.

4.2.3 Energieabhängigkeit des Kraterdurchmessers

Neben dem Tiefenprofil ist die gesamte Wasserstoffrückhaltung in Atomen pro Fläche entscheidend für ein besseres Verständnis der Plasma-Wand-Wechselwirkung. Die Signale bei sukzessiver Ablation einer Probenposition werden dazu aufaddiert. Es muss für eine quantitative LIA-QMS-Analyse folglich die Fläche des erzeugten Kraters bestimmt werden. Dies erfolgt über Messungen mit dem Konfokalmikroskop oder mit optischen Mikroskopaufnahmen. Es wird im Folgenden zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse der maximale Kraterdurchmesser diskutiert. Die normierten Signale werden hingegen über die bestimmten Kraterflächen berechnet. Mit Messsignalen, welche auf die Kraterfläche normiert sind, kann bei einer Kombination mit 3D-Modellierung des Reaktors beispielsweise eine Abschätzung der Wasserstoffrückhaltung im gesamten Wandmaterial erfolgen.
Bei einer festen Linsenposition ist der Kraterdurchmesser nach laserinduzierter Ablation sowohl abhängig vom Material der Probe, als auch von der Pulsenergie des Lasers. Die Energieabhängigkeit wird anhand einer 300 nm dicken amorphen Kohlenstoffschicht auf Wolfram veranschaulicht. Diese wurde unter der Nutzung von

Plasmaabscheidung (engl. *"Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition"*, PACVD) von CD_4-Gas im PADOS-Experiment [Möl14] in Jülich hergestellt.

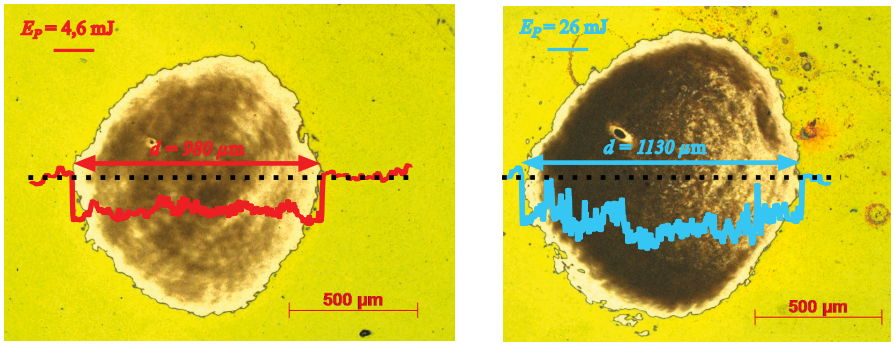

Abbildung 39: Optische Mikroskopaufnahme von Kratern in einer amorphen Kohlenstoffschicht auf Wolfram nach Ablationen mit Laser-Pulsenergien auf der Probe von $E_P = 4{,}6\,\mathrm{mJ}$ und $E_P = 26\,\mathrm{mJ}$. Überlagert sind Tiefenprofile dargestellt, gemessen mit einem Profilometer in Richtung der schwarzen Linie.

Abbildung 39 zeigt optische Mikroskopaufnahmen von Kratern nach laserinduzierter Ablation mit Pulsenergien auf der Probe von $E_P = 4{,}6\,\mathrm{mJ}$ und $E_P = 26\,\mathrm{mJ}$. Überlagert dargestellt sind Profilometermessungen entlang der schwarzen Linie. Die Flanken der Krater sind steil ($\Delta x(I_{90\,\%} - I_{10\,\%}) < 5\,\mu\mathrm{m}$) und die Kraterdurchmesser liegen in guter Übereinstimmung zu den Messungen des optischen Mikroskops. Folglich wird angenommen, dass die Bestimmung der Kraterfläche aus den optischen Mikroskopaufnahmen eine gute Abschätzung darstellt. Für die gezeigten Krater wird die ablatierte Probenfläche bei Steigerung der Laser-Pulsenergie von $E_P = 4{,}6\,\mathrm{mJ}$ auf $E_P = 26\,\mathrm{mJ}$ um 14 % gesteigert. Dieser Effekt wurde ebenfalls von [LeD05] bei der Ablation von Aluminium beobachtet. Bei Variation der Pulsenergie muss für eine quantitative Analyse eine nachträgliche Bestimmung der Kraterfläche erfolgen. Im Experiment werden die Linsenposition sowie die Laser-Pulsenergie in der Regel konstant gehalten, sodass die Kraterfläche nur noch geringfügig mit dem ablatierten Material variiert.

4.3 Laserinduzierte Fragmentierung

Neben der Abhängigkeit der Kratergröße kommt es bei einer Variation der Laserfluenz im Ablationsprozess auch zu einer unterschiedlichen laserinduzierten Fragmentierung der Kohlenstoffverbindungen der Probe[11]. Die zuvor beschriebene Kohlenstoffschicht besitzt nach TDS-Messungen eine Deuteriumteilchendichte von $(7{,}8 \pm 1{,}6) \times 10^{21}\,{}^{\mathrm{D\ Atome}}/_{\mathrm{m}^2}$. NRA-Analysen ergeben eine Teilchendichte von $(13{,}1 \pm 3{,}9) \times 10^{21}\,{}^{\mathrm{D\ Atome}}/_{\mathrm{m}^2}$.

In einer Restgasanalyse ist die Vermessung von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff annähernd untergrundsfrei. Es wird das LIA-QMS-Signal von HD (${}^{m}/_{z}$ 3), D_2 (${}^{m}/_{z}$ 4) und CD_4 (${}^{m}/_{z}$ 20) analysiert. Abbildung 40 zeigt die kumulative Summe der LIA-QMS-Signale. Die detektierten Stromstärken sind anhand des Kalibrierungslecks (siehe Kapitel 3.3.1) quantifiziert und auf die ablatierte Probenfläche normiert. Der Kalibrierungsfaktor für ${}^{m}/_{z}$ 3 wurde dabei aus den Faktoren von Wasserstoff und Deuterium gemittelt.

In den Abbildungen 35 und 38 wurde gezeigt, dass die mittlere Ablationsrate im verwendeten Bereich linear zur Pulsenergie ist. Eine Restgasanalyse, dargestellt in Abbildung 40, zeigt außerdem, dass die Zerstäubungseffizienz einzelner Verbindungen, wie CD_4, mit steigender Pulsenergie zunimmt. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit Analysen von [Cho99]. Gleichzeitig führt die Zerstäubung zu einem erhöhten Signal von HD und D_2 bei hohen Pulsenergien. Die Summen der Signale der gezeigten Moleküle weichen weniger als 10 % von einander ab. Für $E = 26\,\mathrm{mJ}$ liegt der Beitrag von Deuterium in CD_4 bei unter 15 %. Die Bindungen der Deuteriumatome an Kohlenstoffatome in der Probe können in guter Näherung mit Bindungen von Wasserstoffatomen verglichen werden. Für eine Analyse von Wasserstoff in Kohlenstoff wird nach laserinduzierter Ablation folglich ebenfalls der Großteil des Wasserstoffs in ${}^{m}/_{z}$ 2 erwartet. Letzteres Signal stellt somit ein Abschätzung der minimalen Wasserstoffmenge in der Probe dar.

Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in der Kalibrierung sowie bei der Flächenbestimmung liegt die Summe der Deuteriumteilchendichten bei $(5{,}1 \pm 1{,}7) \times 10^{21}\,{}^{\mathrm{D\ Atome}}/_{\mathrm{m}^2}$ und damit 35 % – 61 % unterhalb der bestimmten Teilchendichten

[11] Die laserinduzierte Fragmentierung der Probe findet im Ablationsprozess statt und ist von der Fragmentierung in der Ionenquelle des Quadrupol-Massenspektrometers, vorgestellt in Kapitel 3.3.2, zu unterscheiden.

durch TDS und NRA. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass ein Teil der Deuteriumatome an der Vakuumkammerwand adsorbiert wurde, in anderen Verbindungen, wie C_2D_6, vorliegt oder nach Isotopenaustausch mit Wasserstoff in Verbindungen, wie CHD_3, vorliegt. Eine nähere Analyse von weiteren Komponenten des Restgases nach laserinduzierter Ablation wird in Kapitel 5.1.2 erläutert.

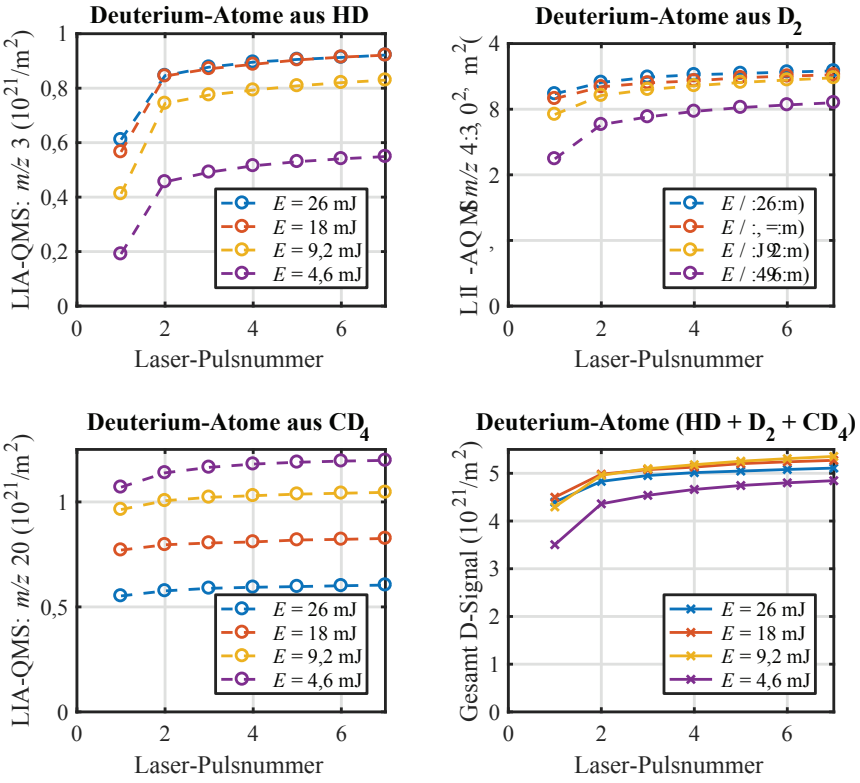

Abbildung 40: Detektierte Deuteriumatome in HD, D_2 und CD_4, vermessen über die LIA-QMS-Signale von m/z 3, 4 und 20. Es ist jeweils die kumulative Summe der Signal für verschiedene Laser-Pulsenergien E_P dargestellt. Die letzte Abbildung zeigt die Summe der integrierten Signale von HD, D_2 und CD_4.

Abschließend lässt sich festhalten, dass nach Berücksichtigung der Kratergröße die qualitativen LIA-QMS-Ergebnisse für unterschiedliche Laser-Pulsenergien in guter Übereinstimmung liegen. Die quantitativen Teilchendichten sind kleiner als die Ergebnisse aus TDS- und NRA-Analysen, wodurch die LIA-QMS-Messungen eine untere Abschätzung darstellen. Die Ablationsrate ist linear zur Pulsenergie für $1{,}6\,\mathrm{J/cm^2} \leq F_L \leq 6{,}5\,\mathrm{J/cm^2}$. Ziel des nächsten Kapitels ist es, auf Grundlage dieser Erkenntnisse eine Bestimmung des Wasserstoffgehalts in Proben mit unbekannten Zusammensetzungen durchzuführen.

5 Laserinduzierte Probenanalyse

Mit Hilfe der in Kapitel 3 vorgestellten Analysemethoden werden in diesem Abschnitt Proben unbekannter Zusammensetzung analysiert. Die Quantifizierung der LIA-QMS-Signale und die Tiefenauflösungen werden mithilfe der in Kapitel 4 vorgestellten Methoden durchgeführt. Es werden zunächst Graphitproben aus den unterschiedlichen Betriebsphasen von Wendelstein 7-X (W7-X) [Ped16] ex-situ analysiert. Zudem wird als Vorbereitung auf in-situ Messungen in Fusionsexperimenten wie ITER die Deuteriumrückhaltung in Wolfram nach Plasmaexponierung in der Linearplasmaanlage PSI-2 bestimmt.
In den Messungen wird eine Restgasanalyse über LIA-QMS mit $^{m}/_{z}$ 1 bis $^{m}/_{z}$ 100 durchgeführt. Simultan werden anhand von laserinduzierter Plasmaspektroskopie mit Spektrometer #1 Linien von Verunreinigungen und mit Spektrometer #3 das Wasserstoff- oder Sauerstoffsignal mit hoher Sensitivität detektiert. Die LIBS-Signale stellen die Maximalwerte der Peaks dar. Die angegebenen LIA-QMS-Rohsignale werden jeweils aus den Flächen unter den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen berechnet, die Untergrundsignale der Ablationen (vergleiche Abbildung 17) sind subtrahiert. Die verwendeten Laserparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Laserparameter zur Analyse von Graphitproben aus Wendelstein 7-X.

Laser Wellenlänge	λ_L	=	355 nm
Pulsdauer	τ_L	=	35 ps
Pulsenergie auf der Probe	E_P	=	25 mJ
Pulsdurchmesser auf der Probe	d_L	=	700 μm
Mittlere Laserfluenz	F_L	=	6,5 $^{J}/_{cm^2}$

5.1 Wendelstein 7-X Limiterziegel

In der ersten Betriebsphase von W7-X wurden fünf Limiter in poloidaler Ausrichtung in dem Plasmagefäß angebracht. Die Magnetfeldlinien in der Randschicht des Plasmas treffen auf die Limiter, sodass die Energie austretender Teilchen über diese reduziert wird und neutrale Elemente abgepumpt werden. Folglich begrenzen die Limiter das

Plasma und definieren die von dem Plasma exponierten Bereiche. Die Gesamtdauer der Helium- und Wasserstoffplasmen, in denen die Limiter exponiert wurden, beträgt 311 s [Wol17]. Jedes Limitermodul besteht aus neun Graphitziegeln mit Abmessungen von jeweils $200 \times 100 \times 70\,\mathrm{mm}^3$. Abbildung 41 zeigt eine Übersicht aller Ziegel.

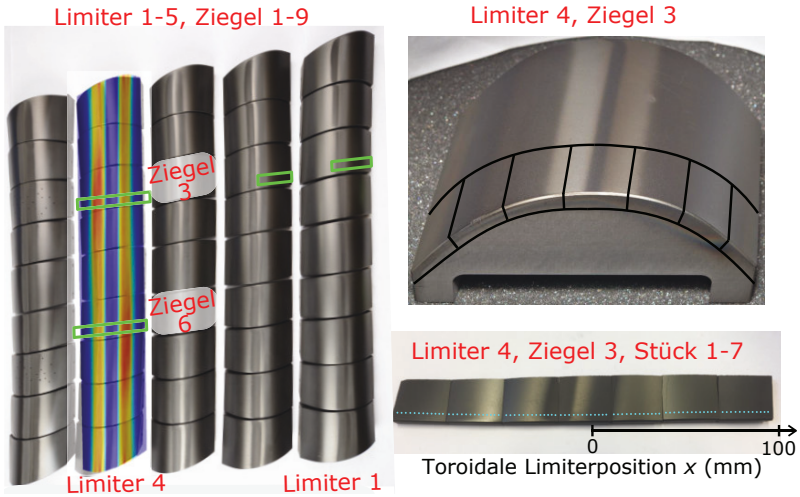

Abbildung 41: Übersicht der Limitermodule $1-5$, jeweils bestehend aus neun Graphitziegeln. Für Limiter 4 ist eine Wärmeflusssimulation unter Verwendung des Codes EMC3-EIRENE überlagert [Eff17, Wur17]. Die grün markierten Bereiche zeigen die analysierten Abschnitte (Abbildung nach [Oel19]). Ein Foto von Limiter 4, Ziegel 3 zeigt die Krümmung der exponierten Oberfläche. Durch Zuschneiden entlang der schwarzen Markierung entstehen 7 Ziegelteilstücke. Diese wurden an den blau markierten Positionen analysiert.

Auf jedem Limiter zeigen sich zwei Streifen in poloidaler Richtung. Auf Limiter 4 ist der Wärmefluss, simuliert mit dem Code EMC3-EIRENE für eine Standardplasmaentladung [Eff17, Wur17], überlagert dargestellt. In diesem Kapitel wird überprüft, ob eine Korrelation zwischen der Wasserstoffrückhaltung in den Ziegeln und dem Wärmefluss vorliegt. Hierzu wird anhand des Wasserstoffsignals an unterschiedlichen Positionen des Limiters ermittelt, wo in den Plasmaentladungen in W7-X Kohlenstoff von den Limiterziegeln erodiert und wo redeponiert wurde. In Zonen mit dominierender Deponierung wird ein hohes Signal von kodeponiertem Wasserstoff erwartet. Für

die Ziegel 3 und 6 zeigt sich in der Simulation eine starke Asymmetrie des Wärmeflusses für den linken und rechten Teil der Ziegel (entsprechend toroidaler Richtung im Stellarator), was Infrarotmessungen der Oberflächentemperatur während der Plasmaentladungen experimentell bestätigen. Für diese Ziegel wird folglich eine ex-situ Nachanalyse mit den sich ergänzenden Methoden LIA-QMS und LIBS durchgeführt. Die Bereiche sind in der Abbildung grün markiert. Das Foto eines einzelnen Ziegels in Abbildung 41 veranschaulicht die ungleichmäßig gekrümmte exponierte Oberfläche. Um in der laserinduzierten Analyse den Winkel zwischen Laser und Oberfläche auf $90° \pm 5°$ zu begrenzen, wurden die Ziegel in 7 Stücke geschnitten. Die Schnittkanten sind für Limiter 4, Ziegel 3 ebenfalls in Abbildung 41 als schwarze Markierungen dargestellt. Es wird zunächst die lokale Verteilung von Wasserstoff und Sauerstoff auf diesem Limiterziegel untersucht. Die Positionen der Krater nach der Analyse mit einer lateralen Auflösung von 2 mm sind blau markiert. Über eine Vermessung von Ziegel 3 und 6 erfolgt außerdem ein Vergleich der Plasma-Wand-Wechselwirkung an unterschiedlichen Positionen in poloidaler Richtung. Des Weiteren werden von Limiter 1 und 2 jeweils Ziegel 3 vermessen, um eine globale toroidale Verteilung im Plasmagefäß zu untersuchen.

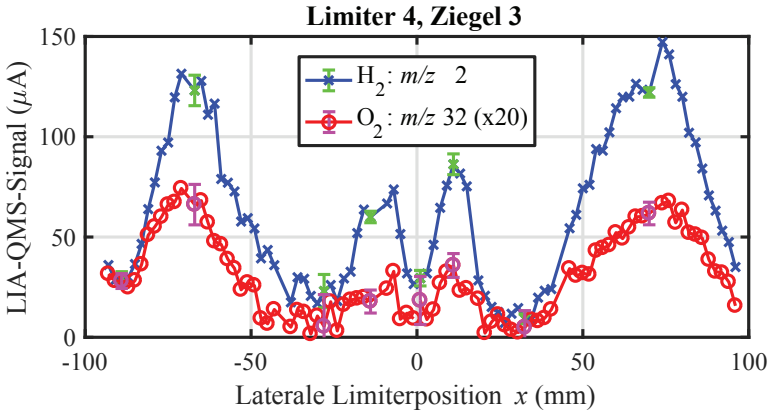

Abbildung 42: LIA-QMS-Wasserstoff- und Sauerstoffsignal von Limiter 4, Ziegel 3 über der lateralen Position x in toroidaler Richtung.

Entsprechend der blau markierten Kraterpositionen in Abbildung 41 sind in Abbildung 42 das über LIA-QMS vermessene Wasserstoff- und Sauerstoffsignal von Limiter 4, Ziegel 3 in toroidaler Richtung dargestellt. Es werden dazu für jeden Krater die Signale von 10 Laserpulsen aufsummiert, entsprechend einer Gesamtkratertiefe von etwa 1 μm. Die laterale Auflösung innerhalb der Stücke beträgt 2 mm. Es werden keine Krater mit einem Abstand von weniger als 1 mm zur Schnittkante vermessen, da sich die Zusammensetzung durch Aufheizen des Materials beim Schneiden geändert haben könnte. Die Fehlerbalken beinhalten zwei dominierende Unsicherheiten des LIA-QMS-Rohsignals. Zum einen wird die maximale Schwankung des Untergrund-Ablationssignals für die Ablationen $11 - 15$ bestimmt und in den Laserpulsen $1 - 10$ jeweils berücksichtigt. Zum anderen wird die maximale Vergrößerung der Fläche der Laserpulse auf der gekrümmten Oberfläche entsprechend einer Neigung von 5° abgeschätzt. Eine Schwankung der Laser-Pulsenergie wird für die über 10 Laserpulse integrierten Signale vernachlässigt.
Vom Zentrum des Ziegels aus betrachtet zeigen sich auf beiden Seiten zwei Maxima im Wasserstoffgehalt. Das erste Maximum tritt in der Nähe des Zentrums bei $x = \pm 12\,\text{mm}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Delta x \approx 10\,\text{mm}$ auf. An den äußeren Teilen ($x = \pm 70\,\text{mm}$) liegen breitere Maxima mit $\Delta x \approx 25\,\text{mm}$ und der doppelten Peakintensität vor. Das Sauerstoffsignal für $^m/_z$ 32 ist deutlich geringer als das Wasserstoffsignal, die qualitative laterale Verteilung zeigt jedoch eine klare Korrelation.
Abbildung 43 zeigt das LIA-QMS-Signal für $^m/_z$ 12 (C^+). Anzumerken ist, dass die detektierten Kohlenstoffionen durch Fragmentierung von gasförmigen Molekülen (C_xH_y sowie CO) in der Ionenquelle des Massenspektrometers gebildet werden und nicht ablatierten atomaren Kohlenstoff darstellen. Es liegt folglich eine gute qualitative Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Maxima von H und O vor. Die lokalen Fluktuationen des Signals sind deutlich geringer als für $^m/_z$ 2 oder $^m/_z$ 32, da kein Untergrundsignal vorliegt.
Weiterhin ist in Abbildung 43 das LIBS-Signal für Wasserstoff dargestellt. Es ist das Verhältnis des Wasserstoff-(H_α) zu Kohlenstoffsignals (C II: $\lambda = 657{,}81\,\text{nm}$) aufgetragen. Hierdurch sinkt der Einfluss von Fluktuationen der Laser-Pulsenergie auf die spektroskopisch detektierte Intensität. Es ist folglich nur eine qualitative Interpretation des tiefenaufgelösten Signals möglich. Der Verlauf für H aus LIA-QMS-Analysen (Abbildung 42) und für $^m/_z$ 12 wird bestätigt, es zeigt sich jedoch, dass das

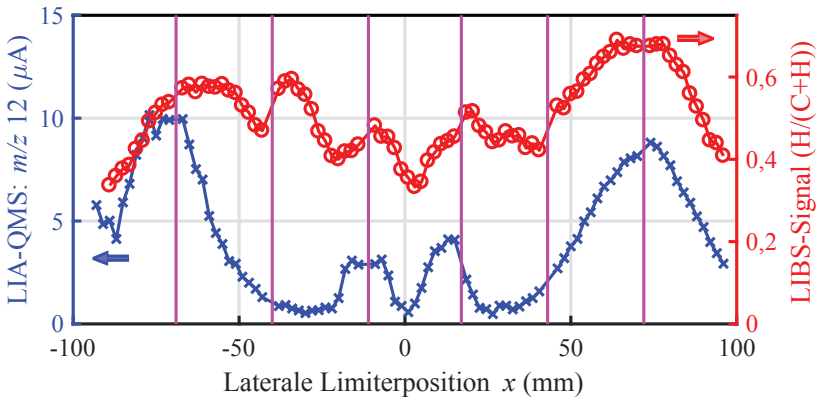

Abbildung 43: LIA-QMS- ($^{m}/_{z}$ 12) und LIBS-Signal ($^{\mathrm{H}}/_{(\mathrm{C+H})}$) von Limiter 4, Ziegel 3 über lateraler Position x in toroidaler Richtung. Die vertikalen Markierungen zeigen, an welchen Positionen der Limiterziegel geschnitten wurde.

LIBS-Signal auf die Oberflächenkrümmung der Probe deutlich sensitiver reagiert als das LIA-QMS-Signal. Die vertikalen Markierungen veranschaulichen die Positionen, an denen der Limiter geschnitten wurde (vergleiche Abbildung 41). Die Oberfläche des Zentrums eines Probenstücks ist jeweils parallel zum Probenhalter, im äußeren Bereich des Probenstücks sinkt der Winkel des Lasers zur Oberfläche von 90° auf $\approx 85°$. Für gekrümmte Oberflächenstrukturen ändert sich die Expansionsrichtung des laserinduzierten Plasmas, wodurch das LIBS-Signal sinkt. Hierdurch entstehen Unstetigkeiten des Signalverlaufs zwischen den Probenstücken. Diese fallen für die LIA-QMS-Signale deutlich geringer aus, da das ablatierte Volumen nur geringfügig variiert.

Nach [Eff17] und [Win17] dominieren in einer Plasmaexponierung abhängig von der Position in toroidaler Richtung auf dem Ziegel unterschiedliche Effekte. Diese führen für eine ex-situ Analyse zu vier unterschiedlichen Zonen, dargestellt in Abbildung 44 mit zugehörigen Transportmechanismen während der Plasmaexponierung. In Bereichen mit hohem Wärmefluss (Zone 3) wird Material erodiert, das unter Codeponierung von Sauerstoff in Zone 2 wieder abgelagert wird. An den äußeren Teilen des Limiters liegt deponiertes Material aus dem Hintergrundplasma vor. Zur

Validierung der angegebenen Mechanismen wurden in [Win17] SEM-Aufnahmen der Oberflächenstrukturen (Abbildung 44b – e) analysiert. Das Zentrum des Ziegels, welches tangential zum Plasma liegt, zeigt eine glatte, erosionsdominierte Oberfläche. In den Zonen 2 und 4 unterscheidet sich die Oberflächenstruktur deutlich von den Strukturen in den Zonen 1 und 3. EDX-Analysen nach FIB-Schnitten zeigen Ablagerung von Kohlenstoff mit codeponiertem Sauerstoff in den Zonen 2 und 4. Für diese Bereiche wird mittels LIA-QMS (Abbildung 42) ebenfalls ein hoher Sauerstoffgehalt gemessen. Während aus EDX keine Informationen zur Wasserstoffrückhaltung vorliegen, konnten diese über eine LIA-QMS-Analyse erstmalig bestimmt werden. Beobachtungen von Tokamaklimitern mit einem erosionsdominierten Zentrum und hoher Deponierungsrate an den Randbereichen des Limiters [Kir00, Bre07] liegen in guter Übereinstimmung mit der vorliegenden Erosions-/Deponierungsverteilung.

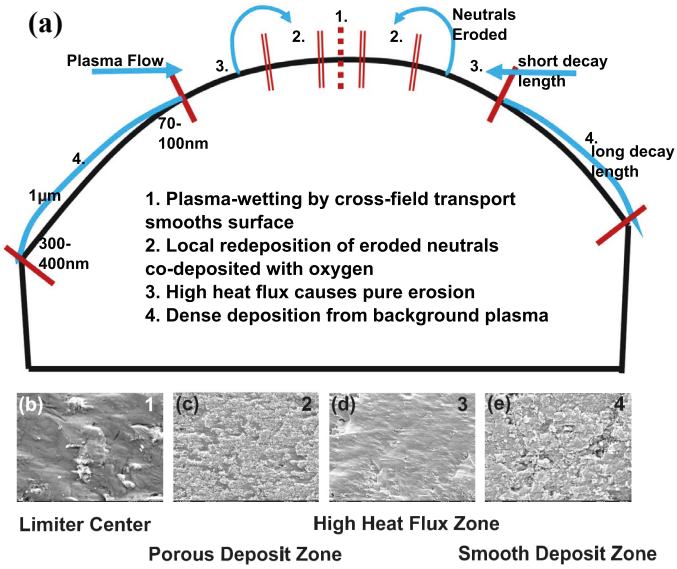

Abbildung 44: Transportmechanismen in einer Plasmaexponierung des Graphitlimiters (a) und SEM-Aufnahmen der Oberflächen in den vier unterschiedlichen identifizierten Zonen: b) Zentrum des Ziegels, c) Zone mit lokaler Redeponierung, d) erosionsdominierte Zone, e) Zone mit Hintergrunddeponierung [Win17].

Zur näheren Untersuchung der unterschiedlichen Ablagerungsmechanismen wird das tiefenaufgelöste Messsignal betrachtet. Abbildung 45 zeigt das LIA-QMS-Signal von Wasserstoff über der Laser-Pulsnummer für die vier Zonen des rechten Teils der Probe ($x > 0\,\mathrm{mm}$). Zusätzlich ist das Wasserstofftiefenprofil von Zone 4 auf dem linken Teil des Ziegels ($x \approx -69\,\mathrm{mm}$) dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von 5 Messungen in der jeweiligen Zone.

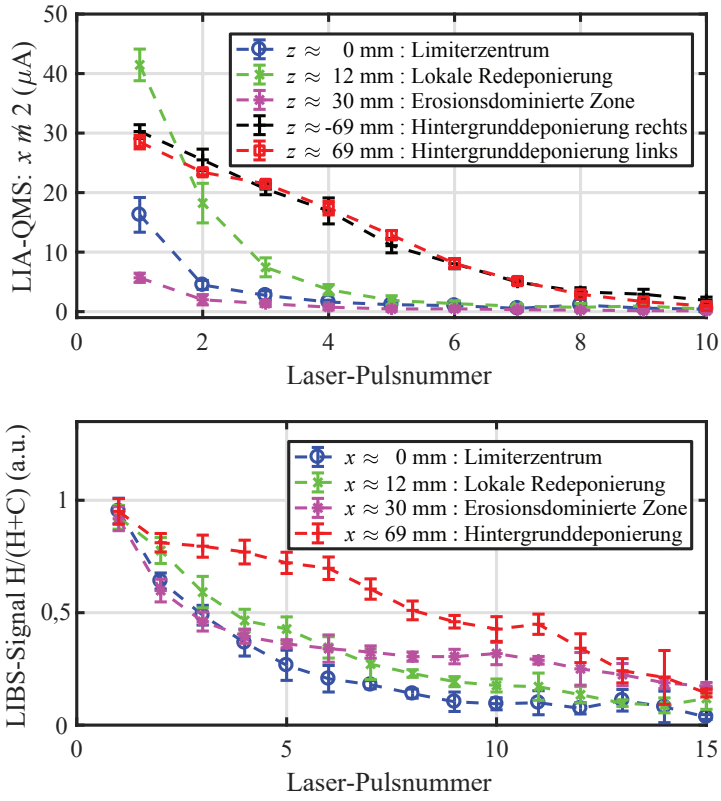

Abbildung 45: Wasserstoffsignal über der Laser-Pulsnummer in den vier Zonen der Probe, vermessen mit LIA-QMS und LIBS (Spektrometer #1). Abbildungen nach [Oel19].

Eine Darstellung mit kalibrierter Tiefenskala in Mikrometern ist in dieser Abbildung nicht möglich, da sich die Ablationsraten der deponierten Schichten und des Grundmaterials unterscheiden. Werden ungleich viele Laserpulse benötigt, um die Schicht abzutragen, so kann die Pulsnummer nicht auf eine einheitliche Tiefe umgerechnet werden. Eine Analyse der Ablationsraten von abgelagerten Kohlenstoffschichten wird in Kapitel 5.2 diskutiert.
Für das Zentrum von Zone 2 ($x \approx 12\,\mathrm{mm}$) und Zone 4 ($x \approx \pm 69\,\mathrm{mm}$) liegen signifikante Unterschiede im Tiefenprofil vor. Die äußeren Bereiche des Ziegels weisen eine dickere Deponierungsschicht auf, sodass acht Laserpulse benötigt werden, um diese zu ablatieren. Bei einer über acht FIB-Messungen bestimmten mittleren Schichtdicke von $1{,}2\,\mu\mathrm{m}$ liegt die mittlere Ablationsrate bei $150\,^{\mathrm{nm}}/_{\mathrm{Puls}}$. Für Zone 2 mit lokaler Redeponierung wird ein 45 % höheres Wasserstoffsignal für den ersten Laserpuls detektiert. Dieses fällt jedoch deutlich schneller ab als im Bereich der Hintergrunddeponierung. Folglich liegt eine dünnere abgelagerte Schicht vor, die eine höhere Wasserstoffteilchendichte nahe der Oberfläche aufweist. Für die erosionsdominierte Zone 3 wird nur beim ersten Laserpuls ein Wasserstoffsignal detektiert, das signifikant über dem Detektionslimit liegt. Dieses kann auf Ablagerung von Wasser auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Implantierter Wasserstoff für höhere Laser-Pulsnummern kann in dieser Zone aufgrund des Untergrundsignals mit LIA-QMS nicht eindeutig aufgelöst werden. Das Zentrum des Ziegels (Zone 1) weist für die ersten drei Laserpulse ein signifikant höheres Wasserstoffsignal als in Zone 3 auf, es liegt jedoch deutlich unter dem Signal in den Zonen mit abgelagertem Material.
Abbildung 45 zeigt weiterhin eine LIBS-Analyse der Zonen auf dem Ziegel mit Spektrometer #1. Der erste Laserpuls zeigt für alle Zonen ein hohes Wasserstoffsignal, was wiederum auf Ablagerung von Wasser an der Oberfläche zurückgeführt wird. In Zone 4 wird für die Laserpulse $2-14$ das höchste Signal detektiert. Dies liegt für die Laserpulse $2-9$ in guter Übereinstimmung mit der LIA-QMS-Analyse. Das LIBS-Signal verhält sich im Gegensatz zum LIA-QMS-Signal nichtlinear zur Wasserstoffteilchendichte des ablatierten Materials. Die LIBS-Analyse zeigt auch für die Laserpulse $10-14$ ein signifikant höheres Signal. Dies wird als implantierter Wasserstoff interpretiert. Das zweithöchste Signal wird in den Laserpulsen $2-5$ in Zone 2 beobachtet, was ebenfalls in guter Übereinstimmung zur LIA-QMS-Analyse liegt. Eine klare Unterscheidung der LIBS-Signale in den Zonen 1 und 3 ist dagegen

für die ersten Laserpulse nicht möglich. Das Signal für höhere Pulsnummern zeigt jedoch, dass in Zone 3 mehr implantierter Wasserstoff vorliegt als im Zentrum des Limiters.
Die tiefenaufgelösten Signale bestätigen, dass vier unterschiedliche Zonen auf dem Ziegel vorliegen. Die in Abbildung 42 gezeigte Messung mit hoher lateraler Auflösung ermöglicht, die Breite der Zonen näher einzugrenzen. In Abbildung 46 sind die Zonen mit der in Abbildung 45 genutzten Farbkodierung dargestellt.

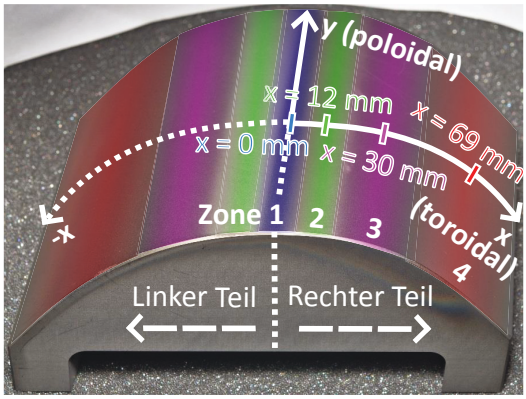

Abbildung 46: Foto vom Limiter 4, Ziegel 3 mit Einfärbung der identifizierten Zonen entsprechend der Farbkodierung in Abbildung 45. Abbildung nach [Oel19].

5.1.1 Symmetriebetrachtungen

Um den Wasserstoffgehalt auf beiden Seiten des Ziegels besser vergleichen zu können, wird das in Abbildung 42 dargestellte Signal an der Position $x = 0\,\mathrm{mm}$ gefaltet. Das LIA-QMS-Signal wurde entsprechend der in Kapitel 3.3.1 erläuterten Methode kalibriert. Hierdurch erhöht sich die angegebene Messunsicherheit, da Unsicherheiten des Kalibrierungslecks (10 %), der Durchführung der Kalibrierung ($\approx 10\,\%$[12]) und der Flächenbestimmung bei der Ablation ($\approx 5\,\%$) berücksichtigt werden müssen. Abbildung 47 zeigt das gefaltete Signal und zusätzlich eine Messung von Ziegel 6.

[12] Die Messunsicherheit der Durchführung stellt die maximale Schwankung der Kalibrierungsfaktoren dar, ermittelt aus einer Messreihe von zwei Kalibrierungen täglich über fünf Tage.

Letztere Messdaten wurden in einem alten Versuchsaufbau ohne Kalibrierungslecks aufgenommen. Eine Messung von drei Referenzpunkten in Zone 4 ($x = (70 \pm 2)\,\mathrm{mm}$) im neuen Versuchsaufbau zeigt ein 8,7 % geringeres Wasserstoffsignal von Ziegel 6 im Vergleich zu Ziegel 3. Die Signale von Ziegel 6 wurden in Abbildung 47 entsprechend proportional angepasst.

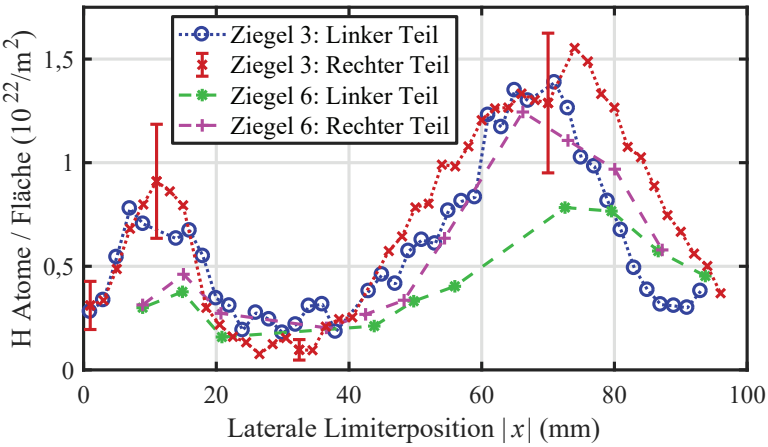

Abbildung 47: Kalibriertes LIA-QMS-Wasserstoffsignal von Limiter 4, Ziegel 3 und 6 über dem toroidalen Abstand zum Zentrum des Ziegels $|x|$.

Die Wasserstoffsignale im rechten und linken Teil von Ziegel 3 zeigen nur äußerst geringe Abweichungen im Verlauf und in der Intensität. Zone 4 ist für den rechten Teil etwas breiter, was auf eine unterschiedliche Form des Limiters zurückgeführt wird. Die Asymmetrie des Wärmeflusses (siehe Abbildung 41) korreliert somit nicht direkt mit dem Wasserstoffgehalt des Ziegels.
Ziegel 6 zeigt für $20\,\mathrm{mm} < x < 90\,\mathrm{mm}$ einen analogen Verlauf zum rechten Teil von Ziegel 3. In Zone 2 liegt jedoch eine 50 % geringere Intensität vor. Da dieser Limiterziegel in der Mitte geteilt wurde, kann Zone 1 nicht vermessen werden. Der linke Teil zeigt ein 37 % geringeres Wasserstoffsignal als der rechte Teil. In poloidaler Richtung unterscheiden sich die Signale folglich geringfügig in der Menge des am äußeren Teil des Limiters abgelagerten Wasserstoffs. Die lokale Redeponierung in Zone 2 ist hier deutlich geringer als in Ziegel 3.

Zum Vergleich des globalen Wasserstofftransports wurden auch von Limiter 1 und 2 jeweils die Ziegel 3 analysiert. Im Plasmabetrieb wurde für Limiter 1 eine höhere Oberflächentemperatur beobachtet [Wur17], da dieser in radialer Richtung geringfügig näher zum Plasma positioniert war.

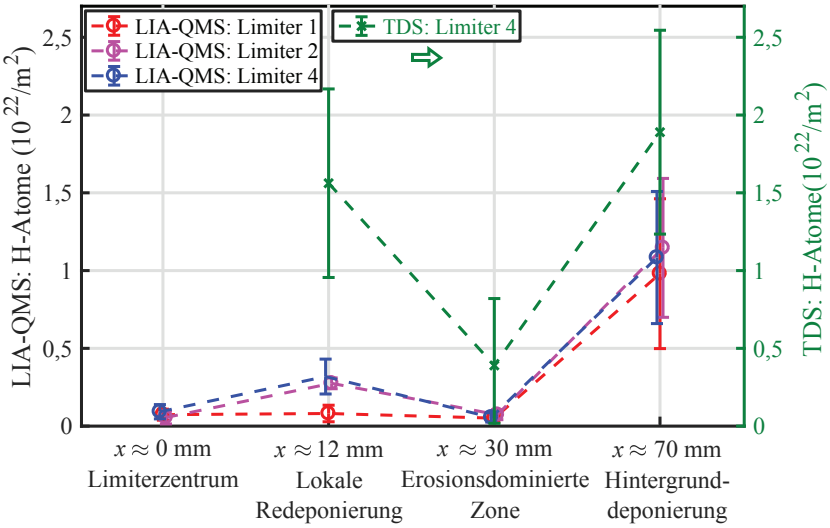

Abbildung 48: Vergleich des LIA-QMS-Wasserstoffgehalts ($^m/_z$ 2) in den unterschiedlichen Zonen von Ziegel 3 für die Limitermodule 1, 2 und 4. Für Limiter 4 sind zudem TDS-Messungen von Ziegelstücken dargestellt.

Abbildung 48 zeigt den anhand von LIA-QMS bestimmten Wasserstoffgehalt der Ziegel 3. Es wurden jeweils die Signale von drei Kratern gemittelt. Innerhalb der Messunsicherheit zeigen sich keine Variationen der Signale in den Zonen 1, 3 und 4. Die Redeponierungsrate von Kohlenstoff mit codeponiertem Wasserstoff am äußeren Bereich der Ziegel ist folglich unabhängig vom Limitermodul. Dies bestätigt die erwartete Symmetrie in W7-X mit fünf äquivalenten Bereichen des Stellarators. In Zone 2 liegt für Limiter 1 im Gegensatz zu den Limitern 2 und 4 keine erhöhte Wasserstoffteilchendichte vor, was auf die hohe Oberflächentemperatur zurückgeführt wird. Folglich kommt es hier nicht zu einer signifikanten Ablagerung von Wasserstoff. Zusätzlich zur LIA-QMS-Analyse sind in Abbildung 48 Messungen des Wasserstoffgehalts mittels thermischer Desorptionsspektroskopie dargestellt. Hierzu wurden

Stücke der entsprechenden Zone mit den Maßen $(8 \times 8 \times 4)\,\mathrm{mm}^3$ analysiert. Ein Untergrundsignal von einem Graphitstück mit gleichen Abmessungen, das nicht vom Plasma exponiert wurde, ist jeweils subtrahiert[13]. Die Rohsignale sowie die daraus bestimmten plasmainduzierten Signale sind ebenfalls in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: TDS-Messungen von Probenstücken der Größe $(8 \times 8 \times 4)\,\mathrm{mm}^3$ in den unterschiedlichen Zonen. Das plasmainduzierte Signal wird durch Subtraktion des Signals der Referenzprobe und Division durch die Abmessungen der exponierten Flächen ($8\,\mathrm{mm} \times 8\,\mathrm{mm}$) ermittelt. Die Unsicherheiten beinhalten mögliche Fehler des Kalibrierungslecks sowie von den Messungen der Probengrößen [Oel19].

Probe	TDS-Roh-Signal 10^{18} H Atome	TDS-Signal (plasmainduziert) 10^{22} H Atome/m^2
Nicht exponierte Referenzprobe	$0{,}80 \pm 0{,}12$	–
Zone 2: Lokale Redeponierung	$1{,}79 \pm 0{,}27$	$1{,}55 \pm 0{,}60$
Zone 3: Erosionsdominierte Zone	$1{,}04 \pm 0{,}16$	$0{,}38 \pm 0{,}43$
Zone 4: Hintergrunddeponierung	$2{,}00 \pm 0{,}30$	$1{,}88 \pm 0{,}66$

Die über LIA-QMS bestimmten quantitativen Wasserstoffteilchendichten in den Zonen 3 und 4 sind etwas geringer als die TDS-Signale, liegen jedoch innerhalb der Messunsicherheiten. Für Zone 2 liegt laut LIA-QMS-Analyse ein deutlich geringeres Wasserstoffsignal vor. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen kann Wasserstoff tiefer in das Material implantiert sein als $1\,\mu\mathrm{m}$. Dieser wird in einer LIA-QMS-Analyse nicht ablatiert, jedoch bei TDS ausgegast. Außerdem kann der Wasserstoffgehalt der nicht exponierten Probe von dem Gehalt in den Probenstücken vor der Plasmaexponierung abweichen. Eine weitere Möglichkeit ist, dass in der laserinduzierten Ablation nicht alle chemischen Bindungen gebrochen wurden und Teile des Wasserstoffs nach der Ablation in Form von Kohlenwasserstoffen vorliegen. Folglich müssen zusätzliche m/z-Werte analysiert werden, was im nächsten Kapitel beschrieben wird.

[13] Die Materialeigenschaften des Graphitstücks für die Untergrundmessung sind äquivalent zu den exponierten Graphit-Limiterziegeln.

5.1.2 Analyse der Restgaszusammensetzung

Für eine Analyse der Restgaszusammensetzung nach laserinduzierter Ablation wird in allen Messungen mit dem Quadrupol-Massenspektrometer der Bereich $1 \leq {}^{m}/_{z} \leq 100$ detektiert. Mittels manuellem, rekursivem Verfahren werden Messsignale wie ${}^{m}/_{z}$ 28 aufgeteilt, die für mehrere Gase auftreten. Die Fragmentierungen von H_2, N_2, O_2 und CH_4 sind experimentell vermessen, weitere Fragmentierungen von Kohlenwasserstoffverbindungen wurden von [Lin05] übernommen. Abbildung 49 zeigt eine mögliche Analyse der Zusammensetzung des Restgases nach laserinduzierter Ablation (erster Laserpuls) des äußeren Bereichs ($x = 76\,\mathrm{mm}$) von Limiter 4, Ziegel 3. Das Untergrund-Ablationssignal (Laserpuls 15) ist in Grau dargestellt, nicht zugeordnete Signale („Rest“) in Schwarz.

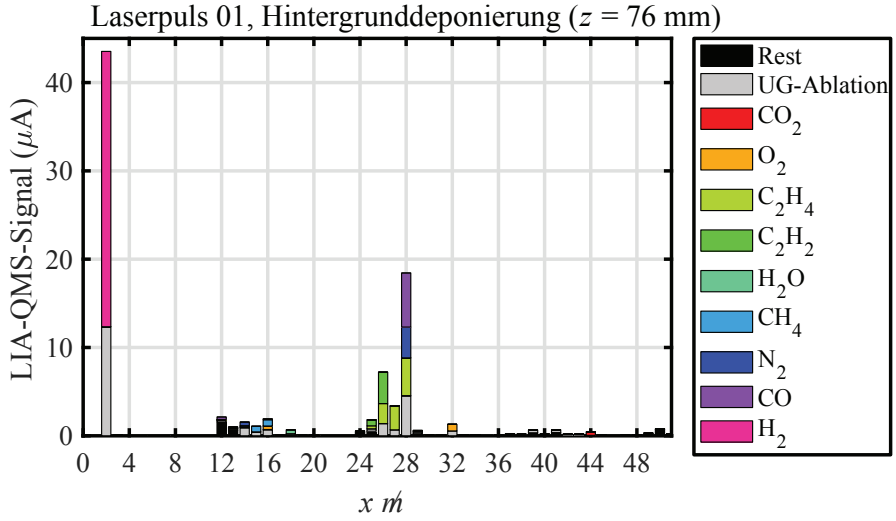

Abbildung 49: Analyse der Restgaszusammensetzung nach Ablation im Bereich der Hintergrunddeponierung von Limiter 4, Ziegel 3. Abbildung nach [Oel19].

In der Restgasanalyse zeigen sich signifikante Signale für Wasserstoff (${}^{m}/_{z}$ 2) und Sauerstoff (${}^{m}/_{z}$ 32 und ${}^{m}/_{z}$ 16) sowie für ${}^{m}/_{z}$ 12 – ${}^{m}/_{z}$ 16 und ${}^{m}/_{z}$ 25 – ${}^{m}/_{z}$ 28. In der abgebildeten, möglichen Zusammensetzung wurden die Gase in der Reihenfolge

zugeordnet, in der sie in der Legende aufgelistet sind. Dies erfolgt in der Regel von hohen zu niedrigen $^m/_z$-Werten. N_2 und CO sind hingegen nach den Kohlenwasserstoffverbindungen zugeordnet, sodass $^m/_z$ 25 und $^m/_z$ 26, die hohe LIA-QMS-Signale aufweisen, ebenfalls zugeordnet werden. Es liegen in dieser Lösung signifikante Signale für H_2, C_2H_2, C_2H_4, N_2 und CO sowie geringe Signale für CH_4, CO_2, O_2 und H_2O vor. Es wird lediglich das Messsignal von $^m/_z$ 12 zu einem hohen Anteil nicht zugeordnet. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um C^+-Radikale, die nicht durch Fragmentierung im Ionisationsprozess des Massenspektrometers entstehen. Mögliche Quellen sind Ionen aus der laserinduzierten Ablation sowie Ablagerungen von Kohlenstoff am Glühfaden des Drucksensors oder des Massenspektrometers.
Eine exakte Quantifizierung der gesamten Zusammensetzung ist mit der vorgestellten Analyse nicht möglich, da nicht alle zugeordneten Gase kalibriert wurden und die Analyse der Restgaszusammensetzung nicht notwendigerweise die einzig mögliche Lösung darstellt. Es wird jedoch eine Abschätzung des relativen Wasserstoffgehalts in $^m/_z$ 2 durchgeführt. Das Messsignal von H_2O wird aufgrund der geringen Intensität hierzu vernachlässigt und der Kalibrierungsfaktor von C_2H_2 mit dem Faktor von C_2H_4 approximiert. Die absolut kalibrierten Wasserstoffsignale sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Abschätzung der Verteilung von Wasserstoff nach laserinduzierter Ablation mit Kalibrierungsfaktoren aus Tabelle 4.

Gas	$^m/_z$	LIA-QMS-Signal μV	K_{eff} $10^{-15}\,\mu$A/Atom	H (absolut) 10^{15} Atome	H (relativ) %
H_2	2	31,2	3,84	8,13	63
CH_4	16	0,72	1,96	0,37	2,9
C_2H_4	28	3,56	1,80	1,98	15
C_2H_2	26	4,27	$\approx 1{,}80$	2,37	18
C_3H_6	41	0,12	8,21	0,01	0,1

Auch in den absoluten Mengen liegt der größte Anteil der Wasserstoffatome in Form von H_2 vor. Dennoch zeigt sich, dass über ein Drittel des ablatierten Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen detektiert wird und diese folglich in eine quantitative Analyse

integriert werden müssen. Das Signal von C_3H_6 wurde in Abbildung 49 aufgrund der geringen Intensität nicht dargestellt, jedoch in die Analyse integriert. Der resultierende relative Wasserstoffanteil von 0,1 % zeigt, dass die Signale von höheren $^m/_z$-Werten ($^m/_z > 32$) für die hier gemessenen Intensitäten in der quantitativen Wasserstoffanalyse vernachlässigt werden können. Die Analyse von sauerstoffhaltigen Komponenten zeigt, dass ein deutlich höheres Messsignal für CO vorliegt als für O_2. Eine Bestimmung des absoluten Sauerstoffgehalts in Graphitproben über LIA-QMS konnte nicht erreicht werden, da Kohlenstoffmonoxid nicht kalibriert wurde.
Eine analoge Analyse des ersten Laserpulses auf die lokale Redeponierung und die erosionsdominierte Zone ist in Abbildung 50 dargestellt. Für die lokale Redeponierung liegen $\approx 40\,\%$ höhere Signale vor, die relative Verteilung von Wasserstoff weicht jedoch um weniger als 3 % von der Verteilung in Tabelle 9 ab. In der erosionsdominierten Zone liegt der Anteil von Wasserstoffatomen in H_2 bei 72 %. Zudem werden geringe Mengen C_2H_2, C_2H_4 und CO detektiert. Die weiteren Signale sind von geringer Intensität ($< 0{,}3\,\mu$A) und liegen damit nur geringfügig über den Unsicherheiten des Untergrund-Ablationssignals, was keine detaillierte Analyse zulässt.

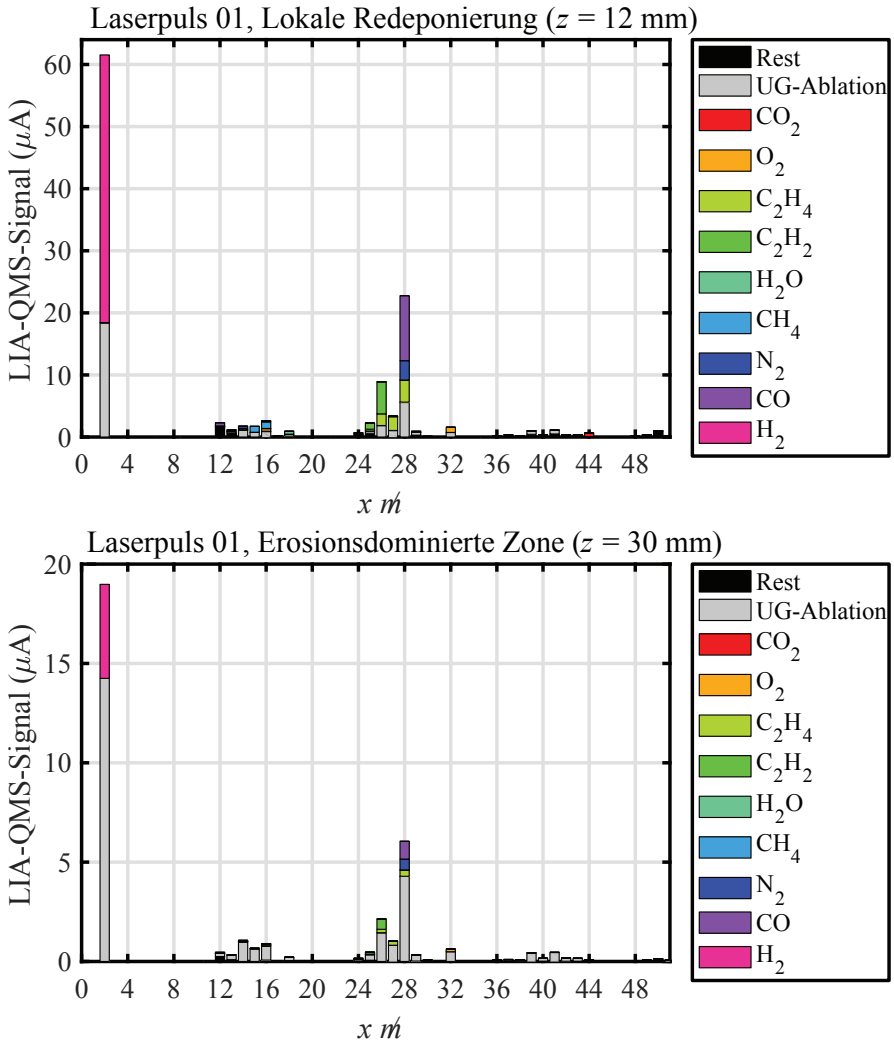

Abbildung 50: Mögliche Analyse der Restgaszusammensetzung nach Ablation im Bereich der lokalen Redeponierung und der erosionsdominierten Zone von Limiter 4, Ziegel 3.

5.2 Wendelstein 7-X Divertor-Baffle-Prallplatten

In der zweiten Kampagne von W7-X wurden anstelle der Limiter fünf Divertormodule, ebenfalls aus Graphit, genutzt [Ped19]. Diese widerstehen extrem hohen permanenten Hitzebelastungen von bis zu 10 $^{MW}/_{m^2}$ [Dha17], welche für die Bereiche auftreten, in denen das Fusionsplasma stark mit den Divertorziegeln wechselwirkt. Neben dem Divertor sind jeweils Divertor-Baffle-Prallplatten montiert, die erhöhten Hitzebelastungen ausgesetzt sind, aber keinen direkten Kontakt zum Plasma besitzen. Abbildung 51 zeigt ein Foto der analysierten Divertor-Baffle-Prallplatte. SEM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur zeigen deutliche Variationen in poloidaler Richtung. FIB-Schnitte zeigen eine Steigerung der Ablagerungsschichtdicke von 0 mm bis zu ≈ 1000 nm.

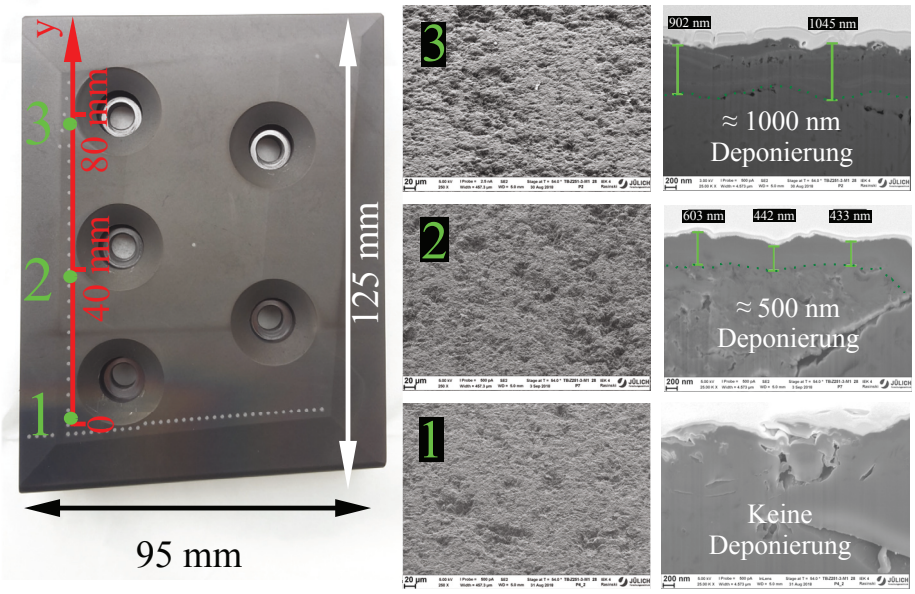

Abbildung 51: Foto der analysierten Divertor-Baffle-Prallplatte. Die Markierungen zeigen die y-Achse in poloidaler Richtung und Positionen der SEM-Aufnahmen mit FIB-Schnitten zur Bestimmung der Schichtdicke der Ablagerung.

Analog zur Analyse des Limiters wird der Wasserstoffgehalt des Divertors für unterschiedliche poloidale Positionen y bestimmt. Die Laserenergie wurde hier um 20 % auf 20 mJ reduziert, was die Tiefenauflösung erhöht. Tabelle 7 zeigt die weiteren Laserparameter. Über Spektrometer #3 wird zusätzlich $H_\alpha(\lambda = 656{,}3\,\text{nm})$ mit hoher spektraler Auflösung detektiert. Die über 25 Laserpulse integrierten Signale sind in Abbildung 52 dargestellt.

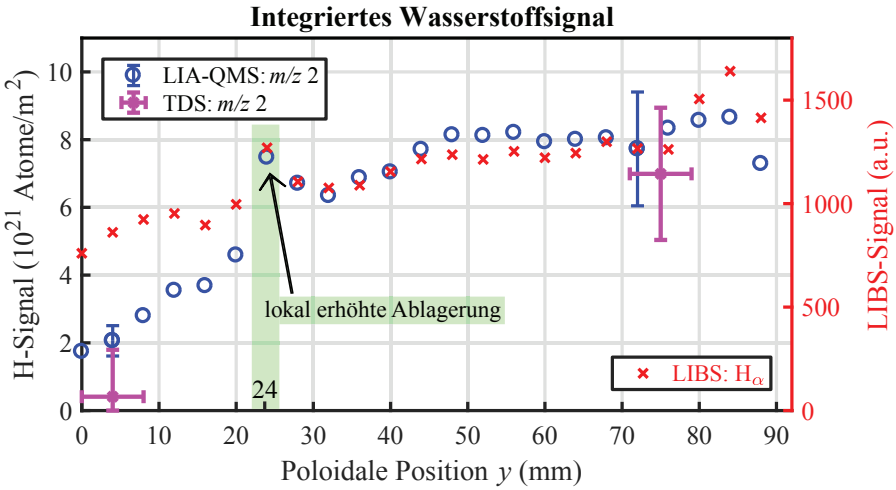

Abbildung 52: Wasserstoffsignal für $^m/_z$ 2 über der poloidalen Position y, vermessen mit LIA-QMS und TDS (jeweils quantitativ: linke y-Achsenskala) sowie LIBS (qualitativ: rechte y-Achsenskala).

Für steigende poloidale Positionen y wird für LIA-QMS und LIBS ein erhöhtes Wasserstoffsignal detektiert. Ein lokales Maximum bei $y = 24\,\text{mm}$ zeigt die lokal erhöhte Ablagerung, was in Abbildung 51 in Form einer schmalen dunklen Verfärbung der Probe in toroidaler Richtung zu sehen ist. Beide Messungen zeigen konstante Signale für $48\,\text{mm} \leq y \leq 72\,\text{mm}$ sowie einen Abfall für den letzten Krater. Die qualitative Übereinstimmung ist folglich sehr gut. Zur Überprüfung der quantitativen LIA-QMS-Ergebnisse wurden wiederum TDS-Analysen von Probenstücken durchgeführt. In den dargestellten Signalen wurde der Wasserstoffgehalt eines Probenstücks der Rückseite der Prallplatte subtrahiert. Die TDS-Teilchendichten stimmen im Rahmen

der Unsicherheiten mit den LIA-QMS-Ergebnissen für $^m/_z$ 2 überein. Eine Analyse der Restgaszusammensetzung zeigt, dass jedoch nur $\approx 50\,\%$ des Wasserstoffgehalts in $^m/_z$ 2 vorliegt (für diese Probe nicht dargestellt, die Methode wurde in Kapitel 5.1.2 vorgestellt). Der durch LIA-QMS bestimmte Wasserstoffgehalt ist folglich um den Faktor zwei höher als der über TDS bestimmte Gehalt für $^m/_z$ 2. Mögliche Erklärungen hierfür sind, dass der Wasserstoffgehalt des subtrahierten Referenzprobenstücks vom Wasserstoff der Probe vor der Plasmaexponierung abweicht. Ferner könnten bei einer TDS-Messung auch Kohlenwasserstoffe ausgegast werden. Es zeigen sich geringe Messsignale für $^m/_z$ 16 und $^m/_z$ 26, die CH_4 und C_2H_2 darstellen könnten. Die Signale wurden im TDS-Aufbau jedoch nicht kalibriert und eine genaue Analyse bedarf weiterer Experimente.

Im Folgenden wird die Ablationsrate in der vorliegenden Messung näher untersucht. Ein FIB-Schnitt der abgelagerten Schicht ($y = 78\,\mathrm{mm}$) mit EDX-Analyse für Kohlenstoff und Sauerstoff ist in Abbildung 53 dargestellt. Es sind schematisch Markierungen der Übergänge von der Oberfläche zur abgelagerten Schicht sowie zum Grundmaterial eingefügt. Diese wurden aus den EDX-Signalen abgeleitet. Schnitte der EDX-Signale von Sauerstoff über z sind in Abbildung 54 dargestellt. Die z-Richtung wird dabei als Probentiefe definiert, wobei $z = 0\,\mathrm{nm}$ hier als Übergang der Ablagerung zum Grundmaterial definiert wurde. Für $z > 0\,\mathrm{nm}$ liegt folglich intrinsischer und implantierter Sauerstoff vor, für negative Werte die abgelagerte Schicht.

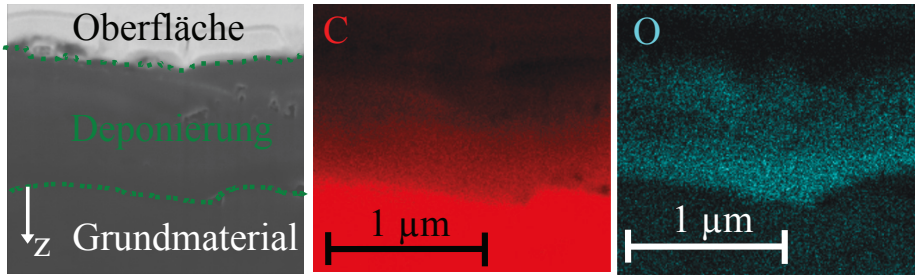

Abbildung 53: Teil des FIB-Schnitts von Position 3 ($y = 78\,\mathrm{mm}$) mit Markierung der Übergänge zur abgelagerten Schicht. In Rot ist das EDX-Signal dieses Ausschnitts für Kohlenstoff dargestellt, in Blau das Sauerstoffsignal.

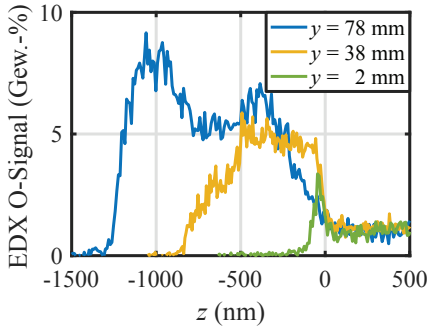

Abbildung 54: EDX-Sauerstoffteilchendichte des Divertor-Baffles in Gewichtsprozent (Gew.-%) an den in Abbildung 51 markierten Positionen.

Für $y = 2\,\text{mm}$ zeigt sich ein geringes und schmales Sauerstoffsignal, das neben einer Deponierung im Plasmabetrieb auch aufgrund von einer nachträglichen Ablagerung von Wasser vorliegen könnte. Für $y = 38\,\text{mm}$ wird eine 500 nm dicke Schicht mit 5 Gewichtsprozent (Gew.-%) Sauerstoff detektiert. Das Signal fällt näherungsweise linear bis zu einer Dicke von 800 nm auf null ab. Die abgelagerte Schicht am oberen Teil der Prallplatte ($y = 78\,\text{mm}$) zeigt einen steilen Sauerstoffanstieg an der Oberfläche und eine 1000 nm dicke abgelagerte Schicht mit $(5 - 8)$ Gew.-% Sauerstoff. Für diese Schicht folgt ein 300 nm dicker Übergang zum Grundmaterial.
Diese Signale werden nun mit den tiefenaufgelösten LIA-QMS- und LIBS-Signalen verglichen. Analog zur Analyse des Limiters korrelieren für die abgelagerte Schicht das Wasserstoff- und Sauerstoffsignal. Wegen des besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wird das Wasserstoffsignal betrachtet.
Abbildung 55 zeigt LIA-QMS- und LIBS-Signale für unterschiedliche poloidale Positionen y über der Laser-Pulsnummer. Für steigende y-Werte wird eine steigende Ablagerungsschichtdicke beobachtet, da mehr Laserpulse benötigt werden, um diese zu ablatieren. Dies zeigt sich auch für die LIBS-Analyse (Abbildung 55b), wobei die Signale nach dem ersten Laserpuls um eine Größenordnung sinken. Zur besseren Veranschaulichung sind die LIBS-Messwerte in Abbildung 56a auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Neben dem Abfall nach dem ersten Laserpuls zeigt sich nach einer unterschiedlichen Laser-Pulsnummer ein weiterer Abfall der Signale. Dieses Signal wird als in das Grundmaterial implantierter Wasserstoff gedeutet. Wird die

Position des Übergangs zum zweiten Abfall überlagert (Abbildung 56b), so liegt, wie in Abbildung 54, für negative Werte die abgelagerte Schicht und für positive Werte das Grundmaterial vor.

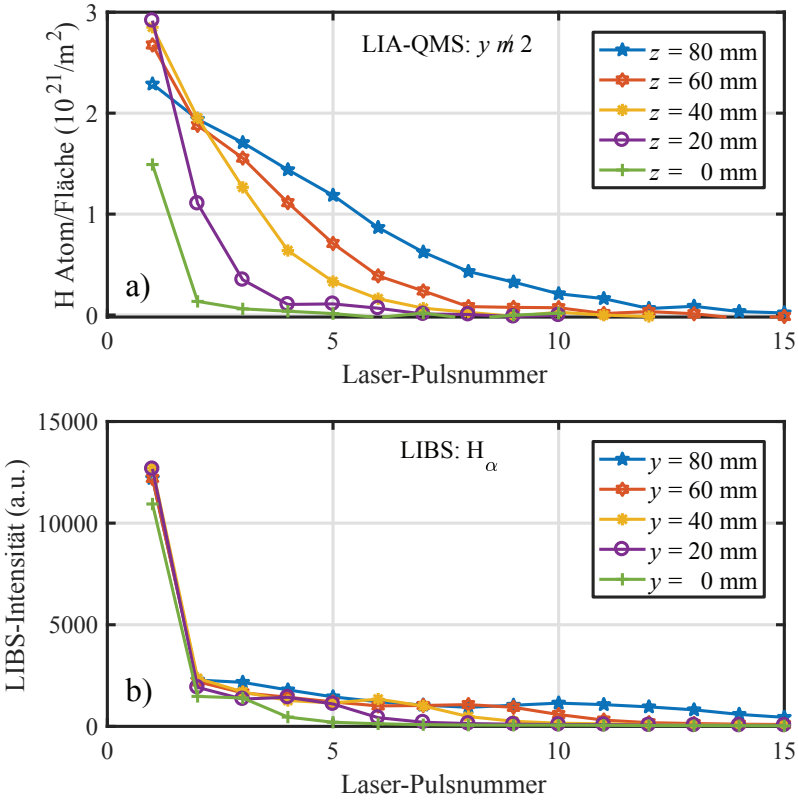

Abbildung 55: a) LIA-QMS- und b) LIBS-Signale über Laser-Pulsnummer der Divertor-Baffle-Graphitprobe an Positionen mit unterschiedlicher Ablagerungsschichtdicke.

Die Laser-Pulsnummern wurden in nm konvertiert. Für die abgelagerte Schicht liegt eine Ablationsrate von 100 $^{nm}/_{Puls}$ vor, ermittelt über die Schichtdicken der FIB-Schnitte (Abbildung 51) und der EDX-Analysen (Abbildung 54). Die Ablationsrate des Grundmaterials beträgt entsprechend der Analysen in Kapitel 4.2.2

für die genutzte Laser-Pulsenergie 66 $^{nm}/_{Puls}$. Für $y = 80\,nm$ liegt zusätzlich zum höheren Wasserstoffsignal in der abgelagerten Schicht auch ein erhöhtes Signal von implantiertem Wasserstoff vor (Tiefe > 0). Auch für die anderen Messungen liegen mit steigender poloidaler Position höhere Teilchendichten im Grundmaterial vor. Die Implantierungs- und Redeponierungsrate korrelieren folglich.

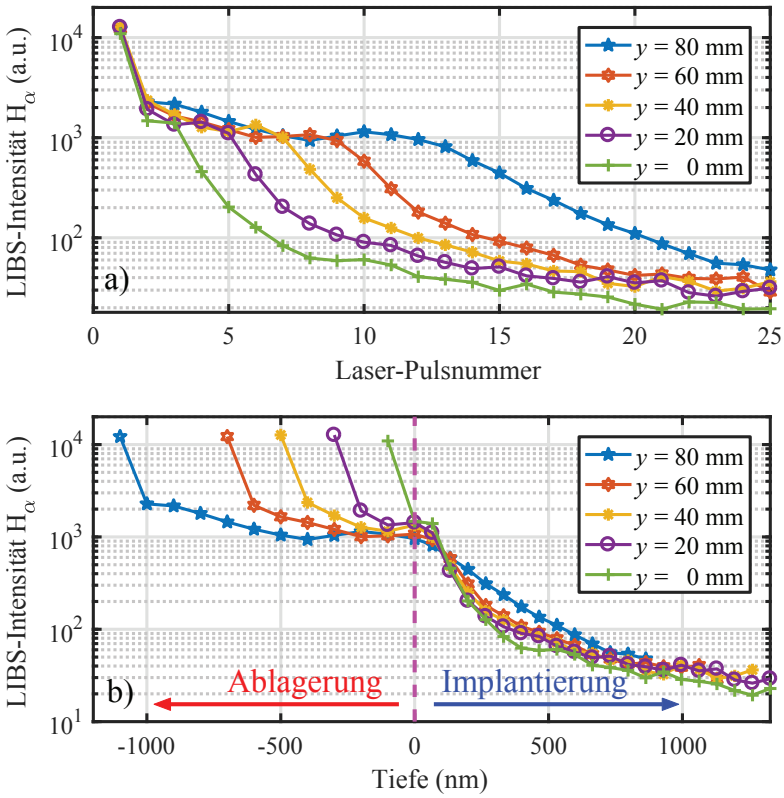

Abbildung 56: a) LIBS-Signal aus Abbildung 55 auf logarithmischer y-Achsenskala. In b) ist die x-Achse kalibriert, wodurch die Signale von abgelagertem und implantiertem Wasserstoff getrennt werden.

Der implantierte Wasserstoff kann aufgrund des Untergrundsignals in der Vakuumkammer anhand von LIA-QMS nicht aufgelöst werden. Zukünftige Experimente in

W7-X und in Fusionsreaktoren werden jedoch Deuteriumplasmen nutzen, für die in massenspektrometrischen Analysen keine signifikanten Untergrundsignale vorliegen.

5.3 Tiefenaufgelöster Deuteriumgehalt in Graphitproben

Bei der Beschreibung der Kalibrierung des Quadrupol-Massenspektrometers wurde gezeigt, dass das Messsignal von $^{m}/_{z}$ 4 nicht durch weitere Untergrundsignale in der Vakuumkammer überlagert wird (Abbildung 21b). Zur Veranschaulichung einer Analyse des Deuteriumgehalts in Kohlenstoff dient als Probenmaterial hier eine Modifikation von Graphit mit einer ungeordneten geometrischen Struktur. Dieses stellt ein alternatives Material für einen aktiv gekühlten Graphitdivertor in W7-X dar [You18].
In der linearen Plasmaanlage PSI-2 in Jülich wurde entsprechend der Parameter in Tabelle 10 Deuterium in der Graphitprobe implantiert. Während der Plasmaexponierung wurden über 40 μm Probenmaterial erodiert, sodass im Gegensatz zu den zuvor analysierten Graphitproben keine deponierte Schicht aus Kohlenwasserstoffen vorliegt. Die Teilchendichte von implantiertem Deuterium ist in der Regel um mehrere Größenordnungen geringer als die Signale von Graphitproben mit hoher Deponierung aus Kapitel 5.1. Die Struktur des Materials ermöglicht jedoch im Vergleich zu anderen Graphitproben eine hohe Teilchendichte von implantiertem Deuterium.

Tabelle 10: Parameter der linearen Plasmaanlage PSI-2 bei Exponierungen einer Graphit- und einer Wolframprobe mittels Deuteriumplasmen.

Probe		Graphit	Wolfram
Dauer der Plasmaexponierung	h	4	3
Temperatur der Probe	°C	190	200
Ionenfluss	$10^{21}\,\mathrm{m^{-2}\,s^{-1}}$	3,5	6
Totale Fluenz	$10^{25}\,\mathrm{m^{-2}}$	5	6,5

Die LIA-QMS- und LIBS-Signale mit Laserparametern analog zu Tabelle 7 sind in Abbildung 57 über der Laser-Pulsnummer dargestellt.

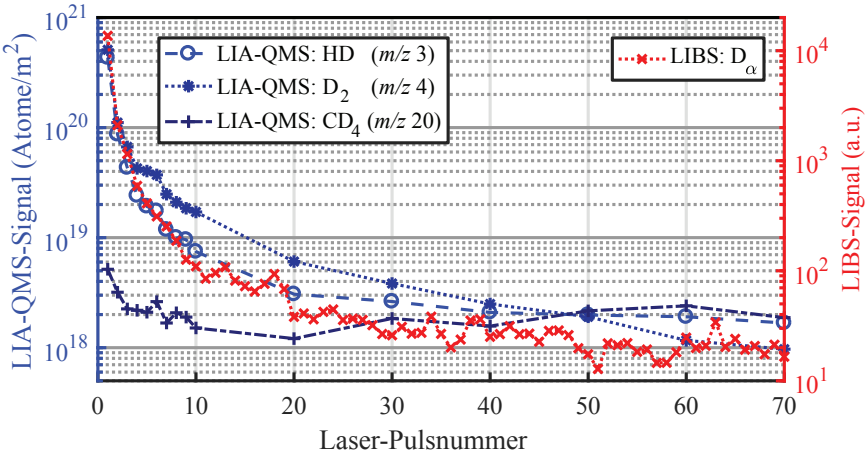

Abbildung 57: LIA-QMS- und LIBS-Signale von implantiertem Deuterium in Graphit. Abbildung nach [You18].

In der Restgasanalyse werden HD ($^m/_z$ 3), D_2 ($^m/_z$ 4) und CD_4 ($^m/_z$ 20) analysiert[14]. Es zeigt sich, dass 42 % des gesamten Deuteriumgehalts im ersten Laserpuls, entsprechend einer Probendicke von ≈ 100 nm, ablatiert werden. Für höhere Pulsnummern werden Teilchendichten in der Größenordnung 10^{18} D Atome/m² mit LIA-QMS detektiert. Das Signal von HD fällt mit steigender Tiefe schneller ab als das Signal von D_2. Dies wird auf Oberflächenkontamination von H zurückgeführt. Ein signifikantes Signal von CD_4 liegt nur in den ersten beiden Ablationen vor. Der leichte Anstieg dieses Signals für hohe Pulsdauern liegt im Rahmen der Messunsicherheiten, die für $^m/_z$ 20 aufgrund der Subtraktion des Argonsignals und des geringeren Kalibrierungsfaktors höher sind als für $^m/_z$ 3 und $^m/_z$ 4.

Der integrierte Deuteriumgehalt beträgt $(1{,}7 \pm 0{,}7) \times 10^{21}$ D Atome/m² mit Unsicherheiten für eine Messreihe von sechs Kratern. Dies ist geringfügig niedriger als für TDS- $((2{,}9 \pm 1{,}2) \times 10^{21}$ D Atome/m²) und NRA-Analysen $((2{,}4 \pm 0{,}5) \times 10^{21}$ D Atome/m²) der Probe. Mögliche Gründe sind weitere Kohlenwasserstoffverbindungen, die in der LIA-QMS-Analyse nicht berücksichtigt wurden, tiefer implantiertes Deuterium sowie

[14] Für $^m/_z$ 20 ist entsprechend der bestimmten Intensität des Zweifachionisationspeaks von Argon nach Gleichung (32) 12 % des Signals von $^m/_z$ 40 subtrahiert.

Inhomogenitäten der Teilchendichte in der porösen Probe[15]. Die TDS-Messdaten und Vergleiche der tiefenaufgelösten Signale von LIA-QMS und NRA sind im Anhang (Seite 109) dargestellt.

Die LIBS-Signale von D_α fallen analog zu den LIA-QMS-Signalen mit steigender Probentiefe innerhalb weniger Laserpulse um zwei Größenordnungen ab. Nach etwa 40 Laserpulsen ist das LIBS-Signal analog zur LIA-QMS-Analyse am Detektionslimit. Im Gegensatz zur Massenspektrometrie ist die Trennung von Wasserstoff- und Deuteriumspektrallinien wie $H_\alpha(\lambda = 656{,}29\,\text{nm})$ und $D_\alpha(\lambda = 656{,}11\,\text{nm})$ nur mit hochauflösenden Spektrometern möglich. Abbildung 58 zeigt die LIBS-Rohsignale von Spektrometer #3 für unterschiedliche Laser-Pulsnummern. Abbildung 59 zeigt das LIBS-Signal des ersten Laserpulses mit Pseudo-Voigt-Anpassungsfunktionen. Hierbei wird verdeutlicht, dass die Linien zwar überlagert sind, eine Trennung der Signale mit dem verwendeten Versuchsaufbau jedoch möglich ist.

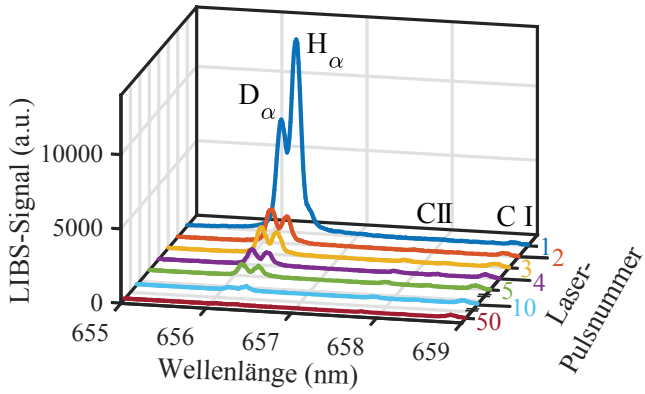

Abbildung 58: LIBS-Rohsignale mit H-, D- und C-Spektrallinien für unterschiedliche Laser-Pulsnummern.

Über die dargestellte Analyse wird weiterhin gezeigt, dass mittels LIA-QMS-Messungen auch geringe Deuteriumteilchendichten in Graphit bis $1 \times 10^{18}\,\text{D Atome}/\text{m}^2$ in einer Probentiefe von 100 nm detektiert werden können. Dies entspricht einer Teilchendichte von $1 \times 10^{19}\,\text{D Atome}/\text{cm}^3$. In einem zukünftigen Betrieb des Testreaktors ITER (mit deutlich längeren Plasmaentladungen von $\approx 400\,\text{s}$) kann aufgrund der

[15] Der Füllfaktor liegt mit einer Dichte von $1{,}15\,\text{g}/\text{cm}^3$ bei $\approx 50\,\%$ [You18].

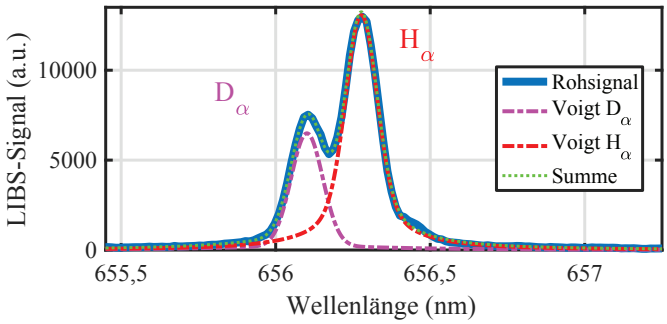

Abbildung 59: LIBS-Rohsignal von Laser-Pulsnummer 1 mit Pseudo-Voigt-Anpassungsfunktionen.

Tritiumrückhaltung Graphit aus sicherheitstechnischen Aspekten nicht als Wandmaterial genutzt werden. Nach [Rot08] wird die Rückhaltung bei der Nutzung von Wolfram und Beryllium um $1-2$ Größenordnungen reduziert. Dies wurde im JET-Tokamak (engl. *"Joint European Torus"*) experimentell bestätigt. Ein Wechsel der PFC von Graphit zu Wolfram und Beryllium zeigte eine Reduktion um einen Faktor $10-20$ [Bre13]. Dies ist einer der Hauptgründe für die Wahl von Wolfram als Divertormaterial in ITER. Im Hinblick auf zukünftige Fusionsreaktoren stellt sich nun die Frage, ob geringe Teilchendichten ebenfalls von implantiertem Deuterium in Metallen mit der entwickelten Methode detektiert werden können.

5.4 Deuteriumrückhaltung in Wolfram

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit der entwickelten Methode auf Metalle wurde eine Wolframprobe in PSI-2 mit Deuteriumplasma exponiert. Die Parameter sind wiederum in Tabelle 10 aufgeführt. Die Ablation pro Laserpuls beträgt für die verwendeten Fluenzen 30 nm, wodurch die Tiefenauflösung im Vergleich zu Graphit steigt, die Messsignale jedoch reduziert werden. Abbildung 60 zeigt LIA-QMS-Signale von HD und D_2 über der Laser-Pulsnummer. Die angegebenen Unsicherheiten stellen das Rauschniveau des Massenspektrometers dar, mögliche systematische Fehler in der Kalibrierung werden hier vernachlässigt.

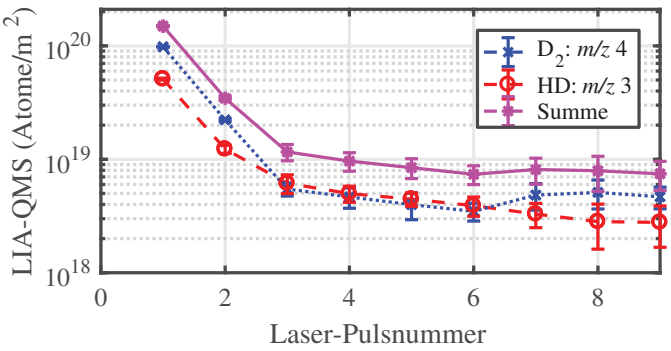

Abbildung 60: LIA-QMS-Signale von HD ($^m/_z$ 3) und D_2 ($^m/_z$ 4) einer in PSI-2 exponierten Wolframprobe.

Für die ersten beiden Laserpulse ist das Signal von D_2 einen Faktor zwei höher als das Signal von HD. Ab dem dritten Laserpuls liegt das Messsignal in der gleichen Größenordnung wie das Detektionslimit. Für $^m/_z$ 3 werden für sechs Laserpulse signifikante Signale detektiert, entsprechend einer Probentiefe von $\approx 180\,\mathrm{nm}$. Folglich konnten für die ersten Laserpulse Signale in den Größenordnungen $(10^{18} - 10^{20})\,^{\mathrm{D\ Atome}}/_{\mathrm{m}^2}$ detektiert werden. Dies entspricht einem Detektionslimit von $1 \times 10^{19}\,^{\mathrm{D\ Atome}}/_{\mathrm{cm}^3}$. Eine Anpassung der Empfindlichkeitsstufe des Quadrupol-Massenspektrometers kann dieses voraussichtlich weiter verbessern, wenn für die ersten Laserpulse geringere Teilchendichten vorliegen. Ein Ausblick auf weitere Analysen und eine Zusammenfassung der Ergebnisse sind im nächsten Kapitel aufgeführt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Ablationsprozess mittels eines Pikosekundenlasers über Vermessungen der Kraterstrukturen, laserinduzierte Plasmaspektroskopie und massenspektrometrische Analysen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse können genutzt werden, um tiefenaufgelöst unbekannte Probenzusammensetzungen, beispielsweise Implantierungen und Verunreinigungen in Kohlenstoff oder Wolfram, zu bestimmen. Flüchtige Elemente, wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Methan, können dabei durch Nutzung von Gaslecks quantitativ vermessen werden, ohne dass Referenzproben mit unterschiedlichen bekannten Elementkonzentrationen zur Kalibrierung benötigt werden. Die Verwendung von Laserwellenlängen in der dritten Harmonischen eines Nd:VO_4 Lasers im ultravioletten Spektralbereich und Pulsdauern von 35 ps führen zu Ablationsraten, die in der gleichen Größenordnung wie die optische und thermische Eindringtiefe liegen. Matrixeffekte und Vermischung der Ergebnisse durch eine signifikante Wärmeeinflusszone werden dadurch gegenüber Messmethoden mit höheren Pulsdauern (wie ms-LID-QMS oder ns-LIBS) deutlich reduziert.
Ein Aspekt der Analyse des Ablationsprozesses ist die ex-situ Kratervermessung unter Verwendung eines Profilometers und eines konfokalen Mikroskops. Hierbei konnten materialabhängige Ablationsraten und Kraterstrukturen ermittelt werden. Zudem wurde die Kraterentstehung bei sukzessiver Ablation analysiert. Es zeigt sich, dass eine tiefenaufgelöste Vermessung einer mehrschichtigen Probe, demonstriert mithilfe einer Solarzelle, möglich ist. Hierbei liegt eine von den Materialeigenschaften (wie thermische Eindringtiefe und Sublimationstemperatur) und der Laserenergie abhängige Kratergröße vor, was trotz der kurzen Pulsdauer als ein thermischer Einfluss in der Ablation gedeutet wird. Daraus folgt, dass für eine quantitative Probenanalyse die Größe des laserinduzierten Kraters vermessen und berücksichtigt werden muss.
Im Zuge dieser Arbeit wurde weiterhin ein Versuchsaufbau zur simultanen Anwendung einer Restgasanalyse und optischer Spektroskopie erstellt. Mit der Kombination dieser Methoden ergänzen sich viele Informationen zum Ablationsprozess und Vorteile der einzelnen Messmethoden. Entscheidend ist, dass die gleichzeitige Anwendung dabei Unsicherheiten wie Schwankungen der Laserleistung oder Verfälschung der Messergebnisse durch Inhomogenitäten der Probe signifikant reduziert. Zur kombinierten Anwendung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie und der

Restgasanalyse wurden die Parameter der laserinduzierten Ablation optimiert. Der beste Kompromiss der Signal-zu-Rausch-Verhältnisse in beiden Methoden (für eine Detektion von Wasserstoff in den Materialien) zeigt sich für hohe Laser-Pulsenergien von $E_L \approx 25\,\mathrm{mJ}$ (entsprechend hoher Intensitäten der vom Plasma emittierten Strahlung) und Pulsdurchmesser auf der Probe von $d_L \approx 700\,\mu\mathrm{m}$. Letzterer ist eine Größenordnung höher als in vielen Anwendungen der laserinduzierten Ablation ([BN10, Sch10, Mus14, Mih18]), was entscheidende Vorteile bietet. Die Laserfluenz ist moderat, sodass eine tiefenaufgelöste Probenanalyse trotz hoher Laser-Pulsenergien möglich ist. Typische Ablationsraten liegen bei $\Delta d_C \approx 100\,{}^{\mathrm{nm}}/_{\mathrm{Puls}}$ für Graphit, $\Delta d_{Si} \approx 270\,{}^{\mathrm{nm}}/_{\mathrm{Puls}}$ für Silizium und $\Delta d_W \approx 30\,{}^{\mathrm{nm}}/_{\mathrm{Puls}}$ für Wolfram. Diese sind in der Regel hinreichend für Analysen im Bereich der Photovoltaik und der Fusionsforschung. Der zweite Vorteil besteht darin, dass durch die großen Durchmesser viel Material ablatiert wird, was in der Analyse des Partialdruckanstiegs zu höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnissen führt. Darüber hinaus ist das Verhältnis der Wärmeeinflusszone zum ablatierten Material gering ($\approx 5\,\%$ für Silizium).
Der Versuchsaufbau ist zusätzlich auf eine quantitative Vermessung des Wasserstoffgehalts von Materialien optimiert worden. In den massenspektrometrischen Analysen werden die Anstiege der Partialdrücke in der Vakuumkammer ohne differentielles Pumpen vermessen. Hierdurch ist das Messsignal proportional zum Partialdruck, was Unsicherheiten in der Kalibrierung verringert. Anhand von unterschiedlichen Kalibrierungslecks wurde die Linearität des Messsignals bei Gaseinlass in die Vakuumkammer für den vorliegenden Messbereich demonstriert. Dies zeigt, dass ein Gleichgewichtszustand der stabilen Neutrale bei Stößen mit der Vakuumkammerwand und keine signifikante Adsorption vorliegen. Der laserinduzierte Signalanstieg für Wasserstoff und Sauerstoff ist zudem auf Zeitskalen der Messung von wenigen Sekunden konstant, Kohlenwasserstoffverbindungen zeigen einen zeitlichen Signalabfall von wenigen Prozent. Für Messungen des Wasserstoffgehalts in Graphitproben wurde die laserinduzierte Fragmentierung über Restgasanalyse eines Quadrupol-Massenspektrometers und mittels eines Flugzeitmassenspektrometers analysiert. Die Fragmentierungsmuster des Quadrupol-Massenspektrometers wurden für die meisten hier relevanten Gase experimentell ermittelt, um mögliche Fehlerquellen für eine Analyse der Restgaszusammensetzung zu reduzieren. Bei einer Detektion von ${}^{m}/_{z}$ 1 bis ${}^{m}/_{z}$ 100 müssen aufgrund der limitierten Auflösung des Quadrupol-

Massenspektrometers einige $^{m}/_{z}$-Signale aufgeteilt werden. In Messungen mit einem hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometer nach laserinduzierter Ablation von Graphit konnte bestätigt werden, dass beispielsweise das Signal von CO^{+} ($^{m}/_{z}$ 28,01) und $C_2H_4^{+}$ ($^{m}/_{z}$ 28,05) getrennt werden kann. Die LIA-QMS-Signale bei einer Analyse von Graphit nach einer Exponierung von Wasserstoff konnten in einer Analyse der Restgaszusammensetzung zum Großteil zugeordnet werden. Es wurde gezeigt, dass für die verwendeten Laserparameter ein Drittel bis die Hälfte des Wasserstoffgehalts in Graphitproben nach laserinduzierter Ablation in Form von Kohlenwasserstoffverbindungen vorliegt. Diese müssen in einer quantitativen Probenanalyse folglich berücksichtigt werden. In einer Variation der Laserintensität wurden außerdem unterschiedlich starke Fragmentierungen der Kohlenstoffverbindungen der Probe beobachtet. Bei Steigerung der Laserfluenz werden hierbei weniger große Moleküle detektiert.

Die qualitativen Ergebnisse von LIA-QMS und LIBS zeigen für unterschiedliche Probentiefen gute Übereinstimmung. Es wurde gezeigt, dass über die LIBS-Signale von nicht-gasförmigen Elementen bei bekannter Probenstruktur die Probentiefen ohne eine ex-situ Analyse bestimmt werden können. Die Durchführung laserinduzierter Plasmaspektroskopie an mehreren Spektrometern erweist sich in der Analyse als vorteilhaft. Zum einen werden Spektrallinien unterschiedlicher Probenkomponenten über die Detektion eines großen Spektralbereichs ($350\,\mathrm{nm} \leq \lambda \leq 800\,\mathrm{nm}$) vermessen. Zusätzlich wird mit hoher spektraler Auflösung und hoher Empfindlichkeit eine Spektrallinie, beispielsweise von Wasserstoff, analysiert. Hier konnten auch geringe Teilchendichten von implantiertem Wasserstoff in Graphit bestimmt werden. Über ähnliche tiefenaufgelöste Implantierungssignale wurden so zudem indirekt Schichtdicken von abgelagerten Kohlenwasserstoffen bestimmt. Für die spektralen Analysen nach laserinduzierter Ablation zeigen sich die höchsten Intensitäten bei koaxialer Detektion der LIBS-Signale.

Die ermittelten Erkenntnisse zur laserinduzierten Ablationsanalyse wurden zur Quantifizierung unbekannter Proben genutzt. Es konnte hierbei erstmalig tiefenaufgelöst der Wasserstoffgehalt von Wendelstein 7-X Limiter und Divertor-Baffle-Graphitproben quantitativ bestimmt werden. Für abgelagerte Kohlenwasserstoffschichten wurden Wasserstoffteilchendichten bis zu $2{,}3 \times 10^{22}\,{}^{\mathrm{H\ Atome}}/_{\mathrm{m}^2}$ ermittelt. Die LIA-QMS-Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit TDS-Analysen von

kleinen Probenstücken der entsprechenden detektierten Zonen. In Messungen der Deuteriumrückhaltungen in Graphit konnten auch deutlich geringere Teilchendichten von 1×10^{18} D Atome/m^2 in einer Probentiefe von 100 nm detektiert werden, entsprechend 1×10^{19} D Atome/cm^3. In ersten Messungen von Deuterium in Wolfram wurde bestätigt, dass dieses Detektionslimit auch für in Metalle implantiertes Deuterium erreicht werden kann.

Im Hinblick auf zukünftige Fusionsreaktoren ist eine detaillierte Analyse der Rückhaltung von Deuterium in Wolfram mit weiteren Messungen von Proben mit unterschiedlichen Deuteriumteilchendichten vorgesehen. Zudem kann die Laserleistung variiert werden, um den Einfluss von laserinduzierter Desorption im Ablationsprozess zu überprüfen, da für Metalle eine größere Wärmeeinflusszone als für Graphit vorliegt. Zur Überprüfung des Einflusses von laserinduzierter Desorption im Ablationsprozess kann die entwickelte Kombination aus LIA-QMS und LIBS auch nach Ablationen mit fs-Pulsdauern getestet und verglichen werden. Die fs-laserinduzierte Ablation wurde hierzu bereits über Reflektivitätsänderungen analysiert [Zha18]. Weitere geplante Messungen des vorgestellten Versuchsaufbaus sind beispielsweise Analysen der Wasserstoffrückhaltung und Kohlenstofferosion in W7-X Divertorziegeln. Dies ist essentiell für die 2021 startende Betriebsphase 2, in welcher der Übergang von Plasmaentladungen mit Dauern von einigen Sekunden bis hin zu 30 Minuten geplant ist. Für zukünftige Messungen ist zudem eine Modifikation des vorgestellten Versuchsaufbaus zur in-situ Analyse der Ablationsraten im laserinduzierten Ablationsprozess geplant. Hierzu wird die Masse des ablatierten Probenmaterials über die Resonanzfrequenzänderung einer Quarzkristall-Mikrowaage ermittelt, auf der die Probe präpariert ist.

Für eine mögliche in-situ Anwendung von LIBS in kritischen Umgebungen (beispielsweise zur Wasserstoffrückhaltungsanalyse in W7-X), gegebenenfalls kombiniert mit LIA-QMS, werden die Methoden weiter untersucht und optimiert. Hierzu müssen Messungen unter den Bedingungen des Fusionsexperiments durchgeführt und die Nachweisgrenzen detailliert geprüft werden. Bei erfolgreicher Umsetzung ist ebenfalls eine Anwendung in ITER möglich. Die Detektion der Tritiumrückhaltung durch laserinduzierte Desorption könnte durch Ablation ersetzt oder ergänzt werden.

Anhang

Übersicht der analysierten Graphitproben

Eine Übersicht der unterschiedlichen analysierten Graphitproben ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Eigenschaften der analysierten Graphitproben. Unter „Exponiert“ ist die Betriebsphase (engl. *”Operation Phase”*, OP) von Wendelstein 7-X angegeben, jeweils mit Wasserstoff- und Heliumplasmen.

Material	Kapitel	Exponiert	Eigenschaften
W7-X Limiter	3.2, 3.3	in OP 1.1	Feinkorngraphit „Sigrafine R 6510“ mit Hintergrunddeponierung
HOPG	3.4.2	Nein	Reiner pyrolytischer Graphit der Firma MaTecK GmbH, nicht ausgeheizt
R 6650	4.2.1,4.2.2	Nein	Pyrolytischer Graphit wie „EK98“, poliert, ausgeheizt
a-C:D	4.2.3, 4.3	Nein	Amorphe Kohlenstoffschicht auf W mit implantiertem D, hergestellt in PADOS, entsprechend NRA-Analyse: $^{D}/_{C} = 0{,}59$
W7-X Limiter	5.1	in OP 1.1	Feinkorngraphit „Sigrafine R 6510“
Limiter Ref.	5.1.1	Nein	„Referenzprobe“ für TDS (Tabelle 8), nicht exponiertes Vorführmodell (R 6510)
W7-X Baffle	5.2	in OP 1.2	Feinkorngraphit
Graphit	5.3	in PSI-2	Graphit mit ungeordneter geometrischer Struktur [You18], Füllfaktor $\approx 50\,\%$

TDS- und NRA-Daten von Deuterium in Graphit

Nachfolgend wird der in Kapitel 5.3 diskutierte tiefenaufgelöste Deuteriumgehalt einer Graphitprobe näher analysiert. Tabelle 12 zeigt die LIA-QMS-Daten aus Abbildung 57. Eine schematische Übersicht der Probe und die Positionen der Messungen sind in Abbildung 61 dargestellt.

Tabelle 12: Deuteriumteilchendichten in Graphit entsprechend der LIA-QMS-Signale in Abbildung 57.

Laser-Pulsnummer	Tiefe (approx.)	LIA-QMS-Signal $^{m}/_{z}$ 3	LIA-QMS-Signal $^{m}/_{z}$ 4	LIA-QMS-Signal $^{m}/_{z}$ 20
	μm	10^{20} D Atome/$_{m^2}$	10^{20} D Atome/$_{m^2}$	10^{20} D Atome/$_{m^2}$
1	0,0 - 0,1	4,316	5,091	0,052
2	0,1 - 0,2	0,868	1,110	0,032
3	0,2 - 0,3	0,432	0,668	0,023
4	0,3 - 0,4	0,241	0,426	0,022
5	0,4 - 0,5	0,192	0,403	0,021
6	0,5 - 0,6	0,174	0,372	0,026
7	0,6 - 0,7	0,118	0,248	0,017
8	0,7 - 0,8	0,100	0,210	0,021
9	0,8 - 0,9	0,096	0,185	0,019
10	0,9 - 1,0	0,075	0,171	0,015
20	1,9 - 2,0	0,031	0,061	0,012
30	2,9 - 3,0	0,026	0,038	0,018
40	3,9 - 4,0	0,021	0,025	0,016
50	4,9 - 5,0	0,020	0,019	0,022
60	5,9 - 6,0	0,019	0,012	0,024
70	6,9 - 7,0	0,017	0,010	0,019
80	7,9 - 8,0	0,015	0,004	0,021
90	8,9 - 9,0	0,012	0,004	0,018
100	9,9 - 10,0	0,010	0,002	0,021
1 - 100	0 - 10	8,558	12,284	1,914

Die angegebenen Probentiefen sind entsprechend der Ablationsraten von Kohlenwasserstoffschichten nach Abbildung 51 approximiert. Die LIA-QMS-Signale wurden für Pulsnummern > 10 nur alle 10 Laserpulse detektiert und werden für das integrierte Deuteriumsignal kubisch interpoliert. 42 % des gesamten Deuteriumgehalts in der Probe wird mit dem ersten Laserpuls ablatiert. Nach 10 Laserpulsen, entsprechend einer Tiefe von 1 μm, beträgt der Anteil 69 %. Dieser kann mit der durchgeführten NRA-Analyse verglichen werden. Die Daten an zwei Positionen dieser Probe sind in Tabelle 13 aufgeführt. Für eine Abschätzung der Tiefe in μm wird die Dichte von Graphit angenommen.

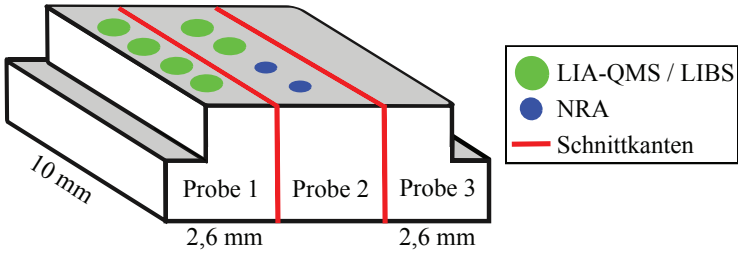

Abbildung 61: Darstellung der mittels LIA-QMS, LIBS und NRA vermessenen Probenpositionen auf der Graphitprobe. Die plasmaexponierte Fläche ist in grau markiert. Probe 1 und 3 wurden anhand von TDS analysiert. Abbildung nach [You18].

Tabelle 13: NRA-Analyse der tiefenaufgelösten Deuteriumrückhaltung in Graphit.

Tiefe 10^{18} Atome/m²	Tiefe (ca.) μm	NRA-Messung 1 D Atome/m²	NRA-Messung 2 D Atome/m²
0 - 10	0 - 1	$1{,}5 \times 10^{21}$	$1{,}5 \times 10^{21}$
10 - 30	1 - 3	$7{,}0 \times 10^{20}$	$4{,}0 \times 10^{20}$
30 - 70	3 - 7	$4{,}0 \times 10^{20}$	$2{,}0 \times 10^{20}$
70 - 90	7 - 9	$6{,}1 \times 10^{19}$	$6{,}1 \times 10^{19}$
90 - 100	9 - 10	0	0
0 - 100	0 - 10	$2{,}66 \times 10^{21}$	$2{,}16 \times 10^{21}$

Die NRA-Analysen zeigen, dass 56 % – 69 % des Deuteriumgehalts im ersten μm der Probe vorliegen, was in guter Übereinstimmung mit den LIA-QMS-Daten ist. Die integrierten, quantitativen Signale stimmen innerhalb der Unsicherheiten der Messmethoden von jeweils $\approx 20\,\%$ ebenfalls überein.

Tabelle 14 zeigt die TDS-Signale von zwei Probenstücken, die auf einer Fläche von 10 mm × 2,6 mm exponiert wurden. Die erste Probe wurde vor der Messung an vier Positionen mittels LIA-QMS analysiert, was in der Berechnung des TDS-Signals pro exponierter Fläche berücksichtigt wird. Die TDS-Wasserstoffsignale der zwei

Probenstücke sind mit einer Abweichung von 7 % vergleichbar hoch, was auf geringe Unsicherheiten aufgrund der Normierung hindeutet. Es zeigt sich jedoch, dass die in der linearen Plasmaanlage PSI-2 durchgeführte Implantierung von Deuterium um einen Faktor zwei zwischen den beiden Probenseiten variiert. Die integrierten, quantitativen LIA-QMS- und NRA-Signale liegen innerhalb der ermittelten TDS-Teilchendichten.

Tabelle 14: TDS-Analysen der Deuteriumrückhaltung von zwei Teilstücken der exponierten Graphitprobe.

			Probe 1	Probe 3
TDS-Rohsignal	m/z 2	10^{-4} As	7,13	7,30
TDS-Rohsignal	m/z 3	10^{-5} As	3,70	2,00
TDS-Rohsignal	m/z 4	10^{-5} As	1,14	0,57
Kalibrierungsfaktor	m/z 2	10^{-16} μAs/Atom	9,32	
Kalibrierungsfaktor	m/z 4	10^{-16} μAs/Atom	2,37	
TDS absolut	m/z 2	10^{17} H_2 Moleküle	7,65	7,83
TDS absolut	m/z 3	10^{16} HD Moleküle	4,89	2,64
TDS absolut	m/z 4	10^{16} D_2 Moleküle	4,78	2,41
Exponierte Fläche		mm^2	24,5	26,0
TDS-Signal H / Fläche	m/z 2 + m/z 3	10^{22} H Atome/m^2	3,33	3,11
TDS-Signal D / Fläche	m/z 3 + m/z 4	10^{21} D Atome/m^2	**3,96**	**1,94**

Literatur

[Amo99] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli und R. Velotta, *Characterization of laser-ablation plasmas*, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **32**, R131–R172 (1999).

[Ani74] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich und T. L. Perel'man, *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*, Sov. Phys.-JETP **39**, 375–377 (1974).

[Ban17] S. P. Banerjee, T. Sarnet, P. Siozos, M. Loulakis, D. Anglos und M. Sentis, *Characterization of organic photovoltaic devices using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. **418**, 542–547 (2017).

[Bau04] M. Bauer, *Bestimmung der Wachstumsprecursoren für amorphe Kohlenwasserstoffschichten in gepulsten Methanplasmen*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (2004).

[Bey07] W. Beyer, J. Hüpkes und H. Stiebig, *Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics*, Thin Solid Films **516**, 147–154 (2007).

[Bjö96] A. Björck, *Numerical Methods for Least Squares Problems*, 6 Aufl., Society for Industrial and Applied Mathematics (1996).

[BN10] J. Byskov-Nielsen, J. M. Savolainen, M. S. Christensen und P. Balling, *Ultrashort pulse laser ablation of metals: Threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **101**, 97–101 (2010).

[Bre07] S. Brezinsek, A. Pospieszczyk, D. Borodin, M. F. Stamp, R. Pugno, A. G. McLean, U. Fantz, A. Manhard, A. Kallenbach, N. H. Brooks, et al., *Hydrocarbon injection for quantification of chemical erosion yields in tokamaks*, J. Nucl. Mater. **363-365**, 1119–1128 (2007).

[Bre13] S. Brezinsek, T. Loarer, V. Philipps, H. G. Esser, S. Grünhagen, R. Smith, R. Felton, J. Banks, P. Belo, A. Boboc, et al., *Fuel retention studies with the ITER-Like Wall in JET*, Nucl. Fusion **53**, 8 (2013).

[Bre17] C. Breyer, D. Bogdanov, A. Gulagi, A. Aghahosseini, L. S. Barbosa, O. Koskinen, M. Barasa, U. Caldera, S. Afanasyeva, M. Child, J. Farfan und P. Vainikka, *On the role of solar photovoltaics in global energy transition scenarios*, Prog. Photovoltaics Res. Appl. **25**, 727–745 (2017).

[Bro18] T. W. Brown, T. Bischof-niemz, K. Blok, C. Breyer, H. Lund und B. V. Mathiesen, *Response to 'Burden of proof : A comprehensive review of the feasibility of 100 % renewable-electricity systems'*, Renew. Sustain. Energy Rev. **92**, 834–847 (2018).

[Bul01] N. M. Bulgakova und A. V. Bulgakov, *Pulsed laser ablation of solids: Transition from normal vaporization to phase explosion*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **73**, 199–208 (2001).

[Cap04] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna und A. De Giacomo, *Laser-induced plasma expansion: Theoretical and experimental aspects*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **59**, 271–289 (2004).

[Cas14] M. Castillejo, P. M. Ossi und L. V. Zhigilei, *Lasers in Materials Science*, Springer Ser. Mater. Sci., vol. 191, Springer, 2014.

[Chi96] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben und A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **63**, 109–115 (1996).

[Cho99] Y.-K. Choi, H.-S. Im und K.-W. Jung, *Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation*, Int. J. Mass Spectrom. **189**, 115–123 (1999).

[Cho15] Y. Cho, S. Sugita, S. Kameda, Y. N. Miura, K. Ishibashi, S. Ohno, S. Kamata, T. Arai, T. Morota, N. Namiki und T. Matsui, *High-precision potassium measurements using laser-induced breakdown spectroscopy under high vacuum conditions for in situ K-Ar dating of planetary surfaces*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **106**, 28–35 (2015).

[Cho16] Y. Cho, S. Sugita, Y. N. Miura, R. Okazaki, N. Iwata, T. Morota und S. Kameda, *An in-situ K-Ar isochron dating method for planetary landers*

using a spot-by-spot laser-ablation technique, Planet. Space Sci. **128**, 14–29 (2016).

[Chr00] N. P. Christian, R. J. Arnold und J. P. Really, *Improved calibration of time-of-flight mass spectra by simplex optimization of electrostatic ion calculations*, Anal. Chem. **72**, 3327–3337 (2000).

[Ciu99] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti und E. Tognoni, *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*, Appl. Spectrosc. **53**, 960–964 (1999).

[Cla02] F. Claeyssens, M. N. R. Ashfold, E. Sofoulakis, C. G. Ristoscu, D. Anglos und C. Fotakis, *Plume emissions accompanying 248 nm laser ablation of graphite in vacuum: Effects of pulse duration*, J. Appl. Phys. **91**, 6162–6172 (2002).

[Cla03] F. Claeyssens, S. J. Henley und M. N. Ashfold, *Comparison of the ablation plumes arising from ArF laser ablation of graphite, silicon, copper, and aluminum in vacuum*, J. Appl. Phys. **94**, 2203–2211 (2003).

[Cru13] I. Crupi, S. Boscarino, G. Torrisi, G. Scapellato, S. Mirabella, G. Piccitto, F. Simone und A. Terrasi, *Laser irradiation of ZnO:Al/Ag/ZnO:Al multilayers for electrical isolation in thin film photovoltaics*, Nanoscale Res. Lett. **8**, 392 (2013).

[Dar12] S. Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer und D. Morvan, *Laser-induced breakdown spectroscopy for photovoltaic silicon wafer analysis*, Prog. Photovoltaics Res. Appl. **20**, 463–471 (2012).

[Dav17] S. A. Davari, S. Hu, R. Pamu und D. Mukherjee, *Calibration-free quantitative analysis of thin-film oxide layers in semiconductors using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, J. Anal. At. Spectrom. **32**, 1378–1387 (2017).

[DeC18] A. De Castro, A. Sepetys, M. González und F. L. Tabarés, *Temperature dependence of liquid lithium film formation and deuterium retention on hot W samples studied by LID-QMS. Implications for future fusion reactors*, Nucl. Fusion **58**, 1–19 (2018).

[Dha17] C. P. Dhard, M. Balden, T. Braeuer, S. Brezinsek, J. W. Coenen, A. Dudek, G. Ehrke, D. Hathiramani, S. Klose, R. König, et al., *Preparation of Erosion and Deposition Investigations on Plasma Facing Components in Wendelstein 7-X*, Phys. Scr. **T170**, 014010 (2017).

[Din11] K. Ding, T. Kirchartz, B. E. Pieters, C. Ulbrich, A. M. Ermes, S. Schicho, A. Lambertz, R. Carius und U. Rau, *Characterization and simulation of a-Si:H/μc-Si:H tandem solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 3318–3327 (2011).

[Dob72] R. Dobrozemsky, *Experience with a Computer Program for Residual Gas Analyzers*, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 220–223 (1972).

[Dos03] V. Dose, *Bayesian inference in physics: case studies*, Reports Prog. Phys. **66**, 1421–1461 (2003).

[Doy81] B. L. Doyle, W. R. Wampler und D. K. Brice, *Temperature dependence of H saturation and isotope exchange*, J. Nucl. Mater. **103**, 513–517 (1981).

[DV13] D. Diego-Vallejo, D. Ashkenasi, A. Lemke und H. J. Eichler, *Selective ablation of Copper-Indium-Diselenide solar cells monitored by laser-induced breakdown spectroscopy and classification methods*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **87**, 92–99 (2013).

[Eff17] F. Effenberg, Y. Feng, O. Schmitz, H. Frerichs, S. A. Bozhenkov, H. Hölbe, R. König, M. Krychowiak, T. S. Pedersen, D. Reiter und L. Stephey, *Numerical investigation of plasma edge transport and limiter heat fluxes in Wendelstein 7-X startup plasmas with EMC3-EIRENE*, Nucl. Fusion **57**, 036021 (2017).

[Gad13] P. Gadonneix, M.-J. Nadeaue und Y. D. Kim, *World Energy Scenarios - Composing energy futures to 2050*, Tech. report, Paul Scherrer Institute, 2013.

[Gau14] G. Gauglitz (ed.), *Handbook of Spectroscopy 2*, 2 Aufl., John Wiley & Sons (2014).

[Gie14] N. Gierse, *Assessment of Laser Induced Ablation Spectroscopy (LIAS) as a method for quantitative in situ surface diagnostic in plasma environments*, Dissertation, Universität zu Köln (2014).

[Gir18] D. Girón, T. Delgado, J. Ruiz, L. M. Cabalín und J. J. Laserna, *In-situ monitoring and characterization of airborne solid particles in the hostile environment of a steel industry using stand-off LIBS*, Meas. J. Int. Meas. Confed. **115**, 1–10 (2018).

[Gra85] A. L. Gray, *Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry*, Analyst **110**, 551–556 (1985).

[Gro95] R. H. Groeneveld, R. Sprik und A. Lagendijk, *Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au*, Phys. Rev. B **51**, 11433–11445 (1995).

[Hag75] H.-J. Hagemann, W. Gudat und C. Kunz, *Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al2O3*, J. Opt. Soc. Am. **65**, 742–744 (1975).

[Hah12] D. W. Hahn und N. Omenetto, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields*, Appl. Spectrosc. **66**, 347–419 (2012).

[Hir13] T. Hirai, F. Escourbiac, S. Carpentier-Chouchana, A. Fedosov, L. Ferrand, T. Jokinen, V. Komarov, A. Kukushkin, M. Merola, R. Mitteau, et al., *ITER tungsten divertor design development and qualification program*, Fusion Eng. Des. **88**, 1798–1801 (2013).

[Hor01] I. Horn, M. Guillong und D. Günther, *Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - Implications for LA-ICP-MS*, Appl. Surf. Sci. **182**, 91–102 (2001).

[Inf17] Inficon, *Kalibriertes Heliumtestleck TL4-6*, 2017.

[Int18] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2018*, OECD (2018).

[Irr08] F. Irrek, *Entwicklung einer In-situ-Meßmethode zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts amorpher Kohlenwasserstoffschichten in Fusionsanlagen*, Dissertation, Universität Düsseldorf (2008).

[Kel88] R. Kelly und R. Dreyfus, *On the effect of Knudsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption*, Surf. Sci. **198**, 263–276 (1988).

[Kér96] D. Kéroack und B. Terreault, *Re-emission of deuterium implanted in carbon by laser desorption*, J. Nucl. Mater. **231**, 47–54 (1996).

[Kir61] G. Kirchhoff und R. Bunsen, *XLII. Chemical analysis by spectrum-observations.—Second memoir*, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. **22**, 329–349 (1861).

[Kir00] A. Kirschner, V. Philipps und J. Winter, *Simulation of the plasma – wall interaction in a tokamak with the Monte Carlo code ERO-TEXTOR*, Nucl. Fusion **40**, 989–1001 (2000).

[Kra95] D. J. Krajnovich, *Laser sputtering of highly oriented pyrolytic graphite at 248 nm*, J. Chem. Phys. **102**, 726–743 (1995).

[Kro85] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Nature **318**, 162–163 (1985).

[Lab16] T. A. Labutin, V. N. Lednev, A. A. Ilyin und A. M. Popov, *Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. **31**, 90–118 (2016).

[Lah15] N. L. Lahaye, J. Kurian, P. K. Diwakar, L. Alff und S. S. Harilal, *Femtosecond laser ablation-based mass spectrometry: An ideal tool for stoichiometric analysis of thin films*, Sci. Rep. **5**, 13121 (2015).

[LeD05] B. Le Drogoff, F. Vidal, S. Laville, M. Chaker, T. Johnston, O. Barthélemy, J. Margot und M. Sabsabi, *Laser-ablated volume and depth as a function of pulse duration in aluminum targets*, Appl. Opt. **44**, 278–281 (2005).

[Lev04] E. Leveugle, D. S. Ivanov und L. V. Zhigilei, *Photomechanical spallation of molecular and metal targets: Molecular dynamics study*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **79**, 1643–1655 (2004).

[Ley18] Leybold-Heraeus-GmbH, *Ionivac Im210D*, 2018.

[Li17] C. Li, N. Gierse, J. Oelmann, S. Brezinsek, M. Rasinski, C. Prakash Dhard, T. S. Pedersen, R. König, Y. Liang, H. Ding und Ch. Linsmeier, *Laser-induced breakdown spectroscopy for Wendelstein 7-X stellarator limiter tile analysis*, Phys. Scr. **T170**, 014004 (2017).

[Li19] C. Li, J. Oelmann, S. Brezinsek, M. Rasinski, C. P. Dhard, R. König, Y. Liang, H. Ding und Ch. Linsmeier, *Quantitative analysis of elemental depth on Wendelstein 7-X divertor baffle screws by picosecond laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. **160**, 105689 (2019).

[Lid05] D. R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL (2005).

[Lie01] J. Lienhard IV und J. Lienhard V, *A Heat Transfer Textbook*, 3 Aufl., Phlogiston Press (2001).

[Lin05] P. J. Linstrom und W. G. Mallard (eds.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology (2005).

[Mai05] D. Maisonnier, I. Cook, P. Sardain, R. Andreani, L. D. Pace, R. Forrest, L. Giancarli, S. Hermsmeyer, P. Norajitra, N. Taylor und D. Ward, *A conceptual study of commercial fusion power plants. Final report of the European Fusion Power Plant Conceptual Study (PPCS)*, Tech. report, European Fusion Development Agreement, 2005.

[Mal13] A. Malaquias, V. Philipps, A. Huber, A. Hakola, J. Likonen, J. Kolehmainen, S. Tervakangas, M. Aints, P. Paris, M. Laan, et al., *Development of ITER relevant laser techniques for deposited layer characterisation and tritium inventory*, J. Nucl. Mater. **438**, 936–939 (2013).

[Mao00a] S. S. Mao, X. Mao, R. Greif und R. E. Russo, *Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2464–2466 (2000).

[Mao00b] S. S. Mao, X. Mao, R. Greif und R. E. Russo, *Simulation of a picosecond laser ablation plasma*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3370–3372 (2000).

[Mar03] V. Margetic, K. Niemax und R. Hergenröder, *Application of femtosecond laser ablation time-of-flight mass spectrometry to in-depth multilayer analysis*, Anal. Chem. **75**, 3435–3439 (2003).

[Mar17] Y. Martynova, S. Möller, M. Rasiński, D. Matveev, M. Freisinger, K. Kiss, A. Kreter, B. Unterberg, S. Brezinsek und Ch. Linsmeier, *Deuterium retention in RAFM steels after high fluence plasma exposure*, Nucl. Mater. Energy **12**, 648–654 (2017).

[May09] M. Mayer, E. Gauthier, K. Sugiyama und U. von Toussaint, *Quantitative depth profiling of deuterium up to very large depths*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms **267**, 506–512 (2009).

[McN14] A. McNaught und A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, vol. 2, Blackwell Scientific Publications (2014).

[MD18] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, et al., *Global warming of 1.5°C*, Tech. report, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 2018.

[Mih18] I. N. Mihailescu und A. P. Caricato, *Pulsed Laser Ablation: Advances and Applications in Nanoparticles and Nanostructuring Thin Films*, Pan Stanford Publishing (2018).

[MK17] M. Markiewicz-Keszycka, X. Cama-Moncunill, M. P. Casado-Gavalda, Y. Dixit, R. Cama-Moncunill, P. J. Cullen und C. Sullivan, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review*, Trends Food Sci. Technol. **65**, 80–93 (2017).

[Möl14] S. Möller, D. Alegre, A. Kreter, P. Petersson, H. G. Esser und U. Samm, *Thermo-chemical fuel removal from porous materials by oxygen and nitrogen dioxide*, Phys. Scr. **T159**, 014065 (2014).

[Mus14] S. Musazzi und U. Perini (eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*, 182 Aufl., Springer Series in Optical Sciences (2014).

[Nol12] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Laser-Induced Break. Spectrosc., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.

[Oel18] J. Oelmann, N. Gierse, C. Li, S. Brezinsek, M. Zlobinski, B. Turan, S. Haas und Ch. Linsmeier, *Depth-resolved sample composition analysis using laser-induced ablation-quadrupole mass spectrometry and laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **144**, 38–45 (2018).

[Oel19] J. Oelmann, C. Li, S. Brezinsek, M. Rasinski, C. Prakash, R. König, V. Winters und Ch. Linsmeier, *Depth resolved analysis of hydrogen in W7-X graphite components using laser-induced ablation-quadrupole mass spectrometry (LIA-QMS)*, Nucl. Mater. Energy **18**, 153–158 (2019).

[Pal00] S. Palanco und J. J. Laserna, *Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities*, J. Anal. At. Spectrom. **15**, 1321–1327 (2000).

[Par15] P. Paris, K. Piip, A. Hakola, M. Laan, M. Aints, S. Koivuranta, J. Likonen, A. Lissovski, M. Mayer, R. Neu, V. Rohde und K. Sugiyama, *Development of laser induced breakdown spectroscopy for studying erosion, deposition, and fuel retention in ASDEX Upgrade*, Fusion Eng. Des. **98-99**, 1349–1352 (2015).

[Ped16] T. S. Pedersen, M. Otte, S. Lazerson, P. Helander, S. Bozhenkov, C. Biedermann, T. Klinger, R. C. Wolf, H. S. Bosch, I. Abramovic, et al., *Confirmation of the topology of the Wendelstein 7-X magnetic field to better than 1:100,000*, Nat. Commun. **7**, 13493 (2016).

[Ped19] T. S. Pedersen, R. König, M. Krychowiak, M. Jakubowski, J. Baldzuhn, S. Bozhenkov, G. Fuchert, A. Langenberg, H. Niemann, D. Zhang, et al., *First results from divertor operation in Wendelstein 7-X*, Plasma Phys. Control. Fusion **61**, 014035 (2019).

[Pen16] J. Peng, F. Liu, F. Zhou, K. Song, C. Zhang, L. Ye und Y. He, *Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: A review*, TrAC - Trends Anal. Chem. **85**, 260–272 (2016).

[Pet00] T. Pettke, C. A. Heinrich, A. C. Ciocan und D. Günther, *Quadrupole mass spectrometry and optical emission spectroscopy: Detection capabilities and representative sampling of short transient signals from laser-ablation*, J. Anal. At. Spectrom. **15**, 1149–1156 (2000).

[Phi07] C. Phipps (ed.), *Laser Ablation and its Applications*, 1 Aufl., Springer US (2007).

[Phi13] V. Philipps, A. Malaquias, A. Hakola, J. Karhunen, G. Maddaluno, S. Almaviva, L. Caneve, F. Colao, E. Fortuna, P. Gasior, et al., *Development of laser-based techniques for in situ characterization of the first wall in ITER and future fusion devices*, Nucl. Fusion **53**, 93002 (2013).

[Poz17] D. Pozebon, G. L. Scheffler und V. L. Dressler, *Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: A follow-up review*, J. Anal. At. Spectrom. **32**, 890–919 (2017).

[Ras16] M. Rasinski, S. Möller, J. Steffens, B. Unterberg, K. Sugiyama, T. Schwarz-Selinger, A. Kreter und Ch. Linsmeier, *Morphology and composition of Fe-W coatings after deuterium plasma exposure as a model system for RAFM steels*, Phys. Scr. **2016**, 014013 (2016).

[Rot08] J. Roth, E. Tsitrone, T. Loarer, V. Philipps, S. Brezinsek, A. Loarte, G. F. Counsell, R. P. Doerner, K. Schmid, O. V. Ogorodnikova und R. A. Causey, *Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures*, Plasma Phys. Control. Fusion **50**, 103001 (2008).

[Rot09] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, T. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, et al., *Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER*, J. Nucl. Mater. **390-391**, 1–9 (2009).

[Sch10] P. Schaaf (ed.), *Laser Processing of Materials*, vol. 139, Springer-Verlag (2010).

[Šed06] O. Šedo, M. Alberti, J. Janča und J. Havel, *Laser desorption-ionization time of flight mass spectrometry of various carbon materials*, Carbon N. Y. **44**, 840–847 (2006).

[Ser17] G. Sergienko, H. G. Esser, M. Nonhoff, A. Huber, M. Freisinger und Ch. Linsmeier, *Improving accuracy of Penning gauge spectroscopy for the determination of hydrogen isotope H/D ratios*, Fusion Eng. Des. **123**, 906–910 (2017).

[Sin18] A. Singh, B. Turan, S. Haas, A. Lambertz, K. Ding und U. Rau, *Damage-free Ablation Process for Back-contacted Silicon Heterojunction Solar Cells*, J. Laser Micro/Nanoengineering **13**, 314–323 (2018).

[Sol14] J. Solé, *In situ determination of K-Ar ages from minerals and rocks using simultaneous laser-induced plasma spectroscopy and noble gas mass spectrometry*, Chem. Geol. **388**, 9–22 (2014).

[Sta09] J. Stasic, M. Trtica, B. Gakovic, D. Batani, T. Desai und G. Brankovic, *Modifications of AISI 1045 steel by picosecond Nd:YAG laser at 266 nm; comparison with 532 and 1064 nm pulses*, Appl. Surf. Sci. **255**, 8221–8225 (2009).

[Sta10] M. Stafe, C. Negutu, N. N. Puscas und I. M. Popescu, *Pulsed Laser Ablation of Solids*, vol. 53, Springer Series in Surface Sciences (2010).

[Sun09] L. Sun und H. Yu, *Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method*, Talanta **79**, 388–395 (2009).

[Tak17] T. Takahashi und B. Thornton, *Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in LIBS signals of solids*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **138**, 31–42 (2017).

[Tem17] G. D. Temmerman, M. J. Baldwin, D. Anthoine, K. Heinola, A. Jan, I. Jepu, J. Likonen, C. P. Lungu, C. Porosnicu und R. A. Pitts, *Efficiency of thermal outgassing for tritium retention measurement and removal in ITER*, Nucl. Mater. Energy **12**, 267–272 (2017).

[Tur16] B. Turan, *Laser processing for the integrated series connection of thin-film silicon solar cells*, Dissertation, RWTH Aachen (2016).

[Van79] J. Van Vechten, R. Tsu, F. Saris und D. Hoonhout, *Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting*, Phys. Lett. **74**, 417–421 (1979).

[Van13] H. J. Van Der Meiden, M. A. Van Den Berg, S. Brons, H. Ding, H. J. Van Eck, M. H. 'T Hoen, J. Karhunen, T. M. De Kruif, M. Laan, C. Li, et al., *Laser-based diagnostics applications for plasma-surface interaction studies*, J. Instrum. **8**, C11011 (2013).

[Vie87] E. Vietzke und V. Philipps, *Surface modification due to hydrogen-graphite interaction*, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B **23**, 449–457 (1987).

[Vol14] D. A. Volmer, *Terms and acronyms that should be avoided in mass spectrometry publications*, Rapid Commun. Mass Spectrom. **28**, 1853–1854 (2014).

[Wer09] W. S. M. Werner, K. Glantschnig und C. Ambrosch-draxl, *Optical Constants and Inelastic Electron-Scattering Data for 17 Elemental Metals*, J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1013–1092 (2009).

[Wie13] R. C. Wiens, S. Maurice, J. Lasue, O. Forni, R. B. Anderson, S. Clegg, S. Bender, D. Blaney, B. L. Barraclough, A. Cousin, et al., *Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **82**, 1–27 (2013).

[Wil55] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution*, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150–1157 (1955).

[Win17] V. R. Winters, S. Brezinsek, F. Effenberg, M. Rasinski, O. Schmitz, L. Stephey, C. Biedermann, C. P. Dhard, H. Frerichs, J. Harris, et al., *Overview of the plasma-surface interaction on limiter surfaces in the startup campaign of Wendelstein 7-X*, Phys. Scr. **T170**, 014050 (2017).

[Wol17] R. C. Wolf, A. Ali, A. Alonso, J. Baldzuhn, C. Beidler, M. Beurskens, C. Biedermann, H. S. Bosch, S. Bozhenkov, R. Brakel, et al., *Major results from the first plasma campaign of the Wendelstein 7-X stellarator*, Nucl. Fusion **57**, 102020 (2017).

[Wur17] G. A. Wurden, C. Biedermann, F. Effenberg, M. Jakubowski, H. Niemann, L. Stephey, S. Bozhenkov, S. Brezinsek, J. Fellinger, B. Cannas, et al., *Limiter observations during W7-X first plasmas*, Nucl. Fusion **57**, 056036 (2017).

[Xia14] Q. Xiao, A. Huber, V. Philipps, G. Sergienko, N. Gierse, P. Mertens, R. Hai und H. Ding, *Analysis and removal of ITER relevant materials and deposits by laser ablation*, J. Nucl. Mater. **455**, 180–184 (2014).

[Yan07] J. Yang, Y. Zhao, N. Zhang, Y. Liang und M. Wang, *Ablation of metallic targets by high-intensity ultrashort laser pulses*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **76**, 1–10 (2007).

[You18] D. Youchison, S. Brezinsek, A. Lumsdaine, J. Klett, J. Coenen, C. Parish, A. Ievlev, J. Oelmann, C. Li, M. Rasinski, et al., *Plasma exposures of a high-conductivity graphitic foam for plasma facing components*, Nucl. Mater. Energy **17**, 123–128 (2018).

[Zha18] D. Zhao, N. Gierse, J. Wegner, G. Pretzler, J. Oelmann, S. Brezinsek, Y. Liang, O. Neubauer, M. Rasinski, Ch. Linsmeier und H. Ding, *Ablation mass features in multi-pulses femtosecond laser ablate molybdenum target*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms **418**, 54–59 (2018).

[Zhi09] L. V. Zhigilei, Z. Lin, D. S. Ivanov und V. Charlottes, *Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion†*, J. Phys. Chem. C **113**, 11892–11906 (2009).

[Zho18] P. A. Zhokhov und A. M. Zheltikov, *Optical breakdown of solids by few-cycle laser pulses*, Sci. Rep. **8**, 1824 (2018).

[Zin09] W. Zinth und U. Zinth, *Optik Lichtstrahlen – Wellen – Photonen*, 2 Aufl., Oldenbourg Verlag München (2009).

[Zlo11] M. Zlobinski, V. Philipps, B. Schweer, A. Huber, S. Brezinsek, C. Schulz, S. Möller und U. Samm, *Laser induced desorption as tritium retention diagnostic method in ITER*, Fusion Eng. Des. **86**, 1332–1335 (2011).

[Zlo16] M. Zlobinski, *Laser Induced Desorption as Hydrogen Retention Diagnostic Method*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016).

[Zuc18] M. Zucchetti, L. Candido, V. Khripunov, B. Kolbasov und R. Testoni, *Fusion power plants, fission and conventional power plants. Radioactivity, radiotoxicity, radioactive waste*, Fusion Eng. Des. **136**, 1529–1533 (2018).

Abbildungsverzeichnis

1 Zeitskalen und mögliche Effekte bei laserinduzierten Ablationen mit ns- und fs-Pulsdauern [Mus14]. 7
2 Simulationen des Zwei-Temperaturmodells bei Wechselwirkungen von Kupfer mit Laser-Pulsen unterschiedlicher Dauer τ_L [Sch10]. 8
3 Laserinduzierte Krater in einer 100 μm dicken Stahlfolie für a) ns-, b) ps- und c) fs-Pulsdauern [Chi96]. 9
4 Zeitlicher Verlauf des Energietransferprozesses von Elektronen an das Gitter nach Wechselwirkung mit fs-Laserpulsen [Zho18]. 10
5 Krater in einer Siliziumprobe nach a) 10, b) 100 und c) 5000 Laserpulsen mit $\tau_L = 250$ fs und $F_L = 2{,}5\,{}^{\mathrm{J}}/_{\mathrm{cm}^2}$ [Chi96]. 10
6 Übergang der nicht-thermischen zur thermischen Ablation von Aluminium in Abhängigkeit der Laserfluenz [Yan07]. 11
7 Schematische Darstellung der Phasenexplosion [Lab16]. 12
8 Skizze der erstellten Versuchsaufbauen: LIBS/LIA-QMS und LIBS/LIA-TOF [Oel18]. 21
9 Pulsenergien in Abhängigkeit der Verstärkerstufe hinter dem Laserausgang (E_L) und auf der Probe (E_P). 23
10 Strahlengang auf dem optischen Tisch. 24
11 Vergleich der räumlichen Intensitätsprofile eines Gauß- und eines Rechteckprofils mit Schnitten entlang $y = 0$. 25
12 Laserintensitätsprofile für $E_L = 44$ mJ im Abstand von a) 0,5 m, b) 4,0 m und c) 12,0 m zum Laser. 25
13 Normierte Intensitäten der Laserprofile in x-Richtung für unterschiedliche Abstände zum Laser. 26
14 Ein Spektrum, aufgenommen mit Spektrometer #1 mit Bremsstrahlungsspektrum und Spektrallinie von Atomen und Ionen. 29
15 Untergrundspektrum in der Vakuumkammer mit Zuordnung der detektierten Ionen. 33
16 Analoge Scans in einer LIA-QMS-Messabfolge. 34
17 Zeitstreifen zur Veranschaulichung des LIA-QMS-Signals. 35
18 Zeitstreifen des LIA-QMS-Signals von ${}^{m}/_{z}$ 13. 36

19 Anstieg der Messsignale von Helium bei Schließen des Schiebers für Kalibrierungsleck 1 und 2. 39
20 QMS-Messsignale und Gesamtdruck in der Vakuumkammer auf einer zweiten y-Achse. 40
21 Linearer Anstieg der Messsignale und Untergrundsignale (UG) bei Schließen des Schiebers. 42
22 Fragmentierung von Methan und Ethan im Ionisationsprozess mit Vergleichen zur NIST-Datenbank [Lin05]. 44
23 Schematische Darstellung des LIA-TOF Versuchsaufbaus. 47
24 LIA-TOF Signal einer Graphitprobe mit Zuordnung der Maxima zu Kohlenwasserstoffradikalen. 49
25 Gaußförmige Anpassungsfunktionen der LIA-TOF-Signale. 51
26 Übersicht der qualitativen und quantitativen Detektion in den beschriebenen Messmethoden. 52
27 Schematische Darstellung der Schichtstrukturen von Solarzelle 1 und 2 mit mikrokristallinem Silizium und amorphem Silizium. 56
28 Querschnitte der laserinduzierten Krater in einer Solarzelle für unterschiedliche Laser-Pulsnummern und mittlere Kratertiefen. 57
29 Konfokalmikroskopaufnahmen der Krater in einer μc–Si:H-Schicht [Oel18]. 58
30 Vergleich von LIA-QMS- und LIBS-Signal über der Laser-Pulsnummer bei sukzessiver Ablation der Solarzelle 1 [Oel18]. 60
31 LIA-QMS-Signal von Sauerstoff über der Laser-Pulsnummer für unterschiedliche Pulsenergien. Abbildung nach [Oel18]. 62
32 Laterales Kratersprofil in einer Si:H-Schicht mit Schichtablösung im Zentrum und zugehörige Konfokalmikroskopaufnahme. 63
33 Kraterstruktur in einer pyrolytischen Graphitprobe nach 111 Laserpulsen. 65
34 Profilometermessungen von Kratern in pyrolytischem Graphit nach 111 Laserpulsen bei unterschiedlichen Pulsenergien E_L. 67
35 Mittlere Ablationsrate mit linearer Anpassungsfunktion von pyrolytischem Graphit bei unterschiedlichen Pulsenergien. 67

36 Schematische Darstellung der Probe und LIBS-Rohsignale bei Ablation der verschiedenen Schichten [Li19]. 69
37 Normierte LIBS-Signale von C, Ti und Mo für eine Schraube mit einer Graphitschichtdicke von 9,3 μm [Li19]. 70
38 Übergang der Graphitschicht zur Titanschicht für unterschiedliche Graphitschichtdicken [Li19]. 70
39 Optische Mikroskopaufnahme und Tiefenprofile von Kratern in einer amorphen Kohlenstoffschicht. 72
40 Detektierte Deuteriumatome in HD, D_2 und CD_4 für verschiedene Laser-Pulsenergien. 74
41 Übersicht der Limitermodule $1-5$ und analysierte Abschnitte. 78
42 LIA-QMS-Wasserstoff- und Sauerstoffsignal von Limiter 4, Ziegel 3 über der lateralen Position x in toroidaler Richtung. 79
43 LIA-QMS- ($^{m}/_{z}$ 12) und LIBS-Signal ($^{\mathrm{H}}/_{(\mathrm{C+H})}$) von Limiter 4, Ziegel 3 über lateraler Position x in toroidaler Richtung. 81
44 Transportmechanismen in einer Plasmaexponierung des Graphitlimiters und SEM-Aufnahmen der Oberflächen [Win17]. 82
45 LIA-QMS- und LIBS-Wasserstoffsignal über der Laser-Pulsnummer in den vier Zonen der Probe. 83
46 Foto vom Limiter 4, Ziegel 3 mit Einfärbung der identifizierten Zonen entsprechend der Farbkodierung in Abbildung 45. 85
47 Kalibriertes LIA-QMS-Wasserstoffsignal von Limiter 4, Ziegel 3 und 6 über dem toroidalen Abstand zum Zentrum des Ziegels $|x|$. 86
48 Vergleich des LIA-QMS-Wasserstoffgehalts in den Zonen von Ziegel 3 für die Limitermodule 1, 2 und 4 sowie TDS-Messungen. 87
49 Analyse der Restgaszusammensetzung nach Ablation im Bereich der Hintergrunddeponierung von Limiter 4, Ziegel 3. 89
50 Mögliche Analyse der Restgaszusammensetzung nach Ablation im Bereich der lokalen Redeponierung und der erosionsdominierten Zone von Limiter 4, Ziegel 3. 92
51 Foto der analysierten Divertor-Baffle-Prallplatte mit Markierungen der analysierten Positionen. 93

52 Wasserstoffsignal über der poloidalen Position y, vermessen mit LIA-QMS, TDS und LIBS. 94
53 Teil des FIB-Schnitts von Position 3 ($y = 78\,\mathrm{mm}$) mit EDX-Signal für Kohlenstoff und Sauerstoffsignal. 95
54 EDX-Sauerstoffsignal des Divertor-Baffles zur Veranschaulichung der Dicke der abgelagerten Schicht. 96
55 LIA-QMS- und LIBS-Signale über Laser-Pulsnummer der Divertor-Baffle-Graphitprobe mit unterschiedlicher Ablagerungsschichtdicke. . 97
56 LIBS-Signal auf logarithmischer Skala und verschobenes Signalzur Veranschaulichung des abgelagerten und implantierten Wasserstoffs. . 98
57 LIA-QMS- und LIBS-Signale von implantiertem Deuterium in Graphit. Abbildung nach [You18]. 100
58 LIBS-Rohsignale mit H-, D- und C-Spektrallinien für unterschiedliche Laser-Pulsnummern. 101
59 LIBS-Rohsignal mit Pseudo-Voigt-Anpassungsfunktionen. 102
60 LIA-QMS-Signale von HD ($^{m}/_{z}$ 3) und D_2 ($^{m}/_{z}$ 4) einer in PSI-2 exponierten Wolframprobe. 103
61 Darstellung der mittels LIA-QMS, LIBS und NRA vermessenen Probenpositionen auf der Graphitprobe. 111

Tabellenverzeichnis

1 Optische (L_O) und thermische (L_T) Eindringtiefen der Probenmaterialien für $\lambda_L = 355\,\text{nm}$ und $\tau_L = 35\,\text{ps}$. 19
2 Überblick der Eigenschaften der verwendeten Spektrometer. Die spektrale Breite und Auflösung bezieht sich auf $H_\alpha(\lambda = 656\,\text{nm})$. 28
3 Wellenlängen λ der detektierten Spektrallinien aus Abbildung 14. . . 29
4 Interpolation der Korrekturfaktoren für Kalibrierungsleck 1 mit zugehörigen Leckraten für die verwendeten Gase. 41
5 Intensitäten I bei Fragmentierung von Methan und Ethan und Abweichungen zur NIST-Datenbank für $I > 0{,}1$. 44
6 Wellenlängen λ der detektierten Spektrallinien aus Abbildung 36. . . 69
7 Laserparameter zur Analyse von Graphitproben aus W7-X. 77
8 TDS-Messungen an Probenstücken der identifiezierten Zonen [Oel19]. 88
9 Abschätzung der Verteilung von Wasserstoff nach laserinduzierter Ablation mit Kalibrierungsfaktoren aus Tabelle 4. 90
10 Parameter der linearen Plasmaanlage PSI-2 bei Exponierungen einer Graphit- und einer Wolframprobe mittels Deuteriumplasmen. 99
11 Eigenschaften der analysierten Graphitproben. 109
12 Deuteriumteilchendichten in Graphit entsprechend der LIA-QMS-Signale in Abbildung 57. 110
13 NRA-Analyse der Deuteriumrückhaltung in Graphit. 111
14 TDS-Analysen der Deuteriumrückhaltung von zwei Teilstücken der exponierten Graphitprobe. 112

Abkürzungen und Notationen

Abkürzungen:

LIA-QMS	**L**aser**i**nduzierte **A**blations-**Q**uadrupol-**M**assen**s**pektrometrie
LIBS	Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. *"**L**aser-**I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy"*)
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. *"**C**harge-**C**oupled **D**evice"*)
CF-LIBS	Kalibrierungsfreie laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl. *"**C**alibration-**F**ree **L**aser-**I**nduced **B**reakdown **S**pectroscopy"*)
CP	Fragmentierungsmuster (engl. *"**C**racking **P**attern"*)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *"**E**nergy-**D**ispersive **X**-ray spectroscopy"*)
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (engl. *"**F**ocused **I**on **B**eam"*)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. *"**F**ull-**W**idth-at-**H**alf-**M**aximum"*)
HAZ	Wärmeeinflusszone (engl. *"**H**eat **A**ffected **Z**one"*)
IB	**I**nverse **B**remsstrahlung
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. *"**I**nductively **C**oupled **P**lasma"*)
IPCC	Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen (engl. *"**I**ntergovernmental **P**anel on **C**limate **C**hange "*)
ITER	Zukünftiger Fusionstestreaktor in Cadarache, Frankreich (engl. *"**I**nternational **T**hermonuclear **E**xperimental **R**eactor"*)
JET	Weltweit größtes Fusionsexperiment in Culham, Großbritannien (engl. *"**J**oint **E**uropean **T**orus"*)
LID-QMS	**L**aser**i**nduzierte **D**esorption-**Q**uadrupol-**M**assen**s**pektrometrie
LTE	Lokales thermisches Gleichgewicht (engl. *"**L**ocal **T**hermal **E**quilibrium"*)

MCP	Mikrokanalplatte (engl. *"**M**icro-**C**hannel **P**late"*)
MS	**M**assen**s**pektrometrie
NA	**N**umerische **A**pertur
Nd:YAG	**N**eo**d**ym-dotierter **Y**ttrium-**A**luminium-**G**ranat
NIST	Datenbank für Massenspektrometrie sowie für Atomspekren (engl. *"**N**ational **I**nstitute of **S**tandards and **T**echnology"*)
NRA	Kernreaktionsanalyse (engl. *"**N**uclear **R**eaction **A**nalysis"*)
OES	**O**ptische **E**missions**s**pektroskopie
PACVD	Plasmaabscheidung (engl. *"**P**lasma **A**ssisted **C**hemical **V**apour **D**eposition"*)
PD	**P**hoto**d**issoziation
PFC	Plasma-begrenzende Komponenten (engl. *"**P**lasma-**F**acing **C**omponents"*)
PI	**P**hoto**i**onisierung
PSI-2	Lineare Plasmaanlage im Forschungszentrum Jülich, Deutschland
SEM	**S**ekundär**e**lektronen**m**ikroskop
SEV	**S**ekundär**e**lektronen**v**ervielfacher
TDS	**T**hermische **D**esorptions**s**pektroskopie
TOF	Flugzeitmassenspektrometer (engl. *"**T**ime-**O**f-**F**light mass spectrometer"*)
W7-X	Fusionsexperiment **W**endelstein **7-X** in Greifswald, Deutschland

Anmerkungen zur Notation:

In dieser Arbeit werden sowohl Analysen mittels optischer Spektroskopie als auch mittels Massenspektrometrie vorgestellt. Die ehemalige Bezeichnung „Massenspektroskopie“ wird nicht verwendet. Somit kann zwischen massenaufgelösten (Massen-„Spektrometrie“) und wellenlängengetrennten Signalen (optische „Spektroskopie“) unterschieden werden.
Ziel einer massenspektrometrischen Analyse ist im Allgemeinen die Separation nach Massen, experimentell können jedoch lediglich Masse-zu-Ladung-Verhältnisse detektiert werden. Es kommt daher in aktuellen Veröffentlichungen zu unterschiedlichen Notationen der Messsignale.

Nach [McN14, Vol14] wird in dieser Arbeit eine einheitenlose Notation für Masse-zu-Ladung-Verhältnisse verwendet. Beispiel:

$$\frac{m}{z}\ 28 \tag{41}$$

für einfach positiv geladene Ionen der Masse 28 u (wie N_2^+ oder $C_2H_4^+$). Hierbei stellt $1\,\mathrm{u} \approx 1{,}66 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$ die atomare Masseneinheit (engl. *"Unified atomic mass unit"*) dar, definiert als $^1/_{12}$ der Masse des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C.
Hieraus leitet sich die Notation

$$\frac{m}{z} = 28\ \frac{\mathrm{u}}{\mathrm{e}} \tag{42}$$

mit Elementarladung e ab, welche in einigen Veröffentlichungen auftritt. Zudem ist häufig die Bezeichnung „amu“ (engl. *"Atomic Mass Unit"*) anstelle von „u“ oder $^{\mathrm{aum}}/_{\mathrm{e}}$ als Maßeinheit zu finden.

Publikationsliste

Erstautorenpublikationen:

J. Oelmann, N. Gierse, C. Li, S. Brezinsek, M. Zlobinski, B. Turan, S. Haas und Ch. Linsmeier, *Depth-resolved sample composition analysis using laser-induced ablation-quadrupole mass spectrometry and laserinduced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc. **144**, 38–45 (2018).

J. Oelmann, C. Li, S. Brezinsek, M. Rasinski, C. Prakash, R. König, V. Winters und Ch. Linsmeier, *Depth resolved analysis of hydrogen in W7-X graphite components using laser-induced ablation-quadrupole mass spectrometry (LIA-QMS)*, Nucl. Mater. Energy **18**, 153–158 (2019).

Weitere Publikationen:

C. P. Dhard, M. Mayer, S. Brezinsek, S. Masuzaki, G. Motojima, R. König, T. S. Pedersen, R. Neu, D. Hathiramani, M. Krause, et al., *Erosion and deposition investigations on Wendelstein 7-X first wall components for the first operation phase in divertor configuration*, Fusion Eng. Des. **146**, 242–245 (2019).

Z. Hu, N. Gierse, C. Li, P. Liu, D. Zhao, L. Sun, J. Oelmann, D. Nicolai, D. Wu, J. Wu, et al., *Development of laser-based technology for the routine first wall diagnostic on the tokamak EAST: LIBS and LIAS*, Phys. Scr. **T170**, 014046 (2017).

Z. Hu, N. Gierse, C. Li, J. Oelmann, D. Zhao, M. Tokar, X. Jiang, D. Nicolai, J. Wu, F. Ding, et al., *Laser induced ablation spectroscopy for in situ characterization of the first wall on EAST tokamak*, Fusion Eng. Des. **135**, 95–101 (2018).

T. Klinger, T. Andreeva, S. Bozhenkov, C. Brandt, R. Burhenn, B. Buttenschön, G. Fuchert, B. Geiger, O. Grulke, H. Laqua, et al., *Overview of first Wendelstein 7-X high-performance operation*, Nucl. Fusion **59**, 112004 (2019).

C. Li, N. Gierse, J. Oelmann, S. Brezinsek, M. Rasinski, C. Prakash Dhard, T. S. Pedersen, R. König, Y. Liang, H. Ding und Ch. Linsmeier, *Laser-induced breakdown*

spectroscopy for Wendelstein 7-X stellarator limiter tile analysis, Phys. Scr. **T170**, 014004 (2017).

C. Li, J. Oelmann, S. Brezinsek, M. Rasinski, C. P. Dhard, R. König, Y. Liang, H. Ding und Ch. Linsmeier, *Quantitative analysis of elemental depth on Wendelstein 7-X divertor baffle screws by picosecond laserinduced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. **160**, 105689 (2019).

T.S. Pedersen, R. König, M. Jakubowski, M. Krychowiak, D. Gradic, C. Killer, H. Niemann, T. Szepesi, U.Wenzel, A. Ali, et al., *First divertor physics studies in Wendelstein 7-X*, Nucl. Fusion **59**, 096014 (2019).

D. Youchison, S. Brezinsek, A. Lumsdaine, J. Klett, J. Coenen, C. Parish, A. Ievlev, J. Oelmann, C. Li, M. Rasinski, et al., *Plasma exposures of a high-conductivity graphitic foam for plasma facing components*, Nucl. Mater. Energy **17**, 123–128 (2018).

D. Zhao, N. Gierse, J. Wegner, G. Pretzler, J. Oelmann, S. Brezinsek, Y. Liang, O. Neubauer, M. Rasinski, Ch. Linsmeier und H. Ding, *Ablation mass features in multi-pulses femtosecond laser ablate molybdenum target*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B **418**, 54–59 (2018).

D. Zhao, N. Gierse, J. Oelmann, S. Brezinsek, M. Rasinski, Y. Liang, Ch. Linsmeier und H. Ding, *Investigation of laser ablation features of molybdenum bulk for picosecond laser-based techniques in fusion devices*, Fusion Eng. Des. **151**, 111379 (2020).

Eingeladene Vorträge:

J. Oelmann, et al., *Laser-ablation-based methods for in- and ex-situ material analysis of first wall components in fusion devices*, 18th Laser Aided Plasma Diagnostics (2017), Prag.

Vorträge:

J. Oelmann, et al., *Tiefenaufgelöste Wasserstoffinventarbestimmung mittels Massenspektroskopie nach Laserablation*, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (2017), Dresden.

J. Oelmann, et al., *Depth resolved determination of hydrogen content in solid materials with Short Pulse Laser Ablation Gas analysis (SPLAG)*, Kooperationstreffen: Hydrogen Interaction in Metals (2017), Düsseldorf.

J. Oelmann, et al., *Depth-resolved hydrogen content measurement using Laser-induced Ablation-Quadrupole Mass Spectrometry (LIA-QMS)*, DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (2018), Berlin.

J. Oelmann, et al., *Picosecond laser-induced ablation for depth-resolved analysis of first wall components in fusion devices*, 30th Symposium on Fusion Technology (2018), Giardini Naxos.

J. Oelmann, et al., *Picosecond laser-induced ablation for depth-resolved post-mortem analysis of W7-X tiles and potential in-situ fuel retention diagnostic in tokamaks*, SINO-GERMAN Workshop on Plasma-Wall Interactions in Fusion Devices (2019), Hefei.

Poster:

J. Oelmann, et al., *Depth-resolved determination of gaseous substances in solid materials using Short Pulse Laser Ablation Gas analysis (SPLAG)*, 30. Symposium on Surface Science (2017), St. Moritz.

J. Oelmann, et al., *Depth-resolved determination of gaseous substances in solid materials using Short Pulse Laser Ablation Gas analysis (SPLAG)*, 16th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications (2017), Neuss/Düsseldorf.

J. Oelmann, et al., *Surface composition analysis of volatile species using Laser-Induced Ablation-Quadrupole Mass Spectroscopy (LIA-QMS) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, 31. Symposium on Surface Science (2018), St. Anton.

J. Oelmann, et al., *Depth resolved analysis of hydrogen content in W7-X graphite components using Laser-Induced Ablation-Quadrupole Mass Spectrometry (LIA-QMS)*, International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices (2018), Princeton.

Danksagung

Abschließend möchte ich einigen Personen für die großartige Unterstützung während meiner Promotion danken. Ihr habt mir in den letzten drei Jahren so viel Kraft und Motivation gegeben, ohne euch hätte ich das nicht geschafft.

Mein besonderer Dank gilt

- **Prof. Dr. Christian Linsmeier** für die herzliche Aufnahme am IEK–4 sowie die gute Betreuung und Beratung jederzeit und überall.
- **Prof. Dr. Georg Pretzler** für den spannenden Einblick in sein Forschungsfeld und die Zusammenarbeit im Bereich der Ablation mittels fs-Laserpulsen.
- **Dr. Sebastijan Bezinsek** für die Übernahme der Betreuung, die umfangreiche Unterstützung und die interessanten fachlichen Diskussionen.
- **Dr. Niels Gierse** für die Ausschreibung meiner Stelle, die Hilfe bei der Einarbeitung in das für mich neue Forschungsfeld und die gute Betreuung.
- **Prof. Dr. Cong Li** and **Dr. Dongye Zhao** for interesting measurements in the laser laboratory and great discussions.
- **Dr. Miroslaw Zlobinski** für die fachliche Unterstützung und die Beratung, speziell bei der QMS-Kalibrierung.
- **Jochen Assmann** für die häufige spontane Hilfe beim Aufbau des Laserlabors.
- allen **Kolleg*innen des IEK-4** für eine super Zeit am Institut, spannende Konferenzen, die Produktivitätspausen im Innenhof der Bibliothek und natürlich das Training der Fingerfertigkeit für das Laserlabor. Speziell möchte ich hier **Friedrich**, **Janina**, **Micha**, **Simon**, **Stephan**, **Sven** und **Tiz** danken.
- den Kölner Kolleg*innen **Caro**, **Gideon**, **Malte**, **Michael**, **Natalie** und **Sven** für inspirierende und produktive Diskussionsabende.
- **Antonia**, **Paul**, **Sophia**, **Janina** und **Lena** für die sprachlichen Korrekturen.
- meiner Familie für die herzliche Unterstützung und für die Kraft, die sie mir immer wieder gegeben hat. Besonders möchte ich abschließend meiner wundervollen Frau **Antonia** danken!

Band / Volume 472
Coatings for Metallic Bipolar Plates in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells
R. Li (2019), II, 119 pp
ISBN: 978-3-95806-425-6

Band / Volume 473
Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der Biomassevergasung
M. Ma (2019), VII, 157 pp
ISBN: 978-3-95806-426-3

Band / Volume 474
Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle
B. Wienk-Borgert (2019), IV, 141 pp
ISBN: 978-3-95806-428-7

Band / Volume 475
Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme
M. H. Frank (2019), 187 pp
ISBN: 978-3-95806-430-0

Band / Volume 476
Partitioning of carbon dioxide exchange in rapidly and slowly changing ecosystems
P. Ney (2019), xvi, 95 pp
ISBN: 978-3-95806-431-7

Band / Volume 477
Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs
U. Panchenko (2019), 107 pp
ISBN: 978-3-95806-433-1

Band / Volume 478
Mechanische Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen
P. Irmscher (2019), vii, 177 pp
ISBN: 978-3-95806-435-5

Band / Volume 479
Morphology and Degradation of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes
S. Liu (2019), III, 162 pp
ISBN: 978-3-95806-436-2

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

Band / Volume 480
Structural uptake and retention of safety relevant radionuclides by cementitious materials
S. Lange (2019), 133 pp
ISBN: 978-3-95806-437-9

Band / Volume 481
Quantifying the Impact of Inhomogeneity, Transport and Recombination in Emerging Thin-Film Solar Cells
P. Kaienburg (2019), vii, 258 pp
ISBN: 978-3-95806-440-9

Band / Volume 482
Studies of oxidation resistant tungsten alloys at temperatures of 1100K to 1475K
F. Klein (2019), 158 pp
ISBN: 978-3-95806-444-7

Band / Volume 483
Impact Assessment of Land-Use Change and Agricultural Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Wetlands of Uganda and Tanzania
K. X. X. Wagner (2019), 144 pp
ISBN: 978-3-95806-447-8

Band / Volume 484
IEK-3 Report 2019
Tailor-Made Energy Conversion for Sustainable Fuels
D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2020), 162 pp
ISBN: 978-3-95806-451-5

Band / Volume 485
Multiskalare Modellierung integrierter Energie- und Elektrizitätssysteme
T. C. Pesch (2019), XXV, 384 pp
ISBN: 978-3-95806-452-2

Band / Volume 486
Quantitative Untersuchung des Laserablationsprozesses mittels Kombination von optischer Spektroskopie und Massenspektrometrie J. Oelmann (2020), X, 141 pp
ISBN: 978-3-95806-453-9

Weitere ***Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich*** unter
http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 486
ISBN 978-3-95806-453-9

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

JÜLICH
Forschungszentrum