

KfK 4417

Juli 1988

**Oberflächenanalytische
Untersuchungen zum
thermischen Verhalten von
passivierten Zircaloy-4
Oberflächen und
Reaktionsverhalten von Iod an
Zircaloy-4 Oberflächen**

**R. Kaufmann
Institut für Radiochemie**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4417

Oberflächenanalytische Untersuchungen zum thermischen Verhalten
von passivierten Zircaloy-4 Oberflächen und Reaktionsverhalten
von Iod an Zircaloy-4 Oberflächen

Robert Kaufmann

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 von Untersuchungen der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion (SRK) an Zircaloy-4 (Hüllrohrmaterial für Leichtwasserreaktor-Brennstäbe) werden hinsichtlich des Mechanismus der SRK unterschiedliche Modelle diskutiert, die berücksichtigen, daß aufgrund des zu geringen Iodinventars Transportmechanismen auftreten müssen, bei denen das aggressive Iod immer wieder in die Reaktion eingebracht wird. Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von Iod an Zircaloy-4 Oberflächen mit oberflächenanalytischen Methoden wie z. B. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zum Nachweis der auf der Oberfläche gebildeten Reaktionsprodukte sowie Desorptionsuntersuchungen mit Hilfe der Restgasanalyse zum direkten Nachweis von flüchtigen Reaktionsprodukten sind aus diesem Grunde von besonderem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das thermische Verhalten von luftoxidierten Zircaloy-4 Proben bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Anschließend wurde die an der Zircaloy-4 Oberfläche adsorbierte Iodmenge sowohl bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der angebotenen Iodmenge als auch bei konstantem Iodangebot in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Desweiteren wurde mittels Restgasanalyse die bei höheren Temperaturen von den mit Iod umgesetzten Zircaloy-4 Proben desorbierten Zirconium-Iodid-Spezies nachgewiesen.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß sich die oxidische Deckschicht der luftoxidierten Zircaloy-4 Proben bei einer Temperatur größer als 200°C zersetzt, wobei der Sauerstoff in den bulk diffundiert und an der Oberfläche metallisches Zr zurückbleibt. Die Iodaufnahme bei Raumtemperatur an von der Oxidschicht befreiten Zircaloy-4 Proben wurde nach Ausbildung einer Zirconium-Iodid-Deckschicht stark verlangsamt, sodaß die weitere Umsetzung nur noch diffusionskontrolliert verläuft. Bei 200°C bildet sich ZrI_4 als das thermodynamisch stabilste Zirconium-Iodid. Bei den Desorptionsuntersuchungen an mit Iod beladenen Zircaloy-4 Proben konnte die Desorption von ZrI_4

direkt nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen werden abschließend im Hinblick auf die iodinduzierte SRK und die ihr zugrundeliegenden Mechanismen diskutiert, und ein Transportmechanismus zur Erklärung der SRK wird vorgeschlagen.

ABSTRACT

Surface Analytical Investigations of the Thermal Behaviour of Passivated Zircaloy-4 Surfaces and of the Reaction Behaviour of Iodine with Zircaloy-4 Surfaces

In the framework of investigations of the iodine-induced stress corrosion cracking (SCC) of zircaloy-4 (used for fuel cladding tubes in light water nuclear power plants) different models for the corrosion mechanism involved are under discussion. All of them take into account that the iodine inventory present in the fuel rods is not sufficient for SCC, and consequently there must exist a transport mechanism reintroducing the aggressive iodine into the reaction cycle. Investigations of the interaction between iodine and the zircaloy-4 surface by means of surface analytical techniques like X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) as well as desorption investigations by means of residual gas analysis can identify the reaction products formed and released from the sample surface and are, therefore, of high importance.

In the first part of the present work the thermal behaviour of atmospherically oxidized zircaloy-4 samples was investigated at various temperatures. In a next step the amount of iodine adsorbed at the metallic surface was determined as well at room temperature with varying iodine exposures as for constant exposure but varying temperatures. Furthermore, the zirconium iodide species resulting from the interaction of iodine with the zircaloy-4 and desorbed at higher temperatures were identified by means of residual gas analysis.

During these studies it was found that the oxidic overlayer of the passivated zircaloy-4 samples is decomposed at temperatures above 200 °C. The oxygen diffuses into the bulk and metallic Zr remains at the sample surface. The iodine uptake at metallic surfaces (cleaned by Ar-ion sputtering) at room temperature slows markedly down after formation of a closed

zirconium-iodide overlayer and consequently the further reaction proceeds diffusion-controlled. At 200 °C ZrI_4 is formed being the thermodynamically most stable Zr-iodide. During desorption experiments using iodine exposed zircaloy-4 samples the release of ZrI_4 was proved.

The results obtained from the various experiments are finally discussed with respect to the iodine-induced stress corrosion cracking process and the underlying basic mechanisms and a transport mechanism for the SCC in nuclear fuel rods is proposed.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	8
2.1. Elektronenspektroskopie	8
2.1.1. Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektro- skopie (XPS)	8
2.1.1.1. Photoionisation und Relaxationsprozesse	9
2.1.1.2. Strukturen von XPS-Spektren	13
2.1.1.3. Die chemische Verschiebung	20
2.1.1.4. Informationstiefe von XPS	23
2.1.1.5. Quantitative und winkelabhängige XPS-Messungen	27
2.1.2. Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	30
2.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Zirconium und einigen Zirconium-Verbindungen	33
2.2.1. Die freien Enthalpien G von Zr - Verbindungen	34
2.2.2. Das Zirconium-Sauerstoff-Phasendiagramm	35
2.2.3. Bildung und Zersetzung von Zirconium-Iodiden	36
2.2.4. Einfluß der ZrI_x -Zusammensetzung auf den Dampf- druck von ZrI_4	38
2.3. Physisorption und Chemisorption	40
3. Experimentelles	42

3.1. Beschreibung der Meßapparatur	42
3.1.1. Allgemeine Beschreibung des ESCALAB-5	43
3.1.2. Komponenten des ESCALAB-5	46
3.2. Quadrupol-Massenspektrometer für hohe Massen	50
3.3. Probenherstellung	50
4. Ergebnisse und Diskussion	53
4.1. Charakterisierung luftoxidierter Zircaloy-4 Oberflächen	53
4.2. Thermisches Verhalten luftoxidierter Zircaloy-4 Oberflächen	60
4.2.1. Temperaturabhängige Änderungen der Zircaloy-4 Oberflächen	61
4.2.2. Interpretation der beobachteten Konzentrationsänderungen	69
4.2.3. Untersuchung der Schichtstrukturen geheizter luftoxidierter Zircaloy-4 Proben	76
4.3. Adsorption von molekularem Iod an Zircaloy-4 Oberflächen	81
4.3.1. Charakterisierung von iodbeladenen Zircaloy-4 Proben	82
4.3.2. Adsorptionsverhalten von Iod an Zircaloy bei Raumtemperatur und niedrigen Iodpartialdrucken	96

4.3.3. Adsorption von Iod an Zircaloy in Abhängigkeit von der Temperatur bei hohen Iodpartialdrucken	104
4.4. Desorptionsuntersuchungen an iodbeladenen Zircaloy-4 Proben	111
4.5. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion	121
5. Schlußbemerkungen	125
6. Literaturverzeichnis	128

1. Einleitung und Problemstellung

Aufgrund seiner ausgezeichneten Materialeigenschaften wird Zirconium seit mehr als 25 Jahren in der chemischen Prozeßindustrie eingesetzt. Sein hervorragendes Verhalten gegenüber der Korrosion durch Luft, Wasserdampf, Schwefeldioxid und Sauerstoff sowie seine Beständigkeit gegenüber stark basischen und sauren Medien durch Ausbildung einer Passivschicht zeichnen diesen Werkstoff aus [1.1.-1.3.]. Wegen seiner zusätzlich sehr günstigen neutronenphysikalischen Eigenschaften - der Neutroneneinfangquerschnitt ist 14 mal kleiner als der von Eisen - fand Zirconium in Form seiner Legierungen (Zircaloy-2 und -4) auch bald in der Kerntechnik als Hüllrohrmaterial für Brennelemente Eingang.

Brennstabschäden, die bei normalem Betrieb nur sehr selten beobachtet werden, treten eigentlich nur unter extremen Belastungszuständen auf [1.4.]. Bei schnellem Anfahren eines Leichtwasserreaktors bzw. bei rascher Leistungserhöhung - speziell nach längeren Reaktorbetriebszeiten mit geringerer Leistung - können Hüllrohrschäden auftreten, insbesondere bei mittel- oder hochabgebrannten Brennstäben. Diese Hüllrohre versagen infolge der zu schnellen Leistungserhöhung aufgrund von Spannungsrißkorrosion (SRK) [1.5.-1.8.]. Die SRK ist eine spezifische Erscheinung, die nur eintritt, wenn sich ein Werkstoff unter einer Zugbeanspruchung befindet und gleichzeitig eine reaktive Spezies zugegen ist, die die Korrosion auslöst. Die für die SRK im Hüllrohr notwendigen lokalen Zugspannungen entstehen zunächst dadurch, daß der Brennstoff UO_2 schon aufgrund seiner höheren Temperatur eine größere thermische Ausdehnung besitzt als die Hüllrohre. In den hierbei entstehenden Rissen kann dann in Anwesenheit reaktiver Spaltprodukte ein Korrosionsprozeß wirksam werden [1.9. u. 1.10.]. Bei der Spaltung von Urankernen treten eine Vielzahl von Spaltprodukten auf, worunter sich auch das aggressive Iod befindet. Da aber auch Cs als Spaltprodukt mit hoher Ausbeute auftritt, vermutet man, daß das bei der Kernspaltung gebildete elementare Iod sich mit Cs zum thermodynamisch stabilen CsI umsetzt. Die im

keramischen Brennstoff UO_2 eingelagerten Spaltprodukte sind aber sowohl einem Strahlungsfeld als auch einem Sauerstoffpotential ausgesetzt, sodaß eine Dissoziation von CsI unter Bildung von elementarem Iod und Cs-Oxid bzw. von ternären Cs-Oxiden (Cs-Molybdat und -Uranat) möglich wird [1.11.]. Untersuchungen der chemischen Wechselwirkungen von Zircaloy mit inaktiven Spaltproduktisotopen haben gezeigt, daß CsI selbst keine Spannungsrißkorrosion bewirken kann [1.9. u. 1.10.].

Bei Laboruntersuchungen zum Verhalten von Zircaloy gegenüber SRK zeigte sich eindeutig, daß elementares Iod zum spröden Versagen des Zircaloy führen kann [1.4.-1.10.], und es wird deshalb für die beobachteten Brennstabschäden verantwortlich gemacht. Das SRK-Verhalten von Zircaloy gegenüber Iod und die kritischen Bedingungen des Hüllrohrversagens wurden in zahlreichen out-of-pile Experimenten untersucht. Zu den dabei variierten Parametern zählen im wesentlichen die Temperatur und die kritische Iodkonzentration. Weitere untersuchte Größen [1.12.-1.14.], die einen Einfluß auf das Versagen von Hüllrohren haben, waren die Spannung, die in den Brennstäben durch die thermische Ausdehnung des UO_2 -Brennstoffs bewirkt wird, und das Sauerstoffpotential im Hüllrohr, das sowohl durch den direkten Kontakt zwischen dem oxidischen Brennstoff und dem Hüllrohr als auch durch die Freisetzung von Sauerstoff in die Gasphase bei der Kernspaltung des oxidischen Urans entsteht.

Legt man zur Abschätzung der zur Verfügung stehenden Iodmengen einen maximalen Abbrand des Reaktors von 36 000 MWd/t U zugrunde und nimmt man außerdem an, daß das gesamte Spaltiod in elementarer Form freigesetzt wird, so würden bei gleichmäßiger Abreaktion mit dem Hüllrohrmaterial die freigesetzten Iodmengen nicht ausreichen, eine SRK zu bewirken, da die Reaktion schon nach kurzer Zeit zum Stillstand kommen würde [1.15.]. Bei der Betrachtung des SRK-Mechanismus muß - aufgrund des Vorhandenseins nur geringer Iodmengen - das Iod in einer Art "van Arkel de Boer-Prozeß" immer wieder in den Kreislauf eingreifen, damit das Hüllrohr eine SRK erleiden kann [1.14.].

Für diesen Mechanismus der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion findet man in der Literatur mehrere unterschiedliche Modellvorstellungen. Einige dieser Modelle sollen im folgenden beschrieben werden (Abb. 1.1.).

Wood [1.14.], der die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Spannungsrißkorrosion von Zircaloy in Ioddampf untersuchte, postulierte einen dem van Arkel de Boer-Zyklus ähnlichen Kreislauf, bei dem das Iod an der Rißspitze angreift und ein leichtflüchtiges Zirconiumiodid, wie das Zirconiumdiiodid, bildet, das dann in Richtung des Temperaturgradienten in einen Bereich kleineren chemischen Potentials wandert. Das Zirconiumdiiodid kann sich dann entweder thermisch zersetzen oder durch Reaktion mit Sauerstoff zu Zirconiumdioxid reagieren und Iod wieder freisetzen. Insbesondere, wenn dieser Zyklus in einem Spalt stattfindet, sind die Diffusionsdistanzen sehr klein, und damit wird die Menge des benötigten Iods extrem niedrig. Das Zirconiumdioxid kann sich auf den Wänden des Risses ablagern und sie so passivieren, daß der weitere Iodangriff auf die Rißspitze beschränkt bleibt.

Peehs et al. [1.13.], die ebenfalls mögliche Mechanismen für die Spannungsrißkorrosion diskutieren, stellen für den Reaktionsablauf folgende Hypothese auf: Wird Iod einer Zirconiumoberfläche in reaktionsfähiger Form angeboten, so wird es zunächst chemisorbiert. Dieses chemisorbierte Iod wird dann mit dem Zirconium unter Bildung der verschiedenen Zirconiumiodide reagieren. Dabei ist anzunehmen, daß die Reaktion nicht gleichmäßig auf der zur Verfügung stehenden Oberfläche abläuft, sondern lokal verstärkt sein kann, wie von Videm [1.16.] gezeigt werden konnte. Die Reaktion führt zur Ausbildung einer Zirconiumiodidschicht auf dem Zirconium, die reaktionshemmend wirkt.

Wird das Zirconium aber zusätzlich einer mechanischen Spannung ausgesetzt, so kommt es zur Bildung von Rissen, wobei an der Rißspitze eine unreaktierte Zirconiumoberfläche zur Reaktion angeboten wird. Es kann dann angenommen werden, daß höherwertige

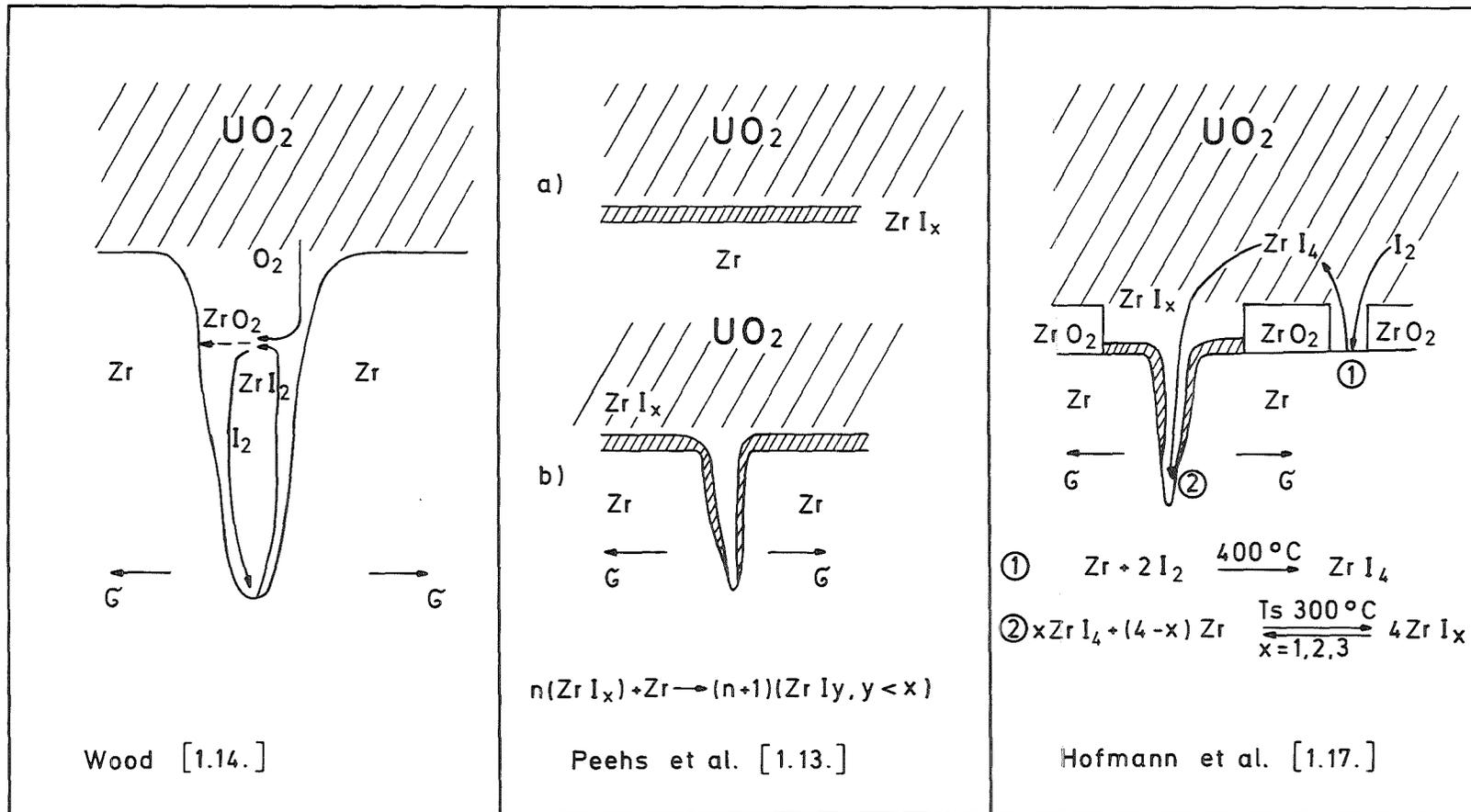


Abb. 1.1. Modellvorstellungen der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion. Die Zahlen kennzeichnen den Ort, an dem die jeweiligen Prozessschritte stattfinden (σ = mechanische Zugspannung / Erläuterung siehe Text).

Zirconiumiodide unter Aufnahme von Metall zu niederwertigen Zirconiumiodiden komproportionieren. Auf diese Weise wird Zirconiummetall aus der Rißspalte heraustransportiert. Der Riß wird dadurch vergrößert und vorangetrieben.

Hofmann et al. [1.17.], die die Wechselwirkung von Iod mit Zircaloy-4 im Temperaturbereich von 500 - 900°C untersuchten, stellten fest, daß in diesem Bereich elementares Iod vollständig mit dem Zircaloy-Hüllrohr reagiert und gasförmiges ZrI_4 und verschiedene kondensierte ZrI_x -Phasen bildet. Die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion von Zircaloy-Hüllrohren wird durch das gasförmige ZrI_4 bewirkt, das die Hauptkomponente in der Gasphase des Systems ist. Bei seiner Abwesenheit wird keine Spannungsrißkorrosion beobachtet. Dies bedeutet, daß die Spannungsrißkorrosion eher mit dem ZrI_4 -Partialdruck korreliert ist als mit der Iodkonzentration. Aufgrund der Tatsache, daß die dominierende Spezies in der Gasphase ZrI_4 ist, folgerten sie, daß das ZrI_4 zumindest bei der Rißinitiierung eine entscheidende Rolle spielen muß. Durch die Umsetzung von molekularem Iod mit Zirconiummetall bildet sich an der heißeren Oberfläche zunächst ZrI_4 , das sich dann in Bereichen mit niedrigen Temperaturen mit weiterem Zirconiummetall zu niederwertigen Zirconium-Iodiden zersetzen und so eine Rißbildung einleiten bzw. eine Rißfortsetzung ermöglichen kann.

Zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Modellvorstellungen ist es erforderlich, die bei der Wechselwirkung zwischen Iod und Zirconium auftretenden Spezies sowohl auf der Oberfläche als auch nach einer Desorption als flüchtige Komponenten direkt zu identifizieren. Eine Möglichkeit hierzu bieten die zahlreichen oberflächenanalytischen Methoden, die die Spektroskopie im Bereich der obersten Atomlagen erlauben und - zumindest in einigen Fällen - eine Unterscheidung verschiedener chemischer Spezies ermöglichen. Speziell elektronenspektroskopische Meßtechniken, wie z.B. die röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), werden häufig für die Beobachtung

der Wechselwirkung gasförmiger Spezies mit Festkörperoberflächen herangezogen. XPS/AES wurden schon in einer Reihe von Untersuchungen erfolgreich eingesetzt, deren Ziel das Studium von Oberflächenprozessen zwischen Strukturmaterialien des Reaktors und Spaltprodukten war [1.18. - 1.20.]. Dabei sind aggressive gasförmige Spaltprodukte, wie molekulares Iod oder flüchtige Iodverbindungen, von besonderem Interesse, da über die bei einem Kühlmittelverlust-Störfall in die Atmosphäre freigesetzten Iodmengen zum Teil widersprüchliche Daten vorlagen, so daß Untersuchungen über das Freisetzungsverhalten bzw. über Rückhalte-mechanismen für Spaltiod sehr wünschenswert waren. So wurden z. B. an dem UO_2 -Brennstoff [1.18. u. 1.19.] und an dem Strukturmaterial Silber, das in den Regelstäben zusammen mit In und Cd enthalten ist [1.20.], das Adsorptionsverhalten von Iod mit Hilfe von XPS untersucht, um Aufschluß über mögliche Rückhalte-mechanismen für Iod zu erhalten.

Die Durchführung von Untersuchungen mit den obengenannten Meßtechniken muß im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) erfolgen, da die nach Anregung der Oberfläche emittierten Elektronen sonst durch die Wechselwirkung mit Restgasmolekülen einen Teil ihrer für das jeweilige Element charakteristischen kinetischen Energie verlieren würden. XPS zeigt gegenüber den anderen Oberflächenmethoden noch einen weiteren Vorteil, denn sie erlaubt zusätzlich die Unterscheidung verschiedener chemischer Spezies des gleichen Elements (z.B. Metall und Metalloxid). Dies beruht auf genau meßbaren Unterschieden in den Bindungsenergien kernnaher Elektronen in Abhängigkeit von ihrer chemischen Umgebung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Verhalten von Zircaloy bei Änderungen der Temperatur und der angebotenen Iodmenge zu untersuchen sowie mittels Restgasanalyse die bei höheren Temperaturen von der Zircaloy-4 Oberfläche durch Desorption entweichenden Zr-Iodid-Spezies zu bestimmen. Diese Ergebnisse werden im Hinblick auf die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion und die ihr zugrundeliegenden Mechanismen diskutiert.

Um zunächst den Einfluß der Temperatur allein zu studieren, wurde das thermische Verhalten natürlich passivierter Zircaloy Proben im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu 500°C untersucht und die Konzentrationsänderungen der Zircaloy-Komponenten in Abhängigkeit von der Heizdauer bestimmt sowie die zugrundeliegenden Reaktionen diskutiert. Der zweite Parameter - die angebotene Iodmenge - wurde zuerst bei Raumtemperatur untersucht und das Adsorptionsverhalten von Iod an Zircaloy in Abhängigkeit von der Iodmenge bestimmt, wobei ein wesentlicher Punkt die Bestimmung der unter diesen Bedingungen an der Oberfläche gebildeten Zirconium-Iodid-Spezies ist. Das Verhalten der Zircaloy Proben bei gleichzeitiger Änderung der Iodmenge und der Temperatur wurde bis zu Temperaturen von 500°C untersucht. Bei diesen XPS- und AES- Untersuchungen wurden aber nur Informationen über die an der Oberfläche befindlichen Spezies erhalten, es waren jedoch keine Aussagen über leichtflüchtige Zirconium-Iodide möglich. Diese ergaben sich bei Desorptionsuntersuchungen von Iod-beladenen Zircaloy Proben durch den direkten Nachweis der von der Oberfläche desorbierten Spezies mit Hilfe einer Restgasanalyse. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse über leichtflüchtige Zr-Iodide lassen wiederum Rückschlüsse auf die bei der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion ablaufenden Prozesse und Mechanismen zu.

2. Theoretische Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die elektronenspektroskopischen Methoden erläutert und ihre Möglichkeiten und Grenzen aufgezeigt, um eine bessere Einschätzung der erzielten Ergebnisse zu ermöglichen. Danach werden zur Interpretation der Meßergebnisse physikalisch-chemische Grundlagen für Zirconium und einige seiner Verbindungen behandelt, bevor abschließend einige Überlegungen zur Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen angestellt werden.

2.1. Elektronenspektroskopie

Die für die vorliegenden Untersuchungen eingesetzten Methoden XPS und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) basieren auf der Spektroskopie emittierter Photo- und Auger-Elektronen nach Anregung der Probenatome durch Röntgen-Quanten definierter Energie (XPS) oder durch Elektronen (AES). Die einfachste Anordnung zur Messung eines XPS-/AES-Spektrums (Abb. 2.1.) besteht aus einer Röntgen- bzw. Elektronenquelle, der zu untersuchenden Probe, einem Energieanalysator mit Detektor, der die Zahl der emittierten Sekundärelektronen (e^-_s) als Funktion ihrer kinetischen Energie registriert. Alle Komponenten sind in einer bestimmten Geometrie zueinander angeordnet und in einer UHV-Kammer untergebracht.

2.1.1. Röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Obwohl kommerzielle XPS-Geräte erst seit etwa 15 - 20 Jahren erhältlich sind, reicht die Entwicklungsgeschichte der Methode bis in die Anfangszeiten der modernen Atomphysik zurück. Ihren Ursprung hat die XPS in der Entdeckung des photoelektrischen Effektes (H. Hertz, 1887 [2.1.]). Ihr Einsatz zu analytischen Zwecken fand erst nach entscheidenden apparativen Entwicklungen vorwiegend durch Siegbahn und Mitarbeiter [2.2. und 2.3.] ab den 60er Jahren statt.

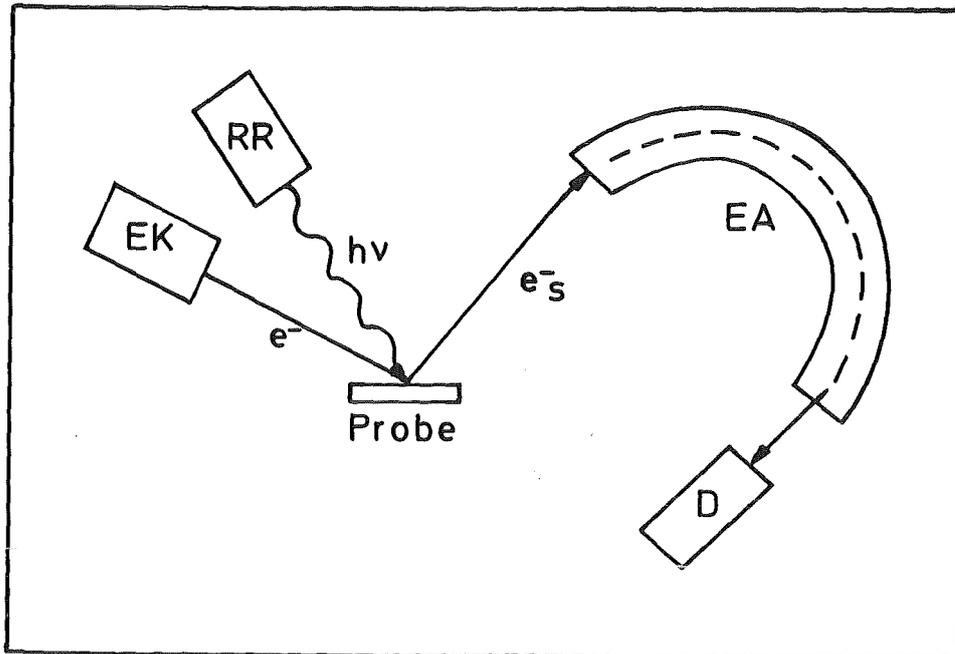


Abb. 2.1. Blockdiagramm eines Elektronenspektrometers
(RR=Röntgenröhre, EK=Elektronenkanone, EA=Elektronenenergie-Analysator, D=Detektor)

2.1.1.1. Photoionisation und Relaxationsprozesse

Ein eingestrahktes Photon kann mit einem Elektron der Elektronenhülle eines Atoms in Wechselwirkung treten und - unter der Voraussetzung, daß die Energie des Photons die Bindungsenergie des Elektrons übersteigt - dieses aus der Elektronenhülle herauslösen (Abb. 2.2.). Die kinetische Energie des emittierten Elektrons ist im wesentlichen durch die Differenz zwischen der Energie des eingestrahkten Quants und der Bindungsenergie des Elektrons gegeben. Für den Fall einer Photoionisation eines 1s Elektrons (Abb. 2.2.a) gilt:

$$(2.1.) \quad E_{kin, PE} = h\nu - E_B(1s)$$

Nach der Photoionisation bleibt ein einfach ionisiertes Atom zurück, das seine Anregungsenergie durch sekundäre Prozesse wieder verliert. Hierbei sind zwei Sekundärprozesse für die Analytik von Bedeutung: Zum einen erfolgt eine Relaxation des angeregten Ions durch Photonenemission, den Gesamtprozeß bezeichnet man als Röntgenfluoreszenz (Abb. 2.2.b). Zum anderen tritt der mit der Röntgenfluoreszenz konkurrierende Prozeß der

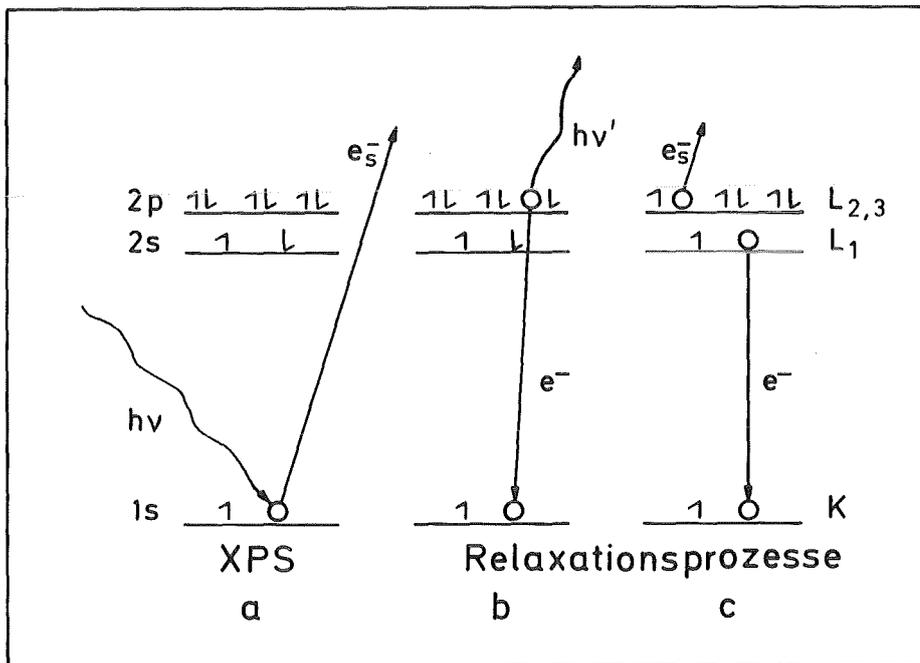


Abb. 2.2. Photoionisation und Relaxationsprozesse

Auger-Elektronen-Emission auf (Abb. 2.2.c). Hier relaxiert das angeregte einfach geladene Ion durch Emission eines Elektrons zu einem zweiwertigen Ion im Grundzustand. Die kinetische Energie $E_{kin,AE}$ des Auger-Elektrons ergibt sich nach Abb. 2.2.c wie folgt:

$$(2.2.) E_{kin,AE} = E_B(1s) - E_B(2s) - E_{B'}(2p)$$

Der dritte Term $E_{B'}(2p)$ in Gl. 2.2. entspricht nicht genau der Bindungsenergie des beteiligten Niveaus. Diese ist gegenüber

der Bindungsenergie des neutralen Atoms verschoben, da der Augerprozess in einem einfach ionisiertem Atom abläuft und zu einem zweifach ionisierten Endzustand führt. Die Nomenklatur eines Auger-Übergangs, die aus der Röntgenspektroskopie übernommen wurde, entspricht einer Kennzeichnung durch die Orbitale, die an der primären Ionisation, der Relaxation und der Emission des Auger-Elektrons beteiligt sind. So werden für die Hauptschalen als Symbole die Großbuchstaben K, L, M, .. verwendet, und die Unterniveaus s, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, .. werden in aufsteigender Folge 1, 2, 3, 4, 5, .. durchnummeriert. Der in Abb. 2.2.c gezeigte Auger-Übergang wird dementsprechend als (KL₁L_{2,3})-Übergang bezeichnet.

Tritt ein Elektron aus der Festkörperoberfläche ins Vakuum aus, so muß neben der Bindungsenergie auch noch die Austrittsarbeit aufgebracht werden. Abb. 2.3. erläutert die zugrundeliegenden energetischen Verhältnisse. Befindet sich eine metallische Probe in leitendem Kontakt mit dem Spektrometer, so findet vollständiger Ladungsausgleich statt und beide Fermikanten (E_F) - d.h. die Niveaus, bis zu denen alle Elektronenzustände im Festkörper aufgefüllt sind - sind identisch. Sind die Bandabstände zwischen Fermikante und Vakuumniveau (E_v) für Probe und Spektrometer unterschiedlich, so ergibt sich aus den differierenden Austrittsarbeiten eΦ_{PR} und eΦ_{SP} ein Kontaktpotential (Φ_{PR} - Φ_{SP}), durch das die Elektronen nach Verlassen der Probenoberfläche je nach Vorzeichen beschleunigt oder verzögert werden. Damit ist aber die kinetische Energie der emittierten Elektronen unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe und hängt nur noch von der des Spektrometers ab, und die Gln. 2.1. und 2.2. modifizieren sich folgendermaßen:

$$(2.3.) E_{kin, PE} = h\nu - E_B(1s) - e\Phi_{SP}$$

$$(2.4.) E_{kin, AE} = E_B(1s) - E_B(2s) - E_B'(2p) - e\Phi_{SP}$$

Im so kalibrierten Energiespektrum der Elektronen stellt die Fermikante dann den Energienullpunkt dar. Es ist üblich, die

kinetischen bzw. Bindungsenergien auf das Fermi-niveau des Spektrometers anstatt auf das Vakuumniveau zu beziehen, weil dadurch die an verschiedenen Spektrometern gemessenen Energie-

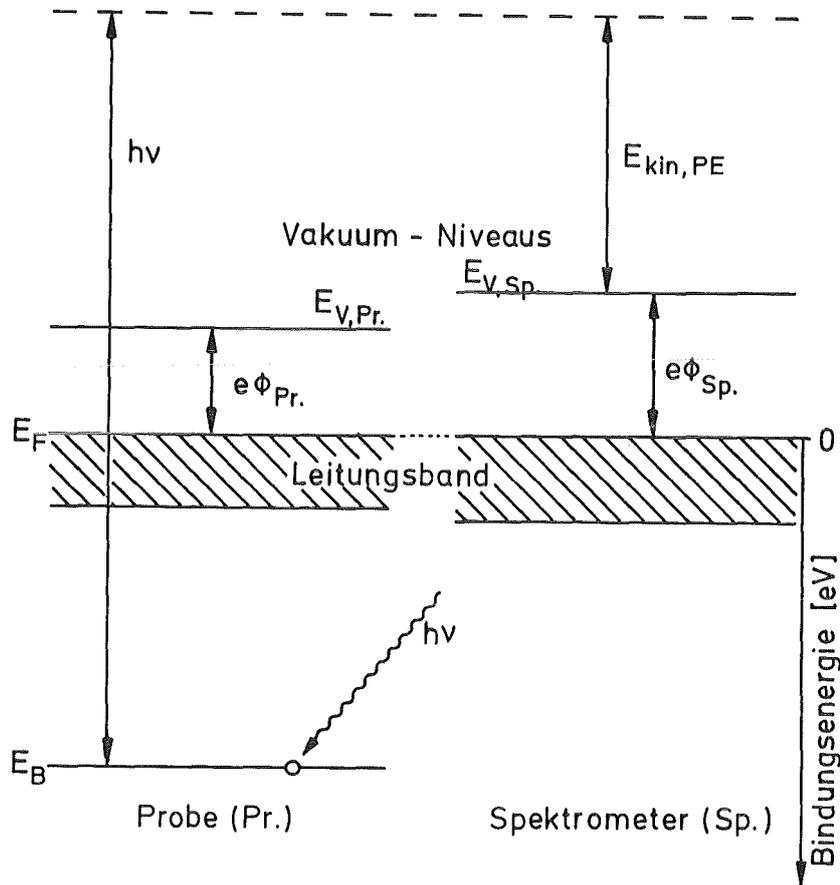


Abb. 2.3. Energieniveau-Schema einer elektrisch leitenden metallischen Probe, die sich in leitendem Kontakt mit dem Spektrometer befindet (Erläuterung siehe Text)

werte vergleichbar werden. Bei schlecht oder nicht leitenden Proben ist die Lokalisierung des Fermi-niveaus schwieriger, weil zusätzlich Aufladungseffekte auftreten, auf die bei der Energiebestimmung der Auger- bzw. Photoelektronen korrigiert werden muß [2.4.].

2.1.1.2. Strukturen von XPS-Spektren

Neben den dem primären Anregungsprozeß zuzuordnenden Linien treten in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen und der Natur der Probe Sekundärstrukturen auf, die zum Teil die Intensität einer Photolinie beeinflussen und daher ebenfalls diskutiert werden sollen.

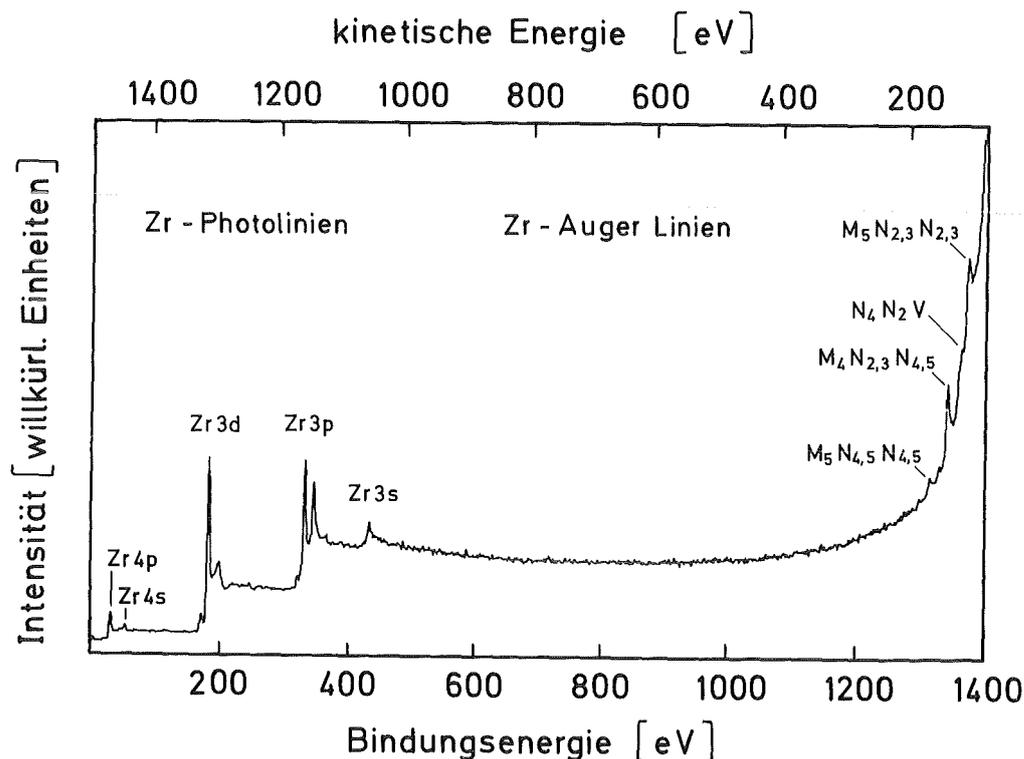


Abb. 2.4. Übersichtsspektrum von Zirconiummetall (Al K α -Anregung)

In Abb. 2.4. ist das Übersichtsspektrum von reinem Zirconium gezeigt, das durch Anregung mit Al K α -Strahlung erhalten wurde. Mit steigender Bindungsenergie treten verschiedene Peakformationen auf, die einem ansteigenden Untergrund überlagert sind. Zusätzlich erkennt man bei intensiven Peaks ein stufenförmiges Ansteigen des Untergrundes. Die im XPS-Spektrum auftretenden Linien gliedert man in drei Gruppen:

- Linien von Photoelektronen aus kernnahen Orbitalen
- Linien von Photoelektronen aus dem Valenzband
- Auger-Elektronen-Linien

Die in Abb. 2.4. beobachteten Photolinien spiegeln die Elektronenstruktur der Zirconiumatome wider; es werden alle Zustände zwischen 3s und dem Valenzband durch die Al $K\alpha$ -Strahlung angeregt. Die unterschiedlichen Intensitäten beruhen auf den unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten für die Photoionisation in den verschiedenen Orbitalen. Alle Niveaus mit einem Bahndrehimpuls $l > 0$, d.h. alle Niveaus mit Ausnahme der s-Niveaus, besitzen aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zwei energetisch unterschiedliche Zustände, die sich in den XPS-Spektren in einer Aufspaltung der entsprechenden Linie bemerkbar machen. Die beiden Zustände werden durch die Quantenzahlen $j = l \pm s$ charakterisiert, die bei der Bezeichnung der Übergänge als Index benutzt werden. Die relativen Intensitäten der Dublett-Linien werden durch den Entartungsgrad jedes Niveaus ($2j + 1$) bestimmt.

In Abb. 2.5. ist das Photoelektronenspektrum von Zirconiummetall im Bereich der 3d-Linie zu sehen, die durch die Spin-Bahn-Kopplung in die $3d_{5/2}$ - und die $3d_{3/2}$ -Linie aufgespalten ist. Die Halbwertsbreiten (HWB) der beiden Photolinien, definiert als Peakbreite in halber Höhe, sind ebenfalls eingezeichnet. Experimentelle Halbwertsbreiten unter Verwendung nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung liegen in der Regel bei etwa 1.3 ± 0.2 eV und setzen sich aus Beiträgen der natürlichen Linienbreite der Elektronenniveaus, der Energieunschärfe der zur Anregung verwendeten Röntgenstrahlung und der Auflösung des Spektrometers zusammen. Die zweite Gruppe von beobachtbaren Photolinien sind die Photoelektronen aus dem Valenzband (VB). Trotz des geringen Photoionisationsquerschnittes und der damit verbundenen geringen Intensität ist das Valenzband von großem analytischen Interesse, weil es durch die Beteiligung an der chemischen Bindung stark beeinflusst wird. Abb. 2.6. zeigt das Valenzband-Spektrum für Zirconiummetall, das die 4d- und

5s-Linien umfaßt. Die Intensität der Valenzband-Linien ist proportional zur Zustandsdichte im Valenzband und damit zur Anzahl der vorhandenen Valenzelektronen. Daraus erklärt sich die geringe Intensität des Valenzbands im Spektrum des Zirconiums, das nur 4 Valenzelektronen besitzt. Die dritte Gruppe der

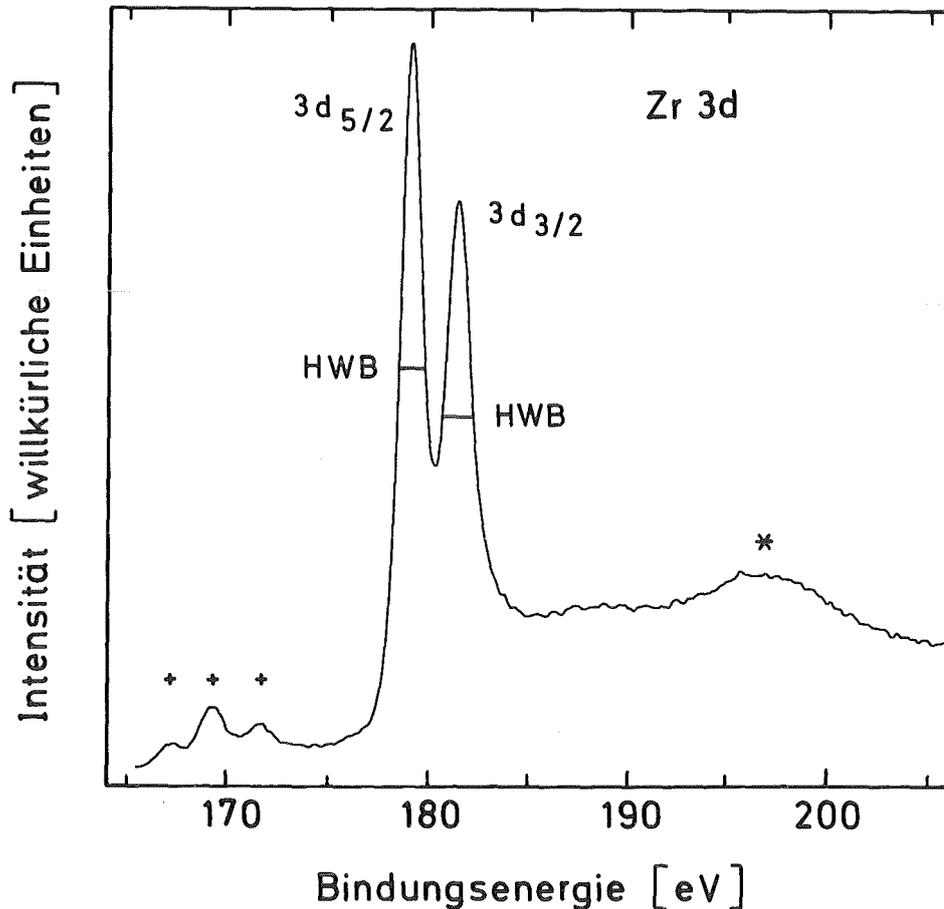


Abb. 2.5. Zirconium 3d-Photolinien (Al $K\alpha$ -Anregung); " + " : Röntgensatelliten durch Anregung mit Al $K\alpha_{3,4}$ -Strahlung; " * " Plasmonanregung (siehe Text)

beobachtbaren Linien sind die Auger-Linien. Abb. 2.7. zeigt einen Teil des Übersichtsspektrums (Abb. 2.4.) im Bindungsenergie-Bereich von 1306 eV bis 1386 eV. Aufgrund des in diesem Energiebereich stark ansteigenden Untergrundes ist eine genaue Bestimmung der Energielagen der Auger-Übergänge schwierig.

Der in den XPS - Spektren vorhandene langsam zu kleineren kinetischen Energien hin ansteigende Untergrund stammt von Elektronen aus einer Anregung durch die unvollständig abgeschirmte kontinuierliche Bremsstrahlung der Röntgenquelle, aber auch von Photo- oder Auger-Elektronen, die in tieferen Schichten emittiert wurden und auf dem Weg von ihrem Entstehungsort

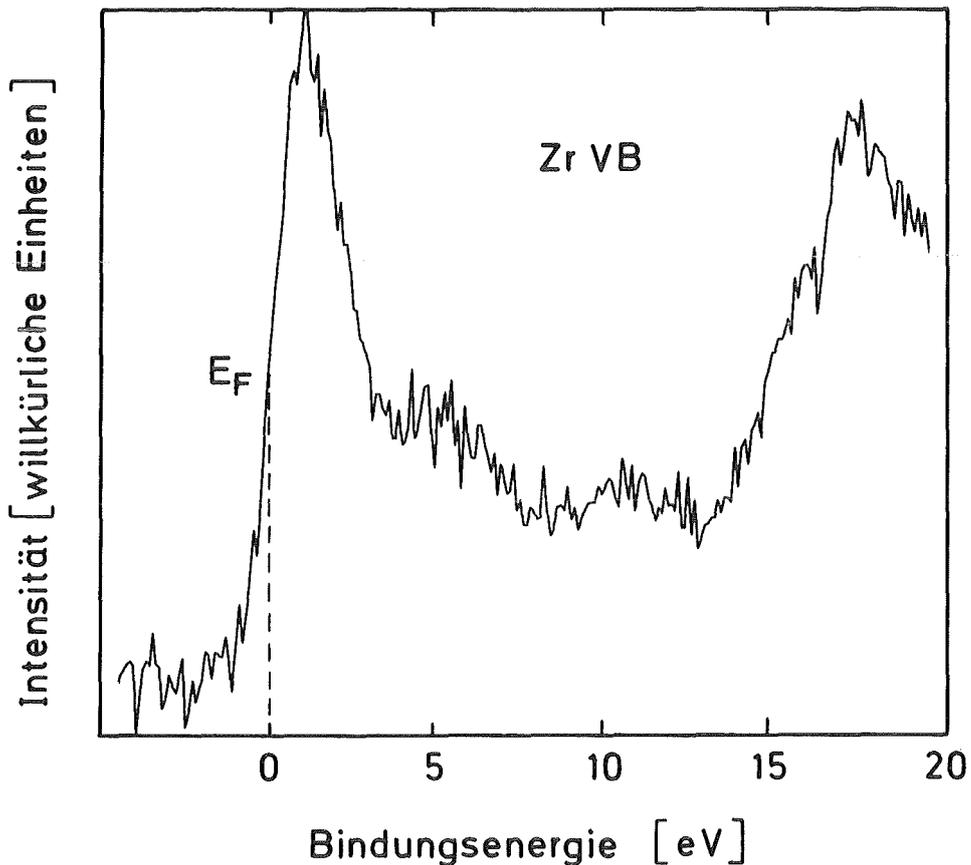


Abb. 2.6. Valenzbandspektrum von Zirkoniummetall (Al K α -Anregung)

zum Analysator einen Teil ihrer kinetischen Energie durch inelastische Stöße mit Proben- oder Restgasatomen verlieren. Letztere führen in Bereichen unterhalb von intensiven Photolinien zu einem deutlichen stufenartigen Anstieg des Untergrundes, da im Bereich einer Photoelektronen-Linie die Zählrate und damit auch die Intensität an gestreuten Elektronen besonders groß ist. Außer dem üblicherweise durchzuführenden

linearen Untergrundsabzug muß daher eine weitere Untergrundsabzugsmethode nach Shirley [2.5.u. 2.6.] angewendet werden, die den stufenförmigen Verlauf des Untergrundes berücksichtigt

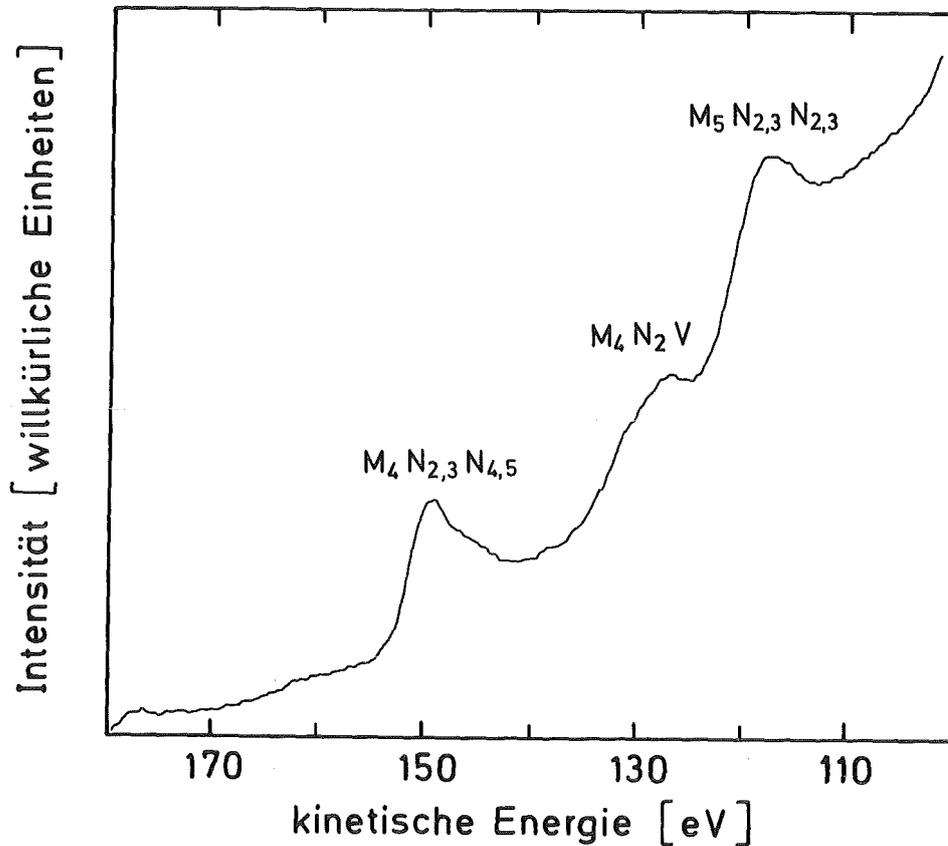


Abb. 2.7. Röntgenstrahlinduzierte Auger-Übergänge des Zirkoniummetalls

(vgl. Abb.2.8.). Hierbei wird der Untergrund an einem Punkt als Summe von Beiträgen aller höherenergetischen Bereiche der Photoelektronen-Linie iterativ berechnet.

Eine Reihe weiterer Charakteristika von XPS, die sowohl von spezifischen Probeneigenschaften als auch den experimentellen Bedingungen abhängen, führt zu den sog. sekundären Strukturen [2.7.].

- Röntgensatelliten: Das zur Anregung dienende Röntgen-Emissions-Spektrum der Al- bzw. Mg-Anode enthält neben den cha-

rakteristischen $K\alpha_{1,2}$ -Hauptlinien weitere weniger intensive Röntgenlinien mit höheren Photonenenergien, die ebenfalls die Probe anregen. Dies bedeutet, daß es zu jedem durch $K\alpha_{1,2}$ -Röntgenquanten angeregten Photoelektronen-Peak

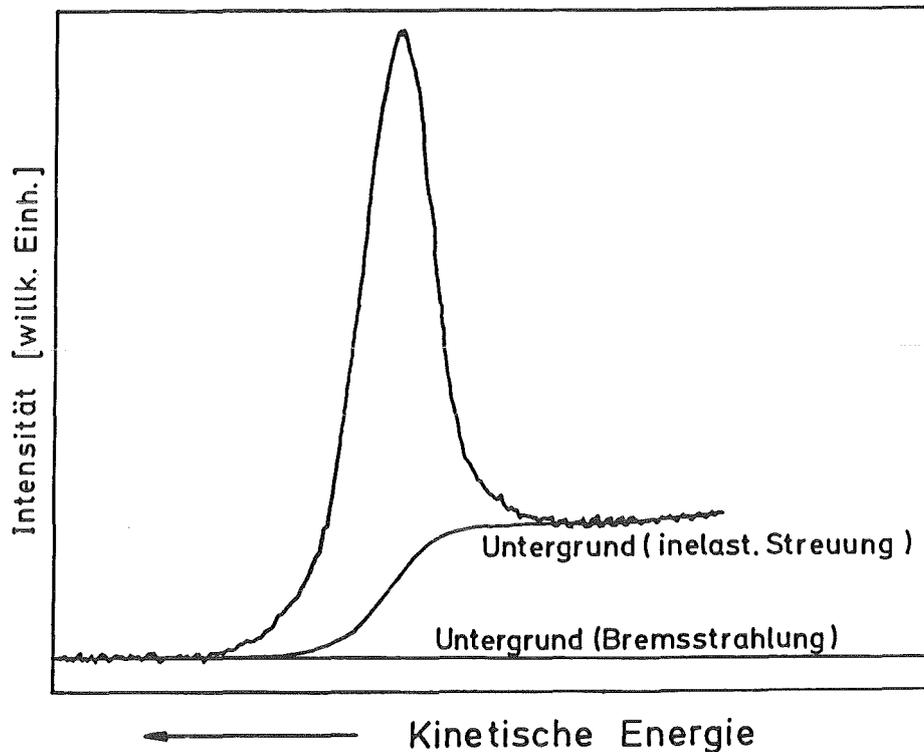


Abb. 2.8. XPS-Spektrum eines einzelnen Photoelektronen-Übergangs mit Definition der verschiedenen Untergrundsbeiträge

eine Serie von schwächeren Peaks bei höheren kinetischen Energien gibt, deren Intensität und Energielage vom jeweiligen Anodenmaterial der Röntgenröhre abhängt ([2.8.], vgl. Abb. 2.5.).

- Shake-Up Linien: Nicht alle photoelektrischen Prozesse führen zur Bildung von Ionen im Grundzustand. Es gibt auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß Ionen in einem angeregten Zustand verbleiben, weil Valenzelektronen in ein diskretes unbesetztes Niveau angehoben werden. Die hierzu erforder-

derliche Energie wird den emittierten Photoelektronen entzogen, so daß sie im Spektrum mit entsprechend verminderter kinetischer Energie registriert werden. Die Wahrscheinlichkeit für solche Prozesse hängt im wesentlichen von der Valenzbandstruktur ab. Sie treten sowohl in organischen Verbindungen als auch bei Verbindungen und Komplexen der Übergangsmetalle und der Seltenen Erden auf [2.9.]. Ihre Auswertung erlaubt wichtige Schlüsse auf die Elektronenstruktur und die Geometrie von Komplexen.

- Shake-Off-Prozesse: Sie sind den Shake-Up Prozessen ähnlich, jedoch werden hier die Valenzelektronen nicht in diskrete Niveaus sondern in das Kontinuum angeregt. Da hierbei im allgemeinen keine charakteristischen Energieverlust-Peaks auftreten, ist der analytische Wert von Shake-Off Prozessen gering, ihr Auftreten kann jedoch zu Fehlern bei der Intensitätsbestimmung von Photolinien führen, da ihre Intensität der Photolinie fehlt.

- Plasmonverlustlinien: Photo- oder Auger-Elektronen können mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit mit dem "quasifreien Elektronengas" in Leitern in Wechselwirkung treten. Sie regen dadurch kollektive Schwingungen im Elektronengas an und verlieren hierbei einen spezifischen Betrag ihrer kinetischen Energie (vgl. Abb.2.5.). Da ein emittiertes Elektron mehrmals mit dem Elektronengas wechselwirken kann, können im Spektrum eine Reihe von Verlustpeaks mit abnehmender Intensität auftreten [2.10.]. Auch dieser Prozeß führt zu einer Verminderung der zu bestimmenden Intensitäten der Photolinien.

- Multiplett-Splitting: Durch die Emission eines Elektrons aus einem kernnahen Niveau eines Atoms, das ungepaarte Elektronen im Valenzband besitzt, kann es zu einer Multiplett-Aufspaltung bzw. einer Verbreiterung der Photolinie kommen, da die Spins des verbleibenden kernnahen Elektrons und der ungepaarten Elektronen des Valenzbandes pa-

parallel bzw. antiparallel koppeln können. Dieser Effekt, der zu geringeren Aufspaltungen führt als die Spin-Bahn-Kopplung, ist häufig bei den Verbindungen der Übergangsmetalle und der Seltenen Erden anzutreffen.

2.1.1.3. Die chemische Verschiebung

Anhand der Bindungsenergien der Photoelektronen können mit XPS nicht nur alle Elemente mit $Z > 2$ nachgewiesen werden, sondern auch Informationen über ihren chemischen Bindungszustand erhalten werden. Eine unterschiedliche chemische Umgebung eines Atoms hat nämlich eine Änderung der Ladungsverteilung zur Folge und damit eine veränderte Abschirmung der Elektronen in den inneren Schalen, woraus sich ein Einfluß auf die jeweilige Bindungsenergie ergibt. Dies führt zu unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen des gleichen Elements in einer unterschiedlichen chemischen Umgebung. Diese chemische Verschiebung der Photoelektronen hängt unter anderem von der Oxidationsstufe, der Polarität kovalenter Bindungen, der molekularen Umgebung (Matrix) oder vom jeweiligen Kristallgitterplatz ab.

Die Gln. 2.1. - 2.4. zur Bestimmung der Bindungsenergien sind zunächst rein empirisch und berücksichtigen keine Einflüsse auf die Orbitalenergien in chemischen Verbindungen oder Festkörpern. Eine weitergehende Beschreibung der Beiträge einzelner Größen zur Bindungsenergie wurde von Wagner [2.11.] und Thomas [2.12.] gegeben. Sie gehen in ihren Ansätzen davon aus, daß die Bindungsenergie eines Photoelektrons im wesentlichen durch die Orbitalenergie ϵ bestimmt wird, deren Betrag aber abhängig ist von Faktoren, die den Zustand im freien Atom beeinflussen (wie z.B. Ladungsverschiebungen, Gitterpotentiale und Bindungseffekte) sowie von der Relaxationsenergie R , deren Betrag abhängt vom Ausmaß der Polarisierung unbeteiligter Orbitale durch das erzeugte Elektronenloch. Die Relaxation setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der intraatomaren Relaxation R_{in} und der extraatomaren Relaxation R_{ex} , wobei der letztere Anteil nur vor-

handen ist, wenn das Atom Bestandteil eines Moleküls oder Festkörpers ist. Da die Änderungen der intraatomaren Relaxationsenergien R_{in} aufgrund der Änderungen der chemischen Umgebung klein und deshalb vernachlässigbar sind, ergibt sich für die chemische Verschiebung eines Atoms in zwei unterschiedlichen Umgebungen:

$$(2.5.) \quad \Delta E_B = \Delta \epsilon - \Delta R_{ex}$$

Für einen Auger-Prozeß XYZ ohne Beteiligung des Valenzbandes erhält man durch analoge Überlegungen [2.13.] für die chemische Verschiebung des Augerüberganges:

$$(2.6.) \quad \Delta E(XYZ) = -\Delta \epsilon(X) - \Delta R(X)_{ex} + \Delta R(YZ)_{ex}$$

wobei der Term $\Delta R(YZ)_{ex}$ die durch den Augerprozeß bewirkte Relaxationsänderung darstellt. Ein Vergleich der Gln. 2.5. und 2.6. zeigt direkt, daß die chemischen Verschiebungen von Photo- und Auger-Linien unterschiedlich sind. Wagner [2.14.] bildete aus diesem Grunde aus der Differenz der kinetischen Energien jeweils einer ausgewählten Auger- und Photolinie, für die die primäre Ionisation im gleichen Orbital erfolgt, den sogenannten Auger-Parameter α' :

$$(2.7.) \quad \alpha' = E(XYZ) - \{h\nu - E_B(X)\}$$

Für die chemische Verschiebung zwischen den Auger-Parametern zweier unterschiedlicher Spezies ergibt sich dann:

$$(2.8.) \quad \Delta \alpha' = \Delta R(YZ)_{ex} - 2\Delta R(X)_{ex}$$

Während nun $\Delta \alpha'$ nur noch von den Relaxationseffekten abhängig ist, ist der Auger-Parameter α' noch von der Anregungsenergie abhängig (Gl. 2.7.). Dieser Nachteil wurde durch eine spätere Umdefinition in den sogenannten modifizierten Auger-Parameter α (im folgenden kurz Auger-Parameter α genannt) entsprechend der nachfolgenden Gl. behoben:

$$(2.9.) \alpha = E(XYZ) + E_B(X)$$

Der besondere Vorteil dieses Konzepts liegt darin, daß der Auger-Parameter α unabhängig ist von einer Aufladung der Proben. Treten nämlich bei schlecht leitenden Proben oder Isolatoren aufgrund der Elektronenemission Aufladungserscheinungen auf (meistens positiv und konstant), so führt dies zu einer Verringerung der kinetischen Energie der Photo- und Auger-Elektronen. Dies führt aber nach Gl. 2.1. zu einer scheinbaren Erhöhung der Bindungsenergie der Photoelektronen. Der Auger-Parameter α hingegen bleibt unverändert, da die Energieverschiebungen von Photolinie (E_B) und Auger-Linie (E_{kin}) entgegengesetzt und gleichgroß sind. Allerdings verliert man durch Aufladungseffekte unabhängige Parameter wie z. B. den Absolutwert der Bindungsenergie von Photoelektronen oder der kinetischen Energie von Auger-Elektronen und ist deshalb bemüht, Aufladungserscheinungen zu vermeiden bzw. zu korrigieren.

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit der Korrelation zwischen Oxidationsstufe und der Verschiebung von Bindungsenergien beschäftigen [2.15. - 2.18.]. Im Falle von verschiedenen Oxidationsstufen eines Metallions in Verbindungen mit demselben Reaktionspartner, wie z. B. bei den Oxiden des Titans (TiO , Ti_2O_3 , TiO_2), findet man eine nahezu lineare Beziehung zwischen der Oxidationsstufe und der chemischen Verschiebung [2.19.] (Abb. 2.9.). Andere Übergangsmetalle wie z.B. Vanadium und Mangan, die ebenfalls mehrere stabile Oxide bilden können, weichen jedoch etwas von dieser Linearität ab.

Schwieriger wird die Bestimmung der chemischen Verschiebung für ein Element, das mit gleicher Wertigkeitsstufe in unterschiedlichen Verbindungen vorliegt. In solchen Fällen findet man häufig unterschiedliche Bindungsenergien mit dem Wechsel des Bindungspartners. Da in diesem Falle der einfache Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe und der chemischen Verschiebung nicht mehr gilt, wurde das Konzept erweitert unter Berücksichtigung der Elektronegativität der Reaktionspartner und des

partiell ionischen Charakters der Bindungen. Für eine Reihe von Verbindungen des Schwefels, Kohlenstoffs und des Stickstoffs, die häufig Änderungen in ihren Oxidationsstufen zeigen, fand

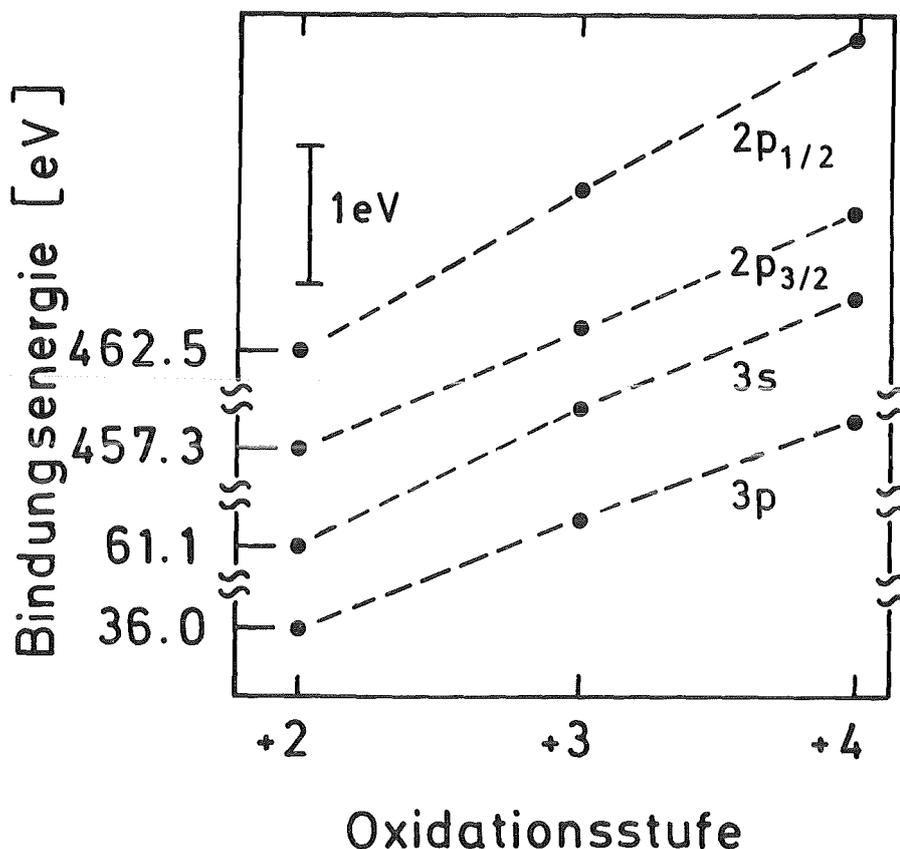


Abb. 2.9. Einfluß der Oxidationsstufe auf die Verschiebung der Bindungsenergie der 3p-, 3s-, 2p_{3/2}- und 2p_{1/2}-Linie von Ti gemessen an TiO, Ti₂O₃, und TiO₂

man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen [2.15. - 2.18.].

2.1.1.4. Informationstiefe in der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Die Oberflächensensitivität der elektronenspektroskopischen Me-

thoden beruht auf der geringen Reichweite der niederenergetischen Sekundärelektronen in Materie. Die emittierten Photo- bzw. Auger-Elektronen legen im Festkörper eine bestimmte mittlere Distanz zurück, bevor sie durch inelastische Stöße Energie verlieren. Diejenige Entfernung vom Entstehungsort, bei der der Anteil der Elektronen, die noch ihre ursprüngliche kinetische Energie besitzen, auf e^{-1} abgefallen ist, nennt man "mittlere freie Weglänge λ ". Sie hängt sowohl von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen als auch von der Dichte und der Zusammensetzung der Matrix ab.

Die experimentelle Bestimmung von λ ist relativ schwierig, denn hierfür ist es notwendig, äußerst dünne und homogene Schichten mit Dicken im Nanometer-Bereich herzustellen bzw. die kinetische Energie der Photoelektronen kontinuierlich zu variieren. Die in der Literatur aufgeführten Werte sind aus diesem Grunde häufig mit größeren Fehlern behaftet. Neben diesen experimentellen Daten findet man sowohl Daten aus theoretischen Ableitungen als auch an experimentelle Daten angepaßte Funktionen, die die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie beschreiben [2.20. - 2.23.]. Abb. 2.10 zeigt die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Elektronen von ihrer kinetischen Energie für elementare Festkörper. Während nach Seah und Dench [2.23.] die mittlere freie Weglänge bei kinetischen Energien > 200 eV eine $E^{1/2}$ -Abhängigkeit zeigt, erhält Penn [2.20.] eine Proportionalität zu $E^{0.75}$. Für den für XPS und AES interessanten Energiebereich zwischen 100 und 1500 eV ergeben sich aus dieser Darstellung mittlere freie Weglängen von 0.5 - 2 Nanometern.

Da die primär anregende Strahlung sehr viel tiefer in den Festkörper eindringt als es der Austrittstiefe der Sekundärelektronen entspricht, kann die Zahl der erzeugten Sekundärelektronen über den Bereich der Informationstiefe als konstant betrachtet werden. Da mit der Entfernung der emittierten Elektronen von ihrem Entstehungsort die Wahrscheinlichkeit eines Energieverlustes zunimmt, ergibt sich für die

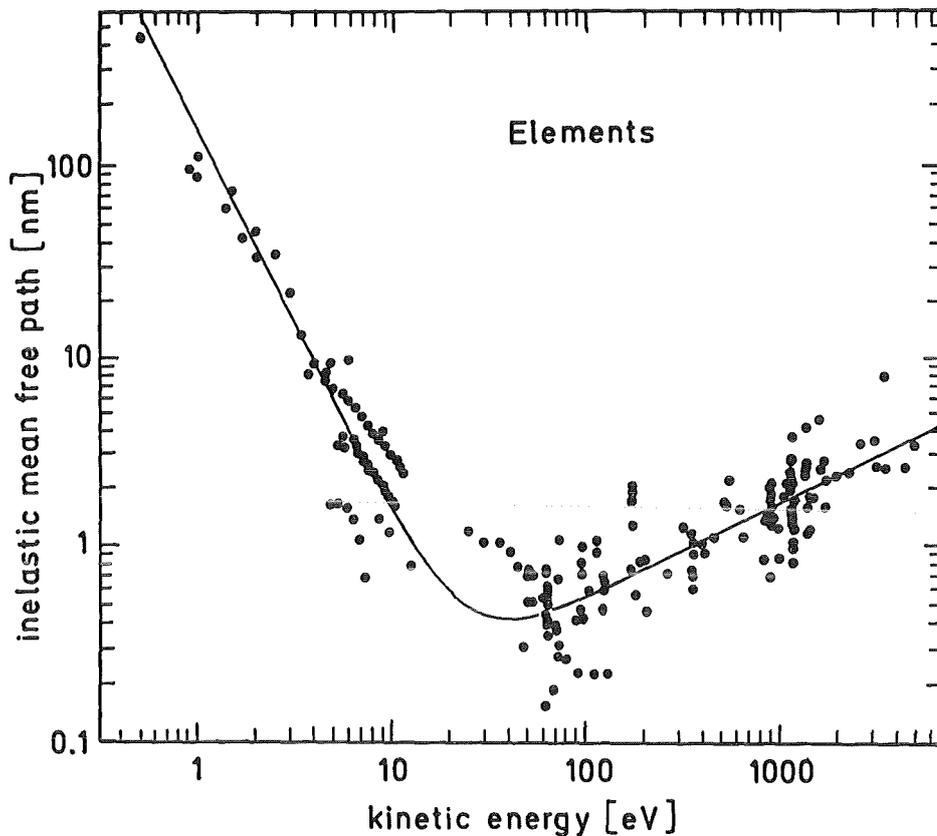


Abb. 2.10. Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der Elektronenenergie für elementare Festkörper [2.23.]

Änderung der Signalintensität I senkrecht zur Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Tiefe:

$$(2.10.) \quad I(l) = I_0 \cdot \exp \{-l / \lambda(E)\}$$

$I(l)$ = Intensität in Abhängigkeit von der Entfernung vom Entstehungsort der Elektronen

I_0 = Intensität ohne Abschwächung

l = Entfernung vom Entstehungsort der Elektronen

$\lambda(E)$ = mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper

Da Beiträge zum XPS-Spektrum nur noch aus Tiefen von $3 - 4 \cdot \lambda$ zu erwarten sind, bezeichnet man die Schichtdicke $3 \cdot \lambda$ als Informationstiefe; sie entspricht in diesem speziellen Fall auch der Austrittstiefe. Treten nun die Elektronen unter verschiedenen Emissionswinkeln α gegen die Probennormale aus der Festkörper-Oberfläche aus, ändert sich die Informationstiefe zu $3 \cdot \lambda \cdot \cos \alpha$, denn die Elektronen aus einer bestimmten Tiefe z müssen eine größere Strecke ($z/\cos \alpha$) bis zur Oberfläche zurücklegen, während die Austrittstiefe der Elektronen unverändert bleibt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.11. für zwei unterschiedliche Emissionswinkel dargestellt.

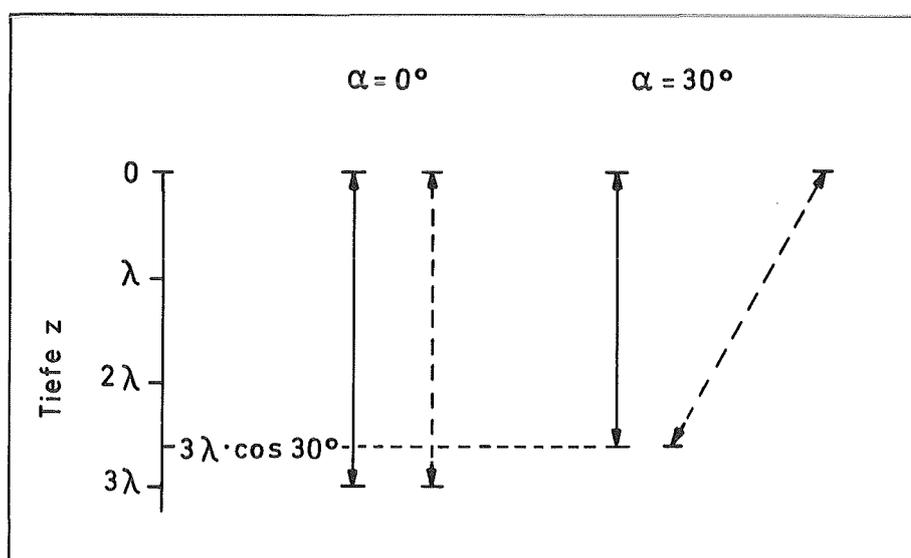


Abb. 2.11. Definition der Informations- (—) und Austrittstiefe (- - -) der Elektronen unter zwei verschiedenen Emissionswinkeln α

Die Gl. 2.10. modifiziert sich somit zu:

$$(2.11.) \quad I = I_0 \cdot \exp \{-z / \lambda(E) \cos \alpha\}$$

2.1.1.5. Quantitative und winkelabhängige XPS-Messungen

Bei der Bestimmung von Elementkonzentrationen aus gemessenen Photoelektronen-Intensitäten müssen mehrere Einflußgrößen berücksichtigt werden. Die gemessene Intensität I_A einer Komponente A , deren Photolinie bei der kinetischen Energie E_A zur Quantifizierung herangezogen wird, ist in einer homogenen Probe proportional zur Atomkonzentration N_A , zum Wirkungsquerschnitt σ des photoelektrischen Anregungsprozesses, zur mittleren freien Weglänge $\lambda_A(E_A)$ in der Probenmatrix und zur Transmission des Analysators $T(E_A)$ sowie zur Asymmetrie der räumlichen Intensitätsverteilung $L(\delta)$ der Photoelektronen [2.24. u. 2.25.], wobei δ den Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und der in Richtung des Spektrometers austretenden Photoelektronen angibt.

$$(2.12.) I_A = K \cdot N_A \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A(E_A) \cdot T(E_A) \cdot L(\delta)$$

K ist eine Spektrometer-Konstante, in die die bestrahlte Probenoberfläche, der vom Analysator erfaßte Raumwinkel sowie der Röntgenfluß eingehen. Einige dieser Parameter wie z. B. Röntgenfluß, bestrahlte Probenoberfläche und Transmission sind häufig schwer zu bestimmen. Sie lassen sich jedoch eliminieren, wenn man statt der absoluten Intensitäten Intensitätsverhältnisse mehrerer Komponenten (z. B. Metall und Metalloxid) bestimmt.

Zusätzliche Informationen erhält man, wenn diese Intensitätsverhältnisse für verschiedene Emissionswinkel α der Sekundärelektronen gemessen werden, da hierbei die ebenfalls meist schlecht bekannten mittleren freien Weglängen durch ein Regressionsverfahren bestimmbar werden [2.26.]. Darüber hinaus lassen sich Schichtstrukturen aufgrund der mit steigendem Emissionswinkel α verringerten Informationsstiefe nachweisen.

Im folgenden wird zuerst qualitativ der Verlauf von Intensitäten idealisierter Strukturen in Abhängigkeit vom Emissionswinkel α gezeigt (Abb. 2.12.).

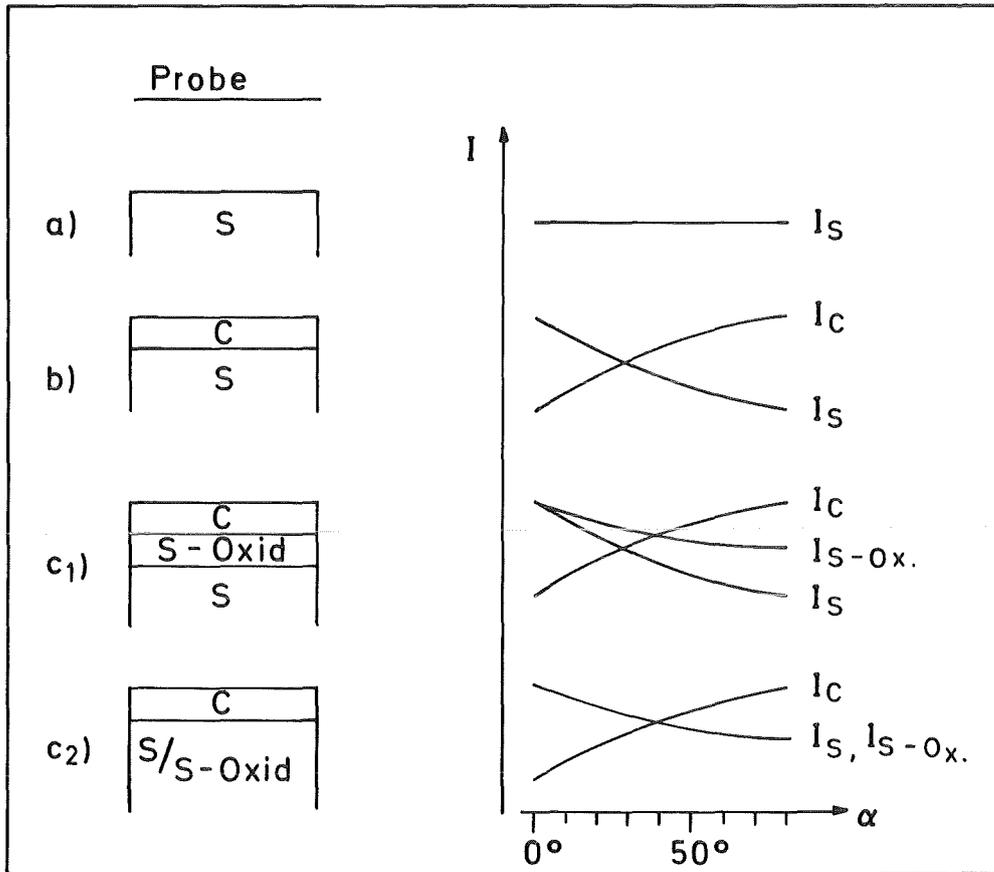


Abb. 2.12. Qualitativer Intensitätsverlauf schichtspezifischer Photolinien in Abhängigkeit vom Emissionswinkel α für

- a) ein einkomponentiges homogenes Substrat S,
- b) ein einkomponentiges homogenes Substrat S mit einer gleichmäßig dünnen Kontaminationsschicht C
- c) Vergleich zweier Proben mit einer dünnen Kontaminations-Deckschicht C, wobei die beiden darunterliegenden Komponenten Substrat (S) und Substrat-Oxid (S-Ox) zum einen geschichtet (c 1) und zum anderen homogen durchmischt (c 2) vorliegen.

Während bei einem homogenen, einkomponentigen Substrat S die Intensität der Photolinien bei allen Emissionswinkeln α kon-

stant bleibt (Abb. 2.12. a), nimmt sie bei darüberliegender Deckschicht C ab, die Intensität der Deckschicht C hingegen zu (Abb. 2.12. b). Eine Unterscheidung, ob zwei verschiedene Komponenten (z. B. Substrat und Substrat-Oxid) homogen durchmischt oder als separate Schichten vorliegen, kann häufig mit Hilfe winkelabhängiger XPS-Messungen getroffen werden (Abb. 2.12. c). Modifiziert man für die Intensitäten von Komponenten der Dreischichten-Probe Kontamination/Substrat-Oxid/Substrat die Gl. 2.12., so erhält man für die Kontaminationsschicht C:

$$(2.13.) I_C = K \cdot N_C \cdot \sigma_C \cdot \lambda_C(E) \cdot T(E_C) \cdot L_C(\delta) \{1 - \exp(-d_C / \lambda_C \cdot \cos \alpha)\}$$

wobei d_C die Dicke der Kontaminationsschicht ist.

Für die darunterliegende Substrat-Oxid-Schicht gilt:

$$(2.14.) I_{S-Ox} = K \cdot N_{S-Ox} \cdot \sigma_{S-Ox} \cdot \lambda_{S-Ox}(E) \cdot T(E_{S-Ox}) \cdot L_{S-Ox}(\delta) \cdot \exp(-d_C / \lambda_C \cdot \cos \alpha) \{1 - \exp(-d_{S-Ox} / \lambda_{S-Ox} \cdot \cos \alpha)\}$$

(d_{S-Ox} = die Schichtdicke der Substrat-Oxid-Schicht)

Für das Substrat S erhält man:

$$(2.15.) I_S = K \cdot N_S \cdot \sigma_S \cdot \lambda_S(E) \cdot T(E_S) \cdot L_S(\delta) \cdot \exp(-d_C / \lambda_C \cdot \cos \alpha) \cdot \exp(-d_{S-Ox} / \lambda_{S-Ox} \cdot \cos \alpha)$$

Bildet man nun das Verhältnis der Intensitäten von Substrat-Oxid zu Substrat, so ergibt sich:

$$(2.16.) \frac{I_{S-Ox}}{I_S} = \frac{N_{S-Ox} \cdot \lambda_{S-Ox}(E) \cdot \{1 - \exp(-d_{S-Ox} / \lambda_{S-Ox} \cdot \cos \alpha)\}}{N_S \cdot \lambda_S(E) \cdot \exp(-d_{S-Ox} / \lambda_{S-Ox} \cdot \cos \alpha)}$$

Dieser Ausdruck enthält weit weniger freie Parameter als die Gln. 2.14 und 2.15.. Da zur Intensitätsbestimmung sowohl für das Substrat als auch für das Substrat-Oxid die gleiche Photolinie herangezogen wird, sind die Werte für die Wirkungsquerschnitte der Photoionisation und die Asymmetriefunktionen gleich, während die Transmissionen - aufgrund der geringfügigen

Unterschiede in der kinetischen Energie der Photoelektronen - nahezu gleich sind und damit herausfallen. Somit läßt sich aus den Intensitätsverhältnissen durch Einsetzen der Atomdichten von Substrat-Oxid und Substrat und der jeweiligen mittleren freien Weglänge die Schichtdicke der Substrat-Oxid-Deckschicht bestimmen. Allerdings sind diese mittleren freien Weglängen oftmals nur ungenau bekannt, insbesondere im Fall von Verbindungen, sodaß sich für die Intensitätsverhältnisse ein relativ großer systematischer Fehler ergibt. Deshalb bestimmt man die Intensitätsverhältnisse für mehrere Emissionswinkel α und variiert in einem Regressionsverfahren die Schichtdicke und die mittleren freien Weglängen solange bis die aus der obigen Gl. 2.16. bestimmte Fehlerfunktion ein Minimum erreicht. Für typische Werte der mittleren freien Weglänge (2 - 2.5 nm) reduziert sich die Informationstiefe von 8 - 10 Monolagen bei einem Emissionswinkel $\alpha = 0^\circ$ auf 2 - 3 Monolagen bei einem Emissionswinkel $\alpha = 80^\circ$ [2.27.].

2.1.2. Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Einige der vorhergehend für XPS angestellten Überlegungen wie z. B. bezüglich der Informationstiefe, der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Materie sowie der chemische Verschiebung (vgl. Abschn. 2.1.1.3. u. 2.1.1.4.) gelten auch für AES. Im folgenden werden deshalb nur noch für AES spezifische Probleme bei der Aufnahme und Auswertung von AES-Spektren diskutiert und wesentliche Unterschiede zur XPS aufgezeigt.

- Anregung: Die Anregung erfolgt in der AES durch Elektronenbeschuß, wobei die Primärelektronen Energien im keV-Bereich besitzen. Aufgrund der guten Fokussierbarkeit der Elektronen erreicht man mit der AES eine sehr gute laterale Auflösung im Sub- μm -Bereich. Jedoch treten bei schlecht leitenden Proben bzw. Isolatoren erhebliche Aufladungen auf, die zu Verschiebungen der gemessenen kinetischen Energie von bis zu mehreren hundert eV führen können.

- Untergrund: Auger-Spektren werden häufig wegen des hohen Untergrundes - im Unterschied zur XPS tragen gestreute Primärelektronen und zusätzlich primär emittierte Elektronen zum Untergrund bei - und des daraus resultierenden sehr schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses im differenzierten Modus aufgenommen. Hierbei bedient man sich der sogenannten Lock-in-Verstärker-Technik, bei der die kontinuierlich durchlaufende Analysatorspannung mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude moduliert wird, was zu einer entsprechenden Modulation der kinetischen Energie führt. Das Antwortsignal reagiert dementsprechend auf Änderungen der Elektronenintensität, nicht aber auf die Intensität selbst. Durch die Differentiation werden die mehr oder weniger gaußförmigen Auger-Linien bipolar, wobei die Intensität einer Auger-Linie proportional der Höhe von Peak-Maximum bis Peak-Minimum ist. Die Quantifizierung der Auger-Spektren ist aber aus folgendem Grund sehr schwierig: Eine Verbreiterung einer Auger-Linie im impulsgezählten Modus würde sich in einem differenzierten Spektrum ebenfalls in einer Peak-Verbreiterung auswirken, die aber zur Folge hat, daß die Höhe zwischen Peak-Maximum und Peak-Minimum vermindert wird. Dies führt zu einer scheinbaren Abnahme der Intensität und stellt damit eine Fehlerquelle bei quantitativen Bestimmungen dar.

- Energieauflösung: Auger-Linien zeigen im Gegensatz zu Photolinien oftmals eine viel größere Halbwertsbreite, wodurch sich im Hinblick auf die Betriebsweise des Analysators und somit in Bezug auf die Energieauflösung unterschiedliche Ziele ergeben.

Bei der XPS werden die Photoelektronen vor dem Analysator durch ein variables Verzögerungsfeld abgebremst, sodaß nur die Elektronen mit einer konstanten Durchlaßenergie durch den Analysator treten können und vom Detektor registriert werden. Man erhält dadurch über dem gesamten Energiebereich eine konstante Auflösung (CAE-Modus; CAE = constant analyzer energy). Bei der AES hingegen bleibt das Verhältnis von Verzögerungsfeld zur Durchlaßenergie konstant (CRR-Modus; CRR =

constant retard ratio). Dies hat den Vorteil, daß, obwohl die AES-Spektren mit einer schlechteren Auflösung aufgenommen werden, die Nachweisempfindlichkeit der Elemente erhöht wird. Auch die Auger-Linien zeigen eine chemische Verschiebung; sie ist jedoch im Vergleich zur XPS oft schlechter zu bestimmen, sodaß die insgesamt erzielbaren Informationen kleiner sind.

AES-Tiefenprofilanalyse

Informationen über die Zusammensetzung von unter der Oberfläche liegenden Schichten sowie Informationen über Anreicherungen bzw. Verarmung von Komponenten vom Bulk zur Oberfläche hin erhält man durch ein kombiniertes Verfahren von gleichmäßigem Materialabtrag und gleichzeitiger Bestimmung der Zusammensetzung der darunterliegenden Schichten mit einer Oberflächenanalysemethode. Für einen gleichmäßigen Materialabtrag wird Sputtern mit einer rasterbaren Ionenkanone bzw. einer Ionenkanone, die ein homogenes Strahlprofil besitzt, eingesetzt. Als Meßmethode zur Bestimmung der Zusammensetzung der jeweils freigelegten Schichten eignet sich die AES. Der Grund hierfür liegt in einer guten Fokussierbarkeit des Primärelektronenstrahls, sodaß der Elektronenstrahl auch in das Zentrum kleiner Sputterflecke positioniert werden kann. In der Regel werden die Messungen in der Weise durchgeführt, daß sowohl die Spektrenaufnahme als auch der Materialabtrag kontinuierlich erfolgen. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß der Massenabtrag während der Meßdauer des Spektrums vergleichsweise klein sein sollte, da sonst nur integrale Informationen aus mehreren Schichten erhältlich sind. Bei einer idealen Zweischichtenprobe sollte bei gleichmäßigem Abtrag der Deckschicht die Intensitäts-Zeit-Kurve ein Rechteckprofil ergeben. Experimentell findet man jedoch im Bereich der Grenzschicht durch Einflüsse des Sputterprozesses, durch apparative Effekte und durch Eigenschaften der Analysemethode eine Verbreiterung. Die Gesamt-Tiefenauflösung setzt sich aus einer Reihe von unabhängigen Einzelwerten zusammen

[2.28.]. Dabei findet man, daß einige der Beiträge mit der Sputtertiefe mehr oder weniger variieren, während andere Beiträge von der Sputtertiefe unabhängig sind.

Die Geschwindigkeit der Oberflächenerosion ist durch die Sputterrate dz/dt gegeben, aus der die Sputtertiefe z zu

$$(2.17.) \quad z(t) = \frac{j_P \cdot Y \cdot M \cdot t}{N_A \cdot e_0 \cdot \rho}$$

bestimmt werden kann [2.29.]. Hierin bedeuten:

j_P	= Primärionenstromdichte	[A/cm ²]
Y	= Sputterkoeffizient	
M	= Molekulargewicht des Substrates	[g/mol]
N_A	= Avogadro-Zahl	[1/mol]
e_0	= Elementarladung	[A sec]
t	= Sputterzeit	[sec]
ρ	= Dichte	[g/cm ³]

Der zur Bestimmung der Sputtertiefe erforderliche Sputterkoeffizient muß entweder aus der Literatur entnommen werden oder aus Werten ähnlicher Materialien abgeschätzt werden.

2.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Zirconium und einigen Zirconium-Verbindungen

Zirconium bildet wie das homologe Titan stabile Einlagerungsverbindungen (Carbide, Nitride und Oxide). Der wichtigste Unterschied zum Titan besteht darin, daß niedrige Oxidationsstufen wegen ihrer Instabilität nur von geringer Bedeutung sind. Während beim Titan außer dem Dioxid noch das Mono- und Sesquioxid unter Normalbedingungen stabil sind, bildet das Zirconium nur ein stabiles ZrO_2 . In den folgenden Abschnitten werden einige Eigenschaften des Zirconiums und seiner

für diese Arbeit relevanten Verbindungen wie die freien Enthalpien und Bildung, Zersetzung und Flüchtigkeit von Zirconium-Iodiden sowie das Sauerstoff-Zirconium-Phasendiagramm diskutiert.

2.2.1. Die freie Enthalpie G von Zirconium-Verbindungen

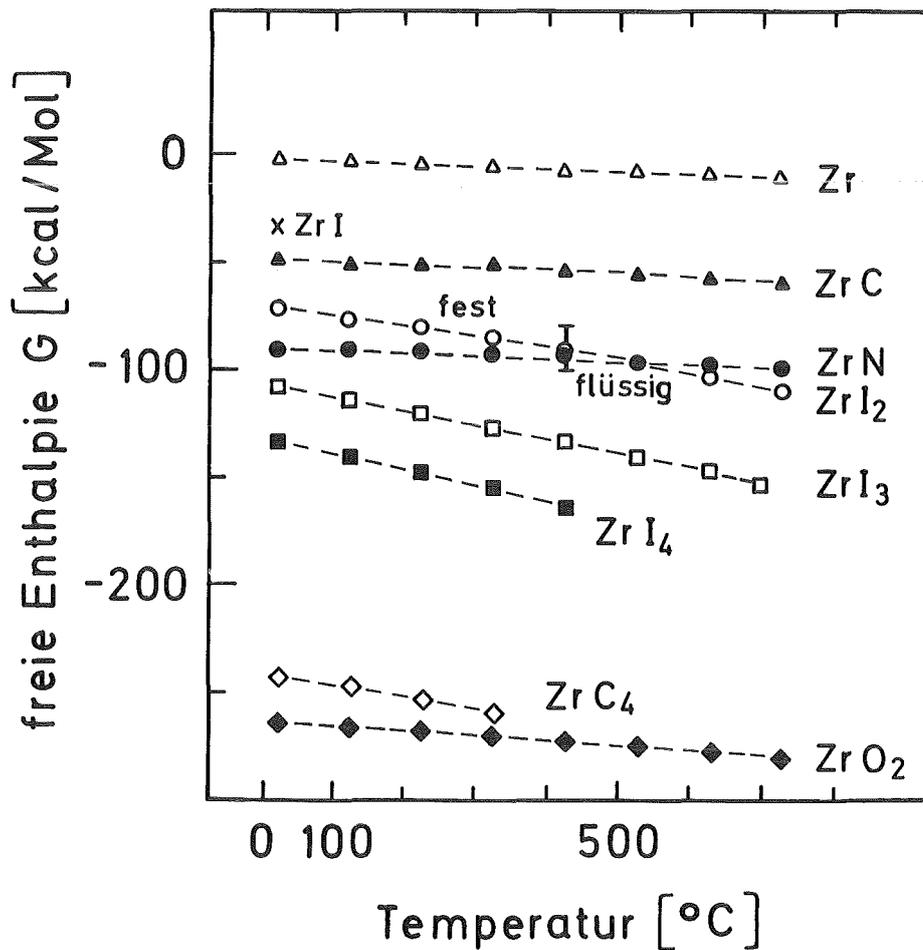


Abb. 2.13. Freie Enthalpien der für die vorliegende Arbeit relevanten Zirconium-Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur [2.30.]

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens luftoxidiertener und iodbeladener Zircaloy-4 Proben im Temperaturbereich zwi-

schen Raumtemperatur und 500°C ist zum Verständnis der ablaufenden Prozesse und der Entstehung bestimmter Reaktionsprodukte die Kenntnis der freien Enthalpien für Edukte und Produkte erforderlich. In Abb. 2.13. sind die entsprechenden aus Ref.[2.30.] entnommenen Werte zusammengefaßt. Für festes ZrI sind in Ref. 2.30. keine Werte für die freie Enthalpie angegeben, aber aus den von Cubicciotti et al. [2.31.] angegebenen thermochemischen Daten läßt sich die freie Enthalpie bei Raumtemperatur zu -40.4 kcal/Mol bestimmen. Während für ZrC₄ die freie Enthalpie nur bis 325°C bestimmt wurde, sind für ZrI₄ aufgrund seines hohen Dampfdrucks nur Werte bis ca. 425°C bekannt (Sublimationstemperatur bei 431°C). ZrI₂ hat bei ca. 425°C seinen Schmelzpunkt.

2.2.2. Das Zirconium-Sauerstoff-Phasendiagramm

Für das thermische Verhalten luftoxidierter Zircaloy-4 Proben im UHV und die dabei beobachtete Zersetzung der Zirconiumdioxid-Deckschicht (Reduktion bis zum Metall, vgl. Abschn. 4.2.) sind mögliche stabile Zwischenprodukte von besonderem Interesse, über deren Auftreten und Stabilität das Zr-O-Phasendiagramm Aufschluß geben kann [2.32.]. Es ist in Abb. 2.14. dargestellt.

Auffallend in diesem Phasendiagramm ist die hohe Sauerstofflöslichkeit in α -Zirconium, die von Gebhardt et al. [2.33.] bestimmt und von Holmberg et al. [2.34. u. 2.35.] bestätigt wurde. Diese Autoren untersuchten die Sauerstofflöslichkeit im Temperaturbereich von 400 bis 800°C und fanden einen Löslichkeitswert von 28.6 At. % Sauerstoff. Steeb und Riekert [2.36.] wiesen durch Elektronenbeugung eine neue "Zr₂O"-Phase mit hexagonaler Struktur nach und diskutierten alle bekannten stabilen und metastabilen Zirconiumoxide. Unter Berücksichtigung der Atomvolumina kamen sie zu dem Schluß, daß Zr₈O, Zr₃O, ZrO unter bestimmten Bedingungen ebenfalls stabile Phasen sind.

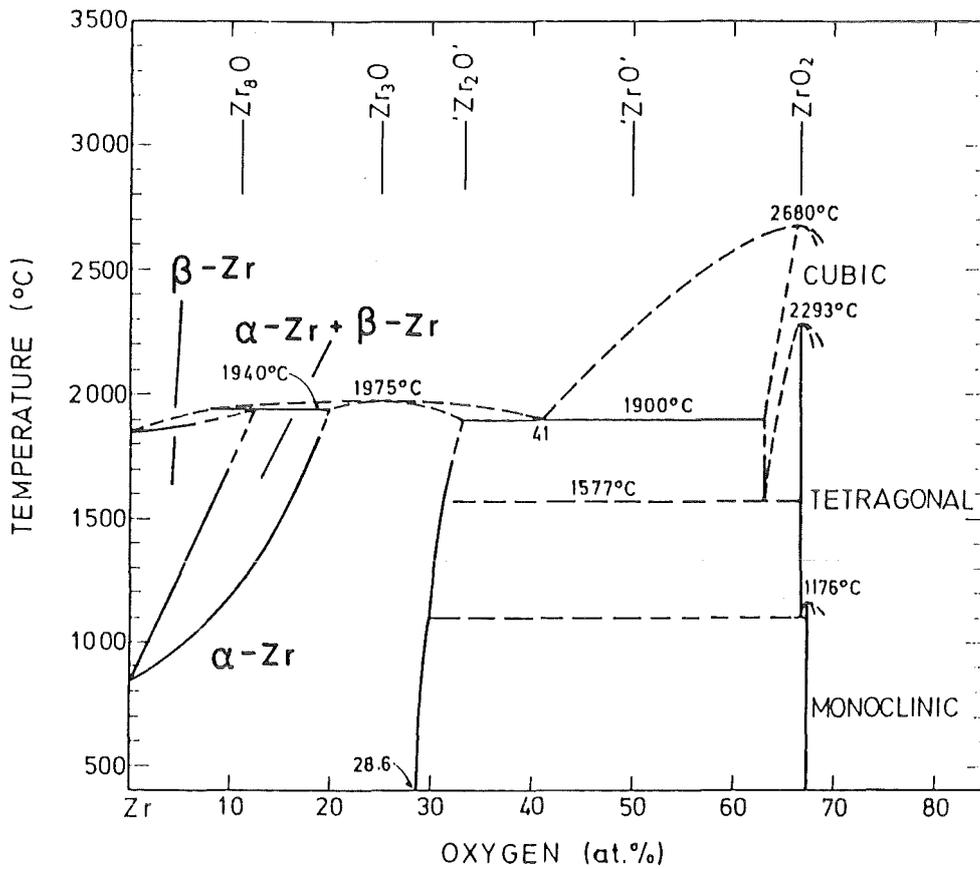


Abb. 2.14. Phasendiagramm des Systems Zirconium-Sauerstoff [2.32.]

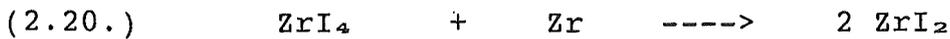
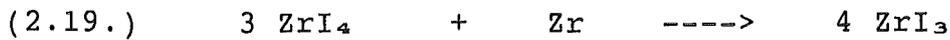
2.2.3. Bildung und Zersetzung von Zirconium-Iodiden

ZrI₄ bildet sich durch direkte Umsetzung von Zr-Pulver mit molekularem Iod bei 400 bis 500°C bei Normaldruck und unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung [2.37.]:



Im Hochvakuum erfolgt diese Umsetzung schon bei 200°C, jedoch sublimiert ZrI₄ bereits bei 250°C leicht [2.37.]. Zirconium-Iodide (ZrI_x) mit Wertigkeiten $x < 4$ erhält man durch

Umsetzung mit geringen Mengen Iod in einem abgeschlossenen System, oder aber durch Umsetzung von ZrI_4 mit überschüssigem Zirconium bei $650^\circ C$ ebenfalls in abgeschlossenen Systemen [2.37.] entsprechend den folgenden Gleichungen:



Die thermische Zersetzung von ZrI_4 (Verfahren von van Arkel und de Boer zur Herstellung von Reinst-Zirconium [2.37]) erfolgt an

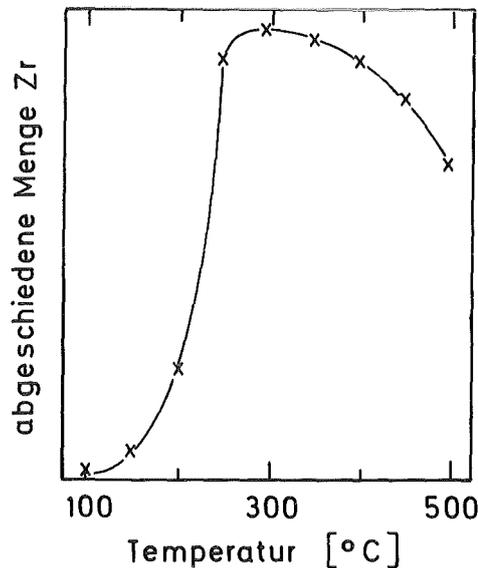
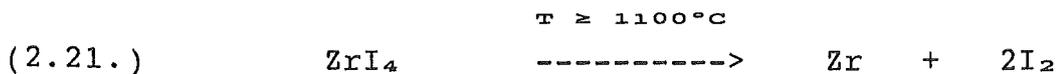


Abb. 2.15. Abgeschiedene Menge an Reinst-Zirconium in Abhängigkeit von der Temperatur des vorgelegten Roh-Zirconiums nach van Arkel und de Boer [2.37.]

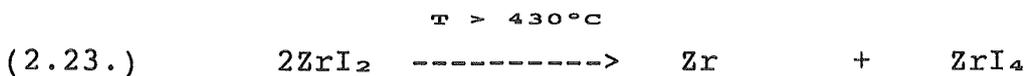
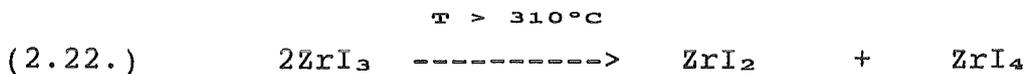
einem mindestens $1100^\circ C$ heißen Wolfram-Glühdraht entsprechend der Gleichung:



Die Ausbeute an Reinst-Zirconium, nimmt mit steigender Tempe-

ratur des vorgelegten Rohzirconi- um bis etwa 300°C rasch zu und fällt danach wieder ab (Abb. 2.15.). Dies wird auf die Ausbildung von Zirconium-Subiodiden an der Oberfläche des Rohzirconi- um zurückgeführt, die sich in Form einer blauschwarzen Schicht deutlich zeigen. Aus der Bildungsgeschwindigkeit des Reinst-Zirconi- um am Wolframdraht ergibt sich, daß wahrscheinlich die Komproportionierung zu ZrI_3 nach Gl. 2.19. bei etwa 400°C einsetzt, während die Komproportionierung zu ZrI_2 nach Gl. 2.20. bei ungefähr 560°C beginnt [2.37.].

Wird aber ZrI_4 ständig dem Reaktionsgleichgewicht entzogen, so beobachtet man auch den umgekehrten Vorgang der Disproportionierung gemäß den Gleichungen:



2.2.4. Einfluß der ZrI_x -Zusammensetzung auf den Dampfdruck von ZrI_4

In der Einleitung wurde erwähnt, daß die am Zircaloy-Hüllrohr beobachtete Spannungsrißkorrosion hohe Iodkonzentrationen erfordert und daß dies nur durch einen dauernden Transport einer Zirconiumiodid-Spezies bzw. wieder freigesetzten Iods erreicht werden kann. Zum Verständnis dieser Prozesse ist es deshalb notwendig, den Dampfdruck der leichtflüchtigen ZrI_4 -Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur und der I/Zr-Zusammensetzung des Substrats näher zu betrachten.

Die Dampfdruckkurve von ZrI_4 [2.37.], die in einer Quarzapparatur bestimmt wurde, ist in Abb. 2.16. gezeigt. Die Sublimationstemperatur von ZrI_4 beträgt 431°C.

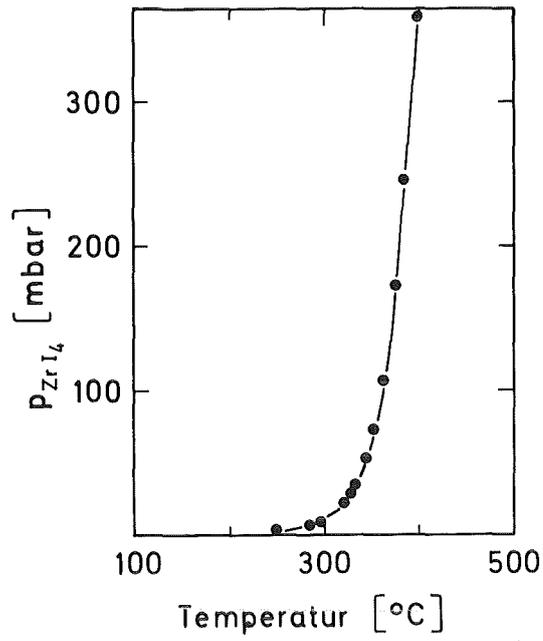


Abb. 2.16. Dampfdruckkurve von ZrI_4 [2.37.]

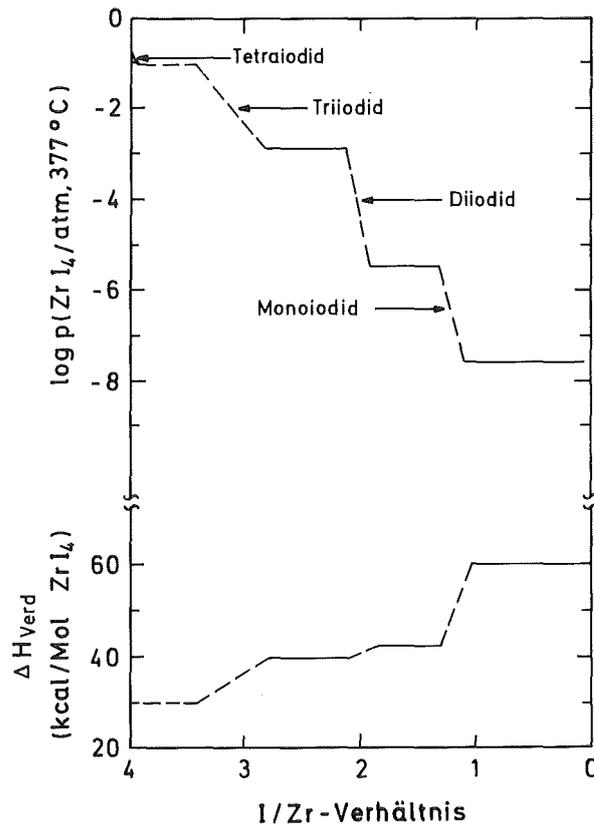


Abb. 2.17. Thermodynamische Daten der Verdampfung von ZrI_4 als Funktion des I/Zr-Verhältnisses bei einer Temperatur

von 377°C. Die obere Kurve zeigt den ZrI_4 -Dampfdruck und die untere die Verdampfungsenthalpie ΔH_{verd} an. Die gestrichelten Bereiche der Kurven zeigen abgeschätzte Daten an [2.38.].

Aus der in Abb. 2.17. gezeigten Darstellung ist zu entnehmen, daß mit abnehmendem Iodanteil in einer ZrI_x -Spezies der Dampfdruck von ZrI_4 bei 377°C um mehrere Größenordnungen abnimmt. Umgekehrt nimmt die Verdampfungsenthalpie H_{verd} mit abnehmendem Iodanteil zu.

2.3. Physisorption und Chemisorption

Prinzipiell können sich Moleküle an die Oberfläche eines Festkörpers auf zwei Arten anlagern. Für die sogenannte Physisorption, bei der die Moleküle als Ganzes nahezu unverändert an der Oberfläche angelagert werden, sind van der Waals-Kräfte (Dispersionskräfte) zwischen der Oberfläche und den adsorbierten Molekülen für die Bindung verantwortlich. Diese van der Waals-Kräfte sind zwar weitreichend, aber sehr schwach, so daß der freigesetzte Energiebetrag in der Größenordnung von Kondensationsenthalpien (≈ 20 kJ/Mol) liegt. Die bei der Physisorption freigesetzte Energie wird durch Gitterschwingungen in Form von Wärme dissipiert. Diese Energien reichen nicht aus, um in einem Molekül eine Bindung aufzubrechen. Daher bleibt das ursprüngliche Molekül erhalten, die Bindungen können jedoch abhängig von der Entfernung zur Festkörperoberfläche geschwächt werden, wodurch sich eine Veränderung in den Bindungsabständen ergibt. Physisorbierte Moleküle können aufgrund der geringen Wechselwirkungsenergie allein durch die Eigenbewegungen von der Oberfläche wieder desorbieren. Mittlere Verweilzeiten eines physisorbierten Moleküls liegen unter Berücksichtigung einer Bindungsenergie von etwa 25 kJ/Mol bei etwa 10^{-9} sec [2.39.]. Wegen der geringen Wechselwirkungsenergie physisorbierter Moleküle und der damit verknüpften geringen

Verweildauer an der Oberfläche, können im UHV - wo sich das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption laufend verschiebt - keine physisorbierten Moleküle beobachtet werden. Bei der Chemisorption wird die Haftung des Moleküls an der Oberfläche durch Ausbildung einer chemischen - üblicherweise kovalenten - Bindung bewirkt, wobei aber die Bindungsenthalpien erheblich größer sind (≈ 200 kJ/Mol) als bei der Physisorption. Die Chemisorption kann molekular oder dissoziativ erfolgen, denn die freigesetzten Energiebeträge reichen häufig aus, um Bindungen im einem chemisorbierten Molekül aufzubrechen (Dissoziationsenergie von $I_2 \approx 150.7$ kJ/Mol). Die Desorption von chemisorbierten Spezies ist demnach immer ein Aktivierungsprozeß, für den entsprechende Energien aufzubringen sind. Nach Ref. [2.39.] kann auch für eine chemisorbierte Spezies die Verweilzeit an einer Oberfläche abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer Aktivierungsenergie von etwa 150 kJ/Mol ergeben sich mittlere Verweilzeiten von ca. $6 \cdot 10^4$ Jahren bei Raumtemperatur und von etwa 350 sec bei 200°C .

3. Experimentelles

3.1. Beschreibung der Meßapparatur

Die Oberflächen-Sensitivität der eingesetzten Meßtechniken beruht auf der Messung der kinetischen Energie von nach Anregung emittierter Photo- und Auger-Elektronen, die aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie nur aus sehr dünnen Schichten (wenige nm) ohne Energieverlust emittiert werden können. Beim Einsatz der XPS und AES zur Analyse von Oberflächenschichten im Bereich weniger Atomlagen ist die Anwendung der UHV-Technik aus folgenden Gründen erforderlich:

- Die Anzahl der Wechselwirkungen der emittierten Elektronen mit den Restgasmolekülen muß reduziert werden, sodaß die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Vakuum die Distanz, die die Elektronen von der Probenoberfläche bis zum Detektor zurücklegen müssen, um ein Vielfaches übersteigt.
- Eine Wiederbelegung einer z. B. durch Sputtern gereinigten Festkörperoberfläche mit Kontaminationsschichten muß weitgehend vermindert werden (bei einem Restgasdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar wächst in einer Sekunde eine Monolage des Restgases auf).

Aus diesen Gründen ist der Einsatz der UHV-Technik eine notwendige Voraussetzung zur Durchführung oberflächenanalytischer Untersuchungen. Der Gebrauch von Ganzmetalldichtungen, die die einzelnen Komponenten der Rezipienten gegen die Atmosphäre abdichtet, erlaubt ein Ausheizen der Apparatur, wobei üblicherweise Drucke von $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden können.

Die kugelsymmetrische Konstruktion der Analysenkammer mit der sich im Zentrum befindenden Probe ermöglicht die Bestückung der Analysenkammer mit mehreren Anregungsquellen und Nachweissystemen, sodaß eine Untersuchung von ein und derselben Probe mit unterschiedlichen Meßtechniken im gleichen System erfolgen kann,

ohne daß die Probe zwischenzeitlich mit der Atmosphäre in Kontakt kommt. Dies hat den Vorteil, daß z.B. Artefakte durch eine Vergleichsmessung mit einer anderen Methode oder die Kombination der Resultate mehrerer Methoden ausgeschlossen werden können. Desweiteren können einzelne Komponenten für mehrere Methoden zum Einsatz kommen wie z.B. der Elektronenenergie-Analysator für XPS und AES.

3.1.1. Allgemeine Beschreibung des ESCALAB-5

Das Oberflächenanalysen-System ESCALAB-5 wurde von Vacuum Generators Ltd., East Grinstead, UK, hergestellt. Wie die schematische Darstellung der Apparatur in Abb. 3. 1. zeigt, ist das System in drei unabhängig evakuierbare Teile gegliedert:

- (i) Analysenkammer,
- (ii) Präparationskammer,
- (iii) Probenschleuse.

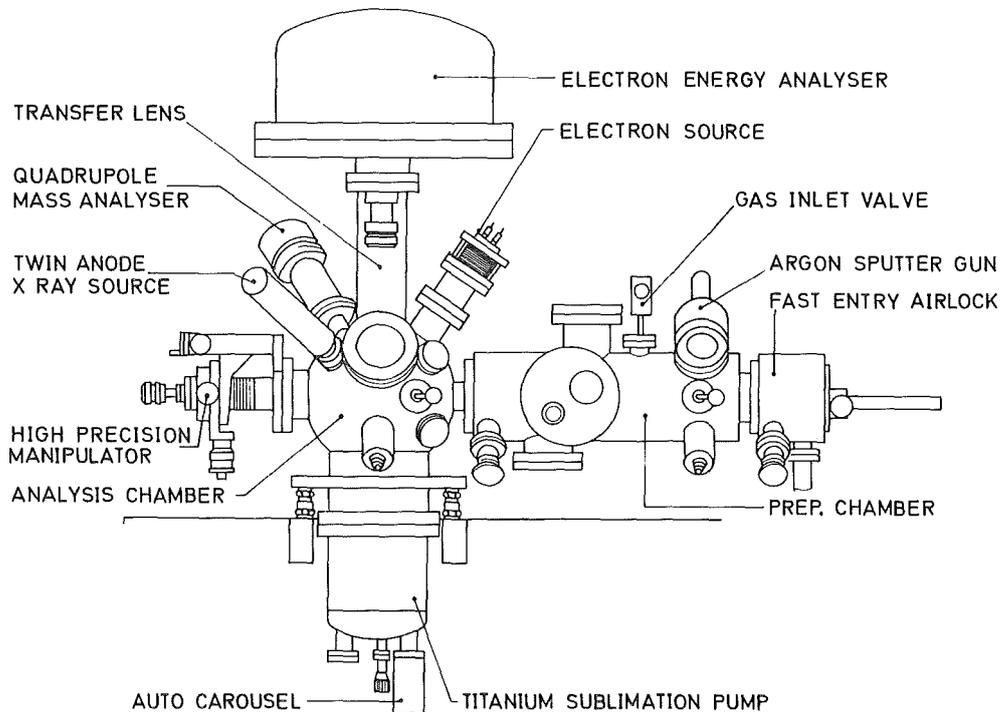


Abb. 3.1. Skizze des ESCALAB-5

Die einzelnen Rezipienten sind voneinander durch Schieberventile getrennt. Die Analysenkammer trägt die für XPS-, AES-, SIMS-Messungen und Restgasanalyse notwendigen Komponenten zur Anregung bzw. Detektion. Um den Einfluß von äußeren Magnetfeldern - besonders des Erdfeldes - auf die niederenergetischen Elektronen auszuschalten, ist die kugelförmige Analysenkammer aus Mu-Metall gefertigt.

Die Präparationskammer, die Probenschleuse und Analysenkammer verbindet, dient zur Vorbereitung der zu messenden Proben und als Puffervakuum beim Einschleusen. So können hierin Beladungen mit Gasen vorgenommen werden, Kontaminationsschichten mittels Argon-Ionenätzen (Sputtern) entfernt oder Proben vor dem Transfer in die Analysenkammer ausgegast werden. Für die Durchführung von Beladungen der Proben mit Gasen wurde an die Präparationskammer ein Gaseinlaßsystem angeflanscht, das über ein handbetätigtes Feindosierventil die Regelung des Gasstromes erlaubt.

Die Probenschleuse, die in kurzer Zeit auf Grobvakuum evakuiert werden kann, ermöglicht ein schnelles Einbringen der Proben in das UHV-System, da bei der Probenübernahme die unter UHV-stehende Präparationskammer nicht geflutet werden muß.

Beide UHV-Kammern werden durch jeweils eine Turbomolekularpumpe (TPU 270, Fa. Balzers, Liechtenstein) mit einer zweistufigen Drehschiebervorpumpe evakuiert. Im Gegensatz zu Systemen mit Öldiffusionspumpen wird mit diesem Pumpensystem ein nahezu kohlenwasserstofffreies Vakuum erreicht. Zur weiteren Verbesserung des Vakuums enthalten beide Rezipienten jeweils eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle und eine Titansublimationspumpe. Die Röntgenröhre auf der Analysenkammer kann mit einer Ionengetterpumpe differentiell gepumpt werden. Nach dem Ausheizen des gesamten Vakuumsystems läßt sich ein Basisdruck von besser als $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreichen. Der Druck in beiden UHV-Kammern wird mit Bayard-Alpert Ionisationsmanometern gemessen, das Vorvakuum der Turbopumpen und der Probenschleuse durch Pirani-Meßfühler.

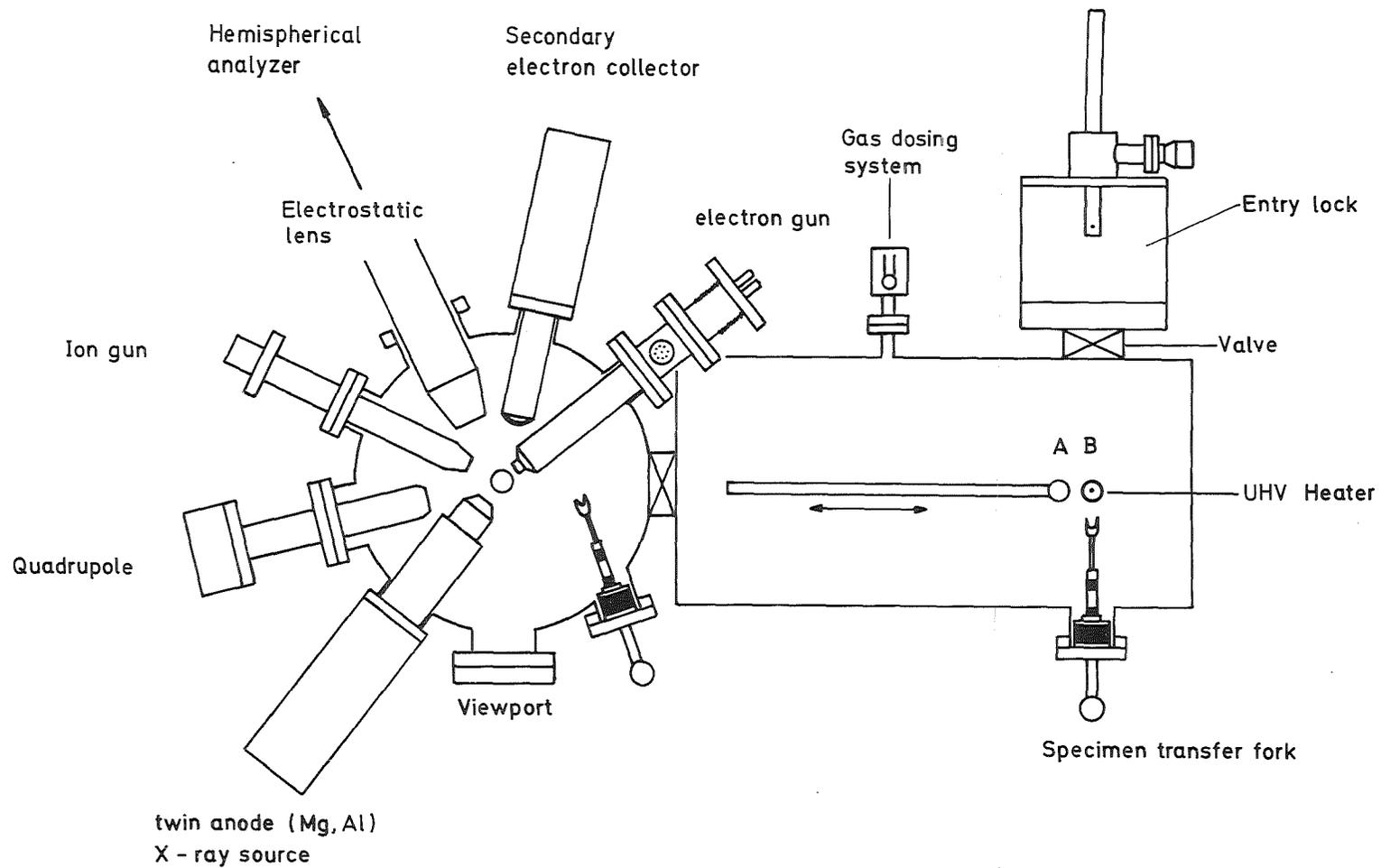


Abb. 3.2. Schematische Darstellung des ESCALAB 5. Der Doppelpfeil zeigt die Bewegungsrichtung des Probentransfer-Mechanismus an. Die Positionen kennzeichnen die Positionen für die Beladungen mit Iod bei Raumtemperatur und kleinen Iod-Partialdrücken (A) und bei Temperaturen bis zu 500 °C und hohen Iodpartialdrücken (B).

3.1.2. Komponenten des ESCALAB-5

In diesem Abschnitt werden die an der Analysenkammer und Präparationskammer angeflanschten Komponenten, die zur Anregung der Proben, zur Spektroskopie der Sekundärteilchen und zum Materialabtrag erforderlich sind, näher spezifiziert. Die bei den vorliegenden Untersuchungen gewählten Meßbedingungen werden jeweils am Ende der allgemeinen Spezifikation der Komponenten aufgeführt.

Abb. 3.2. zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur mit folgenden Einzelkomponenten:

- eine Röntgenröhre mit einer Doppelanode, die mit einer Leistung von bis zu 600 W betrieben werden kann, zur Anregung der Proben mit Photonen unterschiedlicher Energie (Mg: 1254.6 eV, Al: 1486.6 eV); Durchmesser der angeregten Probenoberfläche etwa 7 - 8 mm.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden jeweils mit Al $K\alpha$ -Strahlung angeregt, wobei die Röhrenleistung 100 W betrug (Beschleunigungsspannung 10kV, Emissionsstrom 10mA).

- eine rasterbare Elektronenkanone (VG LEG 100) für die Erzeugung von Elektronen von bis zu 10 keV Energie und Strömen von mehreren μ A. Der Elektronenstrahl kann auf einen minimalen Strahl-Durchmesser von 0.5 μ m fokussiert werden. Die zur Anregung der mit AES untersuchten Probenoberflächen erforderlichen Primärelektronen hatten eine Energie von 5 keV bei einem Elektronenstrom von 1 μ A. Die Elektronenstromdichte lag zwischen 4.2 μ A/mm² und 16.8 μ A/mm².
- eine rasterbare Argonionen-Kanone zur Erzeugung von Ionen und Beschleunigung auf eine Energie von maximal 5 keV bei einer maximalen Stromstärke von 500 nA und einem minimalen Strahldurchmesser von 100 μ m. Der homogene Materialabtrag erfolgte mit 5 keV Argonionen bei Ionenstromstärken von 50 - 100 nA, wobei die Ionenstromdichten zwischen 12.5 nA/mm² und 100 nA/mm² lagen.
- ein Szintillator, der Sekundärelektronen zur Oberflächenabbildung nachweist und dessen Ausgangssignal mit

den Ablensignalen der Rastereinheit von Elektronen- und Ionen-Kanone synchron den Elektronenstrahl eines TV-Schirms ansteuert, um eine Abbildung der Probenoberfläche zu erzeugen.

- ein Quadrupol-Massenspektrometer mit einem Massenbereich von 1 - 300 amu zum Nachweis von Sekundärionen bei SIMS- und Restgasanalysen.
- einen elektrostatischen hemisphärischen 150°-Sektorfeldanalysator zur Spektroskopie der Sekundärelektronen bei XPS- und AES-Untersuchungen. Zwischen dem Eintrittsspalt des Analysators und der Probenposition befindet sich eine elektrostatische Linse, die die von der Probe emittierten Elektronen auf den Eintrittsspalt fokussiert. Die Übersichtspektren (0 - 1200 bzw. 1400 eV) wurden mit einem CAE-Wert (vgl. Abschnitt 2.1.2.) von 50 eV gemessen, hingegen wurden die sogenannten Elementspektren (± 20 eV um die Lage der Photolinie) bei einem CAE-Wert von 20 eV gemessen. Die Bindungsenergiewerte wurden auf den Au $4f_{7/2}$ -Peak bezogen, der eine Bindungsenergie von 84.0 eV besitzt, wobei die Halbwertsbreite des Au $4f_{7/2}$ bei 1.3 eV (CAE-Wert = 20 eV) liegt. Bei der Aufnahme von AES-Spektren betrug die Modulationsspannung des Lock-in-Verstärkers 5 V und das Verzögerungsverhältnis (CRR) war 4.
- einen Manipulator, der eine Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen und eine Drehung um eine Achse parallel zur Längsrichtung der Apparatur erlaubt. Die Reproduzierbarkeit der eingestellten Werte in x-, y-, und z-Richtung liegt bei etwa 1/100stel mm, während sie bei der Winkeleinstellung bei $\pm 1^\circ$ liegt. Bei der Spektrenaufnahme betrug der Emissionswinkel α (Winkel zwischen Probennormale und Spektrometerachse) der Photoelektronen normalerweise 20° . Bei der Aufnahme von XPS-Spektren in Abhängigkeit vom Winkel α wurden die Spektren in 10° -Schritten von 0° bis 80° aufgenommen, jedoch aufgrund möglicher Streu- und Abschattungseffekte nur die Messungen bis 60° zur Auswertung herangezogen [2.27.]. Die Proben konnten je nach Bedarf auf bis zu 550°C geheizt oder mit flüssigem Stickstoff auf etwa

-120°C gekühlt werden.

- Die Messung, Speicherung und Auswertung der Daten erfolgte über einen Computer vom Typ PDP 11/03 (Digital Equipment Corporation, Massachusetts) unter Verwendung der vom Hersteller des ESCALAB-5 gelieferten Software (DS 4025). Sie enthält unter anderem Routinen für den Abzug der Röntgensatelliten bzw. der inelastisch gestreuten Elektronen sowie ein Programm, mit dem mehrere Gaußlinien, deren Lage, Höhe und Halbwertsbreite vorgegeben werden können, an nicht aufgelöste Multipletts angepaßt werden können.

Die Präparationskammer, in der die Probenvorbereitung und insbesondere die Iodbeladungen durchgeführt wurden, ist mit folgenden Komponenten bestückt:

- einer Argonionen-Kanone (Penning-Ionenquelle IQP 10/63 Leybold, Köln) mit einem homogenen Strahlprofil (Strahldurchmesser abhängig von der Beschleunigungsspannung, die stufenlos zwischen 1 und 5 kV regelbar ist), wobei der homogene Bereich etwa 65 % des Gesamtdurchmessers einnimmt. Der maximal erreichbare Ionenstrom liegt bei etwa 60 μA . Die zum Abtrag von Kontaminationsschichten und Oxid-Deckschichten eingesetzten Argonionen besaßen Energien von 2 bzw. 5 keV, wobei Stromdichten von etwa 50 bzw. 250 nA/mm^2 erreicht wurden.
- einem an die Präparationskammer angeflanschten Gas-Beladungssystem aus Edelstahl, das separat mit einer durch Flüssigstickstoff gekühlten Sorptionsfalle und einer Ionengetterpumpe evakuiert werden kann. Desweiteren besitzt dieses System Anschlüsse für einen Reaktionsgas - Vorratsbehälter und einen Pirani - Druckmeßfühler. Ein Feindosierventil verbindet Gaseinlaßsystem und Präparationskammer. Zur Untersuchung der Adsorption von Iod an Zircaloy-Oberflächen wurden einige Gramm doppelt sublimiertes Iod in den Vorratsbehälter eingefüllt und der Zylinder an das Gas-Einlaßsystem angeflanscht. Das System

wurde nach Vorpumpen mit der Sorptionsfalle über eine Ionengetterpumpe auf einen Druck $\leq 1 \cdot 10^{-8}$ mbar abgepumpt. Durch wiederholtes kurzzeitiges Öffnen des Ventils am Vorratsbehälter wurden sukzessive die gasförmigen Verunreinigungen abgepumpt. Zur Konditionierung der Wände des Einlaßsystems wurde danach das Ventil zur Ionengetterpumpe geschlossen und das zum Vorratsbehälter geöffnet, bis sich ein Gleichgewichtsdruck eingestellt hatte. Nach mehrminütiger Wartezeit wurde das Ventil zum Vorratsbehälter wieder geschlossen und das Einlaßsystem evakuiert. Diese Prozedur wurde mehrere Male wiederholt. Durch Öffnen des Ventils des Gaseinlaßsystems bei gleichzeitig geöffnetem Ventil des Vorratsbehälters erfolgte die Beladung der Zircaloy-4 Proben in der Präparationskammer.

Die Iod-Umsetzungen bei höheren Temperaturen mußten aufgrund des durch die Probenheizung vorgegebenen Ortes in einer etwas weiteren Distanz von der Mündung des Dosierventils durchgeführt werden (vgl. Abb. 3.2.). Die angebotene Iodmenge (kurz Beladung genannt) ist das Produkt aus Beladungsdruck und Beladungszeit. Da der Beladungsdruck in der Kammer langsam anstieg, wurden die Beladungsdrucke in kurzen Zeitabständen abgelesen und die Gesamt-Beladung der Proben integral bestimmt. Die hierbei ermittelten Beladungen sind allerdings nur als relative Angaben zu betrachten, da zum einen das Ionisationsmanometer nur auf Stickstoff und nicht auf Iod geeicht ist und zum anderen der Druck nicht direkt an der Probenoberfläche gemessen wird, sondern in einer Entfernung von etwa 60 Zentimetern von der Probe.

- einer Proben-Widerstandsheizung, die eine maximale Heiztemperatur von 600°C erlaubt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Chromel-Alumel Thermoelements nahe der Oberfläche der Probenträger-Halterung gemessen.

3.2. Quadrupol-Massenspektrometer für hohe Massen

Da der auf dem ESCALAB-5 installierte Quadrupol nur für Moleküle mit einer Masse ≤ 300 amu (Masse ZrI_4 : 598 - 604) geeignet ist, wurden Desorptionsversuche in einem anderen Oberflächenanalysensystem durchgeführt, das mit einem Quadrupol ausgestattet war, dessen Massenbereich von 2 bis 1200 amu reicht (VG, Typ: MM12-12S). Hierzu wurden die Proben mit einer an beide Systeme anflanschbaren Hochvakuum-Transferbox in das zweite UHV-System überführt.

3.3. Probenherstellung

Das untersuchte Probenmaterial Zircaloy-4 *) hat folgende Zusammensetzung in Gew %: Sn: 1.57, Fe: 0.22, Cr: 0.11, Ni: 0.0035, H: 0.0018, C: 0.014, N: 0.0045, O: 0.13, Zr: Rest (ca. 98). Zur Charakterisierung des Hauptbestandteils Zr wurde 99.9 % reines Zirconiummetall als Referenzmaterial verwendet. Beide Materialien wurden in Form von Standardprobenträgern des ESCALAB-Spektrometers hergestellt und besaßen an der Oberseite einen Durchmesser von 10 mm. Die Proben wurden mit $1\mu\text{m}$ Diamantpaste poliert und die Paste anschließend mit entionisiertem Wasser abgespült. Danach wurden die Proben mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und unter einer Infra-Rot-Lampe getrocknet. Beide Probenarten zeigten danach an der Oberfläche eine dünne ca. 4 nm dicke Zirconiumdioxid-Deckschicht, die das darunterliegende Metall vor einer weiteren Oxidation schützt. Aus diesem Grunde werden diese Proben im folgenden als "natürlich passiviert" bezeichnet.

Für die Iod-Beladungsexperimente wurde die Oxid-Deckschicht mittels Sputtern im UHV entfernt und die Proben etwa 12 h bei 500°C geheizt. Dadurch wird die durch das Sputtern erzeugte amorphe Schicht wieder polykristallin. XPS-Messungen zeigten,

*) Herrn P. Hofmann, IMF I, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danke ich für die zur Verfügung gestellten Zircaloy-4 Proben.

daß diese kristalline Oberflächenschicht immer noch Reste von Sauerstoff enthält, der bei der Iodbeladung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Um eine möglichst sauerstofffreie Oberfläche zu erhalten, wurden die Proben zyklisch kurz gesputtert und aufgeheizt - letzteres wiederum, um die Amorphisierung der äußersten Schichten der Probe rückgängig zu machen. Trotz deutlicher Abnahme des Sauerstoffsignals war auch nach mehreren Zyklen immer noch ein Restgehalt an Sauerstoff vorhanden. Daher wurden alle Proben einheitlich bei konstanter Ionenstromdichte und gleicher Sputterzeit nochmals abschließend gesputtert und eine Amorphisierung der äußersten Atomlagen in Kauf genommen. Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden auf den Oberflächen der natürlich passivierten Zircaloy-4 Proben mehrere Reaktionsprodukte des Zirconiums mit Verunreinigungen bzw. Restgaskomponenten identifiziert. Zu ihrer Charakterisierung wurden als Referenzsubstanzen Zirconiumdioxid, Zirconiumcarbid und Zirconiumnitrid untersucht. Sowohl das Zirconiummetall als auch die Pulver ZrO_2 , ZrC und ZrN wurden von der Fa. Ventron, Karlsruhe bezogen. Die Reinheiten von ZrO_2 und ZrN lagen bei 99 % und die von ZrC bei 99.5 %. Röntgenbeugungsmessungen zeigten keine signifikanten Verunreinigungen in den Pulvern. Zur oberflächenanalytischen Untersuchung wurden aus den pulverförmigen Proben Tabletten von ca. 8 bzw. 10 mm Durchmesser gepreßt. Hierzu wurde sowohl eine Handpresse verwendet (Druck: 400 MPa, Raumtemperatur und Luftatmosphäre) als auch Proben in einer Heißpresse gesintert (65 MPa, $\approx 2000^\circ C$, unter Schutzgas). Zum Vergleich mit der ZrO_2 Pulverprobe wurde Zirconiummetall, wie in [3.1.] beschrieben, anodisch oxidiert (Dicke der Oxidschicht ≈ 40 nm). Durch die Reaktion von N_2 bzw. CH_4 bei $900^\circ C$ mit Zirconiummetall-Folie in einer vorher auf $1 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuierten Apparatur wurden Nitrid- bzw. Carbid-Deckschichten von ca. $9 \mu m$ bzw. $0.3 \mu m$ erzeugt. Die an diesen Proben gemessenen Spektren wurden mit denen der Pulverproben verglichen. Hierbei zeigte sich, daß auf der Zirconiumcarbid Probe eine relativ dicke Graphit-Deckschicht war, die wahrscheinlich durch eine Zersetzung des Methans an der heißen Oberfläche der Probe ge-

bildet wurde. Eine genauere Diskussion anhand von AES-Tiefenprofilen und XPS-Messungen erfolgt im Kapitel 4.2.2. Zum Nachweis der bei den Iodbeladungen auftretenden Reaktionen und Reaktionsprodukte ist eine genaue Kenntnis der Zr- und I-Bindungsenergien erforderlich. Hierzu wurde das kommerziell erhältliche ZrI_4 (Ventron, Karlsruhe) mit einer spezifizierten Reinheit von 99% als Standard verwendet. Da es nur in Pulverform erhältlich ist und als Nichtleiter aufladungsverschobene Photolinien zeigt, wurden zusätzlich ZrI_4 -Schichten auf metallischem Substrat durch eine chemische Reaktion erzeugt, um die jeweils gemessenen Bindungsenergie-Daten miteinander vergleichen zu können. Da ZrI_4 -Pulver luftempfindlich ist (Bildung des thermodynamisch stabileren ZrO_2), wurde es unter Argonatmosphäre in einen speziellen Probenträger gepreßt und ins Spektrometer überführt. Um einen Vergleich mit Proben ziehen zu können wie sie zum Beispiel bei Materialuntersuchungen zur Iod-induzierten Spannungsrißkorrosion auftreten, wurde eine Zr-Folie (Dicke: 0.127 mm) unter ähnlichen Bedingungen (Iodkonzentration und Temperatur) mit Iod umgesetzt. Hierzu wurde die Zirconium-Folie in einer auf $ca. 10^{-5}$ mbar evakuierten Quarzampulle bei $600^\circ C$ 3 h geheizt. Dadurch wurde das an den Oberflächen anhaftende Wasser entfernt und auch die dünne Oxidschicht des Zirconiums zerstört. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Quarzampulle mit Schutzgas (He) gefüllt und $1.28 \text{ mg I}_2/\text{cm}^2$ Zr-Oberfläche eingefüllt. Die Quarzampulle wurde anschließend auf Flüssigstickstoff-Temperatur abgekühlt, wieder evakuiert, danach mit He gefüllt und abgeschmolzen. In einem Ofen wurde die Ampulle dann 4 h lang bei $600^\circ C$ geheizt, wobei Zr mit Iod zu ZrI_4 reagiert. Eine weitere ZrI_4 -Probe wurde durch eine Reaktion von Zircaloy-4 mit molekularem Iod im UHV bei $200^\circ C$ und Iod-Partialdrucken von maximal $3 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt (vgl. Abschn. 2.2.3.).

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei der Untersuchung von den der Spannungsrißkorrosion zugrundeliegenden Prozessen müssen zwei wesentliche Parameter, nämlich die Temperatur und die Iodkonzentration, berücksichtigt werden. Um die sich überlagernden Einflüsse zu separieren, wurde zunächst der Einfluß der Temperatur auf die Oberfläche natürlich passivierter Zircaloy-4 Proben durch Messung bei RT, 100, 200, 300, 400 und 500°C bestimmt. Die Veränderungen in der Zusammensetzung und der Verbindungsform der Komponenten wurden für die unterschiedlichen Temperaturen während einer Heizzeit von ca. 16 h studiert und eine Charakterisierung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Endtemperatur vorgenommen. Diese Veränderungen und die zugrundeliegenden Prozesse werden ausführlich diskutiert.

Die Adsorption von Iod an Zircaloyoberflächen bzw. die Reaktion von Iod mit Zircaloy - und damit die Untersuchung des Einflusses der Iodkonzentration - wurde zunächst bei Raumtemperatur durchgeführt und die Reaktionsprodukte sowie die grundlegenden Reaktionen bestimmt. Im folgenden wurden dann die Wechselwirkung mit Iod bei höheren Temperaturen untersucht und die bei der jeweiligen Temperatur entstandenen Reaktionsprodukte charakterisiert.

Zum Nachweis von leicht flüchtigen Spezies wie z. B. des chemisorbierten Iods oder der Zirconiumiodide, die für die Propagation der Risse bei der Spannungsrißkorrosion verantwortlich sein können (in einer Art "van Arkel de Boer-Prozeß" [1.14.]), wurden an mit Iod beladenen Zircaloy-4 Proben Desorptionsuntersuchungen mittels Restgasanalyse durchgeführt.

4.1. Charakterisierung luftoxidierter Zircaloy-4 Oberflächen

In Abb. 4.1. ist das XPS-Übersichtsspektrum zusammen mit einigen ausgewählten Elementspektren dargestellt, wie es an einer natürlich passivierten Zircaloy-4 Probe gemessen wurde. Neben den im Übersichtsspektrum gezeigten Zirconium-Photolinien (4p, 4s, 3d, 3p, 3s) lassen sich zwei wenig intensive Sn 3d-Linien

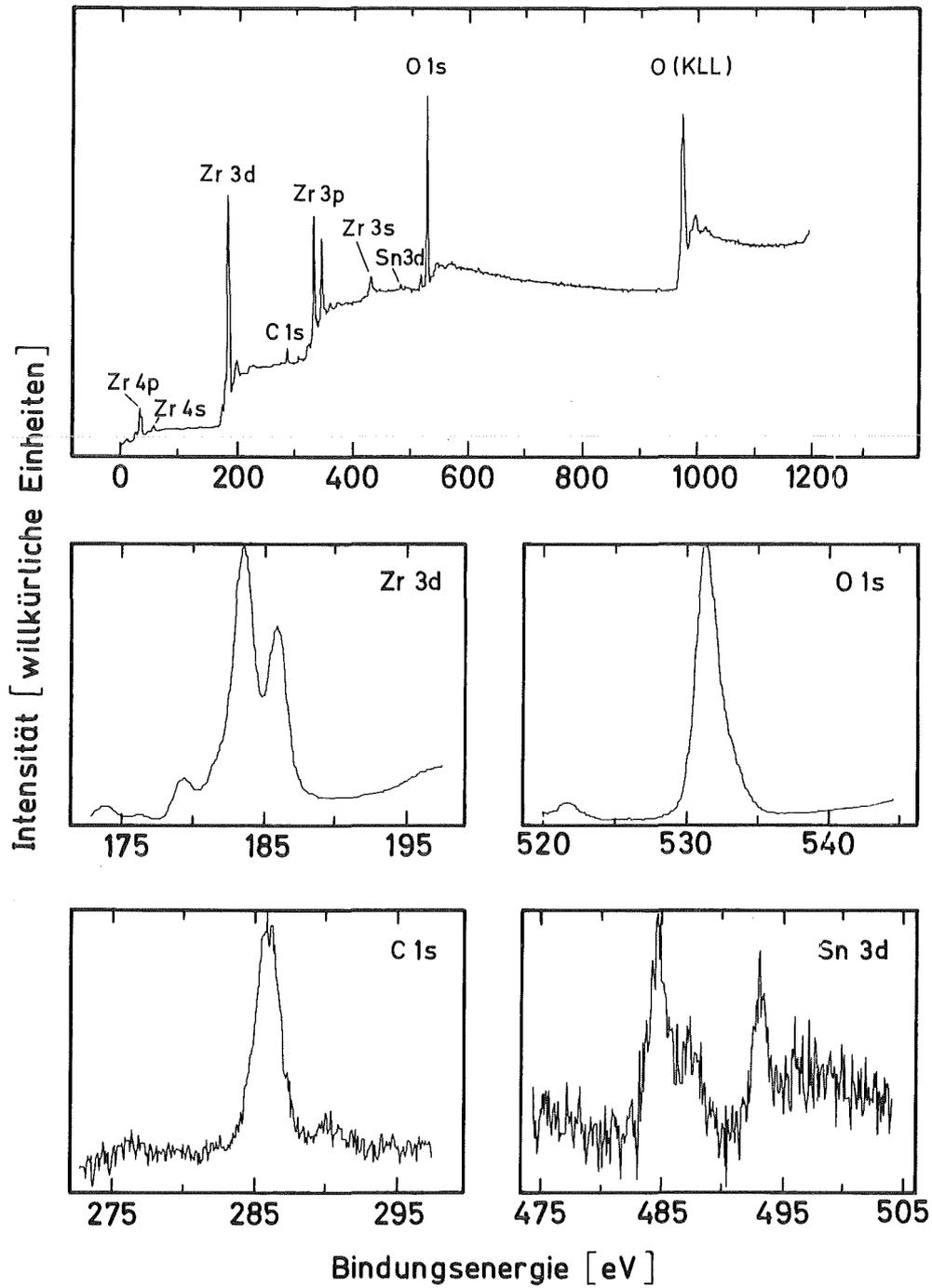


Abb. 4.1. XPS-Spektren (Al $K\alpha$ -Anregung) einer natürlich passivierten Zircaloy-4 Probe

nachweisen (Bulk-Konzentration von Sn: 1.57 Gew. %). Die weiteren metallischen Anteile wie Fe, Cr und Ni liegen unterhalb der Nachweisgrenze von XPS. Aufgrund der natürlichen Passivierung der Oberfläche treten der Sauerstoff-1s-Photopeak und der Sauerstoff (KLL)-Auger-Übergang im Spektrum als intensivste Linien auf.

Der aus dem Kontakt mit der Atmosphäre stammende Kontaminations-Kohlenstoff (C 1s-Photopeak) zeigt dagegen nur eine relativ geringe Konzentration. Die Multiplettstruktur der Elementspektren von Zr 3d, O 1s und Sn 3d weist auf die Gegenwart mehrerer chemischer Spezies hin. Aus der Analyse des Zr 3d-Multipletts (Abb. 4.2) geht hervor, daß neben dem intensiven Dublett bei einer Bindungsenergie von 183.3 eV bzw. 185.7 eV

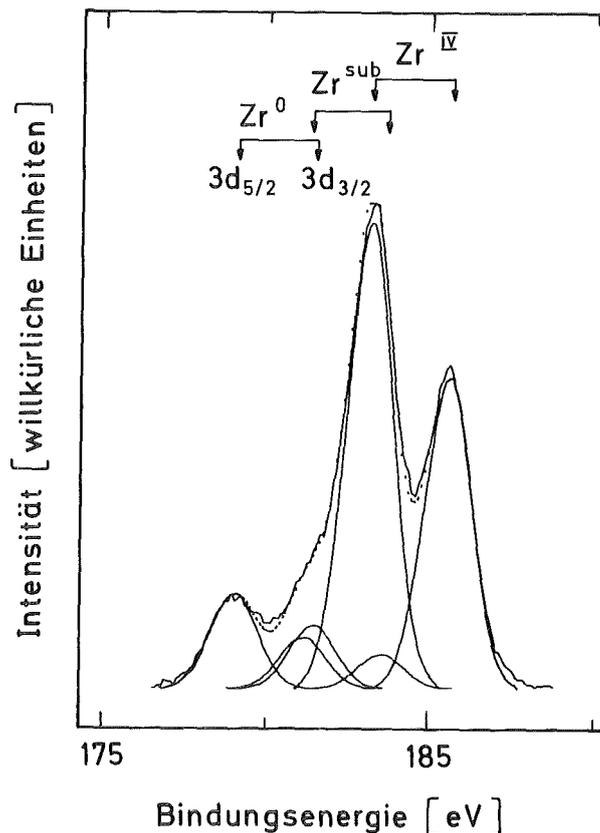


Abb. 4.2. Multiplettanalyse des Zr 3d-Spektrums einer natürlich passivierten Zircaloy-4 Probe

- das durch Vergleich mit den ZrO_2 -Referenzproben dem oxidischen Zr^{IV} zugeordnet werden kann -, eine weniger intensive Komponente bei einer Bindungsenergie von 179.3 bzw. 181.7 eV vorhanden ist, die dem unter der ZrO_2 -Deckschicht liegenden Zirconiummetall (Zr^0) zugeordnet werden kann. Daneben tritt noch eine dritte Zirconium-Komponente bei 181.3 bzw. 183.7 eV auf. Da für Zirconiumoxide mit kleineren Wertigkeitsstufen keine Vergleichsdaten existieren, kann aus der Verschiebung der Bindungsenergie gegenüber Zr^0 und Zr^{IV} nur auf eine ungefähr bivalente Zirconiumoxid-Spezies geschlossen werden, wobei keine Aussagen über die exakte Stöchiometrie gemacht werden können. Diese Spezies wird deshalb im folgenden als Zirconiumsuboxid (Zr^{sub}) bezeichnet. Hofmann et al. [4.1.] haben die Reaktionsprodukte von anodisch oxidierten Zirconiumfolien nach Ionenbeschuss untersucht und ein dabei beobachtetes ähnliches Suboxid dem " ZrO " zugeordnet. Die Intensität dieser Spezies ist zwar bei den natürlich passivierten Zircaloy-4 Proben bei Raumtemperatur gering, nimmt aber beim Aufheizen der Proben mit steigender Temperatur zu (vgl. Abschn. 4.2.1.).

Das Sauerstoff-Multiplett (Abb.4.3.) konnte mit zwei Gauß-Kurven angepaßt werden, die einen Bindungsenergie-Abstand von 1.6 eV besitzen und deren eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 531.4 eV dem Sauerstoff des Zirconiumdioxids (O_{ox}) und deren zweite Komponente bei einer Bindungsenergie von 533.0 eV dem Sauerstoff des Zirconiumhydroxids (O_{hy}) zugeordnet wird. Barr [4.2.], der passivierte Metallfolien untersuchte, fand ebenfalls ein Zirconiumhydroxid, wobei jedoch der Bindungsenergie-Abstand der beiden O 1s-Linien 1.3 eV betrug. Weitere Untersuchungen, in denen die Bindungsenergie-Differenzen der O 1s-Linien von anderen Metalloxiden und Metallhydroxiden bestimmt wurden, zeigten eine Verschiebung der O 1s-Linie des Oxids zum Hydroxid von 1.0 - 2.5 eV [4.3. - 4.6.] und bestätigen die hier getroffene Zuordnung der zweiten Sauerstoff-Komponente zum Zirconiumhydroxid. Eine Zuordnung der O-Komponente bei der Bindungsenergie von 533.0 eV zu Sauerstoff in Wasser, kann aufgrund der energetischen Lage der O 1s-Linie

von Wasser (535.3 ± 0.3 eV [4.6.]) ausgeschlossen werden.

Das Zinn-3d-Spektrum (Abb. 4.1.) läßt ebenfalls 2 Komponenten erkennen. Metallisches Zinn wird durch ein Dublett bei Bindungsenergien von 484.7 eV und 493.1 eV repräsentiert, während das Dublett des Zinndioxids bei 487.2 und 496.0 eV liegt. Das Verhältnis der beiden Zinn-Komponenten ändert sich geringfügig von Probe zu Probe.

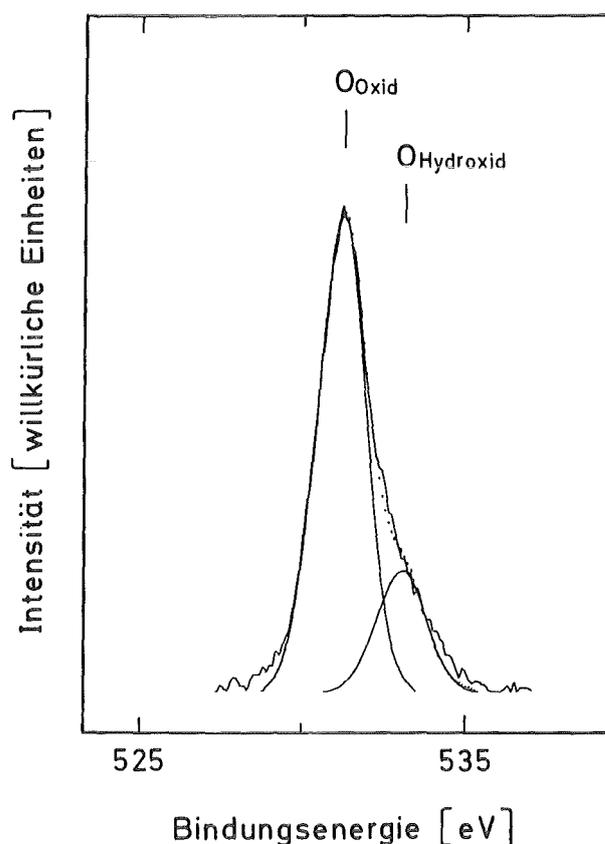


Abb. 4.3. Multipllettanalyse des O 1s-Spektrums einer natürlich passivierten Ziryaloy-4 Probe

Die im C 1s-Spektrum beobachtete Kohlenstoff-Komponente hat eine Bindungsenergie von 286.0 eV, wie sie für Kontaminationen durch atmosphärische Kohlenwasserstoffe charakteristisch ist. Tabelle 4.1. stellt die Bindungsenergien der spezifizierten Zircaloy-4 Komponenten einer natürlich passivierten Zircaloy

Tabelle 4.1. Bindungsenergien von Zircaloy-4 Komponenten und Referenzmaterialien (bezogen auf Au $4f_{7/2}$ = 84.0 eV, falls keine weiteren Angaben gemacht werden, variiert die Bindungsenergie um ± 0.2 eV).

Photo- linie	Zircaloy-4		Zr ^a	ZrO ₂ ^a	ZrC ^a	ZrN ^a
	natürl.	≈ 16 h bei passiv. 500°C geh.				
Zr 3d _{5/2}					179.6	180.1
Zr ⁰ 3d _{5/2}	179.3	179.2	178.9			
Zr ^{sub} 3d _{5/2}	181.3	180.9				
Zr ^{IV} 3d _{5/2}	183.3			183.3		
O _{ox} 1s	531.4	531.2		531.1		
O _{hy} 1s	533.0					
O - Auger - Parameter ^b	1041.5±0.4	1043.9±0.4		1041.6±0.4		
Sn ⁰ 3d _{5/2}	484.7	484.8				
Sn ^{IV} 3d _{5/2}	487.2	-				
C _{ads} 1s	286.0	284.7				
C _{carb} 1s		282.0			282.1	
N _{nitr} 1s						397.2

Referenzen:

Zr ⁰ 3d _{5/2}	179.0 [4.7.], 179.2 ^c [4.8.], 178.8 [4.9.], 178.5 ^a [4.1.]
Zr ^{sub} 3d _{5/2}	180.7 ^a [4.1.]
Zr ^{iv} 3d _{5/2}	182.3 ^a [4.1.]
Δ (Zr ^{iv} -Zr ⁰)	4.2 [4.10.]
ZrO ₂ : O1s	530.9 ^c [4.11.]
ZrO ₂ : O-Auger-P.	1041.7 [4.11.]
ZrC: (C _{ads} -C _{carb})	3.7 [4.12.]
ZrN:	Zr 3d _{5/2} 179.8 ^e , N 1s 397.5 ^e [4.13.]

- ^a Die Proben wurden durch Argonionen - Sputtern gereinigt.
- ^b Der Sauerstoff - Auger - Parameter wird durch Addition der Bindungsenergie der O_{ox} - 1s - Photolinie und der kinetischen Energie des Sauerstoff (KL₂₃L₂₃) - Auger - Übergangs bestimmt.
- ^c Die Bindungsenergien wurden auf Au 4f_{7/2} mit einer Bindungsenergie von 84.0 eV hochgerechnet.
- ^d Diese Angaben beziehen sich auf den Kontaminations - Kohlenstoff, der auf eine Bindungsenergie von 285.0 eV festgesetzt wurde.
- ^e Die Bindungsenergiwerte beziehen sich auf Zr⁰ mit 178.5 eV.

Probe bei Raumtemperatur und nach 16 h Heizzeit bei 500°C zusammen und vergleicht sie mit den Daten der Referenzmaterialien Zr, ZrO₂, ZrC und ZrN, die mittels Sputtern gereinigt wurden. Die Unterschiede in den Bindungsenergien des Zr⁰-Photopeaks von bis zu 0.4 eV sind möglicherweise auf im Zirconiummetall gelösten Sauerstoff zurückzuführen. Während das Zirconiummetall, bei dem der Sauerstoff unterhalb der Nachweisgrenze lag, eine Bindungsenergie von 178.9 eV besitzt, verschiebt sich diese Bindungsenergie bei höheren Sauerstoffgehalten zu etwas höheren Werten. Ein Vergleich mit den aufgeführten Literaturdaten zeigt für alle Spezies eine gute Übereinstimmung [4.1. u. 4.7. - 4.12.]. Nur der von Höchst et al. [4.13.] angegebene Wert für die Bindungsenergie von nitridischem Stickstoff liegt nach der Normierung auf gleiche Zr⁰-Bindungsenergien um 0.7 eV höher als der in dieser Arbeit bestimmte Wert, der jedoch sowohl an einer ZrN-Tablette als auch an einer mit N₂ umgesetzten Zr-Folie übereinstimmend erhalten wurde.

Erwartungsgemäß zeigte der Vergleich der Spektren einer natürlich passivierten Zirconiummetall-Probe mit denen einer gleich vorbehandelten Zircaloy-4 Probe außer dem Fehlen der Zinnlinien keine signifikanten Unterschiede. Zusätzlich wurde eine Zircaloy-4 Probe untersucht, die 15 min in 6 M HNO₃ oxidiert worden war. Da an ihrer Oberfläche - verglichen mit natürlich passiviertem Zircaloy - keine Unterschiede beobachtet werden, wurde hieraus gefolgert, daß die Zirconiumdioxid- Deckschicht eine geschlossene schützende Passivschicht bildet.

4.2. Thermisches Verhalten luftoxidiertes Zircaloy-4 Oberflächen

Da die Temperatur ein wesentlicher Parameter ist, der einen entscheidenden Einfluß auf die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion hat, wird zunächst das thermische Verhalten der natürlich passivierten Zircaloy-4 Proben unter-

sucht, wobei nicht nur die Änderungen der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Heiztemperatur sondern auch die Änderungen mit der Heizdauer diskutiert werden. Eine ausführliche Diskussion der zugrundeliegenden Prozesse und Reaktionen erfolgt danach. Untersuchungen, die Aussagen über den Aufbau und die Struktur der bei verschiedenen Temperaturen geheizten Proben liefern, bilden den Abschluß der Untersuchungen zum thermischen Verhalten luftoxidierter Proben.

4.2.1. Temperaturabhängige Änderungen der Zircaloy-Oberflächen

Das thermische Verhalten luftoxidierter Zircaloy-4 Oberflächen wurde im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500°C über eine Heizzeit von etwa 16 Stunden untersucht. Da an einer Zircaloy Probe, die bei 500°C geheizt wurde, alle auch bei niedrigen Temperaturen ablaufenden Veränderungen beobachtet werden können, werden zunächst die zeitlichen Veränderungen anhand der XPS-Spektren der 500°C-Probe gezeigt. Das zeitliche Verhalten der Zircaloy-Komponenten bei niedrigeren Temperaturen beruht auf ähnlichen Beobachtungen von Änderungen der XPS-Spektren, sodaß hierfür nur noch der Verlauf der Intensitäten der Zircaloy-Komponenten gezeigt wird. Es wird darauf hingewiesen, daß die Zeitskalen bzw. die Zeitangaben die Zeit enthalten, die benötigt wird, um die Proben auf ihre Endtemperatur aufzuheizen. Sie liegt je nach Endtemperatur zwischen 2 und 15 min. Weiterhin beziehen sich die Zeitangaben auf die mittlere Meßzeit der jeweiligen Datenpunkte. Die Meßdauern variieren zwischen 5.2 min und 43.5 h.

Abb. 4.4. zeigt die Änderungen der Zr 3d-Spektren einer luftoxidierten Zircaloy-4 Probe, die bei 500°C (Aufheizzeit: 15 min) geheizt wurde, nach unterschiedlichen Haltezeiten. Das oberste Spektrum gibt den ursprünglichen Zustand wieder. Nach ca. 20 min nimmt die Intensität des zum Zr^{IV} gehörigen Dubletts stark ab, und nach etwa 25 min ist das Dublett gerade eben noch erkennbar. Die Intensität des zum Zr^0 gehörigen Dubletts hin-

gegen nimmt deutlich zu. Über die Änderungen der Intensität der Zr^{sub} -Spezies lassen sich nur mit Hilfe einer Multiplettanalyse (Abb. 4.5.) Aussagen treffen. Aus dieser Analyse geht aber deutlich hervor, daß die Intensität dieser Komponente gegenüber ihrem Ausgangszustand deutlich zugenommen hat (vgl. Abb. 4.2.).

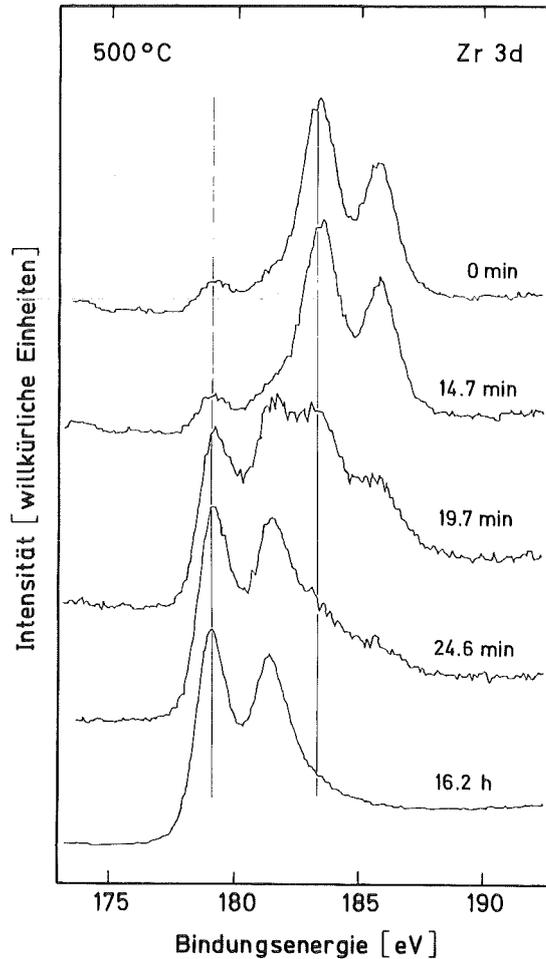


Abb. 4.4. Zr 3d-XPS-Spektren (Al $K\alpha$ -Anregung) nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 500°C (die Zeitskala enthält die Aufheizphase von 15 min)

Die O 1s-Photolinie zeigte mit der Heizzeit eine schnelle Abnahme des hydroxischen Sauerstoffanteils bis unterhalb der Nachweisgrenze und auch eine Abnahme des oxidischen Anteils. Während die Intensitätsabnahme in den O 1s-Spektren nicht mit

einer Verschiebung der Energielage gekoppelt ist, zeigen sich in der O (KL₂₃L₂₃)-Augerlinie (Abb. 4.6.) beträchtliche Verschiebungen. Durch Vergleich mit den ZrO₂-Referenzproben kann die Komponente bei einer kinetischen Energie von 510.1 eV dem Zirconiumdioxid zugeordnet werden. Die Abnahme der ZrO₂-Komponente und die Zunahme einer Komponente bei einer kinetischen Energie von 512.7 eV weist auf eine gegenüber dem Oxid geänderte chemische Umgebung des Sauerstoffs hin.

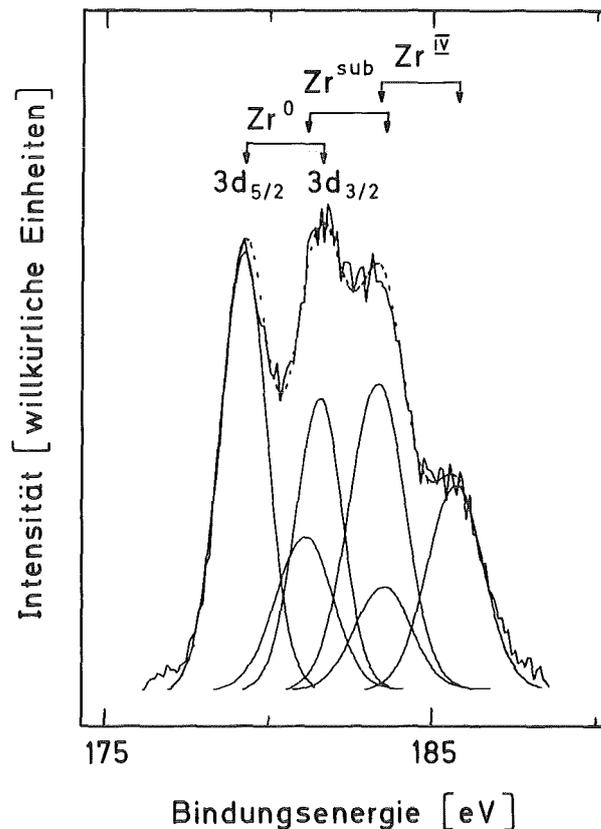


Abb. 4.5. Multipliettanalyse des Zr3d-Spektrums einer natürlich passivierten Zircaloy-4 Probe, die 19.7 min bei 500°C gehalten wurde

Betrachtet man die C 1s-Spektren (Abb. 4.7.) bis zur Heizzeit 24.6 min, so erkennt man ausgehend vom ursprünglich adsorbierten Kohlenwasserstoff bei einer Bindungsenergie 286.0 eV eine geringfügige Verschiebung des Peakmaximums um 0.2 eV zu

geringerer Bindungsenergie (14.7 min). Im folgenden Spektrum ist diese Komponente kaum mehr nachzuweisen, und eine andere C-Komponente taucht bei der Bindungsenergie von 282.0 eV auf. Durch Vergleich mit den Zirconiumcarbid-Referenzproben wird diese Kohlenstoff-Spezies als carbidischer Kohlenstoff identi-

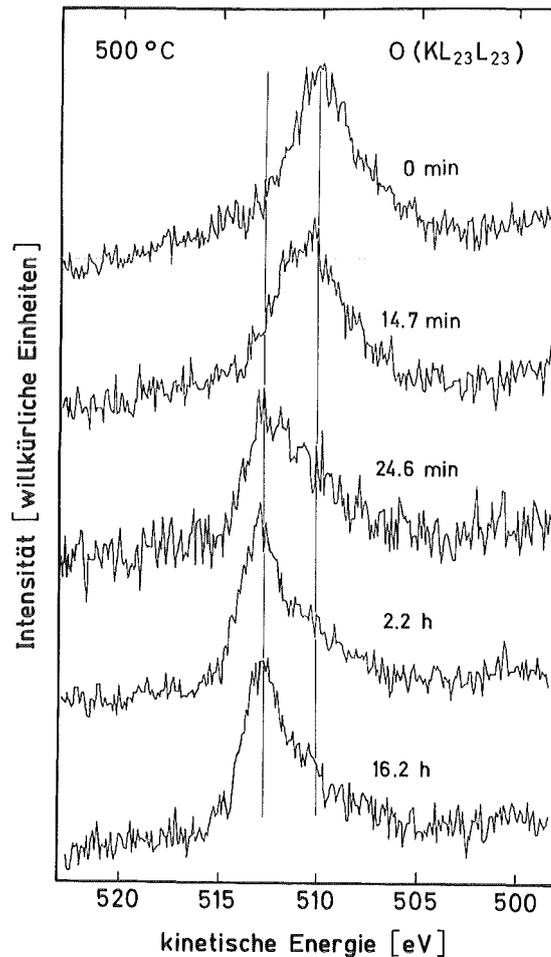


Abb. 4.6. Röntgenstrahlangeretzte O (KL₂₃L₂₃)-Auger-Spektren im Bereich der kinetischen Energie von 520 - 500 eV. Die Auger-Linien werden nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 500 °C gezeigt (die Zeitskala enthält die Aufheizphase von 15 min).

fiziert. Aus dem C 1s -Spektrum bei einer Heizdauer von 2.2 h erkennt man eine Intensitätszunahme des carbidischen Kohlen-

stoffs im Vergleich zu dem vorhergehenden Spektrum. Bei längerer Heizzeit beobachtet man eine deutliche Zunahme der Intensität einer weiteren durch erneute Adsorption verursachten C-Komponente, deren Bindungsenergie bei 284.7 eV liegt.

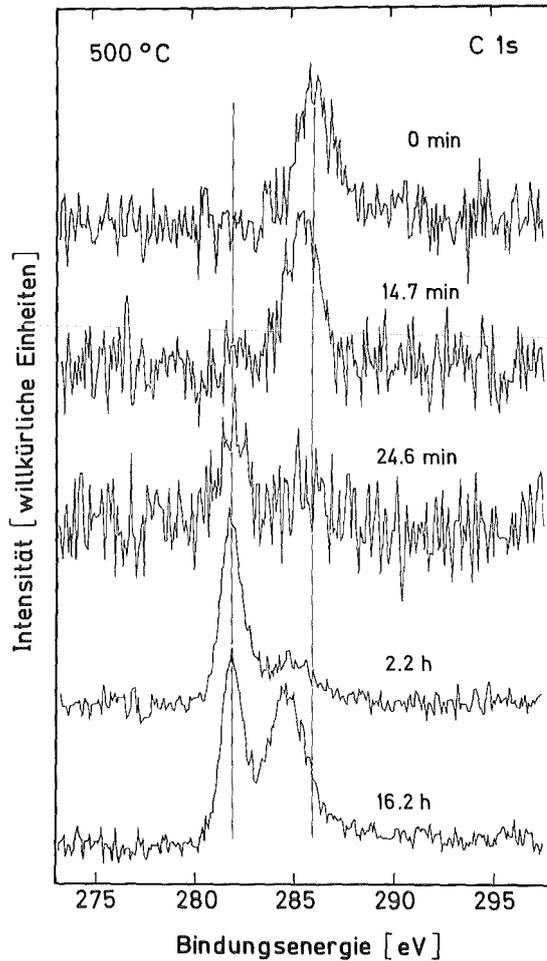


Abb. 4.7. C 1s-Spektren (Al $K\alpha$ -Anregung) einer natürlich passivierten Zircaloy-Probe nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 500 °C (die Zeitskala enthält die Aufheizphase von 15 min)

Von den ursprünglich in metallischer und oxidischer Form vorliegenden Zinn-Komponenten, beobachtet man am Ende der Heizzeit nur noch die metallische Komponente, deren Intensität geringfügig angestiegen ist. Im folgenden werden die Änderungen der Intensitäten der Zircaloy-Komponenten bei niedrigeren Tempera-

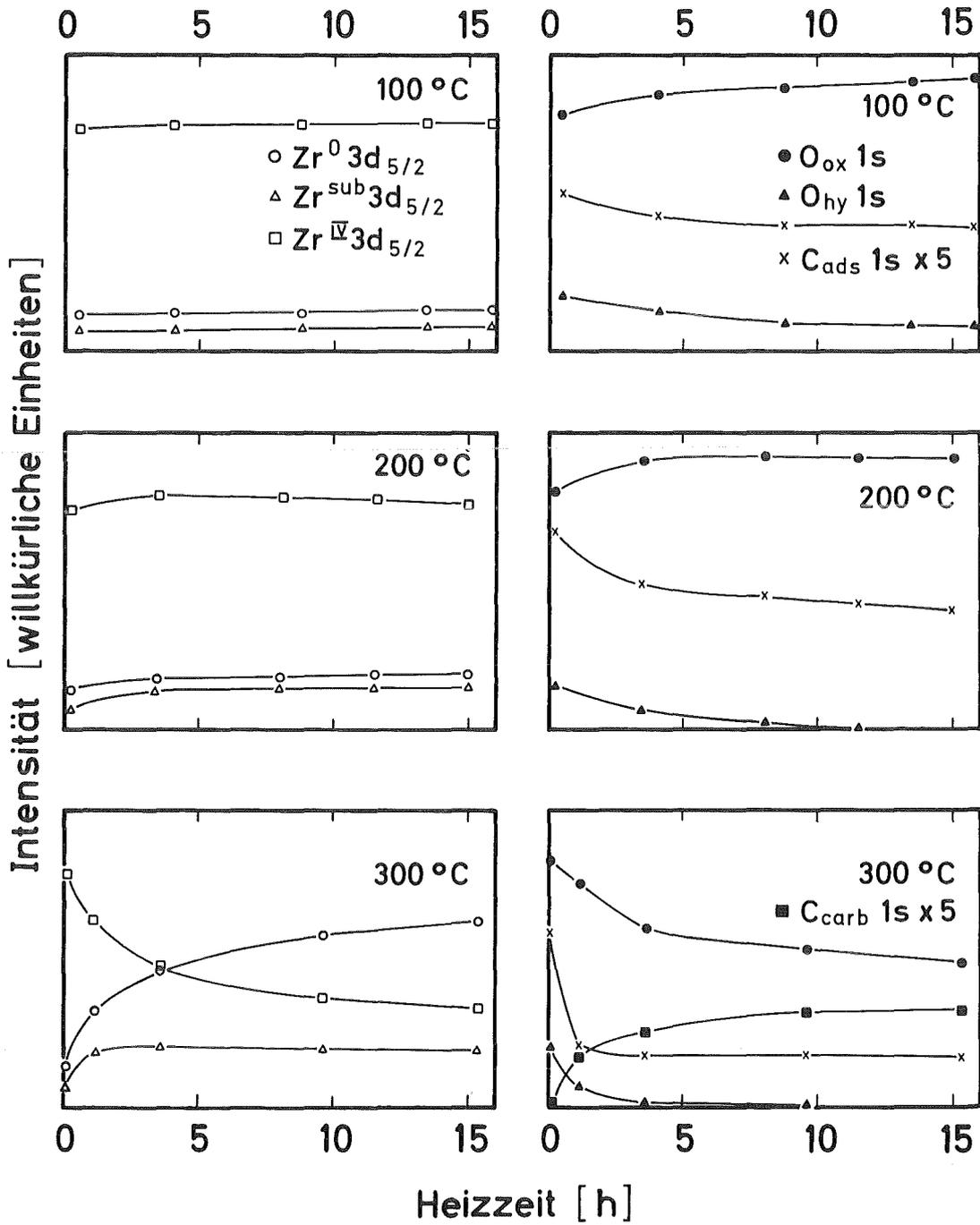


Abb. 4.8. Zeitabhängige Intensitätsänderungen einiger Zircaloy-Komponenten bei 100, 200 und 300 °C (die Zeitskalen enthalten die Aufheizphasen).

turen gezeigt und auf Unterschiede zu der bei 500°C geheizten Probe eingegangen. Die Intensitätsverläufe sind in den Abbn. 4.8. und 4.9. wiedergegeben.

Bei 100°C (Aufheizzeit: 2 min) ergeben sich nur eine geringfügige Abnahme der Intensität der adsorbierten Kohlenwasserstoffe (C_{ads}), begleitet von einer Verschiebung der Bindungsenergie von 286.0 eV auf 285.8 eV, sowie eine Abnahme des hydroxidischen Sauerstoffanteils, der mit einer Zunahme des oxidischen Sauerstoffs einhergeht.

Bei 200°C (Aufheizzeit: 3 min) nimmt die Intensität des hydroxidischen Sauerstoffs ab und sinkt nach etwa 11 h unter die Nachweisgrenze ab. Die beobachtete Abnahme der Intensität der adsorbierten Kohlenwasserstoffe ist hier mit einer Verschiebung der Bindungsenergie der C 1s-Linie auf 285.4 eV verknüpft. Sowohl die oxidische Sauerstoff-Komponente als auch die Zr^{IV} -Komponente zeigen ein wenig ausgeprägtes Maximum in ihrer Intensität. Bei dieser Temperatur wird auch zum ersten Mal das Zinn nur noch in seiner metallischen Form unter gleichzeitiger geringer Zunahme der Intensität nachgewiesen - wie es auch bei den höheren Temperaturen beobachtet wird.

Bei 300°C (Aufheizzeit: 7 min) erfolgen zusätzlich zu den bei niedrigeren Temperaturen auftretenden Veränderungen eine Abnahme der oxidischen Sauerstoff- und der Zr^{IV} -Intensitäten sowie eine Zunahme der Zr^0 -Intensität, die begleitet wird von einem Anstieg der Intensität des carbidischen Kohlenstoffs. Während die Bindungsenergie des carbidischen Kohlenstoffs 282.0 eV beträgt, beobachtet man für den adsorbierten Kohlenstoff gegenüber seinem Ausgangszustand eine Verschiebung von 286.0 auf 284.7 eV.

Bei 400°C (Aufheizzeit 10 min) erfolgen die gleichen Veränderungen, wie sie schon einleitend bei 500°C anhand der XPS-Spektren diskutiert wurden. Da sich diese Veränderungen an der Oberfläche nur durch eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden, sei auf das zu Beginn für die bei 500°C geheizte Probe gesagte verwiesen. Der Verlauf der Intensitäten

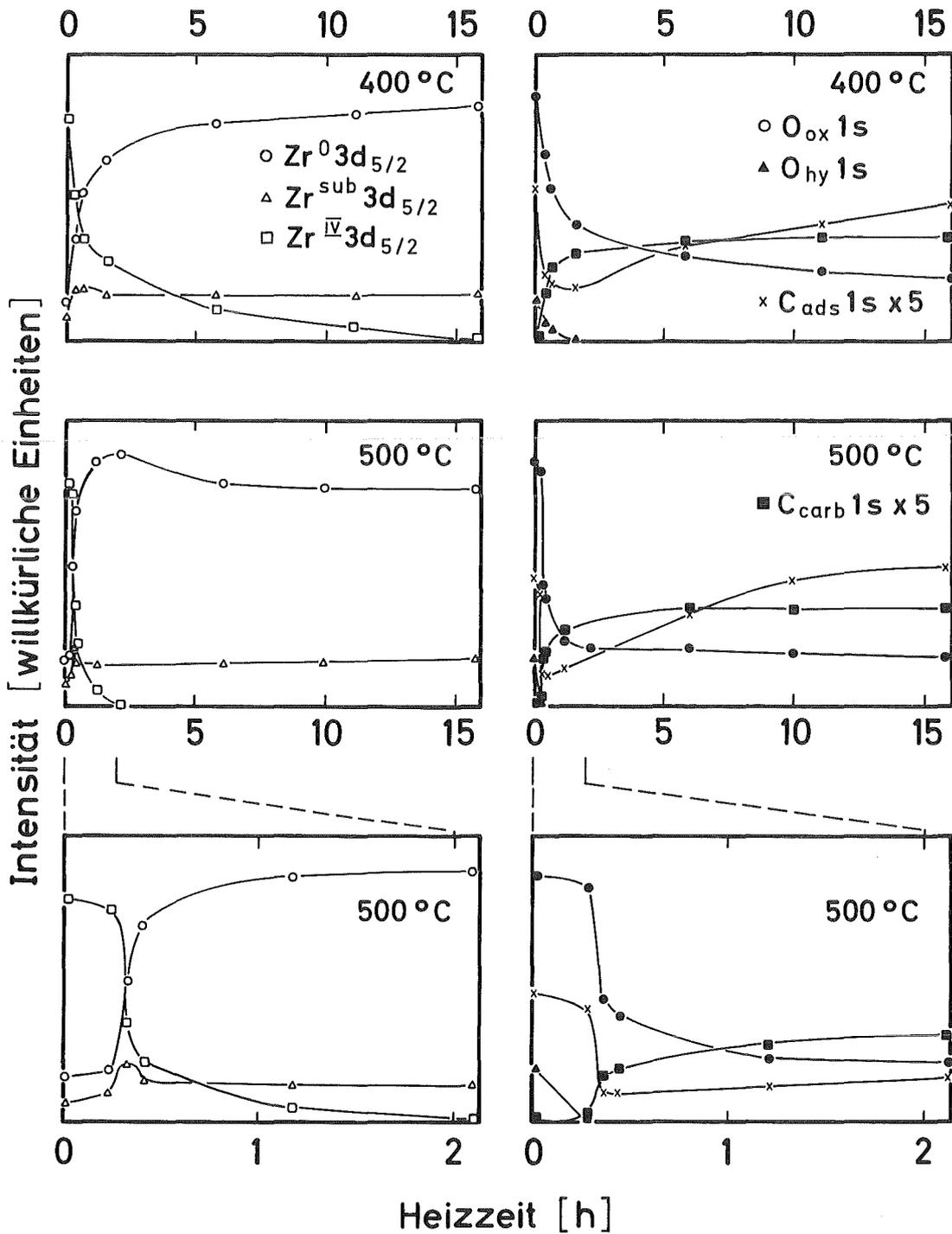


Abb. 4.9. Zeitabhängige Intensitätsänderungen einiger Zircaloy-Komponenten bei 400 und 500 °C (die Aufheizphase ist jeweils in den Zeitskalen enthalten)

der Komponenten ist in Abb. 4.9. wiedergegeben. Bei 500°C ist wegen der schnellen Änderungen die Skala in den ersten beiden Stunden des Heizens gespreizt dargestellt.

4.2.2. Interpretation der beobachteten Konzentrationsänderungen

Die Diskussion der grundlegenden Prozesse und Reaktionen, die diese Änderungen in den Konzentrationen bewirkten, wird in der Weise durchgeführt, daß zunächst die Prozesse bei 100°C abgehandelt werden und danach mit steigender Heiztemperatur nur noch die jeweiligen zusätzlichen Reaktionen diskutiert werden.

Die bei 100°C erfolgte Abnahme des hydroxidischen Sauerstoffanteils und die gleichzeitige Zunahme des oxidischen Anteils legt eine Reaktion des $Zr(OH)_4$ zu ZrO_2 nahe, wobei das freigesetzte Wasser von der Oberfläche desorbiert. Im beobachteten Zeitraum findet jedoch keine vollständige Umsetzung zu Zirconiumdioxid statt. Die Abnahme der Konzentration der adsorbierten Kohlenwasserstoffe, wird durch Desorption verursacht, hingegen zeigt die Verschiebung der Bindungsenergie von 286.0 auf 285.8 eV auch eine einsetzende Pyrolyse der adsorbierten Kohlenwasserstoffe an. Dieser Befund wird durch die Tatsache gestützt, daß auch bei höheren Temperaturen eine Verschiebung der Bindungsenergien zu noch kleineren Werten beobachtbar war. Unter Berücksichtigung der Bindungsenergie von Graphit bei 284.0 eV und der des ursprünglich adsorbierten Kontaminations-Kohlenstoffs von 286.0 eV zeigt sich mit steigender Heiztemperatur eine fortschreitende Zersetzung der adsorbierten Kohlenwasserstoffe. Desweiteren kann diese Hypothese an einer bei 900°C mit CH_4 umgesetzten Zr-Folie direkt nachgewiesen werden. Abb. 4.10. zeigt ein an dieser Probe aufgenommenes AES-Tiefenprofil mit folgendem charakteristischen Verlauf: Die Intensität des Kohlenstoffs fällt zunächst ab, deutet durch den stufenförmigen Abfall ein kleines und danach ein breites Plateau an, bevor sie exponentiell abfällt. Die Intensität des Argons, das in Form von Ionen zum Materialabtrag

eingesetzt wurde, steigt zunächst schnell an, durchläuft ein Maximum und ist in tieferen Schichten sehr klein. Die Konzentration von Zirkonium nimmt erst nach Abtrag der ersten Deckschicht zu, bleibt danach konstant und steigt nach einer Sputterzeit von etwa 4 Stunden wieder langsam an. Die beiden beobachteten Kontaminationen Sauerstoff und Stickstoff zeigen nur geringe Intensitäten.

An einer identischen Probe wurde großflächig und homogen Material abgetragen und unter Berücksichtigung der Ionenstromdichte und der Sputterzeit wurde in verschiedenen Tiefen (a - d) der reagierten Zirkonium-Folie XPS-Spektren aufgenommen. Mit ihrer Hilfe wird eine Charakterisierung und Speziation der Komponenten in den einzelnen Schichten möglich: An der Oberfläche (a) beobachtet man im wesentlichen eine Kohlenstoff-Komponente, die aufgrund ihrer Bindungsenergie von 284.0 eV dem Graphit zugeordnet werden muß. Diese Graphitschicht besitzt eine abgeschätzte Dicke von ca. 50 nm und verhindert dadurch, daß Signale des darunterliegenden Zirkoniumcarbids, das sich durch die Reaktion von Zr mit CH_4 gebildet hat, beobachtet werden können. Trägt man eine Schicht von 20 nm durch Sputtern ab (b), so erkennt man an der niederenergetischen Flanke des graphitischen Kohlenstoffs im C 1s-Spektrums eine kleine Schulter, deren Energielage mit der des carbidischen Kohlenstoffs im Zirkoniumcarbid übereinstimmt. Gleichzeitig mit dem Auftauchen dieser Schulter im C 1s-Spektrum zeigt sich auch im Zr 3d-Spektrum ein Dublett, das dem Zirkoniumcarbid zugeordnet werden kann, da seine Lage mit der des ZrC-Pellets übereinstimmt. Die Intensität dieser Photolinie ist aber noch durch die sich auf der Oberfläche befindende dünne Graphitschicht geschwächt. Der im AES-Tiefenprofil beobachtete Anstieg der Ar-Intensität erfolgt aufgrund der leichten Implantation der Ar-Atome in das Schichtengitter des Graphits. Ist durch Abtrag des Probenmaterials diese Schichtstruktur nicht mehr gegeben, kann das Ar nicht mehr im gleichem Maße implantiert werden, was den beobachteten Abfall in der Intensität des Ar zur Folge hat. Mit weiterer Sputterzeit nimmt der Anteil des graphitischen Kohlenstoffs immer weiter ab (c) und sodaß am Ende nur noch das

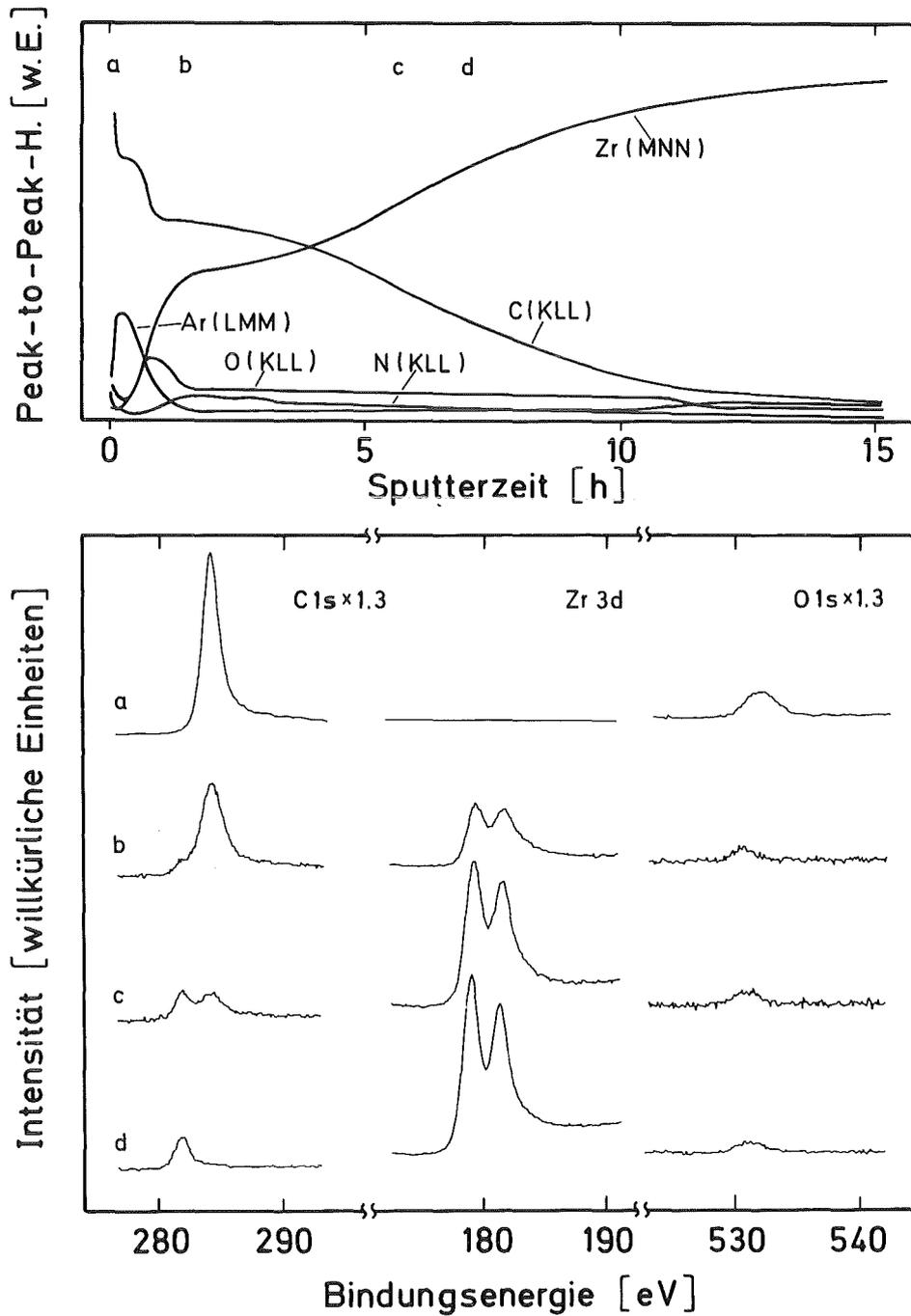


Abb. 4.10. AES-Tiefenprofil einer bei 900°C mit CH₄ umgesetzten Zr-Folie mit XPS-Spektren der C 1s-, Zr 3d- und O 1s-Linie in unterschiedlichen Tiefen (a - d)

Signal des carbidischen Kohlenstoffs (d) beobachtet wird. Der Reaktionsablauf dieser Umsetzung kann wie folgt zusammengefaßt werden: Das CH_4 zersetzt sich an der heißen Oberfläche, und der Kohlenstoff reagiert zunächst mit dem Zr zu Zirconiumcarbid, wobei der Kohlenstoff bis in Tiefen von ungefähr 350 nm nachgewiesen werden kann. Mit steigender Schichtdicke der ZrC-Schicht, die eine Diffusionsbarriere darstellt, erfolgt eine immer langsamere Reaktion des durch Zersetzung gebildeten Kohlenstoffs mit dem Zirconium, sodaß sich auf dieser ZrC-Schicht eine dicker werdende Graphitschicht bildet. Aufgrund der an der mit CH_4 umgesetzten Probe gemachten Beobachtungen, sind die bei den temperaturabhängigen Messungen an Zircaloy-4 auftretenden Verschiebungen der Energielage der adsorbierten Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich auf eine Pyrolyse zurückzuführen.

Bei 200°C beobachtet man eine vollständige Umsetzung des $\text{Zr}(\text{OH})_4$ zu ZrO_2 und eine verstärkte Desorption der Kohlenwasserstoffe. Hier zeigt sich eine weitergehende Pyrolyse der an der Oberfläche adsorbierten Kohlenwasserstoffe durch eine Verschiebung der Bindungsenergie der C 1s-Linie von 286.0 auf 285.4 eV. Desweiteren wird das Zinn(IV)-oxid ab dieser Temperatur vollständig zu Zinnmetall reduziert, wobei nach der Heizdauer von etwa 16 Stunden die Intensität gerinfügig angestiegen ist, was möglicherweise auf eine Migration des Zinns zur Oberfläche hinweist.

Bei 300°C zeigt die Abnahme der Intensitäten von Zr^{IV} und des oxidischen Sauerstoffs eine Verminderung der ZrO_2 -Konzentration an. Prinzipiell könnte eine Abnahme der ZrO_2 -Konzentration auf verschiedene Weise erfolgen: (i) Die Möglichkeit einer Desorption von ZrO_2 kann aufgrund seiner thermodynamischen Stabilität (vgl. Abb. 2.13.) ausgeschlossen werden, zumal ZrO_2 auch als Hochtemperatur-Werkstoff bekannt ist. (ii) Eine Zersetzung der ZrO_2 -Schicht zu Zr-Metall und Sauerstoff mit einer Desorption des Sauerstoffs ins Vakuum. Mit der für diese Zersetzung geltenden Beziehung 4.1. läßt sich der Partialdruck

$$(4.1.) \quad \Delta G = RT \ln p(O_2)$$

von Sauerstoff bestimmen, bei dem ZrO_2 , Zr^0 und O_2 miteinander im Gleichgewicht stehen. Wird dieser Gleichgewichtsdruck unterschritten, so bildet sich aus dem ZrO_2 Zirkoniummetall und Sauerstoff und umgekehrt. Rechnerisch ergäbe sich für den Gleichgewichtsdruck von Sauerstoff bei $300^\circ C$ ein Wert von etwa $5 \cdot 10^{-77}$ atm. Da der im Restgas vorhandene Sauerstoffpartialdruck bei weitem höher liegt, kann auch diese Möglichkeit der ZrO_2 -Konzentrationsabnahme ausgeschlossen werden. (iii) Durch die hohe Löslichkeit von 28.6 % Sauerstoff in Zirkonium (vgl. Abb. 2.14.) kann sich durch die Temperaturerhöhung die ZrO_2 -Deckschicht zersetzen und der Sauerstoff in das Metall diffundieren. Eine direkte Bestätigung dieser Möglichkeit wurde durch die Aufnahme von AES-Tiefenprofilen an den geheizten Proben erzielt (vgl. Abschn. 4.2.3.). Da bei der Zersetzung der ZrO_2 -Deckschicht, die bis zur vollständigen Reduktion zum Metall führt, zunächst die Zirkoniumsuboxide als Zwischenprodukte entstehen, ist die beobachtete Zunahme der Konzentration der Zirkoniumsuboxid-Komponente verständlich. Diese Zersetzung der ZrO_2 -Schicht erklärt auch die in den Sauerstoff-Auger-Spektren beobachteten zwei Sauerstoff-Komponenten. Die zum Zirkoniumdioxid gehörende Sauerstoff-Komponente liegt bei einer kinetischen Energie von 510.1 eV, und die andere bei einer kinetischen Energie von 512.7 eV kann dem Sauerstoff in Zirkoniumsuboxid bzw. gelöst im Metallgitter zugeordnet werden. Im Gegensatz hierzu zeigt die O 1s-Photolinie des oxidischen Sauerstoffs (O_{ox}) keine Linien-Verschiebung. Die Verschiebung der Auger-Linie hat wahrscheinlich ihre Ursache in extraatomaren Relaxationseffekten, von denen bekannt ist, daß sie auf Auger-Übergänge einen größeren Einfluß haben [1.20.].

Mit der durch die Zersetzung der Zirkoniumdioxid-Schicht bedingten Zunahme der Zirkoniummetall-Konzentration, geht auch eine Zunahme der Konzentration des carbidischen Kohlenstoffs einher. Nachdem die passivierende Deckschicht zerstört ist,

kann das Zirconiummetall mit dem adsorbierten Kohlenwasserstoff zum thermodynamisch stabileren Zirconiumcarbid reagieren. Man beobachtet im C 1s-Spektrum auch einen schwachen Photopeak bei einer Bindungsenergie von 284.7 eV, der den teilweise zersetzten adsorbierten Kohlenwasserstoffen zugeordnet wurde.

Wegen der Bildung von Zirconiumcarbid müßte bei den Auswertungen der Zr 3d-Multipletts auch ein Dublett für die carbidische Zirconium-Komponente berücksichtigt werden. Obwohl aus den Messungen an den ZrC-Referenzproben sowohl eine genaue Bestimmung der Bindungsenergielagen der Zr 3d- und der C 1s-Linien als auch der zugehörigen Intensitätsverhältnisse erfolgte, wurden diese Parameter aus den folgenden Gründen nicht für eine Multiplettanalyse der geheizten Zircaloy Proben eingesetzt:

- Auf den ZrC-Referenzproben befindet sich eine beträchtliche Menge an adsorbierten Kohlenwasserstoffen. Werden diese Kontaminationsschichten durch Sputtern abgetragen, so wird in dem darunterliegenden Zirconiumcarbid durch "Präferentielles Sputtern" einer Komponente (hier des Kohlenstoffs [4.14.]) das wahre Intensitätsverhältnis verfälscht.
- Die auf der Oberfläche der Zircaloy-4 Probe adsorbierten Kohlenwasserstoffe können zwei thermodynamisch stabile Spezies ZrC und ZrC₄ [4.15.] mit unterschiedlichen Bindungsenergien des Zirconiums bilden. Barr [4.16.], der natürlich passivierte Metallfolien untersucht hat, postuliert eine ZrC₄-Bildung nahe an der Oberfläche. Eine Unterscheidung der beiden Spezies innerhalb des komplexen Zr3d-Multipletts ist nicht möglich. Somit ergibt sich auch im C/Zr-Intensitätsverhältnis eine weitere Unsicherheit.
- Die beobachtete carbidische Komponente repräsentiert sicher nicht nur reines Zirconiumcarbid, sondern liegt wahrscheinlich in Form von Oxicarbiden unbekannter Stöchiometrie vor und kann deshalb eine chemische Verschiebung des Zr3d-Photopeaks aufweisen, die vom Wert der Referenzprobe

abweicht. Eine reine ZrC-Komponente würde bei einer Bindungsenergie auftreten, die nur wenig höher liegt als die Photolinie des Zirconiummetalls (vgl. Tabelle 4.1), während mit zunehmendem Sauerstoff-Anteil in den Oxicarbiden die Bindungsenergien zu höheren Werten hin verschoben werden. Die Spektren geben jedoch keine Hinweise auf das Vorhandensein von Oxicarbiden.

Aus diesen Gründen wurden die Zr-Multiplett-Analysen auf die drei oben genannten Komponenten (Metall, Suboxid und Dioxid) beschränkt. Aus der größten beobachteten Intensität des carbidischen Kohlenstoffs auf der Probe, die 16 h lang bei 500°C geheizt worden war, und unter der Annahme einer rein stöchiometrischen ZrC-Komponente kann unter Zuhilfenahme der Photoionisationsquerschnitte [4.17.] ein maximaler Beitrag des Zirconiumcarbids zum Zr 3d-Photopeak von 35 % abgeschätzt werden.

Bei 400 und 500°C beobachtet man außer den bisher diskutierten Reaktionen im wesentlichen nur noch einen weiteren Prozeß. Nach der Zersetzung der ZrO₂-Deckschicht beobachtet man zunächst eine schnelle Bildung von Zirconiumcarbid, da die aus dem Restgas adsorbierten Kohlenwasserstoffe sich fortlaufend mit Zirconiummetall zu ZrC umsetzen. Diese Prozesse laufen vermutlich ab, bis sich eine deckende Zirconiumcarbid-Schicht gebildet hat. Dies kann man der Tatsache entnehmen, daß die Intensität des carbidischen Kohlenstoffs mit weiterer Heizdauer nahezu konstant bleibt, was auf eine erheblich reduzierte Bildungsrate des Zirconiumcarbids schließen läßt. Die weitere Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas macht sich jetzt in der Zunahme eines C 1s-Photopeaks bei einer Bindungsenergie von 284.7 eV bemerkbar (vgl. hierzu auch Abb. 4.7.). Da die Intensität dieser Komponente bei einer Heiztemperatur von 500°C schon ab einer Heizdauer von ca. 1 h kontinuierlich mit der Heizzeit ansteigt, kann dieser Vorgang nicht nur auf eine Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas zurückgeführt werden, denn diese müßte nach einiger Zeit zu einer Sättigung und damit zu einer konstanten Intensität dieser Kom-

ponente führen. Auch dieser Befund einer kontinuierlichen Zunahme der Intensität bestätigt noch einmal, daß die aus dem Restgas stammenden Kohlenwasserstoffe bei ihrer Adsorption teilweise zersetzt werden.

4.2.3. Untersuchung der Schichtstrukturen geheizter luftoxidiertes Zircaloy-4 Proben

Nachdem in den beiden vorherigen Abschnitten die bei der jeweiligen Temperatur auftretenden Konzentrationsänderungen und die ihnen zugrundeliegenden Prozesse diskutiert worden sind, werden hier die für jede geheizte Probe aufgenommenen AES-Tiefenprofile, die Aussagen über die Sauerstoffverteilung in oberflächennahen Schichten liefern, und winkelabhängige Messungen, mit denen etwaige Schichtstrukturen erkennbar sind, besprochen.

AES-Tiefenprofile

Obwohl die Tiefenauflösung von AES-Tiefenprofilen (ca. 25 nm) nicht ausreicht, dünne Oxidschichten von nur wenigen Nanometern aufzulösen, können sie jedoch in Bezug auf die Sauerstoffverteilung in den unter der Oberfläche liegenden Schichten wichtige Informationen liefern. Die Proben wurden, nachdem sie für ca. 16 h bei der jeweiligen Temperatur gehalten worden waren, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend die AES-Tiefenprofile aufgenommen (Abb. 4.11.). Bei RT und Endtemperaturen von 100 und 200°C zeigen die Proben an der Oberfläche eine hohe Sauerstoffintensität, die im Verhältnis zur Zr-Intensität der des ZrO_2 entspricht. Mit Beginn des Argonionen-Beschusses fällt die Sauerstoffintensität rasch ab. Die Nachweisgrenze des Sauerstoffs wurde nach einer Sputterzeit von ungefähr 50 min erreicht, was bei einem Sputterkoeffizienten von Zirconium von 1.36 [4.18.] einer abgeschätzten Tiefe von etwa 33 nm entspricht. Da bis zu 200°C die Tiefenprofile aller Proben sehr ähnlich verlaufen, kann davon

ausgegangen werden, daß die Gesamtzusammensetzung in den oberflächennahen Schichten im wesentlichen unverändert bleibt und keine Wechselwirkung mit dem Substrat stattfindet. Bei höheren Endtemperaturen verändern sich die Sauerstoffprofile zusehends. Die Sauerstoffintensität nahe der Oberfläche nimmt ab; nach einer Sputterzeit von etwa 30 min (ca. 20 nm) ist sie höher als bei den Profilen bei niedrigen Endtemperaturen. Bei Endtemperaturen von 400 und 500°C wird selbst für sehr lange

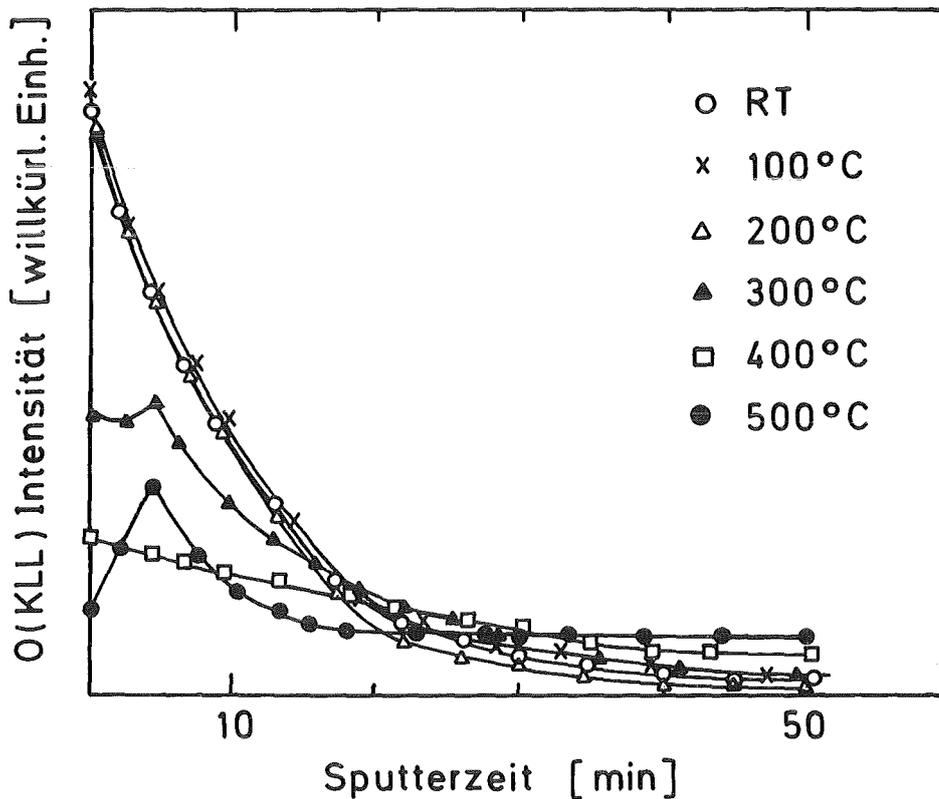


Abb. 4.11. Sauerstoff-AES-Tiefenprofile für den KLL-Übergang von bei unterschiedlichen Temperaturen gehaltenen Zircaloy-Proben. Die Intensitäten entsprechen den Peak-to-Peak-Höhen der differenzierten Auger-Linie (RT = Raumtemperatur; 10 min Sputterzeit entsprechen ca. 6.6 nm)

Sputterzeiten noch ein deutlich sichtbarer Sauerstoff (KLL)-Peak beobachtet. Diese Beobachtungen bestätigen die Sauerstoffdiffusion in den Bulk, wie sie aufgrund der hohen

Sauerstofflöslichkeit in Zirconium erwartet wurde. Vergleichbare Untersuchungen an Titan, das mit einer dünnen TiO_2 -Deckschicht bedeckt war, führten zu ähnlichen Resultaten [4.19.].

Winkelabhängige XPS-Messungen

Winkelabhängige XPS-Messungen erlauben das Erkennen von Schichtstrukturen sowie die Bestimmung ihrer Schichtdicken (vgl. Abschn. 2.1.1.5.). Abb. 4.12. zeigt schematisch die relativen Intensitäten der Zircaloy-Komponenten der Proben, die bei Raumtemperatur gehalten bzw. bei 500°C etwa 16 h lang geheizt wurden. Die Anordnung der Komponenten in Abb. 4.12. erfolgte in der Weise, daß die Komponente mit dem größten relativen Zuwachs oben plazierte wurde und die Komponente mit der größten relativen Abnahme unten, sodaß die Darstellung in etwa die Abfolge der Komponenten in der Schicht oberhalb des Substrates wiedergibt.

Aus den experimentell bestimmten Intensitätsverhältnissen, den Atomdichten von Zr^0 und ZrO_2 , den aus der Literatur entnommenen mittleren freien Weglängen für Zr 3d-Photoelektronen in $\text{Zr} = 1.95 \text{ nm}$ und $\text{ZrO}_2 = 3.46 \text{ nm}$ [2.23.] konnten die Schichtdicken der ZrO_2 - und der Zr^{sub} -Schichten berechnet werden. Für das Zr^{sub} wurde die Atomdichte sowie die mittlere freie Weglänge durch Mittelung der Werte von Zirconiummetall und ZrO_2 abgeschätzt. Abb. 4.12. gibt diese Schichtstrukturen schematisch wieder, denn während das Modell von separaten Schichten mit scharf definierten Grenzen ausgeht, besitzen reale Proben im allgemeinen diffuse Grenzschichten, in denen die Komponenten teilweise oder vollständig vermischt vorliegen.

Bei Raumtemperatur bilden die adsorbierten Kohlenwasserstoffe die oberste Schicht. Zwischen dieser Kontaminationsschicht und dem darunterliegenden ZrO_2 beobachtet man eine Zirconiumhydroxid-Schicht. Ob die auf das ZrO_2 folgende Zirconiumsuboxid-Schicht eine Übergangsschicht zwischen ZrO_2

und dem metallischen Bulk ist - wie in Abb. 4.13. dargestellt - oder ob eine mehr oder weniger starke Durchmischung von Zirconiumsuboxid mit der Zirconiumdioxidschicht vorliegt, kann aus den experimentellen Daten nicht abgeleitet werden. Bei 100 und 200°C ergaben sich während der Heizzeit nur geringfügige Änderungen in der Zusammensetzung. Aus diesem Grunde war es möglich, winkelabhängige Messungen durchzuführen, ohne daß während der Meßzeit signifikante Veränderungen in der Gesamtzusammensetzung auftraten. Da die Proben nur eine partielle

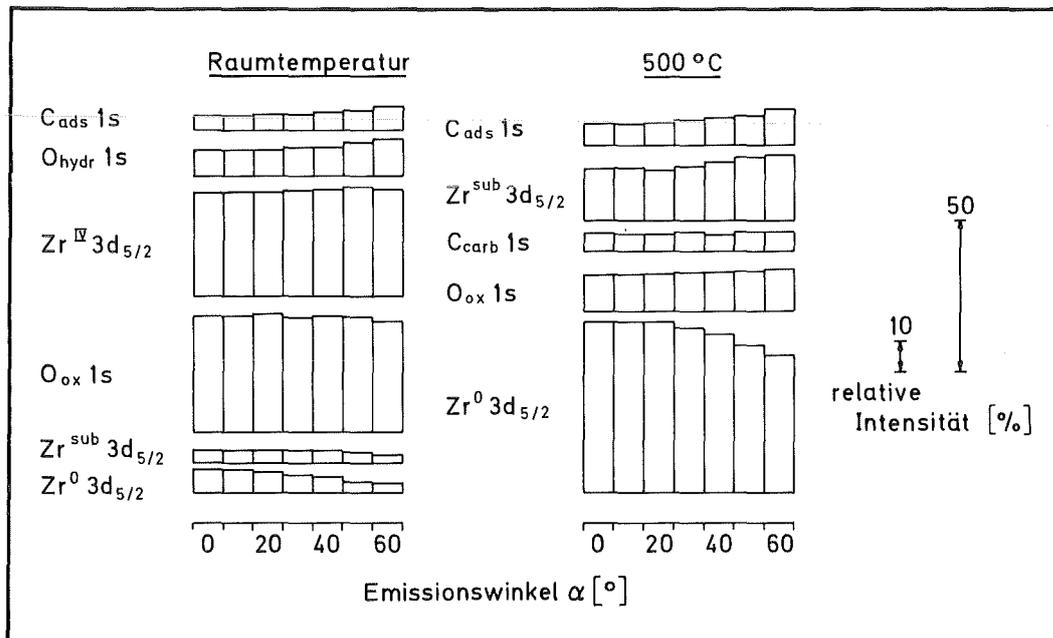


Abb. 4.12. Relative Intensitäten verschiedener Zircaloy-Komponenten in Abhängigkeit vom Emissions-Winkel (ohne Korrektur auf die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte der Photoionisation).

Desorption von Kohlenwasserstoffen sowie die Reaktion von Zirconiumhydroxid zu Zirconiumdioxid zeigen, ändert sich an der Schichtenfolge prinzipiell nur wenig. So wird bei 100°C die Zirconiumhydroxid-Schicht etwas dünner, während sie bei 200°C nicht mehr vorhanden ist.

Da sich bei 300°C während der Meßzeit die Gesamtzusammensetzung der Probenoberfläche erheblich veränderte, war auch keine qualitative Bestimmung der Schichtenabfolge mehr möglich. Aus Plausibilitätsbetrachtungen konnte jedoch die in Abb. 4.13. gezeigte Struktur erstellt werden. Als oberste Schicht liegt wiederum die Kontaminationsschicht vor, die von dem metallischen Bulk durch eine diffuse Grenzschicht, bestehend aus Zirconiumcarbid, Zirconiumdioxid und Zirconiumsuboxid, getrennt ist.

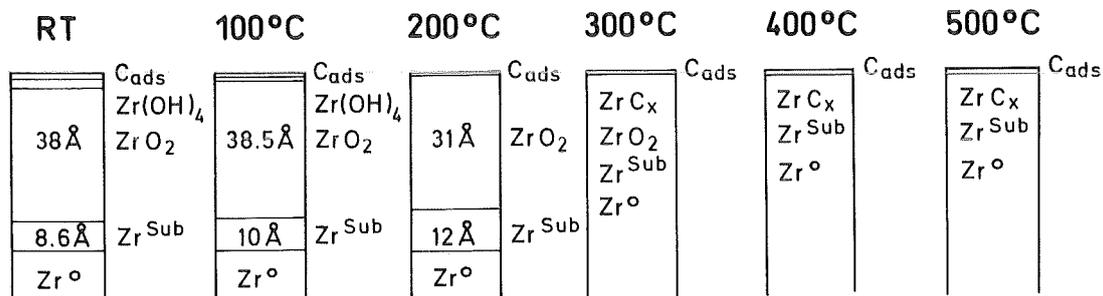


Abb. 4.13. Idealisierte Strukturen der geheizten Zircaloy-Proben, wie sie sich aus den winkelabhängigen Messungen ergeben.

Ein Vergleich der Schichtstrukturen der bei 400 und 500°C geheizten Proben zeigt im wesentlichen keine Unterschiede. Wiederrum bilden die adsorbierten Kohlenwasserstoffe (teilweise pyrolysiert) die oberste Deckschicht. Zwischen dem metallischen Bulk und der Kontaminationsschicht bildet sich eine diffuse Grenzschicht aus, die aus Zirconiumcarbid und Zirconiumsuboxid besteht. Bei diesen Temperaturen wird kein Zirconiumdioxid mehr nachgewiesen.

4.3. Adsorption von molekularem Iod an Zircaloy-4 Oberflächen

Zur Erklärung der bei der Iod-Spannungsrißkorrosion ablaufenden Prozesse und der zugrundeliegenden Mechanismen interessieren vor allem die durch die Reaktion mit molekularem Iod auf der Zircaloy-4 Oberfläche gebildeten Reaktionsprodukte (Zirconiumiodide) sowie deren gebildete Mengen. Desweiteren muß anhand von Desorptionsversuchen nachgewiesen werden, welche flüchtigen Zirconiumiodide möglicherweise an Transportreaktionen beteiligt sein können, bei denen an der Spitze eines Risses im Material gebildetes Zirconiumiodid sich an einer anderer Stelle zersetzt, sodaß sich das freigesetzte Iod wiederum mit Zirconiummetall umsetzen kann. Zur Unterscheidung der Zirconiumiodid-Reaktionsprodukte ist es erforderlich, anhand geeigneter Referenzsubstanzen die jeweiligen Bindungsenergien zu bestimmen. Da nur ZrI_4 in stabiler Form erhältlich ist, wurden die Energielagen der intensivsten Zirconium- und Iod-Linien an mehreren ZrI_4 -Standardproben bestimmt. Anschließend wurde das Adsorptionsverhalten von Iod an Zircaloy-4 Oberflächen bei Raumtemperatur und kleinen Iodpartialdrucken ($1 - 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) untersucht. Zur gleichzeitigen Bestimmung der beiden Einflüsse (Temperatur und Iodkonzentration) wurde die Wechselwirkung von Iod und Zircaloy bei Temperaturen bis zu $500^\circ C$ studiert, und zwar bei hohen Iodpartialdrucken ($1 - 3 \cdot 10^{-6}$ mbar), um einen möglichst hohen Iodumsatz zu erzielen, sodaß die gebildeten Spezies mit ausreichender Sicherheit nachgewiesen werden können. Den Abschluß der Iod-Zircaloy-4 Untersuchungen bilden Desorptionsuntersuchungen, die Informationen über den Anteil an schwach gebundenem (chemisorbiertem) Iod, aber auch - und dies ist im Hinblick auf den Mechanismus der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion von Bedeutung - über leicht flüchtige Zirconiumiodide liefern. Hierzu wurden sowohl die von der Oberfläche desorbierten Moleküle mittels Restgasanalyse bestimmt als auch die auf der Oberfläche verbleibenden Spezies mit XPS untersucht.

4.3.1. Charakterisierung von iodbeladenen Zircaloy-4 Proben

Im diesem Abschnitt werden die bei der Adsorption von Iod an Zircaloy Oberflächen auftretenden Photo- bzw. Auger-Linien sowie einige Probleme, die sich bei der Datenauswertung (insbesondere bei der Charakterisierung mit AES) ergeben, diskutiert. Danach werden die bei den Iodbeladungen auftretenden Spezies und die Möglichkeit zur Bestimmung ihrer Energielagen erörtert.

Bei Adsorptionsexperimenten ist es wichtig, ein Maß für die Fluenz - d. h. die Zahl der Stöße der Gasmoleküle pro Flächeneinheit des Substrats - zu haben, der die betreffende Oberfläche ausgesetzt ist. Als Maß für die Beladung wird häufig die Einheit "Langmuir" (L) verwendet, wobei 1 L definiert ist als $1.333 \cdot 10^{-6}$ mbar sec.

Abb. 4.14. zeigt ein Übersichtsspektrum zusammen mit einigen Elementspektren einer Zircaloy-4 Probe, die mit 7.2 L Iod bei Raumtemperatur beladen wurde. Außer den bereits in Abschnitt 4.2.1. diskutierten Zirconium-Linien treten zusätzlich Photo- und Auger-Linien des Iods auf. In dem Übersichtsspektrum erkennt man als intensivste Iod-Photolinien das I 3d-Dublett bei Bindungsenergien von 620 bzw. 631 eV und als intensivstes Auger-Multiplett den I ($M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$)-Peak im Bereich einer kinetischen Energie von 510 eV (was in Abb. 4. 14. einem Bereich der Bindungsenergie von 980 eV entspricht). Weiterhin treten Iod-Photolinien bei etwa 52 eV (I 4d), 137 eV (I 4p), 187 eV (I 4s), 877 eV (I $3p_{3/2}$), 932 eV (I $3p_{1/2}$) und 1087 eV (I 3s) auf. Die Elementspektren zeigen mit höherer Auflösung diejenigen Linien, mit deren Hilfe zum einen aus den Energielagen die Speziation der Zirconium- und Iod-Komponenten vorgenommen wurde (Zr 3d, I 3d und I ($M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$)) und zum anderen die I/Zr-Intensitätsverhältnisse (Zr $3d_{5/2}$ und I $3d_{5/2}$) bestimmt wurden. Da im Bindungsenergie-Bereich von 520 - 540 eV, in dem in Gegenwart von Sauerstoff die O 1s-Linie beobachtet wird, nach der Beladung kein Signal zu erkennen ist und da auch keine Kohlenstoff-Kontamination beobachtet wird, kann geschlos-

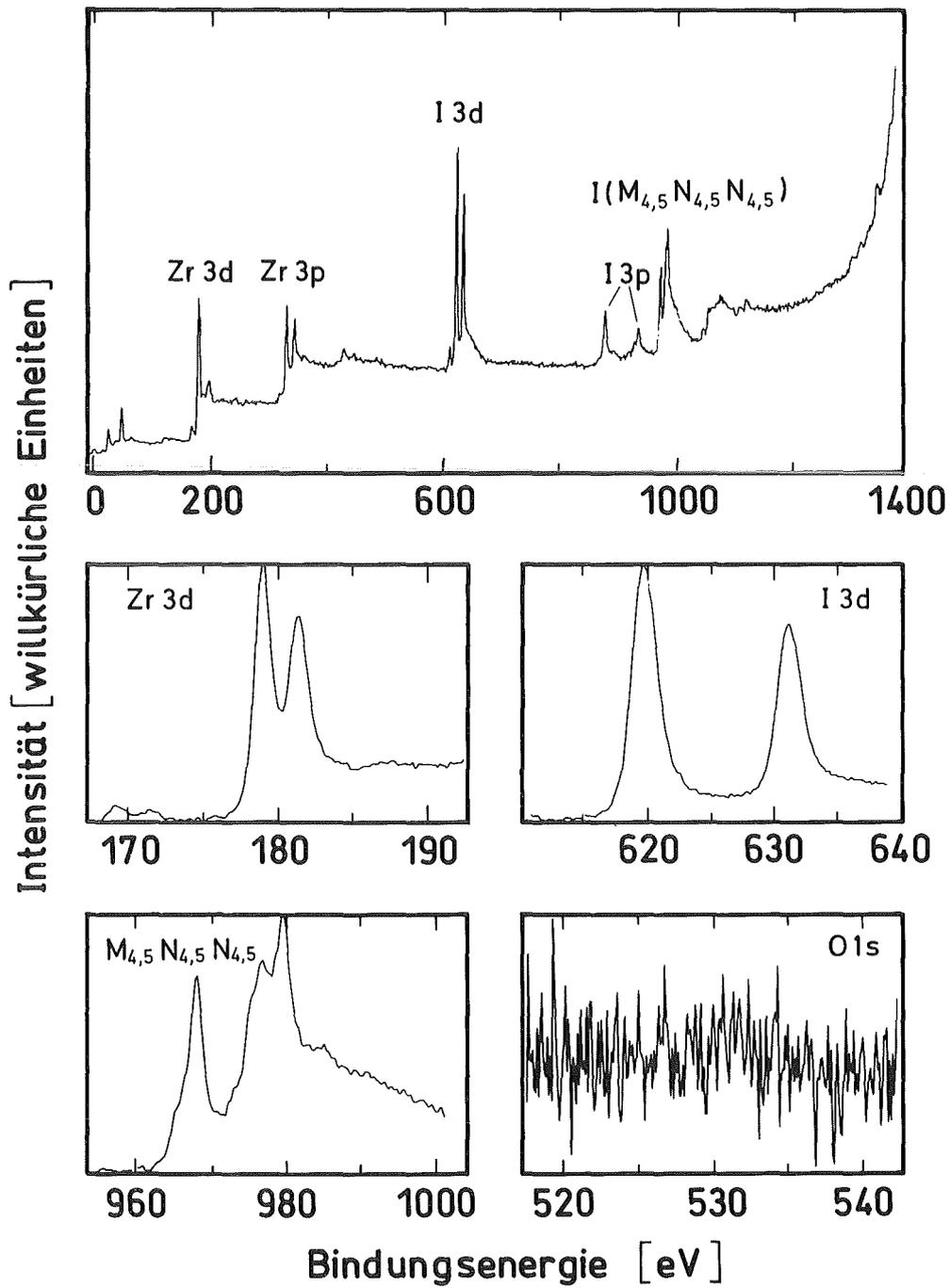


Abb. 4.14. XPS-Spektren einer mit 7.2 L Iod bei Raumtemperatur beladenen Zircaloy-4 Probe (Al K α -Anregung)

sen werden, daß bei bei diesem Beladungsversuch keine Verunreinigungen an der Zircaloy-Oberfläche adsorbiert wurden, die zu Nebenreaktionen Anlaß geben könnten.

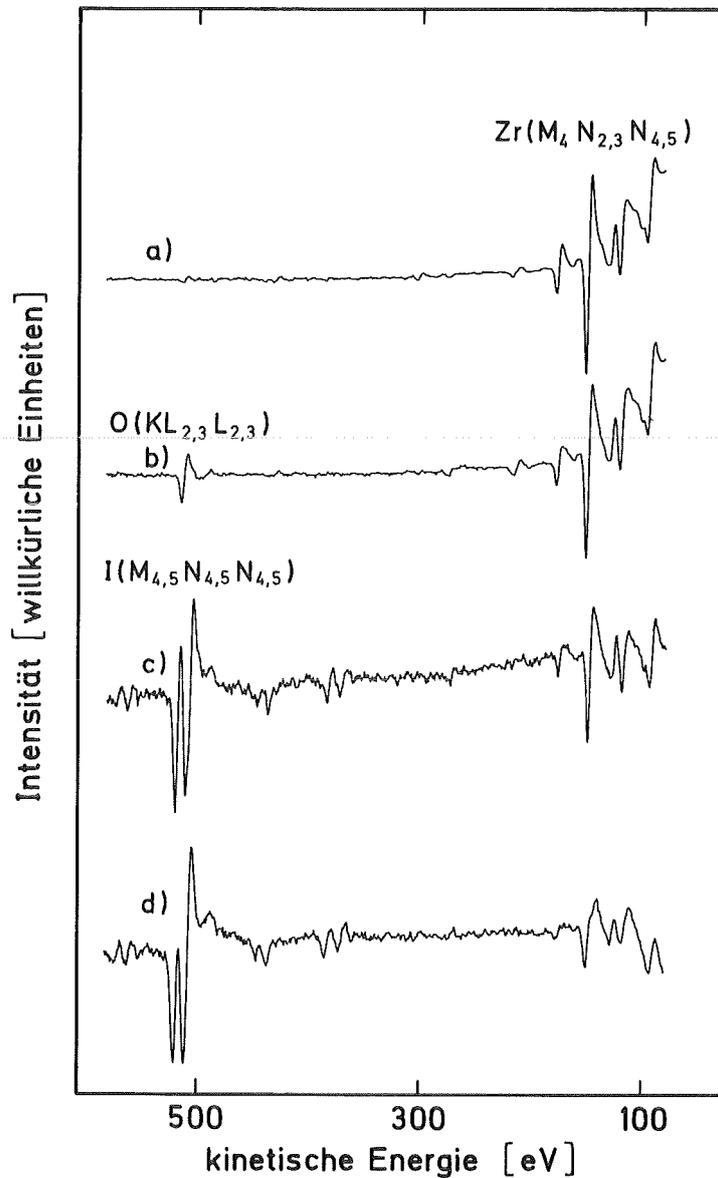


Abb. 4.15. AES-Spektren von Zircaloy-4 Proben mit unterschiedlichen Oberflächen:

- a) ohne Kontaminationen
- b) mit Sauerstoffkontamination
- c) mit 3.1 L Iod beladen
- d) mit ca. 1150 L Iod bei 100°C beladen und mit einer Sauerstoffkontamination

Bei der Charakterisierung der beladenen Zircaloy-4 Proben mit AES zeigte sich, daß diese Meßtechnik nicht geeignet ist, geringe Sauerstoff-Kontaminationen nachzuweisen, denn die Auger-Linien von Iod bei einer kinetischen Energie von 520 eV und 511 eV überlagern sich genau mit der Sauerstoff-Auger-Linie bei einer kinetischen Energie von 514 eV. Die Anwesenheit von größeren Mengen an Sauerstoff macht sich in einer Veränderung der Intensitätsverhältnisse der beiden Iod-Auger-Linien bemerkbar (Abb. 4.15.).

Analyse der Iod-Linien

Nach der Beladung mit Iod sind auf der Zircaloy Oberfläche im wesentlichen zwei Iod-Spezies zu erwarten: Zum einen Iodide, die durch die Reaktion von Iod mit der Zircaloy-Oberfläche entstanden sind, und zum anderen an der Oberfläche adsorbiertes Iod. Bei letzterem kann es sich aber nur um chemisorbiertes Iod handeln, da physisorbierte I_2 -Moleküle, aufgrund ihrer geringen Wechselwirkungsenergie mit der Oberfläche, im UHV sehr schnell von der Oberfläche desorbieren und nicht mehr beobachtet werden (vgl. Abschn. 2.3.). Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen von chemisorbiertem Iod und Iodid kann man davon ausgehen, daß die beiden Iod-Spezies unterschiedliche Bindungsenergien besitzen, anhand derer sie bei ausreichender Trennung diskriminiert werden können. Jedoch erweist sich die Separation der beiden Iod-Spezies mit Hilfe einer Multiplettanalyse aus folgenden Gründen als nicht möglich: Bei sehr kleinen Beladungsmengen liegt nur chemisorbiertes Iod an der Oberfläche vor, wobei die Bindungsenergie von 621.0 eV durch die Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat festgelegt ist. Reagiert nun bei höheren Iodbeladungen das chemisorbierte Iod teilweise zum Iodid, so wird sich für einen Teil des chemisorbierten Iods wegen der Wechselwirkung mit dem ZrI_x -Substrat eine andere chemische Verschiebung ergeben. Aufgrund dieser Überlagerungen sind die einzelnen Iodkomponenten nicht mehr voneinander unterscheidbar, und es kann nur die Lage und Peakfläche des

Summensignals von chemisorbiertem Iod und Iodid bestimmt werden. Das Vorliegen von mehr als einer Spezies zeigt sich aber in einer Vergrößerung der Halbwertsbreite der I 3d-Linien. Umgekehrt macht sich die durch Aufheizen der Probe bewirkte Desorption des chemisorbierten Iods in einer Verringerung der Halbwertsbreite der Iodlinien bemerkbar, da auf der Oberfläche nur noch die iodidische Komponente vorliegt (Abschn. 4.4.).

Analyse der Zr 3d-Linie

Erwartungsgemäß zeigen die Zr 3d-Photolinien der Iodide gegenüber dem Metall eine chemische Verschiebung, die es erlaubt, die an der Zircaloy Oberfläche gebildeten Zirconiumiodid-Spezies zu unterscheiden. Hierzu wurde zunächst die Lage ihrer Bindungsenergien ermittelt. Für die Energielagenbestimmung der Zirconiumsubiodide (Mono-, Di- und Triiodid) waren keine Referenzsubstanzen verfügbar, sodaß nur an ZrI_4 -Referenzproben, die auf verschiedene Weise erzeugt wurden, die chemische Verschiebung der Zr $3d_{5/2}$ Linie gegenüber dem Zirconiummetall gemessen werden konnte. Die jeweiligen chemischen Verschiebungen der Subiodide gegenüber dem Metall mußten dann linear interpoliert werden (vgl. Abschn. 2.1.1.3.). Bei der ZrI_4 -Pulver Probe traten bei der Aufnahme von Spektren Aufladungsverschiebungen und -verbreiterungen auf. Sie führten bei den XPS-Spektren zu Verschiebungen von etwa 4 eV und waren bei den AES-Spektren so gravierend, daß keine sinnvolle Auswertung der Spektren möglich war. Mit Hilfe der XPS-Spektren konnten einige für ZrI_4 charakteristische Parameter wie z.B. der Iod-Augerparameter und die Bindungsenergie-Differenz der I $3d_{5/2}$ -Linie und der Zr $3d_{5/2}$ -Linie bestimmt werden. Diese Größen sind zwar aufladungsunabhängig, jedoch muß der Verlust der Informationen über die absoluten Lagen der Bindungsenergien in Kauf genommen werden. Aufladungseffekte werden weitgehend vermieden, wenn man direkt im UHV eine dünne ZrI_4 -Schicht auf einem metallischen Substrat erzeugt ($T = 200^\circ\text{C}$; $p(I_2) = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar, vgl. Abb. 4.16.). Ein zusätzlicher Vorteil dieses

Verfahrens ist, daß das metallische Substrat als interner Standard verwendet werden kann.

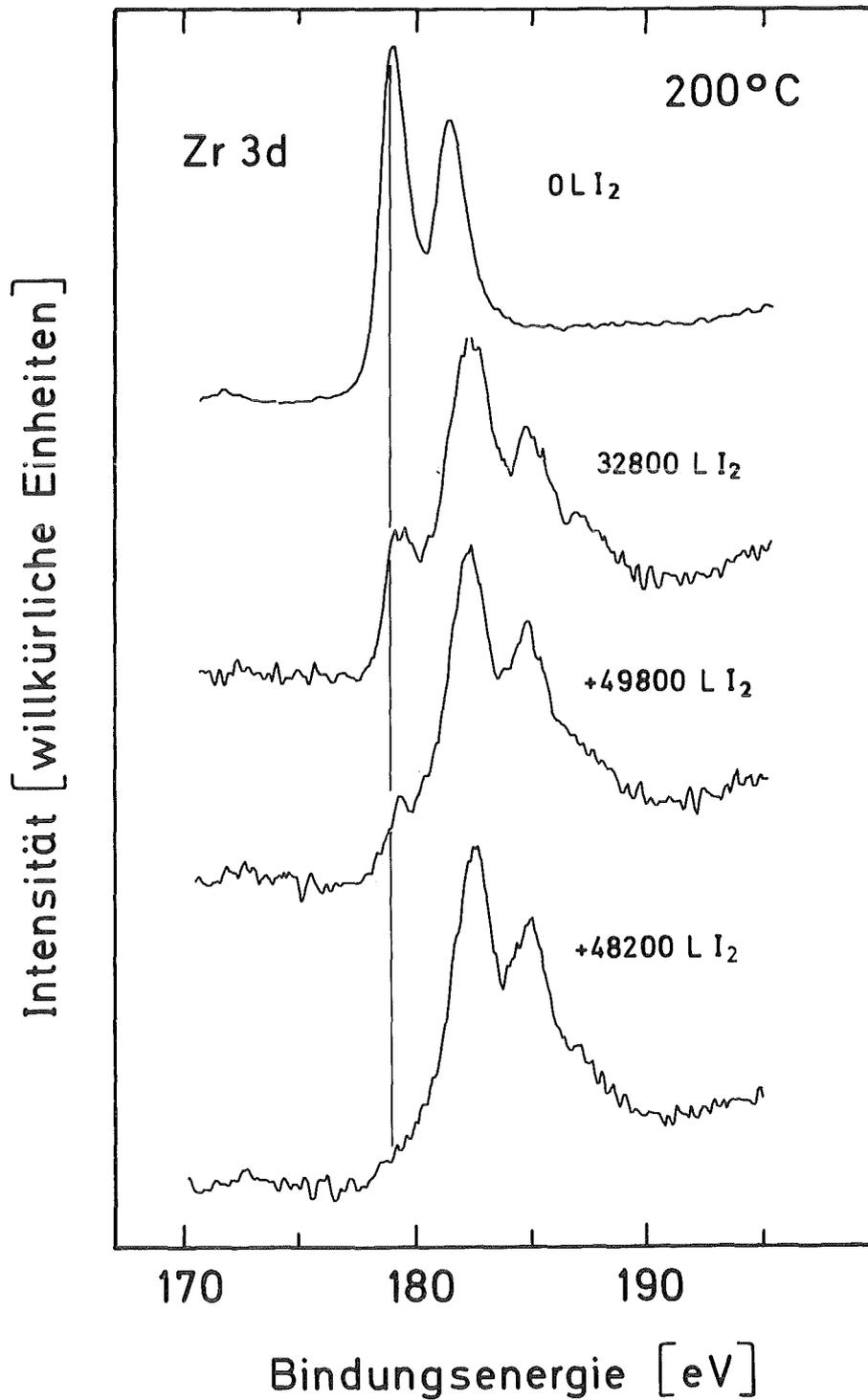


Abb. 4.16. Zr 3d-Spektren (Al K α -Anregung) einer Zircaloy-4 Probe nach unterschiedlichen Beladungen mit Iod

Das oberste Spektrum in Abb. 4.16. zeigt das Zr 3d-Dublett des reinen Zirconiummetalls. Nach einer Beladung mit 32800 L Iod überlagert sich dem metallischen Anteil im wesentlichen das zum Zirconiumtetraiodid gehörige Dublett bei Bindungsenergien von 182.3 eV und 184.6 eV. Diese Zuordnung zum ZrI_4 erfolgt aufgrund der Tatsache, daß die zuvor erwähnten aufladungsunabhängigen Parameter des ZrI_4 mit denen dieser Probe gut übereinstimmen (vgl. Tabelle 4.2.). Zusätzlich zum Zirconiummetall und Zirconiumtetraiodid sind noch Subiodide ZrI_x mit $x < 4$ vorhanden. Desweiteren überlagert sich dem Multiplett der 4s-Photopeak des Iods bei einer Bindungsenergie von 186.5 eV. Die Multiplettanalyse für die mit 32800 L Iod beladene Zircaloy-4 Probe soll im folgenden gezeigt werden (Abb.4.17.). Um die dem Multiplett überlagerte I 4s-Linie abzuziehen, wurden an einer aus Pulver gepreßten AgI-Tablette die Intensitätsverhältnisse der ungestörten I $3d_{5/2}$ - und I 4s-Linie sowie die Differenz ihrer Bindungsenergien bestimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das an der AgI-Tablette bestimmte I 4s/I $3d_{5/2}$ -Intensitätsverhältnis als eine obere Grenze anzusehen ist, da die I 4s-Elektronen im AgI aufgrund ihrer höheren kinetischen Energie einen zusätzlichen Intensitätsbeitrag aus etwas tieferen Schichten liefern (vgl. Abschnitt 2.1.1.4.) im Gegensatz zu den mit nur dünnen ZrI_4 -Deckschichten bedeckten Proben. Mit dieser Einschränkung ist es möglich, den I 4s-Anteil am Multiplett abzuziehen. Nach Abzug des I 4s-Anteils ist es nicht möglich, das Multiplett unter Berücksichtigung aller Randbedingungen vollständig durch die Annahme von nur zwei Spezies (Zr^0 und ZrI_4) anzupassen. Da die Reaktion von Zirconium mit Iod zu ZrI_4 nicht in einem einzigen Schritt abläuft, sondern über Zwischenstufen erfolgt, wurden zur Anpassung des Multipletts auch die Zirconiumsubiodide (Mono-, Di- und Triiodid) herangezogen. Diese Annahme impliziert allerdings nicht, daß es sich um stöchiometrische Zirconiumsubiodide handelt. Der Ansatz stellt lediglich die einfachste Möglichkeit dar, die Summe aller Zirconiumsubiodide ZrI_x mit $x < 4$ wiederzugeben.

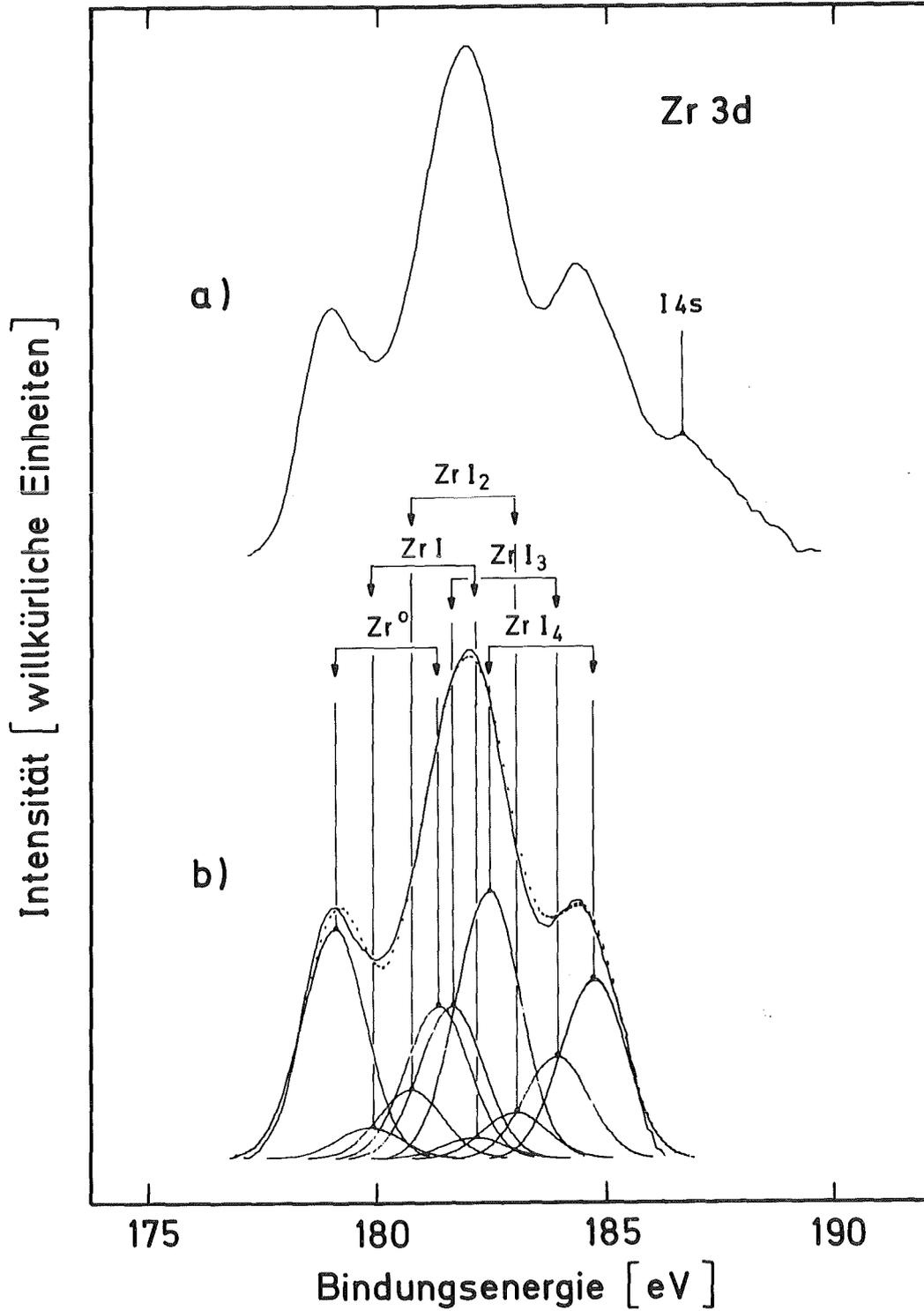


Abb. 4.17. Zr 3d-Multiplettanalyse einer mit 32800 L Iod beladenen Zircaloy Probe (Multiplett mit I 4s-Photopeak (a), Multiplett nach Abzug des I 4s-Photopeaks (b))

Um auf der im UHV bei 200°C umgesetzten Probe eine noch dickere ZrI_4 -Deckschicht zu erhalten und somit die spektralen Daten dieser Spezies noch genauer zu bestimmen, wurde sie erneut mehrfach mit Iod beladen. In Abb. 4.16. zeigt sich, daß mit fortschreitender Beladung die Dicke der Zirconiumiodid-Deckschicht anwächst, während das Substrat kaum mehr nachgewiesen werden kann.

Vergleich der ZrI_4 -Proben

Außer der ZrI_4 -Pulver Probe und der Probe mit einer dünnen ZrI_4 -Deckschicht auf metallischem Substrat wurde noch eine weitere ZrI_4 -Probe durch Reaktion von molekularem Iod mit einer Zr-Folie (1.28 mg I_2/cm^2 Zr-Oberfläche) bei 600°C hergestellt und untersucht. Bei diesem Verfahren bekommt man eine vergleichsweise dicke Iodid-Schicht von ca. 5 μm . Ein Vergleich der XPS-Spektren dieser drei Proben ist in Abb. 4.18. gezeigt. Die Aufladungsverschiebung in den Spektren der Pulverprobe wurde durch Festlegung der Bindungsenergie des Kontaminationssauerstoffs auf 531.1 eV korrigiert (Mittelwert der Bindungsenergien des Kontaminationssauerstoffs auf den beiden nicht aufgeladenen Proben).

In den Spekten der Pulverprobe (Probe a) sind die Zr 3d-, I 3d- und O 1s-Linien durch die Aufladung etwas verbreitert. Aufgrund des kurzzeitigen Kontaktes der ZrI_4 -Pulverprobe mit der Atmosphäre beim Überführen in das Spektrometer, zeigt die Probe eine relativ hohe Kontamination an Sauerstoff, die sich aus demselben Grund auch bei der Probe mit dicker Iodidschicht zeigt (Probe c). Die bei 200°C im UHV umgesetzte Probe mit dünner Iodidschicht (Probe b) zeigt im Gegensatz hierzu nur eine geringe Sauerstoffkontamination, und die einzelnen Photolinien sind weder aufladungsverschoben noch verbreitert, sodaß an dieser Probe die Daten der ZrI_4 -Spezies gut ermittelt werden konnten. Eine Multiplettanalyse des Zr 3d Spektrums dieser Probe zeigt im wesentlichen ZrI_4 , jedoch findet man auch noch kleinere Anteile von Zirconiumsubiodiden.

Die bei 600°C umgesetzte Probe zeigt an der linken Flanke des dem ZrI_4 zugeordneten Dubletts eine Schulter, die auch auf das Vorliegen von Subiodiden hindeutet. Betrachtet man die Zr/I-Intensitätsverhältnisse dieser drei Proben, so zeigt die Probe b einen wesentlich höheren Iodanteil als die beiden anderen Proben. Legt man das in der Pulverprobe bestimmte Zr/I-Intensitätsverhältnis als das der ZrI_4 -Stöchiometrie zu-

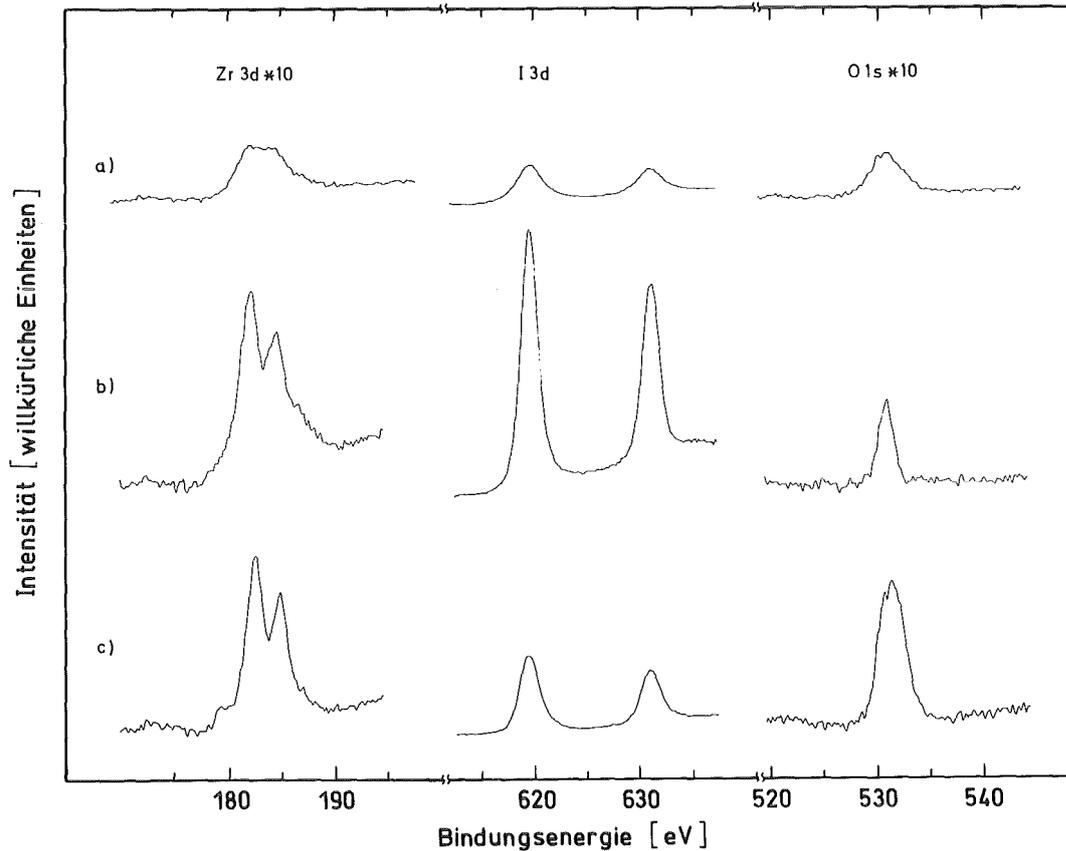


Abb. 4.18. XPS-Spektren (Al K α -Anregung) von auf unterschiedliche Weise hergestellten ZrI_4 -Proben: a) gepreßtes ZrI_4 -Pulver b) Zircaloy-4 bei 200°C im UHV mit insgesamt 130800 L I_2 umgesetzt c) Zirconiumfolie mit 1.28 mg I_2/cm^2 Oberfläche bei 600°C umgesetzt.

grunde, so zeigt die bei 200°C umgesetzte Probe b einen für diese Stöchiometrie zu hohen Iodanteil. Dieser Befund kann folgendermaßen gedeutet werden: Bei der Reaktion von Iod mit Zirconium bildet sich zunächst auf der Oberfläche eine

Zirconiumiodid-Schicht. Damit eine weitere Reaktion mit dem unter der Iodid-Schicht liegenden Metall erfolgen kann, muß entweder Iod in molekularer oder atomarer Form durch diese Schicht zum Metall diffundieren oder aber Zr-Metall an die Oberfläche. Die Tatsache, daß die Probe b ein wesentlich höheres Zr/I-Intensitätsverhältnis aufweist, läßt den Schluß zu, daß sich außer dem durch die Reaktion mit Zr gebundenem Iod in Form von Iodid auch molekulares oder atomares Iod in der Deckschicht befindet, das an die Grenzsicht zum Metall diffundiert. Vergleicht man die für die ZrI_4 -Komponenten der drei Proben charakteristischen aufladungsunabhängigen Parameter sowie die Bindungs- bzw. kinetischen Energien ihrer Photo- bzw. Auger-Linien (Tabelle 4.2.), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der bestimmten spektralen Daten in allen drei Fällen.

AES-Tiefenprofil

Da die bei 600°C umgesetzte Probe neben ZrI_4 auch geringe Mengen an Zirconiumsubiodiden zeigt, wurde ein AES-Tiefenprofil aufgenommen, um Aussagen über die Iodverteilung in der Reaktionsschicht (Abb. 4.19.) machen zu können. Desweiteren war auch von Interesse, bis zu welchen Tiefen das Iod unter den vorgegebenen Bedingungen (600°C , 4h Heizzeit und $1.28\text{mg I}_2/\text{cm}^2$ Oberfläche) diffundieren kann. Außer dem Tiefenprofil werden in Abb. 4. 19. auch vier Auger-Spektren gezeigt, die für die im Profil gekennzeichneten Stellen charakteristisch sind.

Die drei Abschnitte des Tiefenprofils unterscheiden sich jeweils durch eine geänderte Ionenstromdichte. In Abschnitt a ist die Ionenstromdichte klein (12.5 nA/mm^2), d. h. der Materialabtrag (Sputterrate) erfolgt langsam, um die Änderungen der Intensitäten in den äußersten Schichten deutlich erkennen zu können. Da sich bei längerer Sputterzeit die Intensitäten nur noch langsam ändern, wurde die Ionenstromdichte in Abschnitt b verdoppelt und in Abschnitt c gegenüber der ursprünglichen verachtfacht. Da die Iod-Auger-Linien über das gesamte Profil von der Sauerstoff-Auger-Linie überlagert werden, wurde

Tabelle 4.2. Gegenüberstellung der spektralen Daten der auf unterschiedliche Weise hergestellten ZrI_4 -Proben

spektrale Information	Probenherstellung		
	Pulver (gepreßt)	200°C (UHV)	600°C (Quarzrohr)
Iod-Auger-Parameter	1136.7	1137.0	1136.9
Bindungsenergiediff. (I $3d_{5/2}$ - Zr $3d_{5/2}$)	436.9	437.1	436.8
Zr $3d_{5/2}$	182.3	182.3	182.6
I $3d_{5/2}$	619.2	619.4	619.4
I ($M_4N_{4,5}N_{4,5}$)	517.5	517.6	517.5
O 1s	531.1	531.0	531.2

Die Energiewerte für die ZrI_4 -Pulverprobe wurden auf den Kontaminationssauerstoff bei 531.1 eV - durch Mittelung der Bindungsenergien der entsprechenden Linien der nicht aufgeladenen Proben - bezogen.

nur die Gesamtintensität der Iod-Auger-Linien und der Sauerstoff-Auger-Linie bestimmt (vgl. Abb. 4.15.). Die Zirconium-Auger-Linien liegen bei kinetischen Energien zwischen

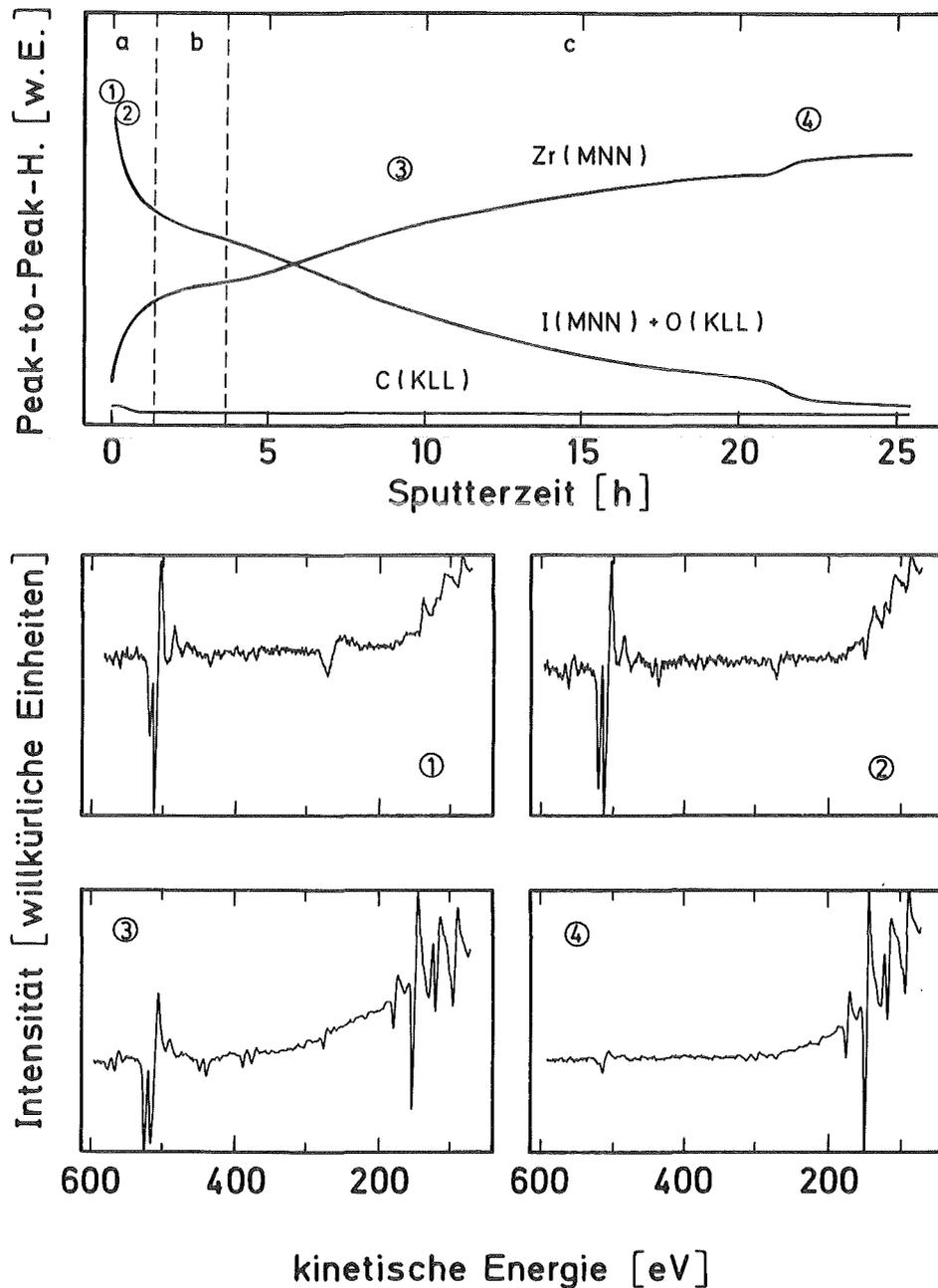


Abb. 4.19. AES-Tiefenprofil einer Zirconiumfolie, die mit $1.28 \text{ mg I}_2 / \text{cm}^2$ Oberfläche bei 600°C umgesetzt wurde, mit vier zu verschiedenen Tiefen gehörigen AES-Spektren (Ionenstromdichte in Abschnitt a: 12.5 nA/mm^2 , b: 25 nA/mm^2 , c: 100 nA/mm^2)

175 und 70 eV. Für die Bestimmung der Intensität des Zirconiums wurde der $M_4N_{2,3}N_{4,5}$ -Peak bei einer kinetischen Energie von 150 eV herangezogen.

In den ersten Schichten erkennt man einen schnellen Abfall der Intensität des Summensignals aus Iod und Sauerstoff. Während die Intensität der beiden Komponenten stetig abnimmt, nimmt umgekehrt die Intensität der Zirconium-Auger-Peaks zu. Die Intensität des Kontaminations-Kohlenstoffs bleibt nahezu konstant und ist durchweg klein. Globale Informationen über die Iod/Sauerstoff-Verteilung ergeben sich bei der Betrachtung der einzelnen AES-Spektren. Das erste AES-Spektrum entspricht der ursprünglichen Oberfläche der Probe. Die starke Änderung der Form des Iod/Sauerstoff-Auger-Peaks gegenüber einer Probe ohne Sauerstoffkontamination (vgl. Abb. 4.15.) deutet daraufhin, daß auf der Oberfläche der Probe viel Sauerstoff vorhanden ist. Auch der Kohlenstoff-Peak bei einer kinetischen Energie von 274 eV, der von der atomosphärischen Kontamination stammt, ist deutlich zu erkennen. Im zweiten Spektrum ergibt sich aus der Formänderung der Iodlinien, daß der Anteil des Sauerstoffs etwas abnimmt; das gleiche gilt für den Anteil des Kontaminations-Kohlenstoffs. Die Form der Iodlinien bleibt nun über einen weiten Bereich des Profils nahezu konstant, woraus geschlossen wird, daß Iod und Sauerstoff über einen größeren Tiefenbereich in einem konstanten Verhältnis zueinander vorliegen (AES-Spektrum 3). Nach noch längeren Sputterzeiten nimmt der Anteil an Iod schneller ab als der des Sauerstoffs, wodurch eine stark asymmetrische Gesamtlinie im letzten AES-Spektrum resultiert, die der Form des ersten Spektrums entspricht. Die Zirconium-Auger-Linien zeigen eine kontinuierliche Zunahme der Intensität über den gesamten Profilbereich.

Unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung des eingesetzten Iods zu ZrI_4 und einer für ZrI_4 abgeschätzten Dichte von 4.98 g/cm^3 , ergibt sich rechnerisch eine minimale ZrI_4 -Schichtdicke von $2.5 \text{ }\mu\text{m}$. Eine obere Abschätzung ergibt sich mit der Gleichung 2.17. (Abschn. 2.1.2.), wobei für M das Molekulargewicht des ZrI_4 und für den mittleren

Sputterkoeffizienten $Y = 1$ eingesetzt wurden. Desweiteren muß die Gleichung durch einen Faktor 5 dividiert werden, der berücksichtigt, daß das ZrI_4 -Molekül aus 5 Atomen besteht [2.29]. So ergibt sich für den Abschnitt a eine Tiefe von 60 nm, für b eine von 200 nm und für c eine von 8 μm .

4.3.2. Adsorptionsverhalten von Iod an Zircaloy bei Raumtemperatur und niedrigen Iodpartialdrucken

Abb. 4.20. zeigt die mit XPS und AES experimentell bestimmten Adsorptionskurven. Die Beladungen wurden in einem Iod-Partialdruck-Bereich von $1 - 5 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt. Auf-

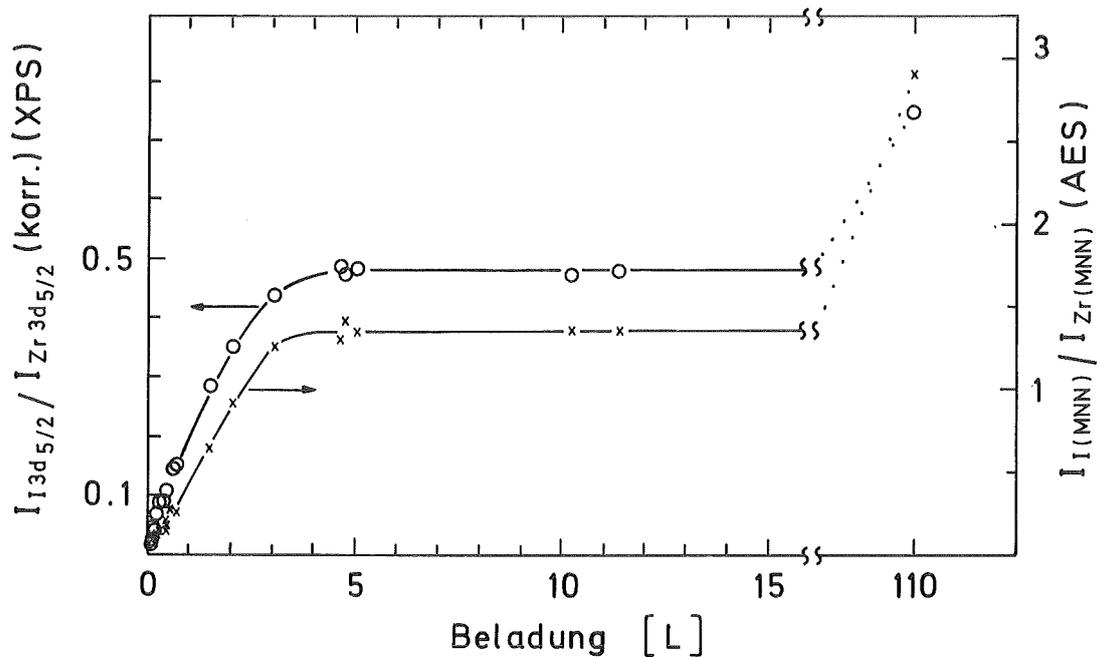


Abb. 4.20. Atom- (XPS) bzw. Intensitätsverhältnisse (AES) von I/Zr im untersuchten Beladungsbereich bei RT und kleinen Iodpartialdrucken

getragen sind jeweils die Intensitätsverhältnisse der Iod/Zirconium-Linien über der Iod-Beladung. Während bei den XPS-Daten die Intensitäten der jeweiligen $3d_{5/2}$ -Linien mit den Wirkungsquerschnitten der Photoionisation korrigiert wurden und

somit den Atomkonzentrationen entsprechen, blieben die AES-Intensitäten unkorrigiert, da in diesen Fällen die Wirkungsquerschnitte nur ungenau bekannt sind. Man erkennt eine nahezu lineare Zunahme der Iodintensität mit der Iod-Beladung bis 3 L. Oberhalb von 3 L nimmt die Steigung der Beladungskurve rasch ab, und ab 5 L bleibt das Intensitätsverhältnis von I/Zr nahezu konstant. Die Diskussion dieses Verlaufs im Zusammenhang sowohl mit der jeweils aufgenommenen Iodmenge anhand der I/Zr-Intensitätsverhältnisse als auch im Zusammenhang mit den vorliegenden Spezies anhand der jeweiligen Bindungsenergie-Lagen erfolgt getrennt für drei Bereiche:

Bereich des linearen Anstiegs

Für den Bereich des linearen Anstiegs läßt sich mit Hilfe einer Formel (Gl. 4.2.) der Bedeckungsgrad bestimmen und damit auch die Beladung, bei der die Belegung der Oberfläche mit einer Monolage Iod erreicht wird [1.20.]:

$$(4.2.) \quad \Gamma = I (I/Zr)_{\text{korrr}} \frac{N_{\text{Av}} \cdot \rho_{\text{Zr}} \cdot \lambda_{\text{Zr}} \cdot \cos \alpha}{M_{\text{Zr}} \cdot N_{\text{Zr}}} T_{\text{K}} \cdot K(\Gamma)$$

Hierin bedeuten:

- Γ = die Oberflächenbelegung in Bruchteilen einer Monolage
- $I(I/Zr)_{\text{korrr}}$ = das experimentell bestimmte Atomverhältnis
- N_{Av} = die Avogadro-Zahl
- ρ_{Zr} = die Dichte des Substrates ($\rho(\text{Zircaloy-4}) \approx \rho(\text{Zirkonium}) = 6.5 \text{ g/cm}^3$)
- λ_{Zr} = die mittlere freie Weglänge der Zr 3d-Photoelektronen in Zirkonium ($E_{\text{kin}}(\text{Zr } 3d) \approx 1310 \text{ eV}$; $\lambda_{\text{Zr}} = 1.95 \text{ nm}$ [2.23.])
- α = der Austrittswinkel in Richtung auf das Spektrometer bezogen auf die Probennormale ($\alpha = 20^\circ$)
- M_{Zr} = die Molmasse von Zr (91.22 g/Mol)
- N_{Zr} = die Oberflächenkonzentration der Substratatome.

Sie wurde aus der Dichte des Substrats bestimmt und beträgt $1.23 \cdot 10^{15}$ Atome/cm².

T_K = eine Transmissionskorrektur, die berücksichtigt, daß die kinetischen Energien der Zr 3d- und I 3d-Photoelektronen unterschiedlich sind. Die Transmissionskorrektur T_K ergibt sich aus der Energieabhängigkeit der Spektrometertransmission ($T \sim E^{-0.5}$ [2.40.]) und den kinetischen Energien der Zr 3d- und I 3d-Elektronen (≈ 1310 eV bzw. 870 eV) zu $T_K = 0.814$.

$K(\Gamma)$ = ein Korrekturfaktor, der die Schwächung der Substratsignale durch das Adsorbat berücksichtigt [1.20.].

Der Korrekturfaktor $K(\Gamma)$ wurde experimentell bestimmt. Für die Schwächung bei kleinen Beladungen kann bei Bedeckungen bis zu einer Monolage ein linearer Zusammenhang zwischen dem I/Zr Atomverhältnis und der Signalschwächung angenommen werden. Der Faktor $K(\Gamma)$ ergibt sich als die Intensität der Zr 3d Linien einer beladenen Probe relativ zu der einer unbeladenen Probe. Für zwei mit 0.48 L bzw. 0.49 L I₂ beladene Proben ergibt sich gegenüber einer reinen Zircaloy-Probe übereinstimmend eine Schwächung der Zr 3d-Linie von 15 %, d. h. $K(\Gamma) = 0.85$. Bei Bedeckungen mit mehreren Atomlagen muß die Schwächung des Substratsignals durch einen exponentiellen Ansatz berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.1.1.5.).

Mit Gleichung 4.2. und den experimentell bestimmten Iod/Zirconium-Intensitätsverhältnissen wurden die Bedeckungen bestimmt. Diese Werte sind mit den spektralen Daten der beladenen Proben in Tabelle 4.3. zusammengefaßt. Soweit Literaturwerte von Iodverbindungen vorlagen, sind sie ebenfalls in die Tabelle aufgenommen. Bei kleinen Iod-Beladungen bis zu 0.08 L und somit bis zu Bedeckungen von 0.22 Monolagen liegen die Bindungsenergien der I 3d_{5/2}-Linien bei 621.0 eV. Dieser Wert kann der Energielage des chemisorbierten Iods auf reinem metallischen Substrat zugeordnet werden. Die kinetische Energie des

Iod-($M_{4N_{4,5}}N_{4,5}$)-Augerpeaks ist bei diesen kleinen Beladungen noch nicht exakt bestimmbar, sodaß für den Iod-Auger-Parameter noch kein Wert angegeben werden kann. Die Bindungsenergie der Zr $3d_{5/2}$ -Linie bei 179.0 eV entspricht der des Zirconiummetalls. Bei Bedeckungsgraden zwischen 0.3 und 0.83 Monolagen werden für die I $3d_{5/2}$ -Photolinien um bis zu 0.3 eV kleinere Bindungsenergien gefunden, während die kinetische Energie des Iod-Augerpeaks von 517.9 auf 518.1 eV ansteigt. Da die Lage des metallischem Zr $3d_{5/2}$ -Peaks jedoch bei 179.0 eV bleibt, kann es sich bei dieser Energieverschiebung nicht um eine geringfügige Aufladung der Probe handeln, sondern möglicherweise um das Einsetzen der Reaktion von chemisorbiertem Iod mit Zirconium zu Zirconiumiodid. Vergleicht man aber den Iod-Auger-Parameter dieser beladenen Proben, der bis zu einer Bedeckung von 0.83 Monolagen konstant ist, mit dem Wert für an Silber chemisorbiertem Iod, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Bereich des Abknickens

Das Abknicken im weiteren Verlauf der Beladungskurve (Abb. 4.20.) deutet auf eine grundlegende Änderung der Iod/Zircaloy Oberfläche hin. Dies kann zwei Gründen haben:

- Die Reaktion von molekularem Iod mit dem Zirconium erfolgt nur noch in tieferen Schichten, sodaß mit dieser Meßmethode keine weiteren Veränderungen mehr beobachtet werden können. Der untersuchte Bereich hätte damit eine Gesamtzusammensetzung von ZrI_x ($x = 0.5$).
- An der Oberfläche der Zircaloy-4 Probe bildet sich eine die weitere Iodaufnahme behindernde Deckschicht, so daß die Reaktion nur noch diffusionskontrolliert abläuft. Das gemessene Atomverhältnis spiegelt dann nicht die wahre Stöchiometrie wider, da der Hauptanteil der Zirconium-Intensität aus dem darunterliegenden Substrat und nicht aus der dünnen Deckschicht stammt.

Eine Unterscheidung der beiden Prozesse kann mit Hilfe einer Langzeit-Beladung erfolgen, die bei einer reaktionshemmenden Deckschicht zu einer entsprechend verlangsamten Zunahme des Intensitätsverhältnisses führen müßte. Im Gegensatz hierzu sollte bei einer weiteren Reaktion des molekularen Iods in tieferen Schichten des Zr keine Zunahme beobachtet werden. Der experimentelle Befund einer Zunahme des Intensitätsverhältnisses bei einer Beladung von 110 L zeigt deutlich (s. Abb. 4.20.), daß sich eine reaktionshemmende Deckschicht ausbildet und als Barriere wirkt, die die weitere Reaktion nur noch diffusionskontrolliert und damit entsprechend langsam ablaufen läßt. Diese Erklärung wird auch durch folgendes Ergebnis erhärtet: Bei zwei Proben (Iod-Beladung 80 und 120 L), die bei einem viel höheren Iodpartialdruck und dementsprechend während einer kürzeren Zeit beladen wurden, ergaben sich im Vergleich zur mit 110 L während längerer Zeit beladenen Probe deutlich kleinere Werte. So ergab sich für die 110 L beladene Probe ein I/Zr-Intensitätsverhältnis (XPS) von 0.75, während für die beiden Kurzzeitbeladungen nur Verhältnisse von 0.53 und 0.52 erreicht wurden.

Bereich des konstanten I/Zr-Verhältnisses

Betrachtet man nun den weitgehend horizontal verlaufenden Teil der Beladungskurve in Abb. 4.20., so findet man über den gesamten untersuchten Bereich oberhalb von 3 L eine gerinfügige aber stetige Verschiebung der Iod-Bindungsenergie zu kleineren Werten hin. Desgleichen beobachtet man auch eine Verschiebung der Iod-Auger-Linie. Die deutliche Verschiebung der Iod-Photolinie zu einer Bindungsenergie von 620.0 eV (Tab. 4.3.), der Iod-Auger-Linie zu einer kinetischen Energie von 518.4 eV und die Änderung des Iod-Auger-Parameters auf einen Wert von 1138.5 eV weisen auf die Umsetzung des chemisorbierten Iods zu Zirconiumiodid hin. Bei der mit 110 L beladenen Probe verschiebt sich die Lage der Iod-Linie weiter zu tieferen Energiewerten hin (s. Abb. 4.21.). Ein Vergleich mit den Bindungs-

energiwerten der bei 200°C im UHV hergestellten ZrI_4 -Probe (vergl. Tab. 4.2.) zeigt jedoch, daß kein Zirconiumtetraiodid gebildet wird, was zum einen auf das geringe Iodangebot und zum anderen auf die durch die ZrI_x -Deckschicht gehemmte diffusionskontrollierte Reaktion zurückzuführen ist, denn bei

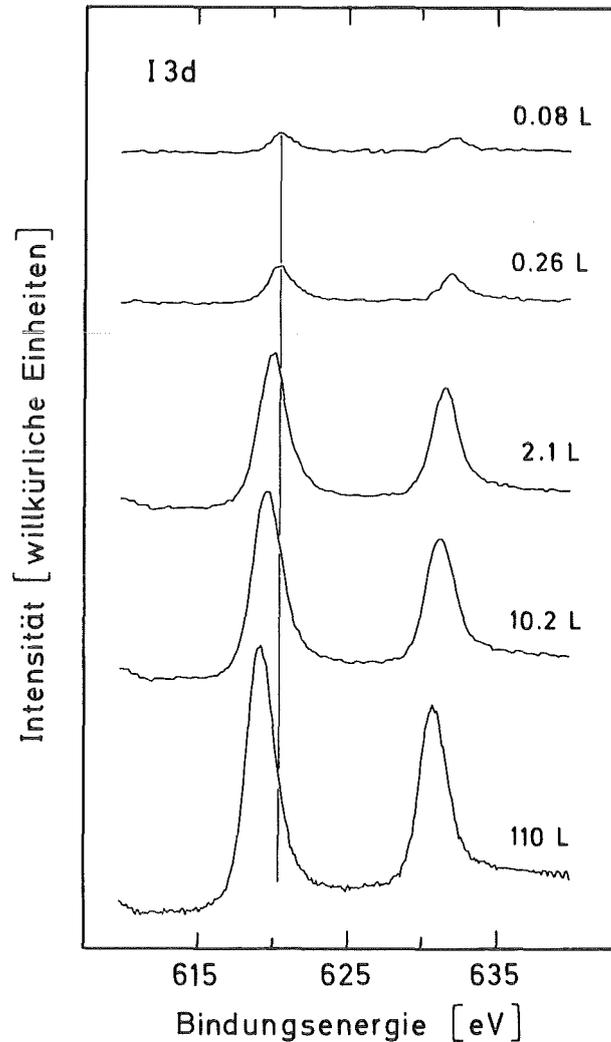


Abb. 4.21. Iod 3d-Spektren in Abhängigkeit von der Iod-Beladung bei RT (Al $K\alpha$ -Anregung)

Raumtemperatur läuft die Diffusion erheblich langsamer ab als bei 200°C. Daß diese Deckschicht nur sehr dünn sein kann, ergibt sich durch einen Vergleich der Zr 3d-Spektren (Abb. 4.22.) einer reinen Metallprobe und der mit 110 L beladenen Zircaloy

Probe. Diese beiden Spektren unterscheiden sich außer durch ihre absoluten Intensitäten nur geringfügig. Sie zeigen beide das zum metallischen Zirconium gehörige Dublett, jedoch erkennt man bei etwas höherer Bindungsenergie eine Intensitätszunahme für die beladene Probe, die aus der Bildung von Zirconiumsubiodiden resultiert. Der Unterschied der beiden Spektren im Energiebereich von 183 bis 187 eV resultiert vorwiegend aus dem überlagerten breiten I 4s-Peak bei einer Bindungsenergie von 186.5 eV. Eine Multiplettanalyse des Zr

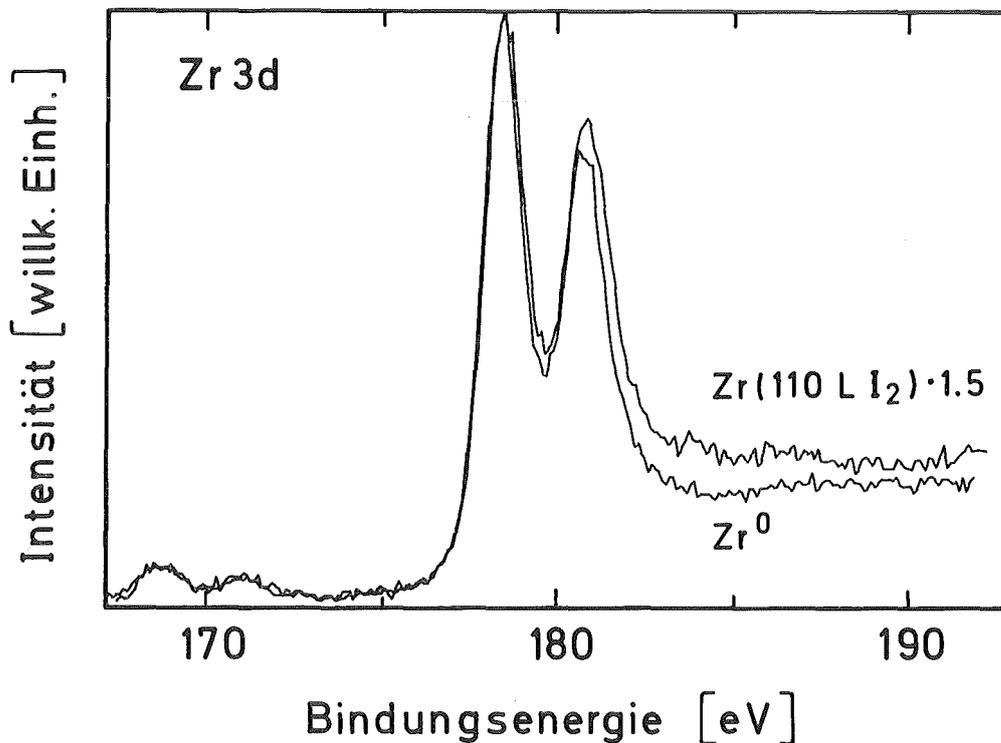


Abb. 4.22. Vergleich des Zr 3d-Spektrums von reinem Zircaloy-4 mit dem einer mit 110 L Iod beladenen Zircaloy-4 Probe (Al K α -Anregung)

3d-Spektrums der beladenen Probe zeigte neben dem dominierenden Zr⁰-Signal als intensivste Komponente der Zirconiumiodide das ZrI₂.

Abschließend soll die Frage diskutiert werden, ob die Adsorption der Iodmoleküle in dissoziativer oder molekularer

Form erfolgt. LEED-Untersuchungen (LEED = Low Energy Electron Diffraction) an Ag-Oberflächen zeigten [4.22. - 4.26.], daß der Abstand zwischen den adsorbierten Iodatomen zwischen 0.4 - 0.5 nm liegt, während im undissoziierten Iod-Molekül der Bindungsabstand 0.27 nm beträgt [4.27.], was auf eine Dissoziation der Iodmoleküle hinweist. Benziger [4.28.], der das Adsorptionsverhalten von CO, NO und N₂ an Übergangsmetallen untersuchte, zeigt, daß mit steigender Bildungsenthalpie der gebildeten Reaktionsprodukte die dissoziative Adsorption begünstigt ist. Vergleicht man die Bildungsenthalpie von Silberiodid ($\Delta H_B = -14.8$ kcal/mol [2.30.]) mit der des thermodynamisch instabilsten Zirconiumiodids ZrI ($\Delta H_B = -35.0$ kcal/mol [2.31.]), so deutet der kleinere Wert des Zirconiummonoiodids darauf hin, daß eine dissoziative Adsorption von Iod an der Zirconium-Oberfläche und damit praktisch auch an der des Zircalloys mit einer größeren Wahrscheinlichkeit erfolgen sollte als bei der Iod-Adsorption an Ag. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß das Iod an der Oberfläche dissoziativ adsorbiert wird.

4.3.3. Adsorption von Iod an Zircaloy in Abhängigkeit von der Temperatur bei hohen Iodpartialdrucken

Nachdem zunächst der Einfluß von Iod-Beladung und Temperatur getrennt untersucht wurde, wird im folgenden das Adsorptionsverhalten von molekularem Iod an Zircaloy unter dem Einfluß beider Parameter untersucht, wobei zwei Fragestellungen von Interesse sind:

- Welche Veränderungen treten an der Oberfläche von Zircaloy-4 bei einer höheren Temperatur (200°C) mit steigender Beladung auf?
- Welche Unterschiede zeigen unter gleichen experimentellen Bedingungen jedoch bei verschiedenen Temperaturen mit Iod beladene Zircaloy-4 Proben in Bezug auf die Iodaufnahme, die Bildung von Zirconiumiodiden sowie ihre Konzentrationsverhältnisse?

Abschließend werden in diesem Abschnitt einige Probleme diskutiert, die aufgrund der angewandten Untersuchungsmethode auftreten können.

Beladungskurve von molekularem Iod an Zircaloy-4 bei 200°

Abb. 4.23. zeigt die Konzentrationsänderungen der auf der Zircaloy-Oberfläche vorliegenden bzw. durch die Reaktion mit Iod gebildeten Spezies in Abhängigkeit von der Beladung. Um den

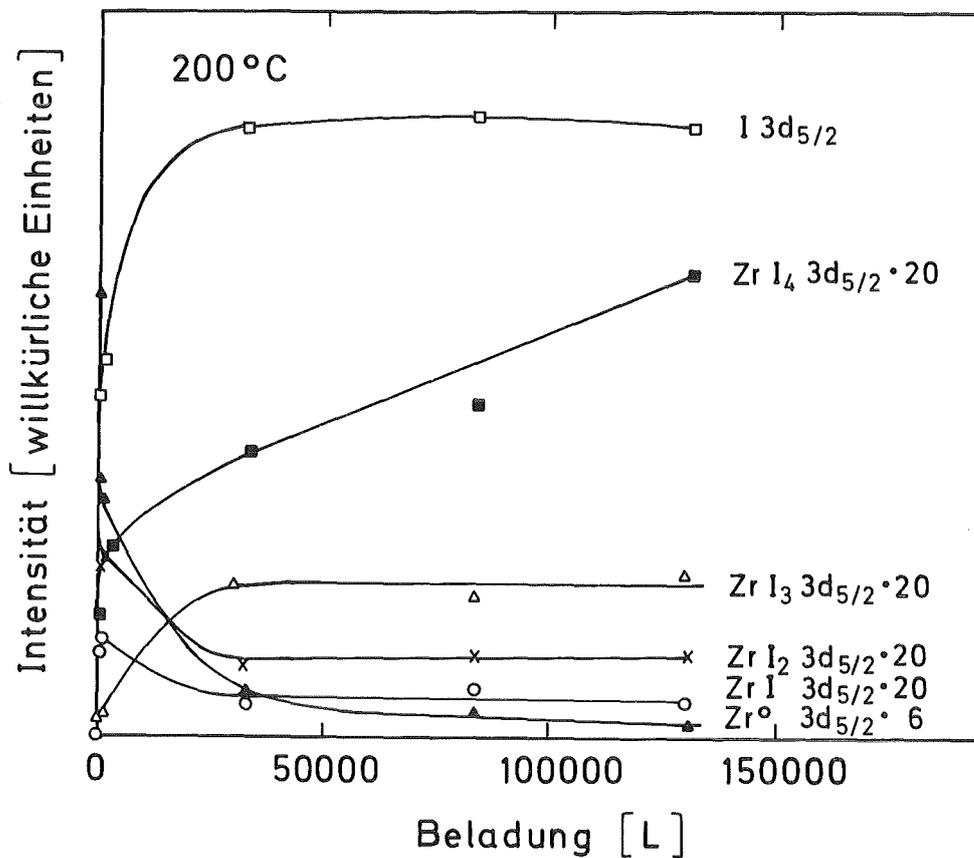


Abb. 4.23. Konzentrationsverlauf von Zr°, Iod und den Zirconiumiodiden in Abhängigkeit von der Beladung bei einer Beladungstemperatur von 200°C.

Verlauf deutlicher darzustellen, sind die Intensitätsskalen für die Zirconiumiodide um einen Faktor von etwa 20 und die

Intensität des Substrates Zr° um einen Faktor 6 gedehnt. Zunächst nimmt die Gesamtiodintensität mit steigender Beladung zu, bleibt aber ab einer Beladung von 32800 L nahezu konstant, während die Intensität des metallischen Substrats Zr° mit wachsender Bedeckung kontinuierlich abnimmt. Die Konzentrationen von ZrI und ZrI_2 zeigen mit steigender Beladung zunächst einen steilen Anstieg, durchlaufen ein Maximum, nehmen danach wieder langsam ab und bleiben wie das Iod ab einer Beladung von 32800 L konstant. Die Intensität von ZrI_4 steigt bei kleinen Beladungen schnell an, nimmt aber im Gegensatz zu den anderen Zirconiumiodiden bei höheren Beladungen weiter langsam zu. Die Intensität von ZrI_3 , die bei kleinen Beladungen relativ klein ist, nimmt mit der Beladung zu, sodaß sie oberhalb der Intensitäten von ZrI und ZrI_2 liegt, und bleibt ab einer Beladung von 32800 L konstant.

Die Konzentrationsmaxima für ZrI und ZrI_2 bei ca. 1000 L lassen sich folgendermaßen deuten: Zunächst bildet sich auf der Zircaloy-4 Oberfläche eine Schicht aus diesen Zr-Iodiden (vgl. Abschnitt 4.3.2.), was den steilen Anstieg in der Intensität bewirkt. Bei weiterem Iodangebot erfolgt sowohl eine Reaktion von Iod mit diesen Zr-Iodiden zu ZrI_3 und ZrI_4 als auch eine weitere Reaktion von metallischem Zirconium mit Iod zu ZrI und ZrI_2 , wenn Iod durch Diffusion an die Grenzschicht zum Substrat gelangt (vgl. Abschnitt 4.3.1.). Über dem an der Grenzschicht weiter entstehenden ZrI und ZrI_2 wächst die Deckschicht aus ZrI_3 und aus ZrI_4 , so daß die aus den tieferliegenden ZrI - und ZrI_2 -Schichten emittierten Photoelektronen in ihrer Intensität abgeschwächt werden. Die Konstanz der Gesamtiodintensität ab einer Beladung von 32800 L ist auf einen Sättigungseffekt des Iods im Bereich der Informationstiefe zurückzuführen. Aufgrund der höheren kinetischen Energie der Zr 3d- gegenüber den I 3d-Photoelektronen und der damit verbundenen größeren Informationstiefe, ist der weitere Anstieg der ZrI_4 -Intensität mit steigender Beladung erkennbar.

Variation der Beladungstemperatur

Aufgrund der für diese Experimente erforderlichen hohen Iodpartialdrucke ($3 \cdot 10^{-6}$ mbar) mußten die Beladungsmengen auf ungefähr 1000 L beschränkt werden, um den korrosiven Angriff auf Teile der Meßapparatur zu begrenzen. Die Zircaloy-Proben wurden zunächst auf die entsprechende Temperatur vorgeheizt und anschließend bei geöffnetem Dosierventil die Probe 5 min lang beladen. Der Ioddruck stellte sich auf einen Endwert von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ mbar ein. Die Bestimmung der angebotenen Iodmenge wurde nach dem in Abschnitt 3.1.2. angegebenen Verfahren bestimmt; sie betrug bei der ersten Beladung ungefähr 500 L. Die Probe wurde nach Ende der Beladung schnell (≤ 30 Sekunden) in die Analysenkammer überführt und dort nach Abkühlung auf Raumtemperatur gemessen. Um die Iodaufnahme mit zunehmender Beladung weiter zu verfolgen, wurden die Proben ein zweites Mal beladen. Hierzu wurden sie zuerst auf die jeweilige Temperatur aufgeheizt und anschließend nochmals mit etwa 500 L Iod beladen. Durch die bei diesem Verfahren erforderlichen Zwischenschritte (Abkühlen, Messen und wieder Aufheizen) wurde allerdings der stetige Beladungsprozess so gravierend unterbrochen, daß insbesondere bei höheren Temperaturen ($\geq 300^\circ\text{C}$) mit erheblichen Änderungen in der Reaktionsschicht zu rechnen ist (vgl. Abschnitt 4.4.). Eine Diskussion dieser Effekte erfolgt am Ende dieses Abschnitts. In den folgenden Darstellungen werden daher nur die Meßdaten der ersten Beladung besprochen, da über das Ausmaß der Veränderungen der Proben zwischen den Beladungen keine Angabe gemacht werden kann und nur die Spektren nach der ersten Beladung in etwa vergleichbar sind. Abb. 4.24. zeigt die Veränderungen der Zr 3d-Spektren mit der Beladungstemperatur im Vergleich zu metallischem Zircaloy-4. Neben einer Abnahme der Gesamtintensität der Zr 3d-Linie, die dem Anwachsen der Iodid-Deckschicht entspricht, erkennt man eine Verbreiterung des $3d_{3/2}$ -Peaks bei einer Bindungsenergie von 181.4 eV. Die Abb. 4.25. und 4.26. zeigen zum einen die Konzentrationen von Gesamtiod, Zr^0 und der Sauerstoff-Kontamination bzw. die Konzentrationen der verschiedenen Zirconiumiodide. Der Übersicht-

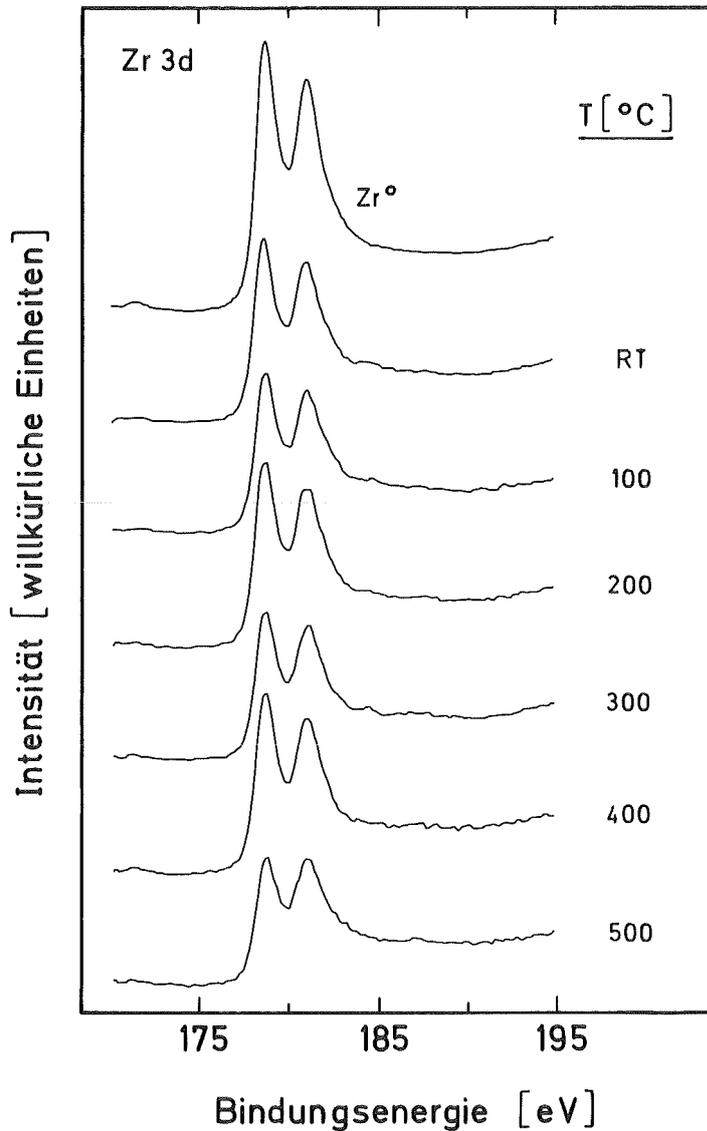


Abb. 4.24. Zr 3d-Spektren (Al K α -Strahlung) von mit ca. 500 L Iod bei unterschiedlichen Temperaturen beladenen Zircaloy-4 Proben im Vergleich zu einer unbeladenen Probe.

lichkeit halber ist die Intensitätsskala von Abb. 4.26. gegenüber der von Abb. 4.25. um einen Faktor 30 gespreizt. Die aus den XPS-Spektren bestimmten Konzentrationen der Zirconiumiodide sind aber mit einem relativ großen Fehler behaftet, der

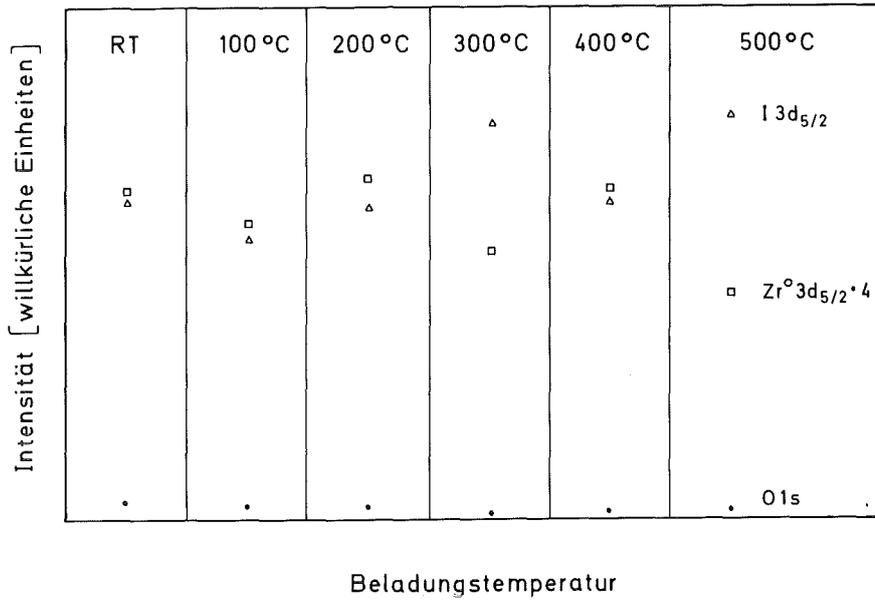


Abb. 4.25. I 3d_{5/2}-, Zr° 3d_{5/2}- und O 1s-Intensitäten von bei unterschiedlichen Temperaturen mit ca. 500 L Iod beladenen Zircaloy-4 Proben

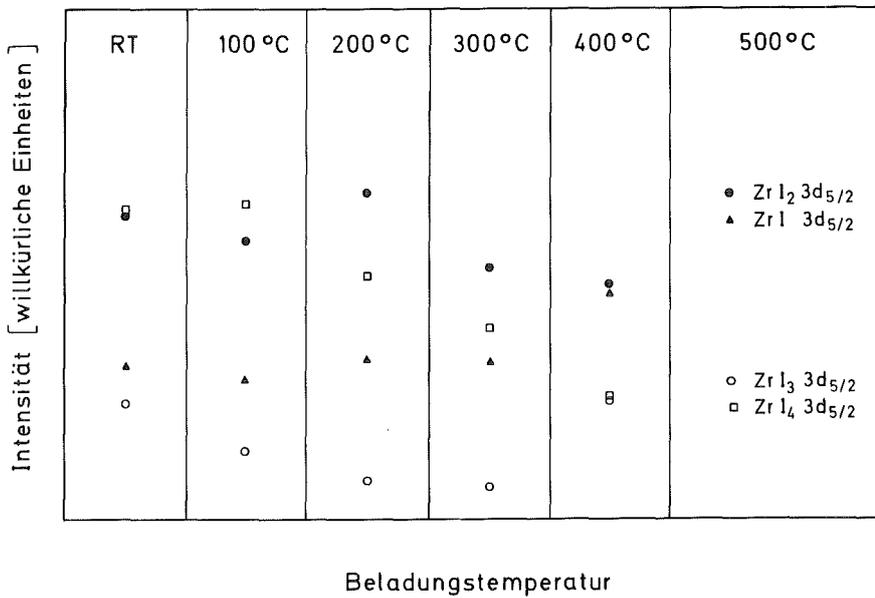


Abb. 4.26. Zirconiumiodid-Intensitäten von bei unterschiedlichen Temperaturen mit ca. 500 L Iod beladenen Zircaloy-4 Proben (der Übersichtlichkeit halber wurde die Intensitätsachse gegenüber der Abb. 4.25. um einen Faktor 30 gedehnt)

zwischen 30 und 50 % liegen kann. Hierzu trägt nicht nur die geringe Konzentration der Komponenten bei, sondern auch die aus den geringen Bindungsenergieabständen der einzelnen Zirconiumiodide und des Zirconiummetalls resultierende Unsicherheit bei der Trennung benachbarter Spezies. Dadurch kann ein Teil der Intensität einer Spezies (z. B. ZrI_3) bei den benachbarten Spezies (ZrI_2 , ZrI_4) erfaßt werden und umgekehrt. Für die Zr^0 -Komponente, die nur durch eine benachbarte Linie gestört wurde, lag der Fehler unter 5 % , während er für das Gesamtiod, das aus der I 3d-Linie bestimmt wurde, kleiner als 2 % ist.

Aufgrund einer Vielzahl möglicher Prozesse, die die Iodaufnahme merklich beeinflussen können, kann keine Interpretation dieser Meßdaten erfolgen, jedoch werden die wesentlichen Prozesse sowie ihr Einfluß auf die Iodaufnahme mit steigender Temperatur diskutiert:

- Abnahme des Haftkoeffizienten. Die Zahl der an der Probenoberfläche adsorbierten Moleküle nimmt ab.
- Zunahme der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten
- Zunahme der Desorption von chemisorbiertem Iod und von leichtflüchtigen Zirconiumiodiden, wie z. B. ZrI_4 .

Neben diesen temperaturabhängigen Prozessen sind auch einige versuchsbedingte Einflußgrößen zu berücksichtigen:

- Durch die Bestrahlung der Probenoberfläche mit Röntgenstrahlung ist es möglich, daß sich die gebildeten Zirconiumiodide wieder zersetzen. Allerdings zeigte eine bei Raumtemperatur beladene Zircaloy Probe keine signifikanten Änderungen in den XPS-Spektren während einer mehrstündigen Meßdauer, so daß dieser Einfluß wohl vernachlässigt werden kann.
- Im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur und kleinen Ioddrucken

beladenen Proben, zeigten die mit hohem Iod-Partialdruck beladenen Zircaloy Proben nach der Beladung eine Sauerstoff-Kontamination. Proben, die eine Sauerstoff-Kontamination aufwiesen, zeigten eine deutlich verringerte Iodaufnahme unter sonst gleichen Bedingungen. Es wurden jedoch keine systematische Untersuchungen über den Einfluß des Sauerstoffs auf das Adsorptionsverhalten von Iod durchgeführt.

- Bei hohen Beladungsdrucken nehmen auch die Wände der Präparationskammer Iod auf, sodaß nach Schließen des Dosierventils noch ein erheblicher Iod-Partialdruck verbleibt und die Probe möglichst schnell in die Analysenkammer überführt werden muß, damit keine weitere Umsetzung an der heißen Probe erfolgt. Andererseits konnten während der Abkühlphase der Probe in der Analysenkammer leicht flüchtige Spezies desorbieren.

Ein Experiment, das die beladungsabhängigen Effekte direkt aufzeigt und damit die Mängel der vorliegenden Untersuchungen vermeiden würde, wäre eine Untersuchung der Veränderungen der Proben-Oberfläche mit XPS sowie eine Bestimmung der flüchtigen Komponenten mit Hilfe einer Restgasanalyse während der laufenden Beladung. Ein solches Experiment ist wegen der hohen Aggressivität von Iod in der Analysenkammer nicht durchführbar.

4.4. Desorptionsuntersuchungen an iodbeladenen Zircaloy-4 Proben

An mehreren unter verschiedenen Bedingungen mit Iod beladenen Zircaloy Proben wurden Desorptionsuntersuchungen durchgeführt. Sie lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus bzw. auf die bei der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion an Zircaloy-4 auftretenden Prozesse zu. Durch Parallelversuche wurden zum einen die Veränderungen durch Desorption in der Zusammensetzung der Zircaloy-Oberfläche untersucht, zum anderen wurden die von der

Oberfläche desorbierten Zirconiumiodid-Spezies mittels Restgasanalyse direkt bestimmt.

Desorption von bei Raumtemperatur beladenen Zircaloy-4 Proben

Heizt man eine bei Raumtemperatur mit 77 L Iod beladene Zircaloy-4 Probe sukzessive bis auf 510°C auf, so zeigen die Iod/Zirconium-Intensitätsverhältnisse den in Abb. 4.27. darge-

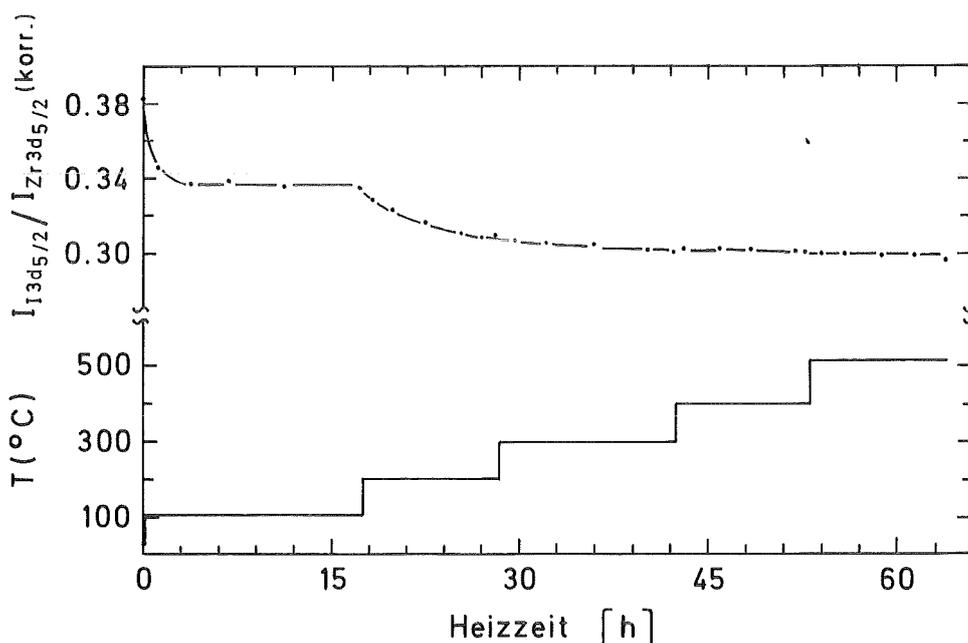


Abb. 4.27. Änderung des Iod/Zirconium-Atomverhältnisses in Abhängigkeit von der Heiztemperatur und -zeit (die Änderung der Heiztemperatur mit der Heizzeit ist in der unteren Kurve angegeben).

stellten Verlauf. Die Iodintensität nimmt bis zu Temperaturen von 200°C ab und bleibt dann bei höheren Temperaturen nahezu konstant. In den I 3d-Spektren beobachtet man eine Verringerung der Halbwertsbreite von 1.9 eV auf 1.7 eV, die mit einer Verschiebung der I 3d_{5/2}-Linie von 620.1 auf 620.5 eV einhergeht. Aus diesem Befund lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Deckschicht erhalten. Wie in Abschnitt 4.3.2. ausführlich diskutiert, erfolgt etwa bei einer Belegung der Oberfläche

mit 1 Monolage Iod die Reaktion von chemisorbiertem Iod mit Zr zu Zirconiumiodid. Da diese Reaktion schon bei einer Beladung von ca. 1 L erfolgt, wird die hier untersuchte Probe nach der Beladung sowohl chemisorbiertes als auch zu Zirconiumiodid reagiertes Iod aufweisen. Über die Möglichkeiten der Abnahme der Iodintensität wird im folgenden gesprochen.

Desorption von chemisorbiertem Iod

Aufgrund der in Abschnitt 2.3. diskutierten energetischen Verhältnisse chemisorbierter Moleküle durch die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche zeigt sich, daß die Iodabnahme durch die Desorption von chemisorbiertem Iod möglich ist.

Desorption oder Zersetzung von Zirconiumiodiden

Da bei diesen Beladungsmengen sich noch kein ZrI_4 gebildet hat und deshalb für eine Abnahme der Iodintensität nicht in Frage kommt, muß sichergestellt sein, daß auch die anderen Iodide keinen wesentlichen Beitrag hierzu leisten. Eine Desorption der Zirconiumiodide in Form von Molekülen kann ausgeschlossen werden, da in den Zr 3d-XPS-Spektren keine signifikanten Änderungen bei höheren Heiztemperaturen stattfanden. Für die Zersetzung der Iodidschicht in Zr^0 und Iod kann die folgende Abschätzung gemacht werden. Hierzu wird das thermodynamisch schwächste Zirconiumiodid ZrI herangezogen. Mit Gleichung 4.3. ergibt sich für die Reaktion $2 ZrI \rightarrow 2 Zr + I_2(g)$ bei

$$(4.3.) \Delta G = RT \ln p(I_2)$$

Raumtemperatur mit der freien Enthalpie von -299.7 kJ/Mol für eine Zersetzung ein Grenz-Iodpartialdruck von etwa $5 \cdot 10^{-21} \text{ atm}$. Ein so kleiner Wert wird aber in jedem Fall bereits durch Gasaustausch beim Transfer der beladenen Proben in die Analysenkammer überschritten. Aus diesen Abschätzungen zeigt sich, daß

die Iodintensität abnahme für den vorliegenden Fall nur auf der Desorption von chemisorbiertem Iod beruht.

Die während des Heizens beobachtete Bindungsenergieverschiebung zu höheren Bindungsenergien hin, liefert einen über die früheren Ergebnisse hinausgehenden Befund. Da sie nicht mit der Intensitätsabnahme des Iods korreliert ist, sondern mit der Heiztemperatur (Bindungsenergie / Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) : $620.1/\text{RT}$, $620.2/100$, $620.3/200$, $620.4/300$ und $620.5 \text{ eV}/400$), könnte diese Verschiebung auf ein zumindest teilweises Lösen von Iod aus der Zirconiumiodid-Schicht in dem Metallgitter des Zircaloy-4 zurückzuführen sein in Analogie zum Lösen von Sauerstoff in Zirconium.

Da diese bei Raumtemperatur mit Iod beladenen Proben bei Temperaturerhöhung bis auf 500°C im wesentlichen nur das chemisorbierte Iod desorbieren, erhält man aus diesen Versuchen ein Maß für die Menge an chemisorbiertem Iod.

Desorptionsuntersuchungen an Zircaloy-4 Proben mit dünner ZrI_4 -Deckschicht

An zwei im UHV durch Reaktion mit molekularem Iod bei 200°C erzeugten Zircaloy Proben mit einer mehrere nm dicken ZrI_4 -Deckschicht wurden in Parallelversuchen zum einen die Änderungen der Oberflächenzusammensetzung mit XPS bestimmt und zum anderen mittels Restgasanalyse die von der Oberfläche desorbierten Moleküle direkt nachgewiesen. Die mit insgesamt 130 800 L Iod beladene Zircaloy Probe wurde bei Raumtemperatur charakterisiert und anschließend auf 520°C aufgeheizt. Die Änderungen an der Oberfläche wurden mittels XPS nach verschiedenen Heizzeiten bestimmt. Die Zr 3d- und I 3d-Spektren vor der Desorption und nach einer Heizzeit von 1 h sind in Abb. 4.28. dargestellt. Aus Abb. 4.28. erkennt man, daß vor der Desorption im wesentlichen nur Zirconiumtetraiodid vorliegt. Nach einer Heizzeit von 1 h zeigen sich anstelle von ZrI_4 deutlich zwei Hauptkomponenten: Neben dem Zr^0 -Signal des Substrats bei einer

Bindungsenergie des $3d_{5/2}$ -Peaks von 179.0 eV, das durch die Abnahme der Dicke der Deckschicht sichtbar wird, beobachtet man im XPS-Spektrum eine weitere Komponente bei einer Bindungsenergie, die um 1.0 eV höher liegt als die des ZrI_4 . Die vor dem Heizen vorhandene ZrI_4 -Komponente ist dagegen nicht mehr nachweisbar. Die Bindungsenergie der neuen Komponente stimmt am besten mit dem Wert von ZrO_2 überein. Zusätzlich wurde auch eine Verdoppelung der Intensität des Kontaminationssauerstoffs beobachtet. Aufgrund der am ZrO_2 -Standard gemessenen Inten-

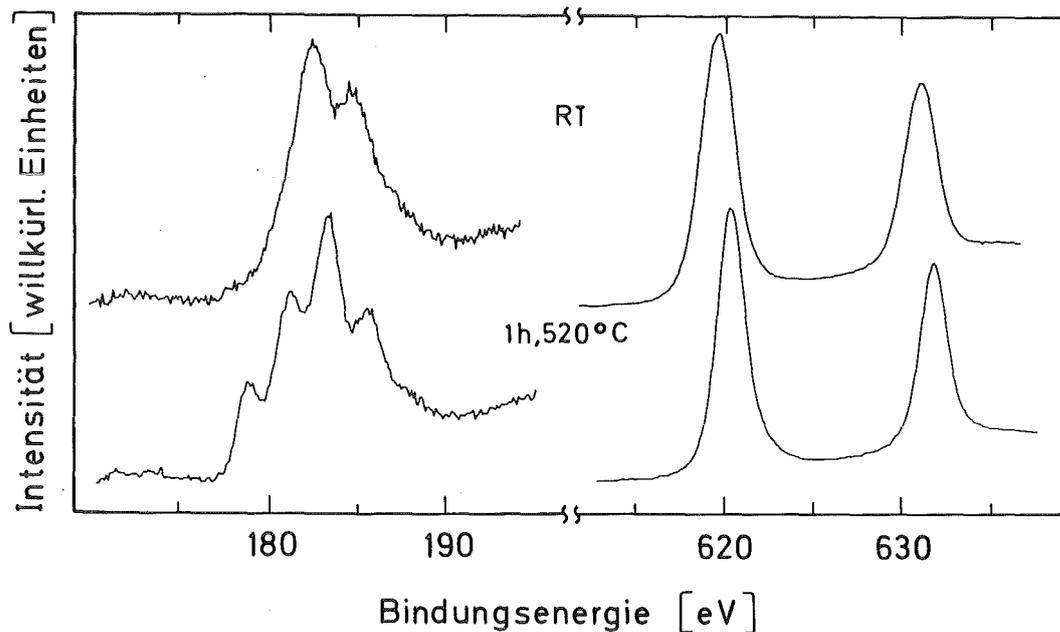


Abb. 4.28. Zr 3d- und I 3d-Spektren (Al $K\alpha$ -Anregung) einer mit insgesamt 130 800 L Iod beladenen Zircaloy-4 Probe vor und während der Desorption nach einer Heizzeit von 1 h bei einer Temperatur von 520°C

sitätsverhältnisse von Sauerstoff und Zirconium würde sich aber für die beobachtete Spezies eine Stöchiometrie von ZrO_x mit $x < 1$ ergeben. Desweiteren würde sich für die Intensität der I $3d_{5/2}$ -Photolinie - nach anteiligem Abzug der für die verbleibenden Zirconiumiodid-Komponenten berechneten Intensitäten - ein erheblicher Überschuß an Iod ergeben, sodaß eine Zuordnung der neuen Komponente zum Zirconiumdioxid nicht gerechtfertigt ist. Nimmt man jedoch die Existenz einer stabilen $ZrOI_2$ -Verbindung an [2.37.], so ergibt sich eine ausgeglichene

Iodbilanz. Daher wird der in diesem Experiment gebildeten Komponente eine der Verbindung $ZrOI_2$ entsprechende Stöchiometrie zugeordnet. Auch ein Vergleich der I 3d-Spektren bestätigt die vorstehend diskutierte Annahmen. Das obere Iod-Spektrum zeigt die durch Überlagerung der verschiedenen Iod-Spezies (chemisorbiertes Iod bzw. in der Deckschicht gelöstes Iod und zu Zirconiumiodid reagiertes Iod) hervorgerufene Verbreiterung. Nach 1 h Heizzeit bei 520°C ist analog zu der bei Raumtemperatur beladenen Probe die Halbwertsbreite schmaler und der Peak zu höheren Bindungsenergiewerten hin verschoben. Die zeitliche Änderung der Intensitäten der Komponenten ist in Abb. 4.29. wiedergegeben.

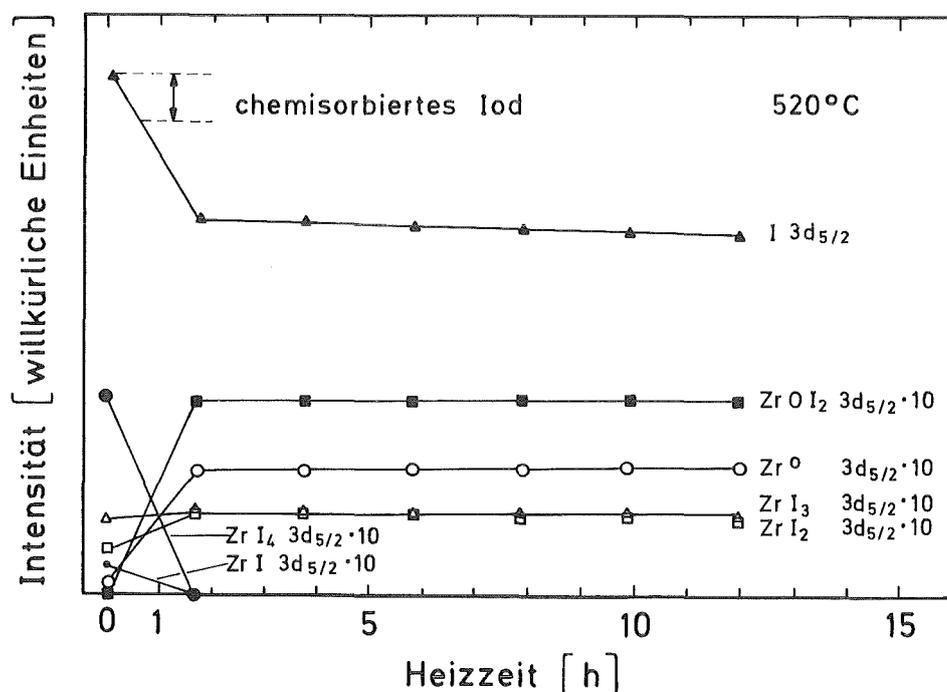


Abb. 4.29. Zeitlicher Verlauf der Intensitäten der Komponenten einer Probe mit dünner ZrI_4 -Deckschicht bei einer Temperatur von 520°C (die Zeitachse enthält die Aufheizphase von 15 min). Die für die Desorption von einer Monolage chemisorbiertem Iod zu erwartende Abnahme der Iodintensität ist ebenfalls eingezeichnet.

Folgende Ergebnisse können der Abbildung Abb. 4.29. entnommen werden:

- Die Iodintensität nimmt nach einer Heizzeit von 1 h in erheblich stärkerem Maße ab als es für die ausschließliche Desorption von chemisorbierten Iod zu erwarten wäre. Dies deutet darauf hin, daß entweder eine Zirconiumiodid-Komponente von der Oberfläche desorbiert wird - im Gegensatz zu der bei Raumtemperatur beladenen Probe - oder, daß durch die Reaktion von Zirconiumtetraiodid mit dem Kontaminationssauerstoff zu $ZrOI_2$ erhebliche Mengen an Iod in molekularer Form freigesetzt werden. Möglicherweise tragen beide Prozesse zu der beobachteten Iodabnahme bei.
- Die Intensität der ZrI_4 -Komponente ist nach einer Heizzeit von 1 h praktisch nicht mehr nachweisbar. Da in gleichem Maße die Intensität der $ZrOI_2$ -Spezies ansteigt, deutet dies darauf hin, daß das ZrI_4 zum großen Teil mit dem Kontaminationssauerstoff zu $ZrOI_2$ reagiert. Aber auch die Zirconiumsubiodide können mit dem Kontaminationssauerstoff zu $ZrOI_2$ reagieren.
- Die Intensität der Signale des unter der Deckschicht liegenden Substrats nimmt von Null nach einer Heizzeit von 1 h auf einen Wert zu, der oberhalb der Intensitäten der Zirconiumiodide liegt. Dies weist auf eine deutliche Abnahme der Schichtdicke hin.
- Während die Intensitäten des Triiodids und des Diiodids nach einer Heizzeit von 1 h geringfügig zugenommen haben, nimmt die Intensität des Monoiodids ab. Die Änderungen liegen jedoch innerhalb des Fehlerbereichs der aus den Multiplettanalysen bestimmten Intensitäten.
- Die Intensitäten aller Komponenten bleiben bei Heizzeiten von mehr als 1 h konstant.

Eine eindeutige Entscheidung, ob ZrI_4 bzw. die anderen Zirconiumiodide von der Oberfläche desorbieren, kann aus XPS-Messungen allein nicht getroffen werden. Mit Hilfe einer Restgasanalyse sollten dagegen die von der Oberfläche ins Vakuum desorbierten Spezies direkt nachweisbar sein. Hierzu wurde eine zweite Zircaloy-4 Probe mit einer dünnen ZrI_4 -Schicht ebenfalls bei $200^\circ C$ im UHV durch Reaktion mit molekularem Iod (insgesamt 64100 L) hergestellt. Aufgrund der geringeren Beladung war die ZrI_4 -Deckschicht dünner als bei der ersten Probe, sodaß das metallische Substrat im XPS-Spektrum deutlich erkennbar war (Abb. 4.30.).

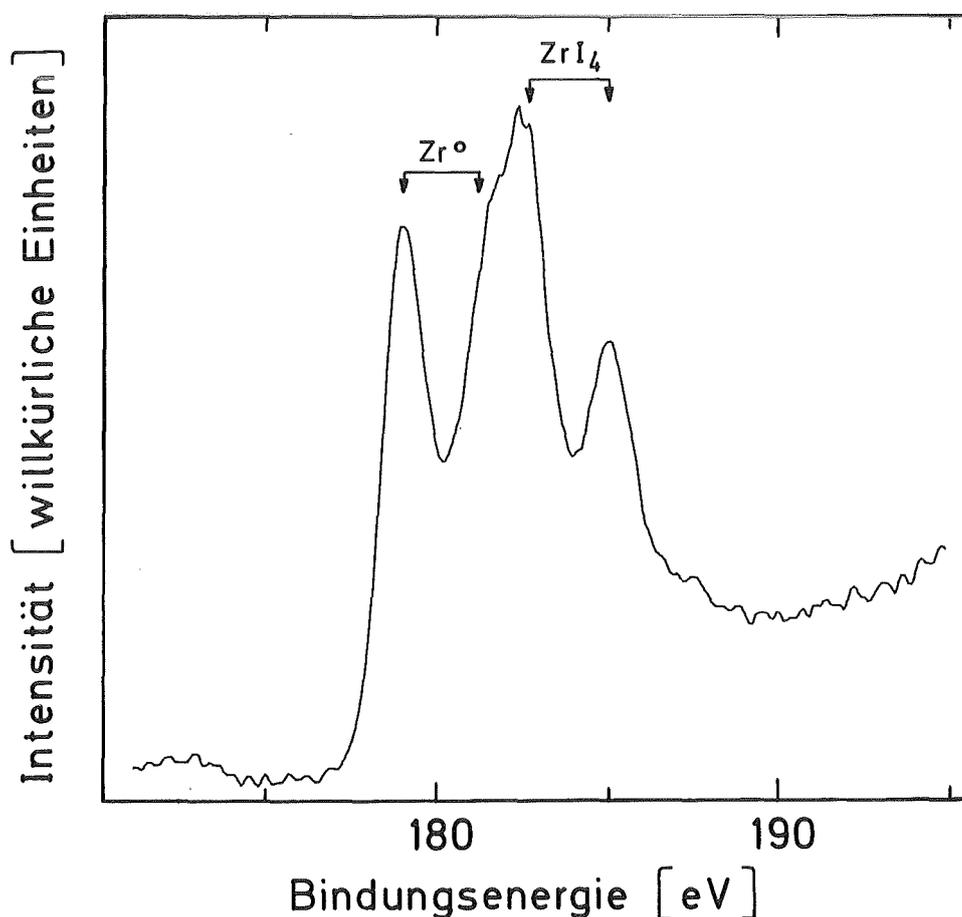


Abb. 4.30. Zr 3d-Spektrum einer bei $200^\circ C$ mit 64100 L Iod umgesetzten Zircaloy-4 Probe

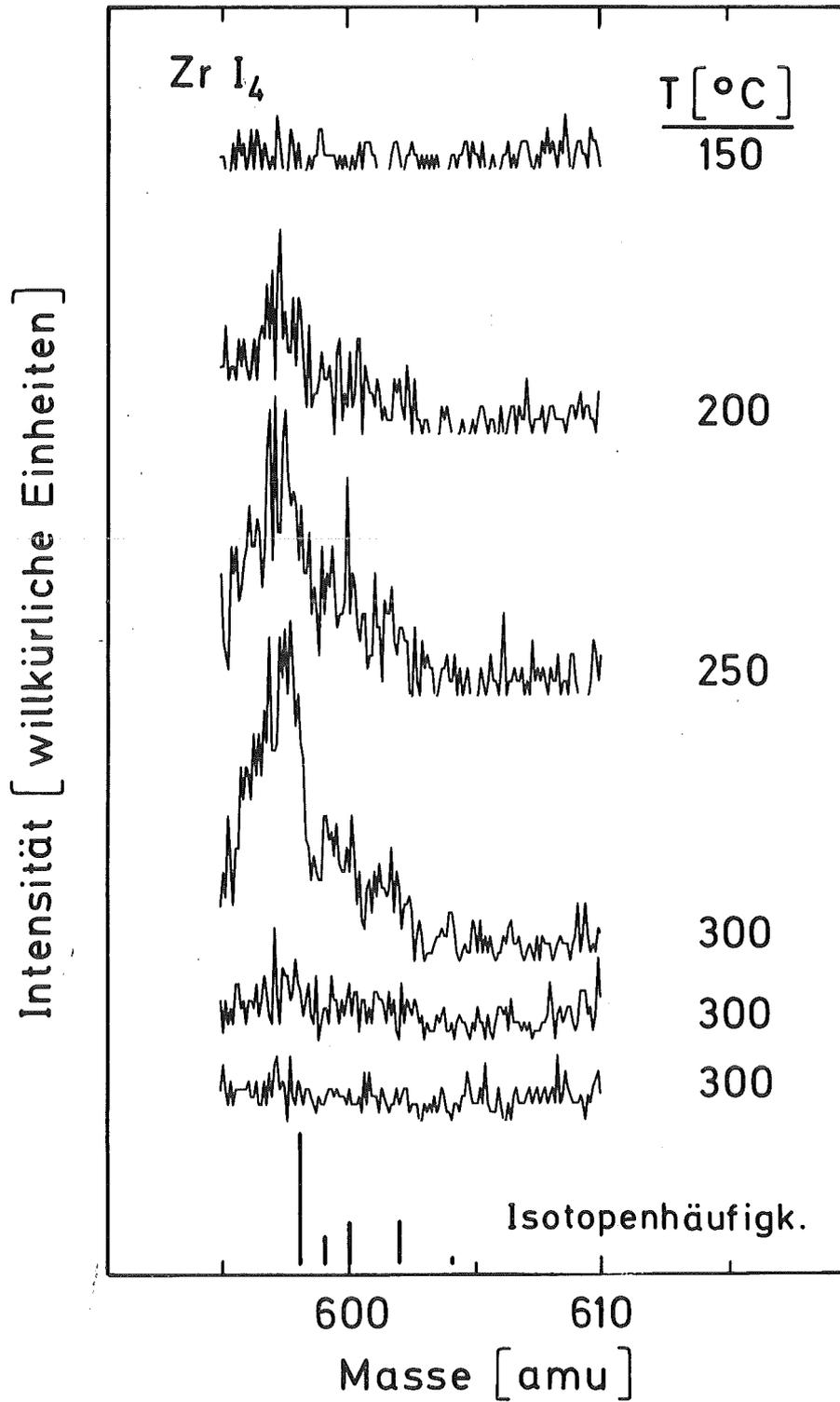


Abb. 4.31. Restgasspektren im Massenbereich des ZrI_4 in Abhängigkeit von der Temperatur für eine mit insgesamt 64100 L Iod beladene Zircaloy-4 Probe

Da die Prozesse - wie aus der oben diskutierten Desorptionsuntersuchung bei 520°C ersichtlich ist - sehr schnell ablaufen, wurde die mit 64100 L Iod beladene Zircaloy-4 Probe von Raumtemperatur in 50°-Schritten langsam aufgeheizt und dabei die Restgas-Massenspektren in den Massenbereichen von I, I₂, ZrI, ZrI₂, ZrI₃ und ZrI₄ aufgenommen. Abb. 4.31. zeigt diese Restgasspektren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit im Massenbereich des Zirconiumtetraiodids (A = 598 - 604). Im unteren Teil der Abbildung sind die Isotopenhäufigkeiten des Zirconiums angegeben. Obwohl die Massenauflösung aus technischen Gründen nicht optimiert werden konnte, läßt sich die ZrI₄-Spezies eindeutig identifizieren. Man kann deutlich erkennen, daß ab einer Temperatur von 200°C die Desorption von ZrI₄ einsetzt. Bei 300°C lassen sich im Restgas-Massenspektrum sogar die Zirconium-Isotopenhäufigkeiten erkennen. Dies läßt den Schluß zu, daß die mit Hilfe der XPS festgestellte Iodabnahme zumindest teilweise auf die Desorption der ZrI₄-Spezies zurückzuführen ist. Parallel zum Intensitätsanstieg der ZrI₄-Komponente in den Restgas-Massenspektren wurde auch ein Anstieg der ZrI₃-Komponente beobachtet. Es kann daraus jedoch nicht auf eine ZrI₃-Desorption geschlossen werden, da bei der Ionisation der ZrI₄-Moleküle im Restgasanalysator auch ZrI₃-Fragmente auftreten sollten. Zirconiumdi- bzw. -monoiodid wurden in den Restgas-Massenspektren nicht beobachtet. Auch in den Massenbereichen von I und I₂ wurden keine Signale gefunden, was jedoch mit einer erheblich größeren Wahrscheinlichkeit der Bildung negativer Ionen zu erklären ist.

4.5. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion

In den vorstehenden Abschnitten wurden die Ergebnisse grundlegender Untersuchungen zur Wechselwirkung von Iod mit Zircaloy-Oberflächen vorgestellt und eine Reihe von Prozessen diskutiert, die hierbei eine Rolle spielen. Abschließend sollen nun diese Ergebnisse auf ihre Bedeutung für die der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion zugrundeliegenden Mechanismen untersucht und ihre Übertragbarkeit auf die dabei auftretenden Fragestellungen diskutiert werden.

Bei der Untersuchung der iodinduzierten Spannungsrißkorrosion und der ihr zugrundeliegenden Mechanismen sind im wesentlichen drei Parameter zu berücksichtigen, die diese Prozesse nachhaltig beeinflussen:

- ein Temperaturgradient: Die Innenseite des Zircaloy-Hüllrohrs hat, je nachdem ob sie in direktem Kontakt mit dem UO_2 -Pellet steht oder nicht, eine Oberflächentemperatur zwischen 500°C und 700°C , während an der Außenseite des Hüllrohres nur eine Temperatur von ca. 350°C herrscht. Hierdurch werden die für den Transport der Zr-Iodid-Spezies erforderlichen Bedingungen überhaupt erst geschaffen.
- ein Iodpotential: Durch die Spaltung der Urkerne tritt unter anderem Iod als Spaltprodukt auf. Eine Abschätzung der hiernach zur Verfügung stehenden Iodmengen ergab die Notwendigkeit eines Transportprozesses, um die für eine Spannungsrißkorrosion nötigen Iodmengen vorzulegen.
- ein Sauerstoffpotential: Der Kontakt mit dem UO_2 -Brennstoff bewirkt nicht nur aufgrund der größeren thermischen Ausdehnung des UO_2 eine mechanische Spannung im Hüllrohrmaterial, sondern es kommt auch zur Bildung einer $\alpha\text{-Zr(O)}$ - und ZrO_2 -Phase auf der Hüllrohrinnenoberfläche, deren Dicke nach einigen Monaten bis zu mehreren Mikrometern betragen

kann [1.15]. Hierdurch wird der Angriff des Iods auf das Zircaloy-Hüllrohr sowie die Bildung von Zirconium-Iodiden erschwert.

Zu den in der Einleitung diskutierten Modellvorstellungen lassen sich folgende Zusammenhänge mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit herstellen: Bei der Umsetzung von molekularem Iod mit Zircaloy-4 bildet sich bei Raumtemperatur eine Zirconiumsubiodid-Schicht, die die weitere Reaktion diffusionskontrolliert ablaufen läßt. Bei einer Temperatur von 200°C und unter der Voraussetzung, daß Iod im Überschuß vorliegt, bildet sich das thermodynamisch stabilste Zirconiumiodid ZrI_4 . Oberhalb von 300°C konnten an der Zircaloy-Oberfläche keine größeren ZrI_4 -Konzentrationen nachgewiesen werden, da das ZrI_4 aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit schnell von der Oberfläche desorbiert, wie in den Desorptionsuntersuchungen gezeigt wurde. Dies steht im Einklang mit dem von Hofmann et al. [1.17.] beobachteten Befund, daß ZrI_4 die Hauptkomponente in der Gasphase ist. Somit erscheint der von Wood [1.14.] vorgeschlagene Mechanismus für die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion, bei dem die ZrI_2 -Komponente den Transport bewerkstelligen soll, wenig wahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist es, daß sich durch die Umsetzung von molekularem Iod mit dem Zirconium über die Zirconiumsubiodide das thermodynamisch stabilste Zirconiumiodid ZrI_4 bildet, dessen im Gegensatz zu den Subiodiden hohe Flüchtigkeit für den Transport des Zirconiums aus der Rißspitze heraus verantwortlich ist. Das ZrI_4 wird an einer Stelle mit hohem Sauerstoffpotential zum Zirconiumdioxid reagieren und molekulares Iod freisetzen, das erneut für eine Reaktion zur Verfügung steht. Aufgrund der im Zentrum der UO_2 -Pellets herrschenden hohen Temperaturen von über 1500°C wäre auch an dieser Stelle eine thermische Zersetzung des ZrI_4 (van Arkel de Boer-Prozeß; vgl. Abschnitt 2.2.) in Zirconium und Iod möglich. Die Pellets zeigen aufgrund des hohen Temperaturgradienten und der damit auftretenden thermischen Ausdehnung von UO_2 eine Vielzahl von radialen Rissen, durch die der Transport von ZrI_4 an diese heißen Zonen er-

möglichst wird. Diese Prozesse sind der Übersichtlichkeit halber getrennt in Abb. 4.32. dargestellt, sie können jedoch auch beide gleichzeitig zur beobachteten SRK beitragen.

Ein zusätzlicher Einfluß auf die geschilderten Prozesse ergibt sich durch auf der Hüllrohrinnenseite befindlichen bis zu einigen μm dicke $\alpha\text{-Zr(O)}$ - und ZrO_2 -Phasen, wodurch die Reaktion von Iod mit dem Zirconium zu ZrI_4 erschwert wird, da ein viel höheres Iodpotential für die Reaktion erforderlich ist. Während molekulares Iod mit dem thermodynamisch stabileren ZrO_2 nicht reagiert, tritt an der $\alpha\text{-Zr(O)}$ -Phase im Vergleich zu Zr-Metall eine verlangsamte Reaktion mit Iod ein. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei natürlich passivierten Zircaloy-Proben, die eine wenige Nanometer dicke ZrO_2 -Deckschicht besaßen, die adsorbierte Iodmenge unter vergleichbaren Beladungsbedingungen wesentlich unterhalb der einer metallischen Zircaloy-Oberfläche lag. Desweiteren zeigten auch Zircaloy-4 Proben mit einer Sauerstoffkontamination eine verlangsamte Iodaufnahme. Systematische Untersuchungen über den Einfluß von Sauerstoff auf das Adsorptionsverhalten von Iod wurden jedoch nicht durchgeführt.

Eine weitere Einflußgröße, die bei den diskutierten Modellvorstellungen berücksichtigt werden muß, stellt die Ioddiffusion dar. Der zur Bildung des Zirconiumtetraiodids an der Rißspitze erforderliche Angriff des Iods, muß mit einer Diffusion des Iods in der Rißspitze gekoppelt sein. Um eine Abschätzung zu erhalten, wie schnell das Iod im Zircaloy-4 diffundieren kann, wurde eine Zr-Folie bei 600°C mit 1.28mg Iod/cm^2 Zr-Oberfläche 4 Stunden lang umgesetzt und anschließend untersucht. Hierbei zeigte sich, daß in einem geschlossenen System unter diesen Bedingungen das Iod innerhalb dieses Zeitraums bis in Tiefen von ca. $5\ \mu\text{m}$ diffundieren kann.

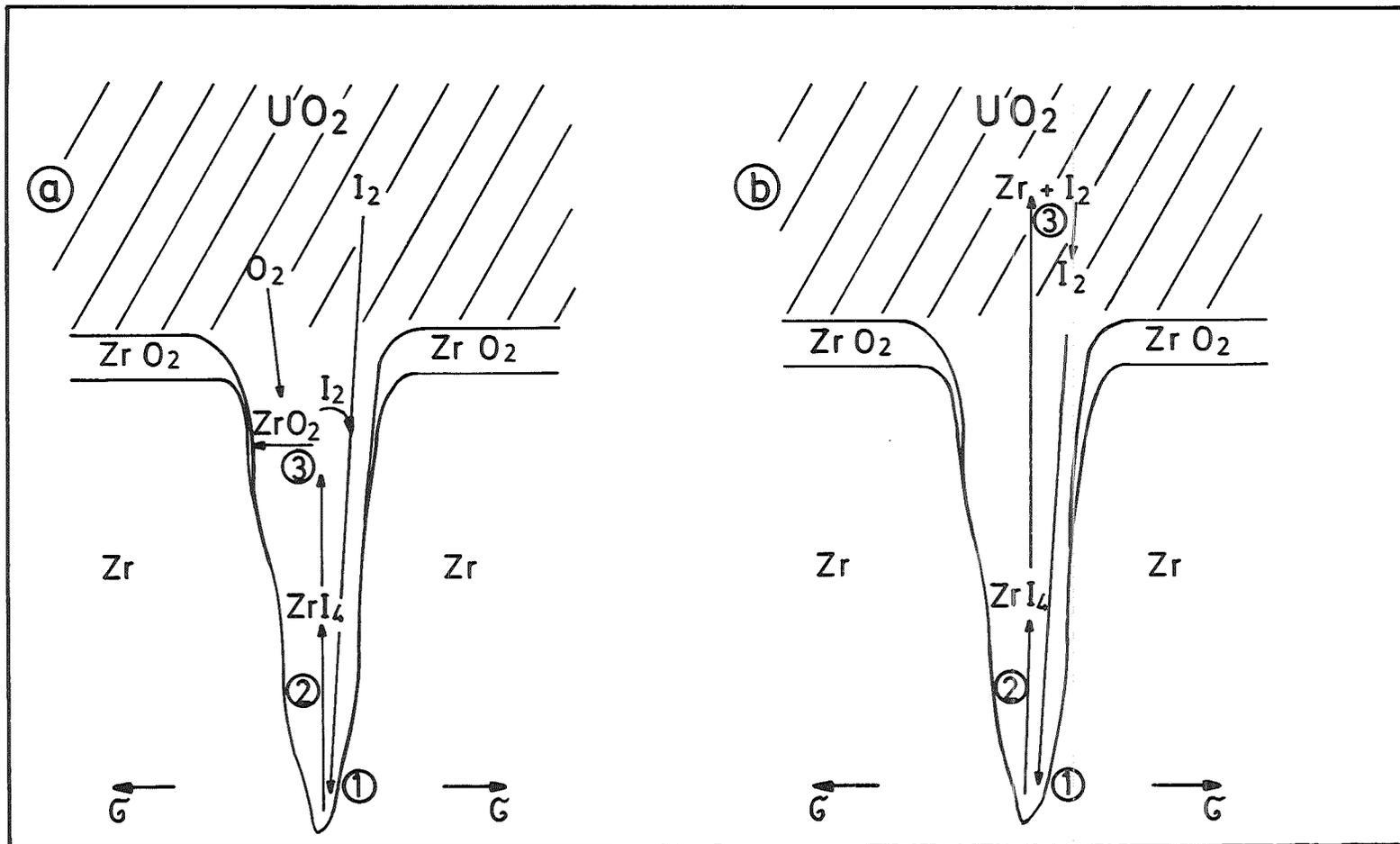


Abb. 4.32. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit abgeleitete mögliche Mechanismen der iodinduzierten SRK. Die Zahlen kennzeichnen den Ort, an dem die jeweiligen Prozessschritte stattfinden (σ = mechanische Zugspannung).

5. Schlußbemerkungen

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden (XPS und AES) das thermische Verhalten von natürlich passivierten Zircaloy-4 Proben im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500°C untersucht. Hierbei konnte die Zersetzung der ca. 5 nm dicken ZrO_2 -Deckschicht - begleitet von einer Diffusion des Sauerstoffs in den Bulk - ab einer Temperatur von 300°C im Untersuchungs-Zeitraum von etwa 16 Stunden beobachtet werden.

Wood [1.14.] untersuchte den Einfluß der Temperatur auf das Versagen der Zircaloy-Hüllrohre in einer Iodatmosphäre (Iodkonzentration: 3 mg/cm² Oberfläche) und unter einer konstanten Zugspannung bei Temperaturen von bis zu 500°C. Die niedrigste Temperatur, bei der er innerhalb einer Testzeit von etwa 40 Stunden ein Hüllrohrversagen beobachten konnte, betrug 230°C. Hieraus kann geschlossen werden, daß die passivierende ZrO_2 -Deckschicht des Zircaloy-Hüllrohrs unterhalb von 230°C nicht oder nur sehr langsam zersetzt wird, sodaß ein Angriff des Iods auf das Metall verhindert wird. Umgekehrt läßt sich daraus schließen, daß die Zerstörung dieser passivierenden Oxidschicht z. B. durch erhöhte Temperatur Voraussetzung dafür ist, daß ein korrosiver Angriff durch gasförmiges Iod überhaupt stattfinden kann.

Dieser Schluß wird auch durch die hier gewonnenen Ergebnisse von Beladungsversuchen gestützt, die an luftoxidierten Zircaloy-4 Proben und an gesputterten oxidfreien Zircaloy-4 Metallproben durchgeführt wurden und die für die luftoxidierten Proben eine weitaus geringe Iodaufnahme an der Oberfläche zeigten als für die oxidfreien Proben.

Weiterhin wurde das Adsorptionsverhalten von Iod bei Raumtemperatur und geringen Iodpartialdrucken, aber auch bei Temperaturen von bis zu 500°C bei hohen Iodpartialdrucken untersucht. Krishnan et. al [5.1.] studierten das Adsorptionsverhalten von

Iod an Zirconium mit Hilfe von Auger-Elektronen-Spektroskopie und beobachteten unterhalb von 690°C an der Oberfläche signifikante Signale von kontaminationsbedingtem Sauerstoff und Kohlenstoff, die mit abnehmender Temperatur deutlich zunahmen. Ihre Untersuchungen wurden deshalb nur oberhalb von 690°C durchgeführt, sodaß Sauerstoff und Kohlenstoff schnell in den Bulk diffundieren konnten und somit Überlagerungen der Iod- und Sauerstoffsignale teilweise vermieden wurden. Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, daß es möglich ist, Untersuchungen sogar bei Raumtemperatur durchzuführen ohne Beobachtung irgendeiner Kontamination nach der Beladung. Diese Untersuchungen wurden bei niedrigem Iodpartialdruck durchgeführt. Beim Studium der Iodaufnahme an Zircaloy-4 bei Temperaturen bis zu 500°C und bei hohen Iodpartialdrucken zeigten sich zwar Sauerstoffkontaminationen, aber ihr Anteil lag im Vergleich zum Iod unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte der Photoionisation bei maximal 25 %. Das Vorhandensein des Sauerstoffs führt möglicherweise zu einer Verlangsamung der Reaktion von Iod mit Zircaloy, sollte aber keinen Anlaß zur Ausbildung von wesentlich unterschiedlichen Spezies geben, denn auch für metallische Proben zeigten vergleichbare Mengen an gelöstem Sauerstoff nur einen unwesentlichen Einfluß.

Desorptionsuntersuchungen an bei unterschiedlichen Temperaturen und mit unterschiedlichen Iodmengen beladenen Zircaloy-4 Proben ließen Rückschlüsse auf die von der Oberfläche desorbierten Spezies zu, die zum Teil mittels einer Restgasanalyse direkt bestimmt werden konnten. Dabei zeigte sich, daß an der Oberfläche einer bei 200°C im UHV mit Iod umgesetzten Probe schon bei 250°C eine signifikante Desorption von ZrI_4 stattfindet. Der direkte Nachweis dieser Spezies bestätigt den dem ZrI_4 zugeschriebenen wichtigen Einfluß auf den für die iodinduzierte Spannungsrißkorrosion notwendigen Transportmechanismus. Aufgrund seiner thermodynamischen Stabilität und seiner hohen Flüchtigkeit erfolgt zunächst eine schnelle Bildung des ZrI_4 . Seine Zersetzung durch die Bildung des thermodynamisch noch stabileren ZrO_2 an einer Stelle mit hohem Sauerstoffpotential

bzw. seine thermische Zersetzung im UO_2 -Brennstoff setzen das Iod für eine erneute Reaktion mit dem Hüllrohrmaterial wieder frei. Dadurch kann ein weiterer Abtransport von Zirconium aus der Rißspitze in Form von ZrI_4 erfolgen. Aufgrund dieser Beobachtungen wird ein direkter Nachweis geliefert, daß der Zr-Transport über die Bildung und Zersetzung des ZrI_4 läuft und nicht über die Bildung eines thermodynamisch instabileren ZrI_2 .

Mit den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit konnte damit erneut unter Beweis gestellt werden, daß oberflächenanalytische Untersuchungen wichtige Informationen über grundlegende Mechanismen von Oberflächenreaktionen liefern können. Insbesondere sind Korrosionsprozesse, zu denen auch die hier untersuchte iodinduzierte Spannungsrißkorrosion gehört, wesentliche Anwendungsgebiete, bei denen eine Kenntnis der zugrundeliegenden Mechanismen gegebenenfalls auch weitergehende Aussagen insbesondere über das Langzeitverhalten von Materialien in korrosiven Umgebungen ermöglicht.

7. Literaturverzeichnis

- 1.1. D. R. Knittel, R. T. Webster, "Corrosion Resistance of Zirconium and Zirconium Alloys in Inorganic Acids and Alkalies", presented at the Symp. on Industrial Applications of Zirconium and Titanium, ASTM B - 10 Meeting, 15 - 18 Oct. 1979, New Orleans.
- 1.2. J. H. Schemel, ASTM Manual on Zirconium and Hafnium, ASTM STP 639, 1977.
- 1.3. D. R. Knittel, in "The Chemical Engineering Guide to Corrosion", R. W. Greene (Hrsg.), S. 193, Mc Graw-Hill Publications Co., New York, 1980.
- 1.4. P. Hofmann, Report KfK 2661, Sept. 1978.
- 1.5. B. Cox in "Reviews on Coatings and Corrosion", J. Penciner (Hrsg.) Vol.1 No.4, S. 367, Freund Publishing House, Tel Aviv, Israel (1975).
- 1.6. R. P. Tucker, P. H. Kreyms, J. J. Kearns, Report WAPD-TM-1248, February 1976.
- 1.7. B. Cox, J.C. Wood, in "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", S. Craig (Hrsg.), S.275, Princeton, New York 1974.
- 1.8. J. C. Wood, Report AECL-5850, July 1977.
- 1.9. P. Hofmann, J. Spino, J. Nucl. Mat. 102, 117 (1981).
- 1.10. S. H. Shann, D. R. Olander, J. Nucl. Mat. 113, 234 (1983).
- 1.11. P. Hofmann, J. Spino, J. Nucl. Mat. 127, 205 (1985).
- 1.12. C. C. Busby, R. P. Tucker, J.E. McCauley, Report WAPD-TM-1149, July 1974.
- 1.13. M. Peehs, F. Garzarolli, R. Hahn, E. Steinberg, J. Nucl. Mat. 87, 274 (1979).
- 1.14. J. C. Wood, J. Nucl. Mat. 45, 105 (1972/73).
- 1.15. P. Hofmann, J. Nucl. Mat. 87, 49 (1979).
- 1.16. K. Videm, Enlarged Halden Group Meeting, 1976.
- 1.17. P. Hofmann, J. Spino, J. Nucl. Mat. 114, 50 (1983).
- 1.18. J. G. Dillard, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, G. Kirch, G. Pfennig, H. J. Ache, Surf. Sci. 145, 62 (1984).

- 1.19. J. G. Dillard, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, G. Kirch, G. Pfennig, H. J. Ache, J. Phys. Chem. 88, 4104 (1984).
- 1.20. H. Moers, Report KfK 4073, Juli 1986.

- 2.1. H. Hertz: Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wiss. 9. Juni 1887, Ann. Phys. und Chem. (Wied. Ann.) 31, 421 u.983 (1887).
- 2.2. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, in "ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, Uppsala, 1967.
- 2.3. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, in "ESCA: Applied to Free Molecules", North Holland Publishing Company, Amsterdam - London, 1969.
- 2.4. 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.
- 2.5. D.A. Shirley, Phys. Rev. B5, 4709 (1972).
- 2.6. J.T. Grant, J. Vac. Sci. Technol. A2, 1135 (1984)
- 2.7. R. Holm, S. Storp, in "Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik", Band 5, 4.Auflage, S. 519, Verlag Chemie 1980.
- 2.8. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, "Handbook in X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn., 1976.
- 2.9. M.A. Brisk, A.D. Baker, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 197 (1975).
- 2.10. W.J. Pardee, G.D. Mahan, Phys. Rev. B11, 3614 (1975).
- 2.11. C.D. Wagner, J. Chem. Soc. Faraday Disc. 60, 291 (1975).
- 2.12. T.D. Thomas, J.El. Spectrosc. Relat. Phenom. 20, 117 (1980).

- 2.13. S.P. Kovalczyk, L. Ley, F.R. McFeely, R.A. Pollak, D.A. Shirley, Phys. Rev. B9, 381 (1974).
- 2.14. C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, Anal. Chem. 51, 466 (1979).
- 2.15. A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, Nature 210, 4 (1966).
- 2.16. B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, Phys. Scrip. 1, 286 (1970).
- 2.17. R. Nordberg, R.G. Albridge, T. Bergman, U. Ericson, J. Hedman, C. Nordling, K. Siegbahn, B.J. Lindberg, Arkiv för Kemi 28, 257 (1968).
- 2.18. U. Gelius, P.F. Hedén, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, Phys.Scrip. 2, 70 (1970).
- 2.19. C.N.R. Rao, D.D. Sarma, S. Vasudevan, M.S. Hedge, Proc. Roy. Soc. Lond. A 367, 239 (1979).
- 2.20. D.R. Penn, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 9, 29 (1976).
- 2.21. J. Szajman, R.C.G. Leckey, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 23, 83 (1981).
- 2.22. C.J. Powell, Surf. Sci. 44, 29 (1974)
- 2.23. M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- 2.24. 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.
- 2.25. R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Manson, J. El. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 389 (1976).
- 2.26. H. Jenett, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1984.
- 2.27. C.S. Fadley, Progr. Surf. Sci. 16, 275 (1984).
- 2.28. S. Hofmann, in "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), S. 141, Wiley, Chichester, 1983.
- 2.29. R. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1985.

- 2.30. I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, "Thermodynamical Properties of Inorganic Substances (Supplement), Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (1977).
- 2.31. D. Cubicciotti, R.L. Jones, B.C. Syrett, in "Zirconium in the Nuclear Industry", Fifth Conference, ASTM STP 754, D.G. Franklin (Hrsg.), American Society for Testing and Materials, 1982, S.146.
- 2.32. O. Kubaschewski-von Goldbeck in "Zirconium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys", Atomic Energy Review, Special Issue No. 6, International Atomic Energy Agency (Hrsg.), S.67, Wien, 1976.
- 2.33. E. Gebhardt, H.D. Seghezzi, W. Dürschnabel, J. Nucl. Mater. 4, 255 (1961).
- 2.34. B. Holmberg, A. Magneli, Acta Chem. Scand. 12, 1341 (1958).
- 2.35. B. Holmberg, T. Dagerhamn, Acta Chem. Scand. 15, 919 (1961).
- 2.36. S. Steeb, A. Riekert, J. Less-Common Met. 17, 429 (1969).
- 2.37. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Zirkonium, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstr., 1958.
- 2.38. D. Cubicciotti, K.H. Lau, J. Electrochem. Soc.: Sol.-State Sc. Technol., 128 (1), 196 (1981).
- 2.39. P.W. Atkins, Physical Chemistry, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, S. 1014 (1982).
- 2.40. Vaccum Generators Ltd., East Grinstead, UK, private communication
- 3.1. J.J. Polling, A. Charlesby, Proc. Phys. Soc. B 67, 201 (1954).
- 4.1. S. Hofmann, J.M. Sanz, J. Trace and Microprobe Techniques, 1 (3), 213 1982/83.
- 4.2. T.L. Barr J. Phys. Chem. 82, No. 16, 1801 (1978).
- 4.3. K.S. Kim, N. Winograd, Surf. Sci. 43, 625 (1974).

- 4.4. T. Robert, M. Bartel, G. Offergeld, Surf. Sci. 33, 123 (1972).
- 4.5. K.S. Kim, T.J. O'Leary, N. Winograd, Anal. Chem. 45, 2214 (1973).
- 4.6. J.C. Fuggle, L.M. Watson, D.J. Fabian, S. Affrossman, Surf. Sci. 49, 61 (1975).
- 4.7. Y. Baba, T. A. Sasaki, Report JAERI - M 84-071, März 1984.
- 4.8. R.L. Tapping, J. Nucl. Mat. 107, 151 (1982).
- 4.9. R. Nyholm, N. Martensson, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, L279 (1980).
- 4.10. R. Holm, S. Storp, Appl. Phys. 9, 217 (1976).
- 4.11. C.D. Wagner, D.A. Zatko, R. H. Raymond, Anal. Chem. 52, 1445 (1980).
- 4.12. L. Ramquist, J. Appl. Phys. 42, No. 5, 2113 (1971).
- 4.13. H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, Th. Wolf, Phys. Rev. B25, No. 12, 7183 (1982).
- 4.14. G. Betz, G. K. Wehner in "Sputtering by Particle Bombardment II", R. Behrisch (Hrsg.), Topics in Applied Physics, Bd. 52, S. 11, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, (1983).
- 4.15. I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermodynamical Properties of Inorganic Substances (Supplement), Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf (1977).
- 4.16. T.L. Barr, J. Vac. Sci. Technol. 14, 660 (1977).
- 4.17. J.H. Scofield, J. El. Spectrosc. Rel. Phenom. 8, 129 (1976).
- 4.18. B.M. Gurmin, T.P. Martynenko, Yu.A. Ryzhov, Sov. Phys. - Solid State 10, 324 (1968).
- 4.19. M. Yu. Smirnov, V.V. Gorodetskii, A.P. Shepelin, Poverkhnost 10, 27 (1985).
- 4.20. W.R. Salaneck, H.R. Thomas, R.W. Bigelow, C.B. Duke, E.W. Plummer, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys. 72, 3674 (1980).
- 4.21. W.R. Salaneck, R. W. Bigelow, H.-J. Freund, E.W. Plummer, Phys. Rev. B24, 2403 (1981).

- 4.22. U. Bardi, G. Roviada, Surf. Sci. 128, 145 (1983).
- 4.23. P.H. Citrin, P. Eisenberger, R. C. Hewitt, Phys. Rev. Lett. 41, 309 (1978).
- 4.24. F. Forstmann, W. Berndt, P. Büttner, Phys. Rev. Lett. 30, 17 (1973).
- 4.25. H.H. Farrell, M.M. Traum, N.V. Smith, W.A. Royer, D.P. Woodruff, P.D. Johnson, Surf. Sci. 102, 527 (1981).
- 4.26. M. Maglitta, E. Zanazzi, U. Bardi, D. Sondericker, F. Jona, P.M. Marcus, Surf. Sci. 123, 141 (1982).
- 4.27. R.G. Jones, D.L. Perry, Surf. Sci. 88, 331 (1979).
- 4.28. J.B. Benziger, Appl. Surf. Sci. 6, 105 (1980).
-
- 5.1. G.N. Krishnan, B.J. Wood, D. Cubicciotti, J. Electrochem. Soc.: Sol. St. Sci. Technol. 127, 2738 (1980).