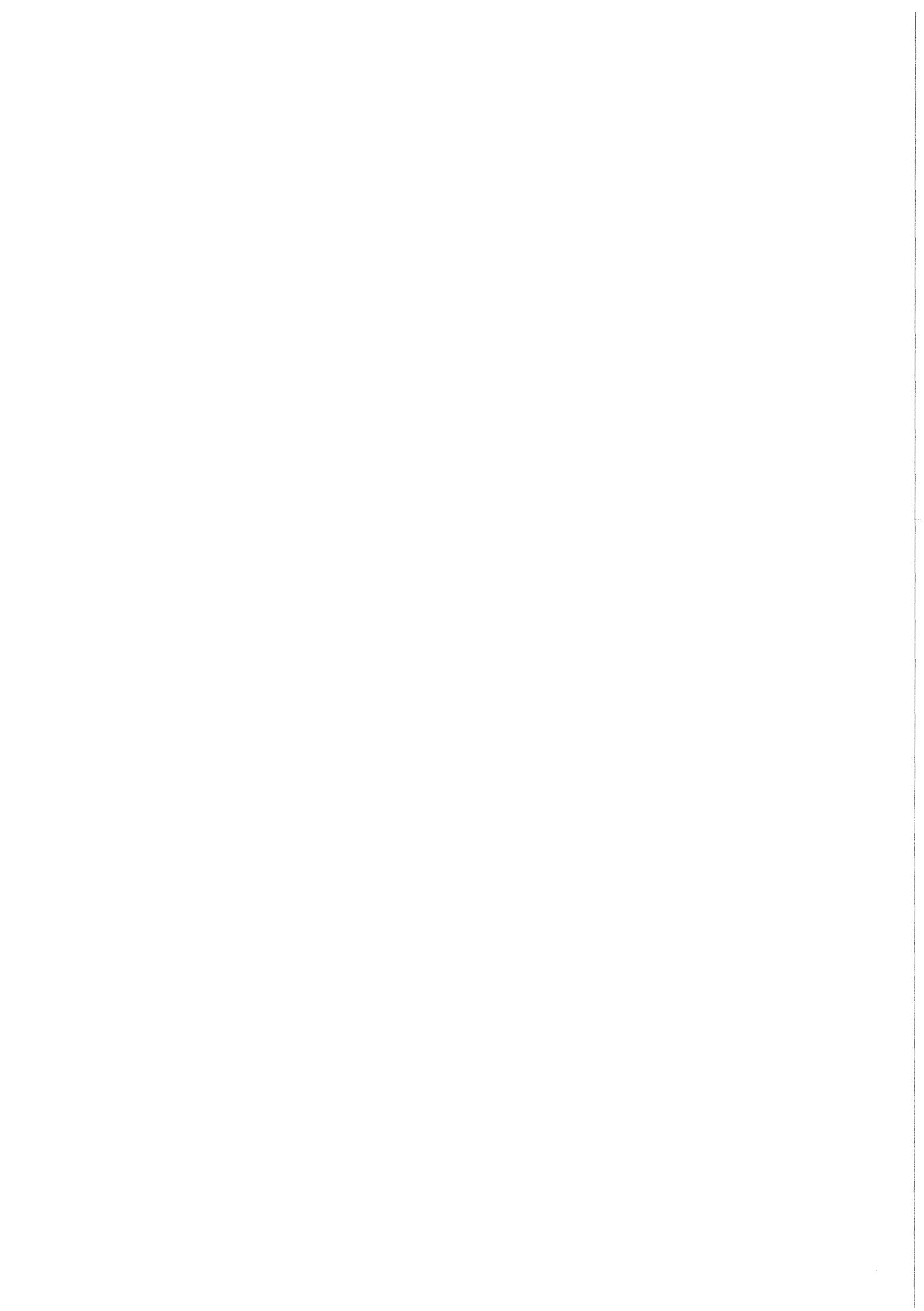


KfK 4073
Juli 1986

**Oberflächenanalytische
Untersuchungen zum
Freisetzungsvorhalten flüchtiger
Spaltprodukte bei simulierten
Kernschmelzunfällen und zum
Reaktionsverhalten von Iod mit
Silberoberflächen**

H. Moers
Institut für Radiochemie
Projekt Nukleare Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Nukleare Sicherheit

KfK 4073

Oberflächenanalytische Untersuchungen zum Freisetzungerverhalten
flüchtiger Spaltprodukte bei simulierten Kernschmelzunfällen
und zum Reaktionsverhalten von Iod mit Silberoberflächen*

Harald Moers

* von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG:

Im Rahmen der Untersuchung von hypothetischen Leichtwasserreaktor-Kernschmelzunfällen nimmt das Freisetzung- und Retentionsverhalten von Spaltiod aufgrund seiner radiologischen Bedeutung einen wichtigen Platz ein. Die Freisetzung erfolgt im wesentlichen durch Verdampfung und Rekondensation von Reaktorkern-Bestandteilen unter Bildung eines Festkörperaerosols. Dabei ist besonders die chemische Form des freigesetzten Iods von Interesse, da diese für sein weiteres Reaktionsverhalten bestimmd ist. Als einer der möglichen Rückhaltemechanismen wird die Wechselwirkung von Iodspezies mit Silberoberflächen angesehen, da hierbei wasserunlösliches Silberiodid entstehen kann, das als Iodsenke wirkt. Die Reaktionen laufen an den Oberflächen silberhaltiger Festkörperpartikel ab, wobei die Iodspezies entweder in der Gasphase oder in wässriger Lösung vorliegen. Die Silberkomponente stammt hauptsächlich aus den in Druckwasserreaktoren verwendeten Regelstäben.

In der vorliegenden Arbeit wurden Aerosolpartikel, die bei im Labormaßstab durchgeführten, simulierten Kernschmelzexperimenten gebildet wurden, auf Glasfaserfiltern aufgefangen und bezüglich der Zusammensetzung ihrer Bestandteile untersucht. Weiterhin wurde die Wechselwirkung von Silberoberflächen mit gasförmigem molekularem Iod und mit Iodid und molekularem Iod in wässriger Lösung studiert. Die Zusammensetzung der Aerosolproben und der Ablauf der aufgeführten Reaktionen wurde bevorzugt mit Hilfe oberflächenanalytischer Verfahren (Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, Augerelektronen-Spektroskopie, Sekundärionen-Massenspektroskopie) bestimmt. Am aussagekräftigsten ist hierbei die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, in der chemische Verschiebungen der Photoelektronenlinien auftreten, anhand derer verschiedene chemische Spezies des gleichen Elements voneinander unterschieden werden können.

Bei den Analysen zeigte sich, daß Iod in den Aerosolpartikeln hauptsächlich als Caesiumiodid und ein geringerer Teil auch als Silberiodid vorliegt. Bei der Adsorption von molekularem Iod aus der

Gasphase an metallischen Silberoberflächen bildet sich eine geschlossene Deckschicht aus Silberiodid. In wässriger Lösung beobachtet man bei Anwesenheit von Iodid die Chemisorption bis zu einer Belegung der metallischen Silberoberfläche von ungefähr einer halben Monolage. Befindet sich molekulares Iod in der wässrigen Lösung, wird dieses durch Reaktion mit dem Silbersubstrat vollständig verbraucht, wobei eine unregelmäßige Bedeckung des Substrats erfolgt.

ABSTRACT:

Surface Analytical Investigations of the Release Behavior of Volatile Fission Products During Simulated Core Meltdown Accidents and of the Reaction Behavior of Iodine with Silver Surfaces

In the framework of the investigation of hypothetical light water reactor core meltdown accidents the release and retention behavior of fission iodine has attained considerable attention due to the radiological importance of this element. The release takes place mainly by vaporization and recondensation of reactor core constituents and leads to the formation of aerosol particles. One of the important questions related therewith is the chemical form of iodine in which the release takes place, since this will govern the further chemical behavior of iodine. The interaction of iodine species with silver surfaces is regarded as one of the possible retention mechanisms, since in this case water insoluble silver iodide may be formed which acts as a sink for iodine. The reactions occur at the surfaces of silver containing particles, the iodine species being present either in the gas phase or in aqueous solution. The silver component originates mainly from the neutron absorber rods used in pressurized water reactors.

The present work presents the results of the analysis of aerosol particles formed in simulated laboratory scale core meltdown experiments. In addition the interaction of silver surfaces with gaseous molecular iodine and with iodide and molecular iodine in aqueous solution was investigated. The composition of the aerosol samples and the progress of the reactions mentioned were determined by use of surface analytical techniques (X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy). The major information can be evaluated from X-ray photoelectron spectra which exhibit chemical shifts of the photoelectron lines which allowing a discrimination between different chemical species of the same element.

The analyses showed that iodine is present in the aerosol particles mainly as caesium iodide and, to a smaller fraction, as silver iodide.

During the adsorption of gaseous molecular iodine at metallic silver surfaces a closed silver iodide overlayer is formed. In aqueous iodide solutions one observes chemisorption of the iodide anions up to a coverage of the metallic silver surface of about half a monolayer. Molecular iodine in aqueous solution is completely converted to silver iodide which covers the substrate irregularly.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen der oberflächenanalytischen Verfahren	5
2.1. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie	5
2.1.1. Grundlegende Prozesse	5
2.1.2. Primärstrukturen von XPS-Spektren	9
2.1.3. Sekundärstrukturen von XPS-Spektren	15
2.1.4. Chemische Verschiebung	18
2.1.5. Informationstiefe von XPS	24
2.1.6. Quantifizierung von XPS-Spektren	28
2.2. Augerelektronen-Spektroskopie	32
2.3. Vergleich verschiedener Analysentechniken	35
3. Experimentelles	42
3.1. Beschreibung des Oberflächenanalytik-Systems ESCALAB	42
3.1.1. Allgemeine Konfiguration	42
3.1.2. Analysenkammer	46
3.1.3. Elektrostatischer hemisphärischer 150°-Sektorfeld-analysator	47
3.1.4. Spezielle Betriebsbedingungen	49
3.1.5. Auswertung	50
3.2. Beschreibung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersivem Röntgenspektrometer	51
3.3. Probenherstellung	53
3.3.1. Aerosolproben	53
3.3.2. Gasphasenadsorption	57
3.3.3. Adsorption in wässriger Phase	58
3.3.4. Standardproben	60

4.	Ergebnisse und Diskussion	61
4.1.	Charakterisierung der Aerosolproben	61
4.1.1.	Elementanalyse von Oberfläche und Volumen	61
4.1.2.	Vergleich von Oberflächen- und Volumenzusammensetzung	65
4.1.3.	Chemische Speziation	78
4.1.3.1.	Überblick	78
4.1.3.2.	Iod	85
4.1.3.3.	Cadmium	94
4.1.3.4.	Indium	99
4.1.3.5.	Tellur	103
4.2.	Gasphasenadsorption von molekularem Iod an polykristallinen Silberoberflächen	106
4.2.1.	Überblick über das Adsorptionsverhalten	106
4.2.2.	Zuordnung der Adsorptionsprodukte	116
4.2.3.	Unterscheidung zwischen insel- und schichtartigem Wachstum des Reaktionsprodukts	121
4.2.4.	Kinetik und Mechanismus der Adsorption	129
4.2.5.	Thermische Desorptionsversuche	136
4.3.	Adsorption in wässriger Phase	141
4.3.1.	Adsorption von Iodid	141
4.3.2.	Adsorption von molekularem Iod	147
4.3.3.	Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf Störfallbedingungen	161
5.	Zusammenfassung	163
6.	Literatur	169
Anhang A: Parameter bei der Beladung von polykristallinem Silber mit molekularem Iod aus der Gasphase		177
Anhang B: Ableitung des Zusammenhangs zwischen Atomverhältnis und Schichtdicke in XPS		181

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Beurteilung der Unfallrisiken beim Betrieb von leichtwassermoderierten Kernreaktoren schließt normalerweise auch die Diskussion eines nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit eintretenden Störfalls ein: das Zusammenschmelzen des Reaktorkerns^{1,2,3)}. Zu einem solchen Unfall könnte es als Folge eines Bruchs der primären Kühlmittelleitung und dem anschließenden Versagen der Notkühleinrichtungen kommen. Da dann die Zerfallswärme der radioaktiven Spalt- und Aktivierungsprodukte nicht mehr abgeführt werden kann, verdampft das Kühlwasser aus dem Reaktordruckbehälter, und der Reaktorkern (= Core) heizt sich auf bis hin zum Zusammenschmelzen. Man erwartet hierbei Temperaturen bis zu 2400°C³⁾. Die Aufheizphase und das eigentliche Kernschmelzen wird begleitet von der Freisetzung verschiedener Reaktorkern-Bestandteile wie Spalt- und Aktivierungsprodukte, Brennstoff und Strukturmaterialien. Die Freisetzung erfolgt entweder in Gasform (z.B. Spaltedelgase) oder in Form von Aerosolpartikeln, die durch Verdampfen und Rekondensation eines Teils der Core-Komponenten entstehen⁴⁾. Die freigesetzten Materialien werden zumindest teilweise mit dem aus der Bruchstelle der primären Kühlmittelleitung austretenden Wasserdampf in das Reaktorcontainment überführt. Die Aerosolpartikel sedimentieren dort sehr schnell durch verschiedene Prozesse^{5,6)} und gelangen damit letztlich in das am Boden desContainments zusammenlaufene kondensierte Kühlwasser (den sogenannten Reaktorumpf), in dem bei einem Druck von bis zu neun bar Temperaturen bis 140°C vorliegen können. Aus dem Containment können radioaktive Isotope zum Beispiel nach Überdruckversagen des Containments in die Umwelt gelangen.

Unter den freigesetzten Elementen nimmt das Spaltprodukt Iod aufgrund seiner besonders in elementarer Form großen Flüchtigkeit kombiniert mit der radiologischen Bedeutung seiner radioaktiven Isotope eine wichtige Position in den Risikobetrachtungen ein. Da Iod zu den im Organismus täglich benötigten Elementen zählt und entweder durch Inhalation oder über die Nahrungskette vom Organismus aufgenommen werden kann⁷⁾, führt die Freisetzung radioaktiver Iodisotope (besonders ¹³¹I) zu einer erheblichen Strahlenbelastung exponierter Personen. Ähnliche Betrachtungen gelten im übrigen auch für Tritium und die Radioisotope von Strontium und Caesium.

Für eine Risikoabschätzung ist es deshalb wichtig, die freigesetzte Menge an radioaktiven Iodisotopen und besonders deren physikalische und chemische Freisetzungsfomren zu kennen. Auch sollten verschiedenste Mechanismen berücksichtigt werden, durch die Iod verstärkt zurückgehalten werden kann. Während frühere Untersuchungen von einer Freisetzung in rein elementarer Form ausgingen^{1,2)}, haben eingehende Störfallanalysen^{4,8)} ergeben, daß Iod nur in sehr begrenzter Menge elementar freigesetzt wird. Ergänzend haben Laborexperimente zur Simulation von Kernschmelzunfällen gezeigt, daß bis zu 99% des freigesetzten Iods an Aerosolpartikel gebunden vorliegt⁹⁾.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, genaue Kenntnisse über die Bestandteile der gebildeten Aerosolpartikel und insbesondere über die in ihnen enthaltenen chemischen Verbindungen zu erlangen, da diese für das weitere chemische Verhalten der freigesetzten Elemente entscheidend sind. Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen muß man prinzipiell auch berücksichtigen, daß leicht flüchtige Elemente und Komponenten nicht nur über einen Verdampfungs- und Kondensationsmechanismus Bestandteil der Partikel werden, sondern eventuell durch Adsorption aus der Gasphase an schon vorher gebildete Aerosolteilchen angelagert werden.

Ein Beitrag zur Rückhaltung von Iod ist die Reaktion von im Sumpfwasser gelösten Iodspezies mit silberhaltigen Partikeln. Das Silber stammt aus den Regelstäben, die in Druckwasserreaktoren zur Kontrolle und Regelung des Neutronenflusses eingesetzt werden. Beim Kernschmelzen wird ein erheblicher Teil dieses Silbers als Feststoffaerosol freigesetzt und gelangt damit letztlich ins Sumpfwasser. Iodspezies werden entweder auf dem gleichen Weg oder über die Gasphase ins Sumpfwasser eingebracht und können, sofern sie wasserlöslich sind, mit silberhaltigen Partikeln reagieren. Dabei entstehendes Silberiodid ist wasserunlöslich und wird deshalb als eine Senke für Iod betrachtet. Der Umfang dieser an der Grenzfläche fest/flüssig ablaufenden Reaktionen ist von Bedeutung für die Iodrückhaltung bei einem Störfall.

Da die Vorgänge hauptsächlich an Partikeloberflächen ablaufen, können oberflächenanalytische Meßtechniken zu den geschilderten Fragestellungen wesentliche Antworten liefern. Andere methodische Ansätze, die auf die gleiche Problematik angewendet wurden, liefern zum Beispiel durch die Verwendung radioaktiver Tracer integrale Aussagen über Mengenverhältnisse und Elementverteilungen zwischen verschiedenen Aggregatzuständen oder erlauben aufgrund thermodynamischer Berechnungen Vorhersagen über zu erwartende Mengen und chemische Zustände. Im Vergleich hierzu bietet die Oberflächenanalytik geeignete Sonden, um interessierende chemische Prozesse und deren Produkte an der Festkörperoberfläche analysieren zu können. Das ist besonders dann wichtig, wenn eine Oberflächenreaktion nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß in den Festkörper hinein fortschreitet oder wenn man an den ersten Schritten dieser Reaktion interessiert ist. Die absoluten umgesetzten Mengen sind dann so gering, daß andere Methoden (z.B. Tracertechnik) allenfalls Aussagen über die Gesamtmenge, nicht aber über eventuell entstandene Produkte und deren Zusammensetzung und Verteilung machen können.

Unter den verschiedenen Techniken¹⁰⁻¹⁴⁾ ist insbesondere die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) hervorzuheben. Sie erlaubt die Analyse einer Oberflächenschicht im Tiefenbereich weniger Nanometer. Die Besonderheit dieser Methode besteht nicht nur im Nachweis verschiedener, nebeneinander vorliegender Elemente in der Oberflächenschicht einer Probe, sondern vor allem in der Charakterisierung ihrer chemischen Umgebung und in der Unterscheidung verschiedener chemischer Spezies des gleichen Elements. Die Unterscheidbarkeit beruht auf der Existenz geringer, aber genau meßbarer Unterschiede in den Bindungsenergien kernnaher Elektronen in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des betreffenden Elements.

XPS wurde bisher schon in einer ganzen Reihe von Untersuchungen des chemischen Zustandes der Bestandteile von Aerosolpartikeln unterschiedlichster Herkunft eingesetzt¹⁵⁻²²⁾. Das Schwergewicht lag dabei auf der Untersuchung von atmosphärischen oder Kraftwerksaerosolen vor dem Hintergrund möglicher katalytischer Umwandlungen gasförmiger, atmosphärischer Verunreinigungen (SO_2 , NO_x) und dem Transport toxischer oder karzinogener Stoffe durch Partikel. Auch die Adsorption von

Halogenen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen an Festkörperoberflächen wurde mittels XPS verfolgt²³⁻³⁰⁾. Neben dem generellen Nachweis der Anwendbarkeit von XPS auf das Studium solcher Systeme standen dabei die Reaktionskinetik und die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat im Vordergrund.

In der vorliegenden Arbeit wurden Aerosolpartikelproben, die bei im Labormaßstab durchgeführten simulierten Kernschmelzexperimenten gesammelt wurden, bezüglich ihrer Zusammensetzung und der Verbindungsformen ihrer Elementbestandteile charakterisiert, um genauere Aussagen über das weitere chemische Verhalten der freigesetzten Elemente machen zu können.

In einem weiteren Teil wurde die Wechselwirkung von gasförmigem molekularem Iod und von in wässriger Lösung vorliegendem elementarem Iod und Iodid mit Silbermetalloberflächen untersucht, um eine bessere Abschätzung des Rückhaltepotentials dieser Reaktionen im Sumpfwasser zu ermöglichen.

Die Untersuchungen wurden vorwiegend mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt, da dem chemischen Zustand der Komponenten das Hauptinteresse galt. Andere oberflächenanalytische Verfahren (Augerelektronen-Spektroskopie, Sekundärionen-Massenspektroskopie) und mikroanalytische Verfahren (Rasterelektronenmikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse) wurden zur Ergänzung der erzielten Ergebnisse herangezogen.

Die Reaktion gasförmigen Iods mit Silberoberflächen wurde unter Ultra-hochvakuum(UHV)-Bedingungen durchgeführt. Diese Untersuchungen dienten gleichzeitig dazu, eine Datenbasis für das untersuchte Reaktandenpaar bezüglich der verwendeten spektroskopischen Techniken zu erhalten.

2. Grundlagen der oberflächenanalytischen Methoden

In diesem Kapitel sollen die in dieser Arbeit eingesetzten analytischen Verfahren näher erläutert werden. Damit sollen vor allem deren Möglichkeiten und Grenzen aufgezeigt und eine bessere Beurteilung der erzielten Ergebnisse ermöglicht werden.

2.1. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Die Entwicklung der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS, auch ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis genannt) basiert auf der Entdeckung des photoelektrischen Effekts (H. Hertz, 1887) und seiner quantenmechanischen Deutung (A. Einstein, 1905)³¹⁾. Die entscheidende Entwicklung hin zu einer analytischen Technik für die Untersuchung von Festkörperoberflächen fand aber erst in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts statt. Die Arbeiten von Steinhardt³²⁾ und besonders Siegbahn³³⁾ führten neben der Entwicklung hochauflösender Elektronenspektrometer für die Untersuchung oberflächennaher Schichten auch zum Nachweis des Auftretens chemischer Verschiebungen der Photoelektronenenergien³³⁾ und lieferten damit die wesentlichen Grundlagen für die heute so umfangreiche Anwendung dieser Technik.

2.1.1. Grundlegende Prozesse

Photoelektronen werden erzeugt, wenn wie in Abb. 1a und 1b gezeigt, ein eingestrahltes Lichtquant in Wechselwirkung mit einem Elektron der Elektronenhülle eines Atoms tritt. Voraussetzung ist, daß die eingestrahlte Quantenenergie die Bindungsenergie des betreffenden Elektrons übersteigt. Dieses Elektron wird dann mit einer kinetischen Energie E_p emittiert, die der Differenz zwischen eingestrahlter Energie E ($= h\nu$) und der Bindungsenergie entspricht. Zurück bleibt ein einfach ionisiertes Atom.

$$(1) \quad E_p = h\nu - E_B$$

Zur primären Anregung wird in der XPS im allgemeinen Mg K α - oder Al K α -Röntgenstrahlung (seltener auch Si K α , Zr L α und Ag L α ^{34,35,36)})

verwendet. Die einfachste Anordnung zur Messung eines Festkörper-XPS-Spektrums besteht aus einer Röntgenquelle, der Probe und einem Detektor, der die Zahl der emittierten Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie registriert. Alle Komponenten werden in einer bestimmten Geometrie zueinander angeordnet und sind in einer Hochvakuum- ($p = 10^{-6}$ - 10^{-8} mbar) oder Ultrahochvakuumkammer ($p \leq 10^{-9}$ mbar) untergebracht.

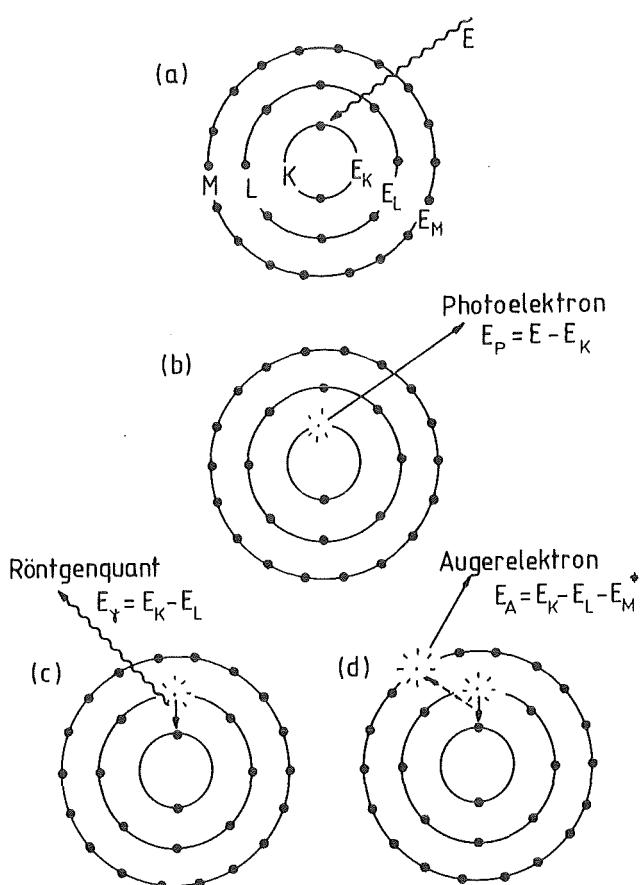


Abb. 1: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Erzeugung von Photo- und Augerelektronen durch Photonenanregung. E_K , E_L , E_M entsprechen den Bindungsenergien von Elektronen in der K-, L- bzw. M-Schale.

Neben Photoelektronen treten weitere Sekundärstrahlungen auf, die durch Relaxationseffekte entstehen, die sich der primären Ionisation anschließen. Die dem Atom verbliebene Energie (E_B) kann entweder durch Emission eines charakteristischen Röntgenquants abgegeben werden, wenn das primär erzeugte Loch durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird (Abb. 1c) oder durch Emission eines Augerelektrons teilweise abgeführt werden. Das Entstehen eines Augerelektrons könnte man sich formal so vorstellen, daß das nach dem erstgenannten Relaxationsprozeß entstandene Röntgenquant in einem weiteren "inneren Photoprozeß" ein Elektron herausschlägt. In Wirklichkeit handelt es sich aber um einen simultanen, strahlungslosen Prozeß der beiden beteiligten Elektronen. Die kinetische Energie E_A des Augerelektrons der Abb. 1d berechnet sich wie folgt:

$$(2) \quad E_A = E_K - E_L - E_M^*$$

An der Gleichung sieht man unter anderem, daß E_A von der primären Anregungsenergie unabhängig ist. Sind andere Orbitale beteiligt, ändert sich die Indizierung entsprechend. Der Stern in Gl. (2) deutet an, daß die Bindungsenergie des letztlich emittierten Elektrons gegenüber der im neutralen Atom erhöht ist, da der Augerprozess in einem einfach ionisierten Atom abläuft und zu einem zweifach ionisierten Endzustand führt.

Im Zusammenhang mit dem Auftreten von Augerlinien im XPS-Spektrum spricht man auch von X-AES (X-ray induced Auger Electron Spectroscopy) zur Unterscheidung von der normalen Augerelektronen-Spektroskopie (AES), bei der die Anregung mittels Elektronen erfolgt.

Die Gl. (1) und (2) gelten strenggenommen nur für ein isoliertes Atom. In Festkörpern muß neben der Bindungsenergie auch noch die Austrittsarbeit $e\Phi$ aufgebracht werden. Maßgebend ist hierbei aber nicht die Austrittsarbeit der jeweiligen Probe, die sich erheblich in Abhängigkeit vom Zustand der Oberfläche ändern kann, sondern die des Spektrometers $e\Phi_{Sp.}$, in dem sich die emittierten Elektronen bewegen. Die Gl. (1) und (2) müssen deshalb entsprechend modifiziert werden:

$$(3) \quad E_P = h\nu - E_B - e\Phi_{Sp.}$$

$$(4) \quad E_A = E_K - E_L - E_M^* - e\Phi_{Sp.}$$

E_P bzw. E_A entsprechen damit der kinetischen Energie, die das betreffende Elektron bei Emission ins Vakuum mit sich führt.

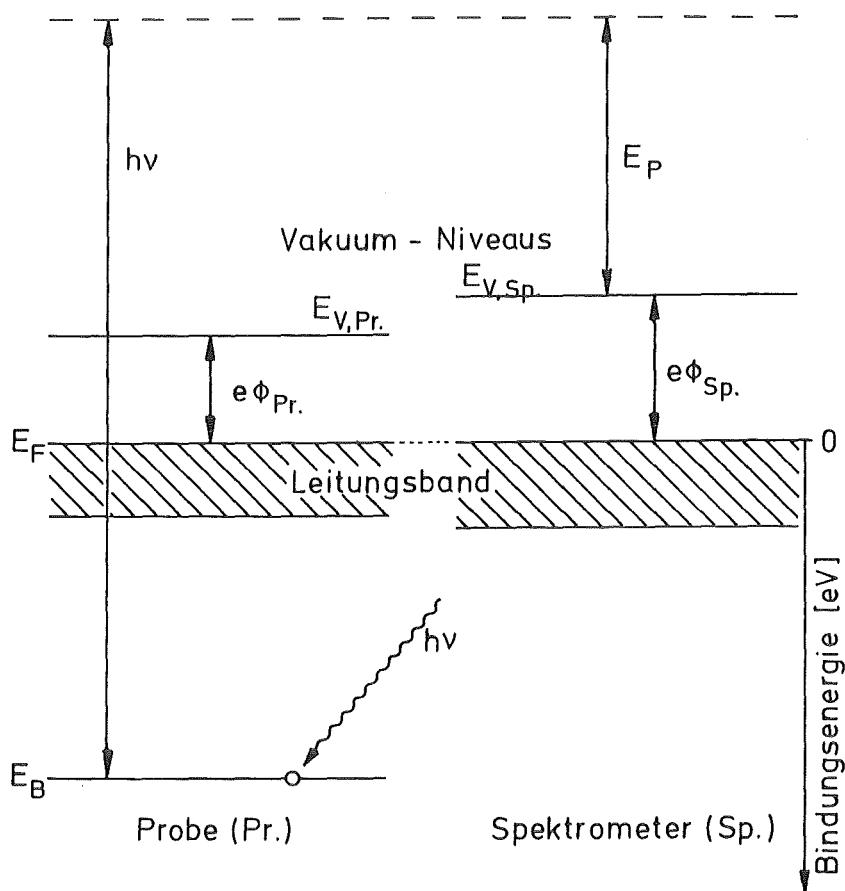


Abb. 2: Energieniveauschema einer elektrisch leitenden metallischen Probe, die mit dem Spektrometer auf gleichem Potential liegt. Wenn die Austrittsarbeit der Probe geringer ist als die des Spektrometers, werden emittierte Elektronen aufgrund der Kontaktpotentialdifferenz $\Phi_{Pr.} - \Phi_{Sp.}$ vor Eintritt in den Analysator verzögert. Ist die Austrittsarbeit der Probe dagegen größer, werden die Elektronen in den Analysator hinein beschleunigt. Die gemessene kinetische Energie ist damit unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe.

Abb. 2 zeigt in einem Energieschema die Lage der verschiedenen Energieniveaus einer metallischen Probe und des Spektrometers zueinander. Befindet sich die Probe in leitendem Kontakt mit dem Spektrometer, so daß vollständiger Ladungsausgleich stattgefunden hat, sind die Fermi niveaus der beiden identisch. Bei schlecht oder gar nicht leitenden Proben ist die Lokalisierung des Fermi niveaus schwieriger, weil zusätzlich noch Aufladungseffekte berücksichtigt werden müssen^{37,38)}. Es hat sich in der XPS eingebürgert, kinetische und Bindungsenergien auf das Fermi niveau des Spektrometers und nicht auf das Vakuumniveau zu beziehen. Die Wahl des Fermi niveaus anstelle des Vakuumniveaus als Nullpunkt der Bindungsenergieskala hat den Vorteil, daß mit verschiedenen Spektrometern gemessene Energiewerte vergleichbar werden.

2.1.2. Primärstrukturen von XPS-Spektren

Neben den dem primären Anregungsprozeß zuzuordnenden Linien treten in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen und der Natur der Probe Sekundärstrukturen auf. Beide Arten von Strukturen sollen in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

Abb. 3 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum einer reinen Silbermetall-oberfläche, das durch Anregung mit Mg K α -Strahlung erhalten wurde. Es zeigt eine Reihe von Signalen, die sich auf einem zu niederen kinetischen Energien hin ansteigenden Untergrund befinden, der zusätzlich bei jedem größeren Peak in einer Stufe ansteigt. Die in Abb. 3 beobachteten Signale können in drei Gruppen unterteilt werden:

- Photoelektronen aus kernnahen Orbitalen
- Photoelektronen aus dem Valenzband
- Augerelektronenlinien

Die Photoelektronenlinien spiegeln direkt die elektronische Struktur des Silberatoms wieder. Mg $\text{K}\alpha$ -Strahlung reicht aus, um auch noch im 3s-Niveau Photoelektronen zu erzeugen. Die unterschiedlichen Intensitäten beruhen auf unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten für die Photoionisation. Alle Niveaus mit Ausnahme der s-Niveaus besitzen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ($j-j$ -Kopplung) zwei mögliche Zustände (charakterisiert durch die Quantenzahl $j = \ell \pm s$, wenn $\ell > 0$, die bei der Bezeichnung der Übergänge als Index benutzt wird). Die relativen Intensitäten der Dublett-Linien werden bestimmt durch die Entartung jedes Niveaus $(2j + 1)$.

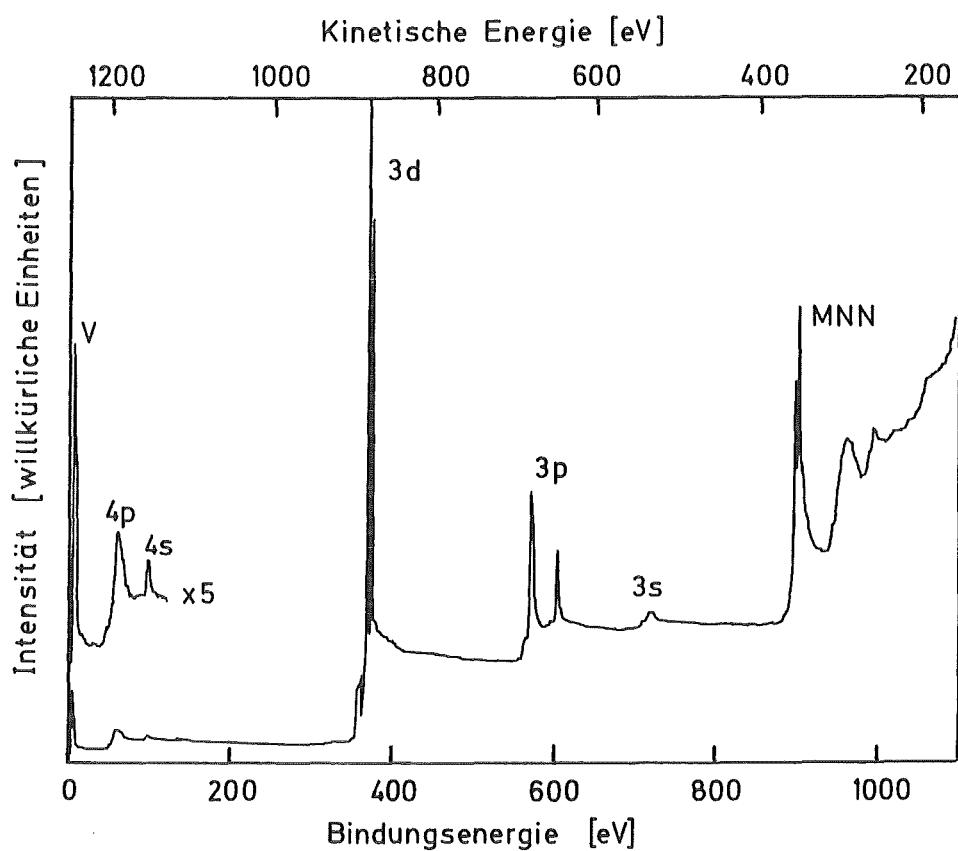


Abb. 3: XPS-Spektrum einer reinen Silbermetall-Oberfläche (Anregung Mg $\text{K}\alpha$ -Strahlung).

Abb. 4 zeigt das 3d-Photoelektronen-Spektrum von Silbermetall. Neben der Spin-Bahn-Aufspaltung (ΔE) ist auch die Halbwertsbreite (HWB, definiert als die Peakbreite in halber Peakhöhe) der beiden 3d-Linien angegeben, die sich aus Beiträgen der natürlichen Linienbreite des Elektronenniveaus, der Energieunschärfe der zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung und der Auflösung des Spektrometers zusammensetzt. In der Regel werden Halbwertsbreiten von 1 bis 1,5 eV angestrebt, da chemische Informationen aus Linienverschiebungen dieser Größe bestimmt werden müssen (vergleiche Kap. 2.1.4.).

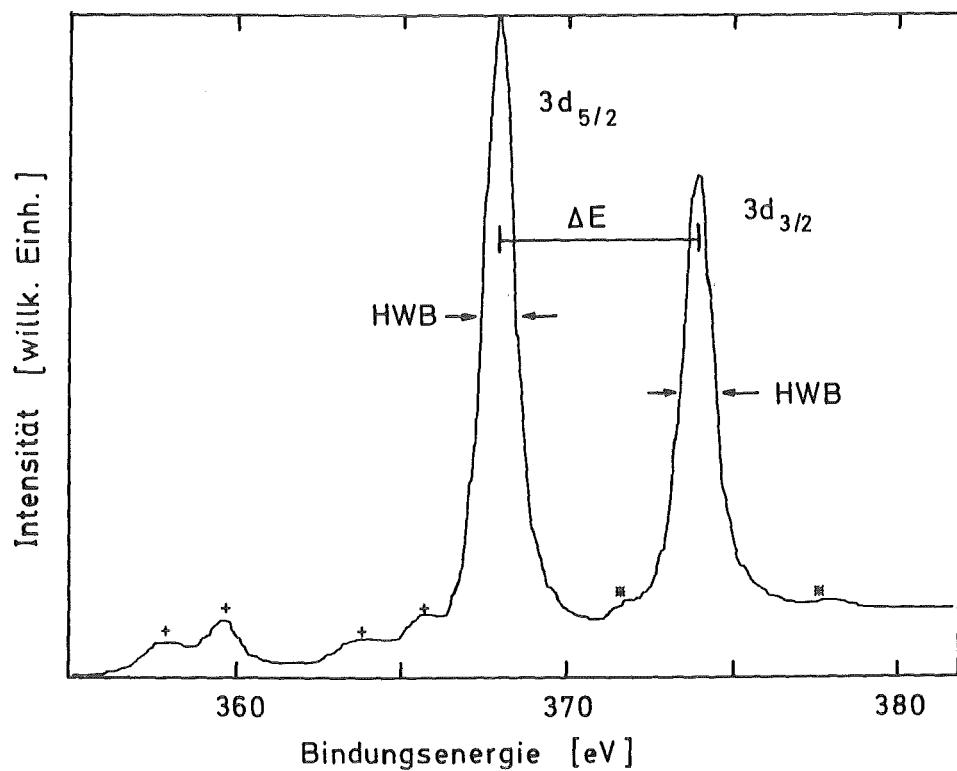


Abb. 4: XPS-Spektrum der Ag 3d-Photolinien (Anregung $Mg K\alpha$ -Strahlung); ΔE : Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung; HWB: Halbwertsbreite der 3d-Photolinien; die mit "*" bzw. "+" markierten, kleinen Linien sind Satellitenlinien des Hauptpeaks, die entweder durch Plasmonanregung ("*") oder durch die $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten der primären Röntgenstrahlung ("+") entstehen (Zur Erläuterung vergleiche Kap. 2.1.3.).

Neben Photoelektronen aus kernnahen Orbitalen beobachtet man auch Photoelektronen aus dem Valenzband (in Abb. 3 mit "V" abgekürzt). Im Falle von Silbermetall besteht es aus 4d- und 5s-Orbitalen. Abb. 5 zeigt das entsprechende Spektrum. Der Bereich um das Fermi niveau wurde expandiert. Der eigentlich erwartete steile Anstieg ist durch die instrumentell bedingte Auflösungsverschlechterung verschmiert. Da die Energie bei XPS in jedem Fall ausreicht, Valenzelektronen ins Vakuum zu emittieren, spiegelt die Struktur des Spektrums die Zustandsdichte im Valenzband wieder. Trotz der geringen Wirkungsquerschnitte und der damit verbundenen schwachen Signalintensitäten ist das Valenzband von erheblichem analytischen Interesse, weil es in der Regel durch die Beteiligung an der chemischen Bindung stark beeinflußt wird.

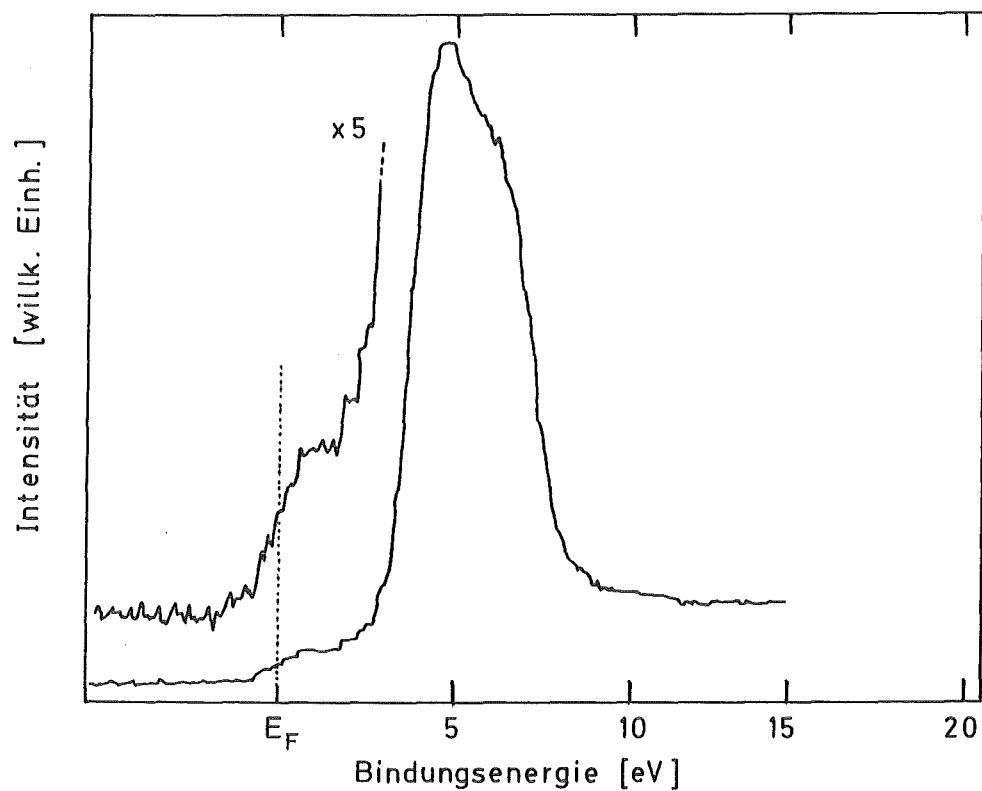


Abb. 5: Valenzbandspektrum von Silbermetall (Anregung Mg K α -Strahlung). Der Verlauf des Spektrums im Bereich des Fermi niveau wurde zur Illustration expandiert. Der Röntgensatellit der Hauptlinie, der bei formal negativer Bindungsenergie auftritt, wurde vor Wiedergabe des Spektrums rechnerisch entfernt (vergleiche Kap. 2.1.3.).

Als dritte Gruppe von Signalen beobachtet man Augerlinien, im Beispiel der Abb. 3 mit MNN bezeichnet. Abb. 6 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus Abb. 3. Im allgemeinen bedient man sich einer Nomenklatur aus der Röntgenspektroskopie und benennt den Augerübergang mit einer Symbolfolge, die hintereinander das Orbital, in dem primäre Ionisation erfolgt, das Orbital, von dem aus Relaxation einsetzt und das Orbital, aus dem das Augerelektron emittiert wird, aufführt. Jedes Symbol besteht aus einem Großbuchstaben (K, L, M, ...), der der Hauptschale entspricht und einem (oder mehreren) Index, der das Unterniveau kennzeichnet. In aufsteigender Zahlenfolge bedeutet 1, 2, 3, etc. dabei s, $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, etc. Diese Nomenklatur entspricht der der j-j-Kopplung, die strenggenommen nur für sehr schwere Elemente ($Z \geq 75$) gilt, aber bei der Charakterisierung von Augerübergängen auch für leichte Elemente angewandt wird. Betrachtet man hochauflöste Spektren oder strebt einen Vergleich mit gerechneten Werten an, muß man zu der für leichtere Elemente gültigen Russell-Saunders-Kopplung übergehen, um die Einzelkomponenten eines Augerpeaks, die durch Wechselwirkung der Elektronen im zweifach ionisierten Endzustand entstehen, charakterisieren zu können^{39,40)}.

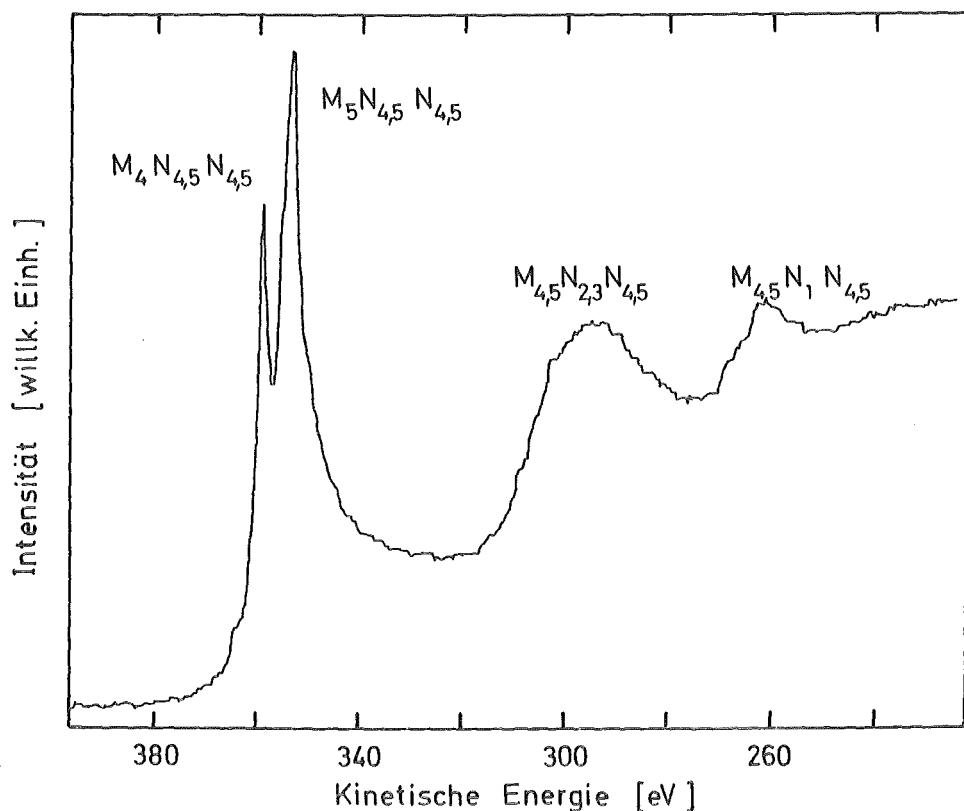


Abb. 6: Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum der Abb. 3 im Bereich der MNN-Augerübergänge (zur Erläuterung der Nomenklatur siehe Text).

Der Untergrund in XPS-Spektren entsteht außer durch Elektronenerzeugung durch unvollständig abgeschirmte Bremsstrahlung der Röntgenquelle auch durch Elektronen charakteristischer Energie, die auf dem Weg von ihrem Entstehungsort zum Analysator durch inelastische Stöße Energie verlieren. An den Stellen im Spektrum, an denen Linien auftreten, ist die Zahl der Elektronen, die Energie verlieren können, besonders hoch, so daß dort eine Stufe mit Anstieg zu niedrigeren kinetischen Energien auftritt. Nach Shirley^{41,42)} entsteht dieser Teil des Untergrundes an einer bestimmten Stelle E_i des Spektrums durch inelastische Streuung von Elektronen, deren kinetische Energie oberhalb von E_i liegt. Deshalb ist der Untergrund proportional der integralen Elektronenintensität von E_i zu höheren kinetischen Energien. Die untergrundskorrigierte Intensität $I_i'(E_i)$ ergibt sich dann zu (vergleiche Abb. 7):

$$(5) \quad I_i' = I_i - I_j \frac{\int_0^i I_x(E_x) \cdot dE_x}{\int_0^j I_x(E_x) \cdot dE_x}$$

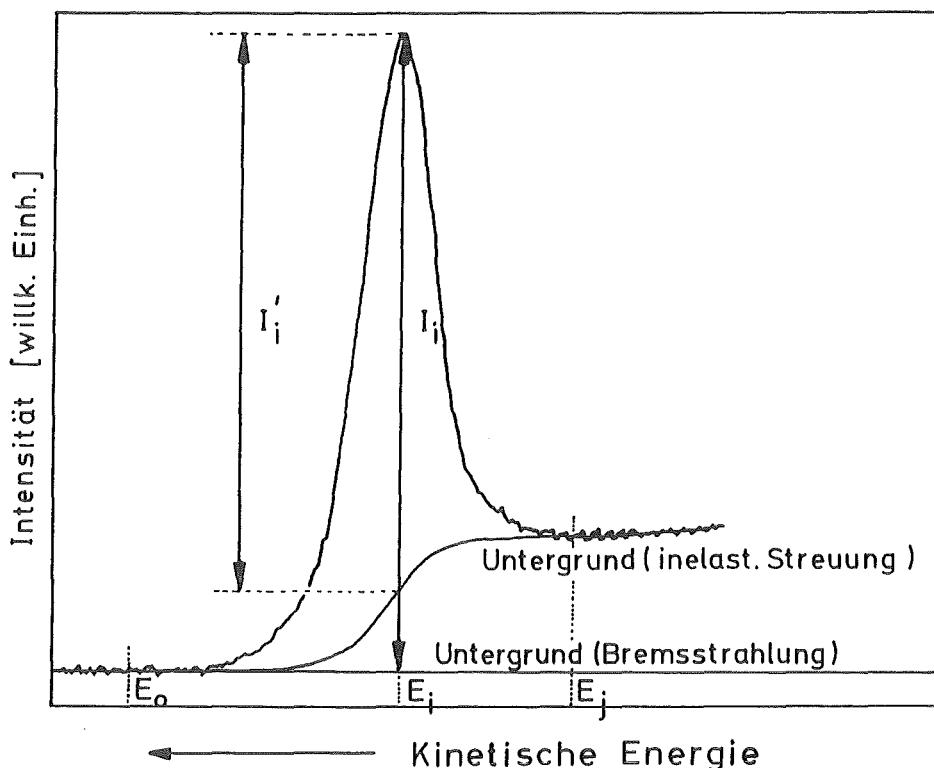


Abb. 7: XPS-Spektrum eines einzelnen Photoelektronen-Übergangs. Der Untergrund wird verursacht durch das Kontinuum der Bremsstrahlung und durch inelastische Streuung der Photoelektronen. Der Verlauf dieser Untergrundskomponente ist nach Gl. (5) berechnet.

Randbedingung ist hierbei, daß I_j (an einer Stelle, an der keine zum Peak gehörende Signalintensität mehr auftritt) nach Abzug des Untergrundes gleich null ist ($I_j' = 0$). In der Praxis sind die Spektren meist digitalisiert, so daß das Integral durch eine Summe ersetzt werden kann. Der beste Untergrund wird im allgemeinen durch Variation der Kurvenform iterativ bestimmt. Im Prinzip kann der Untergrund auch durch einen linearen Anstieg angenähert werden⁴²⁾. Der dabei auftretende Fehler ist gering, solange die Intensität des Untergrundes klein ist gegenüber der des eigentlichen Signals.

Im Gegensatz zur Anregung mit Elektronen (AES) spielen inelastische Prozesse bei der Anregung mit Röntgenstrahlung keine Rolle, da aufgrund der niederen Energien nur Photoabsorption und keine Comptonstreuung auftritt.

2.1.3. Sekundärstrukturen von XPS-Spektren

Zur Sekundärstruktur kann man verschiedene Charakteristika von XPS-Spektren rechnen, die abhängig von experimentellen Bedingungen oder spezifischen Probeneigenschaften auftreten.

Werden XPS-Spektren mit nicht monochromatisierter Mg- oder Al-Röntgenstrahlung aufgenommen, entstehen Photo- und Augerelektronen durch Absorption von Quanten aus dem gesamten, von der Röntgenröhre emittierten Spektrum. Neben den beiden intensivsten Komponenten ($K\alpha_1$ und $K\alpha_2$), die sich weitgehend überlagern und im Spektrum nicht aufgelöst werden, treten auch noch Röntgenlinien höherer Energie ($K\alpha_n$; $n \geq 3$) auf, die durch Röntgenübergänge in mehrfach ionisierten Atomen entstehen. Von diesen müssen die $K\alpha_3$ - und $K\alpha_4$ -Linien berücksichtigt werden, da ihre Intensitäten bis zu 10% der Hauptlinienintensitäten ausmachen. Ihr Einfluß äußert sich im XPS-Spektrum im Auftreten von Satelliten bei kinetischen Energien oberhalb der Hauptlinien. Tab. 1 gibt für die $K\alpha_{3,4}$ -Satelliten von Magnesium und Aluminium sowohl die relativen Intensitäten als auch die Verschiebung zu höherer kinetischer Energie an⁴³⁾. In Abb. 4 sind diese Satelliten durch "+" gekennzeichnet.

Tab. 1: Relative Intensitäten der $K\alpha_{3,4}$ -Röntgensatelliten und
Energieverschiebung relativ zur $K\alpha_{1,2}$ -Hauptlinie⁴³⁾.

	Relative Intensität [%]	Energieverschiebung [eV]
Mg $K\alpha_3$	9,2	8,5
Mg $K\alpha_4$	5,1	10,1
Al $K\alpha_3$	7,8	9,7
Al $K\alpha_4$	3,3	11,6

Neben diesen instrumentell bedingten Satelliten beobachtet man bei einer Vielzahl von Elementen und Verbindungen Satelliten auf der niedrigerenergetischen Seite der Photolinien. Sie entstehen durch einen Prozeß zweiter Ordnung, der parallel zur Photoemission angeregt wird. In Betracht kommen sogenannte "Shake-Up"- oder "Shake-Off"-Prozesse oder die Anregung von Plasmonschwingungen. Dadurch fehlt dem emittierten Elektron ein im allgemeinen charakteristischer Energiebetrag, so daß neben der eigentlichen Photolinie verschoben zu niedrigerer kinetischer Energie ein zweiter Peak auftritt. Die Verschiebung entspricht dem zur Anregung des Sekundärprozesses notwendigen Energiebetrag, der bis zu 20 eV betragen kann. Diese Prozesse tragen zur Photoemission bei, so daß die Intensität der Satelliten bei Konzentrationsbestimmungen im allgemeinen berücksichtigt werden muß.

"Shake-Up"-Satelliten entstehen, wenn Valenzelektronen während des Photoprozesses auf ein diskretes, unbesetztes Energieniveau angehoben werden. Sie treten sowohl in organischen Verbindungen als auch bei Übergangsmetall-Komplexen und Verbindungen der Seltenen Erden⁴⁴⁾ auf. In den beiden letzteren Fällen wird ihr Auftreten in der Hauptsache durch "Charge-Transfer"-Übergänge zwischen dem Zentralatom und den Liganden erklärt. Die Auswertung von "Shake-Up"-Prozessen erlaubt wichtige Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und die Geometrie von Komplexen⁴⁴⁾.

"Shake-Off"-Prozesse verlaufen ähnlich, nur werden hier Valenzelektronen in das Kontinuum angeregt. Deshalb beobachtet man hier im allgemeinen keine charakteristischen Energieverlustpeaks, so daß der analytische Wert von "Shake-Off"-Prozessen gering ist, ihr Auftreten bei Konzentrationsbestimmungen aber zu Fehlern führen kann.

Plasmonverlustpeaks treten nur in metallischen Proben auf. Es handelt sich um kollektive Schwingungen des Elektronengases, die eine charakteristische Frequenz besitzen und die ausgelöst werden durch Wechselwirkung der emittierten Photo- (und auch Auger-) elektronen beim Durchgang durch die Probe. Es können sowohl Volumen- als auch Oberflächenplasmonschwingungen auftreten. Ein emittiertes Elektron kann mit abnehmender Wahrscheinlichkeit mehrere Volumenplasmonschwingungen anregen, so daß im Spektrum eine Sequenz von Verlustpeaks abnehmender Intensität auftreten kann, deren Abstand vom Hauptpeak identisch ist mit einem ganzzahligen Vielfachen der charakteristischen Energie der Schwingung. Im Gegensatz dazu kann nur ein Oberflächenplasmon angeregt werden. Beispiele, die intensive Verlustpeaks durch Plasmonanregung zeigen, sind Magnesium⁴⁵⁾ und Aluminium^{45,46,47)}. Die schwachen Linien im Silberspektrum in Abb. 4, die mit "*" gekennzeichnet wurden, können als Oberflächenplasmon-Verlustpeaks identifiziert werden⁴⁸⁾.

Treten in Verbindungen bestimmter Elemente ungepaarte Elektronen in Valenzorbitalen auf, dann können diese mit dem nach Photoionisation in einem kernnahen Orbital verbleibenden Elektron in Wechselwirkung treten. Es resultieren zwei energetisch unterschiedliche Zustände (parallele und antiparallele Einstellung der Spins), die zu einer Aufspaltung oder mindestens zu einer Verbreiterung der Photolinie führen. Diese Art der Wechselwirkung wird als Multiplett-Aufspaltung bezeichnet⁴⁹⁾. Sie tritt häufig bei Verbindungen der Übergangsmetalle und der Seltenen Erden auf und ist nicht zu verwechseln mit der Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung.

2.1.4. Chemische Verschiebung

Eine der wesentlichen Informationsquellen der XPS ist die Tatsache, daß experimentell bestimmte kinetische Energien emittierter Elektronen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe oder Polarität kovalenter Bindungen, von der molekularen Umgebung und vom Platz im Kristallgitter variieren können. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet und als Differenz der Bindungs- bzw. kinetischen Energien eines Atoms in unterschiedlichen chemischen Umgebungen bezogen auf das Reinelement ausgedrückt.

Die Gln. (1) bis (4) dienen nur der empirischen Beschreibung und machen keine Aussagen über die Beiträge einzelner Größen zur Bindungsenergie. Sie basieren auf dem Ansatz, daß die experimentell beobachteten Energien aus der Differenz zwischen der Energie des Anfangszustandes (neutrales Atom) und der Energie des Endzustandes (einfach bzw. zweifach ionisiertes Atom) resultieren.

Die Bindungsenergie eines Photoelektrons E_B wird bestimmt durch die Orbitalenergie ε , deren Betrag abhängt von Faktoren, die den Ausgangszustand beeinflussen (z.B. Ladungsverschiebung, Gitterpotentiale) und von der Relaxationsenergie R ^{50,51}, deren Größe abhängt vom Ausmaß der Polarisation (oft auch als Relaxation bezeichnet) unbeteiligter Orbitale hin zum Elektronenloch. Die Relaxation setzt sich zusammen aus zwei Anteilen, der intraatomaren Relaxation R_{in} und der extraatomaren Relaxation R_{ex} . Letztere ist natürlich nur vorhanden, wenn das betrachtete Atom Bestandteil eines Atomverbandes (Molekül oder Festkörper) ist. E_B ergibt sich wie folgt:

$$(6) \quad E_B = \varepsilon - R$$

Die chemische Verschiebung der Photolinien eines Atoms in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen ergibt sich dann wie folgt:

$$(7) \quad \Delta E_B = \Delta \varepsilon - \Delta R = \Delta \varepsilon - \Delta R_{in} - \Delta R_{ex}$$

Da man annehmen kann, daß Änderungen der intraatomaren Relaxationsenergie R_{in} aufgrund von Änderungen der chemischen Umgebung vernachlässigbar sind, reduziert sich Gl. (7) zu:

$$(8) \quad \Delta E_B = \Delta \epsilon - \Delta R_{ex}$$

Für einen Augerprozeß XYZ ohne Beteiligung des Valenzbandes kann man analog zu Gl. (6) formulieren⁵²⁾:

$$(9) \quad E(XYZ) = \epsilon(X) - \epsilon(Y) - \epsilon(Z) - F(YZ) - R(X) + R(YZ) + R_S$$

$F(YZ)$ stellt dabei die Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronenlöcher im Endzustand dar, $R(YZ)$ entspricht der mit dem Augerprozeß assoziierten Relaxationsenergie und R_S ist eine sogenannte statische Relaxationsenergie, die berücksichtigt, daß sich die Bindungsenergie des Elektrons aus dem Z-Orbital ändert, wenn das zweite Elektron (Y) auf das Niveau X hinabfällt⁵³⁾. Unter der Annahme, daß die Unterschiede der Orbitalenergien innerer Orbitale bei zwei chemisch unterschiedlichen Zuständen gleich sind ($\Delta E(X) = \Delta E(Y) = \Delta E(Z)$), ergibt sich in Analogie zu Gl. (8) für die chemische Verschiebung des Augerüberganges:

$$(10) \quad \Delta E(XYZ) = -\Delta \epsilon(X) - \Delta R(X)_{ex} + \Delta R(YZ)_{ex}$$

Ein Vergleich der Gl. (8) und (10) zeigt sofort, daß die chemischen Verschiebungen von Photo- und Augerlinien unterschiedlich sind. Wagner⁵⁰⁾ hat deshalb einen Augerparameter α' eingeführt, der durch die Differenz der kinetischen Energien jeweils einer ausgewählten Auger- und Photolinie gegeben ist. Für zwei solche Linien, bei denen die primäre Ionisation im gleichen Orbital erfolgt, gilt dann:

$$(11) \quad \alpha' = E(XYZ) - [\hbar v - E_B(X)]$$

Die chemische Verschiebung des Augerparameters ergibt sich dann wie folgt:

$$(12) \quad \Delta \alpha' = \Delta R(YZ)_{ex} - 2 \Delta R(X)_{ex}$$

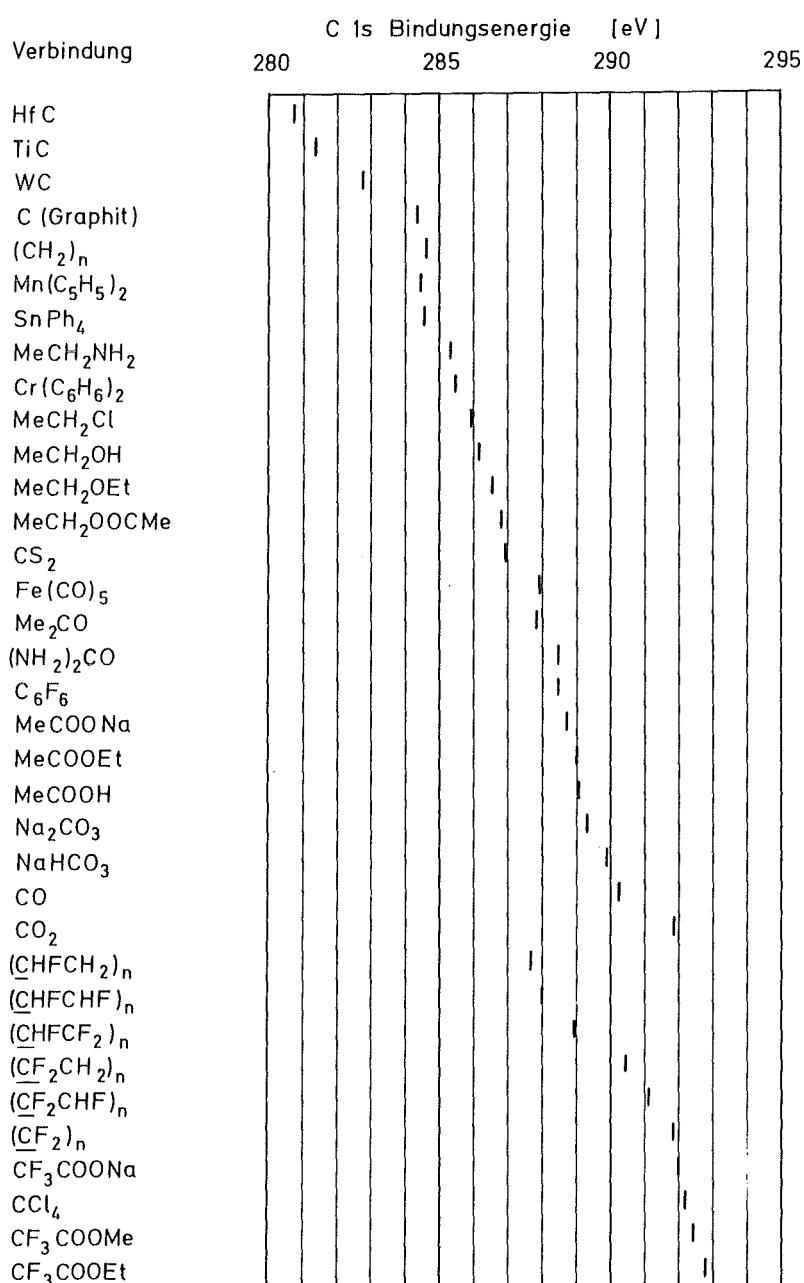


Abb. 8: C 1s-Bindungsenergien von anorganischen und organischen Verbindungen des Kohlenstoffs (Zahlenwerte aus Ref. 55). Die Energien sind relativ zur Au 4f_{7/2}-Photolinie (Bindungsenergie 84,0 eV) angegeben.

$\Delta\alpha'$ ist damit nur noch von Relaxationseffekten abhängig, während der Augerparameter α' nach Gl. (11) noch von der Anregungsenergie abhängt. Um diesem Nachteil abzuheften, wurde er später umdefiniert⁵⁴⁾ in den sogenannten modifizierten Augerparameter α (im folgenden kurz Augerparameter α genannt):

$$(13) \quad \alpha = E(XYZ) + E_B(X)$$

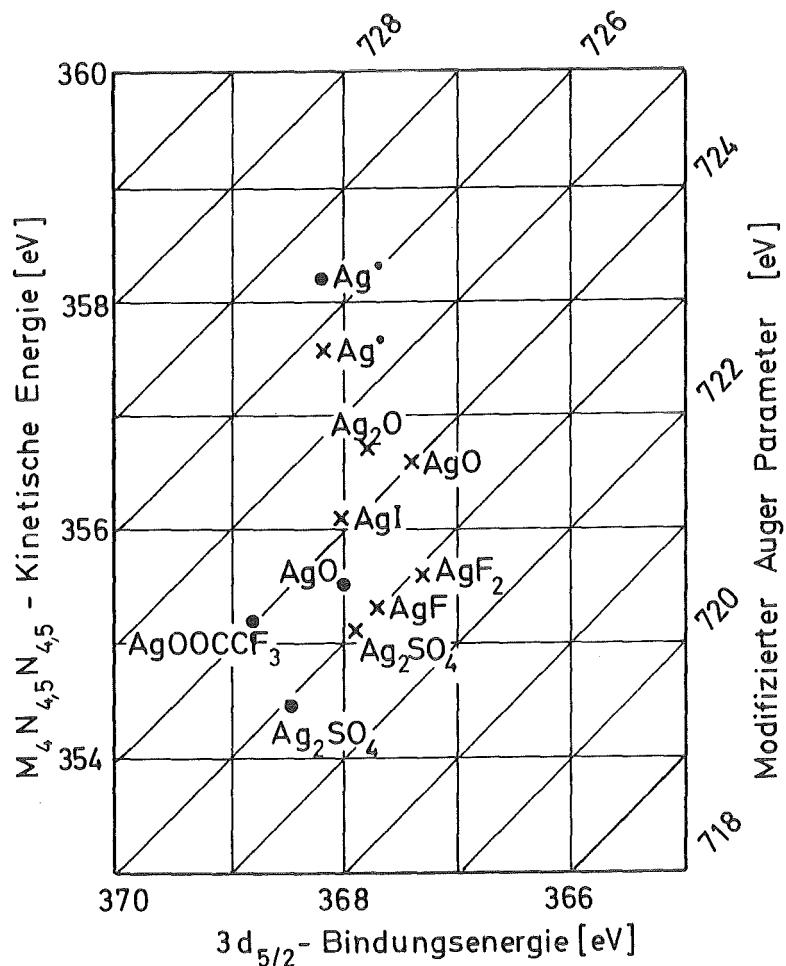


Abb. 9: Zweidimensionales chemisches Zustandsdiagramm von Silber. Die Zahlenwerte wurden Ref. 54 (•) und Ref. 56 (x) entnommen. Zu den Angaben in Ref. 56 wurden 6 eV addiert, um die kinetische Energie des $M_4N_{4,5}N_{4,5}^-$ -Augerübergangs zu erhalten.

Die gemessenen Bindungsenergien zeigen in vielen Fällen einen deutlichen Trend, indem sie mit zunehmender Oxidationszahl oder, bei formal konstanter Oxidationszahl, mit zunehmender Elektronegativität der gebundenen Gruppen ansteigen. Abb. 8 zeigt diese Trends anhand einer Reihe von kohlenstoffhaltigen Verbindungen⁵⁵⁾.

Allerdings gibt es auch Verbindungen, bei denen im Vergleich zum Metall trotz formaler Zunahme der Oxidationsstufe eine negative chemische Verschiebung auftritt, so zum Beispiel bei Cadmium- und Silber-Verbindungen⁵⁶⁾.

Für die graphische Darstellung des Augerparameters α wählt man oft ein zweidimensionales Raster, in dem die Bindungsenergie der Photoelektronen gegen die kinetische Energie der Augerelektronen aufgetragen wird. In Abb. 9 ist dieses sogenannte zweidimensionale chemische Zustandsdiagramm für Silber wiedergegeben⁵⁴⁾. α entspricht den parallel zur Diagonalen verlaufenden Geraden. Der besondere Vorteil des Augerparameters liegt darin, daß er unabhängig von Aufladungserscheinungen der Probe ist.

Tritt bei schlecht oder nicht leitenden Proben Aufladung ein (bei XPS im allgemeinen positiv und konstant), führt das zu einer Verringerung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen und damit bei Photoelektronen formal zu einer Erhöhung der Bindungsenergie. Die Aufladungsverschiebung in der Bindungsenergie der Photoelektronen und der kinetischen Energie der Augerelektronen ist gleich groß, aber entgegengesetzt im Vorzeichen, das heißt, man bewegt sich im Diagramm der Abb. 9 entlang einer Diagonalen, ohne daß sich der Wert von α ändert. Da man aber durch Aufladungserscheinungen einen unabhängigen Parameter verliert (nämlich den Absolutwert der Bindungsenergie der Photoelektronen oder der kinetischen Energie der Augerelektronen), ist man bemüht, Aufladungen zu vermeiden oder die Energieskala entsprechend zu korrigieren. Zu diesem Zweck gibt es verschiedene, unterschiedlich zuverlässige Verfahren³⁸⁾:

-Verwendung der Kohlenstoffkontamination von Probenoberflächen, die sich in Kontakt mit der Atmosphäre befanden bzw. auf deren Oberfläche Kohlenwasserstoffe aus dem Pumpensystem des Spektrometers adsorbiert wurden. Die Bindungsenergie der C 1s-Elektronen liegt ohne Aufladung

bei 285 eV, allerdings sind Schwankungen je nach Quelle des Kohlenstoffs möglich.

-Aufdampfen einer dünnen Goldschicht auf die Probenoberfläche. Die Bindungsenergie der Au $4f_{7/2}$ -Elektronen beträgt 84,0 eV, wenn keine Aufladung eintritt.

-Verwendung eines internen Standards. Dazu muß der chemische Zustand und damit die absolute Bindungsenergie eines der Probenelemente bekannt sein.

-Verwendung einer Elektronenkanone, die niederenergetische Elektronen erzeugt, entweder zur Ladungsneutralisation oder zur Erzeugung einer definierten Aufladung³⁷⁾.

Die ersten drei Möglichkeiten liefern genaue Ergebnisse nur unter der Voraussetzung, daß sich das Referenzelement in leitendem elektrischen Kontakt mit der Probe befindet.

2.1.5. Informationstiefe von XPS

Die Oberflächenempfindlichkeit von XPS beruht auf der geringen Reichweite niederenergetischer Elektronen in Materie. Während die anregende Röntgenstrahlung je nach Probenmaterial einige Mikrometer tief in die Materie eindringt, können die erzeugten Photo- und Augerelektronen das Probenmaterial nur dann ohne Energieverlust durch inelastische Wechselwirkungen verlassen, wenn sie innerhalb der obersten Atomlagen der Probe erzeugt wurden.

Die Zahl primär erzeugter Elektronen als Funktion der Tiefe kann als konstant angenommen werden, wenn man berücksichtigt, daß die anregende Strahlung sehr viel tiefer in den Festkörper eindringt als es der Austrittstiefe des Nutzsignals entspricht. Die Wahrscheinlichkeit eines Energieverlustes der austretenden Elektronen dagegen nimmt mit zunehmender Entfernung ihres Entstehungsortes von der Probenoberfläche zu. Für die Änderung der Signalintensität I senkrecht zur Probenoberfläche als Funktion der Tiefe x ergibt sich (vergleiche auch Abb. 10a):

$$(14) \quad dI = (k - \lambda^{-1} I)dx$$

Der erste Term berücksichtigt eine konstante Zunahme der Signalintensität mit zunehmender Schichtdicke, der zweite Term beschreibt die Schwächung von in tieferen Schichten entstandenen Signalbeiträgen durch aufliegende Schichten. λ ist die mittlere freie Weglänge (Inelastic Mean Free Path, IMFP) der emittierten Elektronen. Sie entspricht der Schichtdicke (von der Oberfläche aus gerechnet), aus der ca. 60% der gesamten Signalintensitäten herrühren. Typische Werte von λ liegen zwischen 0,5 und 2 nm.

Integration und Bestimmung der Konstanten k in Gl. (14) (unter der Randbedingung, $I = I_{\infty}$, wenn $x \rightarrow \infty$) liefert:

$$(15) \quad I = I_{\infty} [1 - \exp(-x/\lambda)]$$

Weicht die Beobachtungsrichtung der Elektronen um einen Winkel γ ("Take-Off"-Winkel) von der Probennormalen ab, ändert sich Gl. (15) entsprechend, weil Elektronen aus der Tiefe x den Weg $x(\cos\gamma)^{-1}$ zurücklegen müssen:

$$(16) \quad I = I_{\infty} [1 - \exp(-x/\lambda \cos\gamma)]$$

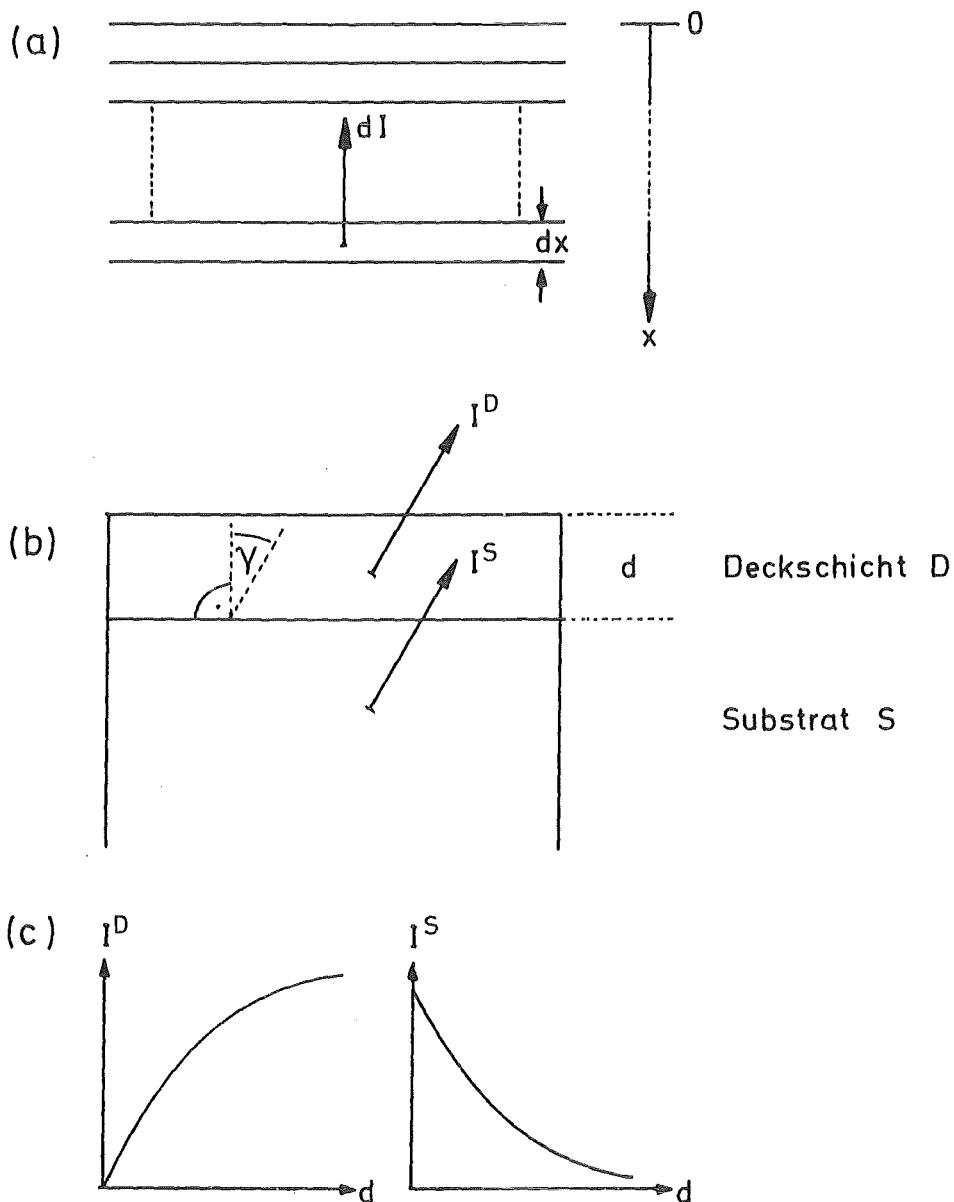


Abb. 10: Schematische Darstellungen (a) zur Ableitung von Gl. (16), (b) einer Zweischichtenprobe und (c) der Abhängigkeit der Signalintensitäten von Deckschicht und Substrat von der Dicke der Deckschicht.

Mit Gl. (16) kann man auch abschätzen, daß 95% der maximal erreichbaren Intensität aus einer Schicht der Dicke $3\lambda\cos\gamma$ stammen. Die exponentielle Form der Gleichung zeigt darüber hinaus, daß Signale aus oberflächennahen Schichten erheblich begünstigt werden. Durch Vergrößerung des Winkels γ kann dieser Effekt entsprechend erhöht und die Oberflächenempfindlichkeit weiter gesteigert werden.

Abb. 10b illustriert die Situation für eine Probe, auf deren Oberfläche sich eine Deckschicht der Dicke d befindet und deren Signale unter einem Winkel γ zur Probennormalen abgenommen werden. Das Vorhandensein der Deckschicht führt dazu, daß die Signalintensität des Substrats entsprechend der Dicke d geschwächt wird. Die Signalintensität I^D der Deckschicht kann nach Gl. (16) berechnet werden. Für das Substrat ergibt sich aus ähnlichen Überlegungen (I_0^S = Signalintensität des Substrats ohne aufliegende Deckschicht):

$$(17) \quad I^S = I_0^S \exp(-d/\lambda\cos\gamma)$$

Abb. 10c zeigt schematisch den Verlauf der Intensitäten I^D und I^S in Abhängigkeit von d für das in Abb. 10b gezeigte Beispiel.

Die mittlere freie Weglänge λ geht als Materialkonstante in die Gln. (14) - (17) ein. Sie hängt außer vom Probenmaterial selbst auch wesentlich von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen ab. Ihre experimentelle Bestimmung ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da man äußerst dünne und homogene Schichten im Nanometer-Bereich herstellen muß. Angaben in der Literatur sind deshalb teilweise mit großen Ungenauigkeiten behaftet. Neben experimentellen Daten findet man sowohl theoretische Ableitungen^{57,58,59)} als auch empirisch ermittelte Funktionen⁶⁰⁾, die die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie beschreiben. Abb. 11 zeigt am Beispiel von Silber sowohl experimentelle Daten als auch die Ergebnisse der empirischen Ableitung von Seah⁶⁰⁾ und die theoretischen Berechnungen nach Penn⁵⁷⁾. Die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge bei Energien oberhalb 200 eV verläuft nach Seah proportional zu $E^{0,5}$, während Penn eine Abhängigkeit von ca. $E^{0,7}$ bis $E^{0,8}$ erhält. Zusätzlich aufgenommen sind die Werte von Seah, wie sie sich aus der Interpolation

der Meßwerte für Elemente und anorganische Verbindungen ergeben. Ebenfalls gezeigt ist der Verlauf der mittleren freien Weglänge in Silberiodid (berechnet aus den Angaben von Penn⁵⁷⁾).

Abb. 11 zeigt die typische Energieabhängigkeit von λ , das sowohl zu niedrigen als auch zu hohen kinetischen Energien ansteigt und bei kinetischen Energien zwischen 10 und 100 eV ein Minimum durchläuft, in dem λ -Werte von nur wenigen Angström erreicht werden.

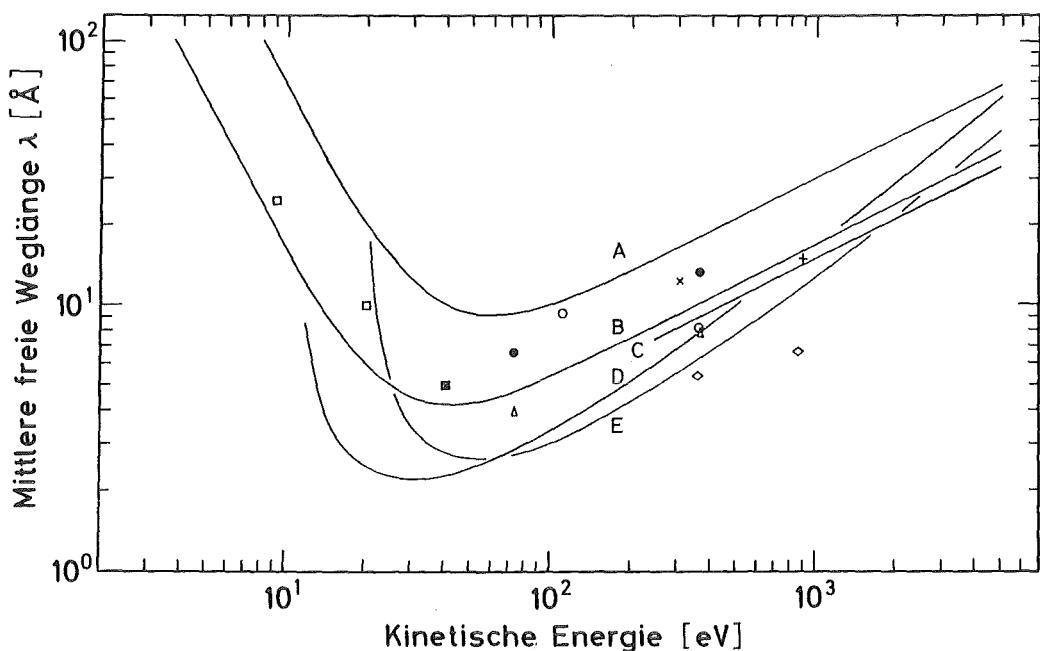


Abb. 11: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Elektronen. Die einzelnen Datenpunkte entsprechen experimentell ermittelten Werten für metallisches Silber (\square ⁶¹; \times ⁶²; Δ ⁶³; $+$ ⁶⁴; \diamond ⁶⁵; \circ ⁶⁶; \bullet ⁶⁵) nach der Umrechnung von Sekundärreferenzen). Die Kurven A, B und C entsprechen den Ergebnissen von ⁶⁰ für anorganische Verbindungen, Elemente und metallisches Silber. Die Kurven D und E ergeben sich aus den theoretischen Berechnungen von ⁵⁷ für Silberiodid und Silbermetall.

Die sehr kleinen Absolutwerte der mittleren freien Weglängen in Festkörpern sind einer der Gründe, warum XPS-Messungen im Hoch- bzw. Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Bei Drucken von nur 10^{-6} mbar kann eine Monolage innerhalb einer Sekunde auf einer Probe adsorbiert werden. Die Entstehung einer Deckschicht führt zu einer Signalschwächung und damit zu einer Herabsetzung der Empfindlichkeit, die man nach Möglichkeit vermeiden möchte. Umgekehrt können Adsorbate je nach Vakuum-Bedingungen auch wieder desorbieren und den umgekehrten Effekt auslösen. Da man mit XPS oft auch reine Oberflächen und chemische Reaktionen an ihnen untersucht, muß die Adsorption von unerwünschten Komponenten durch einen möglichst geringen Restgasdruck so klein wie möglich gehalten werden, um störende Nebeneffekte zu vermeiden.

2.1.6. Quantifizierung von XPS-Spektren

Die Korrelation gemessener Photoelektronen-Signalintensitäten mit den tatsächlichen Konzentrationen der verschiedenen Elemente in einer Probe verlangt eine Berücksichtigung aller Faktoren, die die gemessene Signalintensität beeinflussen können. Dazu zählen der Wirkungsquerschnitt σ des photoelektrischen Anregungsprozesses, die Asymmetrie der räumlichen Intensitätsverteilung der emittierten Photoelektronen, die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen λ_i im Probenmaterial und die Transmission T des Analysators. Die Signalintensität I_A einer Komponente A, deren Photolinie bei der kinetischen Energie E_A zur Quantifizierung herangezogen wird, ist in einer homogenen Probe proportional der Atomkonzentration N_A , dem Wirkungsquerschnitt σ_A , der mittleren freien Weglänge $\lambda_A(E_A)$ in der Probenmatrix und der Transmission $T(E_A)$ des Analysators^{67,68}:

$$(18) \quad I_A = k' \cdot N_A \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A(E_A) \cdot T(E_A) \cdot L(\delta)$$

Die Größen λ und T sind energieabhängig. Die Transmission variiert je nach Analysatortyp und dessen Betriebsweise mit $T \propto E^n$ ($n = -0,5$ bis -1). Die Proportionalitätskonstante enthält instrumentelle Faktoren wie die Intensität des Röntgenflusses am Probenort, die Größe der bestrahlten Fläche auf der Probe, die Detektionswahrscheinlichkeit und den vom Analysator erfaßten Raumwinkel. Werte für den Wirkungsquerschnitt wurden

sowohl experimentell⁶⁸⁾ als auch theoretisch⁶⁹⁾ ermittelt. Eine Übereinstimmung zwischen diesen beiden Ansätzen ergibt sich nur für einen Teil der untersuchten Elemente. Andererseits gibt es nur für eine begrenzte Anzahl von Elementen experimentelle Werte, so daß man, um zumindest relativ zueinander konsistente Werte verwenden zu können, auf die theoretischen Angaben zurückgreifen muß.

Die Asymmetrie der räumlichen Intensitätsverteilung der Photoemission, die als weiterer Proportionalitätsfaktor in Gl. (18) eingeht, wird beschrieben durch die Asymmetriefunktion $L(\delta)$, wobei δ den Winkel zwischen der Einfallsrichtung der anregenden Strahlung und der Richtung der austretenden Photoelektronen zum Analysator darstellt⁷⁰⁾:

$$(19) \quad L(\delta) = 1 + 0,5\beta(1,5\sin^2\delta - 1)$$

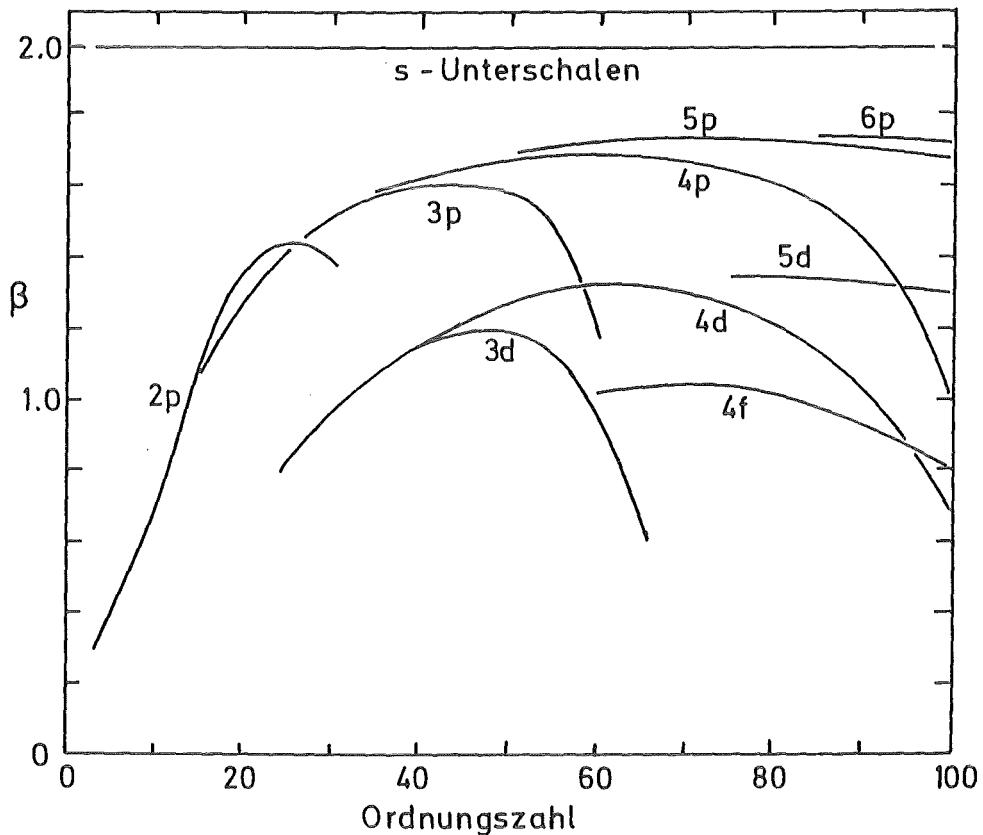


Abb 12: Berechnete Werte des Asymmetrieparameters β für Al $K\alpha_{1,2}$ -Anregung⁷⁰⁾.

Der Asymmetrieparameter β ist sowohl von der Anregungsenergie als auch von der Unterschale, in der Photoionisation eintritt, abhängig. Abb. 12 zeigt für Al $K\alpha_{1,2}$ -Röntgenstrahlung den Verlauf des Parameters β als Funktion der Ordnungszahl und für verschiedene Unterschalen. Abb. 13 illustriert für ausgewählte Werte von β die Variation der Asymmetriefunktion $L(\delta)$. Die Kurven sind charakterisiert durch gemeinsame Schnittpunkte bei $54,7^\circ$ und $125,3^\circ$. Bei diesen Winkeln ist $L(\delta) = 1$, so daß unter dieser Meßgeometrie die Asymmetrie keine Rolle mehr spielt. Der Pfeil am oberen Bildrand gibt die Meßgeometrie in der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur an, die mit 48° sehr nahe bei dem auch "magischer Winkel" genannten Wert von $54,7^\circ$ liegt.

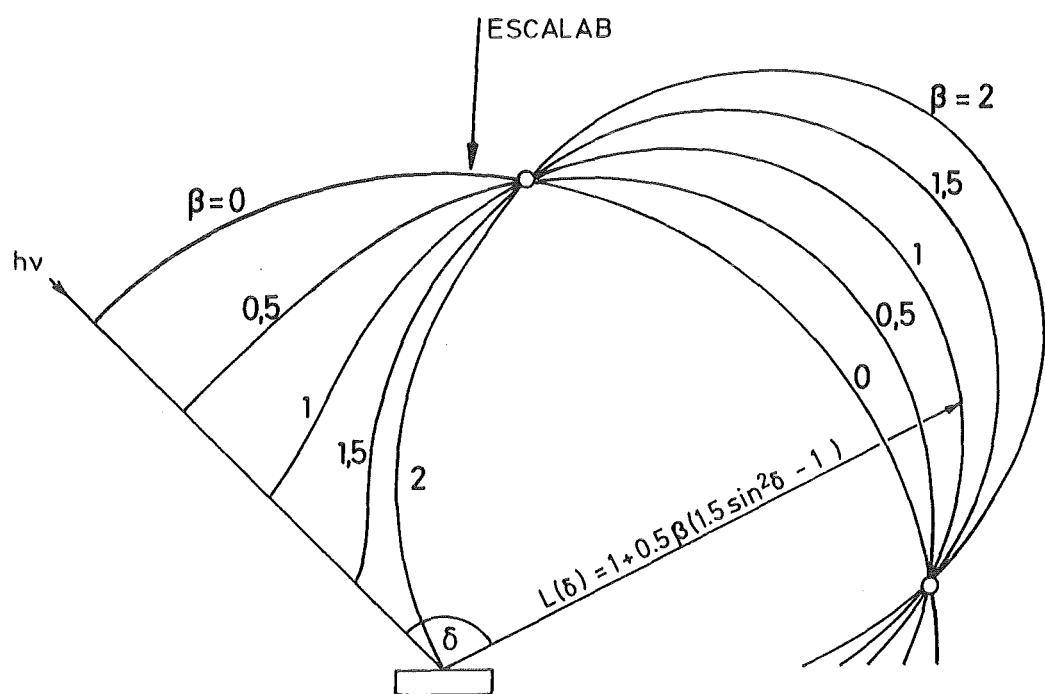


Abb. 13: Asymmetriefunktion $L(\delta)$ für verschiedene Werte des Asymmetrieparameters β . Für $\beta = 0$ ergibt sich ein Kreis mit dem Radius eins.

Gl. (18) erlaubt für den idealen Fall einer homogenen Probe eine Konzentrationsbestimmung entweder durch Vergleich mit einem externen Standard oder, wenn alle Komponenten der Probe erfaßt werden können, durch Vergleich der relativen Konzentrationen. Noch nicht erfaßt werden durch Gl. (18) weitere Effekte wie Oberflächenrauhigkeit, Änderungen der Intensitäten der Photolinien durch Auftreten von Satelliten und der Einfluß elastischer Streuungen. Außerdem ist in der Praxis nur selten mit ideal homogenen Proben zu rechnen. Im allgemeinen werden Konzentrationsgradienten auftreten, zum Beispiel durch das Vorhandensein einer Kontaminationsschicht auf der Probenoberfläche, so daß Gl. (18) nur noch eingeschränkt gilt. Unterscheiden sich in diesem Fall die mittleren freien Weglängen der Photoelektronen der Probenelemente in der Kontaminationsschicht wesentlich, muß Gl. (18) durch Gl. (17) ergänzt werden. Analog muß bei inhomogenen Proben die starke Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Tiefenverteilung der Elemente berücksichtigt werden.

Anhand dieser Ausführungen kann man abschätzen, daß XPS zumindest semiquantitative Aussagen erlaubt. Die Möglichkeit zu einer exakten Quantifizierung hängt davon ab, inwieweit bzw. mit welcher Genauigkeit verschiedene Parameter zugänglich sind oder ob man idealisierte Bedingungen voraussetzen kann.

2.2. Augerelektronen-Spektroskopie

In der Augerelektronen-Spektroskopie (AES) erfolgt im Gegensatz zur X-AES die Anregung der Probenoberfläche durch Elektronenbeschuß^{10,11)}. Die primär eingeschossenen Elektronen ionisieren innere Orbitale und lösen dadurch wie in der Photoelektronen-Spektroskopie Relaxationsprozesse, d.h. die Emission von charakteristischen Röntgenquanten oder Augerelektronen, aus.

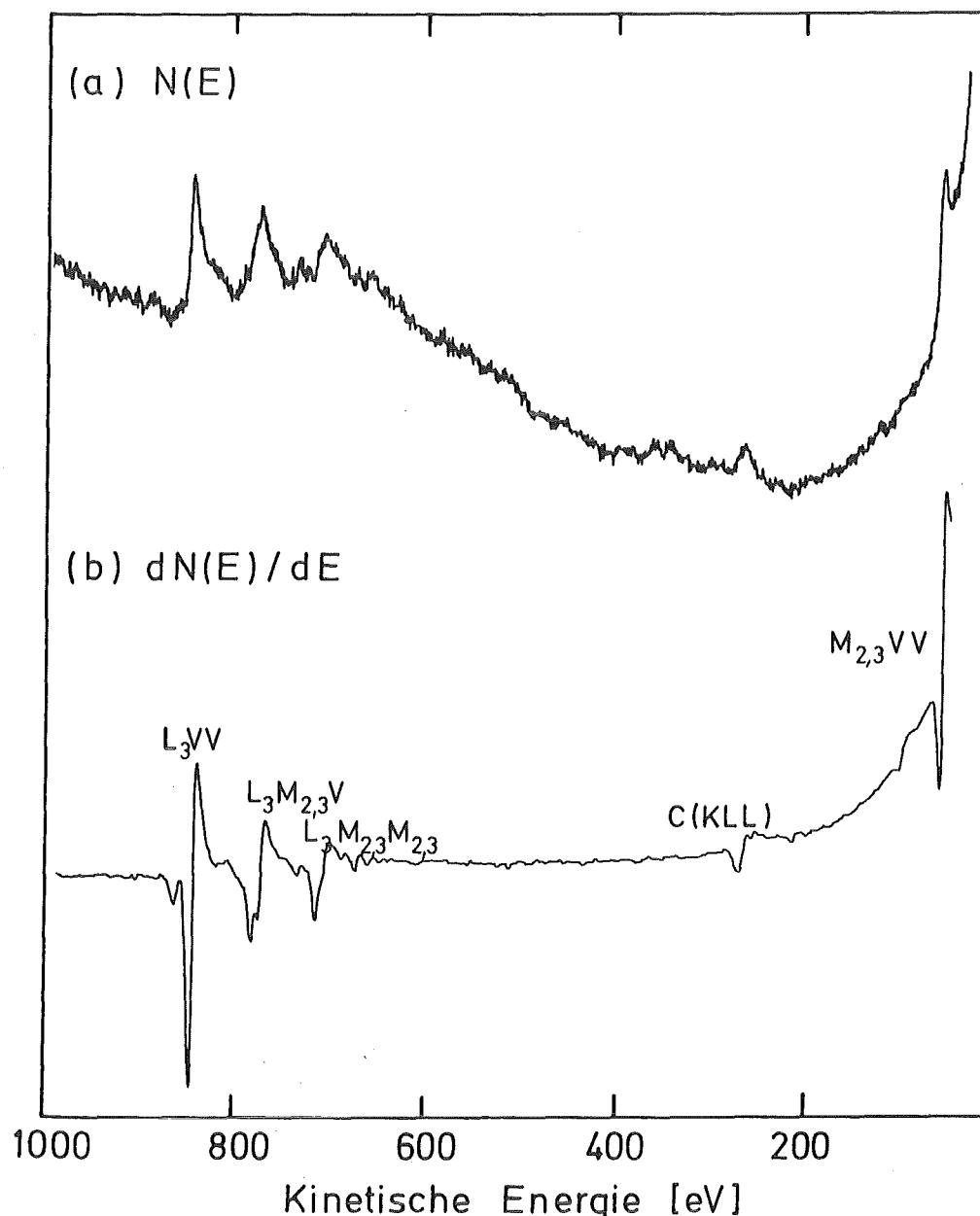


Abb. 14: Elektroneninduziertes Augerspektrum von metallischem Nickel in (a) impulsgezählter und (b) differenzierter Form.

Allerdings beobachtet man in den AES-Spektren keine Signale von primär emittierten Elektronen, da der Energiebetrag, der über ihre Bindungsenergie hinaus auf sie übertragen wird, quasi beliebig ist (im Gegensatz zur XPS, wo nur vollständige Photoabsorption eintritt; vergleiche Kap. 2.1.2.). Sie tragen neben den gestreuten Primärelektronen zum Untergrund in den Spektren bei.

Es ist prinzipiell möglich, Auger-Spektren im Impulszähl-Modus aufzunehmen (Abb. 14a). Dabei erhält man relativ schwache Signale auf einem vergleichsweise hohen Untergrund. Es hat sich deshalb eingebürgert, Auger-Spektren in differenzierter Form aufzunehmen, da dann der Einfluß des Untergrundes stark unterdrückt wird (Abb. 14b). Man bedient sich dabei neben mathematischen Verfahren der sogenannten "Lock-In-Verstärker"-Technik, bei der kontinuierlich durchgefahreneren Analysatorspannung eine hochfrequente Wechselspannung kleiner Amplitude (wenige Volt) aufgeprägt wird, was auch zur Modulation der kinetischen Energie führt. Die Amplitude des Antwortsignals des dem Analysator nachgeschalteten Elektronendetektors, das ebenfalls eine Wechselspannung gleicher Frequenz darstellt, reagiert auf Änderungen der Elektronenintensität, nicht aber auf die Absolutwerte der Intensität selbst⁷¹⁾. Das Meßsignal stellt somit die nach der Energie differenzierte Elektronenintensität dar.

Genauso wie in der XPS beobachtet man auch in Auger-Spektren chemische Verschiebungen und charakteristische Energieverlustpeaks. Aufgrund der relativ geringen Auflösung, die man in den Auger-Spektren verwendet, sind chemische Verschiebungen von Mischungen verschiedener chemischer Zustände des gleichen Elements oft nicht aufgelöst, sondern allenfalls als Feinstruktur der differenzierten Linien zu beobachten. Eine Ausnahme machen sehr niederenergetische Augerübergänge (ca. 50 bis 150 eV kinetische Energie), die eine starke Beteiligung des Valenzbandes beinhalten und oft große chemische Verschiebungen aufweisen. Vergleicht man zum Beispiel die Lage der LVV-Linie von Aluminium in Aluminiumoxid (ca. 51 eV) und in metallischem Aluminium (ca. 68 eV), beobachtet man einen Unterschied von 17 eV. Dementsprechend sind die beiden Linien auch in einer Mischung vollständig getrennt. Die Beobachtbarkeit niederenergetischer Augerübergänge ist ein Vorteil der differenziellen

AES gegenüber der XPS, bei der diese Linien aufgrund des sehr hohen Untergrundes durch niederenergetische, inelastisch gestreute Elektronen nicht beobachtet werden können.

Aufladungseffekte können bei nicht leitenden Proben zu erheblichen Problemen führen, da die Probe mit vergleichsweise hohen Elektronenströmen (um ca. 1 μ A) beschossen wird. Kann die zugeführte Ladung nicht abgeführt werden, können Aufladungen von mehreren 100 V auftreten, die oft erst nach längerem Beschuß einen konstanten Wert erreichen. Berücksichtigt werden muß auch, daß Aufladungen die Position des Primärstrahls beeinflussen können.

Eine Quantifizierung von Augerspektren ist prinzipiell möglich. Neben den in Kap. 2.1.6. besprochenen Parametern muß die Rückstreuung primär eingeschossener Elektronen und gegebenenfalls eine Variation der Detektionswahrscheinlichkeit mit der kinetischen Energie (aufgrund der prinzipiell unterschiedlichen Betriebsweise des Analysators in der AES) berücksichtigt werden⁶⁸⁾. Dagegen entfällt die Asymmetriefunktion.

Zu den Hauptanwendungsbereichen der AES zählen, neben der Elementanalyse der gesamten Oberfläche, die Analyse sehr kleiner Oberflächenbezirke, die ermöglicht wird durch die sehr gute Fokussierbarkeit eines Elektronenstrahls und die Bestimmung von Tiefenverteilungen, indem die Methode mit einem Abtragsverfahren (i.a. Ionensputtern) kombiniert wird.

2.3. Vergleich verschiedener Analysentechniken

In diesem Kapitel sollen verschiedene charakteristische Eigenschaften von XPS mit denen zweier weiterer gebräuchlicher oberflächenanalytischer Verfahren verglichen werden. Dabei handelt es sich einmal um die Augerelektronen-Spektroskopie, die oft, wenn ein gerasterter Elektronenstrahl verwendet wird, auch SAM (Scanning Auger Microscopy) genannt wird, und zum anderen um die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Zusätzlich mit in den Vergleich aufgenommen wurde die Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse (EPXMA, Electron Probe X-ray Micro Analysis), die ein volumenanalytisches Verfahren ist, die aber auch oberflächenanalytische Informationen liefern kann, wenn der zur Anregung verwendete Elektronenstrahl über die Oberfläche gerastert wird und die entstehenden niederenergetischen Sekundärelektronen zur Abbildung der Oberfläche benutzt werden (REM, Rasterelektronen-Mikroskopie).

Bei der Sekundärionen-Massenspektroskopie wird die Probenoberfläche mit Ionen einer kinetischen Energie von ca. 1 bis 5 keV beschossen^{10,11)}. Beim Auftreffen auf die Probenoberfläche werden Stoßkaskaden ausgelöst, in deren Verlauf auch Teilchen (Ionen, Neutralteilchen, Cluster) von der Oberfläche emittiert (gesputtert) werden. Die emittierten Sekundärionen werden in einen Massenspektrometer hinsichtlich ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses analysiert. Die Informationstiefe wird bestimmt durch die Tiefe, aus der noch Sekundärionen austreten können und beträgt zum Beispiel bei 5 keV Primärionenenergie ca. 2 nm. SIMS führt in jedem Fall zur Zerstörung der Probenoberfläche, da Teilchen aus der Probe herausgeschossen werden. Allerdings kann sie so betrieben werden, daß die Zerstörung nur einen Bruchteil einer Monolage ausmacht (statisches SIMS).

In der Elektronenstrahl-Mikroanalyse wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe gerastert. Man kann entweder die gestreuten niederenergetischen Sekundärelektronen zur Oberflächenabbildung verwenden (REM) oder ausnutzen, daß durch den Elektronenbeschuß Probenatome ionisiert und zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden (EPXMA)⁷²⁻⁷⁵⁾. Die Röntgenstrahlung wird in einem energie- oder winkeldispersiven Spektrometer (EDS bzw. WDS) bezüglich ihrer Energie bzw. Wellenlänge analysiert. Das

Informationsvolumen von EPXMA hat eine Dicke von ca. 1 μm . Maßgebend ist hierfür die Reichweite der Anregungsstrahlung, da Elektronen in Materie eine wesentlich geringere Reichweite haben als elektromagnetische Strahlung vergleichbarer Energie. Das Informationsvolumen wird oft als "Birne" dargestellt⁷⁵⁾, deren tatsächliche Form erheblich von der Ordnungszahl der Targetatome abhängt (Abb. 15):

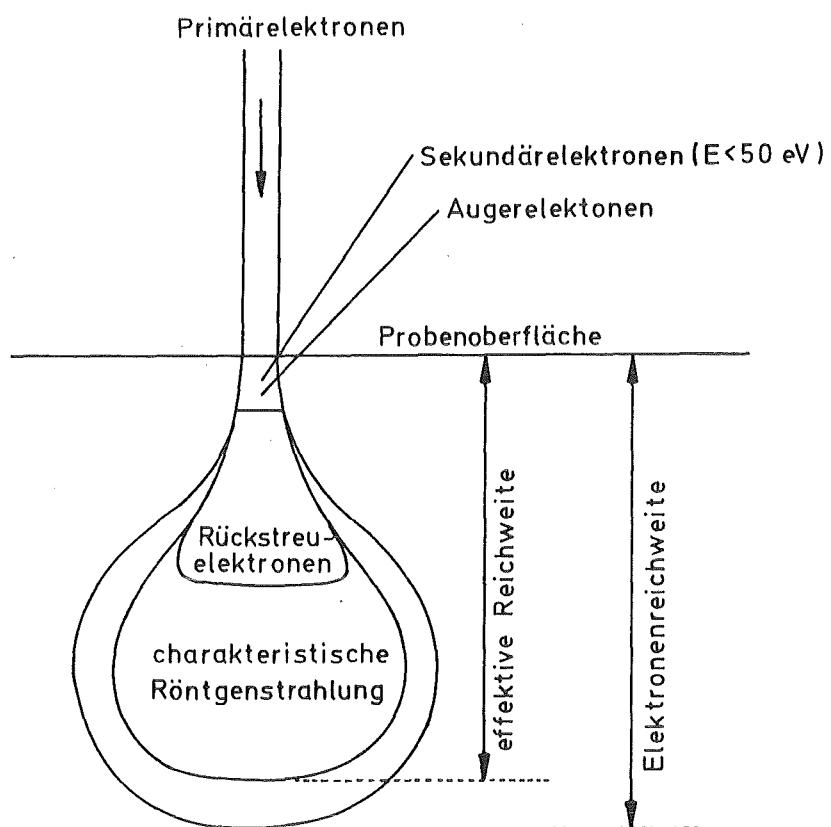


Abb. 15: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einem Festkörper kleiner bis mittlerer Ordnungszahl⁵⁷⁾. Eingezeichnet sind der Entstehungsort von Auger- und Sekundärelektronen und der charakteristischen Röntgenstrahlung. Ebenfalls angegeben sind die tatsächliche und die effektive Elektronenreichweite. Die letztere wird bestimmt durch die Tiefe, in der die Primärelektronen noch energiereich genug sind, um die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung anzuregen.

Niederenergetische Sekundärelektronen und auch Augerelektronen stammen aus dem engen Hals nahe der Probenoberfläche, während charakteristische Röntgenstrahlung im gesamten tieferliegenden Volumen entsteht. Die Aufweitung des Strahls in der Probe wird durch eleastische und inelastische Streuprozesse der Primärelektronen verursacht, die zu einer Ablenkung aus deren ursprünglicher Richtung führen.

Tab. 2 zeigt eine Zusammenstellung der wesentlichen Eigenschaften von XPS, AES, SIMS und EPXMA. Neben allgemeinen Angaben über Anregung, gebräuchliche Analysatortypen, etc. sind spezifische Informationen enthalten, die es erlauben sollen, die Vorzüge und Einschränkungen der verschiedenen Methoden gegeneinander abzuwägen.

Bei allen in der Tabelle aufgeführten Techniken treten niederenergetische Sekundärelektronen auf, die bei Verwendung eines gerasterten Primärstrahls eine Abbildung der Oberflächentopographie erlauben. Die erzielbare laterale Auflösung wird dabei im wesentlichen vom Durchmesser des Primärstrahls bestimmt. Neuere Entwicklungen erlauben es auch in der XPS, Analysen kleiner Oberflächenbereiche durchzuführen⁷⁶⁻⁸⁰). Die hierbei bisher erzielbare laterale Auflösung von ca. 150 µm ist allerdings verglichen mit den Möglichkeiten der anderen Verfahren gering, so daß die Abbildung der Oberflächentopographie (beispielsweise durch koordinierte Bewegung der Probe) kaum von Interesse sein dürfte.

Parallel zu den Möglichkeiten der Oberflächenabbildung kann man auch unter Verwendung elementspezifischer Elektronen- oder elektromagnetischer Strahlung Elementverteilungen an der Oberfläche bzw. in einem oberflächennahen Bereich ermitteln ("Element Mapping"). Allerdings ist hier mittels EPXMA nur eine laterale Auflösung von ca. 1 µm erzielbar, da hierfür das Anregungsvolumen der charakteristischen Röntgenstrahlung maßgebend ist (vergl. Abb. 15). In der Sekundärionen-Massenspektroskopie wird neben der Verwendung gerasterter Ionenkanonen noch ein zweiter Weg beschritten: durch Verwendung der Abbildungseigenschaften geeigneter Analysatoren werden alle Punkte der Objektebene gleichzeitig auf die Fokalebene abgebildet. Dadurch erhält man eine ionen- bzw. m/e-spezifische Abbildung der gesamten Analysenfläche⁸¹).

Tab. 2: Vergleich verschiedener Eigenschaften von XPS, AES, SIMS und EPXMA

Methode Eigenschaft	XPS	AES/SAM	SIMS	EPXMA/REM
Anregung	Mg K α (1253,6 eV) Al K α (1486,6 eV)	2 - 10-keV-Elektronen	1 - 5-keV-Ionen (Ar $^{+}$, O $^{+}$, Cs $^{+}$)	10 - 50-keV-Elektronen
Analysator	z.B. Elektrostatischer hemisphärischer Sektorfeldanalysator	z.B. Elektrostatischer zylindrischer Spiegelanalysator	Quadrupol; Doppelt fokussierendes Massenspektrometer	EDS[a] WDS[b]
Aufladungs- probleme	kaum	schwerwiegend	vorhanden	vorhanden[c]
Informations- tiefe	< 5 nm	< 5 nm	< 2 nm	1000 nm
Laterale Auflösung	10 nm (0,15 nm)[d]	1 μ m (20 nm)[d]	5 μ m (50 nm)	1 μ m[e]
Oberflächen- abbildung	nein	ja	ja	ja
Laterale Elementverteilung	nein	ja	ja	ja
Nachweisbare Elemente[f]	Z > 2	Z > 2	alle Elemente, Isotope	EDS: Z > 10 WDS: Z > 3
Optimale Empfindlichkeit[g]	1000 ppma	1000 ppma	1 ppma	100 ppma
Relative Empfindlichkeit	1 : 20 (ansteigend mit Z)	1 : 20 (abnehmend mit Z)	1 : 10.000 (abhängig von Element und Matrix)	1 : 10 (abnehmend mit Z)
Quantifizier- barkeit	(semi)quantitativ	(semi)quantitativ	qualitativ	quantitativ
Matrixeffekte	kaum	kaum	schwerwiegend	vorhanden

Tab. 2: (Fortsetzung)

Methode Eigenschaft	XPS	AES/SAM	SIMS	EPXMA/REM
Chemische Informationen [h]	ja!	ja	kaum	kaum
Strahlinduzierte Veränderungen	selten	vorhanden	präferentielles Sputtern	vorhanden
Tiefenprofile	a) Winkelvariation b) in Verbindung mit Ionensputtern	a) Winkelvariation b) in Verbindung mit Ionensputtern	inhärent	"Line-Scan" an Schrägschliffen
Probenverbrauch	nein	nein	inhärent	nein

Anmerkungen zu Tab. 2:

- [a] Energiedispersives Spektrometer
- [b] Winkeldispersives Spektrometer
- [c] Aufladungsprobleme können vermieden werden, wenn man auf der Probe eine dünne, leitende Schicht aufkondensiert, z.B. aus Gold oder Kohlenstoff.
- [d] Die Angaben entsprechen kommerziell standardmäßig erhältlichen bzw. (in Klammern) als gegenwärtiges Optimum erreichbaren lateralen Auflösungen.
- [e] Die Angabe bezieht sich auf die laterale Auflösung von EPXMA. Im Rasterelektronenmikroskop sind zur Abbildung der Oberflächentopographie laterale Auflösungen von 20 nm und besser erreichbar.
- [f] Z = Ordnungszahl
- [g] ppma = parts per million atomic
- [h] Gemeint sind chemische Informationen zusätzlich zur Elementzusammensetzung.

Alle aufgeführten Methoden mit Ausnahme von SIMS können nicht zum Nachweis einiger Elemente sehr niedriger Ordnungszahl herangezogen werden. Während Augerelektronen prinzipiell in Wasserstoff- und Heliumatomen nicht gebildet werden können, ist der Nachweis von Photoelektronen dieser Elemente aufgrund der sehr geringen Wirkungsquerschnitte unmöglich⁶⁹⁾. Die Einschränkungen in der EPXMA beruhen auf instrumentellen Gegebenheiten. Ein energiedispersives Spektrometer besteht aus einem lithiumgedrifteten Silizium-Einkristall, der bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur betrieben wird. Um die Kondensation von Verunreinigungen auf der Kristalloberfläche zu vermeiden, ist der Si(Li)-Detektor vom eigentlichen Probenraum durch eine dünne Berylliumfolie getrennt, die für die sehr niederenergetische Röntgenstrahlung leichter Elemente undurchlässig ist. Bei einem winkeldispersiven Spektrometer fehlen geeignete Beugungskristalle, um niederenergetische Quanten in einem geometrisch akzeptablen Winkel beugen zu können.

SIMS ist mit Abstand die empfindlichste Methode. Sie erlaubt Messungen bis hinab in den ppm-Bereich. Eingeschränkt wird dieser Vorteil allerdings durch eine sehr große Variation der Empfindlichkeit, die von der Effektivität der Ionenbildung abhängt. Diese ist für Elemente kleinen Ionisationspotentials (Alkalielemente) am größten. Außerdem übt die Matrix einen weiteren wesentlichen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit der Ionenbildung aus. So können sich Ionenausbeuten um mehrere Größenordnungen ändern, wenn man eine reine Metalloberfläche mit einer oxidierten vergleicht⁸²⁾. Die Empfindlichkeitsunterschiede für verschiedene Elemente bei XPS und AES sind bei weitem nicht so groß. Allerdings zeigen sie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl gegenläufige Trends, so daß die beiden Verfahren oft als komplementär bezüglich ihrer Nachweismöglichkeiten bezeichnet werden.

Wegen der großen, matrixabhängigen Empfindlichkeitsunterschiede liefert SIMS im allgemeinen nur qualitative Ergebnisse. EPXMA-Messungen dagegen können quantifiziert werden, wenn man sich der sogenannten ZAF-Korrektur bedient^{73,74,75)}. Dieses Verfahren basiert auf einem Vergleich der Röntgenintensitäten eines Elements in der Probe und in einem Vergleichsstandard (im allgemeinen dem Reinelement selbst) und einer Korrektur dieses Verhältnisses bezüglich dreier Effekte:

- Ordnungszahlkorrektur (Z), die Unterschiede in der Abbremsung der primär eingeschossenen Elektronen und in den Rückstreu faktoren von Probe und Standard berücksichtigt.
- Absorptionskorrektur (A) für unterschiedliche Absorption primär erzeugter Röntgenstrahlung in Probe und Standard.
- Fluoreszenzkorrektur (F) für die Anregung sekundärer Fluoreszenzprozesse, die ausgelöst werden durch die charakteristische Röntgenstrahlung anderer Probenelemente oder durch das Bremsstrahlungskontinuum.

Informationen über die Tiefenverteilung eines Elementes können alle Methoden liefern. Zur Untersuchung von Gradienten innerhalb der ersten 4 bis 5 nm kann man dazu bei XPS und AES den Beobachtungswinkel variieren (vergleiche Kap. 2.1.5.). Für Informationen aus tieferen Schichten muß man beide Methoden mit einer Technik kombinieren, die es erlaubt, Probenmaterial von der Oberfläche abzutragen. Dazu wird im allgemeinen Ionenbeschuß eingesetzt (Sputtern). Dieses Verfahren ist für EPXMA aufgrund ihrer sehr viel schlechteren Tiefenauflösung nicht geeignet. Man hilft sich hier mit einem Schrägschliff, bei dem die Probe unter einem sehr flachen Winkel zur Oberfläche angeschnitten und die laterale Elementverteilung auf dieser Schnittfläche, die einem wesentlich gedehnten, senkrechten Schnitt entspricht, ermittelt wird.

3. Experimentelles

3.1. Beschreibung des Oberflächenanalytik-Systems ESCALAB

3.1.1. Allgemeine Konfiguration

Bei der Apparatur handelt es sich um ein System des Herstellers Vacuum Generators Ltd., East Grindstead, UK, vom Typ ESCALAB 5. Abb. 16 zeigt eine etwas vereinfachte Skizze der Außenansicht des ESCALAB. Das System ist in drei Teile untergliedert:

- Analysenkammer
- Präparationskammer
- Probeneinlaß-Schleuse

Die Verbindung zwischen diesen drei Kammern ist normalerweise durch Schieberventile unterbrochen, so daß in jeder Kammer eigenständige Vakuumbedingungen aufrechterhalten werden können. Sämtliche Bestandteile des Systems sind in der üblichen UHV-Technik ausgeführt.

Die Analysenkammer dient zur Durchführung der eigentlichen Messungen und trägt die dafür notwendigen Komponenten. Um Magnetfelder und deren störenden Einfluß auf niederenergetische Elektronen abzuschirmen, ist sie aus Mu-Metall gefertigt.

Die Präparationskammer trennt das Vakuum von Analysen- und Schleusenkammer und wird zum Ausgasen von Proben verwendet oder zur Probenvorbehandlung, entweder durch Sputtern der Oberfläche (z.B. zur Reinigung) oder durch Beladung der Oberfläche mit Gasen oder leicht flüchtigen Stoffen. Zu diesem Zweck ist ein Gaseinlaßsystem über ein Feindosierventil an die Kammer angeschlossen.

Die Schleuse dient hauptsächlich dazu, Proben unter Atmosphärendruck in das System einzuschleusen, ohne das eigentliche Ultrahochvakuum wesentlich zu beeinträchtigen. Zu diesem Zweck wird die Schleusenkammer mit einer Drehschieberpumpe auf ca. 10^{-2} mbar evakuiert, bevor der Schieber zur Präparationskammer geöffnet wird.

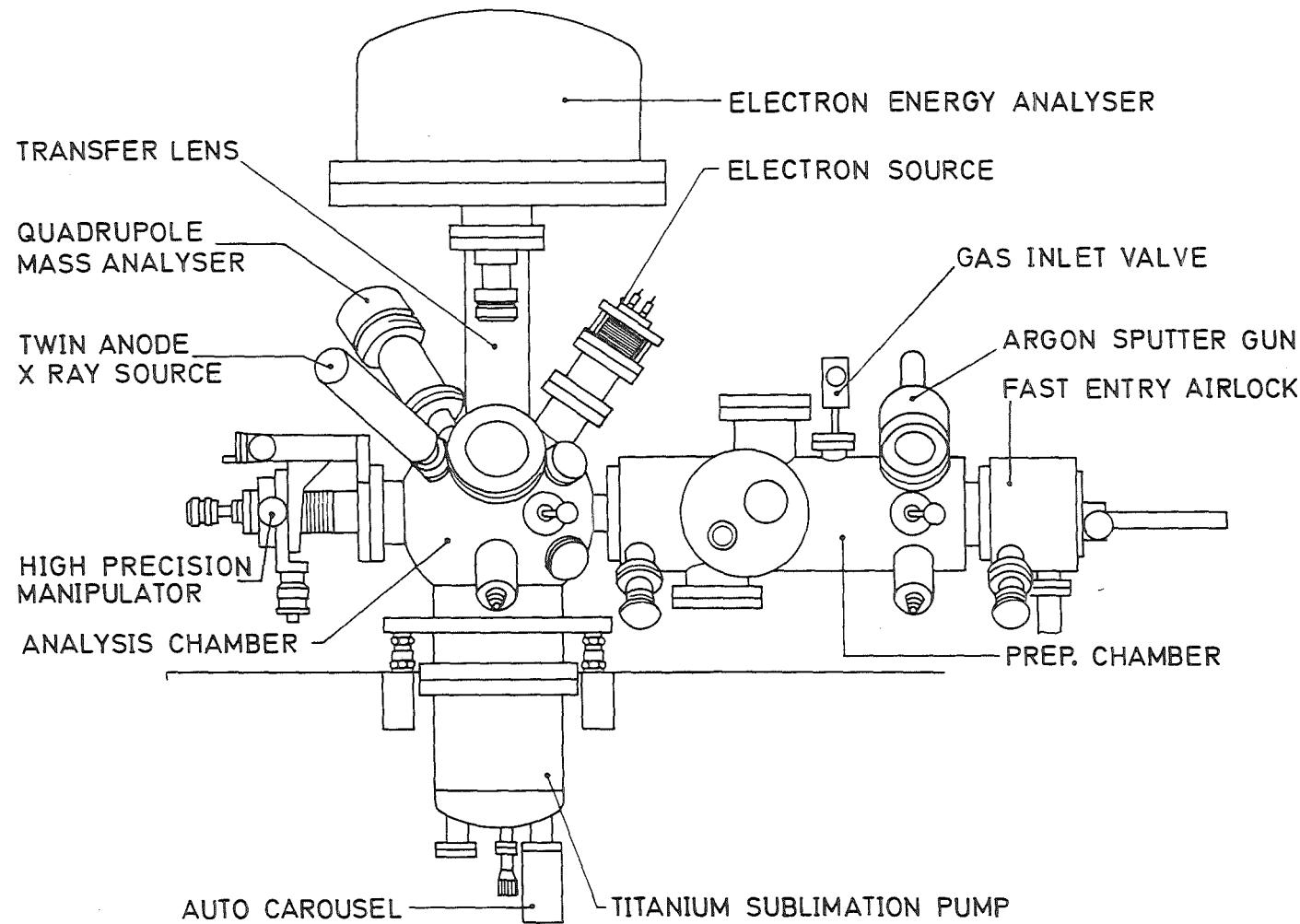


Abb. 16: Skizze der Außenansicht des ESCALAB 5.

Die beiden UHV-Kammern werden durch jeweils eine Turbomolekularpumpe (Typ TPU 270 der Fa. Balzers) mit einer zweistufigen Drehschieber-Vorpumpe evakuiert. Vorteil dieses Pumpentyps im Gegensatz zu Öldiffusionspumpen ist, daß prinzipiell ein kohlenstofffreies Vakuum erzielt werden kann. Zusätzlich befindet sich eine Flüssig-Stickstoff-gekühlte Kühlfalle zwischen jeder Kammer und ihrer Turbopumpe. Jede Kammer enthält auch eine Titansublimationspumpe. Die Analysenkammer enthält zusätzlich noch eine kleine Ionengetterpumpe, die entweder bei abgeschalteten Turbopumpen das Vakuum aufrecht erhalten kann oder die verwendet wird, während XPS-Messungen die Röntgenröhre differentiell zu pumpen. Unter den beschriebenen Bedingungen läßt sich in den beiden Kammern nach Ausheizen ein UHV von besser als 10^{-10} mbar aufrechterhalten. Der Druck in den beiden UHV-Kammern wird durch Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer bestimmt, der in der Schleuse durch einen Pirani-Druckmeßfühler.

Das Gaseinlaßsystem besteht wie die übrige Apparatur aus Edelstahl und besitzt Anschlüsse für eine Sorptionsfalle (LN_2 -gekühlt) und eine Ionengetterpumpe, so daß es separat gepumpt werden kann, einen Vorratsbehälter für das Reaktionsgas und einen Pirani-Druckmeßfühler. Die Verbindung zur Präparationskammer wird durch ein Feindosierventil mit einer Mindestleckrate von 10^{-11} mbar·l/s gebildet.

Zur Untersuchung der Adsorption von Iod an Silberoberflächen im UHV wurden einige Gramm doppelt sublimiertes Iod in den Vorratszylinder eingefüllt. Dann wurde der Zylinder an das Einlaßsystem angeschlossen und dieses nach Vorpumpen mit der Sorptionsfalle über die Ionengetterpumpe auf einen Druck kleiner 10^{-8} mbar evakuiert. Durch wiederholtes kurzzeitiges Öffnen des Ventils zum Vorratsbehälter wurden sukzessive gasförmige Verunreinigungen aus diesem abgepumpt. Zur Konditionierung der Wände des Einlaßsystems wurde das Ventil zur Ionengetterpumpe geschlossen und dasjenige zum Iodbehälter geöffnet, bis sich ein Gleichgewichtsdruck einstellte. Nach einer Wartezeit von ca. einer halben Stunde wurde das Einlaßsystem wieder evakuiert. Die Prozedur wurde mehrere Male wiederholt, bis nach Einstellen des Gleichgewichtsdrucks und Schließen des Ventils zum Vorratsbehälter der Druck durch Reaktion des Iods mit den Gefäßwänden nur noch langsam abnahm. Während der eigentlichen Beladung der Probenoberflächen blieb das Ventil zum Vorratsbehälter geöffnet.

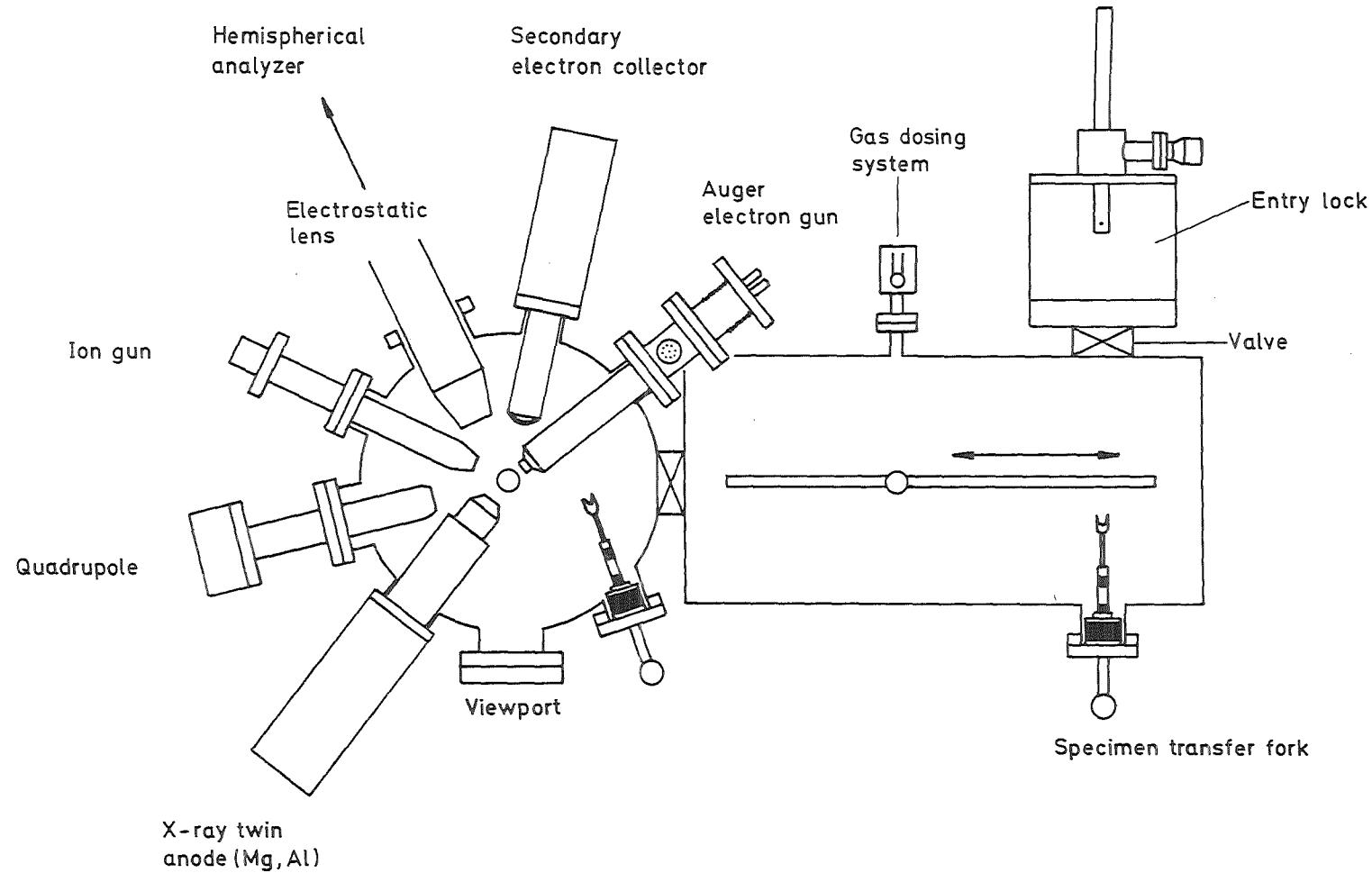


Abb. 17: Schematischer Schnitt durch das ESCALAB. Der Doppelpfeil in der Präparationskammer zeigt die Bewegungsrichtung des Probentransfer-Mechanismus.

3.1.2. Analysenkammer

Abb. 17 zeigt einen schematischen Schnitt durch das ESCALAB und die verschiedenen, in der Analysenkammer untergebrachten Komponenten. Dabei handelt es sich um:

- eine Röntgenröhre mit Doppelanode (Mg und Al) zur Anregung von XPS-Spektren, die mit bis zu 600 W Leistung betrieben werden kann.
- eine rasterbare Elektronenkanone für die Erzeugung von Auger-Spektren, die Elektronen bis 10 keV Energie und Ströme von mehreren Mikroampere liefern kann. Der Elektronenstrahl kann auf einen Durchmesser von minimal 1 μm fokussiert werden.
- eine rasterbare Argonionenkanone, die entweder zur Anregung von SIMS-Spektren oder zur Abtragung von Probenmaterial während der Aufnahme von Tiefenprofilen verwendet werden kann. Der Ionenstrahl kann auf minimal 100 μm Durchmesser fokussiert werden. Die maximale Energie der Ionen beträgt 5 keV, die maximale Stromstärke 500 nA.
- einen Sekundärelektronendetektor zur Oberflächenabbildung, dessen Ausgangssignal zusammen mit den Steuerbefehlen der Rastereinheit von Elektronen- oder Ionenkanone auf einen TV-Bildschirm gegeben werden kann.
- ein Quadrupolmassenspektrometer mit einer absoluten Auflösung von eins (bei maximal 10% Überlappung zwischen den Peaks zweier benachbarter Masseneinheiten) über einen Massenbereich von 1 bis 300, der zur Aufnahme von SIMS- oder Restgasspektren verwendet wird.
- einen elektrostatischen hemisphärischen 150°-Sektorfeldanalysator, der bei XPS- und AES-Messungen zur Selektion der emittierten Elektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie dient. Zwischen dem Eintrittsspalt des Analysators und der Probenposition befindet sich eine elektrostatische Linse, die die von der Probe emittierten Elektronen auf den Eintrittsspalt fokussiert. Dadurch kann die Probe relativ weit weg vom Analysator angebracht werden, was aus Platzgründen wünschenswert ist.
- einen Manipulator, der eine Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen und Drehung um eine Achse parallel zur Längsrichtung der Apparatur erlaubt. Zusätzlich kann die Probe bis auf ca. 550°C geheizt oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

3.1.3. Elektrostatischer hemisphärischer 150°-Sektorfeldanalysator

Der Analysator besteht aus zwei Hemisphären, deren Querschnitt einem Kreissektor von 150° entspricht. Zwischen den beiden Hemisphären wird eine Spannung angelegt, die es nur Elektronen einer bestimmten Energie erlaubt, den Analysator auf einer Kreisbahn zu passieren. Am Ausgang werden die Elektronen in einem Einzelkanal-Elektronenvervielfacher (Channeltron) als Einzelereignisse gezählt. Abb. 18 zeigt einen Querschnitt durch einen hemisphärischen Sektorfeldanalysator. Die Linse zwischen Probe und Eintrittsspalt ist nicht eingezeichnet. Entsprechend ist die Probe nahe an den Eintrittsspalt herangerückt.

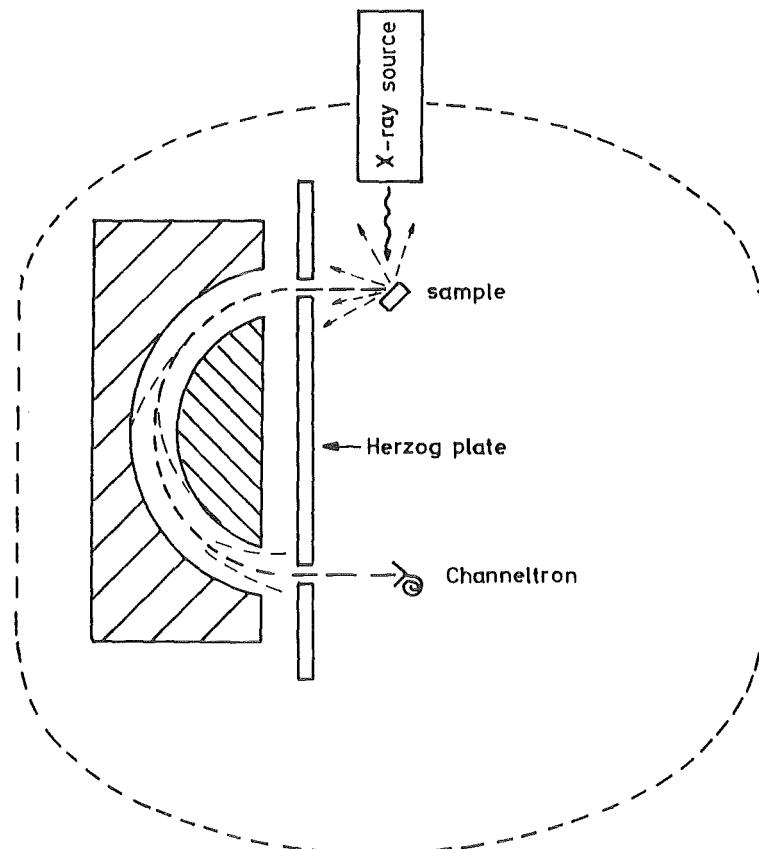


Abb. 18: Schematischer Schnitt durch einen hemisphärischen Sektorfeldanalysator. Die Herzogplatte trägt die Ein- und Austrittsblenden und dient als Elektrode für den Betrieb des Analysators im CAE- oder CRR-Modus.

Der Analysator kann auf zwei unterschiedliche Weisen betrieben werden:

-mit konstanter Durchlaßenergie (Constant Analyser Energy, CAE)

-mit konstantem Verzögerungsverhältnis (Constant Retard Ratio, CRR)

Im ersten Fall werden alle Elektronen durch ein variables Potential am Eintrittsspalt auf eine konstante Durchlaßenergie abgebremst, und zwar unabhängig von ihrer anfänglichen kinetischen Energie. Das Verzögerungspotential wird an die Herzog-Platte angelegt (vergleiche Abb. 18) und während der Aufnahme der Spektren kontinuierlich durchgefahren. Mit diesem Verfahren wird eine über den gesamten Energiebereich konstante Auflösung ΔE erzielt, die mit abnehmender Durchlaßenergie zunehmend besser wird, was aber auf Kosten der Transmission geht. Dieses Verfahren wird bevorzugt für die Aufnahme von XPS-Spektren angewandt.

Im zweiten Fall (CRR) wird durch geeignete Variation der Vorspannung das Verhältnis zwischen ursprünglicher kinetischer Energie und Durchlaßenergie des Elektrons im Analysator konstant gehalten. Dann ist nur die relative Auflösung $\Delta E/E$ konstant. Der CRR-Modus wird besonders bei der Aufnahme von Auger-Spektren angewandt, bei denen man oft auf eine hohe Auflösung verzichtet, dafür aber eine größere Empfindlichkeit erreicht. Auflösung und Empfindlichkeit ändern sich gegensinnig mit der kinetischen Energie der Elektronen. Da ΔE bei hoher kinetischer Energie groß ist, erzielt man im CRR-Modus für höherenergetische Augerelektronen, die nur eine geringe Anregungswahrscheinlichkeit haben, eine große Empfindlichkeit bei gleichzeitig schlechter Auflösung, während umgekehrt niedrigerenergetische Augerelektronenlinien besser aufgelöst, dafür aber in ihrer Intensität unterdrückt werden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Analysators ist sein Transmissionsverhalten in Abhängigkeit von der ursprünglichen kinetischen Energie der Elektronen. Für das ESCALAB ist die Transmission im CAE-Modus proportional $E^{-0,5}$, während sich im CRR-Modus eine Proportionalität zu E^{-1} ergibt^{83,84}.

3.1.4. Spezielle Betriebsbedingungen

XPS-Spektren wurden hauptsächlich mit Al K α -Anregung aufgenommen (Röntgenröhrenleistung 100 bzw. 200 W, 10 keV Beschleunigungsspannung, 10 bzw. 20 mA Emissionsstrom). Angeregt wird dabei eine Probenoberfläche von ca. 7 bis 8 mm Durchmesser. Übersichtsspektren wurden mit einem CAE-Wert von 50 eV gemessen, während "Elementspektren", also Spektren in einem kleinen Energiebereich (typischerweise 25 bis 50 eV) um elementspezifische Photo- oder Augerlinien herum mit einem CAE-Wert von 20 eV aufgenommen wurden. Mit dieser Auflösung ergab sich für eine reine Goldoberfläche eine Halbwertsbreite der Au 4f_{7/2}-Linien von 1,3 eV.

Die Spektren wurden normalerweise bei einem Beobachtungswinkel γ von 20° zur Probennormalen gemessen. Für verschiedene Proben wurden zusätzlich bei einem Winkel γ von 80° zur Probennormalen Spektren aufgenommen, um die Informationstiefe zu verringern (vergleiche Kap. 2.1.5.).

Auger-Spektren wurden angeregt mit Elektronen von 5 keV Primärenergie bei einer Stromstärke von 1 μ A und einer Stromdichte zwischen 40 und 4000 $\text{nA} \cdot \text{mm}^{-2}$ je nach Größe der abgerasterten Fläche. Die Spektren wurden in differenzierter Form mit einem Verzögerungsverhältnis von 4 und einer Modulationsspannung von 5 V (vergleiche Kap. 2.2.) aufgenommen.

Zur Messung von Tiefenprofilen in Kombination mit AES wurden Argonionen einer Primärenergie von 5 keV zur Abtragung verwendet. Die Ionenstromdichte lag zwischen 10 und 50 $\text{nA} \cdot \text{mm}^{-2}$. Probe und abgerasterte Flächen wurden so aufeinander eingestellt, daß während einer Tiefenprofilmessung der von der Elektronenkanone beschossene Fleck zentral im gesputterten Bereich lag. Der Ionenstrahl wurde im Vergleich zum Elektronenstrahl über eine zehnmal größere Fläche geführt, um den Einfluß von Randeffekten des Sputterkraters zu vermeiden. Die Primärionen wurden unter einem Winkel von 23° zur Probennormalen eingeschossen.

Zur Messung von Tiefenprofilen mittels XPS wurden die Proben großflächig in der Präparationskammer mit einer ungerasterten, stark defokussierten Ionenkanone für unterschiedliche Zeitintervalle gesputtert (5 keV Primärenergie, Stromdichte ca. 100 $\text{nA} \cdot \text{mm}^{-2}$) und anschließend XPS-Spektren aufgenommen.

SIMS-Spektren wurden mit der gerasterten Ionenkanone unter ähnlichen Betriebsbedingungen wie bei der Aufnahme von Auger-Tiefenprofilen gemessen.

Die Messung, Speicherung und Auswertung der XPS-, AES- und SIMS-Spektren wurde über einen Computer vom Typ PDP11/03 (Digital Equipment Corporation) unter Verwendung der vom Hersteller des ESCALAB gelieferten Software gesteuert.

3.1.5. Auswertung

Die Bindungs- und kinetischen Energien von Photo- bzw. Augerelektronenlinien in den XPS-Spektren wurden bei leitenden Proben auf die Lage des Fermiplateaus bezogen (vergleiche Kap. 2.1.1.). Bei nichtleitenden Proben wurde wahlweise die C 1s-Linie der auf allen Proben vorhandenen Kohlenstoffkontamination (Bindungsenergie 285,0 eV) oder die Au 4f_{7/2}-Linie eines aufgedampften dünnen Goldfilms (Bindungsenergie bezüglich des Fermiplateaus 84,0 eV) verwendet oder es wurde über einen internen Standard kalibriert (vergleiche Kap. 4.1.3.1.). Die Intensität einer Linie wurde aus der Peakfläche nach Abzug der K_α_{3,4}-Röntgensatelliten und des inelastischen Untergrundes bestimmt. Für beide Schritte standen Routinen in der Software zur Verfügung. Die Werte für die Verschiebung und relative Intensität jedes Röntgensatelliten sind in Tab. 1 aufgeführt. Der Untergrundsabzug beruht auf dem Verfahren nach Shirley^{41,42)} (vergleiche Kap. 2.1.2.).

Zur Analyse von Liniensystemen, die offensichtlich aus mehreren voneinander unabhängigen Photolinien bestanden, wurde die Umhüllende mit einer geeigneten Zahl von gaußförmigen Linien, deren Energielagen, Halbwertsbreiten und relative Höhen frei variiert werden konnten, solange angepaßt, bis eine möglichst geringe Standardabweichung zwischen dem gemessenen und dem synthetisierten Multiplett erzielt wurde.

Die Signalintensitäten in Auger- und SIMS-Spektren wurden jeweils aus der Linienhöhe ermittelt. In den Auger-Spektren wurde dazu jeweils die Differenz zwischen Maximum und Minimum des differenzierten Signals (Peak-zu-Peak-Höhe) bestimmt.

3.2. Beschreibung des Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersivem Röntgenspektrometer

Abb. 19 zeigt in einem Prinzipbild die wesentlichen Komponenten eines Rasterelektronenmikroskops. Dazu zählen das Heizfilament (Kathode), aus dem durch thermische Emission Elektronen freigesetzt werden, die durch die Anode in Richtung auf die Probe beschleunigt werden, und die beiden Linsen, die die Elektronen auf einen möglichst kleinen Fleck auf der Probe fokussieren sollen.

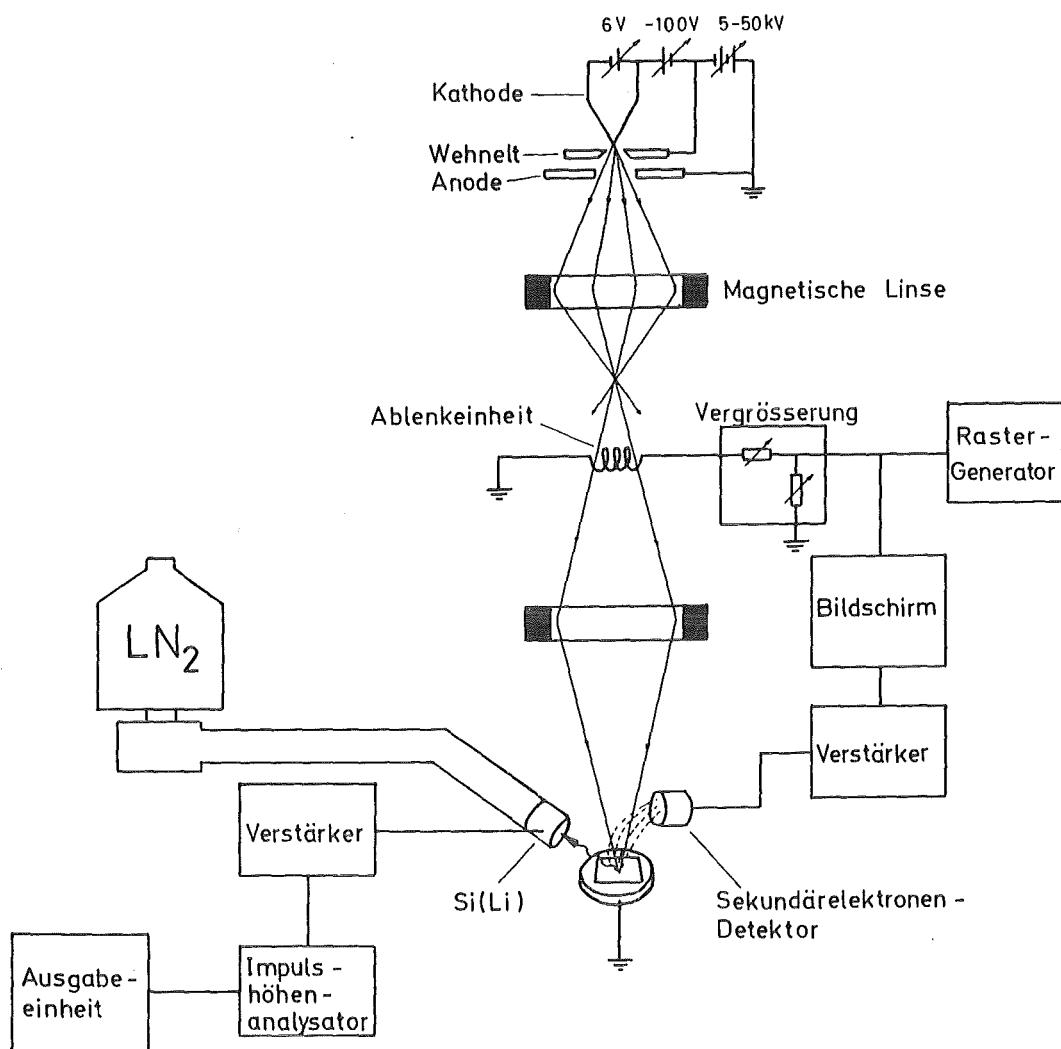


Abb. 19: Prinzipieller Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersivem Röntgenspektrometer (Si(Li)-Detektor) zur EPXMA⁷²⁾.

Die Ablenkspulen dienen zur Rasterung des Elektronenstrahls über die Probenoberfläche. Die Intensität der gestreuten niederenergetischen Sekundärelektronen wird über einen Sekundärelektronenvervielfacher gemessen und zur Hellsteuerung eines Oszilloskops verwendet, dessen Elektronenstrahl synchron zum Strahl im Elektronenmikroskop über einen Leuchtschirm geführt wird.

Das energiedispersive Röntgenspektrometer besteht im wesentlichen aus einem Si(Li)-Detektor, der bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur betrieben wird und der vom Probenraum durch eine dünne Berylliumfolie getrennt ist. Im Detektor wird, wenn ein Röntgenquant absorbiert wird, ein Ladungsimpuls erzeugt, dessen Höhe proportional zur Quantenenergie ist. Die Impulse werden nach geeigneter Formung und Verstärkung einem Impulshöhenanalysator zugeführt und dort sortiert und gespeichert.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs "International Scientific Instruments SMSM1" eingesetzt. Die laterale Auflösung beträgt nominal 10 nm, wurde aber an einem Kupfergitter aus Drähten definierter Stärke zu 100 nm zum Zeitpunkt der Messungen bestimmt.

Röntgenspektren wurden in einem Energiebereich von 1 bis 10 keV mit dem energiedispersiven Spektrometer (Kevex μx 7000 Si(Li)) aufgenommen. Dazu wurde eine Filterfläche von ca. 3 mm^2 angeregt, um wie bei den XPS-Messungen Informationen über die integrale Zusammensetzung der Aerosolpartikel zu erhalten. Die Energieauflösung des Si(Li)-Detektors wurde für Energien zwischen 3,0 und 5,5 keV zu 150 eV Halbwertsbreite bestimmt. Die Intensitätsbestimmung für verschiedene Elemente ist in Kap. 4.1.2. beschrieben.

3.3. Probenherstellung

3.3.1. Aerosolproben

Die in dieser Arbeit untersuchten Aerosolproben wurden in einer Anlage hergestellt, die zur Untersuchung des Freisetzungsvorverhaltens verschiedener Elemente bei Kernschmelzunfällen konzipiert wurde. Abb. 20 zeigt eine Schemazeichnung der Schmelzanlage SASCHA (Schmelzanlage für schwache Aktivitäten)^{9,85-87}. Sie besteht aus einem heizbaren Probenkessel, in dem sich der Tiegel mit dem Schmelzgut befindet, das durch einen Induktionsofen auf Temperaturen bis zu 2500°C aufgeheizt werden kann. Die Verbindung zu einem Dampfgenerator und mehreren Gasflaschen erlaubt die Durchführung der Versuche in verschiedenen Atmosphären.

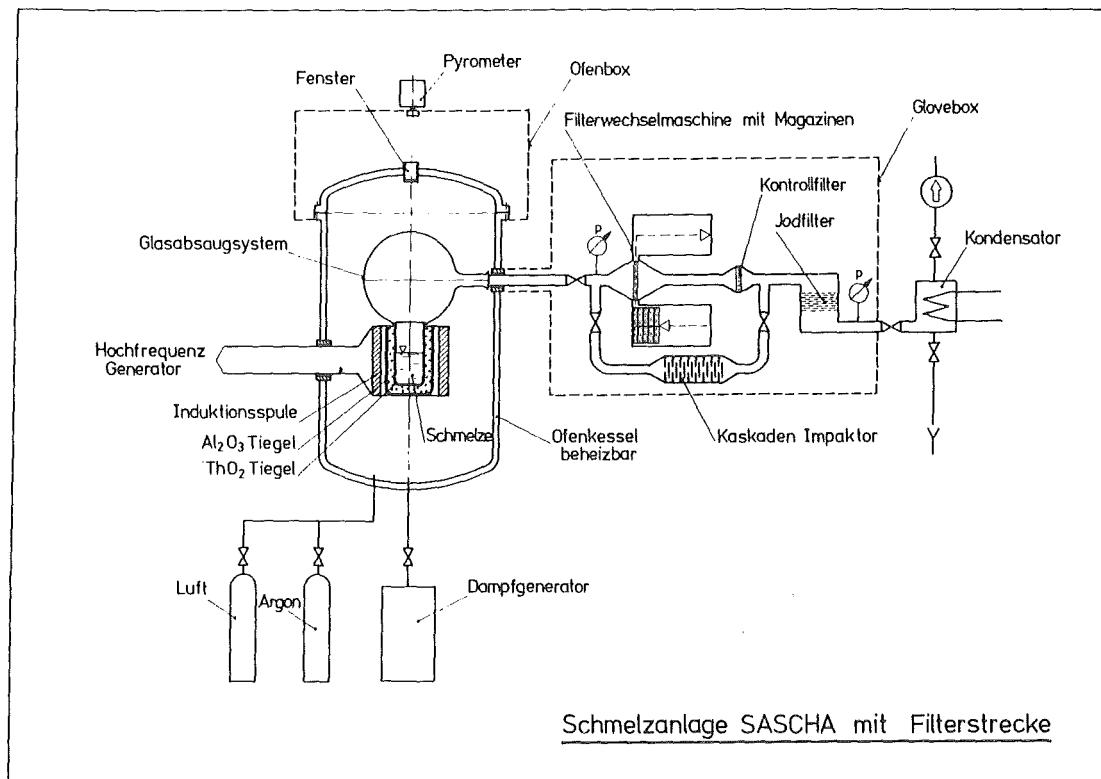


Abb. 20: Versuchsaufbau der Schmelzanlage SASCHA zur Simulation von Kernschmelzunfällen (mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. Albrecht).

Tab. 3: Versuchsbedingungen zur Erzeugung der Aerosolproben

Zusammensetzung des Schmelzguts:

Brennstoff: 90 g UO_2

Spaltprodukte^{a)}: $3,7 \cdot 10^{-1}$ Gew.% Cs (Cs_2CO_3 , CsI)^{b)}
 $3,5 \cdot 10^{-2}$ Gew.% I (CsI)^{b)}
 $8,3 \cdot 10^{-3}$ Gew.% Ag (Metall)^{b)}
 $1,3 \cdot 10^{-2}$ Gew.% Cd (Metall)^{b)}
 $7,0 \cdot 10^{-2}$ Gew.% Te (Metall)^{b)}

Zircaloy (98,5 Gew.% Zr; 1,5 Gew.% Sn): 51 g

Edelstahl: 100 g

Neutronenabsorber (80 Gew.% Ag; 15 Gew.% In; 5 Gew.% Cd): 4,4 g

Versuchsatmosphäre: Wasserdampf (2 bar; 130°C)

Temperaturbereich: 1200°C bis 1900°C

- a) Die Angaben in Gew.% beziehen sich auf die Menge an Brennstoff. Sie entsprechen einem Abbrand von 44.000 MWd/t Uran. Die Spaltproduktelemente wurden dem Brennstoff in Form von nichtradioaktiven Isotopen beigemischt. Nicht aufgeführt sind in der Tabelle solche Spaltprodukte, die zwar im Brennstoff enthalten waren, in der vorliegenden Arbeit aber nicht nachgewiesen werden konnten.
- b) Die Angabe entspricht der chemischen Form, in der die Spaltprodukt-elemente dem Brennstoff beigemischt wurden.

Die bei den Versuchen entstehenden Kondensationsaerosole werden über eine Glasglocke abgesaugt. Aerosolpartikel können auf Glasfaserfiltern mit Hilfe einer Filterwechselseinrichtung in Abhängigkeit von ihrem Entstehungszeitpunkt gesammelt oder in einem Kaskadenimpaktor bezüglich ihrer Größe klassiert werden. Am Ende der Filterstrecke befindet sich ein Iodfilter, um eventuell freigesetztes gasförmiges Iod oder gasförmige Iodverbindungen abzufangen. Die Anlage kann mit radioaktiv markiertem Schmelzgut beschickt werden und ist deshalb in Handschuhboxen installiert. Zur Herstellung der hier untersuchten Proben wurden allerdings inaktive Materialien verwendet, um eine Kontamination der Spektrometer zu vermeiden.

Das Schmelzgut bestand aus Urandioxid, dem Spaltproduktelementen in Mengenverhältnissen beigemischt wurden, die einem Abbrand von 44.000 MWd/t Uran entsprechen, sowie aus Zircaloy (Brennstoffhüllrohre), Edelstahl und Neutronenabsorberstäben (einer Legierung aus Silber, Indium und Cadmium). Die Mischung aus Brennstoff und Strukturmaterialien simuliert die Zusammensetzung des Cores eines Druckwasserreaktors. Das Schmelzgut wurde auf Temperaturen bis 1900°C erhitzt. Als Atmosphäre wurde Wasserdampf von 2 bar Druck und einer Temperatur von 130° eingesetzt. Durch die Reaktion des Wasserdampfs mit den Zircaloy-Hüllrohren bei den hohen Temperaturen des Schmelzgutes entsteht zusätzlich noch Wasserstoff. Tab. 3 zeigt eine Zusammenstellung der experimentellen Bedingungen und der Zusammensetzung des Schmelzgutes.

Aerosolpartikel wurden während der Heizphase innerhalb eines Temperaturbereiches von 1200°C bis 1900°C auf insgesamt acht Glasfaserfiltern (Filterfläche je ungefähr 63 cm²) gesammelt. Jeder Filter wurde 150 s lang beaufschlagt und dann gegen den nächsten ausgetauscht. In Tab. 4 sind die jeweils gesammelten Mengen, die zugehörige Freisetzungstemperatur und das Aussehen der beladenen Filter angegeben. Die Unterschiede im Aussehen konnten nicht mit chemischen Unterschieden zwischen den Proben, sondern nur mit der gesammelten Masse und damit der Dicke der Aerosolteilchenschichten korreliert werden. Filter Nr. 4 wurde unerklärlicherweise während des Freisetzungsversuchs viel zu wenig beladen. Diese Probe wurde deshalb nur zur Aufrechterhaltung der zeitlichen Abfolge aufgenommen, nicht aber zur späteren Auswertung

und Interpretation herangezogen. Die Aerosolpartikel der letzten Fraktion wurden am Ende des Heizprozesses gesammelt, als die Temperatur innerhalb des Ofens schon wieder abnahm.

Die Größe der erzeugten Aerosolpartikel wurde nicht explizit bestimmt, da aus ähnlichen Freisetzungsexperimenten bekannt war, daß die Teilchendurchmesser zwischen 0,1 und 1 μm lagen⁸⁵⁾.

Zur Messung der Proben in den Spektrometern wurden kleine Stücke aus den Filtern ausgeschnitten und mittels Leitsilber auf geeignete Probenträger aufgeklebt.

Tab. 4: Schmelzguttemperaturen, gesammelte Mengen und Aussehen der acht Aerosolproben.

Probennr.	Schmelzgut- temperatur [°C] ^{a)}	Gesammelte Menge [mg]	Aussehen
1	1275	125	grau-braun
2	1480	78	hellbraun
3	1630	110	braun
4	1720	7,4	b)
5	1810	113	braun
6	1900	185	dunkelbraun
7	1900	371	schwarz
8	1700	217	schwarz

a) Temperatur in der Mitte jedes Beladungsintervalls

b) Dieser Filter wurde sehr unregelmäßig beladen. Große Teile des Filters waren vollständig unbelegt.

3.3.2. Gasphasenadsorption

Als Substrat wurde polykristallines Silber einer Reinheit von 99,99% (Degussa, Hanau) verwendet. Um Befestigungsprobleme zu umgehen, wurden Probenträger aus Silberrundstäben mit einer runden Oberfläche von 10 bzw. 14 mm Durchmesser hergestellt. Zur Reinigung wurden diese Oberflächen im UHV zyklisch mit 5 keV-Argonionen gesputtert und anschließend auf ca. 500°C erhitzt, bis XPS-Spektren zeigten, daß die Konzentrationen sämtlicher Verunreinigungen (besonders Sauerstoff und Kohlenstoff) weniger als 0,1 Atom% betrugen. Zur Messung unter sehr großen Beobachtungswinkeln ($\gamma = 80^\circ$) wurden polierte Silberoberflächen verwendet, die durch mindestens 24-stündiges Aufheizen auf ca. 500°C, anschließendes kurzzeitiges Sputtern (2 keV-Argonionen, Stromdichte 4 μA , 15 min) und erneutes Aufheizen gereinigt wurden.

Die Beladungen wurden unter Verwendung des Gaseinlaßsystems in der Präparationskammer durchgeführt (vergl. Kap. 3.1.1). Die Druckanzeige des auf Stickstoff geeichten Ionisationsmanometers betrug dabei zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und $2 \cdot 10^{-8}$ mbar, die Zeit wurde entsprechend der gewünschten Beladung gewählt. Die Proben wurden möglichst nahe an die Mündung des Dosierventils herangebracht (vergleiche Abb. 17), um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, da es sich gezeigt hatte, daß mit zunehmendem Abstand von der Mündung die Menge adsorbierten Iods (vermutlich durch Reaktion mit den Wänden der Präparationskammer) stark abnahm. Nach jeder Beladung wurde die Oberfläche der Probe mittels XPS und AES gemessen und anschließend vor der nächsten Beladung wie oben beschrieben wieder gereinigt.

Die Beladung entspricht der der Oberfläche angebotenen Iodmenge und wird in "Langmuir" ausgedrückt. Die Einheit Langmuir (L) ist das Produkt aus Beladungsdruck und Beladungszeitraum: 1 Langmuir = $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar·s. Die numerischen Werte für die Beladung stellen allerdings nur eine relative Angabe dar. Das liegt daran, daß das Ionisationsmanometer zum einen nicht auf die Ionisationswahrscheinlichkeit gasförmigen Iods geeicht ist und zum anderen nicht den Druck am Beladungsort anzeigt, von dem es ca. einen halben Meter entfernt angebracht ist.

3.3.3. Adsorption in wässriger Phase

Zur Untersuchung der Iodadsorption an Silberoberflächen in der wässrigen Phase wurden sowohl massive Silberproben (in Form von Probenträgern) als auch Silberpulver eingesetzt. Die Versuche wurden in einem 250 ml-Vierhalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und einem vierten Schliff zum Einbringen und Entnehmen der Proben und Lösungen durchgeführt. In den Kolben wurde ein Gerüst aus Glas eingeschmolzen, das vier kurze senkrechte Zapfen trug, auf die Probenträger aufgesetzt werden konnten. Die Adsorptionsversuche wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 90°C durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde durch ein Silikonölbad von außen beheizt und die gewünschte Temperatur auf ± 2 Grad eingeregelt. Als Lösungsmittel wurde entionisiertes Wasser (spezifischer Widerstand $\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) verwendet. Die Lösung wurde durch einen Magnetrührer gerührt. Zum Schutz gegen Lichteinfall wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie abgeschirmt. Darüber hinaus wurde bei einem Teil der Versuche der Lösung 2000 ppm Borsäure zugegeben (vergleiche Kap. 4.3.1.).

a) Adsorption von Iodid:

Im Reaktionsgefäß wurden jeweils 200 ml einer 10^{-4} n oder 10^{-3} n Kaliumiodidlösung vorgelegt ($\text{pH} = 5,5$ bis 6,0) und während des Aufheizens mit Stickstoff entgast. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde ca. eine weitere Stunde entgast, dann wurde die Probe eingebracht und für die gewünschte Versuchsdauer unter kontinuierlichem Entgasen in der Lösung belassen.

b) Adsorption von elementarem Iod:

Im Reaktionsgefäß wurden jeweils 200 ml entionisiertes Wasser vorgelegt ($\text{pH} = 6,0$), aufgeheizt und währenddessen mit Stickstoff entgast. Nach frühestens zwei Stunden wurden die Silberproben eingebracht. Die Lösung wurde eine weitere Stunde entgast, der Stickstoffstrom abgestellt und Aliquote einer Stammlösung aus 10^{-2} n I_2 und 10^{-1} n KI zugegeben, um I_2^- -Konzentrationen zwischen $0,25 \cdot 10^{-4}$ n und $2 \cdot 10^{-4}$ n einzustellen. Die Proben wurden in der Lösung bis zu deren vollständiger Entfärbung belassen und dann untersucht. Da bei der vorliegenden Konstruktion des Reaktionsgefäßes Verluste von elementarem Iod über die Gasphase in

Betracht gezogen werden mußten, wurde in einem Blindversuch der Gesamtverlust aus einer 10^{-4} n I_2 -Lösung nach 24 h bei 90°C durch Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung ermittelt. Dabei ergab sich nach Ablauf dieses Zeitraums, der erheblich länger war als die maximal erforderliche Reaktionszeit, eine Abnahme des I_2 -Gehalts auf ca. 50%.

c) Substrate:

Als Substrate wurden massive Silberproben mit sowohl kristalliner als auch polierter Oberfläche und Silberpulver eingesetzt.

Die kristallinen Probenoberflächen wurden durch Ätzen in 6 n und anschließend 2 n HNO_3 hergestellt. Die Proben wurden dann mit entionisiertem Wasser abgespült und anschließend in das Reaktionsgefäß überführt.

Polierte Oberflächen wurden durch Schleifen mit Schleifpapieren abnehmender Korngröße, anschließendes Schleifen/Polieren mit Diamantpaste von 6 bzw. 1 μm Korngröße und anschließendes Polieren mit Aluminiumoxid-Poliermittel von 0,3 μm Korngröße hergestellt. Die Proben wurden in Aceton im Ultraschallbad gereinigt, in 2 n HNO_3 geschwenkt, mit entionisiertem Wasser abgespült und ins Reaktionsgefäß überführt.

Nach beendeter Reaktion wurden die Proben entnommen, mit Wasser und Aceton abgespült, kurz an der Luft getrocknet und in das Spektrometer eingeschleust.

Silberpulver (Reinheit 99,9%, Korngröße 2 bis 3,5 μm , Ventron GmbH, Karlsruhe) wurde in 100 mg-Mengen eingesetzt und zuerst in Aceton suspendiert, um eine möglichst feine Verteilung zu erzielen. Dann wurde das Aceton von dem sedimentierten Pulver abdekantiert, das Pulver in etwas Wasser aufgenommen und in das Probengefäß gespült. Nach beendeter Reaktion wurde das Pulver, das erhebliche Agglomeration zeigte, abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen und in Aluminium-Probenträger mit einer Eindrehung unter Zuhilfenahme eines Stahlstempels eingedrückt. Um sicherzustellen, daß diese Präparation keine wesentlichen Änderungen der Oberflächenzusammensetzung herbeiführte, wurde in mehreren Parallelversuchen ein Teil des Pulvers auf doppelseitiges Klebeband, dessen eine Seite auf einem Probenträger aufgeklebt war, aufgestreut.

Bei allen drei Substrattypen wurden Blindversuche durchgeführt, bei denen die Oberfläche in Abwesenheit von Iodid oder elementarem Iod untersucht wurde.

3.3.4. Standardproben

Um die Eigenschaften einzelner Probenkomponenten unabhängig untersuchen zu können, wurde eine Reihe von Standards gemessen. Soweit es sich hierbei um pulverförmige Probenmaterialien handelte, wurden diese zu Tabletten gepresst (Pressdruck $10^3 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$, Tablettendurchmesser 8 oder 10 mm) und mit Leitsilber auf einen Probenträger aufgeklebt. Die Standardproben wurden von E. Merck AG, Darmstadt und Aldrich Chemie GmbH & Co. KG, Steinheim bezogen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Charakterisierung der Aerosolproben

4.1.1. Elementanalyse von Oberfläche und Volumen

Die Abb. 21 und 22 zeigen XPS-Übersichtsspektren der Aerosolproben 3 und 6, die bei Schmelzguttemperaturen von 1630°C bzw. 1900°C gesammelt wurden. Eine Auswertung der Spektren aller Proben ergab, daß die Oberflächen der acht Fraktionen aus den Elementen Silber, Cadmium, Indium, Tellur, Iod, Caesium, Sauerstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt sind. Das Kohlenstoffsignal stammte von an der Probenoberfläche adsorbierten kohlenstoffhaltigen Materialien und ist damit der unvermeidlichen Kohlenstoffkontamination jeder Probenoberfläche zuzuordnen, die sich vor Einführung in das Spektrometer in Kontakt mit der Atmosphäre befand.

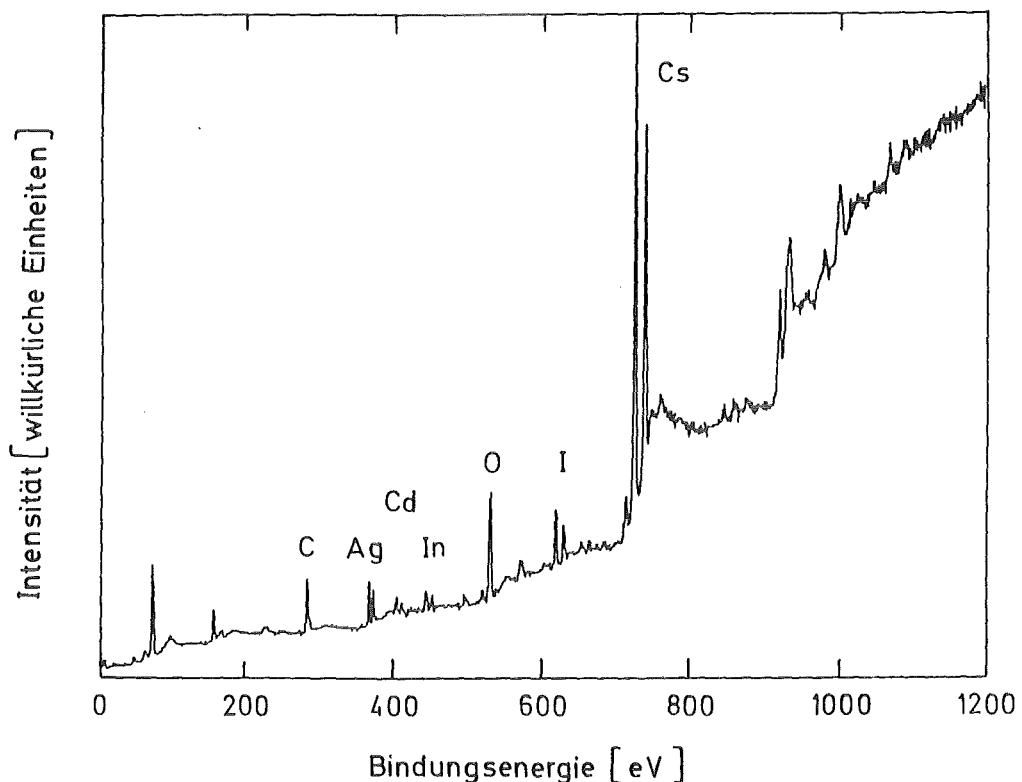


Abb. 21: XPS-Spektrum (Anregung Al K α -Strahlung) der Aerosolprobe Nr. 3 (Schmelzguttemperatur 1630°C). Gekennzeichnet sind nur die jeweils intensivsten Photolinien jedes Elements.

Kohlenstoff als eigentlicher Bestandteil der Aerosolpartikel kann ausgeschlossen werden, da das Ausgangsmaterial selbst keinen Kohlenstoff enthielt und außerdem die später erläuterten Sputterexperimente zeigten, daß sich Kohlenstoff nur an der Probenoberfläche befand (vergleiche Abb. 31).

Neben den oben aufgeführten Elementen wurden keine weiteren nachgewiesen. Eine Ausnahme macht Aerosolprobe Nr. 4, bei der zusätzlich noch die 2p- und 2s-Photolinien von Silizium auftraten, die dem Glasfaserfilter zugeordnet werden müssen. Dies entspricht den Erwartungen, da dieser Filter nur wenig und zudem noch unregelmäßig belegt war. Die Elementzusammensetzung der einzelnen Fraktionen variiert erheblich, wie z.B. ein Vergleich der Abb. 21 und 22 zeigt.

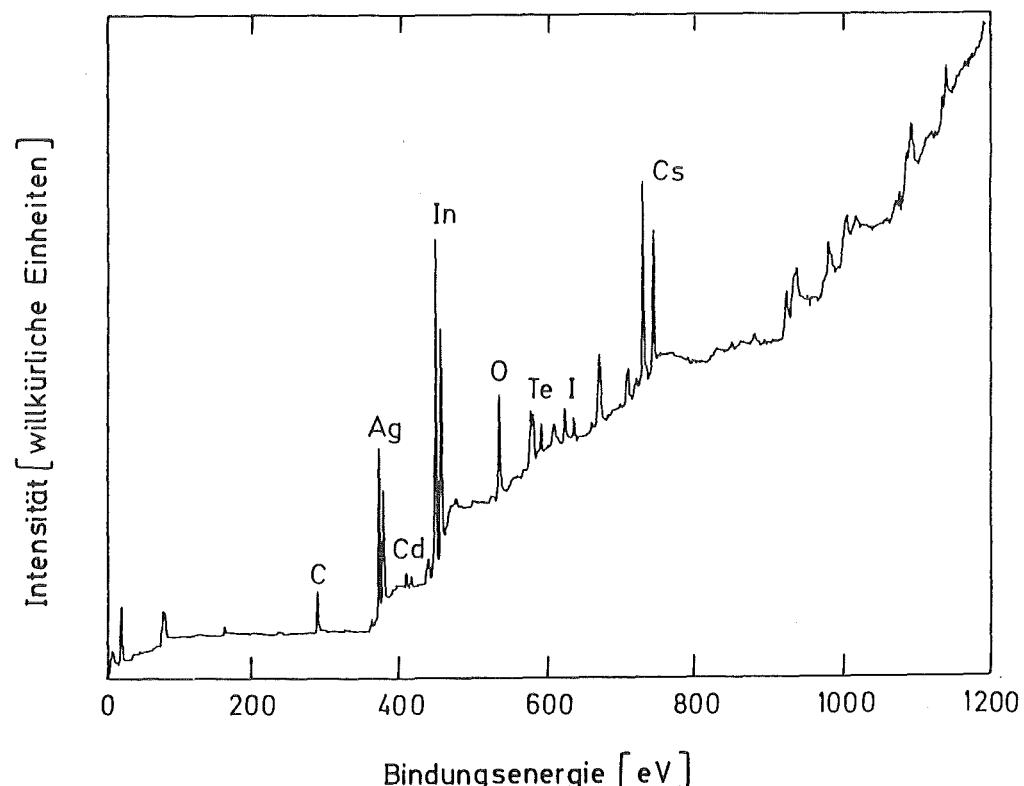


Abb. 22: XPS-Spektrum (Anregung Al K α -Strahlung) der Aerosolprobe Nr. 6 (Schmelzguttemperatur 1900°C). Gekennzeichnet sind nur die jeweils intensivsten Photolinien jedes Elements.

Die Abb. 23 und 24 zeigen die entsprechenden EPXMA-Spektren der Aerosolproben 3 bzw. 6. Im Vergleich zu den XPS-Spektren treten einige Unterschiede auf. Neben den Elementen, die auch mit XPS nachgewiesen wurden, zeigen einige der Aerosolproben (Nr. 2 - 5) charakteristische Röntgenlinien des Glasfaserfilters. Dies resultiert aus der sehr viel größeren Informationstiefe von EPXMA und aus der relativ geringeren Belegung dieser Proben im Vergleich zu den anderen (vergleiche Tab. 4).

Abb. 23a zeigt das Gesamtspektrum von Probe Nr. 3. Zum Vergleich ist in Abb. 23b das Spektrum wiedergegeben, das man für einen unbeladenen Glasfaserfilter erhält und das die Röntgenlinien der Elemente Aluminium, Silizium, Kalium, Calcium, Barium und Zink zeigt. Die Signale des Glasfaserfilters sind in beiden Spektren auf ungefähr gleiche Höhe gespreizt.

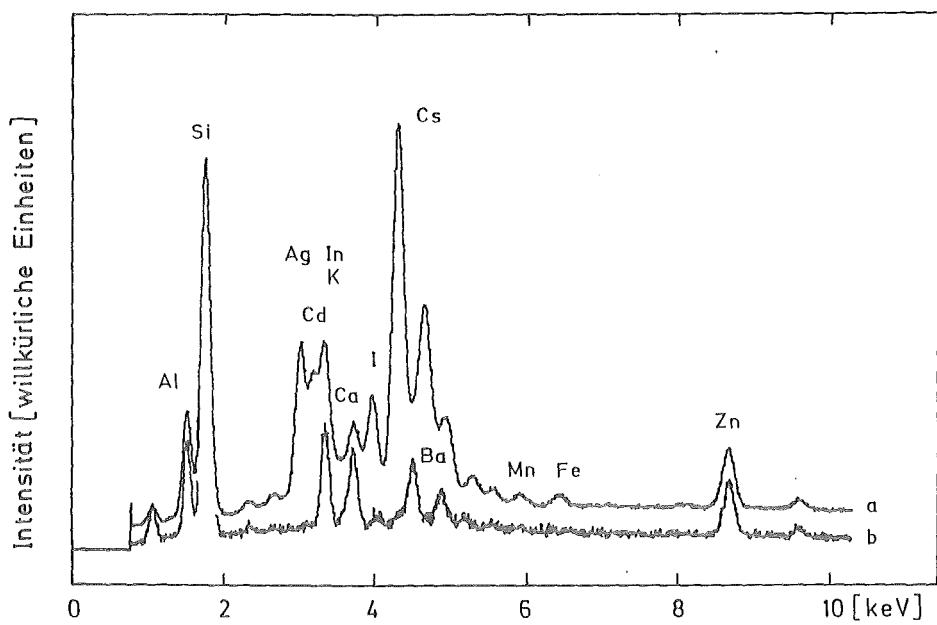


Abb. 23: (a) EPXMA-Spektrum der Aerosolprobe Nr. 3; (b) EPXMA-Spektrum eines unbeladenen Glasfaserfilters.

Bei Probe Nr. 6 (Abb. 24) können dagegen kaum Signale des Trägers beobachtet werden. Allerdings beobachtet man wie auch in Probe Nr. 3 (Abb. 23) im Unterschied zu den XPS-Spektren die Anwesenheit charakteristischer Röntgenlinien der Übergangsmetalle Eisen, Mangan und Chrom, die außer bei dieser Probe auch in den meisten anderen Aerosolproben auftreten und die von der Freisetzung geringer Mengen der Komponenten des Strukturmaterials Edelstahl herrühren. Eisen wird nur in der ersten Probe nicht beobachtet, während Mangan und Chrom in den Proben 3 bis 7 bzw. 4 bis 6 auftreten. Die relativen Intensitäten ihrer Röntgenlinien sind in allen Fällen den in Abb. 23 und Abb. 24 gezeigten vergleichbar.

Eine Einschränkung allgemeiner Art der energiedispersiven Variante der EPXMA stellt die Schwierigkeit dar, leichte Elemente mit einer Ordnungszahl kleiner als elf zu bestimmen. Deshalb ist im vorliegenden Fall ein Vergleich für solche Elemente (besonders Kohlenstoff und Sauerstoff) zwischen EPXMA und XPS nicht möglich.

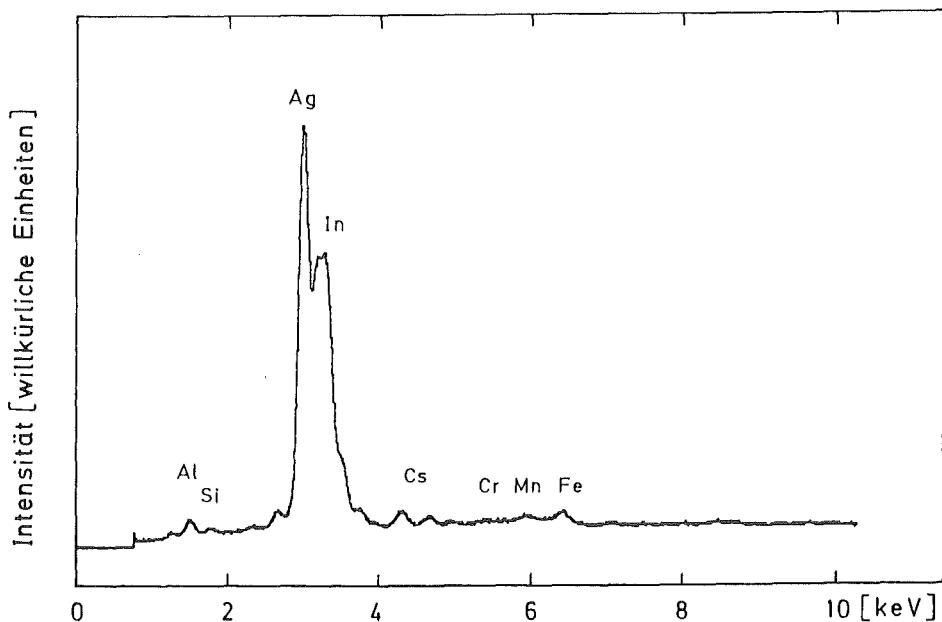


Abb. 24: EPXMA-Spektrum der Aerosolprobe Nr. 6.

4.1.2. Vergleich von Oberflächen- und Volumenzusammensetzung

Für einen Vergleich der XPS- und EPXMA-Spektren, der eine rein qualitative Elementanalyse übersteigt, benötigt man zuverlässige Verfahren, um die experimentell ermittelten Element-Signalintensitäten in relative oder absolute Elementkonzentrationen umzuwandeln. Solche Verfahren existieren im Prinzip für beide Techniken (vergleiche Kap. 2.1.6. und Kap. 2.3.), allerdings muß man in Abhängigkeit von dem aktuellen analytischen Problem verschiedene Einschränkungen in Betracht ziehen.

Die Intensität eines Photoelektronensignals eines Elements A in einem XPS-Spektrum einer homogenen Probe läßt sich durch Gl. (18) beschreiben (vergleiche Kap. 2.1.6.):

$$I_A = k' \cdot N_A \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A(E_A) \cdot T(E_A) \cdot L(\delta)$$

Berücksichtigt man die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge ($\lambda \propto E^{-0,5}$, nach Ref. 60) und der Transmission ($T \propto E^{-0,5}$, nach Ref. 83, 84), so ist das Produkt der beiden eine Konstante. Weiterhin kann man die Asymmetriefunktion $L(\delta)$ (Gl. (19); vergleiche Kap. 2.1.6.) näherungsweise als konstant annehmen, da der Winkel δ mit 48° nahe beim magischen Winkel liegt. Außerdem unterscheiden sich die Asymmetrieparameter der Hauptphotolinien der in den XPS-Spektren nachgewiesenen Elemente mit Ausnahme von Kohlenstoff und Sauerstoff nur wenig (vergleiche Abb. 12), so daß deren Unterschiede die Absolutwerte von $L(\delta)$ kaum beeinflussen. Gl. (18) vereinfacht sich damit zu:

$$(20) \quad I_A = k'' \cdot N_A \cdot \sigma_A$$

Für das Atomverhältnis zweier Elemente A und B gilt:

$$(21) \quad \frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B}{I_B \cdot \sigma_A}$$

Voraussetzung ist nach wie vor, daß die Komponenten homogen in der Probe verteilt sind. Treten dagegen Konzentrationsgradienten innerhalb des spektroskopisch erfaßten Volumens auf oder liegt auf der Probe eine

Kontaminationsschicht, durch die die Intensitäten der betrachteten Photolinien bei unterschiedlichen kinetischen Energien unterschiedlich stark reduziert werden, müssen bei Anwendung der Gl. (18), (20) und (21) größere Fehler in Kauf genommen werden⁶⁷⁾.

Die mit Gl. (21) erzielbare Genauigkeit wurde anhand der XPS-Spektren zweier Standardverbindungen ermittelt. Ausgewählt wurden dazu Silberiodid und Caesiumiodid, da deren Photoelektronen in dem Energiebereich liegen, in dem auch die Photoelektronen der Hauptbestandteile der Aerosolproben auftreten. Die Standardproben wurden mehrmals gemessen, wozu in jedem Fall eine frisch hergestellte Pulvertablette verwendet wurde. Die Signalintensitäten der Oberflächen-Kontaminationselemente betrugen in jedem Fall weniger als 5% der I 3d_{5/2}-Signalintensität. Die stöchiometrischen Verhältnisse wurden aus den gemittelten Intensitäten der durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen 3d-Linien berechnet. Die σ -Werte wurden den Berechnungen von Scofield⁶⁹⁾ entnommen. Nach Auswertung mit Gl.(21) ergaben sich Atomverhältnisse (Kation zu Anion) von $1,00 \pm 0,04$ (CsI) und $1,03 \pm 0,03$ (AgI). Die Übereinstimmung mit den tatsächlichen stöchiometrischen Koeffizienten der Verbindungen ist gut. Deshalb wurden die Intensitäten der intensivsten Photoelektronenlinien jedes Elements in den Aerosolproben in der oben beschriebenen Weise bezüglich unterschiedlicher Photoionisations-Wirkungsquerschnitte korrigiert. Andere Korrekturen, die z.B. Konzentrationsgradienten berücksichtigen, wurden aufgrund der komplexen Natur der Aerosolproben nicht durchgeführt. Wie später gezeigt wird, sind teilweise Konzentrationsgradienten vorhanden, so daß die oben beschriebene Quantifizierung in diesen Fällen eine größere Unsicherheit aufweist.

Das übliche Verfahren zur quantitativen Auswertung von EPXMA-Spektren basiert auf der ZAF-Korrektur (vergleiche Kap. 2.3.), die streng allerdings nur für "unendlich" ausgedehnte Proben gilt. Bei Teilchen mit Durchmessern im Mikrometer-Bereich werden die Signalintensitäten elementarer Bestandteile mit abnehmendem Teilchendurchmesser kleiner^{88,89)}. Hier, wie auch im Fall dünner Schichten⁹⁰⁾, geht die Probendimension als zusätzlicher Parameter in das Korrekturverfahren ein.

Da die Glasfaserfilter der verschiedenen Aerosolproben mit unterschiedlichen Mengen beaufschlagt waren (vergleiche auch Tab. 4), wäre es in Hinblick auf den Einfluß des Probenvolumens auf die Signalintensitäten schwierig, eine Korrektur nach dem ZAF-Verfahren durchzuführen, da die Dimensionen des untersuchten Aerosolmaterials von Probe zu Probe variieren und insbesondere nicht bekannt sind. Um trotzdem eine zumindest semiquantitative Auswertung und damit einen Vergleich der Volumenzusammensetzung mit derjenigen der Oberfläche durchführen zu können, wurden die experimentell ermittelten Signalintensitäten der Hauptbestandteile der Aerosolproben wenigstens auf unterschiedliche primäre Ionisationsraten korrigiert. Diese wurden für die $\text{La}_{1,2}$ -Linien, die für die Elemente Silber bis Caesium die intensivsten Linien im EPXMA-Spektrum darstellen, mittels der folgenden Formel berechnet^{91,92}:

$$(22) \quad I_q = k_L''' \cdot R_q \cdot v_q \cdot A_q^{-1} \cdot w_{q,L} (E_0 \cdot E_{c,q,L}^{-1} - 1)^{1,67}$$

In dieser Gleichung entspricht I_q der primär erzeugten Röntgenintensität des Elementes q, A ist das Atomgewicht, w ist die Fluoreszenzausbeute für die Ionisation im betreffenden Orbital, E_0 ist die Primärenergie der Anregungselektronen und $E_{c,q,L}$ ist die minimale, kritische Energie eines Elektrons, mit der es in einer bestimmten Schale noch Ionisation durchführen kann. Die Proportionalitätskonstante k_L''' hängt von der entsprechenden Schale, aber nicht von der Ordnungszahl ab. Der Elektronenrückstreu-Koeffizient R kann als für alle sechs Elemente identisch angesetzt werden. Wie man Ref. 93 entnehmen kann, variieren die R-Werte nur um 2%. Die Nachweiswahrscheinlichkeit v des Si(Li)-Detektors kann innerhalb des interessierenden Energiebereichs (3,0 bis 5,5 keV) als konstant angenommen werden.

Tab. 5 zeigt die zur Berechnung verwendeten Werte zusammen mit den auf Silber bezogenen relativen Intensitäten der $\text{La}_{1,2}$ -Übergänge ($I_{\text{Ag,rel}} = 1$) und die resultierenden Korrekturfaktoren, mit denen die experimentell ermittelten $\text{La}_{1,2}$ -Intensitäten multipliziert wurden.

Wie bei der Auswertung der XPS-Spektren wurden auch hier EPXMA-Spektren der Verbindungsstandards Silberiodid und Caesiumiodid gemessen und mittels Gl. (22) ausgewertet, um die scheinbare Stöchiometrie der Verbindungen zu ermitteln. Aus eventuellen Abweichungen von der wahren Stöchiometrie sollte man auf den Einfluß der Absorption und der Sekundärfluoreszenz schließen können, die in diesem Ansatz vernachlässigt wurden.

Die Bestimmung der $\text{La}_{1,2}$ -Signalintensitäten aus den EPXMA-Spektren der Standard- und der Aerosolproben wurde durch die Tatsache erschwert, daß jedes Element mehrere Röntgenemissionslinien zeigt und daß sich diese Linien zum Teil erheblich überlagern. Der Beitrag jedes Elements zum komplexen Gesamtspektrum wurde deshalb bestimmt, indem die Gesamtformen der Einzelelementspektren solange mit unterschiedlichen relativen Höhen miteinander kombiniert wurden, bis das gemessene Probenspektrum mit ausreichender Genauigkeit reproduziert wurde. Die Spektrenformen wurden durch Messung einiger elementarer Proben oder einfacher Verbindungen (z.B. AgI) erhalten.

Tab. 5: Korrekturfaktoren $I_{q,\text{rel}}^{-1}$ und relative Intensitäten $I_{q,\text{rel}}$ nach Gl. (22).

q	A_q	$I_{q,\text{rel}}^{-1}$	$I_{q,\text{rel}}$	$w_{q,L}$ (Ref. 94)	$E_{c,q,L}$ [keV] (Ref. 95)
Ag	107,9	1,00	1,00	0,047	3,350
Cd	112,4	1,09	0,92	0,050	3,537
In	114,8	1,14	0,88	0,054	3,730
Te	127,6	1,37	0,73	0,068	4,341
I	126,9	1,39	0,72	0,073	4,558
Cs	132,9	1,54	0,65	0,084	5,011

$$E_0 = 25 \text{ keV}; I_{q,\text{rel}} = I_q \cdot I_{\text{Ag}}^{-1}$$

Abb. 25 illustriert das beschriebene Verfahren am Beispiel der EPXMA-Spektren der Standardproben Silberiodid und Caesiumiodid. Der Untergrund in den Röntgenspektren entsteht durch Bremsstrahlung. Sein Verlauf wurde im betrachteten Energiebereich als linear angenommen. Jedes Element wird im Spektrum durch ein Linienmultiplett der L-Serie repräsentiert. Es kann in vier gaußförmige Einzelkomponenten entfaltet werden, deren intensivste auf der niederenergetischen Seite liegt und dem $\text{La}_{1,2}$ -Übergang zugeordnet werden kann. Da die Entfaltung zeigt, daß die Nachbarkomponenten keinen Beitrag an der Stelle des Maximums der $\text{La}_{1,2}$ -Komponente liefern, entspricht deren Maximalhöhe der Höhe des Multipletts, so daß die letztere zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden kann. Die eingezeichneten senkrechten Striche entsprechen diesen Maximalhöhen, die den Peakflächen ungefähr proportional sind, da die Auflösung des Detektors in diesem Energiebereich annähernd konstant ist. Im Falle von Caesiumiodid überlagern sich die beiden Elementmultipletts erheblich.

Die gemessene Stöchiometrie der beiden Verbindungen wurde zu $0,97 \pm 0,03$ (Ag zu I) bzw. $1,01 \pm 0,05$ (Cs zu I) bestimmt. Da mit diesem Verfahren Atomverhältnisse offenbar mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können, wurde es auch zur Bestimmung von Atomverhältnissen aus den EPXMA-Spektren der Aerosolproben herangezogen. Denn aus der erzielten Genauigkeit kann man folgern, daß sich Sekundärfluoreszenz und Absorption sowie auch die geometrischen Einflüsse für die betrachteten Energien und Elemente ähnlich auswirken und sich deshalb bei der Verhältnisbildung herausheben. Es muß in diesem Zusammenhang allerdings berücksichtigt werden, daß die erzielbare Genauigkeit abnimmt, wenn die relative Konzentration eines Elements klein oder wenn eine größere Zahl von Elementen anwesend ist, da dann die Unsicherheit bei der Anpassung des experimentell bestimmten Multipletts zunimmt. Letztere ist also maßgebend für die insgesamt erzielbare Genauigkeit. Für die im folgenden gezeigten Ergebnisse kann man für Hauptkomponenten eine maximale Abweichung vom richtigen Ergebnis um 10 Rel.% abschätzen, für Nebenbestandteile eine von 50 Rel.%.

Abb. 26 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der quantitativen Spektrenauswertung für die Aerosolproben. Das obere Diagramm zeigt die Oberflächenzusammensetzung (aus XPS-Messungen), während im unteren

Diagramm das Ergebnis der Volumenanalyse (aus EPXMA-Messungen) wiedergegeben ist. In den beiden Diagrammen sind nur diejenigen Elemente berücksichtigt, die mittels beider Techniken nachweisbar sind und in merklichen Mengen beobachtet wurden, um einen direkten Vergleich zu erlauben. 100 Atomprozent entsprechen also der Summe der Atomkonzentrationen der Elemente Silber, Cadmium, Indium, Iod, Tellur und Caesium.

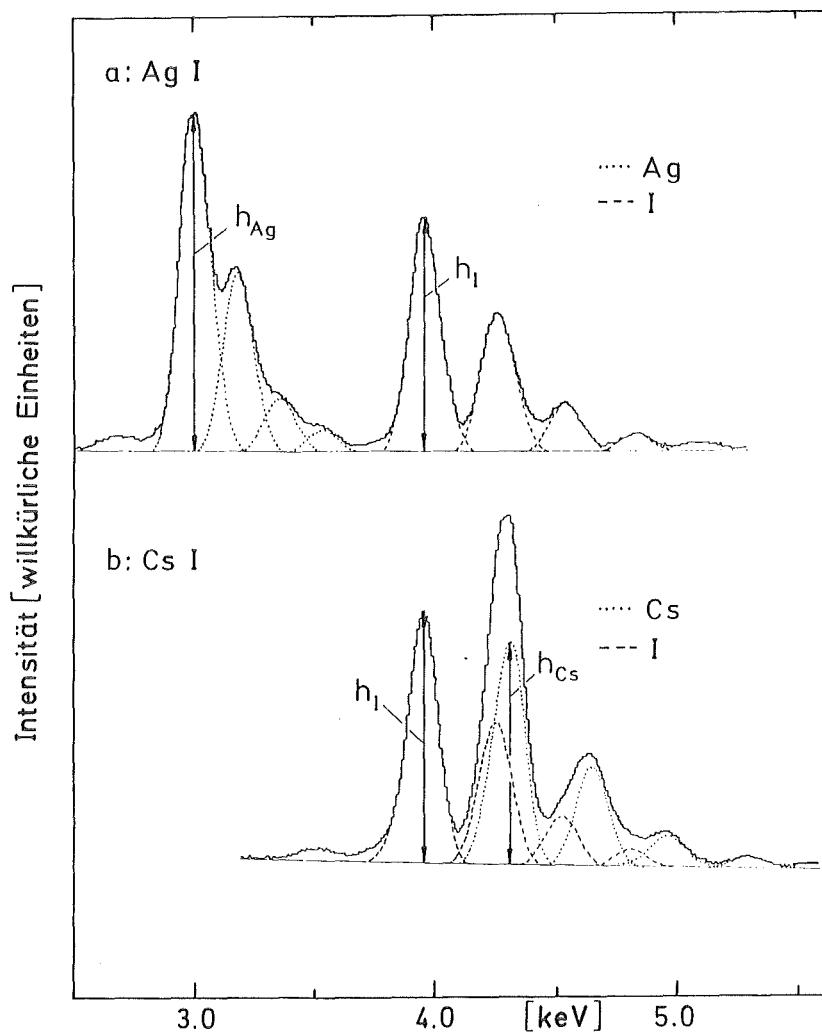


Abb. 25: EPXMA-Spektren von (a) Silberiodid und (b) Caesiumiodid. Zusätzlich gezeigt ist das Ergebnis der Multiplettanalyse zur Bestimmung der Intensitäten der $\text{La}_{1,2}$ -Linien. Die senkrechten Striche entsprechen den Peakhöhen (h_{Ag} bzw. h_I bzw. h_{Cs}).

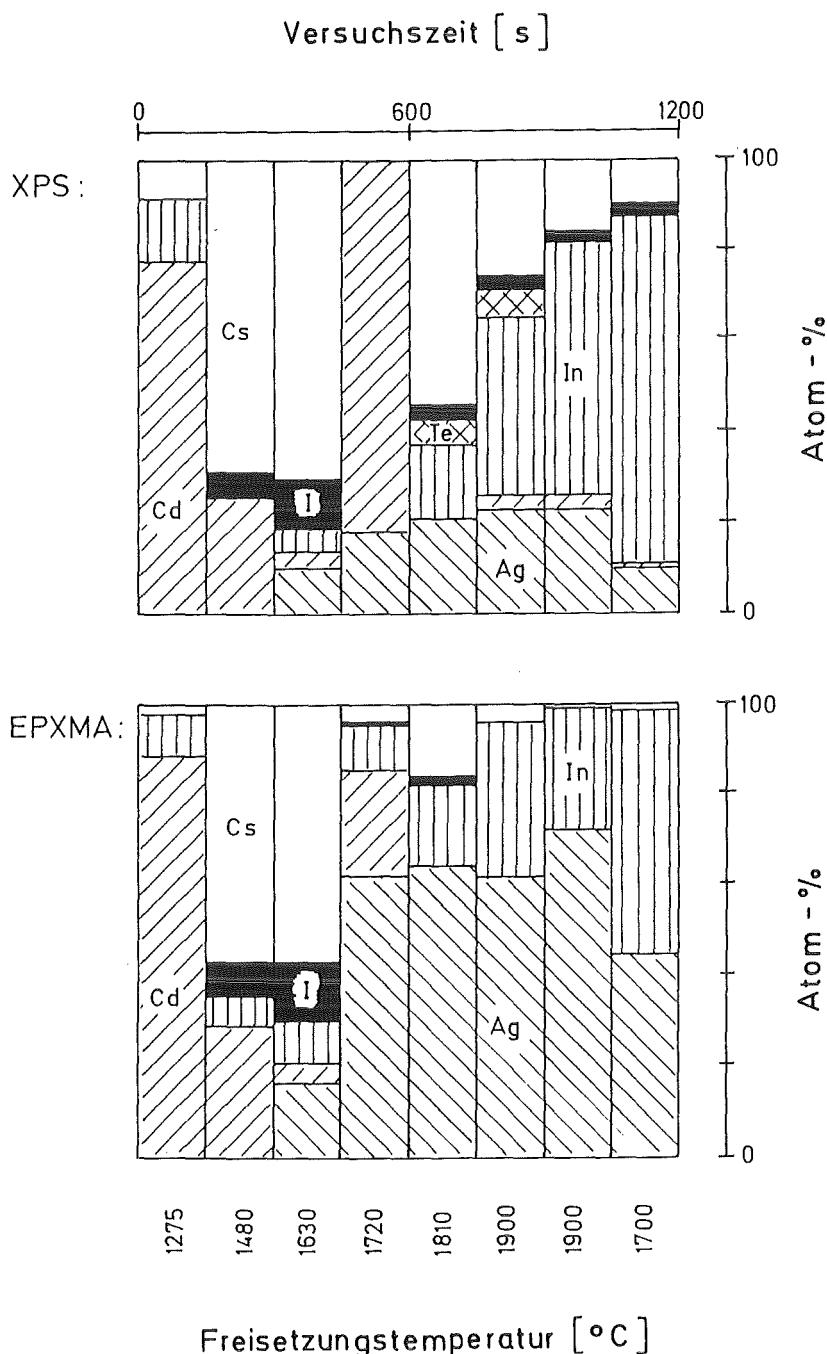


Abb. 26: Vergleich der Oberflächenzusammensetzung (XPS) und der Gesamtzusammensetzung (EPXMA) der acht Aerosolpartikel-Fraktionen. Die Probe bei 1700°C wurde während des Versuchs viel zu gering beladen. Diese Probe wurde deshalb nur zur Aufrechterhaltung der zeitlichen Abfolge in die Abbildung aufgenommen, aber nicht zur Interpretation herangezogen. Außer der Temperaturskala ist am oberen Bildrand noch eine entsprechende Zeitskala für die Probennahme angegeben.

Beiden Diagrammen kann man direkt entnehmen, daß die Zusammensetzung der Aerosolteilchen als Funktion der Schmelzguttemperatur durch die Flüchtigkeit der freigesetzten Elemente bestimmt wird. Leicht flüchtige Elemente (Cd, Cs, I) treten bereits bei relativ niedrigen Temperaturen auf, während für schwerer flüchtige Elemente höhere Freisetzungstemperaturen erforderlich sind. Aus der Zusammensetzung des simulierten Reaktorcore-Materials (vergleiche Tab. 3 und Tab. 4) muß man folgern, daß die Hauptmenge der Elemente Silber und Cadmium aus den Neutronenabsorberstäben freigesetzt wird. Eine Aussage über das Freisetzungsverhalten der in sehr viel geringerer Menge vorhandenen Spaltproduktelemente Silber und Cadmium ist allerdings nicht möglich. Cadmium als das Metall mit dem tiefsten Siedepunkt wird zuerst freigesetzt, während das Schmelzgut Temperaturen um 1800°C erreichen muß, damit erhebliche Mengen an Silber und Indium (Siedepunkte 2212°C bzw. 2080°C) verdampft werden können. Nicht zu erklären ist dadurch das Auftreten geringer Mengen von Indium zusammen mit der Hauptmenge an Cadmium bei tieferen Temperaturen. Bei den Elementen Caesium, Iod und Tellur handelt es sich um Spaltprodukte, die nur aus dem Brennstoff freigesetzt werden können. Alle drei Elemente sind in dem vorgegebenen Temperaturbereich unabhängig von der chemischen Verbindung, in der sie vorliegen, stark flüchtig. Die geringen Konzentrationen von Iod und Tellur entsprechen deren kleinen absoluten Mengen im Reaktorcore. Die Freisetzung von Iod verläuft im wesentlichen parallel zu der von Caesium.

Das generelle Freisetzungsverhalten wird in den beiden Diagrammen von Abb. 26 ähnlich wiedergegeben. Qualitative Unterschiede treten im Falle von Tellur auf, das in den EPXMA-Spektren nicht nachgewiesen werden konnte, und im Falle der Übergangsmetalle Eisen, Chrom und Mangan, die umgekehrt in den XPS-Spektren nicht nachweisbar waren. Dies kann auf tatsächlichen Unterschieden zwischen der Oberflächen- und der Volumenzusammensetzung beruhen, wie in Kap. 4.1.3.5. für Tellur gezeigt werden wird. Man muß dabei aber auch berücksichtigen, daß die relativen Empfindlichkeiten in Abhängigkeit von der Ordnungszahl ein unterschiedliches Verhalten für XPS und EPXMA zeigen. Bei vergleichbaren Energien der Photoelektronen bzw. der charakteristischen Röntgenlinien und wenn keine Konzentrationsgradienten vorhanden sind, wird das Element mit der höheren Ordnungszahl bei XPS mit der größeren Wahrscheinlichkeit

nachgewiesen, während bei EPXMA das Element mit der niedrigeren Ordnungszahl begünstigt wird, insbesondere, wenn tieferliegende Hauptschalen beteiligt sind.

Tab. 6 zeigt dies an einem Vergleich der Elemente Chrom und Tellur. Die relativen Empfindlichkeiten bei XPS wurden den Photoionisationswirkungsquerschnitten der intensivsten Photolinien gleichgesetzt, diejenigen für EPXMA wurden mit Gl. (22) berechnet, wobei die Zahlenwerte der in Gl. (22) eingehenden Parameter Ref. 73 entnommen und eine Anregungsenergie von 25 keV angesetzt wurde.

Tab. 6: Vergleich der relativen Empfindlichkeiten S_{rel} von Chrom und Tellur in XPS und EPXMA.

	XPS	EPXMA	
	Photolinie (Bindungsenergie)	S_{rel}	Röntgenlinie (Energie)
Chrom	$2p_{3/2}$ (≈ 580 eV)	1	$K\alpha_{1,2}$ (≈ 5410 eV)
Tellur	$3d_{5/2}$ (≈ 580 eV)	2,4	$L\alpha_{1,2}$ (≈ 3770 eV)

Durch einen Vergleich der Werte in Tab. 6 und bei Berücksichtigung der geringen Mengen von Eisen, Chrom und Mangan in den EPXMA-Spektren kann man verstehen, daß diese Elemente mittels XPS nicht nachgewiesen werden können, weil ihre Konzentrationen unter der Nachweisgrenze liegen, wenn nicht eine Anreicherung an der Oberfläche stattgefunden hat. Umgekehrt kann man aus dem Fehlen von Photolinien dieser Elemente in den XPS-Spektren folgern, daß sie im wesentlichen gleichmäßig über die Partikelvolumina verteilt vorliegen müssen. Gleichzeitig kann man aus der Abschätzung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren und den experimentell bestimmten Signalintensitäten ableiten, daß die drei Elemente zu nicht mehr als einem Atomprozent zur Gesamtzusammensetzung beitragen.

Neben den qualitativen Unterschieden treten auch quantitative Unterschiede zwischen der Zusammensetzung von Oberfläche und Volumen auf. Bei niedrigen Freisetzungstemperaturen ist die Zusammensetzung der Partikelloberflächen und des Volumens im wesentlichen identisch. Bei höheren Schmelzguttemperaturen zeigen die EPXMA-Spektren eine wesentlich höhere Konzentration von Silber als sie an der Probenoberfläche beobachtet wird. Im Gegensatz dazu sind Indium, Caesium und Iod an der Oberfläche angereichert.

Um diese Ergebnisse auf unabhängige Weise bestätigen zu können, wurde von verschiedenen Aerosolproben ein Tiefenprofil in oberflächennahen Schichten der Teilchen aufgenommen. Dazu wurden die Proben mit Argonionen beschossen und die dadurch freigelegte "neue" Oberfläche mit XPS untersucht. Um zumindest eine grobe Vorstellung über die abgesputterten Mengen zu erhalten, wurde durch anodische Oxidation eine ca. 100 nm dicke Schicht aus Tantalpentoxid hergestellt und unter vergleichbaren Bedingungen gesputtert. Dabei ergab sich eine Sputterraten von ca. 0,4 nm pro Minute.

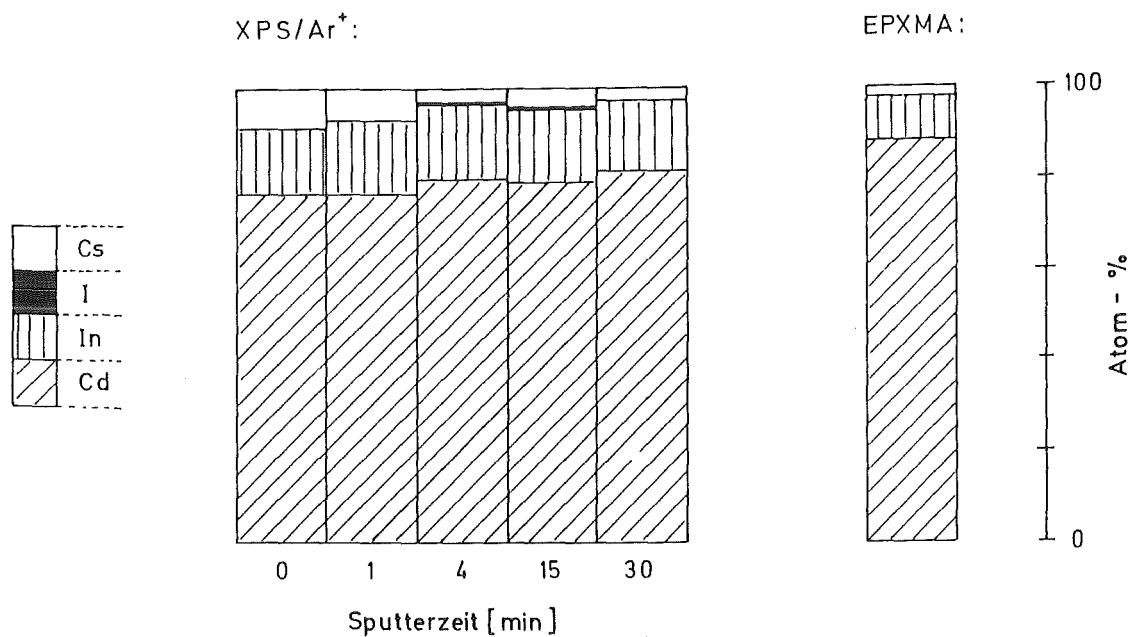


Abb. 27: Vergleich der Oberflächenzusammensetzung der Aerosolprobe Nr. 1 nach verschiedenen Sputterzeiten mit ihrer Gesamtzusammensetzung.

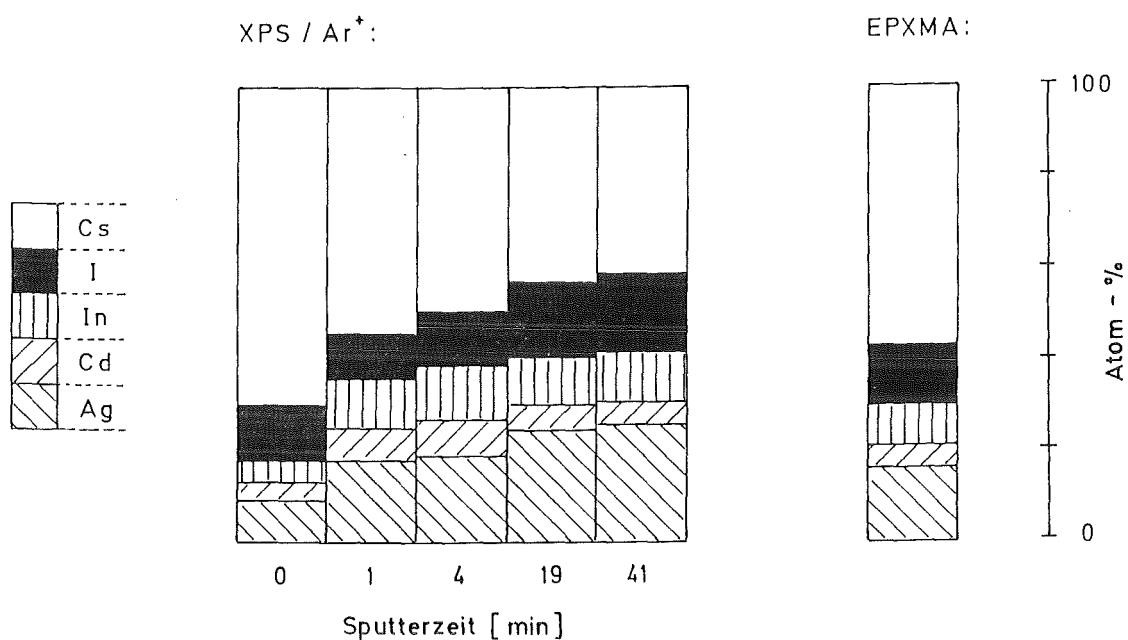


Abb. 28: Vergleich der Oberflächenzusammensetzung der Aerosolprobe Nr. 3 nach verschiedenen Sputterzeiten mit ihrer Gesamtzusammensetzung.

Die Ergebnisse der Sputterexperimente sind für die Aerosolproben 1, 3 und 6 in den Abb. 27 bis 29 gezeigt. In den Abbildungen ist jeweils die aus den XPS-Spektren ermittelte Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Sputterzeit aufgetragen und mit der Volumenzusammensetzung (aus Abb. 26; EPXMA) verglichen.

Die Zusammensetzung der Oberfläche von Probe Nr. 1 wird durch Sputtern fast nicht geändert und ist unabhängig von der Sputterzeit vergleichbar mit der Gesamtzusammensetzung, so daß man daraus auf das Fehlen von Konzentrationsgradienten zwischen Aerosoloberfläche und dem Inneren der Aerosolteilchen schließen kann. Im Gegensatz dazu führt das Sputtern der Probe Nr. 6, bei der größere Unterschiede zwischen der Oberflächen- und der Gesamtzusammensetzung beobachtet wurden, zu erheblichen Änderungen. Die relativen Konzentrationen von Caesium, Tellur und Cadmium nehmen schon nach einer Minute Sputtern stark ab, so daß man auf eine oberflächliche Anreicherung dieser Elemente schließen kann. Mit zunehmender Sputterzeit ändern sich auch die relativen Konzentrationen der Hauptbestandteile dieser Probe - Indium und Silber - bis eine Zusammensetzung erreicht ist, die in etwa der Volumenanalyse entspricht. In beiden geschilderten Fällen bestätigen die Sputterexperimente die aus Abb. 26 gezogenen Schlußfolgerungen.

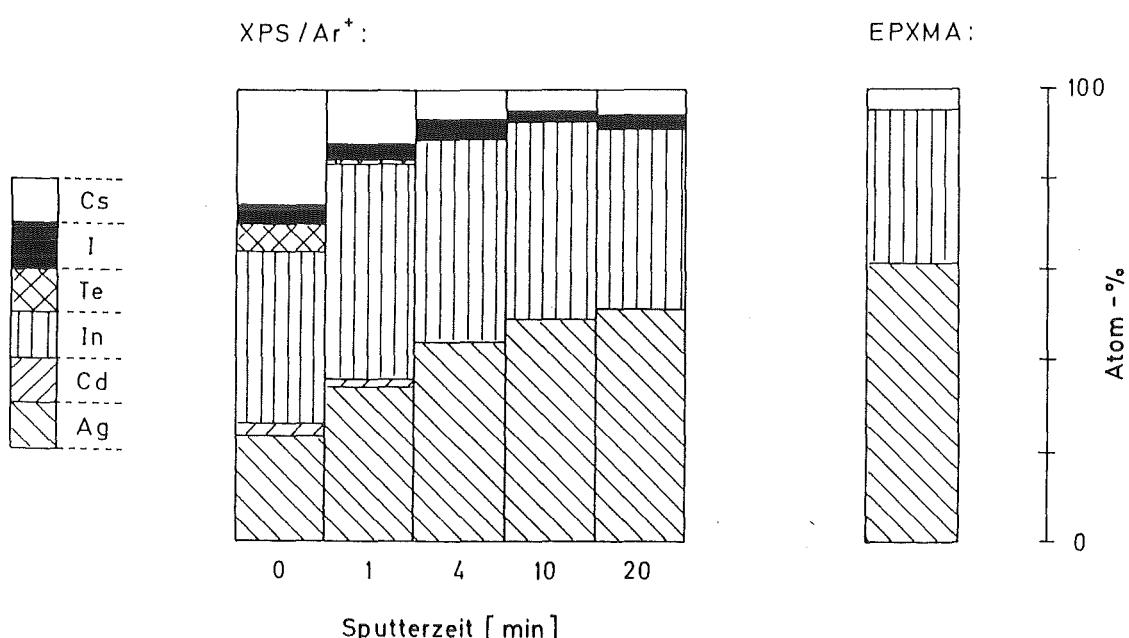


Abb. 29: Vergleich der Oberflächenzusammensetzung der Aerosolprobe Nr. 6 nach verschiedenen Sputterzeiten mit ihrer Gesamtzusammensetzung.

Nicht in Einklang damit steht allerdings das Verhalten der Probe Nr. 3, bei der nach Ionenbeschuß eine Abnahme von Caesium und eine Zunahme der relativen Atomkonzentrationen aller anderen Bestandteile erfolgt, so daß man hier nach Sputtern mit XPS eine Zusammensetzung ermittelt, die von der Volumenzusammensetzung abweicht. Allerdings kann diese Diskrepanz durch die Probenzusammensetzung und den Einfluß des Ionenbeschusses auf diese erklärt werden.

Nach Kelly⁹⁶⁾ kann der Sputterprozeß in drei einzelne Prozesse unterteilt werden:

- stoßinduziertes Sputtern
- spontanes thermisches Sputtern
- langsamtes thermisches Sputtern

Die letzteren beiden Prozesse können beschrieben werden als eine Verdampfung aufgrund einer kurzzeitig wirksamen, hohen Temperatur in dem Bereich, in dem das Primärion auftrifft bzw. als eine Verdampfung leicht flüchtiger Targetelemente bei Raumtemperatur nach ionenbeschußinduzierter Zersetzung. Durch beide Effekte wird die Sputterausbeute über den Wert für stoßinduziertes Sputtern angehoben. Als ein Kriterium für das Auftreten spontanen thermischen Sputterns hat Kelly⁹⁶⁾ einen Dampfdruck um oder über 100 atm bei einer Temperatur von 3000 bis 4000 K angegeben. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, liegt Caesium in den Aerosolproben als Hydroxid vor, dessen thermodynamische Daten^{97,98)} das obige Kriterium erfüllen. Zusätzlich kann man erwarten, daß Caesiumhydroxid durch den Ionenbeschuß zumindest teilweise in seine Bestandteile zersetzt wird, die unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur flüchtig sind, so daß auch Beiträge von langsamem, thermischem Sputtern zu erwarten sind. Berücksichtigt man diese rein qualitativen Argumente, kann man folgern, daß die experimentell beobachtete relative Abnahme der Caesiumkonzentration ein durch das Sputtern induzierter Effekt und nicht die Folge eines Gradienten der Caesiumkonzentration ist. Daß der Verlust von Caesium tatsächlich als Caesiumhydroxid stattfindet, kann man den XPS-Spektren entnehmen, die eine parallele Abnahme von Caesium und Sauerstoff mit steigender Sputterzeit anzeigen. Leider gibt es keine experimentellen Daten über die Sputterausbeuten von Caesiumhydroxid oder anderen, eng verwandten Verbindungen.

4.1.3. Chemische Speziation

Der Nachweis der Form der chemischen Verbindung, in der ein bestimmtes Element in einer Probe vorliegt, basiert in der XPS auf der Bestimmung der Bindungsenergie des Haupt-Photopeaks, der kinetischen Energie eines ausgewählten Augerübergangs und daraus des modifizierten Augerparameters α (vergleiche Kap. 2.1.4.). Diese drei Werte werden mit den entsprechenden Parametern geeigneter Referenzelemente oder -verbindungen verglichen, so daß bei ausreichender Übereinstimmung eine Zuordnung vorgenommen werden kann. Zusätzliche, ergänzende Informationen können im Falle von Verbindungen erhalten werden, wenn auch die Bindungspartner in die Analyse mit einbezogen werden.

Da die Aerosolpartikel auf elektrisch isolierenden Glasfaserfiltern gesammelt wurden, tritt bei der Messung der XPS-Spektren eine Aufladungsverschiebung auf. Zusätzlich sind die Photo- und Augerlinien durch geringfügig unterschiedliche Aufladungen verbreitert. Zur Bestimmung der chemischen Zustände ist deshalb eine zuverlässige Methode zur Eichung der Energieskala der XPS-Spektren notwendig.

4.1.3.1. Überblick

Wie in Kap. 2.1.4. beschrieben, ist der Wert des Augerparameters α unabhängig von Aufladungseffekten. Allerdings benötigt man zu seiner Bestimmung einen genauen Wert für die kinetische Energie des Augerübergangs, für dessen Bestimmung wiederum ein ausreichendes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis erforderlich ist. Da Augerübergänge meist weniger intensiv als Photoübergänge sind, ist eine ausreichend hohe Konzentration des zu analysierenden Elements notwendig.

Zur Bestimmung des chemischen Zustandes wurde, wann immer möglich, eine Kombination der Bindungsenergie der Haupt-Photolinie nach Aufladungskorrektur (Verwendung eines internen Standards bzw. der C 1s-Photolinie; vergleiche Kap. 2.1.4.) und des Augerparameters α gewählt. Der α -Wert von Silber wurde in zwei Proben (Nr. 6 und Nr. 7) zu 726,0 eV bestimmt, was charakteristisch für den metallischen Zustand ist. Da zusätzlich unterschiedliche Silberverbindungen, die prinzipiell aufgrund

der Elementanalyse in Frage kommen (z.B. Ag_2O , AgI), nur geringe chemische Verschiebungen der Photoelektronenpeaks aufweisen ($<0,5$ eV)⁵⁶⁾, wurde Silber als interner Standard, das heißt die Bindungsenergie der $\text{Ag 3d}_{5/2}$ -Linie des Metalls (368,2 eV) als Referenzwert verwendet. Dies wurde bei allen Proben, die Silber enthielten, durchgeführt, auch wenn die Intensität des $\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ -Überganges zu gering war, um den Augerparameter zu bestimmen und damit der metallische Zustand nicht sicher nachgewiesen werden konnte.

Der interne Standard konnte in den beiden ersten Proben nicht verwendet werden, da diese kein Silber enthielten. Für diese Proben (und zu Vergleichszwecken auch bei den übrigen) wurde die C 1s-Linie der Kohlenstoffkontamination (Bindungsenergie 285,0 eV) als Standard eingesetzt. Ein Vergleich der absoluten Bindungsenergien jedes Elements in den acht Proben nach Aufladungskorrektur zeigt, daß die Werte mit Silber als internem Standard innerhalb von $\pm 0,2$ eV untereinander übereinstimmen, während bei Verwendung des Kohlenstoffstandards größere Schwankungen beobachtet werden ($\pm 0,4$ eV). Außerdem erhält man im letzteren Fall für Silber Bindungsenergiwerte, die nicht denen des Metalls entsprechen, auch wenn diese Zuordnung durch den Wert des Augerparameters α bewiesen wird.

Tab. 7 zeigt eine Zusammenstellung der gemittelten Bindungsenergien und Augerparameter α der Elementbestandteile der Aerosolproben und die entsprechenden Werte verschiedener Standardverbindungen und -elemente. Ein Vergleich zwischen den Angaben in der zweiten und in der dritten Spalte ergibt, daß Silber als Metall freigesetzt wird, während Indium, Cadmium, Caesium und Tellur hauptsächlich in oxidiertter Form vorliegen, wobei Indium und Tellur als Oxide, Caesium und Cadmium als Hydroxide auftreten. Rein formal betrachtet könnte Tellur auch als Tetraiodid vorliegen; allerdings ist die vorhandene Menge an Iod viel zu gering, um diesen Schluß zu rechtfertigen. Die Bindungsenergie der $\text{I 3d}_{5/2}$ -Photolinie erlaubt keinen eindeutigen Schluß auf die Verbindungsform(en) von Iod in den Aerosolpartikeln.

Tab. 7: Bindungsenergien und Augerparameter α der Elemente in den Aerosolproben und in verschiedenen Standardproben^{a)}.

Element	Aerosolprobe	Standardprobe		Ref.
Ag	368,2/726,0	368,2/725,8	Ag	56
		368,2/726,0	Ag	b)
		367,7/724,5	Ag ₂ O	56
		368,0/724,1	AgI	56
		368,0/724,1	AgI	b)
Cd	405,2/785,2 ^{c)}	404,9/788,9	Cd	56
		404,2/786,5	CdO	56
		404,1/786,8	CdO	b)
		405,5/786,5	CdI ₂	56
		405,1/785,1	Cd(OH) ₂	54
		405,2/785,2	Cd(OH) ₂	b)
In	444,3/851,1	444,2/854,6	In	54
		444,3/851,1	In ₂ O	54
		444,3/850,7	In ₂ O ₃	54
		444,3/850,6	In ₂ O ₃	b)
		445,0/850,0	In(OH) ₃	54
		445,8/851,7	InI ₃	54
Cs	724,7/1293,2	724,2/1292,9	CsOH	55
		724,5/1293,2	CsOH	b)
	723,7/ -	CsI		99
	724,9/1293,9	CsI		b)

Tab. 7: (Fortsetzung)

Element	Aerosolprobe	Standardprobe	Ref.
Te	576,3/ -	573,1/1064,9 572,9/1064,9	Te Te
		576,1/1063,2 576,1/1063,2	TeO ₂ TeO ₂
		575,9/ -	TeI ₄
I	619,2/ -	619,9/1137,2 618,0/ - 619,5/1136,1 619,3/1137,4 619,3/1137,4 619,2/1137,7	InI ₃ CsI CsI AgI AgI CdI ₂

- a) Die Werte sind in der Reihenfolge $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie/Augerparameter (berechnet aus der $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie und der kinetischen Energie des $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ -Augerübergangs) angegeben. Bei den Aerosolproben sind über mehrere Proben gemittelte Werte aufgeführt. Die Werte für die Bestandteile der Aerosolproben sind auf den internen Standard (Silbermetall, vergleiche Diskussion) bezogen, die der Standardmessungen auf die Au $4f_{7/2}$ -Linie (Bindungsenergie 84,0 eV). Soweit notwendig und möglich, wurden die Angaben aus der Literatur auf die Au $4f_{7/2}$ -Linie rekalibriert. In Ref. 99 wurde die C 1s-Linie (Bindungsenergie 285,0 eV) als Standard verwendet. In Ref. 56 wurden jeweils die kinetischen Energien des $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ -Übergangs angeführt. Zur Umrechnung auf den entsprechenden M_4NN -Übergang wurde der Energiewert der Spin-Bahn-Aufspaltung des entsprechenden Elements hinzugaddiert: 6,0 eV (Ag); 6,7 eV (Cd); 11,5 eV (I).
- b) Eigene Messungen. Die Unsicherheit der Zahlenangaben beträgt $\pm 0,2$ eV.
- c) C 1s-Linie (285,0 eV Bindungsenergie) als Standard verwendet.

Da die Bindungsenergien über den gesamten Freisetzungzeitraum kaum variieren, kann man annehmen, daß die während des Experiments gebildeten Verbindungen unabhängig von ihrem Freisetzungspunkt entstehen. Es ist ebenfalls klar, daß die getroffene Zuordnung nur für die jeweilige Hauptmenge eines Elements gilt, da Verbindungen mit geringer Konzentration neben den Hauptkomponenten eventuell nicht aufgelöst sein könnten oder aber eine genauere Untersuchung der Spektren, die nicht nur Peakmaxima, sondern z.B. auch die Peakform und mögliche Interferenzen erfaßt, vorgenommen werden muß.

Im Hinblick auf das spätere Verhalten der Aerosolpartikel im Verlauf eines Kernschmelzunfalls ist es interessant, daß Silber in metallischer Form verdampft und rekondensiert, so daß dadurch ein potentieller Reaktand gegenüber gasförmigem oder in Wasser gelöstem Iod zur Verfügung steht. Berücksichtigt man nur das Ergebnis der Elementanalyse, könnte auch Silberoxid gebildet worden sein. Dies ist aber unter den vorgegebenen Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich, da Silber gegenüber Wasser und Wasserdampf nur begrenzte Reaktivität zeigt und Silberoxide zudem thermisch instabil sind und in Gegenwart von Wasserstoff (aus der Reaktion von Wasserdampf mit Zircaloy) schon bei relativ niedrigen Temperaturen reduziert werden¹⁰²⁾.

In Zusammenhang mit der chemischen Charakterisierung und der über die Bindungsenergien und den Augerparameter α getroffenen Zuordnung erhebt sich die Frage nach einer Analyse der XPS-Spektren von Sauerstoff, der den wesentlichen Bindungspartner der Hauptkomponenten in den verschiedenen Aerosolfraktionen darstellt. Abb. 30 zeigt vier XPS-Spektren der O 1s-Photolinie, die für die Proben 1, 3, 6, und 7 aufgenommen wurden. Die zwei Pfeile am oberen Bildrand geben die ungefähren Positionen von oxidischem bzw. hydroxidischem Sauerstoff auf der Bindungsenergieskala an. Der Unterschied in den Bindungsenergien zwischen den beiden Zuständen ergibt sich aus der Literatur^{55, 103, 104, 105)} und aus eigenen Messungen zu ungefähr 2 eV. Die Spektren zeigen, daß die erste und die dritte Probe hauptsächlich aus Hydroxiden bestehen, während die unteren der beiden Spektren (Proben Nr. 6 und Nr. 7) denen von Oxiden zugeordnet werden müssen. Ein Vergleich mit der Elementzusammensetzung (Abb. 26; oberes Diagramm) zeigt, daß es sich bei den hydroxidischen Komponenten zumindest

überwiegend um Cadmiumhydroxid (Probe Nr. 1) und um Caesiumhydroxid (Probe Nr. 3) handelt. Die kleine Schulter auf der Seite niedriger Bindungsenergie im obersten Spektrum der Abb. 30 kann teilweise dem kleinen Beitrag von Indiumoxid zugeordnet werden. Bei höheren Schmelzguttemperaturen, bei denen die Aerosolpartikel bevorzugt aus Silber und Indium bestehen, stammt der oxidische Peak im wesentlichen von Indiumoxid, da Silber als Metall vorliegt. Die Asymmetrie der O 1s-Linie auf der Seite höherer Bindungsenergie deutet das zusätzliche Vorhandensein von Hydroxid an.

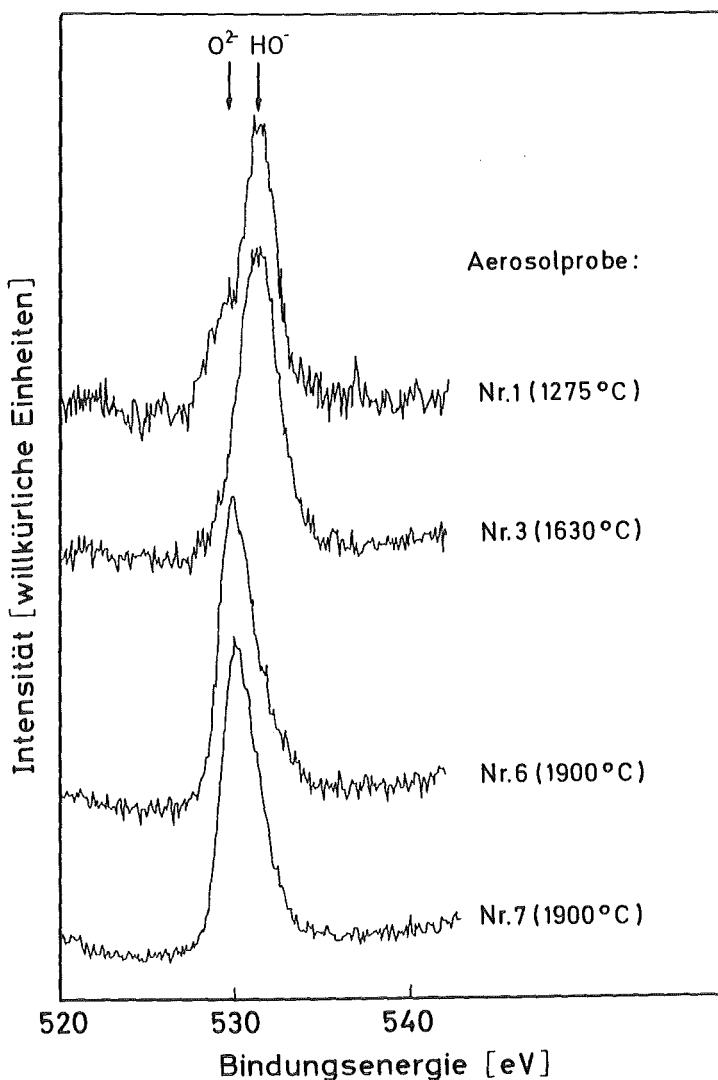


Abb. 30: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) der O 1s-Photolinie von vier verschiedenen Aerosolproben. Die Pfeile am oberen Bildrand geben die ungefähren Positionen von oxidischem bzw. hydroxidischem Sauerstoff an.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse gelten strenggenommen nur für eine Oberflächenschicht der Partikel. Der Vergleich mit den EPXMA-Spektren zeigt, daß keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen der Oberflächenschicht und der Gesamtzusammensetzung vorliegen, so daß man gleiche oder zumindest ähnliche chemische Verhältnisse unter der Oberflächenschicht vermuten kann. Die in Kap. 4.1.2. bezüglich der quantitativen Elementzusammensetzung ausgewerteten XPS-Tiefenprofile können auch herangezogen werden, um chemische Informationen über die Probenbestandteile unterhalb der primär spektroskopierten Oberflächenschicht zu erlangen und obige Vermutung zu stützen. Allerdings können durch Ionenbeschuß auch chemische Veränderungen im analysierten Volumen induziert werden, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muß.

Die folgenden Kapitel enthalten eine detaillierte Diskussion der Elementspektren von Iod, Cadmium, Indium und Tellur. Ziel dieser Kapitel ist es, die bisher erfolgte und nur für die jeweilige Hauptkomponente jedes Elements gültige chemische Charakterisierung zu erläutern und gegebenenfalls zu ergänzen. Hervorzuheben ist hier auch das Kapitel über Iod, dessen chemischer Zustand auf der Basis der Bindungsenergie der $I 3d_{5/2}$ -Photolinie allein nicht identifiziert werden konnte.

Die beschriebenen Ergebnisse beinhalten in allen Fällen die Auswertung von XPS-Spektren vor und nach Sputtern (XPS-Tiefenprofile an den Aerosolproben, vergleiche Kap. 4.1.2.). Mögliche chemische Veränderungen, die durch den Ionenbeschuß induziert worden sein könnten, wurden studiert, indem geeignete Standardverbindungen unter soweit als möglich identischen Bedingungen gesputtert wurden. Änderungen bezüglich der Elementzusammensetzung wurden schon weitgehend im Kap. 4.1.2. diskutiert und sind hier nur noch soweit als nötig aufgeführt. Die Messungen wurden an den Proben mit der jeweils höchsten Elementkonzentration durchgeführt, um statistisch relevante Aussagen zu erhalten.

4.1.3.2. Iod

Zur chemischen Charakterisierung des Elements Iod wurde die Aerosolprobe Nr. 3 herangezogen, da sie im Vergleich zu den anderen Proben die relativ höchste Iod-Signalintensität aufwies. Abb. 31 zeigt zwei Übersichtsspektren dieser Probe vor und nach vier Minuten Sputtern mit 5 keV-Argonionen. Das obere Spektrum entspricht Abb. 21. Kohlenstoff liefert ein vergleichsweise intensives Signal. Nach vier Minuten Sputtern nimmt die Intensität der C 1s-Linie im Vergleich zu den Linien aller anderen Elemente stark ab. Dadurch zeigt sich, daß sich Kohlenstoff im wesentlichen an der Probenoberfläche befindet, das heißt, daß er der Oberflächenkontamination zuzuordnen ist und kein eigentliches Probenelement darstellt.

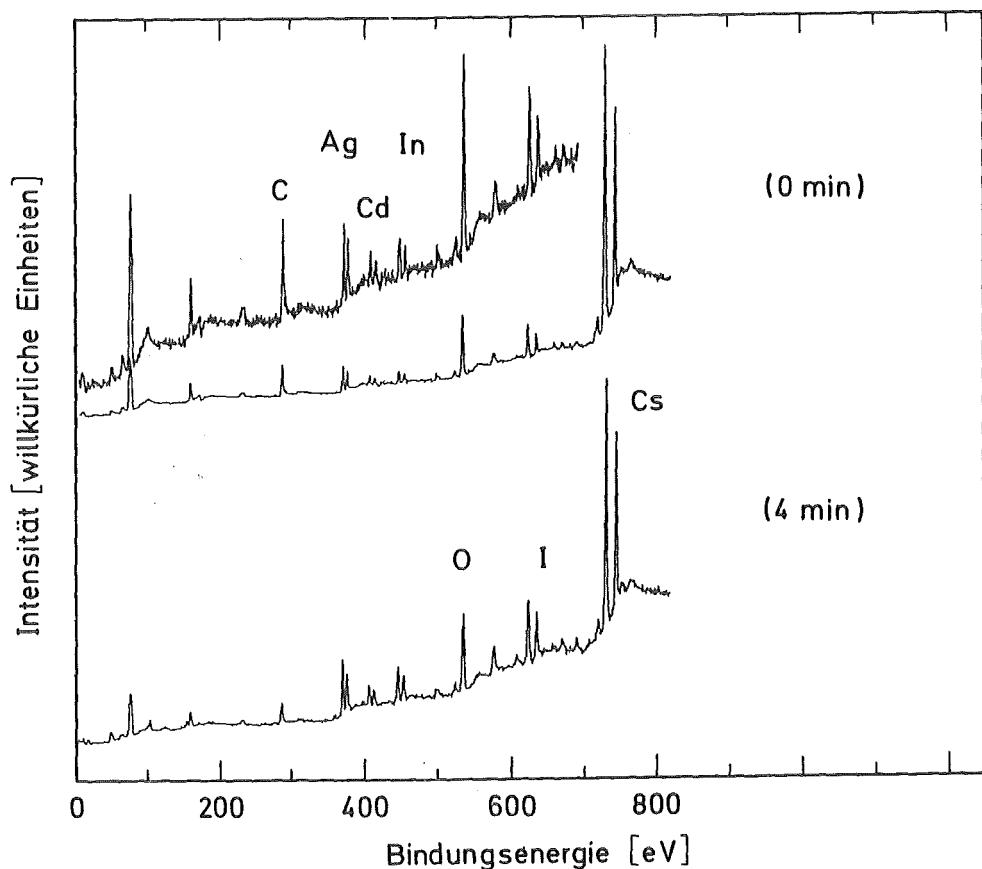


Abb. 31: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) der Aerosolprobe Nr. 3 vor und nach vier Minuten Sputtern. Zur Verdeutlichung wurde ein Teil des oberen Spektrums um den Faktor vier gespreizt.

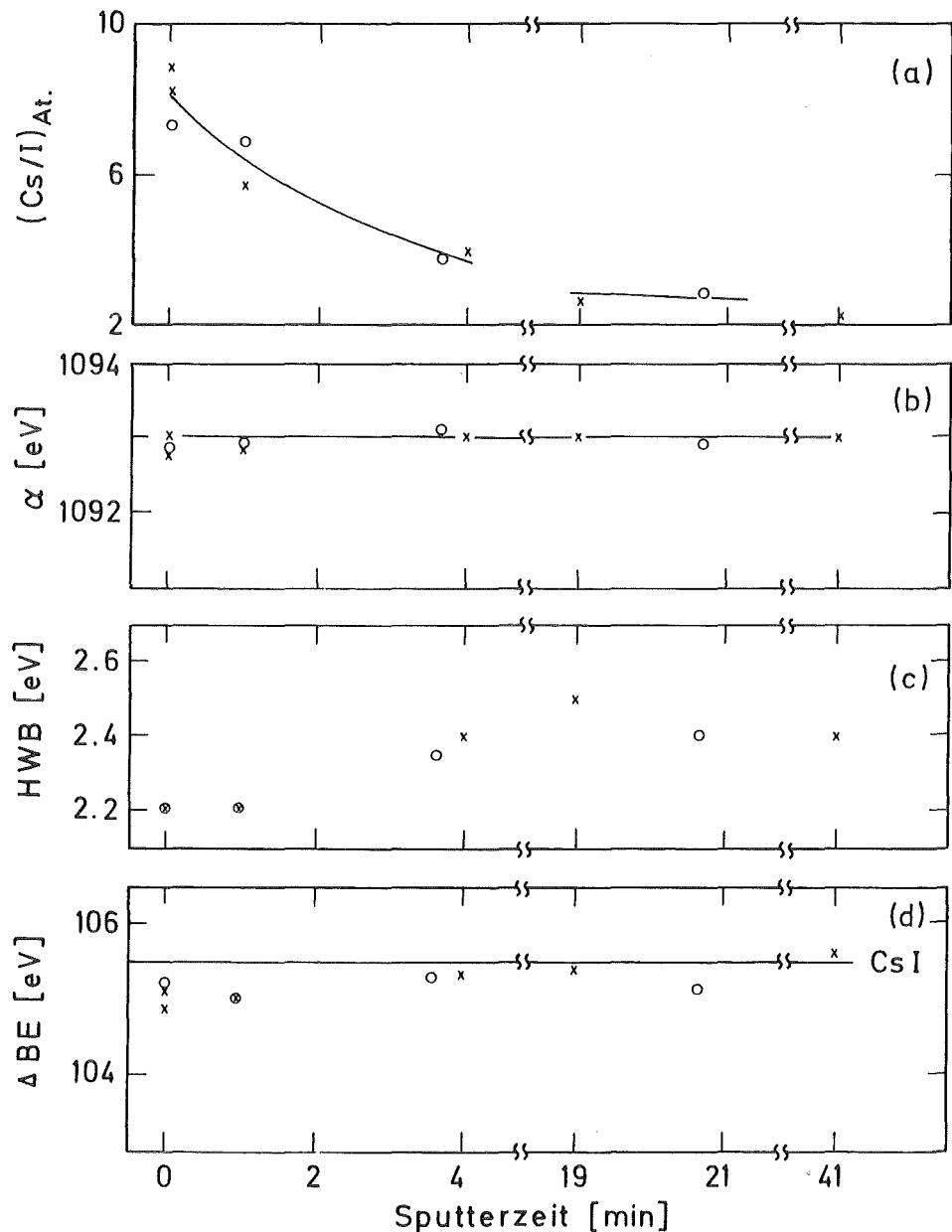


Abb. 32: Cs/I-Atomverhältnis (a), Augerparameter α von Caesium (b), Halbwertsbreite (HWB) der Cs 3d-Photolinien (c) und Bindungsenergiedifferenz zwischen den $3d_{5/2}$ -Photolinien von Caesium und Iod (d) als Funktion der Sputterzeit (Aerosolprobe Nr. 3). Neben den Datenpunkten, die nach Sputtern mit einer Primärionenenergie von 5 keV erhalten wurden (\times), sind auch die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit 2 keV-Argonionen (umgerechnet auf gleiche Stromdichte) aufgetragen (o). Beide Versuchsreihen zeigen keine prinzipiellen Unterschiede. Die Gerade im untersten Diagramm zeigt die Bindungsenergiedifferenz in Caesiumiodid.

Mit zunehmender Sputterzeit sinkt das Atomverhältnis von Caesium zu Iod bis auf Werte unter drei (Abb. 32a). Parallel dazu steigt die Differenz der Bindungsenergien zwischen der $\text{Cs } 3d_{5/2}$ - und der $\text{I } 3d_{5/2}$ -Photolinie langsam an und nähert sich einem Wert, wie man ihn für reines Caesiumiodid findet (Abb. 32d). Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der $\text{Cs } 3d$ -Linien von 2,2 eV auf 2,4 eV zu (Abb. 32c). Vergleichbare Änderungen werden bei den anderen Probenelementen nicht beobachtet. Weder variiert die Halbwertsbreite (konstant innerhalb von $\pm 0,1$ eV) noch ändern sich die Bindungsenergiedifferenzen zwischen Iod und Silber bzw. Cadmium bzw. Indium in Abhängigkeit von der Sputterzeit.

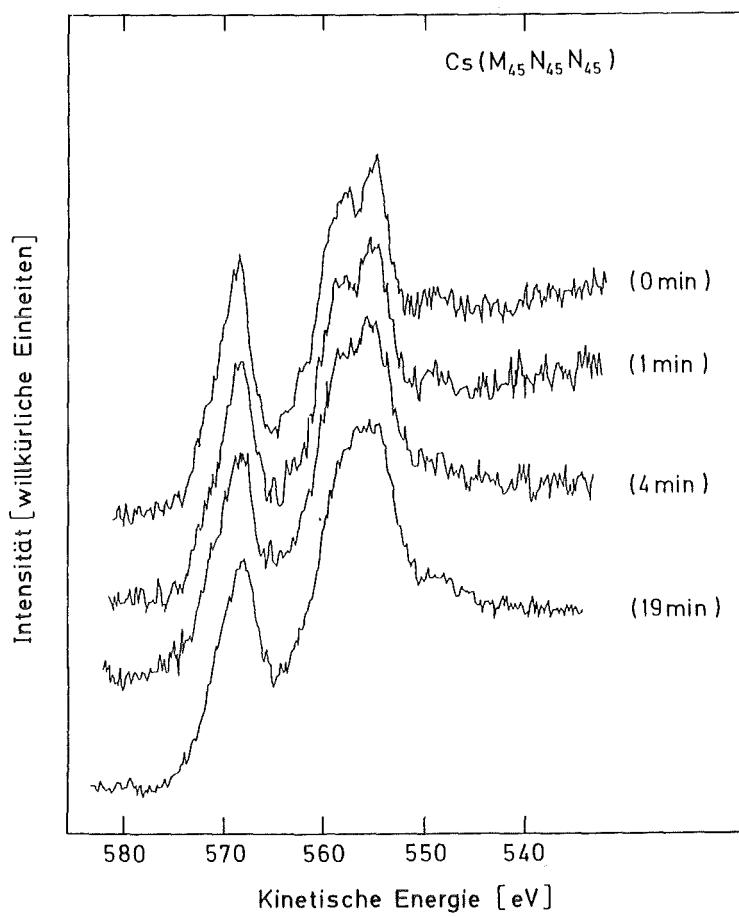


Abb. 33: Röntgeninduzierte $\text{Cs}(\text{MNN})$ -Augerübergänge (Aerosolprobe Nr. 3) als Funktion der Sputterzeit (in Klammern).

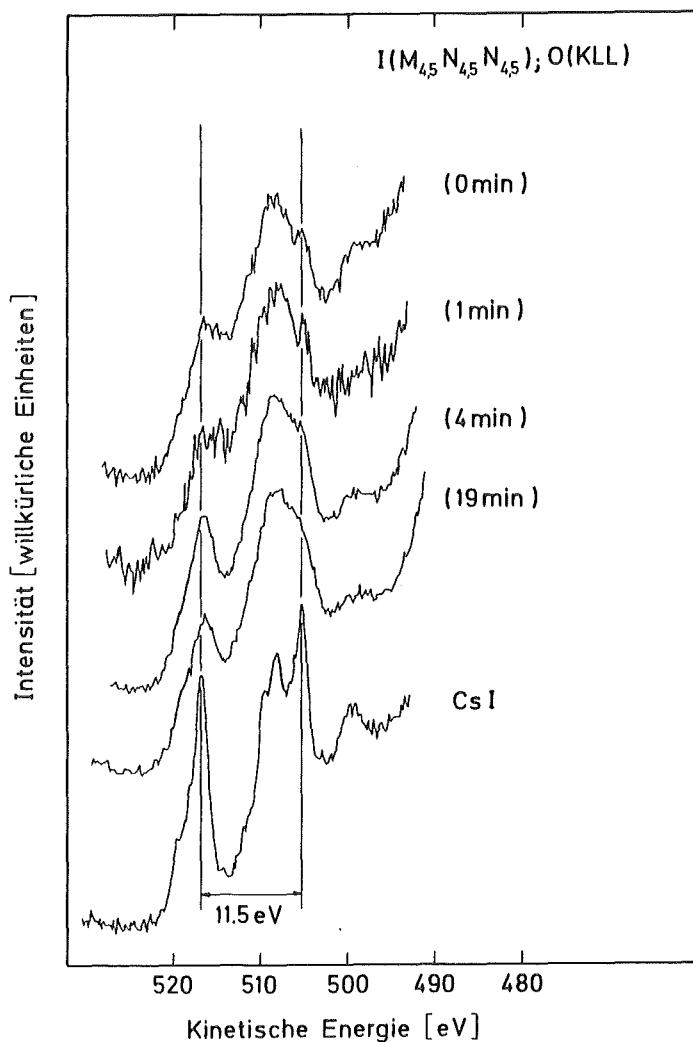


Abb. 34: Röntgeninduzierte Augerspektren im Bereich zwischen 490 und 530 eV kinetischer Energie (Aerosolprobe Nr. 3). Die Spektren wurden nach unterschiedlichen Sputterzeiten (in Klammern) aufgenommen und resultieren aus einer Überlagerung der $I(MNN)$ - und $O(KLL)$ -Übergänge. Der letztere liegt bei ca. 510 eV kinetischer Energie. Zum Vergleich ist das $I(MNN)$ -Spektrum von Caesiumiodid gezeigt (unten).

Der Augerparameter α von Caesium bleibt im wesentlichen konstant (Abb. 32b), die Form des $\text{Cs}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Überganges aber folgt den vorher beschriebenen Veränderungen (Abb. 33). Ohne Sputtern entsprechen Form und Lage dieses Überganges dem von Caesiumhydroxid. Mit zunehmender Sputterzeit zeigt das Multiplett eine Verbreiterung der beiden Einzelkomponenten, die als Überlagerung zweier Augerübergänge gedeutet werden kann, die sich nur wenig in ihrer kinetischen Energie unterscheiden. Das gleiche gilt für die beobachtete Verbreiterung der Cs 3d-Linien und entspricht dem Bild, das man für eine Mischung aus Caesiumhydroxid und Caesiumiodid erwartet, deren Unterschied der kinetischen Energien nur 0,3 eV (bzw. 0,4 eV bei den 3d-Photolinien) beträgt (vergleiche Tab. 7).

Der $\text{I}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Übergang kann als weiterer Parameter zur Analyse herangezogen werden. Abb. 34 zeigt mehrere XPS-Spektren der Aerosolprobe Nr. 3 im Energierbereich dieses Übergangs. Die gezeigten Spektren resultieren aus einer Überlagerung des Iod-Auger-Übergangs mit dem KLL-Übergang von Sauerstoff. Man sieht, daß die Intensität des Peaks bei ungefähr 517 eV, der vom O(KLL)-Übergang nicht gestört wird, mit zunehmender Sputterzeit wächst und daß seine kinetische Energie der des $\text{I}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Übergangs in Caesiumiodid entspricht (vergleiche unteres Spektrum in Abb. 34). Es ist bemerkenswert, daß die Komponente bei 517 eV auch schon in der ungesputterten Probe vorhanden ist.

Zusammenfassend ergibt die Variation verschiedener Parameter,

- des Atomverhältnisses von Caesium zu Iod,
- der Bindungsenergiedifferenz zwischen den $\text{Cs} 3d_{5/2}^-$ und $\text{I} 3d_{5/2}^-$ Photolinien,
- der Halbwertsbreite der Cs 3d-Linien,
- der Form des $\text{Cs}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Auger-Übergangs und
- der Intensität und Lage der $\text{I}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Augerlinie,

als Funktion der Sputterzeit, daß eine zunehmende Menge von an Caesium gebundenem Iod auftritt, wenngleich die Hauptkomponente von Caesium weiterhin das Hydroxid ist.

Caesiumiodid wurde verwendet, um das Spaltprodukt Iod in den simulierten Brennstoff einzubringen (vergleiche Tab. 3). Darüber hinaus ist diese Verbindung wahrscheinlich die Form, in der Iod innerhalb eines abgebrannten Brennelementes vorliegt. So konnten z.B. Ablagerungen an den Innenseiten von LWR-Brennstoffhüllrohren direkt als Caesiumiodid identifiziert werden¹⁰⁶). Die Verdampfung von Caesiumiodid führt in der Gasphase zum Auftreten von mono-, di- und trimeren Molekülen^{107,108}), allerdings ist bei den hohen Freisetzungstemperaturen eine Verdampfung in atomarer Form denkbar. Zusätzlich eröffnet die Anwesenheit von Wasserdampf die Möglichkeit zur Hydrolyse. Die hier vorgestellten Ergebnisse erlauben hierüber keine Aussagen.

Als weiterer Bindungspartner für Iod kommt Silber in Frage. Die Bindungsenergiedifferenz zwischen den Ag 3d_{5/2}- und I 3d_{5/2}-Linien in der Aerosolprobe beträgt unabhängig von der Sputterzeit 251,3±0,1 eV und entspricht damit dem Wert von reinem Silberiodid. Die Anwesenheit dieser Verbindung ist also prinzipiell möglich, allerdings ist Iod in Caesiumiodid gegenüber Iod in Silberiodid nur um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, so daß ein eindeutiger Schluß nicht möglich ist.

Abb. 35 zeigt mehrere XPS-Spektren im Energiebereich des Ag(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})-Übergangs. Während vor dem Sputtern nur ein kaum aufgelöster Augerübergang zu beobachten ist, tritt nach einer Minute Sputtern eine deutliche Aufspaltung der M₅NN-Komponente auf. Die Intensität der zweiten Komponente bei niedrigerer kinetischer Energie nimmt mit zunehmender Sputterzeit ab, sie bleibt aber als Schulter neben der Hauptlinie sichtbar. Das zweite Spektrum von unten in Abb. 35 wurde an einem Silberiodid-Standard, der vier Minuten lang mit 5 keV- Argonionen gesputtert wurde, aufgenommen. Auch dieses Spektrum zeigt eine Aufspaltung in zwei Komponenten, die Silberiodid bzw. Silbermetall zugeordnet werden können. Die Metallkomponente entsteht durch ionenbeschußinduzierte Reduktion. Ein quantitativer Vergleich der Intensitäten der Einzelkomponenten in der Aerosolprobe ist allerdings aufgrund der schlechten Statistik nicht sinnvoll.

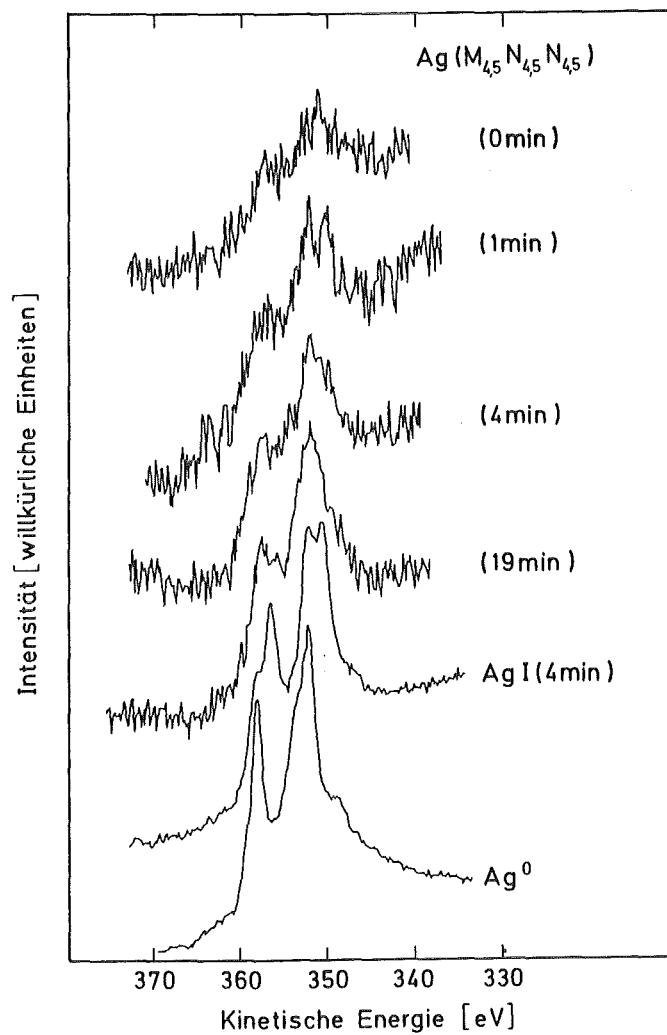


Abb. 35: Röntgeninduzierte $\text{Ag}(\text{MNN})$ -Augerspektren der Aerosolprobe Nr. 3 nach verschiedenen Sputterzeiten (in Klammern). Zum Vergleich sind die Augerspektren von Silberiodid nach 4 min Sputtern und von reinem Silbermetall gezeigt.

Tab. 8 zeigt die Bindungs- und kinetischen Energien und den Wert des Augerparameters α aus den in Abb. 35 gezeigten Messungen. Die Werte wurden, soweit notwendig, aus Kurvensynthesen ermittelt, für die die Spektren der Reinkomponenten verwandt wurden. Die jeweils nach Sputtern beobachtete Aufspaltung beträgt sowohl für den Silberiodid-Standard als auch für die Aerosolprobe ca. 2 eV, so daß man folgern kann, daß ein Teil des Iods an Silber gebunden ist. Die absolute Menge ist aber sicher gering, wenn man die geringe Signalintensität von Silber in der Aerosolprobe und das Fehlen einer zweiten Komponente (für Silberiodid) in den $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Augerspektren berücksichtigt.

Tab. 8: Vergleich von Bindungs- und kinetischer Energie und dem Augerparameter α der Silberkomponente der gesputterten Aerosolprobe Nr. 3 mit verschiedenen Referenzproben (Silbermetall, Silberiodid und gesputtertes Silberiodid).

	Bindungsenergie ^{a)} Ag 3d _{5/2} [eV]	Kinetische Energie ^{b)} $Ag(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ [eV]	Augerparameter α [eV]
Ag	368,2	357,8	726,0
AgI	368,0	356,1	724,1
Ag/AgI ^{c)}	368,1	357,8	725,9
		355,8	723,9
Aerosol- probe	368,2	357,6 ^{d)}	725,8
		355,5 ^{d)}	723,7

a) Angaben $\pm 0,1$ eV.

b) Angaben $\pm 0,2$ eV.

c) Mischung aus Silbermetall und Silberiodid, gebildet durch ionenbeschußinduzierte Zersetzung von Silberiodid (vergleiche Diskussion und Abb. 35).

d) Angaben $\pm 0,4$ eV.

Die aus den Spektren ermittelten Parameter von Cadmium und Indium konnten in keiner Weise mit denen von Iod korreliert werden. Beiträge dieser Elemente zur Chemie von Iod können zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, anhand der bisher diskutierten Einzelheiten kann man aber abschätzen, daß diese Beiträge, sofern sie überhaupt vorhanden sind, gering sein müssen.

Bei der Bewertung der erzielten Ergebnisse muß noch berücksichtigt werden, daß Ionenbeschuß zu chemischen Veränderungen des Targetmaterials führen kann¹⁰⁹⁻¹¹³). Über das Verhalten von komplexen Mischungen unter Ionenbeschuß ist allerdings nur sehr wenig bekannt. Silberhalogenide zersetzen sich beim Sputtern. Auf der Targetoberfläche bleibt dabei das Metall zurück¹¹⁰). Das Verhalten des Silberiodid-Standards zeigt, daß unter den hier gewählten Bedingungen Silber in der spektroskopierten Oberflächenschicht nur teilweise reduziert wird, so daß man sowohl das Signal des ursprünglich vorhandenen Silberiodids als auch das des durch ionenbeschußinduzierte Reduktion entstandenen Metalls beobachten kann. Besteht andererseits eine Probe von Anfang an aus einer Mischung von Silbermetall und -iodid, so läßt sich nach Sputtern nicht entscheiden, welcher Anteil des Metalls aus Silberiodid durch Reduktion gebildet wurde.

Man könnte argumentieren, daß z.B. Silberiodid durch den Ionenbeschuß gebildet wird und daß das Iod dazu aus einer anderen Verbindung stammt, die sich beim Sputtern zersetzt. Da das Verhältnis von Iod zu Silber ungefähr konstant bleibt, würde man in diesem Fall ein konstantes oder sogar ansteigendes Verhältnis von Silbermetall zu Silberiodid erwarten. Bei den untersuchten Aerosolproben tritt aber das Gegenteil ein: der Beitrag von Silberiodid nimmt mit zunehmender Sputterzeit ab, wie man es erwarten kann, wenn die Verbindung gesputtert wird. Die getroffene Zuordnung wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß der Augerparameter α von Iod vor und nach Sputtern den gleichen Wert hat (vergleiche Abb. 34).

Der Einfluß des Sputterns auf die hier untersuchten Aerosolproben kann wie folgt zusammengefaßt werden: Sputtern führt

- zur Entfernung von Oberflächenmaterial und infolgedessen zum Freilegen tieferer Schichten für die Analyse,
- bei den betrachteten Elementen nicht zur Bildung chemischer Verbindungen, die vorher nicht vorhanden waren.

Die Ergebnisse zum chemischen Zustand von Iod in Aerosolproben aus Kernschmelzexperimenten können in Zusammenhang mit anderen Ergebnissen aus solchen Freisetzungsversuchen gesehen werden. Es hat sich gezeigt⁹⁾, daß nur ein sehr geringer Teil des freigesetzten Iods nicht an Aerosolpartikel gebunden vorliegt ($\approx 0,1\%$). Die chemische Form des Iods in diesen Partikeln und, in Hinblick auf das weitere Schicksal der Partikel, auch sein Löslichkeitsverhalten sind deshalb repräsentativ für das gesamte Iodinventar.

Unter realen Störfallbedingungen werden die Aerosolpartikel rasch sedimentieren⁵⁾ und in Kontakt mit dem kondensierten Kühlmittel entweder noch im Reaktordruckbehälter oder im Containment gelangen. Da die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Iod in den Partikeln vorwiegend als wasserlösliches Caesiumiodid und nur in geringem Ausmaß als wasserunlösliches Silberiodid vorliegt, kann man eine weitgehende Auflösung der Iodkomponente in Wasser erwarten. Dieser Befund wird durch Auslaugexperimente bestätigt, die einen Anteil von ca. 75% an wasserlöslichem Iod in Aerosolpartikeln aus simulierten Kernschmelzunfällen ergaben⁹⁾. Unter den Bedingungen eines schweren Störfalls wird also die Chemie von Iodid in wässriger Lösung das weitere Verhalten von Iod bestimmen.

4.1.3.3. Cadmium

Abb. 36 zeigt mehrere XPS-Spektren der Aerosolprobe Nr. 1 nach Abzug von Untergrund und $K\alpha_{3,4}$ -Röntgensatelliten im Bereich der Cd 3d- und O 1s-Photolinien vor und nach Sputtern. Die oberen Spektren entsprechen der ursprünglichen Oberflächenzusammensetzung. Die Cd 3d-Photolinien sind asymmetrisch und zeigen auf der Seite niedriger Bindungsenergie eine Schulter. Beide Cd-Linien können in jeweils zwei gaußförmige Komponenten aufgelöst werden, deren Bindungsenergien sich um ca. 1 eV unterscheiden. Diese vier Gaußpeaks sind ebenfalls in Abb. 36a gezeigt. Die O 1s-Linie

besteht genauso aus zwei Komponenten. Die Asymmetrie kann nicht auf einer inhomogenen Aufladung der Probe beruhen, da die Photolinien von Indium und Caesium, die ebenfalls Bestandteil der Probe sind, reine Gaußform besitzen.

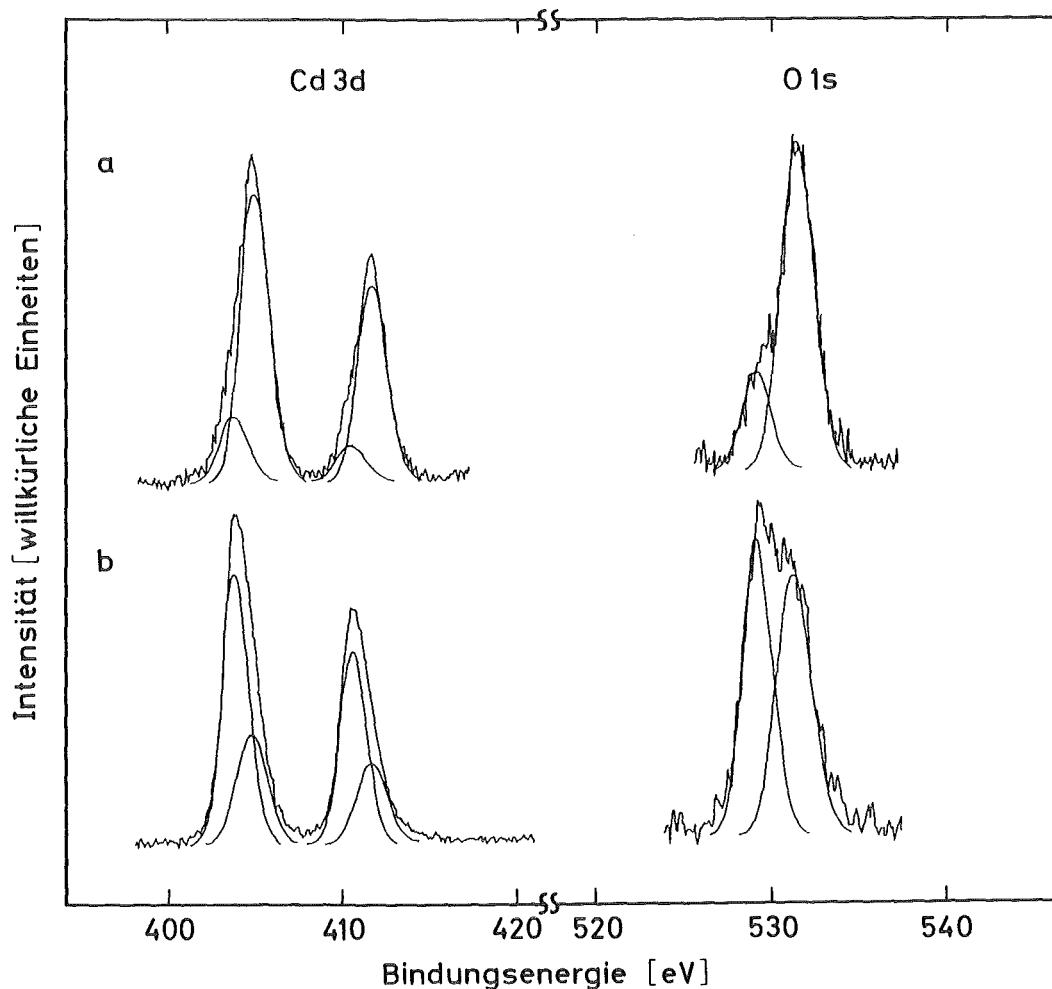


Abb. 36: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) der Cd 3d- und O 1s-Photolinien der Aerosolprobe Nr. 1 nach Abzug von Untergrund und Röntgensatelliten. Ebenfalls gezeigt sind die gaußförmigen Einzellinien, die zur Anpassung der Meßdaten verwendet wurden. Die Spektren unter (a) wurden vor Sputtern, die unter (b) nach 15 min Sputtern aufgenommen.

Tab. 9: Bindungsenergien und Augerparameter $\alpha^a)$ von Cadmium und Sauerstoff in Aerosolprobe Nr. 1 und Cadmium(II)oxid und Cadmium(II)hydroxid.

Probe	Sputter-zeit [min]	Bindungsenergie [eV]	Augerparameter α [eV]	Molverh. ^{d)}
		Cd 3d _{5/2}	0 1s	
			Cd ^{b)}	0 ^{c)}
Aerosol-probe Nr. 1 ^{e)}	0	405,3 404,1	531,7 529,2	785,3
	4	405,3 404,3	531,6 529,2 ^{f)}	786,4
	15	405,3 404,3	531,4 529,2 ^{f)}	2,1
Cd(OH) ₂ ^{g)}		405,2	531,1	785,2 1041,9
CdO ^{g)}		404,1	528,8	786,8 1044,6

a) Bindungsenergien $\pm 0,1$ eV; Augerparameter $\pm 0,2$ eV.

b) Definiert als die Summe aus der Cd 3d_{5/2}-Bindungsenergie und der kinetischen Energie der Cd(M₄N_{4,5}N_{4,5})-Linie.

c) Definiert als die Summe aus der O 1s-Bindungsenergie und der kinetischen Energie der O(KLL)-Linie.

d) Molverhältnis von Cadmium(II)oxid zu Cadmium(II)hydroxid.

e) Die Bindungsenergien der nicht gesputterten Aerosolprobe sind relativ zur C 1s-Linie (Bindungsenergie 285,0 eV) angegeben.

f) Bindungsenergie als interner Standard für die gesputterten Aerosolproben verwendet (vergleiche Diskussion).

g) Bindungsenergien bezogen auf Au 4f_{7/2} (Bindungenergie 84,0 eV).

Sputtern führt zu erheblichen Änderungen in den Kurvenformen der Cd 3d- und O 1s-Linien. Abb. 36b zeigt die entsprechenden Spektren nach 15 min Sputtern. Jede Photolinie besteht zwar immer noch aus zwei Komponenten, allerdings haben sich deren relative Intensitäten stark geändert. In allen drei Fällen ist die Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie relativ zur jeweils zweiten stärker geworden.

Tab. 9 zeigt eine Zusammenfassung der relevanten Parameter von Cadmium und Sauerstoff. Die Bindungsenergiewerte entsprechen den Lagen der gaußförmigen Einzelkomponenten. Die Energien der ungesputterten Probe sind relativ zum C 1s-Niveau der Oberflächenkontamination angegeben. Da das Sputtern zu einer Abnahme der C 1s-Signalintensität und offensichtlich auch zu einer Verschiebung der Bindungsenergie dieser Linie führte, konnte die C 1s-Linie nach Sputtern nicht mehr als Standard verwendet werden. Deshalb wurde willkürlich angenommen, daß die O 1s-Komponente bei 529,2 eV ihre Position unabhängig vom Sputtern beibehalten hat und ihre Lage deshalb als Referenzwert geeignet ist. Aus der Konstanz der Differenzen der verschiedenen Bindungsenergien kann man schließen, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Zum Vergleich enthält Tab. 9 auch die entsprechenden Daten von Cadmiumoxid und von Cadmiumhydroxid. Die Zahlenwerte wurden aus den Spektren eines CdO-Standards ermittelt, dessen Oberfläche nach Einführen ins UHV ungefähr gleiche Anteile von Oxid und Hydroxid zeigte. Kurzes Sputtern führte zu einer fast vollständigen Entfernung des Hydroxids, so daß aus den Spektren der so vorbehandelten Probe die Werte für Cadmiumoxid, die in Tab. 9 aufgeführt sind, ermittelt werden konnten. Die Werte und die entsprechenden Spektren wurden dann verwendet, um aus den Spektren des ungesputterten Standards durch Multiplettanalyse oder durch Spektrensubtraktion die Energieparameter von Cadmiumhydroxid zu ermitteln. Beide Datensätze zeigen eine vernünftige Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Werten^{54,56)} (vergleiche auch Tab. 7).

Aus den in Tab. 9 angegebenen Werten kann man folgern, daß die Oberfläche der Aerosolpartikel aus Cadmiumhydroxid und Cadmiumoxid besteht. Das molare Verhältnis der beiden Verbindungen, das in der letzten Spalte der Tabelle angegeben ist und das aus den Peakflächen der gaußförmigen Cd 3d-Komponenten berechnet wurde, zeigt, daß die Oberfläche hauptsächlich aus

dem Hydroxid besteht. Eine Bildung des oxidischen Anteils durch eine Dehydratisierung im UHV kann ausgeschlossen werden, da auch nach längerem Aufenthalt der Probe im UHV keine Zunahme der dem Oxid zugeordneten Signale beobachtet werden kann.

Sputtern führt zu einer relativen Zunahme der oxidischen Komponente, wie sich sowohl im Cd 3d- als auch im O 1s-Spektrum zeigt. Man erreicht schon nach vier Minuten einen Gleichgewichtszustand, der durch ein Molverhältnis der beiden Cadmiumverbindungen von ungefähr zwei charakterisiert ist, wie man aus den relativen Peakintensitäten der 3d-Linien von Oxid und Hydroxid berechnen kann. Ein ähnliches Ergebnis erhält man auch aus der Analyse der O 1s-Linie. Man erhält hier aber nur eine Abschätzung, da zum linken "oxidischen" Peak auch Indiumoxid beiträgt. Diese Tatsache könnte auch erklären, warum die Bindungsenergie dieser oxidischen Komponente um 0,4 eV von der der O 1s-Linie in Cadmiumoxid abweicht.

Die hydroxidische Komponente verschiebt sich nach Sputtern etwas zu niedrigeren Bindungsenergien und nähert sich dabei dem für Cadmiumhydroxid erwarteten Wert. Man kann vermuten, daß dieser Effekt durch die Anwesenheit von etwas adsorbiertem Wasser hervorgerufen wird, dessen O 1s-Linie im allgemeinen im Vergleich zu hydroxidischem Sauerstoff bei höherer Bindungsenergie beobachtet wird^{103,104)}, die aber in der Analyse der Spektren in Abb. 36 nicht separat berücksichtigt wurde. Folglich hängt der durch Kurvenanalyse ermittelte Wert für die Bindungsenergie des Hydroxids auch etwas vom Anteil der darunter versteckten Wasserkomponente ab.

McIntyre et al.¹¹⁴⁾ und Chuang et al.¹¹⁵⁾ haben beobachtet, daß sich Nickel(II)hydroxid unter Ionenbeschuß in das Oxid umwandelt. Ist diese Beobachtung von allgemeiner Bedeutung, so kann aus den Spektren nach Sputtern nicht mehr quantitativ auf die Beiträge von Hydroxid und Oxid unterhalb der ursprünglichen Partikeloberfläche geschlossen werden. Allerdings stellt die Menge des Hydroxids im Gleichgewichtszustand eine untere Grenze des Anteils dieser Verbindung an der Gesamtzusammensetzung dar. Der Beitrag nach dem Sputtern, d.h. in tieferen Schichten, ist immer noch beträchtlich, so daß die Bildung eines Oberflächenhydroxids durch

Hydrolyse von ursprünglich freigesetztem und bereits kondensiertem Cadmiumoxid ausgeschlossen werden kann. Cadmiumhydroxid und Cadmiumoxid müssen also bereits während der Kondensationsphase vorhanden gewesen sein.

4.1.3.4. Indium

Sputtern der Aerosolprobe Nr. 6 (und analog der Probe Nr. 7) führt zu einem relativen Anstieg der Indium-Signalintensität (vergleiche Abb. 29). Gleichzeitig zeigt der $\text{In}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Übergang, dessen Form vor dem Sputtern der einer Einzelkomponente (Indiumoxid) entspricht, mit zunehmender Sputterzeit eine Verbreiterung der Einzellinien (M_4NN bzw. M_5NN), bis sich nach 10 min Sputtern ein fast unstrukturiertes Multiplett ergibt (Abb. 37). Weiteres Sputtern führt nicht zu zusätzlichen Änderungen.

Das Multiplett kann in zwei Komponenten aufgelöst werden (Abb. 38), die Indiumoxid bzw. Indiummetall zugeordnet werden können. Die Lage und Form der In 3d-Photolinien bleiben dagegen fast unverändert (Zunahme der Halbwertsbreite um ca. 15%). Dies ist aber durchaus verständlich, wenn man die geringen Unterschiede zwischen den In 3d-Bindungsenergien von Indiummetall und seinen Oxiden berücksichtigt.

Sputtern von Indium(III)oxid führt zur Zersetzung und zur Bildung eines niederen Oxids (wahrscheinlich In_2O), aber nicht zur vollständigen Reduktion bis zum Metall. Daraus kann man folgern, daß Indiummetall wirklich Bestandteil der Partikel ist und daß es nicht durch den Sputterprozeß gebildet wird. Seine Menge trägt, wie in Abb. 38 ersichtlich, erheblich zur Gesamtmenge an Indium bei.

In Tab. 10 sind die Bindungsenergien der $\text{In} 3d_{5/2}$ - und der $\text{O} 1s$ -Photolinien und der Wert des Augerparameters α der Aerosolprobe Nr. 6 und des In_2O_3 -Standards jeweils vor und nach Sputtern aufgeführt. Zusätzlich sind Vergleichswerte aus der Literatur für In, In_2O und In_2O_3 gezeigt⁵⁴⁾.

Tab. 10: Bindungsenergien der In $3d_{5/2}$ - und der O 1s-Photolinien und Augerparameter α von Indium und Sauerstoff in der Aerosolprobe Nr. 6 und verschiedenen Standardproben^{a)}.

Probe	Sputter-zeit [min]	Bindungsenergie [eV] In $3d_{5/2}$	Bindungsenergie [eV] O 1s	Augerparameter α [eV] In ^{b)}	Augerparameter α [eV] O ^{c)}
Aerosol-probe Nr. 6	0	444,3	530,0	850,8	
	4	444,2	529,9	$\approx 854,0$ ^{d)} $\approx 851,0$ ^{d)}	
	10	444,1	529,8	$\approx 854,0$ ^{d)} $\approx 851,0$ ^{d)}	
In ₂ O ₃ -Standard	0	444,3	529,7	850,6	1041,8
	2,5	444,2	529,7	850,7 ^{e)}	1041,6
	180	444,2	529,7	851,1 ^{e)}	1041,9
In ₂ O ₃ ^{f)}		444,3		850,7	
In ₂ O ^{f)}		444,3		851,1	
In ^{f)}		444,2		854,6	

a) Bindungsenergien $\pm 0,1$ eV; Augerparameter $\pm 0,2$ eV.

b) Definiert als die Summe aus der In $3d_{5/2}$ -Bindungsenergie und der kinetischen Energie der In($M_{4,5}N_{4,5}$)-Linie.

c) Definiert als die Summe aus der O 1s-Bindungsenergie und der kinetischen Energie der O(KLL)-Linie.

- d) Die einzelnen Augerübergänge sind nicht aufgelöst (vergleiche Abb. 37). Die Werte für die kinetische Energie der M_4 NN-Übergänge wurden durch Multiplettanalyse ermittelt (vergleiche Abb. 38). Angaben $\pm 0,5$ eV.
- e) Beim Sputtern des In_2O_3 -Standards beobachtet man keine Veränderung der Form des $In(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs.
- f) Nach Ref. 54; rekalibriert auf die $Au\ 4f_{7/2}$ -Linie (Bindungsenergie 84,0 eV).

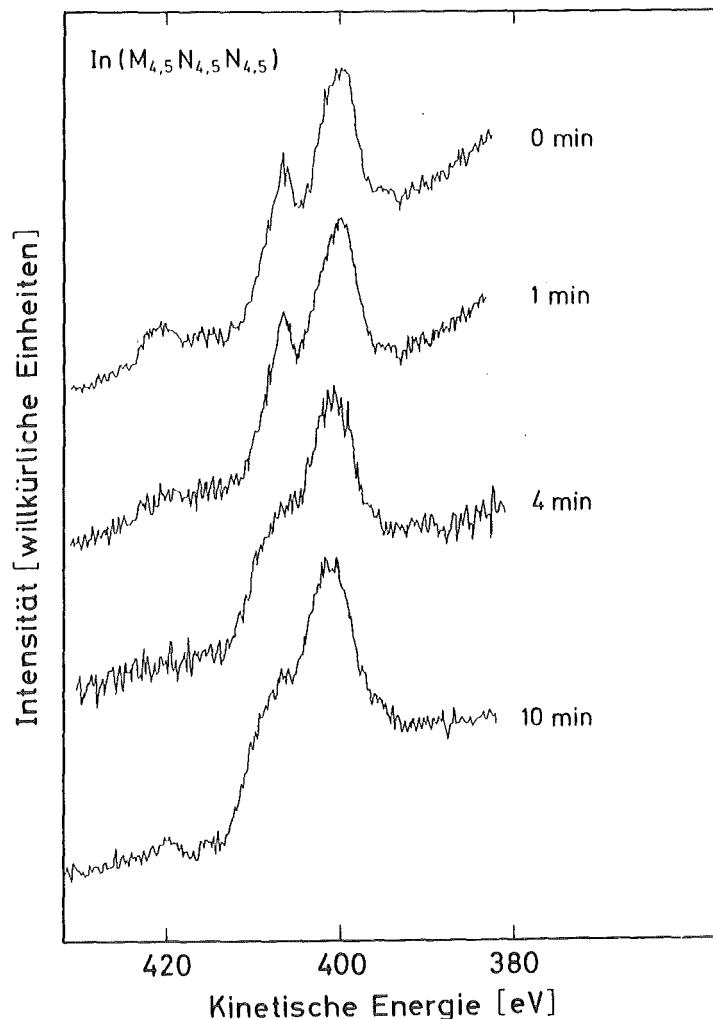


Abb. 37: Röntgeninduzierte Augenspektren des $In(MNN)$ -Augerübergangs der Aerosolprobe Nr. 6 als Funktion der Sputterzeit.

Neben den durch Sputtern hervorgerufenen Änderungen zeigen die Zahlenwerte auch, daß es schwierig sein wird, Indium(I)oxid und Indium(III)oxid zu unterscheiden. Die gemessenen α -Werte von Indium in allen nicht gesputterten Aerosolproben variieren zwischen 850,8 eV und 851,1 eV. Deshalb konnte die Oxidationsstufe des gebildeten Oxids nicht eindeutig bestimmt werden.

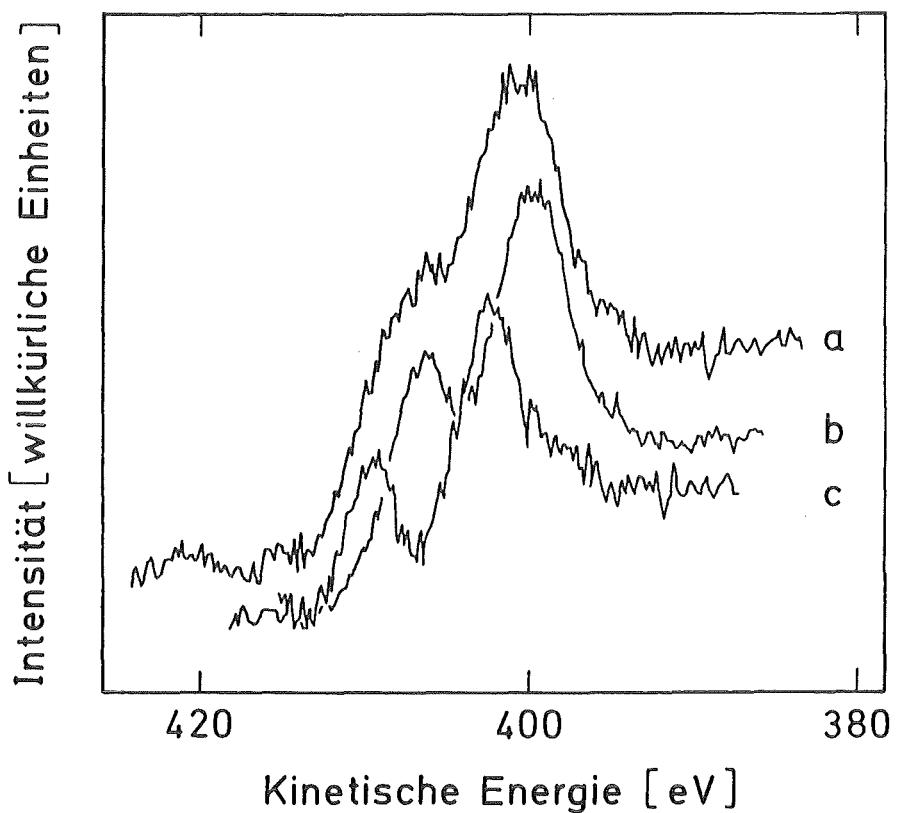


Abb. 38: Röntgeninduziertes $\text{In}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Augerspektrum der Aerosolprobe Nr. 6 nach 10 min Sputtern. Die Gesamtkurve (a) kann in zwei Einzelkomponenten zerlegt werden. Kurve (b) zeigt das Augerspektrum des In_2O_3 -Standards, Kurve (c) resultiert aus der Subtraktion des Standardspektrums vom Orginalspektrum.

4.1.3.5. Tellur

Abb. 39a zeigt das XPS-Spektrum der Probe Nr. 6 im Energiebereich der Te 3d-Linien, in dem vier Photolinien beobachtet werden können. Der Peak mit der kleinsten Bindungsenergie stammt von Silber ($\text{Ag } 3p_{3/2}$). Die beiden anderen intensiven Linien können aufgrund ihrer Bindungsenergien, ihres Intensitätsverhältnisses und der Differenz zwischen ihren beiden Bindungsenergien (Spin-Bahn-Aufspaltung) eindeutig Tellur in der Form des Dioxids zugeordnet werden. Das kleine Signal zwischen den beiden letztgenannten (bei ca. 583 eV) könnte prinzipiell einem Photoübergang in Tellurmetall ($\text{Te } 3d_{3/2}$) oder in metallischem Chrom ($\text{Cr } 2p_{1/2}$) entsprechen, wenn man die ungefähre Lage und den Nachweis geringer Mengen von Chrom in den EPXMA-Spektren berücksichtigt. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Elementen ist nicht möglich, da die zweite Linie des Te 3d- bzw. Cr 2p-Dubletts von der Silberlinie überlagert wird. Allerdings entspricht die beobachtete Linienlage eher dem für Tellurmetall erwarteten Wert. Zudem liegt in den Spektren kein Hinweis darauf vor, daß Chrom in oxidiertener Form vorhanden ist, was unter den experimentellen Bedingungen während der Bildung der Aerosolpartikel zu erwarten wäre. In Kap. 4.1.2. wurde auch argumentiert, daß die Menge an Chrom, die in den EPXMA-Spektren nachgewiesen wurde, unterhalb der Nachweisgrenze von XPS liegt, falls nicht eine Anreicherung an der Oberfläche stattgefunden hat. Diese Möglichkeit kann ausgeschlossen werden, da durch Sputtern der Probe Nr. 6 gezeigt werden kann, daß die Linie bei 583 eV unabhängig von der Sputterzeit in allen XPS-Spektren mit fast unveränderter Intensität vorhanden ist (vergleiche Abb. 39d). Diese Befunde sprechen für die Anwesenheit von metallischem Tellur, aber gegen die von metallischem Chrom.

Die Abb. 39b und 39c zeigen die Ergebnisse der Multiplettanalyse des Spektrums aus Abb. 39a nach Abzug des Untergrunds und der Röntgensatelliten. Die Abbildungen zeigen, daß das synthetische Spektrum (Abb. 39b) sich sehr gut mit dem experimentellen deckt (Abb. 39c), wenn man annimmt, daß es nur aus Silbermetall, Tellurmetall und Tellurdioxid besteht und die entsprechenden Werte (Bindungsenergien, relative Peakintensitäten, Spin-Bahn-Aufspaltung) für die Analyse verwendet werden.

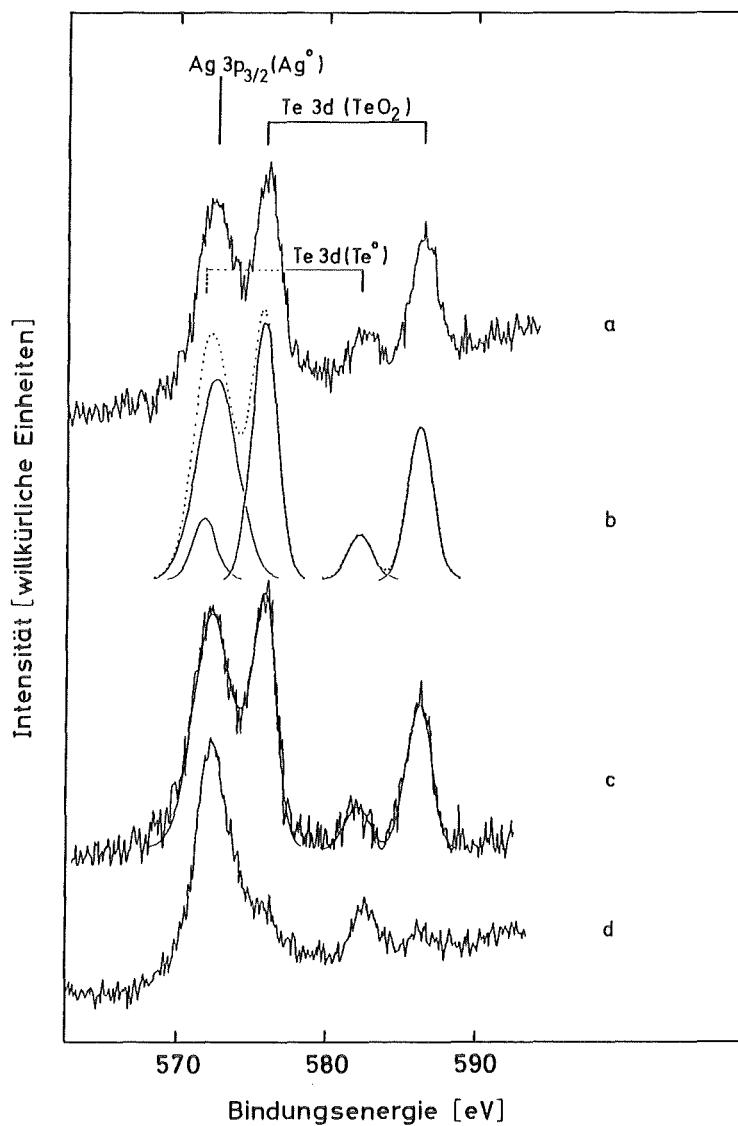


Abb. 39: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) der Aerosolprobe Nr. 6. (a) Rohdaten-Spektrum: die Zuordnung der Komponenten ist am oberen Bildrand angegeben. (b) Kurvensynthese mit fünf gaußförmigen Linien zur Anpassung des experimentell erhaltenen Spektrums. Die gepunktete Linie zeigt das resultierende Multiplett. (c) Vergleich des Originalspektrums (nach Abzug von Untergrund und Röntgensatelliten) mit dem synthetisierten Spektrum (glatte Kurve). (d) Rohdaten-Spektrum der Probe nach 1 min Sputtern.

Abb. 39d zeigt das Spektrum dieser Probe nach einer Minute Argonionenbeschuß. Die Tellurdioxid zugeordneten Photolinien sind fast völlig verschwunden, während das Signal von Tellurmetall bei 583 eV mit kaum veränderter Intensität erhalten geblieben ist. Da Tellurdioxid durch Ionenbeschuß nicht zersetzt wird^{112, 116)}, zeigen die Veränderungen nach Sputtern, daß das Dioxid nur an der Probenoberfläche vorhanden ist. Wie bereits erwähnt, führt weiterer Ionenbeschuß nicht zu Änderungen der Signalintensität der Tellurmetall-Komponente, so daß eine ungefähr homogene Verteilung in den Aerosolpartikeln angenommen werden kann. Berücksichtigt man das rasche Verschwinden von TeO_2 , so liegt die Hauptmenge von Tellur (nach Integration über das gesamte Partikelvolumen) als Metall vor. Weiterhin ist anzumerken, daß Tellurdioxid nur in zwei Proben nachgewiesen werden konnte, während geringe Mengen des Metalls in allen Proben mit Ausnahme der ersten beiden vorhanden waren. Seine relative Konzentration übersteigt aber nie ein Atomprozent.

Metalltelluride wurden ebenfalls als mögliche chemische Spezies bei der Freisetzung von Tellur diskutiert^{9, 117, 118)}. Sehr wahrscheinlich sind die Te 3d-Bindungsenergien von Telluriden nur wenig unterschiedlich von der des Metalls, so daß zwischen den beiden chemischen Spezies in XPS-Spektren nicht unterschieden werden kann.

4.2. Gasphasenadsorption von molekularem Iod an polykristallinen Silberoberflächen

4.2.1. Überblick über das Adsorptionsverhalten

Die Untersuchungen zur Adsorption von gasförmigem Iod an Silber wurden an zuvor im UHV gereinigten Silberoberflächen durchgeführt. Abb. 40 zeigt das XPS-Spektrum einer Probe, die mit 1,4 Langmuir (L) beladen wurde. Neben den Photo- und Augerlinien von Silber (vergleiche Abb. 3 - 6) treten im Spektrum zusätzlich die entsprechenden Linien von Iod auf. Die intensivsten Photolinien (I 3d) erscheinen bei ca. 860 eV kinetischer Energie (625 eV Bindungsenergie). Weitere Photolinien treten auf bei 1435 eV (I 4d), 1350 eV (I 4p), 1300 eV (I 4s), 610 eV (I 3p_{3/2}), 555 eV (I 3p_{1/2}) und 400 eV (I 3s). Das intensivste Augermultiplett (M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}) liegt bei ca. 510 eV kinetischer Energie.

Zusätzlich zum Übersichtsspektrum sind in Abb. 40 noch vier Elementspektren gezeigt. Das Spektrum im Bereich der C 1s-Linie zeigt keinerlei Andeutung eines Kohlenstoffsignals nach der Beladung. Da man auch keinen Sauerstoff beobachtet, kann man schließen, daß während des Adsorptionsvorgangs keine unerwünschten Verunreinigungen an der Probenoberfläche adsorbiert wurden und daß die XPS-Spektren ausschließlich das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen dem Silbersubstrat und gasförmigem Iod wiedergeben.

Die wesentlichen Informationen über die adsorbierte Iodmenge erhält man aus dem Atomverhältnis der beiden Elemente, das mit Gl. (21) (vergleiche Kap. 4.1.2.) aus den Intensitäten der Ag 3d- und I 3d-Photolinien bestimmt wurde. Informationen über die chemischen Veränderungen an der Probenoberfläche sind nur begrenzt aus den Bindungsenergien der Hauptphotolinien ableitbar, da die gemessenen chemischen Verschiebungen im Bereich weniger zehntel Elektronenvolt liegen. Im Unterschied dazu zeigen sich in den Linienlagen und -formen des Valenzbandes und der M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}-Augerübergänge von Iod und Silber, die in Abb. 40 ebenfalls gezeigt sind, erhebliche Veränderungen in Abhängigkeit von der gewählten Beladung, so daß aus diesen Übergängen die gewünschten Informationen abgeleitet werden können.

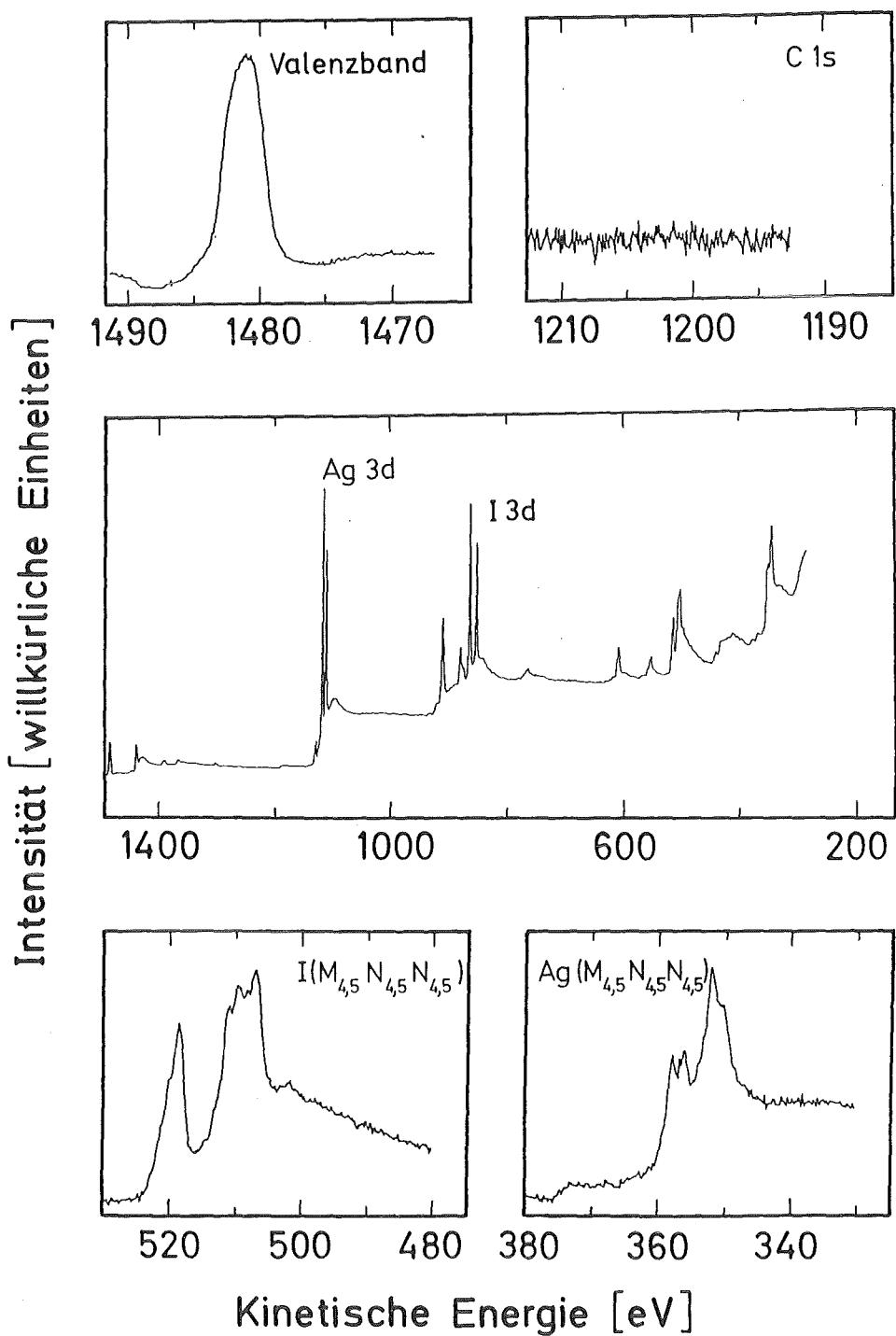


Abb. 40: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) einer polykristallinen Silberoberfläche, die mit 1,4 Langmuir (L) I $_2$ beladen wurde. Neben dem Übersichtsspektrum (Mitte) sind mehrere für die Analyse relevante Elementspektren gezeigt.

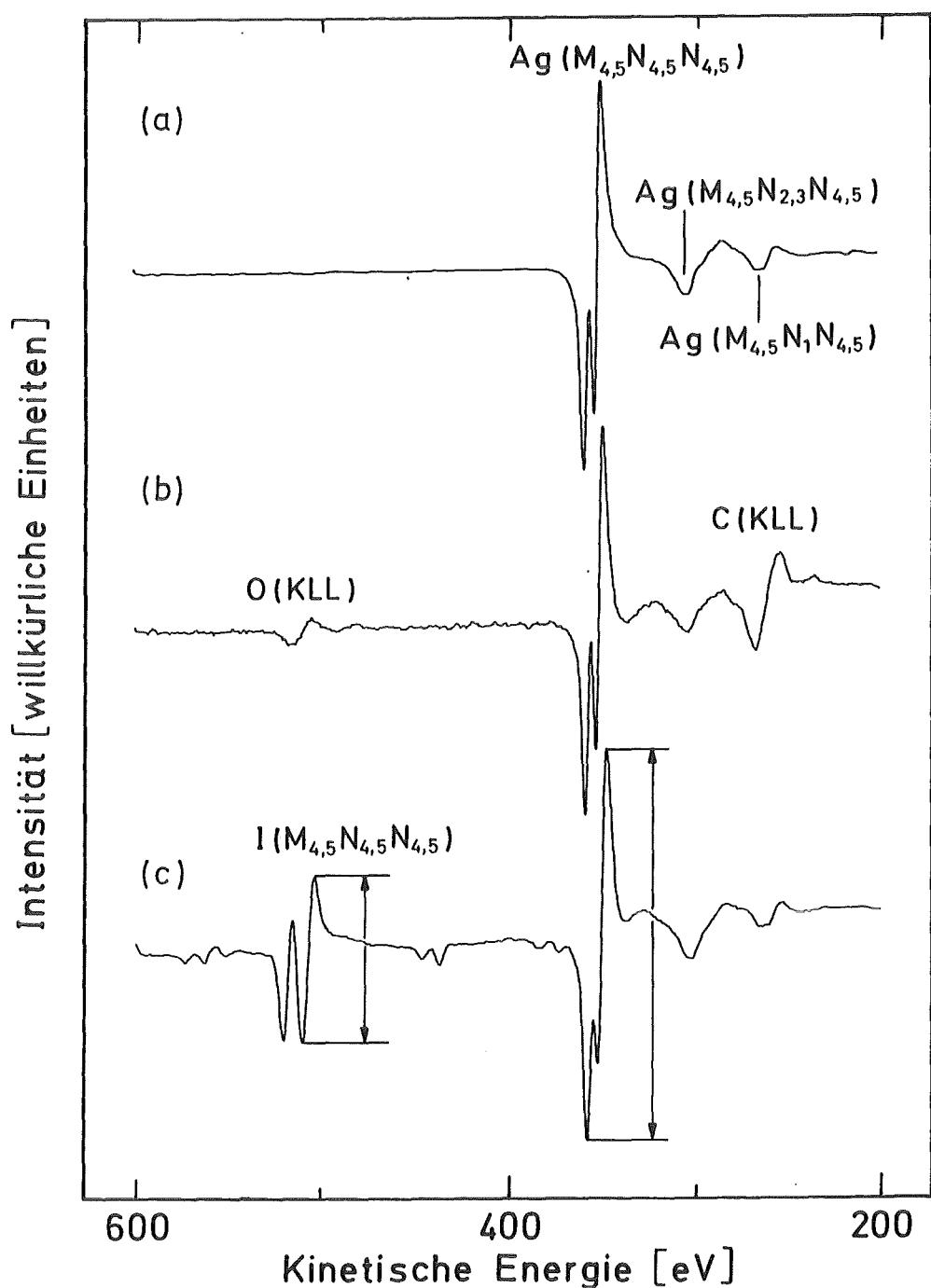


Abb. 41: Elektroneninduzierte AES-Spektren von polykristallinen Silberoberflächen nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Proben. (a) Reine Silberoberfläche; (b) ungereinigte Oberfläche nach Einbringen der Probe in das Spektrometer; (c) Oberfläche nach Reinigung und anschließender Beladung mit 1,4 L I_2 . Die eingezeichneten Peakhöhen entsprechen den zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse verwendeten Werten.

Prinzipiell können auch elektroneninduzierte AES-Spektren zur Untersuchung herangezogen werden, allerdings sind verschiedene Einschränkungen zu berücksichtigen. Abb. 41 zeigt drei AES-Spektren im Energiebereich zwischen 600 und 200 eV kinetischer Energie. Es handelt sich um die Spektren von (a) einer reinen Silberoberfläche, (b) einer mit Kohlenstoff und Sauerstoff kontaminierten Silberoberfläche und (c) einer mit 1,4 L I_2 beladenen Silberoberfläche. Neben der Tatsache, daß im Vergleich zu den röntgeninduzierten Augerspektren (vergleiche Abb. 40) die Auflösung wesentlich schlechter ist, sind AES-Spektren im System Silber/Iod auch ungeeignet, geringe Mengen von Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Sauerstoff nachzuweisen, da in beiden Fällen Linienüberlagerungen auftreten. Entnommen werden kann den Auger-Spektren dagegen in jedem Fall die Menge an adsorbiertem Iod. Zur Auswertung wurde dazu jeweils die Höhendifferenz zwischen Maximum und Minimum des differenzierten Elementsignals herangezogen, die in Abb. 41c für beide Elemente gezeigt ist. Da die beiden Komponenten des intensivsten Augerübergangs von Silber nicht vollständig aufgelöst sind, wurde die Peak-zu-Peak-Höhe des Gesamtsignals verwendet. Auf die Berechnung von Atomverhältnissen wurde verzichtet, da die Wirkungsquerschnitte von Augerelektronen a priori nur mit ungenügender Genauigkeit bekannt sind.

Die Abb. 42 und 43 zeigen den Verlauf des I/Ag-Atomverhältnisses (XPS) bzw. des I/Ag-Intensitätsverhältnisses (AES) als Funktion der I_2 -Beladung. Abb. 42 zeigt die Kurven für Beladungen zwischen 0 und ca. 5 L. Man beobachtet anfangs einen linearen Anstieg der I/Ag-Verhältnisse. Ab einer Beladung von ca. 0,6 L erfolgt eine deutliche Verlangsamung der I_2 -Aufnahme, die sich in einer erheblichen Verringerung der Steigung der beiden Kurven äußert. Größere Beladungen führen zu einer zunehmenden, wenn auch langsam verlaufenden Aufnahme von Iod (Abb. 43), bis bei ca. 50 L in den Augerspektren bzw. bei 555 L in den XPS-Spektren eine Sättigung erreicht wird.

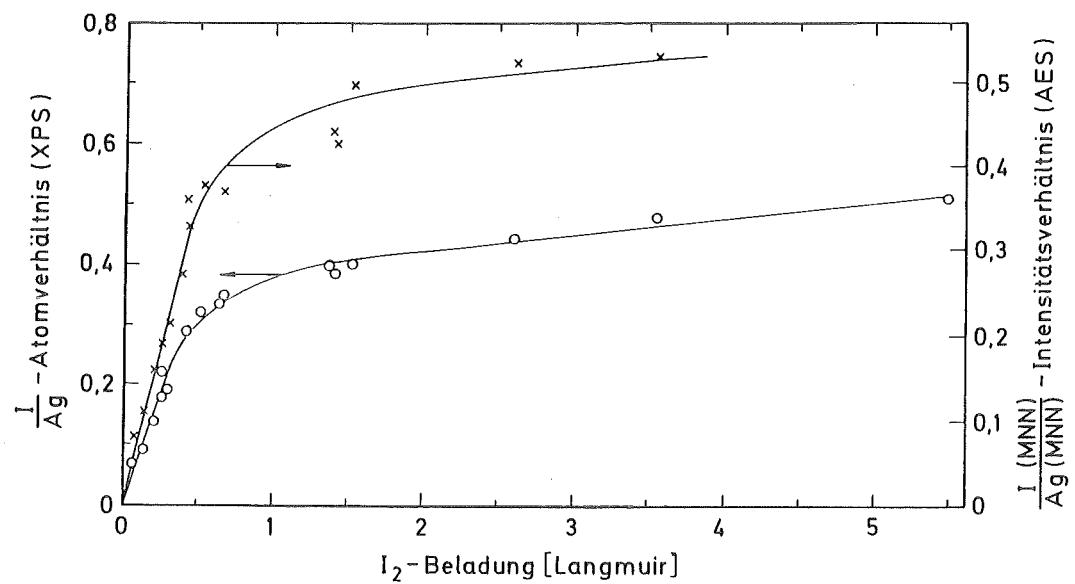


Abb. 42: Atom- bzw. Intensitätsverhältnisse aus XPS- und AES-Messungen für die Beladung von polykristallinen Silberoberflächen mit I_2 im Bereich niedriger Beladungen.

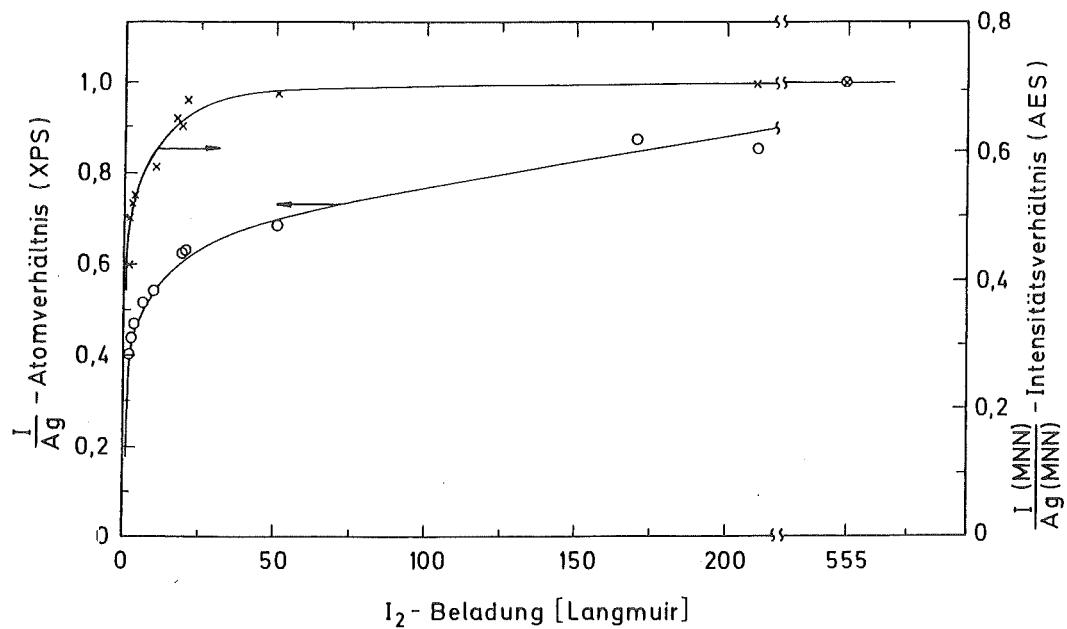


Abb. 43: Atom- bzw. Intensitätsverhältnisse (XPS bzw. AES) im gesamten untersuchten Beladungsbereich.

Diese Unterschiede erklären sich dadurch, daß die Sättigung durch die begrenzte und außerdem unterschiedliche Informationstiefe von AES und XPS bedingt ist und nicht mit einem Ende der Reaktion zwischen Silber und Iod identisch ist. Sobald sich auf dem Substrat eine Produkt-Deckschicht gebildet hat, deren Dicke der Informationstiefe von AES bzw. XPS entspricht, führt eine weitere Aufnahme von Iod zwar zur Zunahme der Dicke dieser Schicht, Änderungen in den Spektren können aber nicht mehr beobachtet werden. Sämtliche Beladungsversuche und die zugehörigen I/Ag-Verhältnisse sind zusammen mit weiteren relevanten Parametern in Anhang A tabellarisch zusammengestellt.

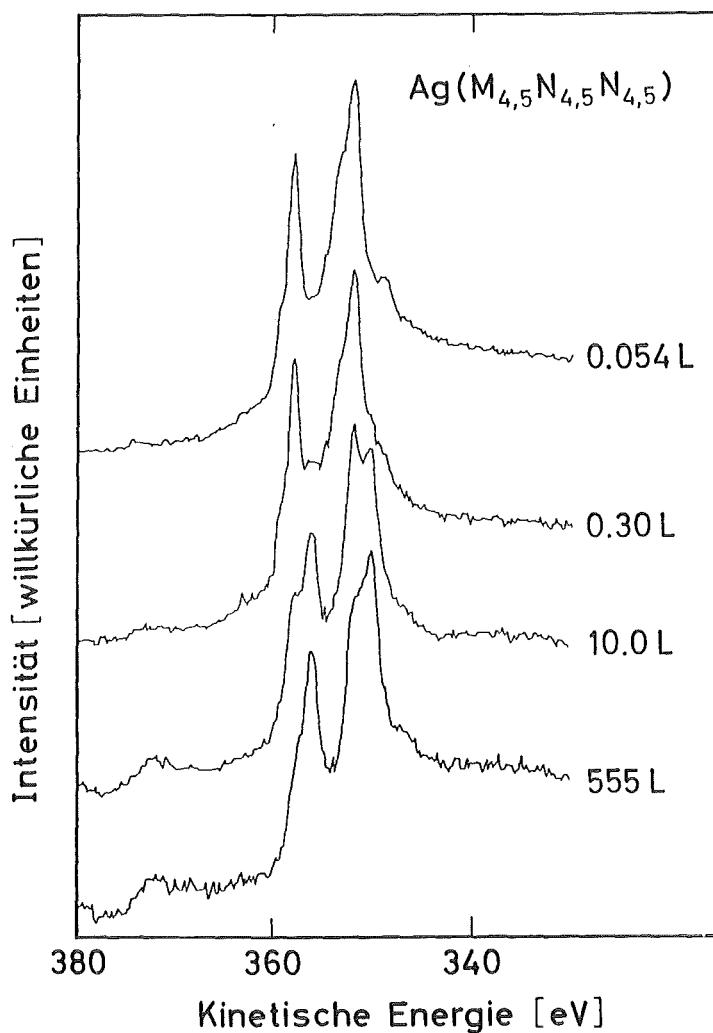


Abb. 44: Röntgeninduzierte $\text{Ag}(\text{MNN})$ -Augerübergänge in Abhängigkeit von der Beladung.

Wie vorab schon erwähnt, beobachtet man bei den Augerübergängen und im Valenzband in den XPS-Spektren erhebliche Änderungen von Peakform und Peaklage in Abhängigkeit von der gewählten Beladung. Abb. 44 zeigt vier nach unterschiedlichen Beladungen aufgenommene röntgeninduzierte XPS-Spektren des $\text{Ag}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Augerübergangs. Das Spektrum bei 0,054 L ist identisch mit dem einer reinen Silbermetall-Oberfläche. Mit zunehmender Beladung überlagert sich eine zweite Komponente, die genauso wie das bei Sättigung erhaltene Spektrum aufgrund ihrer Lage Silberiodid zugeordnet werden kann. Ein Vergleich des Spektrums bei 555 L mit dem eines Silberiodid-Standards zeigt Übereinstimmung zwischen den beiden Spektren. Aufgrund des Fehlens der Signale von metallischem Silber bei dieser hohen Beladung kann man folgern, daß sich eine geschlossene Deckschicht aus Silberiodid auf der Substratoberfläche ausgebildet hat. Bestätigt wird diese Analyse durch parallel ablaufende Veränderungen, die man sowohl beim $\text{I}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Übergang als auch im Bereich des Valenzbandes beobachtet.

Abb. 45 zeigt mehrere Valenzband-Spektren. Vor Beladung der Oberfläche mißt man das Spektrum von reinem Silbermetall. Mit zunehmender Beladung ändert sich die Form des Multipletts und bei ca. 3 eV wächst eine weitere Komponente auf, die in den Spektren als Schulter in Erscheinung tritt und die durch Photoemission von I 5p-Elektronen hervorgerufen wird. Das untere Spektrum ist identisch mit dem von reinem Silberiodid. Spektren bei intermediären Beladungen können als Überlagerungen der Spektren bei 0 bzw. 555 L interpretiert werden. Um die jeweiligen Anteile von Metall und Iodid zum Gesamtmultiplett bestimmen zu können, wurden zuerst die Linienformen des Valenzbandes der Reinkomponenten durch eine Kurvensynthese analysiert. Das Valenzband von Silbermetall kann formal und unter Vernachlässigung des nur schwachen Anteils zwischen der Fermikante und dem Hauptmultiplett durch zwei gaußförmige Linien bei 4,6 bzw. 6,4 eV Bindungsenergie angepaßt werden. Abb. 46a zeigt das Valenzband des Metalls mit den beiden angepaßten Einzelkomponenten. Die Summe der beiden Gaußlinien deckt sich mit dem Intensitätsverlauf des gemessenen Spektrums. Analog kann auch das Valenzband von Silberiodid (bzw. der mit 555 L beladenen Probenoberfläche) analysiert werden, das ebenfalls deutlich in zwei Komponenten unterteilt ist (2,9 bzw. 5,7 eV Bindungsenergie). Bei der Auswertung der Spektren intermediärer

Beladungsversuche kann das Multiplett durch insgesamt vier Gaußlinien wiedergegeben werden, wobei zur Anpassung die Bindungsenergien sowie die Höhen- und Flächenverhältnisse der zwei jeweils zusammengehörigen Peaks entsprechend ihren Werten in den Reinkomponenten festgehalten wurden. Abb. 46b zeigt als Beispiel die Kurvenanalyse bei einer Beladung von 17,5 L.

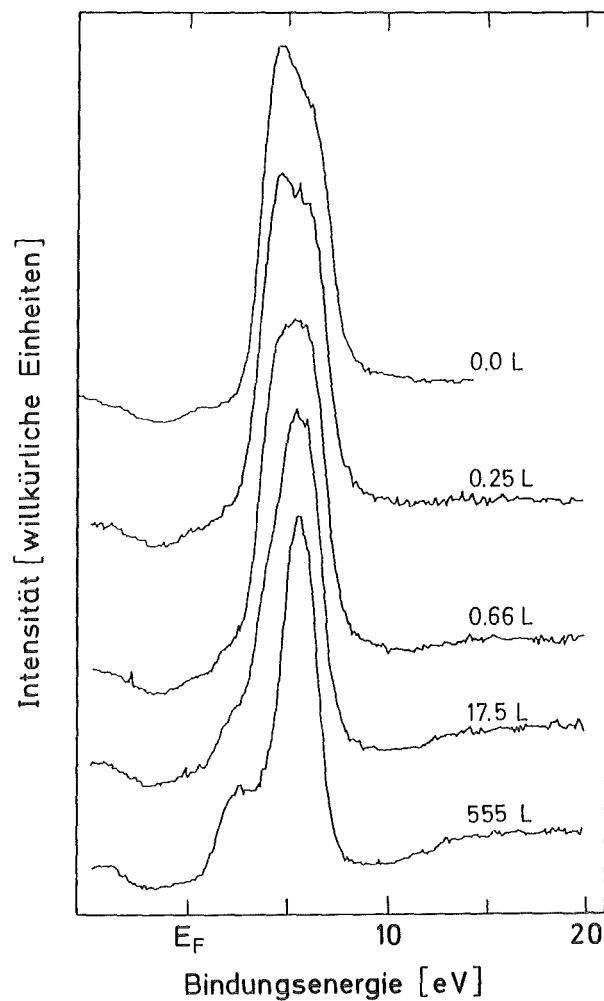


Abb. 45: Valenzbandspektren in Abhängigkeit von der Beladung (Anregung Al K α -Strahlung).

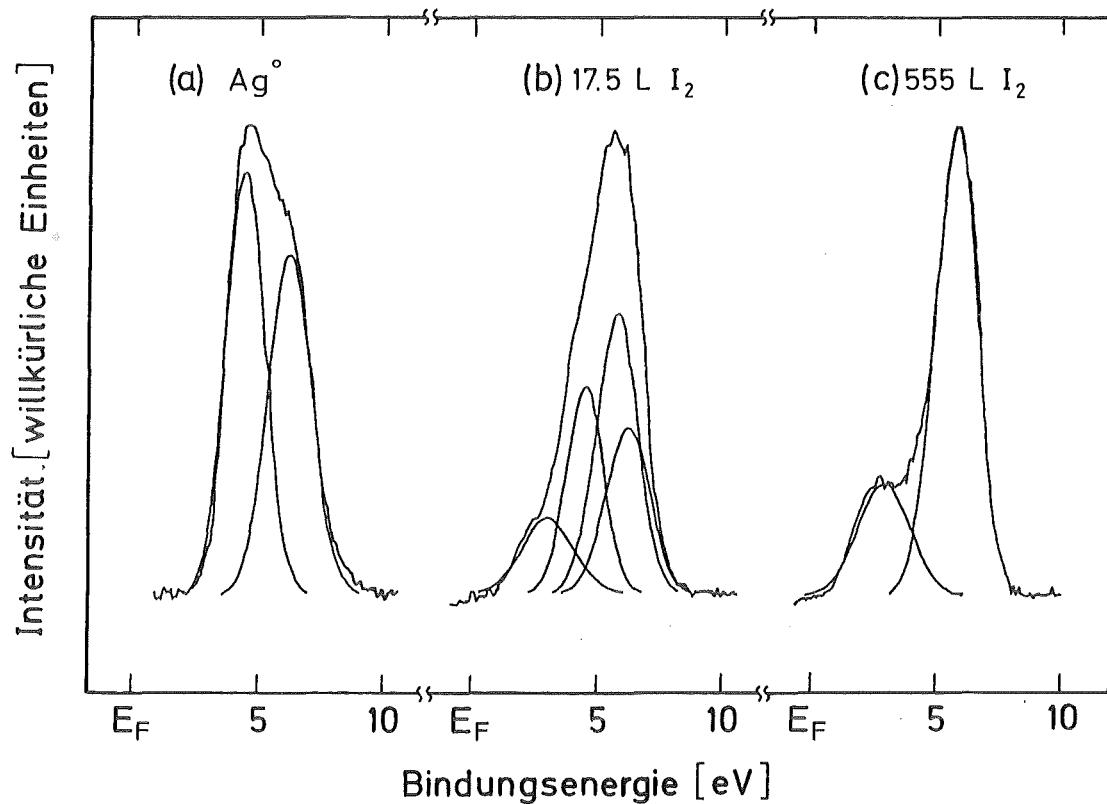


Abb. 46: Multiplettanalyse des Valenzbandes für (a) eine reine Silberoberfläche, (b) eine mit 17,5 L I_2 bzw. (c) 555 L I_2 beladene Silberoberfläche. Weiter Erläuterungen siehe Text und Tab. 11.

Die Spektren des $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Augerübergangs besonders bei geringen Beladungen sind ebenfalls komplexer Natur (Abb. 47) und können nicht nur dadurch erklärt werden, daß sich auf der Oberfläche Silberiodid bildet, dessen Menge mit zunehmender Beladung wächst. Bei Beladungen unterhalb von ca. 0,18 L ist das Multiplett des $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs im Vergleich zu seiner Lage in Silberiodid um ca. 1,5 eV nach höheren kinetischen Energien verschoben. Diese Position ist in Abb. 47 durch die gestrichelte senkrechte Linie angezeigt. Bei Beladungen oberhalb von ca. 0,18 L überlagert sich dem ersten Multiplett ein zweites, das von Silberiodid herrührt und dessen Intensität mit der Beladung wächst, bis die zuerst genannte Komponente nicht mehr beobachtet werden kann (ab ca. 1 L).

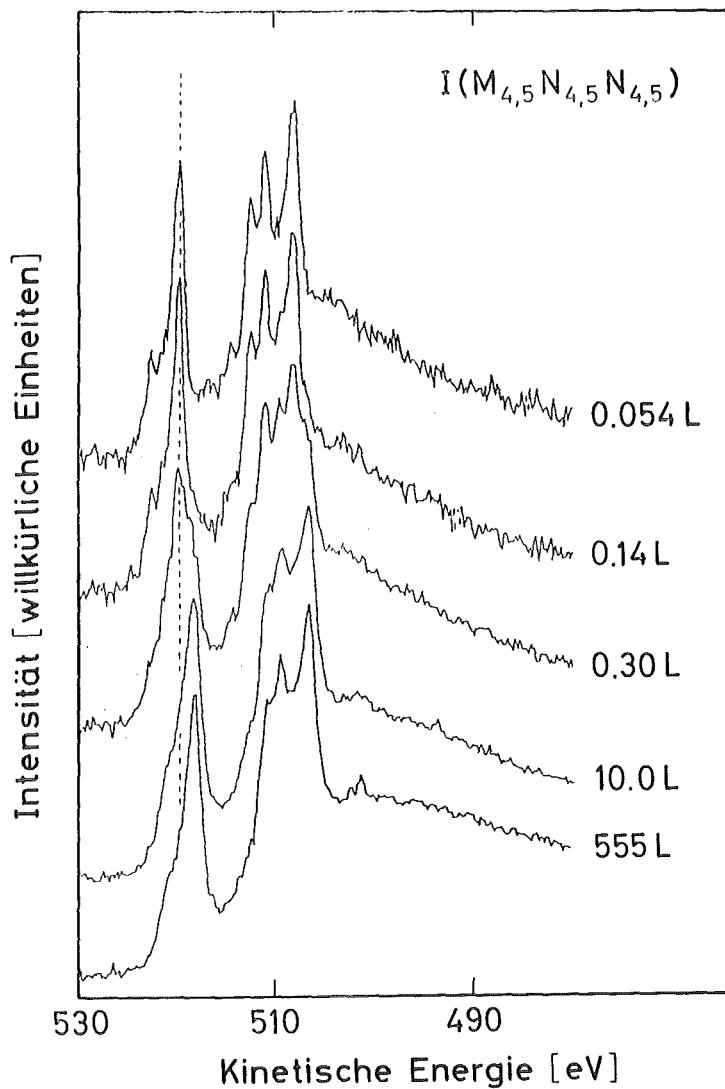


Abb. 47: Röntgeninduzierte $I(MNN)$ -Augerübergänge in Abhängigkeit von der Beladung. Die gestrichelte senkrechte Linie bezeichnet die kinetische Energie des $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs von chemisorbiertem Iod (Erläuterungen hierzu siehe Kap. 4.2.2.).

4.2.2. Zuordnung der Adsorptionsprodukte

Tab. 11 faßt die experimentell bestimmten Bindungs- und kinetischen Energien verschiedener ausgewählter Photo- und Augerübergänge zusammen. Ein Vergleich der Werte des Valenzbandes mit Literaturangaben^{56, 119-122)} ist nur begrenzt möglich, da diese Angaben teilweise auf unterschiedlich durchgeführten Analysen beruhen. Soweit Spektren in der Literatur veröffentlicht sind, liegt grundsätzlich Übereinstimmung mit den hier gezeigten Daten vor.

Während die in Tab. 11 gezeigten Werte und die zugehörigen Spektren bei Beladungen oberhalb von ca. 0,18 L eindeutig beweisen, daß Silberiodid gebildet wird, zeigen die Parameter von Iod, daß unterhalb von ca. 0,18 L eine andere Iodspezies vorliegt. Um diese Spezies zu charakterisieren, ist es unter anderem notwendig, die Oberflächenbelegung Γ zu ermitteln, bis zu der nur diese Spezies vorliegt und oberhalb derer die Bildung von Silberiodid einsetzt.

Die Oberflächenbelegung kann aus den I/Ag-Atomverhältnissen unter Zuhilfenahme einer Gleichung berechnet werden, deren Ableitung der Literatur entnommen wurde¹²³⁻¹²⁶⁾, die aber noch bezüglich der Energieabhängigkeit der Spektrometertransmission und der Schwächung des Substratsignals durch das Adsorbat ergänzt werden muß:

$$(23) \quad \Gamma = \frac{(I/Ag)_{At} \cdot \frac{N_{Av} \cdot \rho_{Ag} \cdot \lambda_{Ag} \cdot \cos \gamma}{M_{Ag} \cdot N_{Ag}}}{T_K \cdot K(\Gamma)}$$

Hierin bedeutet Γ die Oberflächenbelegung in Bruchteilen einer Monolage, $(I/Ag)_{At}$ das aus den Intensitäten der Ag 3d- und I 3d-Linien bestimmte Atomverhältnis, N_{Av} die Avogadrosche Zahl, ρ_{Ag} die Dichte des Substrats ($10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), λ_{Ag} die mittlere freie Weglänge der Ag 3d-Photoelektronen in Silber ($E_{Ag\ 3d} = 1115 \text{ eV}$; $\lambda_{Ag} = 1,4 \text{ nm}^{57})$; vergleiche Abb. 11), γ den Austrittswinkel in Richtung auf das Spektrometer bezogen auf die Probennormale ($\gamma = 20^\circ$), M_{Ag} die Molmasse von Silber ($107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), N_{Ag} die Oberflächenkonzentration der Substratatome, T_K eine Transmissionskorrektur, die berücksichtigt, daß die kinetischen Energien der Ag 3d- und I 3d-Elektronen unterschiedlich sind und $K(\Gamma)$ einen

Tab. 11: Zusammenfassung der Bindungsenergien und kinetischen Energien
analysierter Photo- bzw. Augerübergänge und des Auger-
parameters α für verschiedene Beladungen von Silber mit Iod.

Beladung B [Langmuir]	Bindungsenergien [eV] ^{a)}			Kinetische Energien [eV] ^{b)}		Augerparameter α [eV] ^{b)}	
	Ag 3d _{5/2}	I 3d _{5/2}	Valenzband ^{c)}	Ag(M ₄ N _{4,5} N _{4,5})	I(M ₄ N _{4,5} N _{4,5})	Ag	I
0	368,2	-	4,6; 6,4	357,8	-	726,0	-
0-0,18	368,2	619,1	4,6; 6,4	357,8	519,7	726,0	1138,8
0,18<B<555	368,1	619,3	d)	357,8	519,7	725,9	1139,0
				356,4	518,5	724,3	1137,8
555	368,0	619,3	2,9; 5,7	356,2	518,3	724,2	1137,6
AgI ^{e)}	368,0	619,3	2,9; 5,7	356,1	518,1	724,1	1137,4

a) Alle Angaben $\pm 0,1$ eV.

b) Alle Angaben $\pm 0,2$ eV.

c) Die Angaben beziehen sich auf die durch Kurvensynthese formal ermittelten gaußförmigen Einzelkomponenten (vergleiche Abb. 46).

d) Komplexes Multiplett, zusammengesetzt aus dem Valenzband von Silbermetall und Silberiodid.

e) Zahlenwerte für den Silberiodid-Standard.

Korrekturfaktor, der die Schwächung der Substratsignale durch das Adsorbat berücksichtigt. Die Oberflächenkonzentration N_{Ag} der Silberatome des polykristallinen Substrats wurde als arithmetisches Mittel der Werte für die (100)-, (110)- und (111)-Ebenen angenommen und zu $1,14 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 berechnet. Die Transmissionskorrektur ergab sich aus der Energieabhängigkeit der Spektrometertransmission ($T \propto E^{-0,5}$, nach Ref. 83 und 84) und den kinetischen Energien der Ag 3d- und I 3d-Elektronen (1115 bzw. 860 eV) zu $T_K = 0,881$. Der Korrekturfaktor $K(\Gamma)$ wurde experimentell bestimmt. Für ein I/Ag-Atomverhältnis von 0,15 (Beladung mit ca. 0,18 L I₂) ergab sich eine Signalreduktion von 15%. Für die Schwächung bei anderen Beladungen wurde eine lineare Abhängigkeit vom I/Ag-Atomverhältnis angenommen. Der Faktor $K(\Gamma)$ ergibt sich als die Intensität der Ag 3d-Linien relativ zu derjenigen einer unbeladenen Probe (z.B.: Schwächung 15% $\rightarrow K(\Gamma) = 0,85$). Aus Gl. (23) ergibt sich für Beladungen unterhalb von ca. 0,18 L eine Oberflächenbelegung Γ , die kleiner als eine halbe Monolage ist, während für größere Beladungen eine Bedeckung mit mehr als einer halben Monolage errechnet wird (vergleiche Anhang A).

Bei der Iodspezies, die als alleinige Komponente bei Beladungen unterhalb von ca. 0,18 L vorliegt, kann es sich prinzipiell entweder um physisorbiertes oder chemisorbiertes molekulares Iod oder um chemisorbierte Iodatome handeln, die durch Dissoziation von Iodmolekülen entstanden sind. Die Bildung einer Verbindung mit Silber bei diesen geringen Beladungen kann ausgeschlossen werden, da man in diesem Fall auch Veränderungen an den Elektronenemissionslinien von Silber erwarten würde, die nicht beobachtet werden. Andererseits können die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten und die im folgenden diskutierten Resultate anderer Autoren nur erklärt werden, wenn man von der Anwesenheit von dissoziiertem chemisorbiertem Iod ausgeht.

Es ist unwahrscheinlich, daß ein Molekül undissoziiert adsorbiert wird, um dann erst bei Adsorption von weiteren Molekülen zu dissoziieren und sich mit dem Substrat zu einem Produkt umzusetzen (im vorliegenden Fall zu AgI). Eine sich kontinuierlich fortsetzende Reaktion sollte nur ablaufen, wenn auch zu Anfang schon Dissoziation erfolgt. LEED-Untersuchungen (LEED = Low Energy Electron Diffraction) an Silber-Einkristalloberflächen niedriger Indizierung zeigen¹²⁷⁻¹³¹, daß der Abstand zwischen den von

Iod besetzten Koordinationsstellen wesentlich größer ist (0,4 bis 0,5 nm) als der I-I-Abstand im undissoziierten Iodmolekül (0,27 nm¹³²), so daß zur Bildung der beobachteten Überstrukturen Dissoziation erfolgt sein muß.

Thermische Desorptionsversuche (vergleiche Kap. 4.2.5.) zeigen, daß die Iodkomponente bei niedriger Beladung relativ fest gebunden ist, was in keinem Fall mit einer Physisorption erklärt werden kann. Die Aktivierungsenergie der Desorption wurde an der (111)- und der (100)-Fläche von Silber-Einkristallen zu ungefähr 200 kJ·mol⁻¹ bestimmt¹²⁷. Die Aktivierungsenergie von physisorbierterm molekularem Iod muß wegen der wesentlich schwächeren Wechselwirkung mit dem Substrat erheblich geringer sein. Jones et al.¹³³ geben einen Wert von ca. 60 kJ·mol⁻¹ an. Sie beobachteten die Anwesenheit von physisorbierterem Iod im UHV auf einer mit einer Submonolage chemisorbierter Iodatome bedeckten (100)-Nickel-Oberfläche nur bei Temperaturen unterhalb von -50°C.

Die aus den experimentellen Daten bestimmte Oberflächenbedeckung bei ca. 0,18 L ($\Gamma \approx 0,5$) und insbesondere das Auftreten von Silberiodid erst oberhalb dieser Beladung sprechen ebenfalls dafür, daß bis zu Beladungen von ca. 0,18 L nur chemisorbiertes Iod in einer zweidimensionalen Adsorbschicht vorhanden ist. Untersuchungen an Einkristalloberflächen von Silber haben gezeigt¹²⁷, daß die auf den (100)-, (110)- und (111)-Flächen in einer zweidimensionalen Schicht maximal chemisorbierbare Iodmenge bei einer Bedeckung von 0,5 Monolagen erreicht wird. Eine weitere Aufnahme von Iod muß zu einer Reorganisation von Atomen der Gitterebenen des Substrats führen, so daß der Aufbau eines dreidimensionalen Gitters aus Silberiodid beginnt. Diese Angaben stehen in Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit, die erst oberhalb von 0,5 Monolagen chemisorbierten Iods die Bildung von Silberiodid zeigen. Das Vorhandensein von zwei nicht äquivalenten Iodspezies wird qualitativ auch von Wertheim et al.²⁶ bestätigt, die oberhalb einer Belegung von 0,33 Monolagen auf der (111)-Fläche von Silber das Auftreten mehrerer Iodspezies erwähnen, ohne allerdings Art, Anzahl und insbesondere die dazu notwendige Mindestbelegung zu spezifizieren.

Die in Tab. 11 angegebenen Werte zeigen, daß sich die Bindungsenergien der 3d-Linie von an Silber chemisorbiertem Iod und von Iod in Silberiodid nur um 0,2 eV unterscheiden, während die kinetischen Energien des $I(M_4N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs einen Unterschied von ca. 1,3 eV zeigen. Folglich ist der Augerparameter α von chemisorbiertem Iod um ca. 1,5 eV größer als der von Silberiodid. Ursache dafür sind extraatomare Relaxationseffekte, die die chemische Verschiebung von Augerübergängen wesentlich stärker beeinflussen als die von Photoübergängen (vergleiche Kap. 2.1.4.). Man kann auch erwarten, daß Relaxationsprozesse unterschiedliche Beiträge liefern, je nachdem, ob sich ein Atom im Gitter einer Verbindung befindet oder ob es auf der Oberfläche eines metallischen Substrats chemisorbiert ist. Im letzteren Fall wird das Atom quasi Bestandteil des Substrats, ohne dessen elektronische Struktur wesentlich zu beeinflussen. Metalle verfügen über leicht polarisierbare Valenzelektronen, so daß extraatomare Relaxationsprozesse dort eine größere Rolle spielen sollten^{56,134}. Gaarenstroom und Winograd⁵⁶⁾ berechnen aus experimentellen Daten einen Unterschied zwischen den Relaxationsbeiträgen für den Ag(MNN)-Übergang in Silbermetall und in Silberiodid von ca. 1 eV. Dieser Wert kann als Abschätzung für Unterschiede zwischen Iod in Silberiodid und chemisorbiertem Iod dienen und stimmt mit der experimentell bestimmten Differenz zwischen den kinetischen Energien des $I(M_4N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs der beiden Iodspezies ungefähr überein (vergleiche Tab. 11). Untersuchungen zur Adsorption von molekularem Iod an Uranmetall-Oberflächen²⁹⁾ zeigen ebenfalls erhebliche Unterschiede in den kinetischen Energien des $I(M_4N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs und des Augerparameters α in Abhängigkeit von der I_2 -Beladung, die ebenfalls auf Relaxationseffekte, die in diesem Fall durch die U 5f-Valenzelektronen bedingt sind, zurückgeführt werden.

4.2.3. Unterscheidung zwischen insel- und schichtartigem Wachstum des Reaktionsprodukts

Der Aufbau eines dreidimensionalen Gitters auf einem homogenen Substrat kann auf verschiedene Arten erfolgen, deren Extreme in Abb. 48 schematisch gezeigt sind.

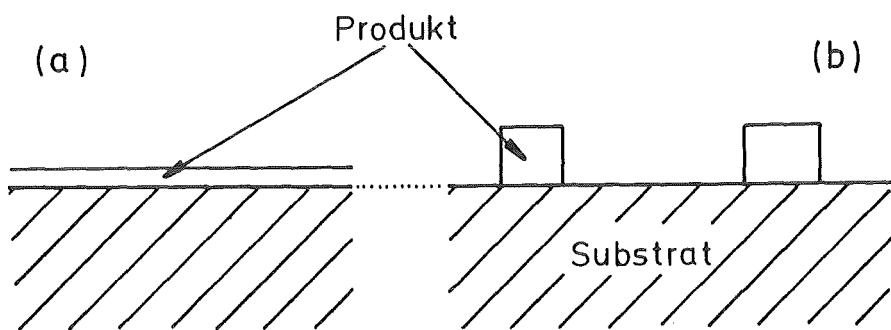


Abb. 48: Schematische Darstellung der beiden Extremfälle der Oberflächentopographie nach der Reaktion einer gasförmigen Komponente mit einer Festkörperoberfläche.

Abb. 48a entspricht dem gleichmäßigen Aufbau einer homogenen Deckschicht auf dem Substrat. Alternativ kann das Produkt kleine Aggregate bilden, so daß nur kleine Bereiche der Oberfläche inselartig bedeckt sind, dort aber bei Annahme gleicher Umsätze die Ausdehnung in Richtung der Oberflächennormalen wesentlich größer ist als bei gleichmäßigem Schichtwachstum (Abb. 48b). Eine derartige Inselbildung könnte zum Beispiel das experimentell beobachtete Abknicken der Adsorptionskurven erklären (vergleiche Abb. 42). Ursache für den experimentellen Befund wäre dann nicht eine Verlangsamung der Reaktion, sondern die begrenzte Informationstiefe der Analysenmethode, durch die ab einer gewissen Aggregathöhe ein Aufwachsen längs der Probennormalen nicht mehr zu einer Änderung der spektralen Intensitätsverhältnisse von Substrat und Deckschicht führt. Um also die beobachteten Adsorptionskurven richtig deuten zu können, ist eine Unterscheidung zwischen den beiden Wachstumsmechanismen notwendig.

Die aus den Spektren ermittelte Zusammensetzung des Informationsvolumens sollte sehr empfindlich auf eine Änderung der Informationstiefe reagieren, wenn das Wachstum schichtartig erfolgt (Abb. 48a), während im anderen Fall, in dem die Aggregate eine "Dicke" haben, die die Informationstiefe übersteigt, kaum Unterschiede beobachtet werden sollten. In den Abb. 42 und 43 ist jeweils das I/Ag-Atomverhältnis bzw. das I/Ag-Intensitätsverhältnis aus den XPS- bzw. AES-Messungen aufgetragen. Sättigung wird in beiden Fällen bei einem Wert erreicht, der dem von reinem Silberiodid entspricht. Auffallend am Verlauf beider Kurven ist, daß das Abknicken bei der gleichen Beladung einsetzt, daß die Intensitätsverhältnisse aus den AES-Messungen an diesem Punkt aber wesentlich näher beim Sättigungswert liegen und daß Sättigung selbst in den AES-Spektren wesentlich früher erreicht wird. Berücksichtigt man, daß die MNN-Augerelektronen eine geringere kinetische Energie (ca. 350 bzw. 510 eV) und damit eine geringere Austrittstiefe besitzen als die Photoelektronen (kinetische Energie 860 bzw. 1115 eV, vergleiche auch Abb. 11), können die genannten Befunde nur durch ein schichtartiges Wachstum erklärt werden, da nur in diesem Fall der Anteil der geschlossenen Deckschicht am gesamten Informationsvolumen für die niederenergetischen Augerelektronen größer als für die Photoelektronen ist. Im Falle eines Aggregatwachstums würde das I/Ag-Verhältnis im wesentlichen durch das Verhältnis von bedeckter zu unbedeckter Substratoberfläche bestimmt, so daß beide Adsorptionskurven annähernd deckungsgleich verlaufen sollten.

Analog kann man auch Photoelektronenlinien unterschiedlicher kinetischer Energien auf die jeweiligen Anteile von Silberiodid und metallischem Silber zur gesamten Peakfläche untersuchen. Abb. 49 zeigt die aus der Multiplettanalyse des Valenzbandes resultierenden Anteile in mol% AgI im Vergleich zu den entsprechenden Werten aus den Ag 3d-Linien. Als produkt- bzw. substratspezifische Intensität wurde bei der Analyse des Valenzbandes jeweils die Summe der Intensitäten der Gaußlinien der Einzelkomponenten angesetzt, die auf unterschiedliche relative Empfindlichkeiten korrigiert wurden. Diese wurden experimentell aus den Spektren der Reinkomponenten aus den relativen Intensitäten im Vergleich zu den Ag 3d-Linien bestimmt.

Zur Berechnung der Beiträge von Silberiodid und Silbermetall zur Gesamtintensität der Ag 3d-Linien wurde Schichtwachstum vorausgesetzt, da sich die 3d-Linien von Silbermetall und Silberiodid vollständig überlagern, so daß eine Kurvenanalyse unmöglich ist und die einzelnen Beiträge aus den I/Ag-Atomverhältnissen berechnet werden mußten. Die Berechnung selbst ist in Anhang B erläutert. Liegt im Gegensatz zur obigen Annahme inselartiges Wachstum vor, würden sich die aus den Photolinien gewonnenen Werte nur unwesentlich ändern. Sie würden dem Wert des I/Ag-Atomverhältnisses entsprechen und damit etwas über der in Abb. 49 für die Ag, 3d-Photolinien eingezeichneten Kurve liegen.

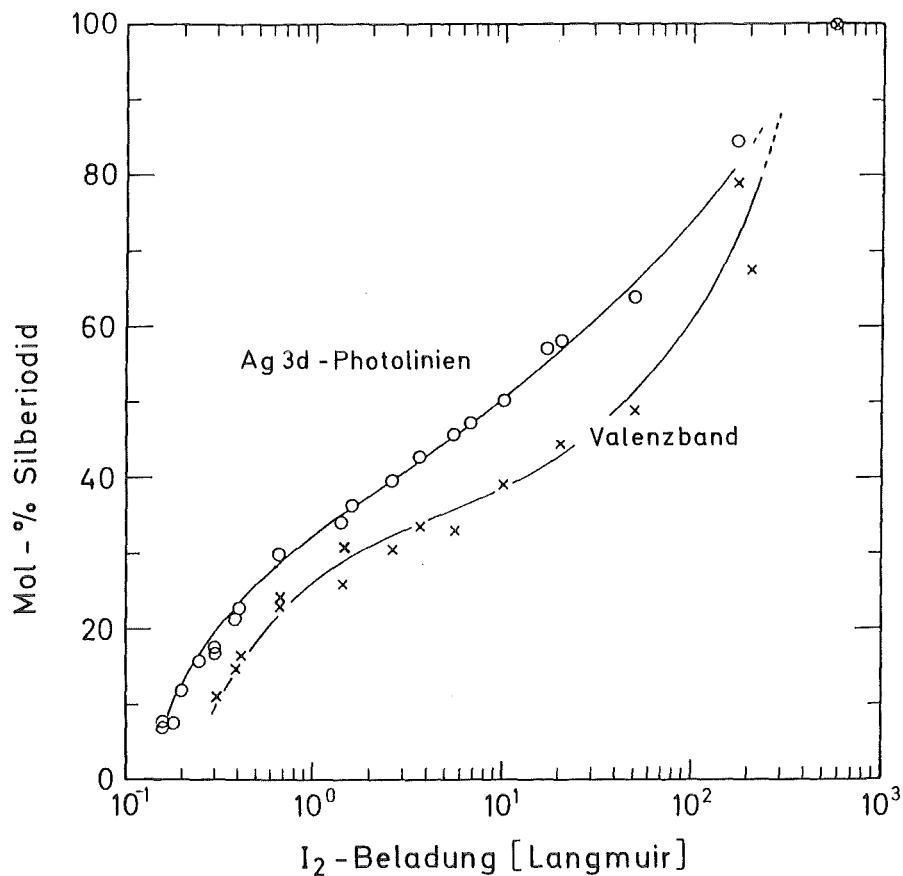


Abb. 49: Relativer Beitrag der Silberiodidkomponente zur Zusammensetzung des Valenzbandes und zu den Ag 3d-Photolinien (Anregung Al K α -Strahlung) als Funktion der Beladung.

Dem Verlauf der beiden in Abb. 49 eingezeichneten Kurven kann man entnehmen, daß bei gleicher Beladung das Valenzbandspektrum den kleineren Anteil an Silberiodid aufweist. Das ist unter Berücksichtigung der höheren kinetischen Energie der Valenzbands-Photoelektronen nur zu erklären, wenn man von einer geschlossenen regelmäßigen Deckschicht auf dem Substrat ausgeht.

Eine weitere Möglichkeit zur Variation der Informationstiefe ist die Veränderung des Beobachtungswinkels γ (vergleiche Abb. 10). Wird γ größer, müssen die im Spektrometer registrierten Elektronen bei gleichem Entstehungsort eine größere Strecke im Festkörper durchlaufen. Vergleicht man die Spektren einer Probe, die aus Substrat und Deckschicht besteht, bei zwei unterschiedlichen Winkeln γ , erscheinen beim größeren Winkel die Signale aus der Deckschicht mit relativ größerer Intensität. Da der beschriebene Effekt durch eine aufgerauhte Oberfläche erheblich gestört werden kann, wurden diese Experimente an zuvor polierten Silberoberflächen durchgeführt.

Bei den Beladungen ergaben sich im Vergleich zu den kristallinen Oberflächen für gleiche I_2 -Beladungen unter den Standard-Meßbedingungen ($\gamma = 20^\circ$) gleiche Spektren und I/Ag-Atomverhältnisse, das heißt, daß die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Adsorption hat. Anders liegt der Fall bei großen Werten von γ . Die erheblichen Unterschiede in der Rauigkeit der Probenoberflächen führen hier dazu, daß sich an den polykristallinen Proben die Intensitätsverhältnisse mit zunehmendem Beobachtungswinkel γ kaum ändern, während bei den polierten Proben starke Unterschiede auftreten. Anschaulich lassen sich diese Beobachtungen dadurch erklären, daß bei Vorhandensein einer geschlossenen Deckschicht deren relativer Anteil am gesamten Informationsvolumen mit zunehmendem Winkel γ ansteigt, während bei inselartiger Bedeckung zumindest über einen großen Bereich des Winkels das Verhältnis von bedeckter zu unbedeckter Oberfläche, das das Spektrometer sieht, gleich bleibt.

Abb. 50 zeigt verschiedene Elementspektren einer mit ca. 0,4 L beladenen polierten Probenoberfläche bei zwei unterschiedlichen Beobachtungswinkeln γ .

Die I/Ag-Atomverhältnisse ergeben sich zu 0,28 ($\gamma = 20^\circ$) bzw. zu 0,74 ($\gamma = 80^\circ$). Entsprechend ist in den unteren Spektren der Anteil von Silberiodid wesentlich größer. Aus dem Valenzband lässt sich durch Kurvenanalyse ein Wert von 17,5 mol% ($\gamma = 20^\circ$) bzw. 46 mol% ($\gamma = 80^\circ$) Silberiodid ermitteln. In den $\text{Ag}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Spektren kehren sich die Intensitätsverhältnisse beim Übergang zum größeren Winkel sogar um. Bedingt durch die geringere kinetische Energie dieser Augerelektronen erscheint der Beitrag der Deckschicht hier im Vergleich zum Valenzband größer.

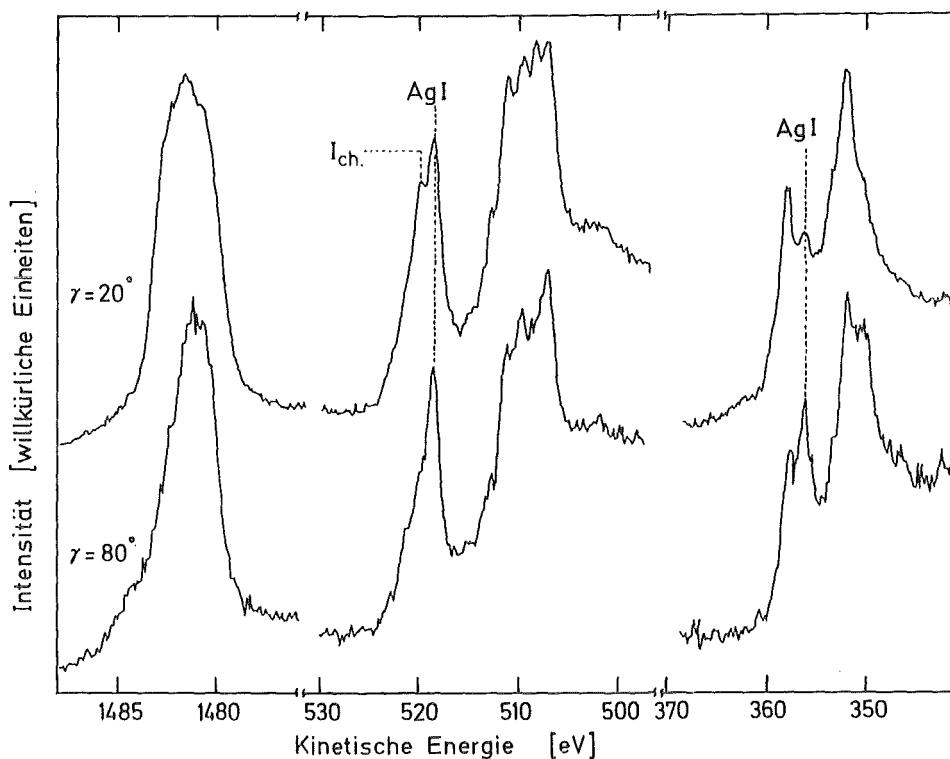


Abb. 50: XPS-Elementspektren einer Probe mit polierter Oberfläche nach Beladung mit ca. 0,4 L I_2 bei zwei unterschiedlichen Beobachtungswinkeln γ . Von links nach rechts: Valenzband, $\text{I}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$, $\text{Ag}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$. Die gestrichelten Linien geben die jeweilige Lage der entsprechenden Linie in Silberiodid bzw. von chemisorbiertem Iod ($\text{I}_{\text{ch.}}$) an.

Interessant ist auch ein Vergleich der $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Spektren bei den beiden Winkeln. Das Verschwinden des dem chemisorbierten Iod zugeordneten Signals bei ca. 520 eV im unteren AES-Spektrum legt die Vermutung nahe, daß sich diese Komponente zumindest teilweise unter der AgI-Schicht befindet. Dieser Befund erscheint zunächst unerwartet, da sich chemisorbierte Iodatome an der Probenoberfläche befinden und die Intensität ihrer Signale bei Zunahme des Winkels γ eigentlich ansteigen sollten. Berücksichtigt man allerdings, daß die beobachtete chemische Verschiebung durch extraatomare Relaxationsprozesse des metallischen Substrats hervorgerufen wird, wird die obige Beobachtung verständlich, da auch Iodatome, die sich an der Grenzschicht zwischen Silberiodid und Metall befinden, aufgrund ihrer Nähe zum Substrat durch dessen Relaxationsprozesse beeinflußt werden können. Sie geben deshalb, obwohl sie sich im Gegensatz zu chemisorbierten Iodatomen nicht mehr an der Probenoberfläche befinden, Anlaß zu einem Signal bei 520 eV. Dieses Signal wird wie die Signale des Substrats mit zunehmendem Winkel γ durch die aufliegende Deckschicht stärker geschwächt und ist deshalb bei $\gamma = 80^\circ$ nicht mehr zu beobachten.

Durch die Messung eines Tiefenprofils kann man direkte Informationen über die Tiefenverteilung der Probenelemente erhalten. Abb. 51 zeigt das Tiefenprofil der mit 555 L beladenen Silberprobe, bei der XPS- und AES-Spektren die vollständige Umwandlung des analysierten Volumens in Silberiodid gezeigt haben. Die Signalintensitäten wurden mittels AES bestimmt. Zur Abtragung von Probenmaterial wurden Argonionen einer kinetischen Energie von 5 keV und einer Stromdichte von $13 \text{ nA} \cdot \text{mm}^{-2}$ eingesetzt. Nach ca. 10 min Sputtern ist kein Iod mehr auf der Probenoberfläche nachweisbar. Aus dem Verlauf des Profils ergibt sich ebenfalls, daß Silberiodid in Form einer dünnen regelmäßigen Schicht auf der Probenoberfläche gebildet worden ist. Wären einzelne kleine Kristallite auf der Oberfläche vorhanden, würde sich während der Messung des Tiefenprofils das I/Ag-Intensitätsverhältnis auf einen Wert einpendeln, der ungefähr dem Verhältnis von mit Kristalliten bedeckter zu unbedeckter Oberfläche entsprechen würde und dann nur langsam abfallen, bis die Inseln durch Sputtern entfernt sind. Beispiele für den Verlauf eines Tiefenprofils bei Vorliegen inselartigen Wachstums sind in Kap. 4.3.2. aufgeführt (vergleiche Abb. 61 und 62).

Bei Vorhandensein einer regelmäßigen Deckschicht würde man erwarten, daß sich zu Anfang des Profils ein Bereich mit konstantem Intensitätsverhältnis ergibt. Dazu ist allerdings eine Mindestdicke der Schicht erforderlich, die einige zig Nanometer betragen muß und die von mehreren Parametern abhängt:

- Primärenergie der Sputterionen: je größer deren Energie und damit auch deren Reichweite im Festkörper ist, desto größer ist auch der Bereich, in dem durch die entstehenden Kollisionskaskaden Umordnungen und Durchmischungen im Festkörper ausgelöst werden. 5 keV-Argonionen haben in Silberiodid eine mittlere Reichweite von ca. 6 - 7 nm¹³⁵⁾.
- Probenzersetzung durch Ionenbeschuß: ein Plateau kann sich nur ausbilden, wenn ein Gleichgewicht zwischen ionenbeschußinduzierter Zersetzung und Abtrag der oberen Atomlagen entsteht. Dazu ist eine targetabhängige Mindestdicke erforderlich.
- Breite des Übergangsbereichs zwischen Deckschicht und Substrat.

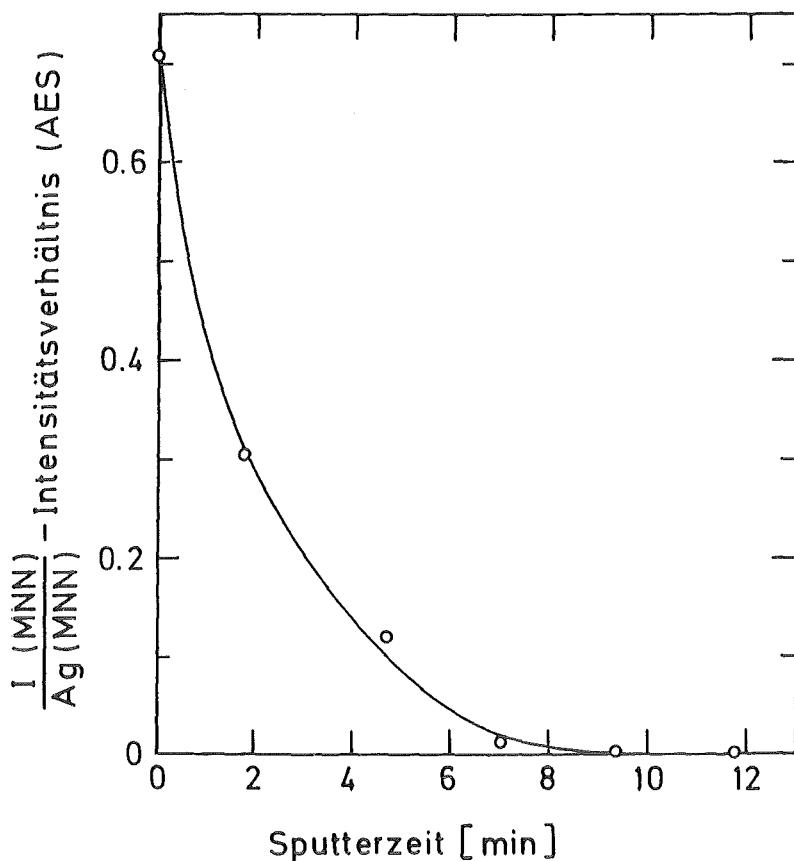


Abb. 51: Tiefenprofil an der mit 555 L I₂ beladenen polykristallinen Silberprobe (Sputterbedingungen: 5 keV-Argonionen, Stromdichte 13 nA·mm⁻²).

Aus dem Fehlen jeglichen Plateaus kann man auf eine sehr dünne Deckschicht schließen. Eine ungefähre Abschätzung ihrer Dicke kann man aus dem Profil mit Hilfe von Gl. (24) erhalten¹³⁶⁾:

$$(24) \quad z = \frac{M \cdot Y \cdot i_p \cdot t}{\rho \cdot n \cdot N_{Av} \cdot e_0}$$

In dieser Gleichung bedeutet z die Dicke der abgesputterten Schicht, M die Molmasse des Targets, Y die Sputterausbeute, definiert als Zahl gesputterter Targetatome pro Primärion, i_p die Primärionenstromdichte, t die Sputterzeit, ρ die Dichte des Targetmaterials, $n \cdot N_{Av}$ die Zahl der Targetatome pro Mol und e_0 die Elementarladung. Setzt man die entsprechenden Werte für Silberiodid ein und nimmt als Sputterausbeute den Wert von metallischem Silber ($Y \approx 9^{137-140}$) an, ergibt sich für z/t ein Wert von $1,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Setzt man den Zeitpunkt, bei dem die Deckschicht entfernt ist, mit $t = 6 \text{ min}$ an, ergibt sich eine Schichtdicke von 9 nm . Aufgrund der zuvor geschilderten Effekte wie Kaskadendurchmischung und Probenzersetzung unter Ionenbeschuß kann dieser Wert aber nur eine grobe Abschätzung darstellen.

Eine genauere Angabe über die Schichtdicke lässt sich erhalten, wenn man die Dicke bestimmt, bei der sich ein I/Ag-Atomverhältnis von ungefähr eins ergibt, das heißt, wenn die gebildete Deckschicht mindestens so dick ist, daß innerhalb der Informationstiefe von XPS nur noch Silberiodid vorliegt. Das dazu notwendige Gleichungssystem ist in Anhang B erläutert. Mit den im Anhang angegebenen Zahlenwerten ergibt sich ein Wert von ca. 10 nm . Analog kann man auch aus den AES-Spektren die Schichtdicke bestimmen, ab der das I/Ag-Intensitätsverhältnis Sättigung anzeigt. Hierfür erhält man einen Wert von ca. $3,5 \text{ nm}$, der wegen der geringeren kinetischen Energien der Augerelektronen im Vergleich zum Wert aus den XPS-Messungen kleiner ist.

Aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen ergibt sich, daß das Aufwachsen von Silberiodid auf metallischem Silber schichtartig erfolgt. Das Abknicken der beiden Adsorptionskurven bei Beladungen oberhalb $0,6 \text{ L}$ wird in diesem Fall vermutlich durch die Bildung einer ersten geschlossenen Deckschicht hervorgerufen, die als Diffusionsbarriere zwischen dem Substrat und dem aus der Gasphase

adsorbierten Iod wirkt. Zieht man die zur Bildung einer halben Monolage notwendige Iodmenge in Betracht ($\approx 0,2$ L), so steht für die Ausbildung einer geschlossenen Deckschicht ausreichend Iod zur Verfügung.

Eine Vielzahl von oberflächenanalytischen Untersuchungen im UHV haben gezeigt, daß Halogene bei Raumtemperatur auf metallischen Substraten im allgemeinen dissoziativ chemisorbiert werden^{28,141)}. Weitaus seltener beobachtet man die Ausbildung von Deckschichten aus dem Metallhalogenid^{29,133)}. Mögliche Ursachen hierfür können zu niedrige Reaktionstemperaturen oder eine ungeeignete Kristallorientierung des Substrats sein¹³³⁾. Auch der Verlust von tatsächlich gebildetem Halogenid ins Vakuum ist prinzipiell denkbar.

Im Zusammenhang mit dem hier behandelten Reaktionssystem erhebt sich die Frage, ob bzw. bei welcher Dicke der Deckschicht die Reaktion zwischen dem Substrat und Iod aufhört. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen kann durch die begrenzte Informationstiefe von XPS bzw. AES nur eine Mindestdicke abgeleitet werden. Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen haben gezeigt, daß bei Raumtemperatur und bei wesentlich höheren Drucken die Bildung von Silberiodid-Schichten bis hinauf in den Mikrometer-Bereich beobachtet werden kann^{127,142-144)}. Das Dickenwachstum folgt bei konstantem Druck einem parabolischen Gesetz ($d^2 \propto t$), wobei der Materialtransport hauptsächlich durch Kationendiffusion erfolgt. Die Druckabhängigkeit der Reaktion wird mit $d^2 \propto p(I_2)^{1,5}$ angegeben. Eine Extrapolation dieser Angaben auf die in dieser Arbeit verwendeten Drucke erscheint, auch in Hinblick auf die nur sehr dünne Deckschicht, fragwürdig.

4.2.4. Kinetik und Mechanismus der Adsorption

Die in Abb. 42 und 43 gezeigten Adsorptionskurven zeichnen sich durch die starke Verlangsamung der Adsorptionsgeschwindigkeit ab ca. 0,6 L aus, während bis dahin ein ungefähr linearer Anstieg erfolgt. Die Verlangsamung wurde in Kap. 4.2.3. als Hemmung der Reaktion durch die Bildung einer ersten geschlossenen Deckschicht interpretiert. Man kann vermuten, daß die Adsorption/Reaktion vor bzw. nach der Deckschichtbildung nach unterschiedlichen Mechanismen verläuft.

Zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge bis zu Belegungen im Bereich einer Monolage stehen mehrere einfache Modelle zur Verfügung. Die Chemisorption kann nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster (Langmuir-Modell der Adsorption) oder zweiter Ordnung bezüglich der Zahl nicht belegter Adsorptionsstellen verlaufen¹⁴⁵⁾. Der experimentell beobachtete lineare Anstieg kann allerdings nicht durch ein Gesetz erster oder zweiter Ordnung beschrieben werden, sondern ist charakteristisch für das von Kisliuk entwickelte Adsorptionsmodell des "Vorläufer-Zustandes"^{146,147)}. Kisliuk geht von der Vorstellung aus, daß ein auf die Oberfläche auftreffendes Molekül zunächst für eine gewisse Zeit physisorbiert ist, dabei aber auf der Oberfläche diffundieren kann, bis es entweder desorbiert oder an einer geeigneten Stelle der Oberfläche chemisorbiert wird. Kisliuks Modell läßt sich sowohl auf nicht dissoziative als auch auf dissoziative Adsorptionsvorgänge anwenden, im zweiten Fall gehen aber mehrere zusätzliche Annahmen in die Ableitung ein. Außerdem muß die Wahrscheinlichkeit S_0 für Chemisorption bei völlig unbelegter Oberfläche bekannt sein. Da S_0 aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht bestimmt werden konnte und das Modell der nicht dissoziativen Adsorption auch zur Beschreibung von in Wirklichkeit dissoziativ verlaufenden Reaktionen eingesetzt werden kann^{146,147)}, wurde das einfache Modell angewandt. In seiner integrierten Form lautet die zugehörige Gleichung¹⁴⁵⁾:

$$(25) \quad \frac{S_0 \cdot B}{K \cdot C_S} = c \cdot \theta - (1 - c) \ln(1 - \theta) = f(\theta)$$

Hierbei bedeutet θ den Bruchteil der Sättigungsbelegung, der aus den Atom- bzw. Intensitätsverhältnissen durch Vergleich mit den entsprechenden Werten bei Sättigung errechnet werden kann, B ist die Beladung als Produkt aus Druck und Zeit, K ist die Zahl der pro Zeiteinheit und Flächeneinheit auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle, wie sie sich aus der kinetischen Gastheorie ergibt¹⁴⁸⁾ und C_S ist die Konzentration maximal zur Verfügung stehender Adsorptionsstellen; c ist eine Variable, die wie folgt definiert ist¹⁴⁵⁾:

$$(26) \quad c = \frac{P_a + P_d + P_d'}{P_a + P_d}$$

P_a ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Vorläufer-Molekül an einer unbesetzten Adsorptionsstelle adsorbiert wird, P_d ist die Wahrscheinlichkeit für die Desorption von einer solchen Stelle und P_d' ist die Wahrscheinlichkeit für die Desorption von einer schon besetzten Adsorptionsstelle (an der das Vorläufer-Molekül physisorbiert ist). Für $c = 0$ geht Gl. (25) in die des Langmuir-Gesetzes über. Ist c größer als null, kann das physisorbierte Molekül relativ lange auf der Oberfläche verweilen, bis es desorbiert wird. Im Grenzfall von $c = 1$ erfolgt die Adsorption mit konstanter Geschwindigkeit bis zur Sättigung. Das physisorbierte Molekül hat in diesem Fall eine beliebig lange Verweilzeit auf der Oberfläche verglichen mit der Zeit, die bis zu seiner Chemisorption abläuft. Zur Bestimmung des Werts von c wird dieser solange variiert, bis sich mit Gl. (25) ein linearer Zusammenhang zwischen $f(0)$ und der Beladung ergibt.

Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde angenommen, daß bis zu Beladungen von 0,66 L ein einheitlicher Mechanismus vorliegt, für den bei diesem Wert Sättigung eintritt. Abb. 52 zeigt die nach Gl. (25) ausgewerteten Verhältniswerte für verschiedene Werte des Parameters c . Man sieht, daß sich nur für $c \approx 1$ eine Gerade über den gesamten Beladungsbereich ergibt. Daraus ergibt sich auf der Basis des Kisliuk-Modells eine vergleichsweise lange Verweilzeit des Vorläufer-Moleküls auf der Oberfläche, bevor Chemisorption eintritt. Das bedeutet, daß die physisorbierten I_2 -Moleküle ein Art Vorrat für den kontinuierlichen Ablauf der Reaktion darstellen. Interessant ist auch, daß der Übergang von der Zwei- zur Dreidimensionalität der Oberflächenreaktion keinen beobachtbaren Einfluß auf den Ablauf der Reaktion ausübt, obwohl dabei Substratatome umgeordnet werden müssen. Im Gegensatz dazu führt die Bildung einer ersten geschlossenen Deckschicht zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion.

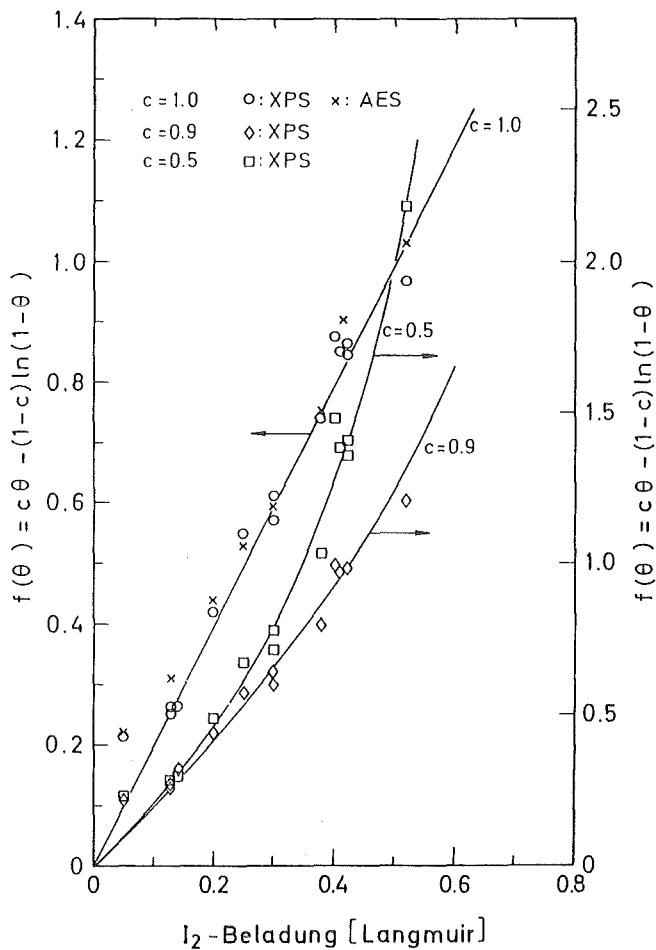


Abb. 52: Graphische Auswertung der experimentell ermittelten Werte nach dem Modell des Vorläufer-Zustandes von Kisliuk^{146, 147}. (Erläuterungen siehe Text).

Um auch bei Beladungen oberhalb von 0,66 L Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde versucht, die experimentellen I/Ag-Atomverhältnisse als Funktion der Beladung mit einem einfachen Modell anzupassen. Das Modell geht davon aus, daß der Aufbau der Silberiodid-Deckschicht unterhalb bzw. oberhalb von 0,66 L mit jeweils konstanter, aber stark unterschiedlicher Geschwindigkeit erfolgt.

Berücksichtigt werden sollte mit dem Modell, daß die XPS- und AES-Signalintensitäten exponentiell von der Schichtdicke abhängen. Für das I/Ag-Atomverhältnis unterhalb 0,66 L ergibt sich dann:

$$(27) \quad (I/Ag)_{At} = \frac{1 - \exp(-a \cdot k_0 \cdot B)}{1 + 2,04 \cdot \exp(-k_0 \cdot B)}$$

B stellt wie in Gl. (25) die Beladung dar, a entspricht dem Verhältnis der mittleren freien Weglängen der Photoelektronen von Silber und Iod in Silberiodid und k_0 ist eine Konstante, die das Verhältnis von Dickenzuwachs je "Einheitsbeladung" zur mittleren freien Weglänge von Silber in Silberiodid angibt. Für Beladungen oberhalb 0,66 L muß Gl. (27) so modifiziert werden, daß berücksichtigt wird, daß oberhalb einer Beladung B_M das Schichtdickenwachstum um einen Faktor k_{rel} langsamer erfolgt. Das geschieht durch folgende Substitution des Ausdrucks $k_0 \cdot B$:

$$(28) \quad k_0 \cdot B \rightarrow k_0 [(1 - k_{rel}) B_M + k_{rel} \cdot B]$$

Die ausführliche Ableitung der Gl. (27) ist in Anhang B aufgeführt. Mit Gl. (27) wurden die Meßpunkte der Adsorptionsisothermen zwischen 0 und $\approx 0,5$ L durch Variation von k_0 angepaßt. In analoger Weise wurden die Meßwerte zwischen 1 und 6 L mit der Kombination der Gl. (27) und (28) angepaßt. Die Meßpunkte um 0,66 L wurden nicht berücksichtigt, da sie dem Übergang zwischen den beiden unterschiedlich schnell verlaufenden Prozessen entsprechen.

Abb. 53 zeigt für Beladungen bis ca. 6 L das Ergebnis der Anpassung der I/Ag-Atomverhältnisse (XPS). Die durchgezogenen Kurven entsprechen den Anpassungskurven nach Gl. (27) bzw. Gl. (27)/(28), die Punkte den experimentellen Meßwerten. Die Kurve, die sich aus den Meßwerten bei niedriger Beladung ergibt, ist gestrichelt über ihren eigentlichen Geltungsbereich hinaus aufgetragen, um zu illustrieren, welchen Verlauf des I/Ag-Atomverhältnisses man bei vollständig ungebremstem Schichtwachstum erwarten müßte. k_{rel} ergibt sich zu ca. 0,06 bis 0,07, so daß in der Tat eine erhebliche Verlangsamung des Aufbaus der Deckschicht erfolgt, sobald diese geschlossen ist.

Der jeweils geschwindigkeitsbestimmende Schritt in den beiden Phasen der Reaktion muß folglich wegen der drastischen Unterschiede von ganz verschiedener Natur sein. Während man bei niedrigen Beladungen aufgrund der Gültigkeit des Vorläufer-Modells davon ausgehen kann, daß die Geschwindigkeit der Adsorption durch die Oberflächendiffusion der physisorbierten Iodmoleküle bestimmt wird, könnte bei höheren Beladungen eine Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Dafür spricht außer der beobachteten Verlangsamung, daß mit zunehmender Schichtdicke eine weitere Verlangsamung des Dickenzuwachses eintritt.

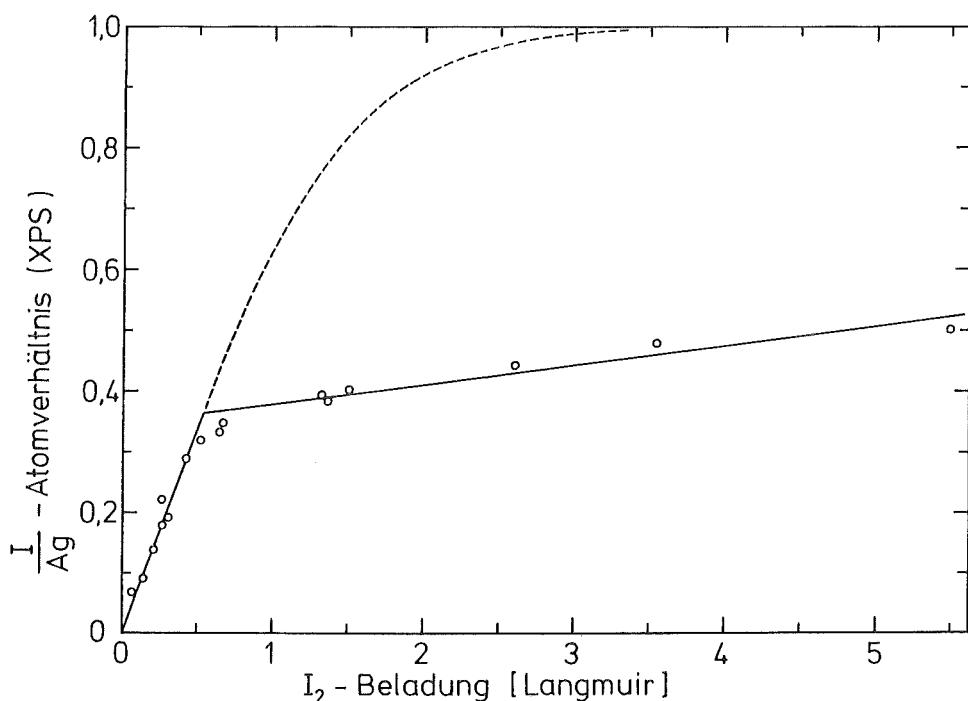


Abb. 53: Anpassung der Meßwerte des I/Ag-Atomverhältnisses. Das verwendete einfache Modell geht von konstantem Schichtwachstum aus, das ab einer bestimmten Beladung erheblich langsamer, aber weiterhin konstant verläuft.

Abb. 54 zeigt den Verlauf der aus den XPS-Meßpunkten zwischen 1 und 6 L extrapolierten Anpassungskurve im Vergleich zu den bei höheren Beladungen erhaltenen Meßwerten, die oberhalb von 6 L langsamer ansteigen als bei konstantem Wachstum erwartet. Ein solches Verhalten ist verständlich, wenn diese Phase des Gesamtprozesses durch die Diffusion eines (oder beider) Reaktionspartners durch die Deckschicht kontrolliert wird. Diese Deutung steht in Einklang mit an vergleichsweise dicken AgI-Schichten durchgeführten Untersuchungen, nach denen die Diffusion von Silberkationen durch die Deckschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist¹⁴²⁻¹⁴⁴.

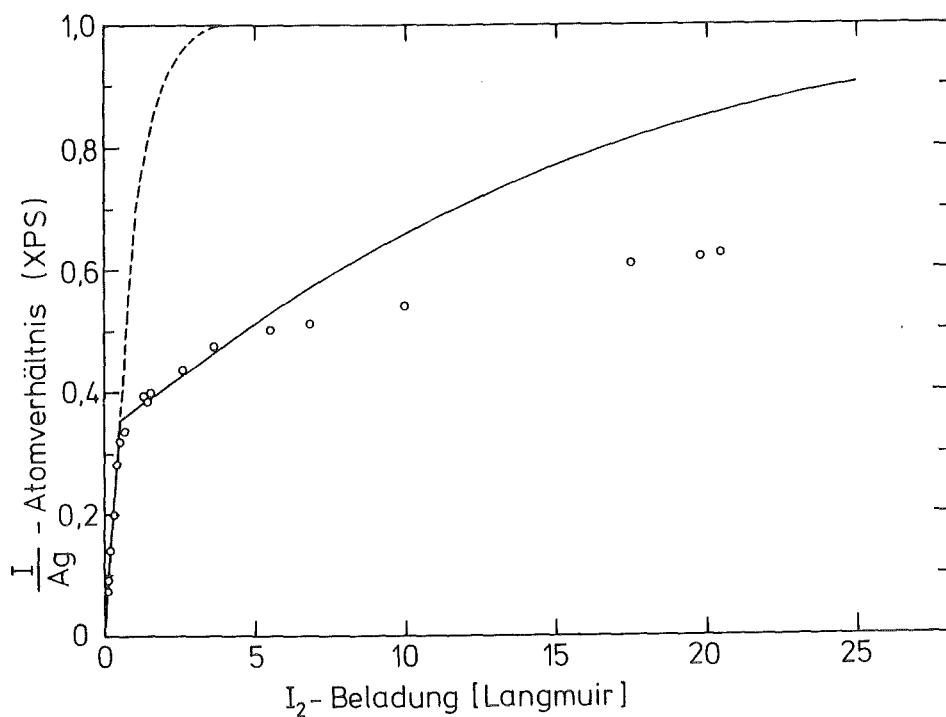


Abb. 54: Wie Abb. 53. Die Abbildung illustriert die Abweichung von Modell und Experiment bei höheren Beladungen.

4.2.5. Thermische Desorptionsversuche

Um einen Eindruck von der Stabilität der gebildeten Adsorptionsprodukte zu erhalten, wurden mehrere Proben mit Iod beladen, so daß I/Ag-Atomverhältnisse zwischen 0,12 und 0,54 resultierten. Diese Proben wurden anschließend stufenweise im UHV bis auf ca. 600°C aufgeheizt. Abb. 55 zeigt das Beispiel einer Probe mit einem I/Ag-Atomverhältnis von 0,48 vor der thermischen Behandlung. Aufgetragen ist das Atomverhältnis als Funktion der Heizzeit. Die gestrichelte Linie zeigt die jeweils eingestellte Temperatur (rechte Ordinate). Wird die Probe auf 100°C aufgeheizt, beobachtet man noch keine Veränderungen. Ab einer Temperatur von ca. 150°C beginnt das I/Ag-Atomverhältnis langsam zu fallen, um sich bei einem Wert von ca. 0,2 zu stabilisieren. Weitere Temperaturerhöhungen entsprechen jeweils weiteren Abnahmen im I/Ag-Atomverhältnis. Dem Diagramm in Abb. 55 kann entnommen werden, daß es zu jeder Temperatur ein ungefähr konstantes Verhältnis von Iod zu Silber gibt, das allerdings auch bei konstant gehaltener Temperatur absinkt, wenn auch nur sehr langsam.

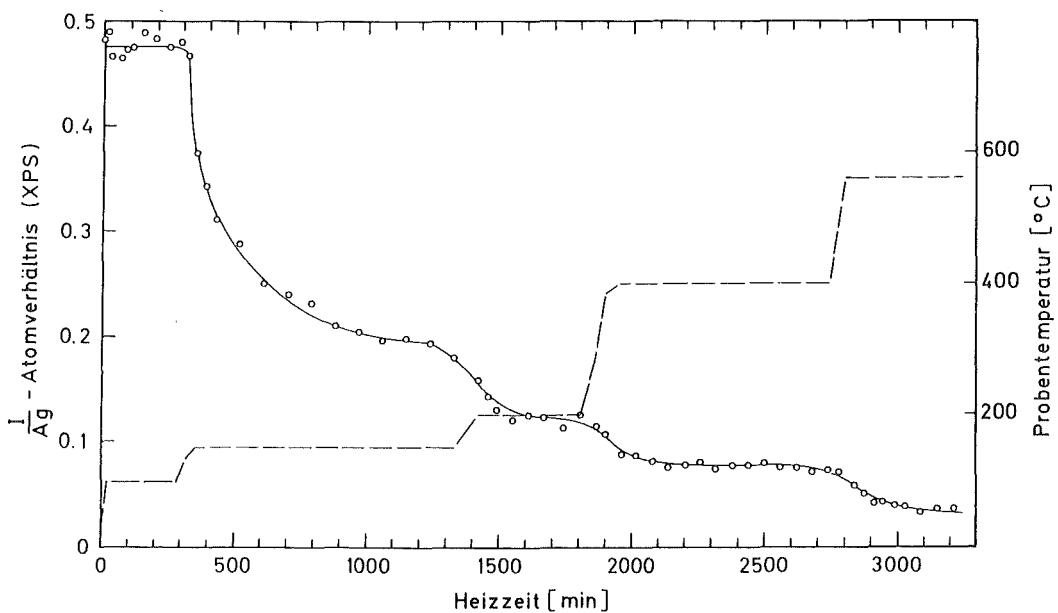


Abb. 55: Verlauf des I/Ag-Atomverhältnisses in Abhängigkeit von der Probentemperatur und der Heizzeit. Für das Experiment wurde die Probe bis zu einem Wert von ca. 0,5 mit I_2 beladen und dann entsprechend der gezeigten Temperatursequenz geheizt (gestrichelte Linie).

Die Verhältniswerte für eine bestimmte Temperatur können reproduziert werden, indem eine frisch beladene Probe direkt auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt wird, ohne die Temperatursequenz in Abb. 55 zu durchlaufen. Sie sind also nur von der Temperatur selbst abhängig.

Aus einer detaillierten Analyse der XPS-Spektren, insbesondere des $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Augerübergangs, geht hervor, daß ab ca. 200°C nur noch chemisorbiertes Iod auf der Substratoberfläche vorhanden ist. Abb. 56 zeigt mehrere Spektren, die verschiedenen Temperaturen und Heizzeiten in Abb. 55 zugeordnet sind. Ab 200°C ist nur noch die bei höherer kinetischer Energie liegende Komponente von chemisorbiertem Iod vorhanden.

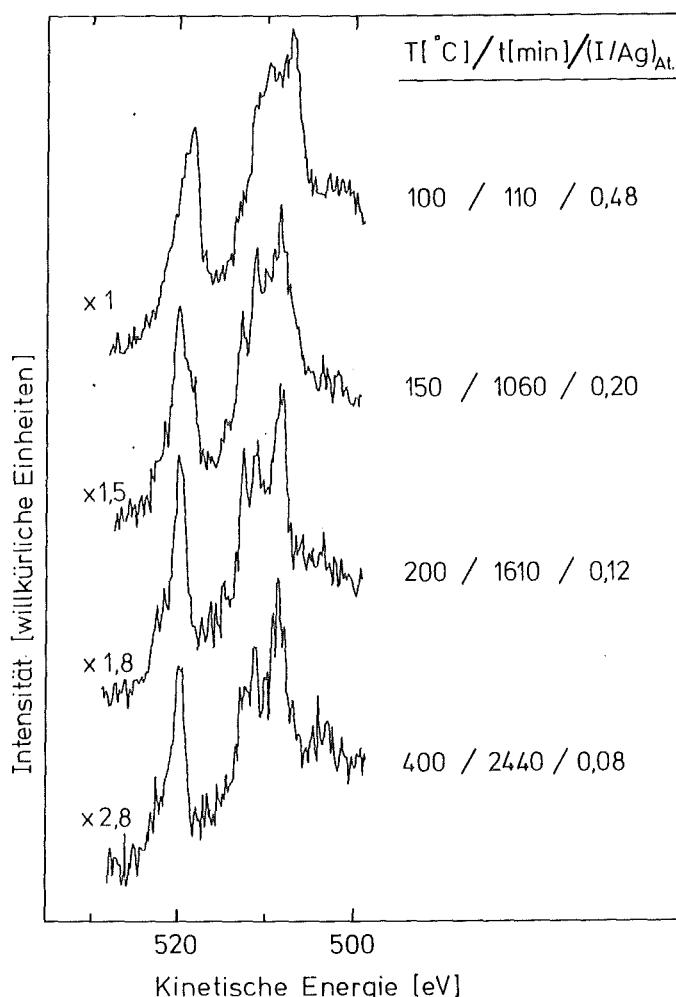


Abb. 56: Röntgeninduzierte $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Augerübergänge als Funktion der Probentemperatur. Die Spektren gehören zu in Abb. 55 gezeigten Datenpunkten. Zur Zuordnung sind die Heizzeit, die Temperatur und das gemessene Atomverhältnis angegeben.

Winkelabhängige Messungen und Tiefenprofile an thermisch behandelten Proben zeigen, daß sich Iod an der Probenoberfläche befindet und nicht in das Substrat hineindiffundiert ist. Abb. 57 zeigt zwei Tiefenprofile einer zuvor auf 200°C aufgeheizten Probe, wobei die Elementintensitäten mittels AES bzw. aus SIMS-Spektren ermittelt wurden. Zur Messung wurden Argonionen einer Primärenergie von 5 keV und eine Stromdichte von ca. $7 \text{ nA} \cdot \text{mm}^{-2}$ zum Sputtern verwendet. Nach ca. 8 min ist mittels beider Techniken kein Iod mehr auf der Probe nachweisbar. Bei den AES-Messungen fällt deshalb das I/Ag-Intensitätsverhältnis auf null.

Da die Sekundärionenausbeute außer von der Elementkonzentration auch sehr stark von der Matrix abhängt, aus der die Sekundärelektronen emittiert werden, nimmt im rechten Profil die Intensität beider Elementsignale ab. Während das Iodsignal ganz verschwindet, pendelt sich das Signal von Silber auf einen zwar niedrigen, aber konstanten Wert ein, der der Ionisationswahrscheinlichkeit des metallischen Substrats entspricht (vergleiche Kap. 2.3.).

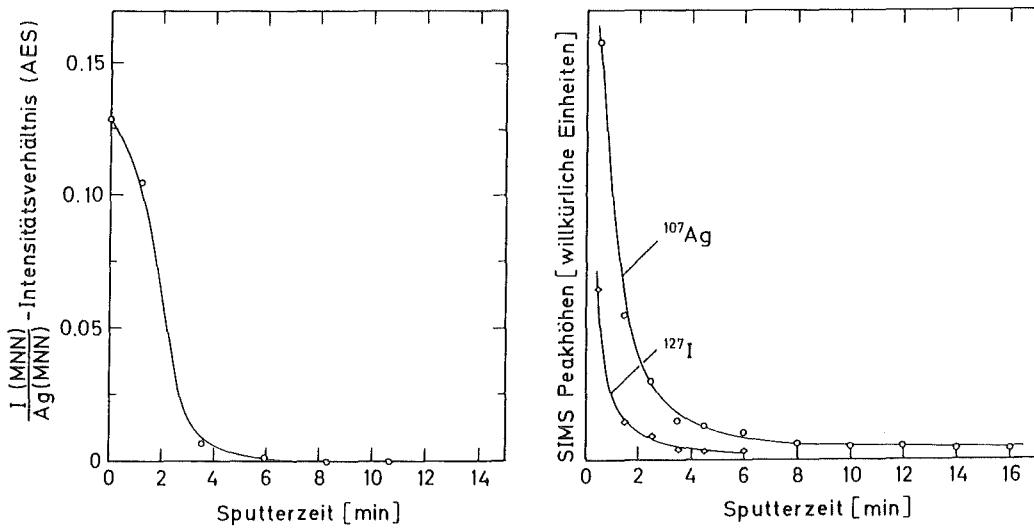


Abb. 57 AES- und SIMS-Tiefenprofile einer thermisch vorbehandelten Probe (Sputterbedingungen: 5 keV-Argonionen, Stromdichte $7 \text{ nA} \cdot \text{mm}^{-2}$).

Aus den geschilderten Beobachtungen kann man folgern, daß beim Aufheizen der Proben Silberiodid oder, nach vorheriger Dissoziation, Iod von der Probenoberfläche ins Vakuum verdampft. Untersuchungen von Bardi und Rovida¹²⁷⁾ lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß Silberiodid bei erhöhter Temperatur von der Probenoberfläche ins Vakuum verdampft wird, ohne daß vorher Dissoziation eintritt. Wesentlich schwerer ist chemisorbiertes Iod durch Heizen von der Oberfläche zu entfernen. In Übereinstimmung mit anderen Autoren¹³¹⁾ werden dazu Temperaturen oberhalb 500°C benötigt. Nach Ref. 127 wird auch chemisorbiertes Iod in Form von Silberiodidmolekülen desorbiert. Umgekehrt kann die hohe thermische Stabilität des Adsorbats als Beweis für das Vorliegen einer chemisorptiven Bindung gewertet werden.

Wie Abb. 55 zu entnehmen ist, ergibt sich für jede Temperatur ein quasi Gleichgewichtswert für das Verhältnis von Iod zu Silber. Anhand der vorliegenden experimentellen Daten kann man über die Ursache dieser Beobachtung nur spekulieren. Bardi und Rovida¹²⁷⁾ beobachten beim Heizen (150°C) einer Probe mit einer dünnen, epitaktischen Schicht aus Silberiodid auf der (100)-Fläche von Silber die Bildung von einzelnen Kristallen aus Silberiodid auf der Probenoberfläche. Hier wird also die geschlossene Deckschicht unter Umlagerung in einzelne Kristalle zerstört. Allerdings bleibt eine Submonolage chemisorbierten Iods erhalten ($\Gamma = 0,5$). Auf den in dieser Arbeit verwendeten polykristallinen Oberflächen ist die Oberflächendiffusion als notwendiger Schritt zur Aggregation unter Bildung einzelner Kristalle aus Silberiodid prinzipiell möglich, wenn auch durch das Vorhandensein von Kristallgrenzen stark eingeschränkt. Die bei Temperaturen um 150°C beobachtete Abnahme des I/Ag-Intensitätsverhältnisses könnte folglich zumindest teilweise durch die verwendete Analysentechnik vorgetäuscht sein, das heißt, daß durch Aggregationsprozesse Teile der Substratoberfläche freigelegt werden, daß aber kein Verlust ins Vakuum erfolgt.

Bei Temperaturen oberhalb von 200°C ist allerdings nur noch chemisorbiertes Iod mit einer Oberflächenkonzentration von weniger als einer halben Monolage nachweisbar. Das Erreichen temperaturabhängiger Gleichgewichtszustände oberhalb von 200°C könnte durch das Auftreten unterschiedlich stabiler Überstrukturen der chemisorbierten Iodatome auf

den verschiedenen Kristallflächen des polykristallinen Substratmaterials hervorgerufen werden. Ausgeschlossen werden kann ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Desorption und Readsorption, da die Heizversuche in der Analysenkammer durchgeführt wurden, wo die Desorbate sofort abgepumpt werden und wo das Restgas kein Iod enthält wie in der zur Beladung benutzten Präparationskammer.

Die beschriebenen Stufen traten auch bei einer Probe auf, die nur bis zur Ausbildung einer halben Monolage beladen wurde, so daß kein Silberiodid gebildet wurde. Damit kann auch ausgeschlossen werden, daß sich beim Heizen Inseln aus Silberiodid bilden, von denen aus dann bei hohen Temperaturen Silberiodidmoleküle oder Iodatome sich durch Diffusionsprozesse auf der Oberfläche ausbreiten, so daß die beobachteten Stufen ein Gleichgewicht zwischen Nachlieferung durch Oberflächendiffusion und Desorption darstellen würden.

4.3. Adsorption in wässriger Phase

4.3.1. Adsorption von Iodid

Die Adsorption von Iodid in wässriger Lösung wurde an polierten und kristallinen Probenoberflächen und an Silberpulver untersucht. Abb. 58 zeigt XPS-Übersichts- und -Elementspektren einer kristallinen Probenoberfläche, die gemessen wurden, nachdem sich die Probe ca. 16 h in der wässrigen Lösung befunden hatte. Außer den Linien des Substrats selbst treten im wesentlichen Photo- und Augerlinien von Iod, Sauerstoff und Kohlenstoff auf. Ein Vergleich mit unter anderen Versuchsbedingungen und an anderen Proben aufgenommenen Spektren ergab keine grundsätzlichen Unterschiede. Außer den schon erwähnten Elementen wurden bei einigen Proben geringe Mengen von Schwefel und Chlor auf der Oberfläche nachgewiesen, die vermutlich aus der Reaktionslösung auf der Oberfläche adsorbiert wurden. Ihre An- oder Abwesenheit führt aber nicht zu einem meßbaren Einfluß auf die adsorbierte Iodmenge.

Das gemessene I/Ag-Atomverhältnis ist bei allen durchgeführten Adsorptionsversuchen kleiner als 0,12. Abb. 59 zeigt eine Zusammenstellung aller gemessenen Verhältniswerte in Abhängigkeit von der Aufenthaltsdauer der Proben in der Iodidlösung. Ebenfalls gezeigt sind die verschiedenen Kombinationen aus Substrattyp, Iodidkonzentration und Reaktionstemperatur. Die Proben wurden bis zu 300 h in der jeweiligen Lösung belassen. Es zeigt sich, daß keiner der variierten Parameter die adsorbierte Iodidmenge in merklichem Ausmaß beeinflußt, wenn man die Streuung der Meßwerte berücksichtigt, die man für identische Versuchsansätze erhält. Die gemessenen C/Ag- und O/Ag-Atomverhältnisse streuen zwischen ungefähr 0,3 und 0,6 bzw. 0,1 und 0,3, ohne daß diesen Schwankungen ähnliche oder zumindest mit diesen Schwankungen korrelierbare Änderungen im I/Ag-Atomverhältnis beobachtet werden können. Das Ausmaß der Oberflächenbelegung durch Kohlenstoff und Sauerstoff ist unabhängig davon, ob die Proben mit Iodidlösung in Kontakt gebracht wurden oder nur in einem Blindversuch in Wasser aufbewahrt und dann analysiert wurden. Als Quellen für die Verunreinigungen kommt neben der Reaktionslösung selbst und dem Atmosphärenkontakt der Probe auch das Spülen der Probe mit Aceton in Frage.

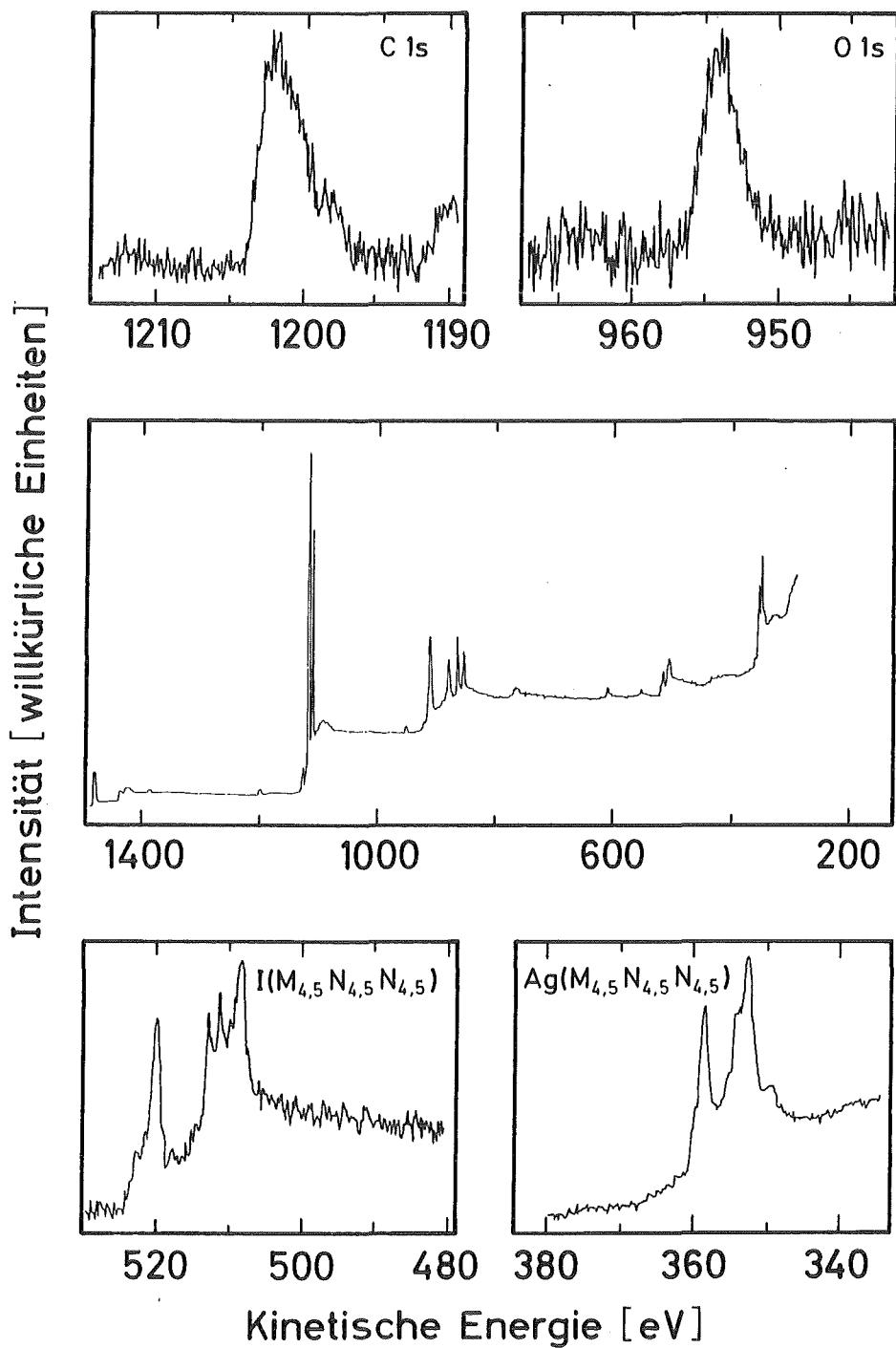


Abb. 58: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) einer polykristallinen Silberoberfläche nach ca. 16 h Kontakt mit einer wässrigen, iodidhaltigen Lösung. Neben dem Übersichtsspektrum (Mitte) sind mehrere für die Analyse interessierende Elementspektren gezeigt.

Durch einen Vergleich der Spektren mit den in Kap. 4.2. vorgestellten Ergebnissen läßt sich zeigen, daß bei der Adsorption von Iodid aus wässriger Lösung an Silberoberflächen eine Chemisorption der Iodkomponente eintritt. Man beobachtet also die gleiche Iodspezies wie bei der Adsorption von molekularem Iod an Silber aus der Gasphase, solange die Oberfläche mit weniger als einer halben Monolage an Iodatomen bedeckt ist. Der Augerparameter α von Iod ergibt sich bei allen Proben, die der Iodidlösung ausgesetzt waren, zu $1138,8 \pm 0,2$ eV und stimmt damit mit dem aus der Gasphasenadsorption bestimmten Wert überein (vergleiche Tab. 11).

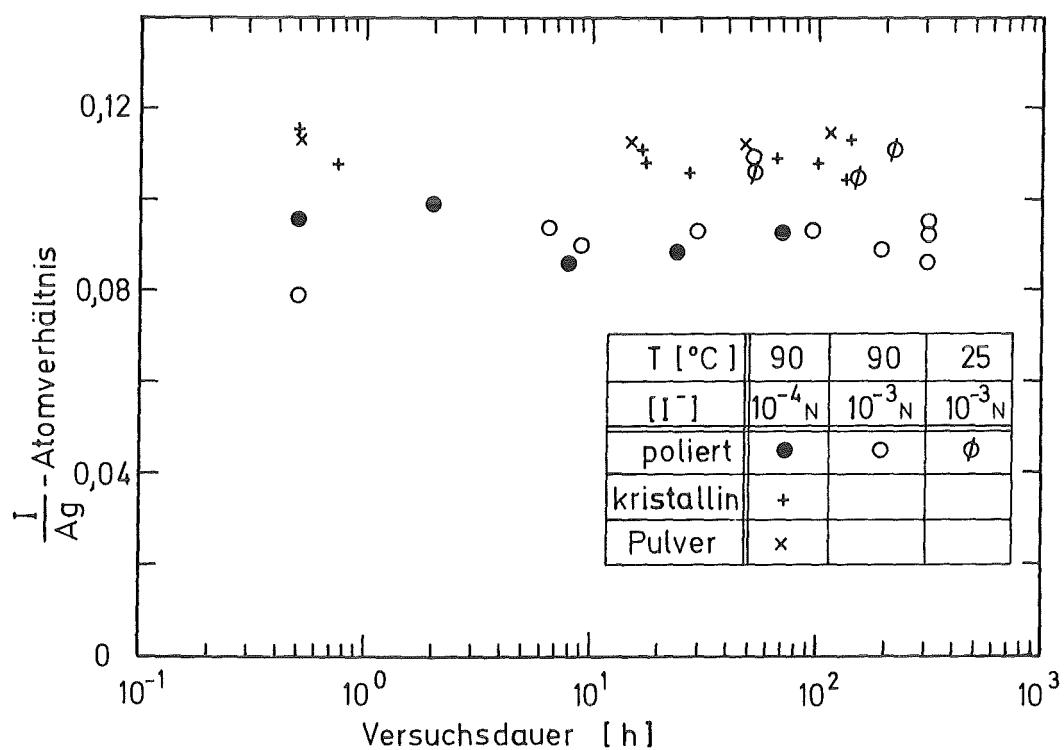
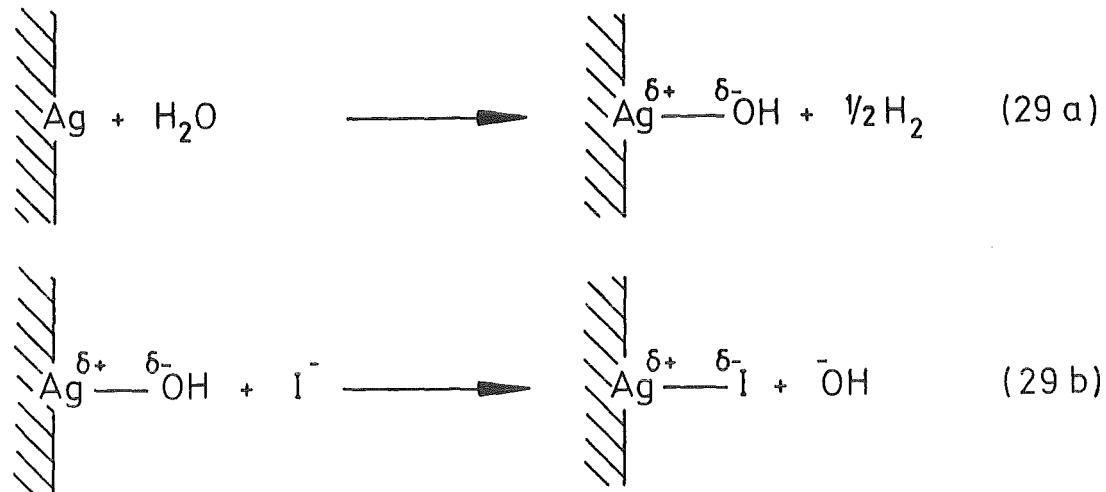


Abb. 59: Zusammenstellung der für die verschiedenen Proben und Versuchsbedingungen gemessenen I/Ag-Atomverhältnisse nach unterschiedlich langen Kontaktzeiten der Proben mit wässriger Iodidlösung. Vier der Datenpunkte der kristallinen Probenoberflächen stammen aus Versuchen, bei denen die Lösung zusätzlich 2000 ppm Borsäure enthielt (Versuchszeiten 0,5 h, 17,5 h, 66,5 h, 137,5 h).

Auch die Form des $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergangs (Abb. 58) entspricht derjenigen, die man bei ausschließlicher Anwesenheit von chemisorbiertem Iod auf einer Silberoberfläche erwartet (vergleiche Abb. 47). Die aus der wässrigen Lösung aufgenommene Menge an Iodid ist kleiner als die, die zur Bildung einer halben Monolage notwendig ist. Eine Bedeckung in dieser Größe wurde in Kap. 4.2. als der Grenzwert abgeleitet, bis zu dem auf einer Silberoberfläche nur chemisorbiertes Iod vorliegt. Das entsprechende I/Ag-Atomverhältnis beträgt ca. 0,125. Dieser Wert wird bei der Adsorption aus der wässrigen Phase in Einklang mit der getroffenen Zuordnung nicht überschritten. Durch Tiefenprofilmessungen und durch Aufnahme von winkelabhängigen Spektren an polierten Proben wird bestätigt, daß Iodid nur an der Oberfläche gebunden wird.

Da Iod in reduzierter Form in der Lösung vorliegt, erhebt sich die Frage nach der Aufrechterhaltung der Ladungsbilanz und damit nach dem Mechanismus der Adsorption. Iodid selbst kann an einer reinen Metallocberfläche nur sehr schwach (physikalisch) adsorbiert werden, da es keine Tendenz mehr zur Übernahme von Ladung aus dem Metall zeigt. Im Falle einer Physisorption würde man auch nur die Adsorption einer geringen Menge erwarten, da sich die negativ geladenen Iodidionen auf der Oberfläche gegenseitig abstoßen sollten.

Zur Ausbildung einer chemisorptiven Bindung, die den Verhältnissen bei der Gasphasenadsorption entspricht, müssen Silberatome an der Oberfläche oxidativ angegriffen werden. Da sich das Metall in wässriger Lösung befindet, wird es solange oxidiert, bis eine ausreichende Menge von Silberkationen in Lösung gegangen sind und das Redoxpotential des Paars Ag/Ag^+ dem der Lösung entspricht oder bis Passivierung eintritt. Die Möglichkeit einer Oxidation ist also prinzipiell gegeben. Auf molekularer Ebene und in neutraler Lösung kann man sich die Adsorption von Iodid wie folgt vorstellen:



Bei dem Silberatom in Gl. (29a) soll es sich um ein Atom an der Oberfläche des Festkörpers handeln, an das durch Wechselwirkung mit Wasser eine Hydroxylgruppe chemisorptiv gebunden wird. Geht das gebildete Ionenpaar in Lösung, dann entspricht diese Reaktion der Auflösung des Metalls durch eine (schwache) Säure. Andererseits kann die chemisorbierte Hydroxylgruppe auch durch ein anderes, in der Lösung befindliches Ion substituiert werden, wenn dieses eine stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat eingehen kann (im vorliegenden Fall Iodid, vergleiche Gl. (29b)). Die Annahme, daß in wässriger Lösung Hydroxylgruppen adsorbiert werden, ist sicher plausibel, da man nicht mit einer vollständig unbeeinflußten, quasi reinen Oberfläche rechnen kann, wenn sich ein Festkörper in Kontakt mit einer wässrigen Phase befindet. Ein eindeutiger experimenteller Nachweis ist allerdings mit den vorliegenden Versuchen nicht möglich, da die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Oberflächenkontaminationen die Detektion von an der Oberfläche adsorbierten Hydroxylgruppen nicht erlaubt. Anhand der Blindversuche kann ausgeschlossen werden, daß die Silberoberfläche oxidativ unter Bildung einer oxidischen Deckschicht angegriffen wird. Das zeigt sich dadurch, daß die Spektren des Substrats denen von Silbermetall entsprechen und keine anderen Oxidationsstufen nachgewiesen werden können. Diese Befunde schließen aber nicht aus, daß Wassermoleküle oder Hydroxylgruppen an der Substratoberfläche chemisorbiert werden.

Die Verwendung von Partialladungen (δ^+ , δ^-) in den Gl. (29a) und (29b) deutet an, daß zur Chemisorption kein vollständiger Ladungstransfer notwendig ist. Das gilt insbesondere auch für Iod aufgrund der leichten Polarisierbarkeit seiner Elektronenhülle.

Abb. 59 zeigt, daß die Chemisorption von Iodid schon nach sehr kurzen Kontaktzeiten Sättigung erreicht. Daraus läßt sich folgern, daß durch die Bildung von etwa einer halben Monolage ein weiterer oxidativer Angriff nach Gl. (29a) verhindert und die Oberfläche passiviert wird.

Bei einem Teil der Versuche wurde der Iodidlösung 2000 ppm Borsäure zugegeben, da das Kühlwasser im Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors diese Komponente enthält, die bei einem Störfall ebenfalls in den Containment-Sumpf gelangt. Aus den Adsorptionsversuchen zeigt sich (vergleiche Abb. 59), daß die Anwesenheit von Borsäure keinen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten von Iodid hat. In den nach den Adsorptionsversuchen aufgenommenen XPS-Spektren konnte kein Signal von Bor beobachtet werden. Deshalb kann man annehmen, daß die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der gelösten Borsäure nur schwach ist und die viel stärkere Wechselwirkung zwischen Iodid und Silber nicht hemmen kann. Eine Erhöhung der Adsorptionsrate in Anwesenheit von Borsäure ist wegen der geringen Säurestärke und dem Fehlen einer oxidativen Wirkung gegenüber Silber nicht zu erwarten.

Auch bei Verwendung von Silberpulver mit einem Teilchendurchmesser zwischen 2,0 und 3,5 μm ergaben sich keine Unterschiede zu den Ergebnissen an ausgedehnten Probenoberflächen. Die gemessenen I/Ag-Atomverhältnisse lagen bei dem pulverförmigen Substrat zwischen 0,11 und 0,12, so daß die Adsorption pro Flächeneinheit vergleichbar ist mit den bei anderen Versuchen gefundenen Werten. Die absolute Menge muß aber natürlich wegen der erheblich größeren Oberfläche und einer nicht auszuschließenden Porenstruktur der Partikel entsprechend größer sein als bei massiven Silberproben.

4.3.2. Adsorption von molekularem Iod

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen elementarem Iod in wässriger Lösung und Silber wurden wie bei der Adsorption von Iodid massive Proben mit kristalliner und polierter Oberfläche und Silberpulver eingesetzt. Die Proben wurden Lösungen unterschiedlicher I_2 -Ausgangskonzentration ausgesetzt bis zur vollständigen Reaktion der Iodkomponente mit dem Silbersubstrat. Bei einer Ausgangskonzentration von 10^{-4} n I_2 ist die Reaktion sowohl an den polierten als auch an den kristallinen Proben bei 90°C Reaktionstemperatur nach ca. 4 h vollständig abgelaufen, während bei den Silberpulver-Proben erheblich weniger Zeit benötigt wird. Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion viel langsamer. Bei der oben angegebenen Konzentration tritt ein vollständiger Umsatz erst nach ca. 24 h ein. Die Oberflächen der kristallinen und der polierten Proben sind nach Ende des Versuchs je nach Konzentration der Iodlösung mit einem sichtbaren, unregelmäßigen Belag bedeckt, dessen Farbe von grau-gelb bis gelb reicht. An Pulver tritt keine sichtbare Veränderung ein.

Zur Untersuchung des Einflusses von gelöster Borsäure auf das Adsorptionsverhalten wurde eine polierte Probe in Anwesenheit dieser Verbindung (2000 ppm) mit I_2 -Lösung umgesetzt. Unterschiede im Reaktionsverhalten wurden dabei nicht beobachtet. Wie bei den Ergebnissen für die Adsorption von Iodid konnte weder mit XPS noch mit SIMS Bor auf der Probenoberfläche nachgewiesen werden.

Bei der Auswertung der gemessenen Spektren zeigte sich, daß sämtliche angewandten Methoden zu einer Veränderung während der Messung führen, d.h. zerstörend auf die ursprüngliche Probenoberfläche und deren Struktur wirken, was zu erheblichen Unsicherheiten bei der Interpretation der Spektren führt. Im folgenden werden die verschiedenen Befunde deshalb nur qualitativ interpretiert. Zusätzlich wird an verschiedenen Beispielen erläutert, wie sich die Probenveränderungen bei den Untersuchungen äußern.

Abb. 60 zeigt mehrere XPS-Spektren einer Probe mit ursprünglich kristalliner Oberfläche, nachdem die Probe einer 10^{-4} n I_2 -Lösung ausgesetzt war.

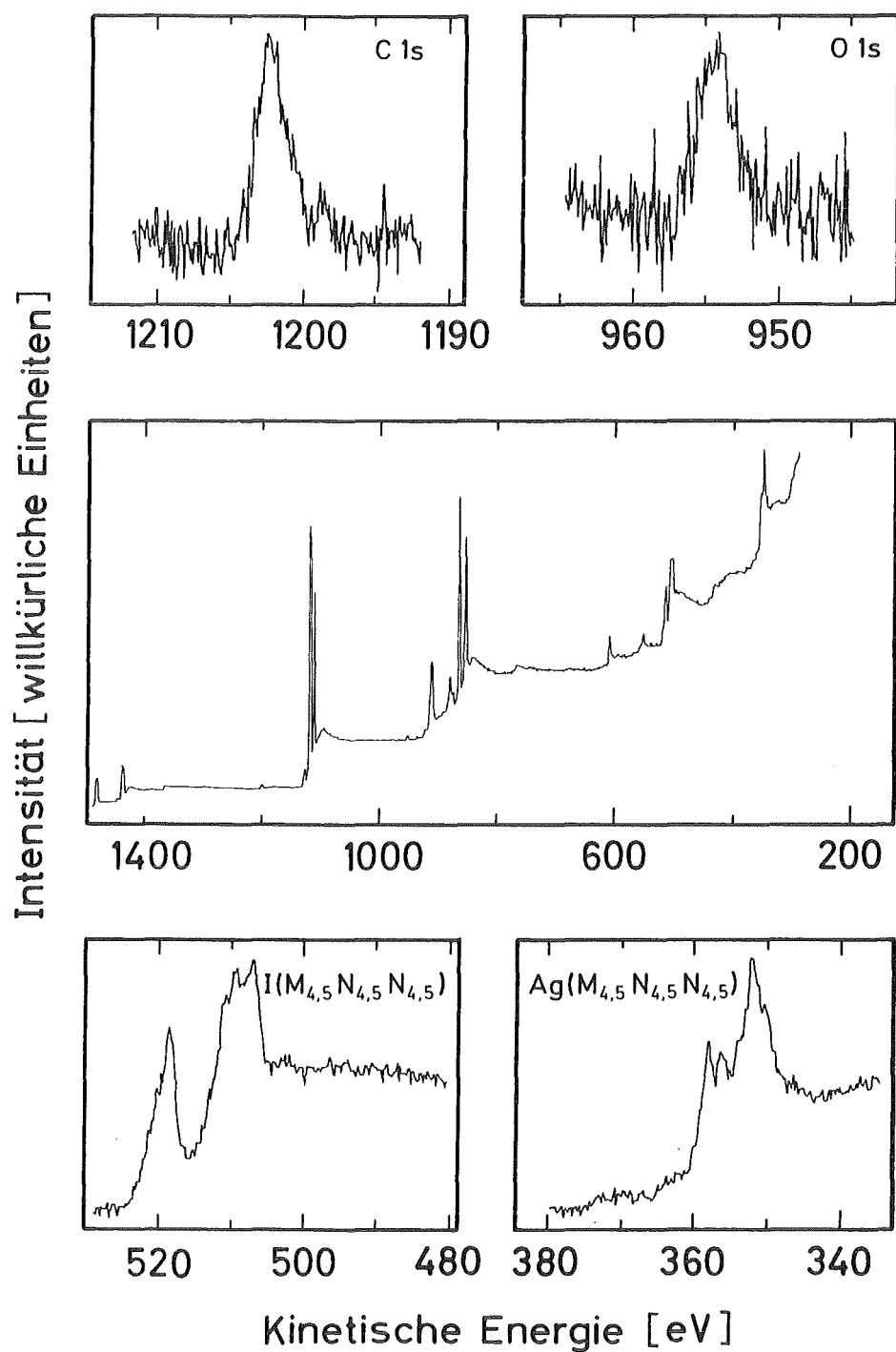


Abb. 60: XPS-Spektren (Anregung Al $K\alpha$ -Strahlung) einer polykristallinen Silberoberfläche nach Reaktion mit einer wässrigen Iodlösung (Ausgangskonzentration 10^{-4} n I_2). Neben dem Übersichtsspektrum (Mitte) sind mehrere Elementspektren gezeigt.

Aus dem I/Ag-Atomverhältnis (0,56) und der Form des $\text{Ag}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Übergangs, der deutlich sichtbar aus zwei Komponenten besteht, ergibt sich, daß die Probenoberfläche aus metallischem Silber und Silberiodid zusammengesetzt ist. Das ist insofern erstaunlich, als die durch Reaktion verbrauchte Menge an elementarem Iod ausreichen müßte, um auf der Oberfläche eine geschlossene Deckschicht mit einer Dicke im Mikrometer-Bereich zu bilden, so daß mit XPS kein metallisches Silber mehr beobachtet werden sollte. Daß trotzdem eine metallische Komponente auftritt, deutet entweder auf eine röntgenstrahlinduzierte Zersetzung des gebildeten Silberiodids oder auf das Vorhandensein unbelegter Oberflächenbereiche hin bzw. auf eine Kombination beider Effekte.

Neben Silber und Iod können auf der Probenoberfläche nur noch geringe Mengen von Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden, die der immer vorhandenen Oberflächenkontamination zugeordnet werden müssen.

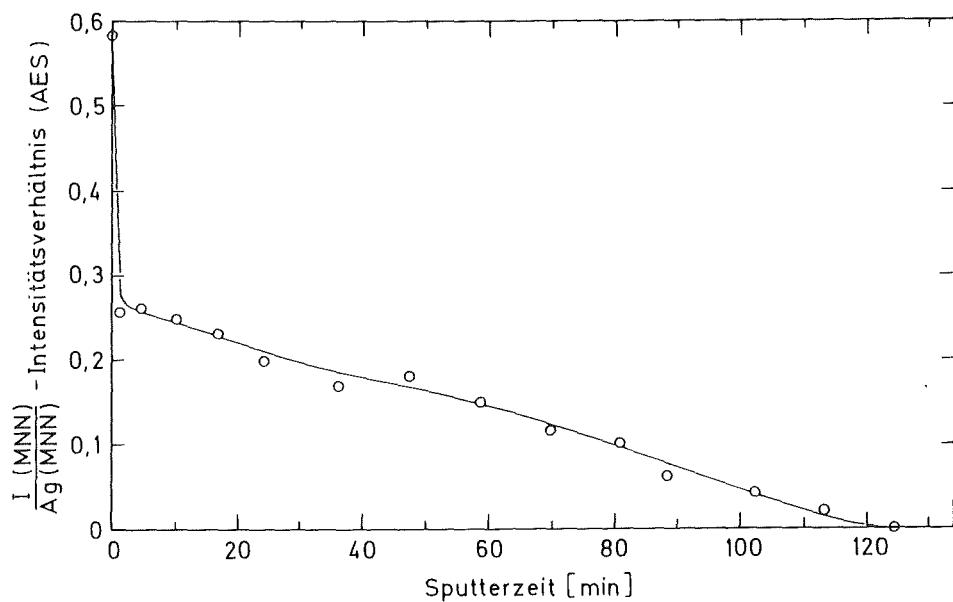


Abb. 61: Tiefenprofil der Probe, deren XPS-Spektrum in Abb. 60 gezeigt wurde (Sputterbedingungen 5 keV-Argonionen, Stromdichte $96 \text{ nA} \cdot \text{mm}^{-2}$).

Abb. 61 zeigt das an der selben Probe aufgenommene Tiefenprofil. Sein Verlauf, dargestellt in der Form des Intensitätsverhältnisses der Augerübergänge von Iod zu Silber als Funktion der Sputterzeit, zeigt gleich zu Beginn einen steilen Abfall und daran anschließend eine kontinuierliche, wesentlich langsamer verlaufende Abnahme des I/Ag-Verhältnisses, bis eine reine Metalloberfläche vorliegt. Auch der Verlauf dieses Profils spricht nicht für die Bildung einer geschlossenen Deckschicht, da man in diesem Fall ein Plateau mit einem relativ hohen Intensitätsverhältnis erwarten sollte, wie Vergleichsmessungen an reinem Silberiodid zeigen (Intensitätsverhältnis im Gleichgewicht unter vergleichbaren Versuchsbedingungen ca. 0,5). Aus den Augerspektren des gezeigten Tiefenprofils (Abb. 61) kann man auch entnehmen, daß nach kurzer Sputterzeit weder Kohlenstoff noch Sauerstoff vorhanden sind, d.h. daß beide Elemente im wesentlichen an der Oberfläche adsorbiert vorliegen.

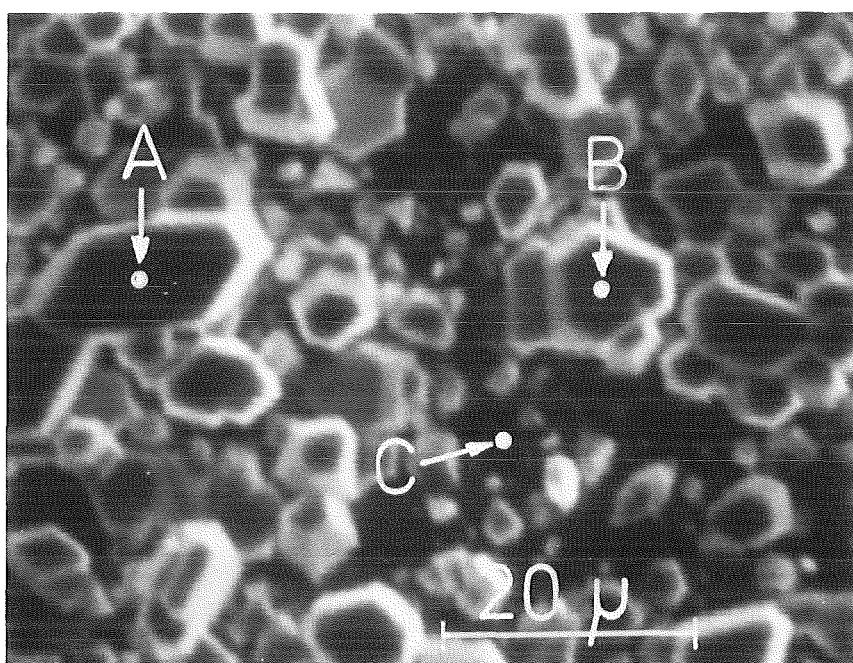


Abb. 62: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer polierten Silberoberfläche nach Reaktion mit einer 10^{-4} n I_2 -Lösung. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den Probenstellen, an den mittels EPXMA eine Lokalanalyse durchgeführt wurde (vergleiche Text).

Um direkte Informationen über die Struktur der gebildeten Reaktionsprodukte zu erhalten, wurden die bei höheren I_2 -Konzentrationen gebildeten Proben elektronenmikroskopisch untersucht. Das Ergebnis ist anhand einer Silberprobe mit polierter Oberfläche, die mit einer 10^{-4} n I_2 -Lösung zur Reaktion gebracht wurde, in den Abb. 62 und 63 gezeigt. Man sieht, daß sich auf der Oberfläche Kristalle von sehr unterschiedlichen Dimensionen gebildet haben, die bis zu mehreren Mikrometern an lateraler Ausdehnung erreichen. Zwischen den Kristallen gibt es vollständig unbedeckte Bereiche. EPXMA-Spektren an den in Abb. 62 markierten Punkten zeigen, daß die Kristalle aus Silber und Iod bestehen (Punkte A und B), während an Punkt C kein Iod nachweisbar ist. Eine nur geringe Oberflächenbelegung an dieser und ähnlichen Stellen kann natürlich wegen der relativ großen Informationstiefe von EPXMA nicht nachgewiesen werden. Für die Punkte A und B ergibt sich aus den EPXMA-Spektren nach Gl. (22) ein Atomverhältnis von ca. 0,6. Die Reichweite der elektronischen Anregung in Silberiodid kann nach Ref. 149 zu ca. 2 μm abgeschätzt werden. Aus diesem Wert folgt mit dem gemessenen Atomverhältnis, daß die Dicke der gebildeten Kristalle in Abb. 62 ca. 1 μm beträgt.

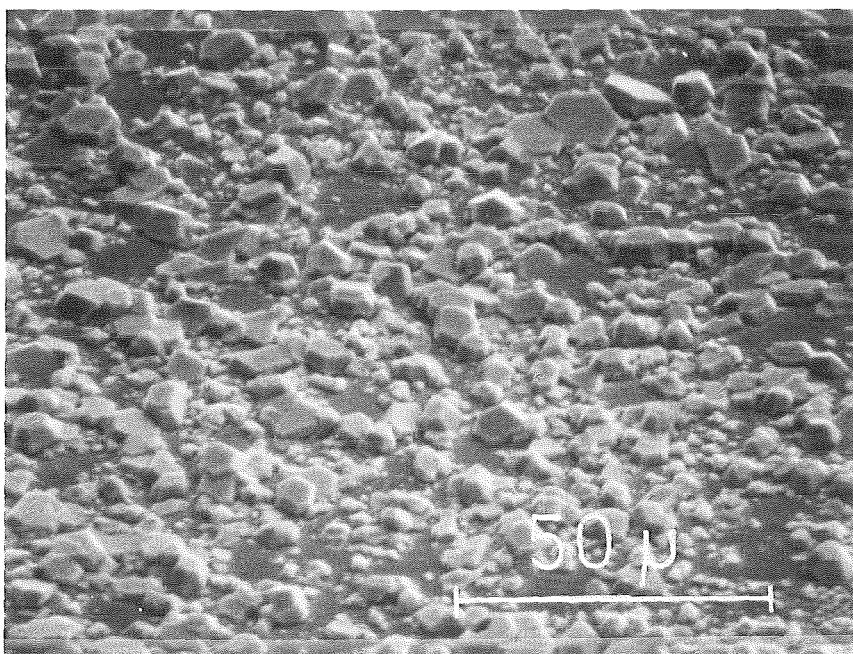


Abb. 63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer polierten Silberoberfläche nach Reaktion mit einer 10^{-4} n I_2 -Lösung. Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls betrug 40° gegen die Probennormale.

An kristallinen Oberflächen macht man im Prinzip die gleichen Beobachtungen, allerdings erscheinen die Kristalle im Mittel kleiner und schlechter ausgebildet. Unter Berücksichtigung der Morphologie der Proben kann der Verlauf des in Abb. 61 gezeigten Tiefenprofils zwanglos erklärt werden. Da die Kristalle stark in ihrer Größe und Dicke variieren und deshalb unterschiedlich schnell abgesputtert werden, muß sich aus der Augeranalyse, bei der der Elektronenstrahl die Zusammensetzung integral über einen relativ zur Kristalldimension großen Oberflächenbereich mißt, eine kontinuierliche Abnahme ergeben, deren aktueller Verlauf durch die Größenverteilung der Kristalle bestimmt wird.

Aus dem bisher Geschilderten ergibt sich, daß bei der Reaktion zwischen in Wasser gelöstem molekularem Iod und einer dieser Lösung ausgesetzten Silberoberfläche kristallines Silberiodid entsteht. Die Kristalle bedecken nur einen Teil der Substratoberfläche, d.h. das gebildete Silberiodid tritt nicht in Form einer geschlossenen Deckschicht auf. Ähnliche Beobachtungen wurden von Ritchie bei elektrochemischen Untersuchungen an Silberelektroden in Iodidlösung gemacht¹⁵⁰⁾. Man kann annehmen, daß die Reaktion im wesentlichen an den unbedeckten Teilen der Oberfläche abläuft, an denen ein direkter Kontakt zwischen dem Substrat und der Lösung möglich ist und geringere Diffusionshemmungen auftreten sollten. Von dort muß gebildetes Silberiodid an der Oberfläche bis zu einem AgI-Kristall diffundieren.

Aus XPS-Spektren und zusätzlich aufgenommenen Tiefenprofilen kann man ableiten, daß auch bei wesentlich geringeren Ausgangskonzentrationen der Iodlösung (mindestens bis hinab zu Konzentrationen von 10^{-5} n I₂) eine Aggregation des gebildeten Silberiodids unter Bedeckung nur eines Teils der gesamten Oberfläche erfolgt. Mit abnehmender Ausgangskonzentration sinken die gemessenen I/Ag-Atomverhältnisse. Gleichzeitig zeigen die Tiefenprofile einen Verlauf, der dem in Abb. 61 gezeigten sehr ähnlich ist, außer daß der Anfangswert des I/Ag-Intensitätsverhältnisses (genauso wie das Atomverhältnis aus den XPS-Spektren) niedriger ist und die Sputterzeit zur Entfernung sämtlichen Silberiodids kleiner wird. Abb. 64 zeigt das Tiefenprofil an einer kristallinen Silberoberfläche, nachdem die Probe einer $2 \cdot 10^{-5}$ n I₂-Lösung ausgesetzt war. Die Zeitachse dieser Abbildung ist direkt mit der in Abb. 61 vergleichbar.

Wie bereits erwähnt, beobachtet man unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung während der Aufnahme von XPS-Spektren eine Veränderung der Probenoberfläche. Das äußert sich visuell darin, daß eine Probe, die vor der Messung mit einer gelben Produktschicht bedeckt war, nach Aufnahme der XPS-Spektren in dem von der Röntgenstrahlung getroffenen Bereich eine graue Oberfläche zeigt. Bei der Aufnahme von zeitabhängigen XPS-Spektren nimmt das I/Ag-Atomverhältnis mit zunehmender Bestrahlungszeit um teilweise bis zu 40% ab. Gleichzeitig wächst die Intensität des $\text{Ag}(\text{M}_{4,5}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5})$ -Übergangs des Metalls.

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich, daß das Verhältnis von bedeckter zu unbedeckter Oberfläche den in den XPS-Spektren beobachteten hohen Metallanteil nicht erklären kann. Man muß deshalb auf eine röntgenstrahlinduzierte Zersetzung des Silberiodids in die Elemente schließen.

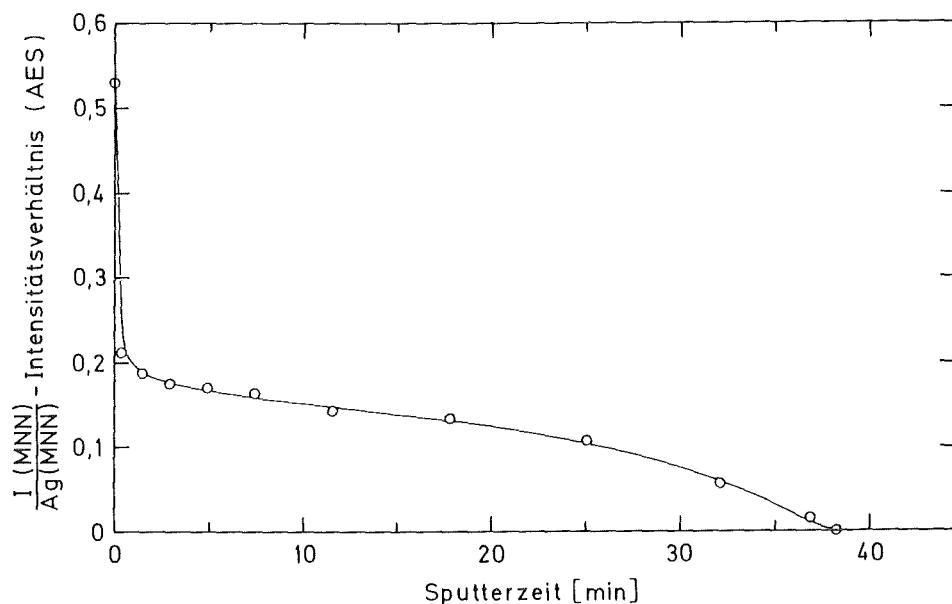


Abb. 64: Tiefenprofil an einer polykristallinen Silberprobe nach Reaktion mit einer $2 \cdot 10^{-5}$ n I_2 -Lösung (Sputterbedingungen: 5 keV-Argonionen, Stromdichte $32 \text{ nA} \cdot \text{mm}^{-2}$; die Zeitachse wurde auf eine Stromdichte von $96 \text{ nA} \cdot \text{mm}^{-2}$ umgerechnet, um einen Vergleich mit Abb. 61 zu ermöglichen).

Während Iod ins UHV desorbiert werden kann, bleiben die Silberatome auf der Oberfläche zurück und verursachen die beobachtete Farbveränderung und die Abnahme des Atomverhältnisses mit zunehmender Bestrahlungszeit. Aus den in Abb. 60 gezeigten XPS-Spektren wurde ein Atomverhältnis von 0,56 errechnet, das einen Durchschnittswert über eine Gesamtmeßzeit von ca. 2 h darstellt. Berücksichtigt man die beobachtete Probenzersetzung, so kann man einen Ausgangswert für das Atomverhältnis von ca. 0,8 abschätzen.

Auch der Beschuß der Probenoberfläche mit Elektronen bei der Aufnahme von Augerspektren (und prinzipiell auch bei der Rasterelektronenmikroskopie) führt zu erheblichen Veränderungen der Probe. Obwohl der Verlauf der gezeigten Tiefenprofile auch durch die stark unregelmäßige kristalline Bedeckung der Probe durch Silberiodid erklärt werden kann, zeigen Kontrollexperimente, daß durch Elektronenbeschuß Verlust oder Zersetzung von Silberiodid eintritt. Abb. 65 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Silberiodid bedeckten Silberoberfläche, die innerhalb eines begrenzten Bereichs mit Elektronen einer Energie von 5 keV bei einer Stromdichte von $1,2 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$ über einen Zeitraum von 15 h beschossen wurde. Man sieht deutlich das Rechteck der vom Elektronenstrahl abgerasterten Fläche. Innerhalb dieses Rechtecks ist die Zahl der Kristalle geringer als außerhalb, während diese Unterschiede vor Beginn des Experiments nicht gegeben waren. Abb. 66 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt an der Grenze des genannten Bereichs. Die innerhalb des Rechtecks verbliebenen Kristalle sind nur noch sehr undeutlich und mit unscharfen Konturen zu erkennen. Integrale EPXMA-Spektren innerhalb und außerhalb der abgerasterten Fläche zeigen, daß die nachweisbare Menge an Iod innerhalb des Rechtecks wesentlich geringer ist. Zur Deutung dieses Befundes gibt es zwei Möglichkeiten: Elektronenbeschuß kann entweder zu einer Zersetzung von Silberiodid führen oder die Verdampfung von Silberiodid ins UHV induzieren. Beide Prozesse sind prinzipiell möglich. In der Literatur findet man eine Reihe von Beispielen sowohl für elektronenbeschuß-induzierte Desorption¹⁵⁾ als auch für elektronenbeschuß-induzierte Zersetzung^{152, 153)}, die auch als "elektronisches Sputtern" bezeichnet wird. Anhand der vorliegenden Experimente kann zwischen diesen beiden Effekten aber nicht unterschieden werden.

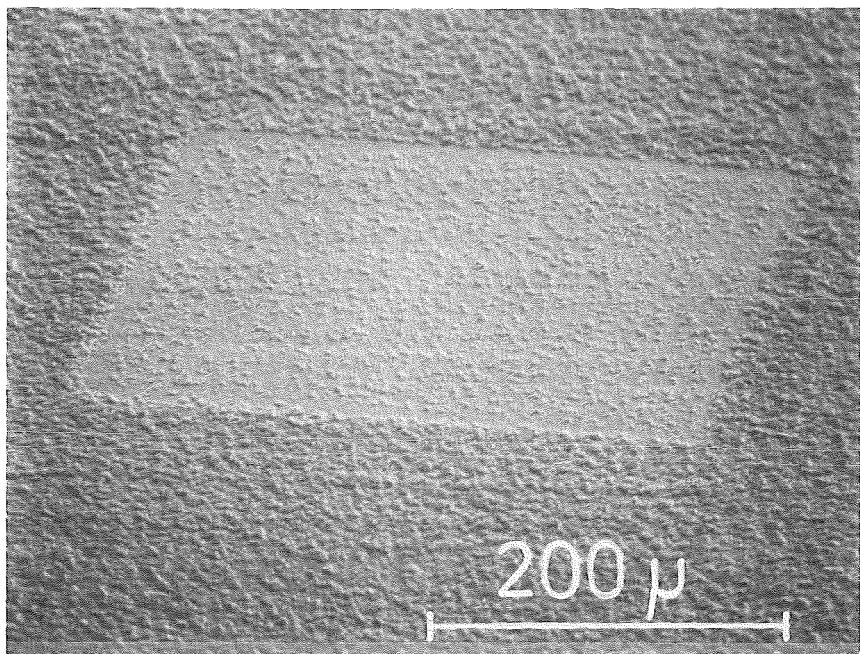


Abb. 65: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Silberiodid-Kristallen bedeckten Oberfläche, die innerhalb des Rechtecks mit Elektronen (Primärenergie 5 keV, Stromdichte $1,2 \mu\text{A} \cdot \text{mm}^{-2}$, Zeitdauer 15 h) beschossen wurde. Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls betrug 40° gegen die Probennormale.

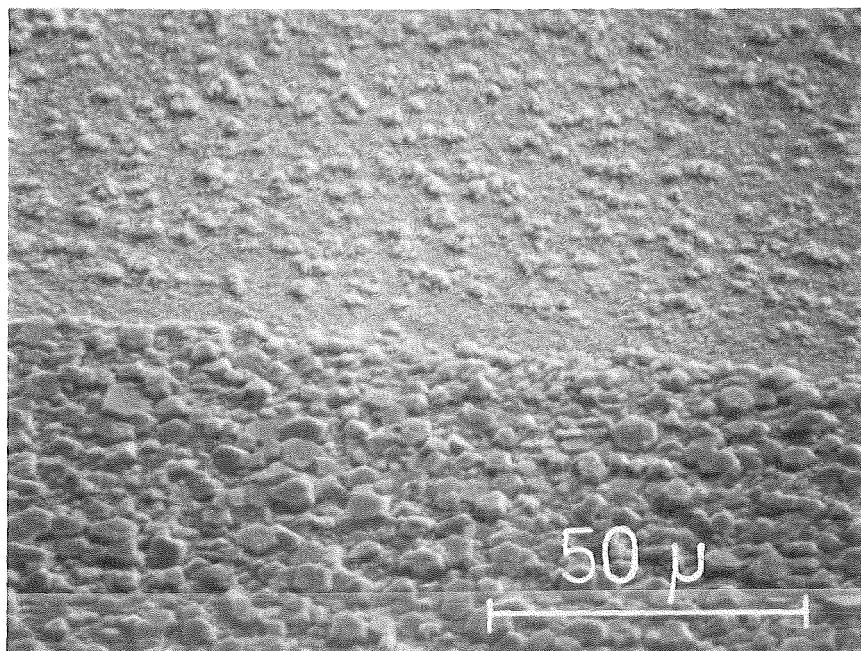


Abb. 66: Ausschnitt aus Abb. 65 vom unteren Rand des mit dem Elektronenstrahl abgerasterten Bereichs.

Prinzipiell müßte auch eine elektronenstrahlinduzierte Oberflächen-diffusion von Silberiodid in Betracht gezogen werden. Da man am Rande des Rechtecks aber keine Anreicherung von Kristallen beobachtet, kann diese Möglichkeit im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden.

Das Sputtern von Silberhalogeniden mittels Edelgasionen führt durch präferenzielles Sputtern zu einer Anreicherung von metallischem Silber auf der Oberfläche¹¹⁰⁾ (vergleiche Kap. 4.1.3.2.). Bei der Aufnahme eines Tiefenprofils durch Kombination von Sputtern und AES beobachtet man in den AES-Spektren daher ein geringeres Intensitätsverhältnis als es dem tatsächlichen Wert entspricht. Wie für die vorliegenden Proben gezeigt, kann Elektronenbeschuß ebenfalls zu Veränderungen der Probenoberfläche führen. Während der Messung eines Tiefenprofils muß man also mit einer Überlagerung beider Effekte rechnen.

Abb. 67a zeigt schematisch die geometrische Anordnung der vom Argonionen- bzw. Elektronenstrahl abgerasterten Flächen. Zusätzlich ist in Abb. 67b eine elektronenmikroskopische Aufnahme des in Abb. 67a angedeuteten Ausschnitts gezeigt. Bei der Probe handelt es sich um eine ursprünglich mit Kristallen bedeckte Silberoberfläche, an der ein Tiefenprofil aufgenommen wurde. Die Messung wurde nach ungefähr der Hälfte der Zeit abgebrochen, die zum vollständigen Absputtern des Silberiodids notwendig gewesen wäre. Die Aufnahme in Abb. 67b zeigt die Übergangszone zwischen den beiden Bereichen, die sowohl von Elektronen als auch von Argonionen (rechts) bzw. nur von Argonionen (links) getroffen wurden. Während im linken Teil die Kristalle kaum Spuren des Ionenbeschusses zeigen, sind die Kristalle in der rechten Bildhälfte wie in Abb. 66 wesentlich stärker angegriffen und haben ihre typische Kristallform verloren. Parallel dazu zeigen EPXMA-Spektren, daß die relative Signalintensität von Iod unter dem Einfluß beider Teilchenstrahlungen stärker abgenommen hat als unter reinem Ionenbeschuß. Daraus kann man folgern, daß der Verlauf eines Tiefenprofils bei den hier untersuchten Proben wesentlich auch von der Intensität des Elektronenbeschusses abhängt.

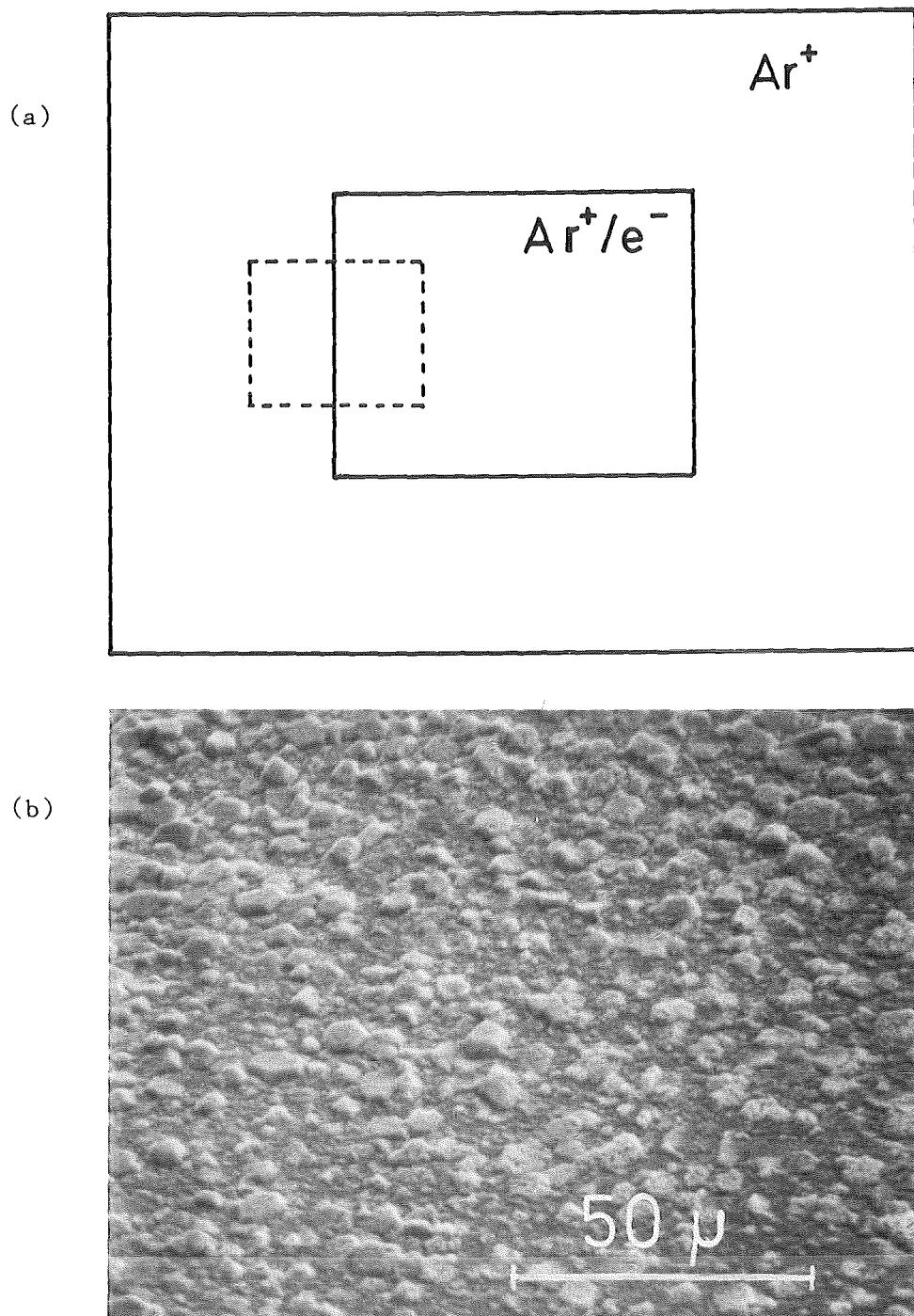


Abb. 67: (a) Schematische Darstellung der Justierung von Argonionen- und Elektronenstrahl auf einer Probenoberfläche während der Messung von Tiefenprofilen. Das gestrichelt eingezeichnete Rechteck gibt die Lage der in (b) gezeigten Aufnahme wieder. (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Übergangsbereichs zwischen nur von Argonionen (linke Bildhälfte) und sowohl von Argonionen als auch von Elektronen getroffenen Probenoberfläche. Bei der Probe handelt es sich um eine vor der Tiefenprofilmessung regelmäßig mit Silberiodid-Kristallen bedeckte Oberfläche.

Letztere Vermutung kann man experimentell erhärten, indem man ein Tiefenprofil solange verfolgt, bis in den AES-Spektren kein Iodsignal mehr auftritt. Lenkt man dann den Elektronenstrahl aus seiner ursprünglichen Position auf eine Stelle ab, die bisher nur mit Argonionen beschossen wurde, kann man wieder Iod nachweisen.

Auch der Vergleich eines AES-Tiefenprofils mit einer SIMS-Analyse an der selben Probe bei gleicher Ionenstromdichte und -energie zeigt, daß bei SIMS wesentlich länger gesputtert werden muß, um die gebildeten Silberiodidkristalle abzutragen.

Aus den geschilderten Beobachtungen ergibt sich, daß auf der Oberfläche der in wässriger Iodlösung gebildeten Proben alle eingesetzten Analysentechniken Veränderungen induzieren. Insbesondere führt Elektronenbeschuß zu einer Zerstörung der ursprünglichen Oberflächenstruktur unter Verlust von Silberiodid. Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen mittels AES erfolgt unter dem Einfluß der Primärelektronen der Sputterprozeß mit höherer Gesamt-Sputterrate. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Untersuchungen der Gasphasenadsorption von I_2 an Silberoberflächen im UHV, bei denen weder für XPS noch für AES ähnliche Einflüsse nachgewiesen werden konnten. Mögliche Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens können die verschiedenen Bildungsbedingungen oder die unterschiedlichen umgesetzten Mengen an Iod sein. Eine systematische Untersuchung der Einflüsse der verschiedenen Anregungsstrahlungen auf die Zersetzung der Probenoberfläche an den in wässriger Phase entstandenen Proben erscheint wegen ihrer starken Inhomogenität nicht sinnvoll.

Zusätzlich zu den massiven Proben wurden auch mehrere Proben aus Silberpulver mit 10^{-4} n I_2 -Lösung zur Reaktion gebracht. Unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt die Reaktion mit dem Pulver wegen der erheblich größeren Oberfläche schneller. Die gesamte Menge Iod ist nach ca. 15 min verbraucht. Abb. 68 zeigt mehrere XPS-Spektren einer dieser Pulverproben nach Reaktion mit der I_2 -Lösung. Nimmt man für die Teilchen Kugelform an, reicht die verbrauchte Menge an Iod aus, um eine mehrere zig Nanometer dicke geschlossene Deckschicht aus Silberiodid zu bilden. Wie bei den massiven Silberproben treten aber noch erhebliche Mengen an

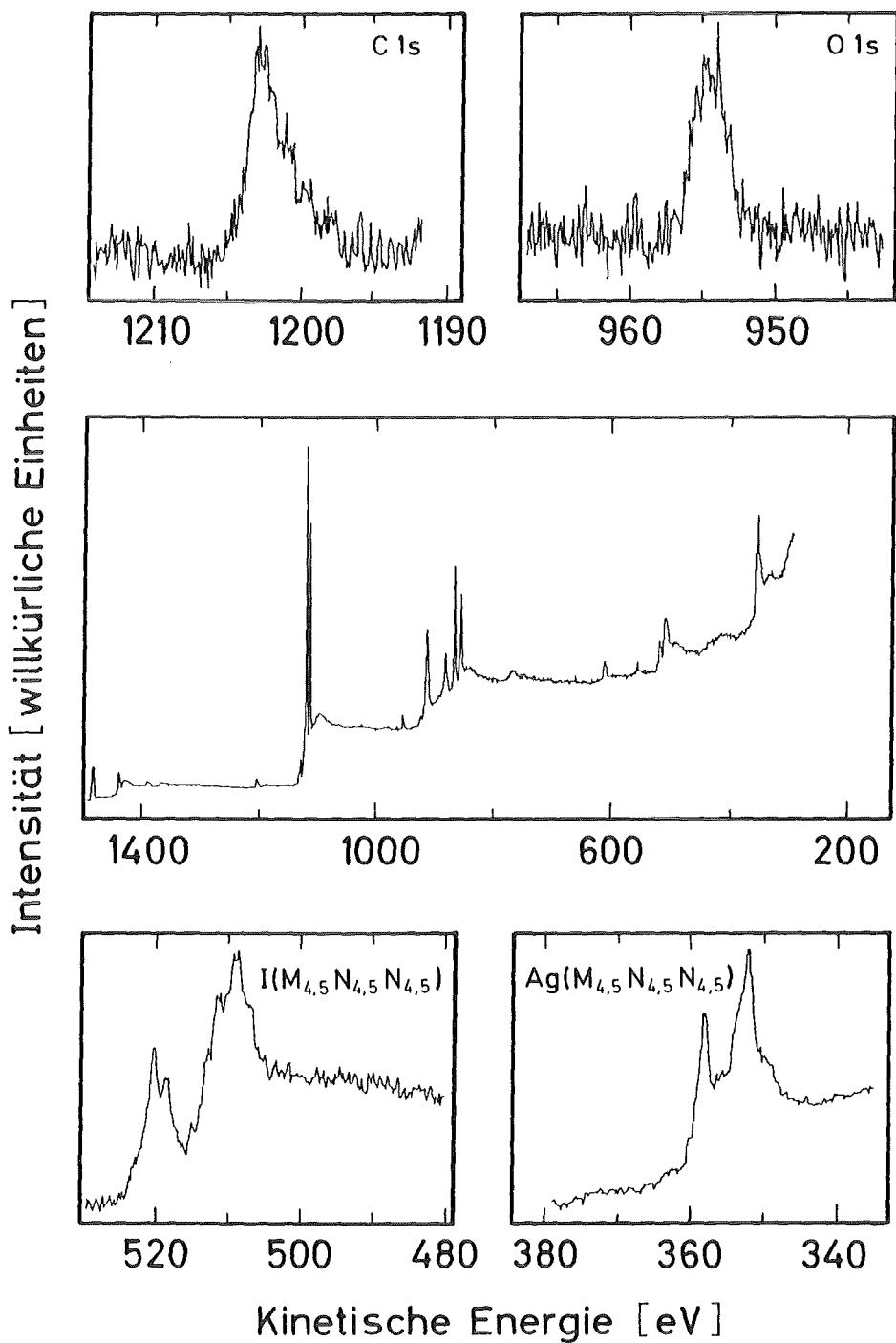


Abb. 68: XPS-Spektren (Anregung Al K α -Strahlung) der Oberfläche einer Pulverprobe nach der Reaktion mit einer 10^{-4} n I₂-Lösung. Neben dem Übersichtsspektrum (Mitte) sind noch mehrere für die Analyse wichtige Elementspektren gezeigt.

metallischem Silber auf, von dem ein Teil sicher auch durch röntgenstrahl-induzierte Zersetzung entstanden ist. Der $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Übergang zeigt deutlich zwei Komponenten, die chemisorbiertem Iod und Silberiodid zugeordnet werden können. Wesentliche Bereiche des analytisch erfaßten Volumens erscheinen also nicht mit Silberiodid, sondern nur mit einer Submonolage aus chemisorbiertem Iod belegt. Nimmt man an, daß die Reaktion an den Silberpartikeln nach dem gleichen Mechanismus wie an einer ausgedehnten Probenoberfläche abläuft, wird das beobachtete Verhalten in analoger Weise durch Aggregation von gebildetem Silberiodid verursacht.

4.3.3. Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf Störfallbedingungen

Die hier verwendeten Versuchsbedingungen stellen naturgemäß eine starke Vereinfachung des Zustandes dar, den man nach einem Kernschmelzunfall im Sumpf innerhalb des Containments erwarten kann. Man kann annehmen, daß Iod in der Hauptsache als Iodid in den Sumpf gelangt^{9,154,155)} (vergleiche auch Kap. 4.1.3.). Molekulares Iod muß (neben organischen Iodverbindungen) wegen seiner Flüchtigkeit als die chemische Form angesehen werden, in der radioaktives Iod letztlich in die Umwelt gelangen kann. Molekulares Iod kann im Sumpfwasser aus gelöstem Iodid unter dem Einfluß radioaktiver Strahlung über radikalische Reaktionsmechanismen entstehen^{155,156)}, aber auch wieder zersetzt oder weiter aufoxidiert werden (Bildung von Iodat). Zusätzlich ist molekulares Iod an verschiedenen Gleichgewichten beteiligt (z.B. Disproportionierung, Komplexbildung mit Iodid)¹⁵⁷⁾.

Der pH-Wert der wässrigen Phase sollte im wesentlichen durch die Konzentration der Borsäure und deren Pufferkapazität bestimmt sein und zwischen 5 und 6 liegen^{155,158)}. Die zu erwartende Iod-Gesamtkonzentration ergibt sich aus dem Inventar des Reaktorkerns bei einem Volumen des Sumpfs von ca. 1400 m^3 zu ca. 10^{-4} n .

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß unter den vorgegebenen Bedingungen die Reaktion zwischen gelöstem molekularem Iod und Silberoberflächen prinzipiell bis zum vollständigen Verbrauch von I_2 ablaufen kann. Das gilt auch für Silberpulver, das die bei realen Bedingungen auftretenden silberhaltigen Aerosolpartikel simulieren sollte. Wesentlich ist, daß die Reaktion nicht unter Bildung einer geschlossenen Deckschicht verläuft, die eventuell in Form einer Diffusionsbarriere hemmend auf den Ablauf der Reaktion wirken könnte. Im Fall eines Kernschmelzunfalls kann man davon ausgehen, daß Silber in stark verdünnter Form vorliegt, da es zusammen mit vielen anderen Elementen freigesetzt wird und zu Aerosolpartikeln kondensiert, so daß im Sumpf eine schnellere Reaktion ablaufen kann¹⁵⁵⁾.

Die Chemisorption von Iodid liefert keinen wesentlichen Beitrag zur Fixierung von Iod an Silber. Nach dem in Gl. (29) vorgeschlagenen

Mechanismus könnte allerdings die Bildung einer oxidischen oder hydroxidischen Deckschicht auf der Silberoberfläche zu einer Steigerung der Aufnahme von Iodid führen.

In dem relativ komplexen System, das man im Sumpf innerhalb des Containments erwarten kann, müssen sicher noch verschiedene relevante Faktoren berücksichtigt werden, um die Retention von Iod realistisch abschätzen zu können. Neben der schon erwähnten Bildung von molekularem Iod unter Strahlungseinfluß ist die Durchmischung des Sumpfs durch Konvektion oder Sieden von Einfluß auf den Transport des gelösten Iods zur Silberoberfläche. Daneben sollte die Bildung ionisch gelösten Silbers und die Zersetzung von bereits gebildetem Silberiodid durch radioaktive Strahlung in Betracht gezogen werden. Außerdem stehen neben Silber noch weitere Materialien (z.B. in den Aerosolpartikeln oder vom Boden oder von Einbauten des Containments) für eine Wechselwirkung mit gelöstem Iodid oder Iod zur Verfügung.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit verschiedenen Analysentechniken (XPS, AES, SIMS, REM, EPXMA) Untersuchungen an Aerosolpartikeln durchgeführt, die bei Simulationsexperimenten von Kernschmelzunfällen gebildet wurden. Weiterhin wurde die Adsorption von molekularem Iod aus der Gasphase an reinen Silberoberflächen unter UHV-Bedingungen sowie die Adsorption von in Wasser gelösten Iodidanionen und molekularem Iod studiert.

Die in Kap. 4.1. beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung der Aerosolproben charakterisieren wegen der relativ niedrigen Schmelzguttemperaturen nur das Freisetzungerverhalten von leichter flüchtigen Spaltprodukten und Strukturmaterialien während der Aufheizphase eines Kernschmelzunfalls. Infolgedessen wird die Freisetzung von schwerflüchtigen Materialien (z.B. Edelstahlkomponenten, Urandioxid, Zircaloy) praktisch nicht beobachtet. Der hier beschriebene Freisetzungssprozeß stellt also nur einen Ausschnitt aus dem gesamten Kernschmelzprozeß dar. Andererseits ergibt sich aus der geringen Zahl an freigesetzten Elementen der gewichtige Vorteil, daß nur wenige Interferenzen in den Spektren auftreten.

Eines der wichtigsten Ergebnisse aus dem Vergleich von Oberflächen- und Gesamtzusammensetzung der Aerosolpartikel ist die Tatsache, daß bei höheren Schmelzguttemperaturen Konzentrationsgradienten beobachtet werden, die bei niedrigen Temperaturen nicht auftreten. Diese Gradienten können qualitativ mit den unterschiedlichen Kondensationstemperaturen der verdampften Materialien erklärt werden. Zunächst kondensieren die schwerflüchtigen Spezies (Ag, In) und bilden Aerosolpartikel, deren Oberfläche dann zur Kondensation von leichter flüchtigen Bestandteilen (Cd, Cs, I) zur Verfügung steht.

Tab. 12 faßt die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung der Aerosolbestandteile zusammen. Ionensputtern führte bei allen untersuchten Proben schon nach kurzer Sputterzeit zu einem Gleichgewichtszustand. Die qualitative Zusammensetzung der Oberfläche im Gleichgewicht kann als repräsentativ für die Gesamtzusammensetzung der Aerosolpartikel angesehen

werden. Deshalb können die Ergebnisse aus den XPS-Messungen, die zunächst nur für das analysierte Volumen gelten, auf die Gesamtzusammensetzung der Aerosolpartikel übertragen werden. Quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung beinhalten aufgrund einer möglichen Induktion chemischer Veränderungen durch den Sputterprozeß (z.B. $\text{Cd(OH)}_2 \rightarrow \text{CdO}$) eine gewisse Unsicherheit.

Tab. 12: Chemische Speziation der Bestandteile der Aerosolpartikel

Element	Chemische Speziation
Ag	Metall, Iodid
Cd	Hydroxid, Oxid
In	Oxid, Metall ^{a)}
Te	Dioxid ^{b)} , Metall
Cs	Hydroxid, Iodid
I	Caesiumiodid Silberiodid

a) Kein Bestandteil der Partikeloberfläche, erst nach Sputtern nachweisbar.

b) Nur an der Partikeloberfläche nachweisbar.

Die Freisetzung von Silber erfolgt im wesentlichen in metallischer Form. Für Iod zeigt sich, daß es als (wasserlösliches) Caesiumiodid und, in geringerem Umfang, als Silberiodid vorliegt. Sobald die Aerosolpartikel im Verlauf eines Kernschmelzunfalls in den Containment-Sumpf gelangen, wird das weitere Freisetzung- und Retentionsverhalten von Iod hauptsächlich durch die Chemie von Iodid in wässriger Lösung bestimmt. Durch das Vorhandensein metallischen Silbers ergibt sich ein Potential für die verstärkte Rückhaltung von Iod durch Wechselwirkung mit Iodid oder mit durch Oxidation gebildetem elementarem Iod mit der Silberoberfläche.

Ein detaillierter Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit thermodynamischen Voraussagen über die chemischen Zustände der bei einem schweren Kernschmelzunfall freigesetzten Elemente^{117,118,159)} ist im Rahmen dieser Arbeit nicht beabsichtigt. Man kann jedoch feststellen, daß die experimentell gefundene Speziation mit dem thermodynamischen Ansatz bezüglich der chemischen Charakterisierung verschiedener Elemente Übereinstimmung zeigt (z.B. Caesiumhydroxid, Indiumoxid), in anderen Fällen aber Unterschiede auftreten (z.B. Tellurdioxid).

Bei den Versuchen zur Adsorption von molekularem Iod aus der Gasphase zeigte sich, daß der gesamte Prozeß formal in mehrere aufeinanderfolgende Stufen aufgeteilt werden kann, die in Abb. 69 illustriert sind. Zu Beginn erfolgt dissoziative Chemisorption an der polykristallinen Silberoberfläche, bis sich eine Bedeckung von ungefähr einer halben Monolage gebildet hat (Abb. 69a); erst danach beginnt die Bildung von Silberiodid (Abb. 69b). Chemisorbiertes Iod und Iod in Silberiodid können anhand unterschiedlicher chemischer Verschiebungen des $I(M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5})$ -Augerübergangs, die durch extraatomare Relaxationseffekte während der Elektronenemission bedingt sind, eindeutig voneinander unterschieden werden.

Die Reaktion unter Bildung von Silberiodid schreitet fort, bis sich eine erste geschlossene, gleichmäßig dicke Deckschicht gebildet hat (Abb. 69c), die den Fortgang der Reaktion erheblich hemmt, aber nicht unterbindet. Mit zunehmender Dicke der Deckschicht wird die Hemmung immer größer. Mittels XPS kann die Reaktion im UHV nur solange verfolgt werden, bis sich eine ca. 10 nm starke Deckschicht ausgebildet hat (Abb. 69d).

Dann ist das gesamte Informationsvolumen von XPS in Silberiodid umgewandelt. Man kann jedoch erwarten, daß sich die Reaktion über die genannte Dicke hinaus fortsetzt.

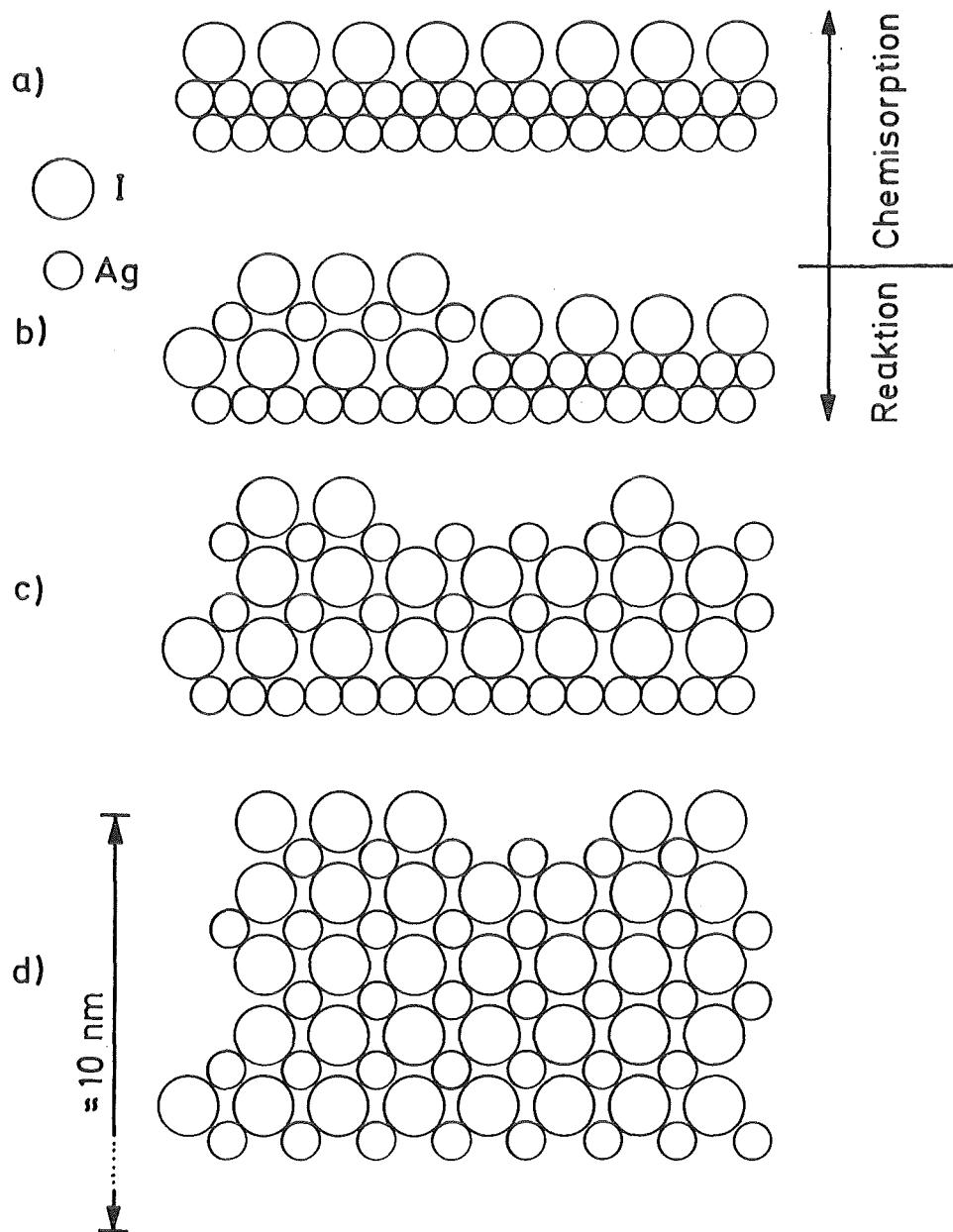


Abb. 69: Schematische Darstellung der verschiedenen Stufen der Adsorption und Reaktion von gasförmigem molekularem Iod an polykristallinen Silberoberflächen.

Bei der Adsorption von Iodid aus wässriger Lösung an verschiedenen Silberproben zeigt sich, daß die Substratoberflächen mit knapp einer halben Monolage von Iodatomen belegt werden und danach keine weitere Adsorption erfolgt. Die Bindung erfolgt chemisorptiv, wie aus dem Vergleich der Spektren mit denen der Gasphasenadsorption hervorgeht. Zur Erklärung des beobachteten Verhaltens wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der eine Aufrechterhaltung der Ladungsbilanz berücksichtigt. Er besteht aus einem oxidativen Angriff der Silberoberfläche durch das Lösungsmittel und der anschließenden Substitution adsorbierter Hydroxylanionen durch Iodidanionen.

Bei der Reaktion zwischen Silberoberflächen und in Wasser gelöstem molekularem Iod bildet sich auf der Oberfläche keine geschlossene Deckschicht aus. Die Untersuchungen zeigen vielmehr, daß einzelne voneinander deutlich abgegrenzte Kristalle unterschiedlicher Größe entstehen und daß Teile der Silberoberfläche nicht oder nur wenig bedeckt wird. Da die wässrige Lösung auch Iodid enthält, ist zumindest mit der Bildung einer Submonolage chemisorbierten Iods zu rechnen. Auf den unbelegten Teilen der Oberfläche läuft die Reaktion zwischen Substrat und Iod wahrscheinlich bevorzugt ab. Aus Versuchen mit Silberpulver kann man folgern, daß auch dort Aggregation des gebildeten Silberiodids erfolgt und keine Ausbildung einer homogenen Deckschicht.

Der geschilderte Verlauf der Reaktion zwischen in Wasser gelöstem I_2 und Silber unterscheidet sich stark von dem der Adsorption aus der Gasphase unter UHV-Bedingungen. Während man im letzteren Fall die Bildung einer geschlossenen regelmäßigen Deckschicht mindestens bis zu einer Dicke von 10 nm beobachtet, erfolgt in der wässrigen Phase und bei vergleichsweise viel höheren Umsätzen eine stark unregelmäßige Bedeckung der Silberoberfläche mit Silberiodidkristallen. Diese Unterschiede können durch mehrere Faktoren ausgelöst werden. Neben den Unterschieden im absoluten Umsatz können sowohl die für beide Reaktionen stark unterschiedlichen Iodkonzentrationen als auch die Unterschiede in der physikalisch-chemischen Umgebung (UHV bzw. wässrige Phase) ursächlich sein. Anhand der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche kann eine Unterscheidung nicht getroffen werden. Je nachdem, welcher Prozeß die Unterschiede bedingt, können die im UHV erzielten Ergebnisse nur

eingeschränkt auf die Verhältnisse bei Gegenwart einer Gasphase übertragen werden.

Bei der Diskussion der vorliegenden Ergebnisse der Adsorptionsversuche in Hinblick auf reale Bedingungen muß berücksichtigt werden, daß bei einem Kernschmelzunfall der größte Teil des Spaltiods an Partikel gebunden und nicht gasförmig freigesetzt wird⁹⁾. Da zudem die Verweilzeit der Aerosolpartikel in der Gasphase nur relativ kurz ist⁵⁾, kann der Beitrag der Adsorption von Iod aus der Gasphase an Silberoberflächen zum gesamten Retentions- und Freisetzungsvorverhalten nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Wie oben bereits erwähnt, liegt der wesentliche Anteil von Iod in den Aerosolpartikeln als wasserlösliches Iodid vor. Nach der Sedimentation der Aerosolpartikel in das Sumpfwasser und Auflösung des Iodids können Oxidationsprozesse zusätzlich zur Bildung von molekularem Iod führen. Silber, das als hauptsächlicher Reaktionspartner bei der Rückhaltung von Iod angesehen wird, bindet nach den vorliegenden Ergebnissen Iodid aus der wässrigen Phase chemisorptiv nur bis zu einer Oberflächenbelegung von maximal einer halben Monolage. Ein zusätzliche Fixierung von Iodid wäre denkbar, wenn Silber zuvor durch andere Prozesse oxidiert würde.

Ein erheblicher Iodumsatz an Silberoberflächen ergibt sich mit gelöstem molekularem Iod. Für den Fall, daß das vorhandene Iodidinventar vollständig zu I_2 oxidiert werden kann, ist nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit ein vollständiger Umsatz zu Silberiodid möglich. Der Umsatz dieser Reaktion hängt unter Störfallbedingungen allerdings von einer ganzen Reihe weiterer Parameter ab. Dazu zählen neben der Bildungsgeschwindigkeit von molekularem Iod aus Iodid z.B. die Durchmischung des Sumpfwassers durch Konvektion oder Sieden und damit die Geschwindigkeit des Transports von I_2 zu den Silberoberflächen. Außerdem kann ein Verlust von elementarem Iod in die Gasphase sowie durch die radiolytische Zersetzung von schon gebildetem Silberiodid den Umsatz beeinflussen.

6. Literatur

- 1) Bundesminister für Forschung und Technologie (Hrsg.), "Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke - Eine Untersuchung zu dem durch Störfälle in Kernkraftwerken verursachten Risiko", Hauptband und 8 Fachbände, Verlag TÜV Rheinland, Köln, 1979 - 1981.
- 2) R.L.Ritzman et al., in "Reactor Safety Study, An Assessment of Accident Risk in US Commercial Nuclear Power Plants", WASH 1400 (NUREG 75/014), Anhang 7, US Atomic Energy Commission, 1975.
- 3) K. Hassmann, J.P. Hosemann, Nucl. Engng. Design 80, 285 (1984).
- 4) D.O. Campbell, A.P. Malinauskas, W.R. Stratton, Nucl. Technol. 53, 111 (1981).
- 5) G.W. Parker, G.E. Creek, Nucl. Technol. 53, 135 (1981).
- 6) H. Bunz, W. Schikarski, W. Schöck, Nucl. Technol. 53, 141 (1981).
- 7) A. Seidel, in "Kernbrennstoffkreislauf", C. Keller, H. Möllinger (Hrsg.), S. 121, Band 2, Hüthig, Heidelberg, 1978.
- 8) H.A. Morewitz, Nucl. Technol. 53, 120 (1981).
- 9) H. Albrecht, H. Wild, "Behavior of I, Cs, Te, Ba, Ag, In, and Cd During Release from Overheated PWR Cores", Int. Meeting on Severe Light Water Reactor Accident Evaluation 28. Aug. - 1. Sept. 1983, Cambridge, Mass.
- 10) A.W. Czanderna (Hrsg.), "Methods of Surface Analysis", Methods and Phenomena 1 - Their Applications in Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 11) O. Brümmer, J. Heydenreich, K.H. Krebs, H.G. Schneider, "Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen", Vieweg, Braunschweig, 1980.
- 12) R.E. Honig, Thin Solid Films, 31, 89 (1976).
- 13) D.M. Hercules, S.H. Hercules, J. Chem. Ed. 61, 402, 483, 592 (1984).
- 14) R. Holm, in "Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik", Band 5, 4. Aufl., S. 519, Verlag Chemie, 1980.
- 15) T. Novakov, P.K. Mueller, A.E. Alcocer, J.W. Otvos, J. Colloid Interface Sci. 39, 225 (1972).

- 16) G.E. Cabaniss, R.W. Linton, in "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemical Analysis and Biological Fate", S. 277, Batelle-Press, Columbus, Ohio, 1981.
- 17) X.B. Cox, R.W. Linton, in "Microbeam Analysis", K.F.J. Heinrich (Hrsg.), S.170 , San Francisco Press Inc., San Francisco, 1982.
- 18) J.G. Dillard, R.D. Seals, J.P. Wightman, NASA Contractor Report 3153, 1979.
- 19) D.F.S. Natusch, E.R. Denoyer, T.R. Keyser, S.E. Kirton, D.R. Taylor, M.V. Zeller, AIChE Symp. Ser. 201, 76, 127 (1980).
- 20) K.F.J. Heinrich (Hrsg.), "Characterization of Particles", NBS Spec. Publ. 533, Washington, D.C., 1982.
- 21) D.F.S. Natusch, P.K. Hopke (Hrsg.), "Analytical Aspects of Environmental Chemistry", Chemical Analysis - A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, Band 64, J. Wiley, New York, 1983.
- 22) R.L. Dod, T. Novakov, in "Industrial Applications of Surface Analysis", L.A. Casper, C.J. Powell (Hrsg.), S. 397, ACS Symp. Ser. 199, Washington D.C., 1982.
- 23) R. Mason, M. Textor, Proc. Roy. Soc. London, A356, 47 (1977).
- 24) W.R. Salaneck, H.R. Thomas, R.W. Bigelow, C.B. Duke, J. Chem. Phys. 72, 3674 (1980).
- 25) S.B. Dicenzo, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, Phys. Rev. B24, 6143 (1981).
- 26) G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo, D.N.E. Buchanan, Phys. Rev. B25, 3020 (1982).
- 27) S.B. Dicenzo, G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, Surf. Sci. 121, 411 (1982).
- 28) M. Grunze, P.A. Dowben, Appl. Surf. Sci. 10, 209 (1982), und dort zitierte Literatur.
- 29) J.G. Dillard, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, G. Kirch, G. Pfennig, H.J. Ache, J. Phys. Chem. 88, 4104 (1984).
- 30) J.G. Dillard, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, G. Kirch, G. Pfennig, H.J. Ache, J. Phys. Chem. 88, 5345 (1984).
- 31) J.G. Jenkin, R.C.G. Leckey, J. Liesegang, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 12, 1 (1977).
- 32) R.G. Steinhardt Jr., E.J. Serfass, Anal. Chem. 23, 1585 (1951).

- 33) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, "ESCA: Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967.
- 34) J.E. Castle, R.H. West, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 19, 409 (1980).
- 35) J.E. Castle, L.B. Hazell, R.H. West, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 16, 97 (1979).
- 36) K. Yates, R.H. West, Surf. Interface Anal. 5, 133 (1983).
- 37) R.T. Lewis, M.A. Kelly, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 20, 105 (1980).
- 38) T.L. Barr, in "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), S. 283, Wiley, Chichester, 1983.
- 39) S. Aksela, H. Aksela, M. Vuontisjärvi, J. Väyrynen, E. Lähteenkorva, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 11, 137 (1977).
- 40) L.O. Werme, T. Bergmark, K. Siegbahn, Phys. Scripta 6, 141 (1972).
- 41) D.A. Shirley, Phys. Rev. B5, 4709 (1972).
- 42) J.T. Grant, J. Vac. Sci. Technol. A2, 1135 (1984).
- 43) T.A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1975.
- 44) M.A. Brisk, A.D. Baker, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 197 (1975).
- 45) W.J. Pardee, G.D. Mahan, Phys. Rev. B11, 3614 (1975).
- 46) A. Barrie, Chem. Phys. Lett. 19, 109 (1973).
- 47) G. Dufour, J.-M. Mariot, P.-E. Nilsson-Jatko, R.C. Karnatak, Phys. Scripta 13, 370 (1976).
- 48) C.W. Bates Jr., G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan, Phys. Lett. A72, 178 (1979).
- 49) D.A. Shirley, in "Photoemission in Solids I", M. Cardona, L. Ley (Hrsg.), S. 165, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, 1978.
- 50) C.D. Wagner, J. Chem. Soc. Faraday Disc. 60, 291 (1975).
- 51) T.D. Thomas, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 20, 117 (1980).
- 52) S.P. Kovalczyk, L. Ley, F.R. McFeely, R.A. Pollak, D.A. Shirley, Phys. Rev. B9, 381 (1974).
- 53) S.P. Kovalczyk, R.A. Pollak, F.R. McFeely, L. Ley, D.A. Shirley, Phys. Rev. B8, 2387 (1973).
- 54) C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, Anal. Chem. 51, 466 (1979).

- 55) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Hrsg.), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1976.
- 56) S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).
- 57) D.R. Penn, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 29 (1976).
- 58) J. Szajman, R.C.G. Leckey, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 23, 83 (1981).
- 59) C.J. Powell, Surf. Sci. 44, 29 (1974).
- 60) M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- 61) C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11, 212 (1974).
- 62) E.R. Jones, J.T. McKinney, M.B. Webb, Phys. Rev. 151, 476 (1966).
- 63) P.W. Palmberg, T.N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39, 2425 (1968).
- 64) S. Evans, R.G. Pritchard, J.M. Thomas, J. Phys. C10, 2483 (1977).
- 65) D.C. Jackson, T.E. Gallon, A. Chambers, Surf. Sci. 36, 381 (1973).
- 66) M.P. Seah, Surf. Sci. 32, 703 (1972).
- 67) C.D. Wagner, Anal. Chem. 49, 1282 (1977).
- 68) M.P. Seah in "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), S. 181, Wiley, Chichester, 1983.
- 69) J.H. Scofield, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129 (1976).
- 70) R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Manson, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 389 (1976).
- 71) T.C. O'Haver, Anal. Chem. 51, 91A (1979).
- 72) L. Reimer, G. Pfefferkorn, "Rasterelektronenmikroskopie", 2. Aufl., Springer, Berlin, 1977.
- 73) S.J.B. Reed, "Electron Microprobe Analysis", Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
- 74) K.F.J. Heinrich, "Electron Beam X-ray Microanalysis", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1981.
- 75) D.R. Beaman, J.A. Isasi, "Electron Beam Microanalysis", ASTM Spec. Techn. Publ. 506, Philadelphia, Pa., 1972.
- 76) J. Cazaux, Rev. Phys. Appl. 10, 263 (1975).
- 77) C.T. Hovland, in "Proc. 7th. Intern. Vac. Congr. & 3rd. Intern. Conf. Solid Surf.", S. 2363, Wien, 1977.
- 78) S.M. Daiser, J.L. Maul, M.A. Kelly, Fresenius Z. Anal. Chem. 319, 845 (1984).

- 79) H. Petersen, W. Braun, A.M. Bradshaw, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319, 625 (1984).
- 80) K. Yates, R.H. West, *Surf. Interface Anal.* 5, 217 (1983).
- 81) H. Liebl, *Anal. Chem.* 46, 22A (1974).
- 82) A. Benninghoven, A. Müller, *Phys. Lett.* 40A, 169 (1972).
- 83) A.E. Hughes, C.C. Phillips, *Surf. Interface Anal.* 4, 220 (1982).
- 84) Vacuum Generators Ltd., East Grindstead, UK, private communication.
- 85) H. Albrecht, V. Matschoss, H. Wild, *Nucl. Technol.* 40, 278 (1978).
- 86) H. Albrecht, V. Matschoss, H. Wild, *Nucl. Technol.* 46, 559 (1979).
- 87) H. Albrecht, H. Wild, "Review of the Main Results of the SASCHA Program on Fission Product Release under Core Melting Conditions", ANS Topical Meeting on Fission Product Behavior and Source Term Research, 15.-17. Juli 1984, Snowbird, Utah.
- 88) J. Gavriolic in "Characterization of Particles", K.F.J. Heinrich (Hrsg.), S. 21, NBS Spec. Publ. 533, Washington, DC, 1982.
- 89) J.A. Small, K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury, R.L. Myklebust, C.E. Fiori, in "Characterization of Particles", K.F.J. Heinrich (Hrsg.), S. 29, NBS Spec. Publ. 533, Washington, DC, 1982.
- 90) R. Bulpett, *Vacuum* 34, 481 (1984).
- 91) Ref. 74, S. 219.
- 92) Ref. 73, S. 275.
- 93) Ref. 73, S. 236.
- 94) Ref. 73, S. 277.
- 95) Ref. 73, S. 379.
- 96) R. Kelly, *Surf. Sci.* 90, 280 (1979).
- 97) D.R. Stull, H. Prophet, "JANAF Thermodynamical Tables", US Government Printing Office, Washington, 1971.
- 98) M.W. Chase, J.L. Curnutt, A.T. Hu, H. Prophet, A.N. Syvrud, L.C. Walker, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 3, 311 (1974).
- 99) W.E. Morgan, J.R. Van Wazer, W.J. Stec, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 751 (1973).
- 100) M.K. Bahl, R.L. Watson, K.J. Irgolic, *J. Chem. Phys.* 66, 5526 (1977).
- 101) M.K. Bahl, R.L. Watson, K.J. Irgolic, *J. Chem. Phys.* 68, 3272 (1978).

- 102) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Silber, Band A3, B1, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- 103) J.C. Fuggle, L.M. Watson, D.J. Fabian, Surf. Sci. 49, 61 (1975).
- 104) C.D. Wagner, D.A. Zatko, R.H. Raymond, Anal. Chem. 52, 1445 (1980).
- 105) S. Hofmann, J.M. Sanz, J. Trace Microprobe Techn. 1, 213 (1982-83).
- 106) D. Cubicciotti, J.E. Sanecki, J. Nucl. Mat. 78, 96 (1978).
- 107) H.-H. Emons, W. Horlbeck, D. Kiessling, Z. anorg. allg. Chem. 488, 212 (1982).
- 108) R. Wiswanathan, K. Hilpert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 125 (1984).
- 109) R. Kelly, N.Q. Lam, Rad. Eff. 19, 39 (1973).
- 110) H.M. Naguib, R. Kelly, Rad. Eff. 25, 1 (1975).
- 111) G.K. Wolf, in "Topics in Current Chemistry", Band 85, S. 4, Springer, Berlin, 1979.
- 112) H.M. Naguib, R. Kelly, Rad. Eff. 25, 79 (1975).
- 113) R. Behrisch (Hrsg.), "Sputtering by Particle Bombardment II - Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography", Anhang, Topics in Applied Physics, Band 52, Springer, Berlin, 1983.
- 114) N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, J. Vac. Sci. Technol. 14, 181 (1977).
- 115) T.J. Chuang, C.R. Brundle, K. Wandelt, Thin Solid Films 53, 19 (1978).
- 116) H. Moers, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 117) D. Cubicciotti, Pure Appl. Chem. 57, 1 (1985).
- 118) D. Cubicciotti, B.R. Sehgal, Nucl. Technol. 65, 266 (1984).
- 119) J.C. Fuggle, E. Källne, L.M. Watson, D.J. Fabian, Phys. Rev. B16, 750 (1977).
- 120) A. Barrie, N.E. Christensen, Phys. Rev. B14, 2442 (1976).
- 121) Y. Baer, P.F. Heden, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling, K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 55 (1970).
- 122) M.G. Mason, Phys. Rev. B11, 5094 (1975).
- 123) B.L. Henke, Phys. Rev. A6, 94 (1972).
- 124) T.E. Madey, J.T. Yates Jr., N.E. Erickson, Chem. Phys. Lett. 19, 487 (1973).

- 125) A.F. Carley, M.W. Roberts, Proc. Roy. Soc. London A363, 403 (1978).
- 126) M.W. Roberts, Adv. Catal. 29, 55 (1980).
- 127) U. Bardi, G. Rovida, Surf. Sci. 128, 145 (1983).
- 128) P.H. Citrin, P. Eisenberger, R.C. Hewitt, Phys. Rev. Lett. 41, 309 (1978).
- 129) F. Forstmann, W. Berndt, P. Büttner, Phys. Rev. Lett. 30, 17 (1973).
- 130) H.H. Farrell, M.M. Traum, N.V. Smith, W.A. Royer, D.P. Woodruff, P.D. Johnson, Surf. Sci. 102, 527 (1981).
- 131) M. Maglitta, E. Zanazzi, U. Bardi, D. Sondericker, F. Jona, P.M. Marcus, Surf. Sci. 123, 141 (1982).
- 132) R.G. Jones, D.L. Perry, Surf. Sci. 88, 331 (1979).
- 133) R.G. Jones, C.F. McConville, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 127, 424 (1983).
- 134) S.P. Kovalczyk, L. Ley, F.R. McFeely, R.A. Pollak, D.A. Shirley, Phys. Rev. B9, 381 (1974).
- 135) K.B. Winterbon, "Ion Implantation Range and Energy Deposition Distribution - Low Incident Ion Energies", IFI Plenum, New York, 1975.
- 136) R. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1985.
- 137) R. Behrisch (Hrsg.), "Sputtering by Particle Bombardment I - Physical Sputtering of Single-Element Solids", Topics in Applied Physics, Band 47, Springer, Berlin, 1981.
- 138) N. Matsunami et al., Atomic Data Nucl. Data Tab. 31, 1 (1984).
- 139) M.I. Guseva, Sov. Phys. Solid State 1, 1410 (1960).
- 140) F. Keywell, Phys. Rev. 97, 1611 (1955).
- 141) P.A. Dowben, R.G. Jones, Surf. Sci. 88, 348 (1973) und dort zitierte Literatur.
- 142) J.L. Weininger, J. Electrochem. Soc. 105, 577 (1958).
- 143) S.K. Bose, S.C. Sircar, Transact. Indian Inst. Met. 33, 37 (1980).
- 144) S.K. Bose, S.C. Sircar, Transact. Indian Inst. Met. 33, 45 (1980).
- 145) W.H. Weinberg, C.M. Comrie, R.M. Lambert, J. Catal. 41, 489 (1976).
- 146) P. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3, 95 (1957).

- 147) P. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 5, 78 (1958).
- 148) P.W. Atkins, "Physical Chemistry", S. 803, Oxford University Press, Oxford, 1979.
- 149) Ref. 72, S. 199.
- 150) I.M. Ritchie, Appl. Surf. Sci. 22/23, 1049 (1985).
- 151) T.E. Madey, J.T. Yates jr., J. Vac Sci. Technol. 8, 525 (1971).
- 152) H. Overeijnder, M. Szymonski, A. Haring, A.E. De Vries, Rad. Effects 36, 63 (1978).
- 153) N. Itoh, Nucl. Instr. Methods 132, 201 (1976).
- 154) M.F. Osborne, J.L. Collins, R.A. Lorenz, K.S. Norwood, "Fifth Int. Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety", Karlsruhe, 9.-13. Sept. 1984, Report KfK 3880, S. 1357.
- 155) W. Morrell, K.H. Neeb, F. Richter, Atomwirtschaft - Atomtechnik 30, 267 (1985).
- 156) C.-C. Lin, Inorg. Nucl. Chem. 42, 1101 (1980).
- 157) D.A. Palmer, M.H. Lietzke, Radiochim. Acta 31, 37 (1982).
- 158) H.J. Schröder, Chemiker-Zeitung 108, 55 (1984).
- 159) R. Hahn, H.J. Ache, Nucl. Technol. 67, 407 (1984).

Anhang A: Parameter bei der Beladung von polykristallinem Silber^{a)}
mit molekularem Iod aus der Gasphase.

Beladung [L]	XPS					AES	
	Bindungsenergie [eV]		Augerparameter α [eV] ^{b)}		$(I/Ag)_{At.}^{c)}$		
	Ag 3d _{5/2}	I 3d _{5/2}	Ag	I	$\Gamma^{d)}$		
0,054	368,2	619,1	726,0	1138,7	0,07	0,39	0,08
0,13	368,2	619,0	726,1	1138,9	0,09	0,47	0,11
0,13	368,2	619,2	726,0	1138,8	0,09	0,46	-
0,14 ^{a)}	368,2	619,1	726,0	1138,7	0,09	0,48	-
0,20	368,2	619,3	726,0	1139,0	0,14	0,69	0,16
				1137,6			
0,25	368,1	619,2	-	-	0,18	0,85	0,19
0,30	368,1	619,3	726,0	1139,0	0,19	0,87	0,22
0,30	368,2	619,3	726,0	1138,9	0,20	0,91	0,22
				1137,7			
0,38	368,1	619,3	726,1	1139,1	0,24	1,03	0,27
			724,3	1137,9			
0,40	368,1	619,3	-	-	0,28	1,11	-

Anhang A: (Fortsetzung)

Anhang A: (Fortsetzung)

		XPS					AES
Beladung [L]	Bindungsenergie [eV] Ag 3d _{5/2} I 3d _{5/2}	Augerparameter α [eV] ^{b)}		$(I/Ag)_{At.}^c)$		$\Gamma^d)$	$(I/Ag)_{Int}^e)$
		Ag	I				
1,50	368,1	619,3	726,1 724,4	1137,8	0,40		0,50
2,60	368,1	619,4	725,7 724,3	1137,8	0,43		0,52
3,60	368,1	619,4	725,9 724,3	1137,8	0,47		0,53
5,50	368,1	619,4	725,9 724,3	1137,8	0,50		-
6,80	368,1	619,4	725,9 724,3	1137,8	0,51		-
10,0	368,1	619,3	-	1137,7	0,54		0,58
17,5	368,0	619,2	724,3	1137,6	0,61		0,65
19,8	368,0	619,2	724,0	1137,6	0,62		0,64
21,0	368,0	619,3	724,2	1137,7	0,62		0,68

Anhang A: (Fortsetzung)

Beladung [L]	XPS					AES $(I/Ag)_{Int}^e$
	Bindungsenergie [eV] Ag 3d _{5/2}	Bindungsenergie [eV] I 3d _{5/2}	Augerparameter α [eV] ^{b)} Ag	Augerparameter α [eV] ^{b)} I	$(I/Ag)_{At.}^c)$	
50,7	368,1	619,4	-	1137,6	0,68	0,69
171	368,0	619,3	724,1	1137,6	0,87	-
210	368,0	619,3	724,1	1137,6	0,85	0,70
555	368,0	619,3	724,2	1137,6	1,00	0,71

a) Die Beladungen mit 0,14; 0,42; 1,46 L wurden an polierten Probenoberflächen vorgenommen.

b) Definiert als die Summe aus der Bindungsenergie des 3d_{5/2}-Photoübergangs und der kinetischen Energie des M₄N_{4,5}N_{4,5}-Augerübergangs.

Die Augerparameter α sind soweit möglich für jeweils beide Komponenten [Iod in Silberiodid ($\alpha = 1137,7 \pm 0,2$ eV) und chemisorbiertes Iod ($\alpha = 1138,9 \pm 0,2$ eV) bzw. Silber in Silberiodid ($\alpha = 724,2 \pm 0,2$ eV) und Silbermetall ($\alpha = 726,0 \pm 0,2$ eV)] angegeben.

c) (I/Ag)-Atomverhältnis, berechnet nach Gl. (21).

d) Oberflächenbelegung in Bruchteilen einer Monolage, berechnet nach Gl. (23).

e) (I/Ag)-Intensitätsverhältnis aus den elektroneninduzierten Augerspektren.

Anhang B: Ableitung des Zusammenhangs zwischen Atomverhältnis und Schichtdicke in XPS.

Mit dem hier vorgestellten einfachen Modell soll beschrieben werden, wie sich auf einem Substrat, das nur aus dem Element A besteht, durch Adsorption von und Reaktion mit einem Element B aus der Gasphase eine homogene Deckschicht der Stöchiometrie A_1B_1 bildet. Bestimmt werden soll für die in dieser Arbeit bei den Messungen der XPS-Spektren gültigen experimentellen Bedingungen das Atomverhältnis von A zu B als Funktion der Dicke d der Deckschicht. Damit kann man aus den experimentell ermittelten Werten des Atomverhältnisses im Falle des Systems I_2/Ag auf die Dicke der gebildeten Deckschicht schließen.

Nach Gl. (17) gilt für die Intensität $I_{A,S}$ einer Photolinie des Elements A im Substrat:

$$(30) \quad I_{A,S} = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A,D} \cdot \cos\gamma}\right)$$

I_0 : Intensität der Photolinie bei Fehlen einer Deckschicht.

$\lambda_{A,D}$: Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen des Elements A in der Deckschicht.

γ : Winkel zwischen der Probennormalen und der Emissionsrichtung der Photoelektronen in Richtung auf den Analysator.

d: Dicke der Deckschicht.

Analog gilt nach Gl. (16) für die Signalintensitäten der Elemente A und B in der Deckschicht:

$$(31) \quad I_{A,D} = I_{\infty,A} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{A,D} \cdot \cos\gamma}\right)\right]$$

$$(32) \quad I_{B,D} = I_{\infty,B} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{B,D} \cdot \cos\gamma}\right)\right]$$

I_{∞} : Signalintensität bei unendlicher Dicke der Deckschicht.

$\lambda_{B,D}$: Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen des Elements B in der Deckschicht.

Das Atomverhältnis $(B/A)_{At}$ ergibt sich dann unter Berücksichtigung unterschiedlicher Wirkungsquerschnitte σ aus den Gl. (30) bis (32) wie folgt:

$$(33) \quad (B/A)_{At} = \frac{I_{B,D} \cdot \sigma_A}{(I_{A,S} + I_{A,D}) \cdot \sigma_B}$$

Der Zusammenhang zwischen I_0 und $I_{\infty,A}$ ergibt sich aus Gl. (18) zu:

$$(34) \quad I_{\infty,A} = I_0 \frac{\lambda_{A,D} \cdot N_{A,D}}{\lambda_{A,S} \cdot N_{A,S}}$$

$N_{A,D}$ bzw. $N_{A,S}$: Atomdichten des Elements A in der Deckschicht bzw. im Substrat.

Für eine homogene, unendlich dicke Deckschicht aus einer Verbindung AB mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 muß sich ein Atomverhältnis von 1 ergeben. $I_{\infty,B}$ ist deshalb im Vergleich zu $I_{\infty,A}$ wie folgt definiert:

$$(35) \quad I_{\infty,B} = I_{\infty,A} \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$$

Einsetzen von Gl. (34) und (35) in Gl. (33) ergibt:

$$(36) \quad (B/A)_{At} = \frac{1 - \exp(-\frac{d}{\lambda_{B,D} \cdot \cos\gamma})}{1 + (\frac{\lambda_{A,S} \cdot N_{A,S}}{\lambda_{A,D} \cdot N_{A,D}} - 1) \cdot \exp(-\frac{d}{\lambda_{A,D} \cdot \cos\gamma})}$$

Die Zahlenwerte, die für die Berechnung der Bildung von Silberiodid auf metallischem Silber benötigt werden, sind in der folgenden Tab. 13 aufgeführt:

Tab. 13: Atomdichten und mittlere freie Weglängen für Silber und Silber-iodid:

Deckschicht:		Substrat:	Ref.
	AgI	Ag	
N_A [cm ⁻³]	$1,46 \cdot 10^{22}$	$5,85 \cdot 10^{22}$	
N_B [cm ⁻³]	$1,46 \cdot 10^{22}$	-	
λ_A (Ag 3d) [nm]	1,85	1,40	57
λ_B (I 3d) [nm]	1,52	-	57

Die mittleren freien Weglängen wurden jeweils für die 3d-Photoelektronen von Silber und Iod (1115 bzw. 860 eV) aus den Berechnungen von Penn⁵⁷) entnommen. Mit Gl. (36) kann man die Dicke der Deckschicht abschätzen, bei der man in den XPS-Spektren ein Atomverhältnis von ungefähr eins beobachten wird. Man erhält hierfür einen Wert von ca. 10 nm. Weiterhin kann man mit Gl. (36) für jedes Atomverhältnis den zugehörigen Wert von d bestimmen.

Um abzuleiten, ob und in welchen Beladungsbereichen die Zunahme der Deckschicht linear mit der Beladung erfolgt, wird Gl. (36) modifiziert. Dazu wird eine Größe k_0 definiert:

$$(37) \quad k_0 = \frac{d'}{\lambda_{A,D} \cdot \cos \gamma}$$

d' : Dickenzuwachs je Einheitsbeladung [nm · L⁻¹]

Einsetzen der Zahlenwerte aus Tab. 13 und von Gl. (37) in Gl. (36) liefert:

$$(27) \quad (I/Ag)_{At} = \frac{1 - \exp(-a \cdot k_0 \cdot B)}{1 + 2,04 \cdot \exp(-k_0 \cdot B)}$$

B: Beladung [L]

a ist hierbei das Verhältnis von $\lambda_{A,D}$ zu $\lambda_{B,D}$. Gl. (27) gibt den Verlauf des Atomverhältnisses von Iod zu Silber an, wenn die Dicke der Deckschicht linear mit der Beladung wächst. k_0 kann als eine Anpassungsvariable verstanden werden.