

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Max-Planck-Institut für Plasmaphysik

Rückhaltemechanismen für Wasserstoff
in metallischem Beryllium und Berylliumoxid
sowie Eigenschaften von ioneninduziertem Berylliumnitrid

Martin Oberkofler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Peter Vogl

Prüfer der Dissertation:

1. Hon.-Prof. Dr. Alex Bradshaw
2. Univ.-Prof. Dr. Johannes Barth

Die Dissertation wurde am 07.02.2011 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 22.09.2011 angenommen.

Kurzfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Laborexperimente an atomar sauberen Beryllium-Oberflächen zielen auf das grundlegende Verständnis der Mechanismen, welche bei der Wechselwirkung eines Fusionsplasmas mit einer ersten Wand aus Beryllium auftreten. Die Rückhaltung und das temperaturabhängige Freisetzungsverhalten nach Implantation energetischer Deuteriumionen in ein- und polykristallines Beryllium werden untersucht. Die Fluenz und die Implantationsenergie werden gezielt variiert. In verschiedenen Simulationen und durch den Vergleich mit Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird eine atomistische Beschreibung erarbeitet. Dadurch können die dominanten Einzelprozesse für die Freisetzung von Wasserstoffisotopen aus Beryllium identifiziert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden dem Verhalten von Wasserstoff bei der Implantation in thermisch erzeugte Berylliumoxid-Schichten gegenübergestellt. Des Weiteren wird durch Implantation von Stickstoff in metallisches Beryllium im Bereich der Ionenreichweite Berylliumnitrid (Be_3N_2) erzeugt. Dessen Eigenschaften und die Wechselwirkung mit energetischen Wasserstoffionen werden untersucht. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Verwendung von Beryllium in einem Fusionsreaktor interpretiert.

Abstract

In the framework of this thesis laboratory experiments on atomically clean beryllium surfaces were performed. They aim at a basic understanding of the mechanisms occurring upon interaction of a fusion plasma with a beryllium first wall. The retention and the temperature dependent release of implanted deuterium ions are investigated. An atomistic description is developed through simulations and through the comparison with calculations based on density functional theory. The results of these investigations are compared to the behaviour of hydrogen upon implantation into thermally grown beryllium oxide layers. Furthermore, beryllium nitride is produced by implantation of nitrogen into metallic beryllium and its properties are investigated. The results are interpreted with regard to the use of beryllium in a fusion reactor.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Motivation	9
1.1.1	Fusion als Energiequelle	9
1.1.2	Plasma-Wand-Wechselwirkung in Fusionsreaktoren	10
1.1.3	Wasserstoffrückhaltung in Beryllium und Mischmaterialien	13
1.2	Eigenschaften von Beryllium und dessen Verbindungen	15
1.2.1	Kristallstruktur von metallischem Beryllium	15
1.2.2	Wasserstoff in Beryllium	16
1.2.3	Zerstäubung, Verdampfen und Schmelzen von Beryllium	18
1.2.4	Berylliumoxid	18
1.2.5	Berylliumnitrid	19
1.3	Fragestellungen dieser Arbeit	19
2	Methoden	21
2.1	In-situ Analytik	21
2.1.1	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	21
2.1.2	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)	25
2.1.3	Kernreaktionsanalyse (NRA)	31
2.1.4	Temperatur-programmierte Desorption (TPD)	32
2.2	In-situ Oberflächenpräparation und Ionenimplantation	36
2.2.1	Präparation atomar sauberer Berylliumoberflächen	36
2.2.2	Implantation energetischer Ionen	39
2.3	Dichtefunktionaltheorie	45
2.4	Analyse von Struktur und Morphologie	47
2.5	Vorsichtsmaßnahmen aufgrund der Toxizität von Berylliumoxid	47
3	Wasserstoffrückhaltung und Freisetzungsverhalten in poly- und einkristallinem Beryllium	49
3.1	Charakterisierung der Proben	49
3.1.1	Polykristalle	49
3.1.2	Einkristalle	49
3.2	Gesamtrückhaltung nach der Implantation	53
3.2.1	Fluenzabhängigkeit	54
3.2.2	Variation der Implantationsenergie	60
3.2.3	Vergleich Ein- und Polykristall	62
3.2.4	Zusammenfassung	66
3.3	Temperaturabhängiges Freisetzungsverhalten	68
3.3.1	Fluenzabhängigkeit	69
3.3.2	Variation der Implantationsenergie	74

3.3.3	Vergleich Ein- und Polykristall	84
3.3.4	Zusammenfassung	86
3.4	Gesamtbild	88
4	Oxidation von Beryllium und Wasserstoffrückhaltung in Berylliumoxid	91
4.1	Experimentführung	91
4.2	Wachstum und Charakterisierung von Berylliumoxidschichten	92
4.3	Wasserstoffrückhaltung und -freisetzung	95
4.4	Zusammenfassung	98
4.5	Schlussfolgerungen und Diskussion	100
5	Ioneninduzierte Bildung von Beryllium-Stickstoff-Verbindungen und deren Eigenschaften	103
5.1	Experimentführung	105
5.2	Bildung von Berylliumnitrid durch Implantation	106
5.3	Temperaturbehandlung	109
5.4	Oxidation	110
5.5	Stickstoff-Tiefenverteilung	113
5.6	Wasserstoffrückhaltung und Freisetzung	116
5.7	Erosion durch D-Ionen	120
5.8	Zusammenfassung	121
5.9	Schlussfolgerungen und Diskussion	122
6	Zusammenfassung	125
7	Schlussbetrachtung und Ausblick	131
	Literaturverzeichnis	135
	Danksagung	149
	Veröffentlichungen	151
	Vorträge und Poster	153

Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung des weltweiten Energieverbrauchs	10
1.2	Maximal erlaubte Verunreinigungskonzentration als Funktion der Kernladungszahl	12
1.3	Schematische Darstellung der hexagonal dichtesten Kugelpackung	15
2.1	Schematische Darstellung des Photoemissions-Prozesses	22
2.2	Energiediagramm zur Bestimmung der XPS-Bindungsenergien	24
2.3	Schematische Darstellung eines Streuprozesses	26
2.4	RBS-Massenauflösung als Funktion des Streuwinkels	27
2.5	Verlauf von Heizleistung, Temperatur und Druck für verschiedene Heizraten	33
2.6	XPS-Übersichtsspektren einer Be-Oberfläche nach dem Einschleusen und nach der Reinigung	37
2.7	Intensitätsprofil des fokussierten Ar-Ionenstrahls aus der Quelle IQ2 und Zerstäubungsfleck auf der Probe nach Beschuss mit gerastertem Strahl	38
2.8	Fotografie der Elektroden in der Ionenquelle IQ1	40
2.9	Intensitätsprofil des fokussierten D-Ionenstrahls aus der Quelle IQ1	41
2.10	Faltung eines Gauß-Profiles mit einer Sägezahn-Funktion	42
2.11	Intensitätskarte des gerasterten D-Ionenstrahls aus der Quelle IQ1	42
2.12	Optimierter D-Implantationsfleck nach Beschuss mit der Ionenquelle IQ1	43
3.1	EBSD-Karte von ausgeheiltem polykristallinem Be	50
3.2	XRD-Polfiguren von polykristallinem Be	50
3.3	Laue-Diffraktogramme einkristalliner Be-Proben	51
3.4	Kikuchi-Muster und EBSD-Karte von einkristallinem Be(0001)	52
3.5	Rückhaltung in polykristallinem Be als Funktion der Fluenz	54
3.6	Mit SDTrim.SP statisch und dynamisch berechnete Tiefenprofile nach Beschuss von Be mit unterschiedlichen D-Fluenzen	55
3.7	Rückhaltung in Be(11 $\bar{2}$ 0) als Funktion der Fluenz	57
3.8	Position eines Wasserstoffatoms in einer Leerstelle	58
3.9	Gleichgewichtskonfiguration für amorphes BeH ₂ und mit der Wasserstoffaufnahme verbundene Volumenzunahme	60
3.10	Mit SDTrim.SP dynamisch berechnete Tiefenprofile nach Beschuss von Be bei unterschiedlichen D-Energien	61
3.11	Rückhaltung als Funktion der Implantationsenergie	61
3.12	Morphologische Untersuchungen der Schädigung an polykristallinem Be	65
3.13	TPD-Spektrum als Funktion der Zeit nach Beschuss von polykristallinem Be mit einer Fluenz oberhalb der Stättigungsschwelle	69
3.14	TPD-Spektren nach Implantation unterschiedlicher Fluenzen in polykristallines Be	70

3.15	TPD-Spektrum nach Beschuss von polykristallinem Be mit einer Fluenz weit oberhalb der Sättigungsschwelle	72
3.16	TPD-Spektren nach Beschuss von polykristallinem Be mit D-Fluenzen oberhalb der Sättigungsschwelle bei unterschiedlichen Energien	75
3.17	D-Tiefenverteilung und Defektkonzentration nach Implantation bei verschiedenen Energien und aus TMAP7-Simulationen resultierende TPD-Spektren	77
3.18	TPD-Spektren nach Beschuss von Be(11 $\bar{2}$ 0) mit D-Fluenzen unterhalb der Sättigungsschwelle bei unterschiedlichen Energien	79
3.19	Mit SDTrim.SP berechnete Tiefenprofile und deren Anpassung durch Gauß-Funktionen	80
3.20	Anpassung von TPD-Simulationen an die Messungen auf der Basis verschiedener Modelle	81
3.21	Vergleich der TPD-Spektren nach dem Beschuss von Be(11 $\bar{2}$ 0) und polykristallinem Be mit D-Fluenzen weit unterhalb der Sättigungsschwelle	85
4.1	Arrhenius-Graph des Ratenkoeffizienten der thermischen Oxidation	93
4.2	Veränderung der Oberflächen-Morphologie durch die thermische Oxidation	94
4.3	RBS-Spektrum der Oxidschicht auf Be und daraus ermittelte Tiefenprofile	95
4.4	XRD-Untersuchungen von thermisch oxidiertem Be	96
4.5	Mit SDTrim.SP statisch berechnete Tiefenprofile nach Beschuss der Oxidschicht auf Be bei unterschiedlichen D-Energien und RBS-Spektrum der Probe samt Protonen aus der Kernreaktion	97
4.6	Vergleich der TPD-Spektren von polykristallinem Be und BeO nach Beschuss mit D-Fluenzen oberhalb der Sättigungsschwelle	97
4.7	XPS-Spektren von BeO auf Be nach verschiedenen Experimentierschritten	99
5.1	Strahlungsverteilung in ASDEX Upgrade mit und ohne Einblasen von N ₂	104
5.2	Leistungsfluss auf die Divertor-Prallplatten in Abhängigkeit der eingeblasenen N-Menge	104
5.3	XPS-Messungen nach Beschuss mit unterschiedlichen N-Fluenzen	107
5.4	Anpassung der XPS-Signale mit MULTIPAK	108
5.5	XPS-Spektren der Be 1s- und der N 1s-Region nach verschiedenen Experimentierschritten	109
5.6	Vergleich der RBS-Spektren vor und nach dem Ausheilen der Be-N-Schicht	111
5.7	ARXPS-Spektren vor und nach Oxidation der Nitridschicht	112
5.8	RBS-Spektrum der Nitridschicht auf Be und daraus ermittelte sowie mittels SDTrim.SP berechnete Tiefenprofile	114
5.9	Mit SDTrim.SP statisch berechnete Tiefenprofile nach Beschuss der Nitridschicht auf Be bei unterschiedlichen D-Energien	116
5.10	TPD-Spektren nach dem Beschuss von sauberem Be, einer Nitridschicht auf Be und einer ausgeheilten Nitridschicht auf Be mit D-Fluenzen weit unterhalb der Sättigungsschwelle	117
5.11	TPD-Spektren nach dem Beschuss von sauberem Be, einer Nitridschicht auf Be und einer ausgeheilten Nitridschicht auf Be mit D-Fluenzen oberhalb der Sättigungsschwelle	118
5.12	Fluenzabhängige Erosion der Nitridschicht durch den Beschuss mit D	120
5.13	Differenz der RBS-Spektren vor und nach der Erosionsserie	121

Tabellenverzeichnis

2.1	XPS-Bindungsenergien der zur Kalibration verwendeten Signale	25
2.2	Teilchendichten von Be-Verbindungen	45
3.1	Chemische Zusammensetzung der Verunreinigungen in den polykristallinen Proben	50

1 Einleitung

1.1 Motivation

1.1.1 Fusion als Energiequelle

Der Wohlstand moderner Gesellschaften basiert auf der praktisch unbegrenzten Verfügbarkeit von Energie. Durch das starke wirtschaftliche Wachstum vor allem in Schwellenländern wie China und Indien wird der weltweite Bedarf an Primärenergie weiter steigen. Die Internationale Energieagentur IEA prognostiziert in einem konservativen Szenario bis zum Jahr 2035 eine Steigerung um 36 % relativ zum heutigen Verbrauch (s. Abb. 1.1). Mehr als 80 % des Energieverbrauchs werden heute durch die Verbrennung der fossilen Brennstoffe Erdöl, Kohle und Erdgas gedeckt [86]. Nach Erreichen des Maximums der Erdölförderung (des so genannten „Peak Oil“) in wenigen Jahrzehnten, könnte durch Intensivierung der Kohleförderung die Energieversorgung noch für einige Jahrhunderte gewährleistet werden [38]. Das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe freiwerdende Treibhausgas CO_2 beschleunigt und verstärkt jedoch den weltweiten Klimawandel und die damit einhergehenden negativen Auswirkungen auf Menschen und die Umwelt [84]. Eine sichere und vor allem nachhaltige Bereitstellung von Energie ist daher eine der größten Herausforderungen der Menschheit für die kommenden Jahrzehnte.

Ein großes Potenzial haben die verschiedenen Quellen erneuerbarer Energie (Wasserkraft, Windkraft, Solarenergie, Geothermie, Biomasse). Ihre Nutzung ist jedoch durch eingeschränkte (zeitliche oder örtliche) Verfügbarkeit, durch geringe Wirkungsgrade und Energiedichten oder durch den Mangel an Standortoptionen beschränkt. Die Kernspaltung als emissionsfreie Energiequelle steht vor dem weitgehend ungelösten Problem der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. Die ökologischen und gesundheitlichen Auswirkungen potenzieller Reaktorunfälle sowie das Thema der Proliferation von Nuklearwaffen führen bei breiten Teilen der Bevölkerung in Deutschland und vielen anderen Ländern zu einer geringen Akzeptanz dieser Technologie. Die einzige Energiequelle, welche zusätzlich noch erschlossen werden kann, ist die Kernfusion. In dem derzeit größten Fusionsexperiment, dem europäischen Gemeinschaftsexperiment JET (Joint European Torus) konnten in einem Hochtemperaturplasma durch die Kernverschmelzung 16 MW erzeugt werden, was 65 % der zur Heizung des Plasmas notwendigen Leistung entspricht [90]. Die Erfolge auf dem Gebiet der Fusion in magnetisch eingeschlossenen Plasmen haben 2005 zu der Entscheidung geführt, in internationaler Zusammenarbeit die Großanlage ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) zu bauen [55, 83]. Das Ziel dieses seit 2007 in Cadarache, Frankreich, im Bau befindlichen Großexperiments ist es zu zeigen, dass die Gewinnung von Fusionsenergie für friedliche Zwecke physikalisch und technologisch möglich ist. Ist das Projekt erfolgreich, so könnten um die Mitte dieses Jahrhunderts erste kommerzielle Kraftwerke auf der Basis der Fusion Strom ins Netz einspeisen.

Ein Fusionskraftwerk erfüllt viele Kriterien, die an eine nachhaltige und verlässliche Energieproduktion gestellt werden [77]. Es ist nicht stark standortlimitiert und die für den Betrieb benötigten Brennstoffe (Deuterium sowie Lithium für die Erzeugung von Tritium) sind über-

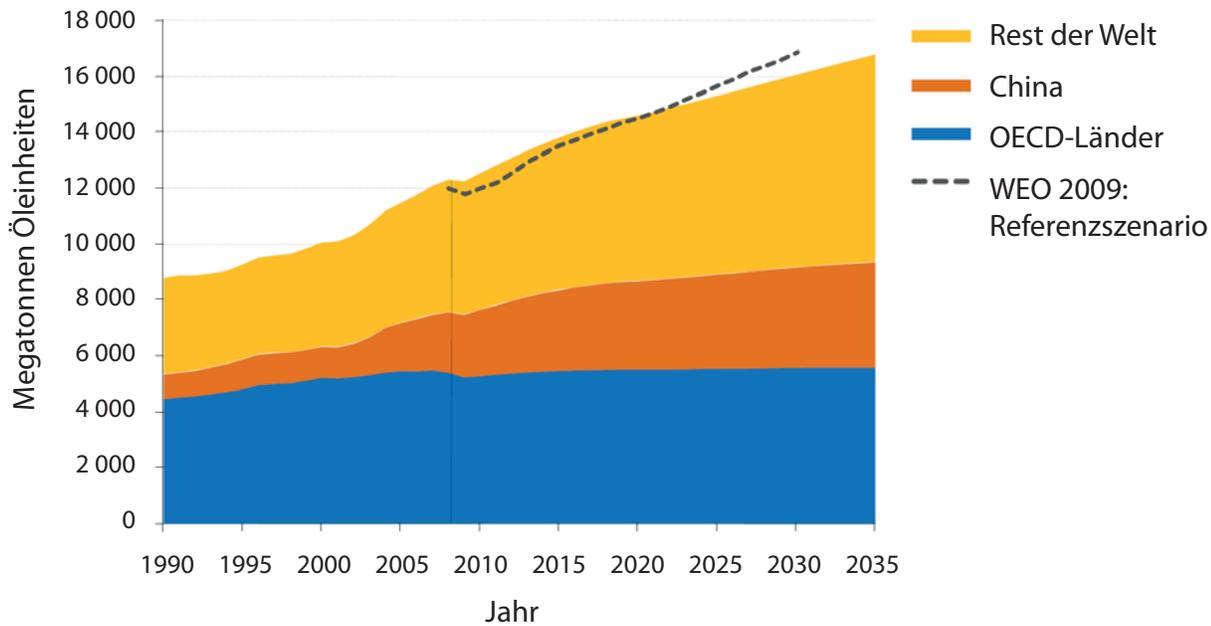


Abbildung 1.1: Beitrag verschiedener Regionen zum weltweiten Energieverbrauch seit 1990 in äquivalenten Rohöl-Einheiten. Die von der IEA im „World Energy Outlook 2010“ erstellte Prognose bis zum Jahr 2035 gilt für das „New Policies Scenario“ [86]. Die gestrichelte Linie zeigt die Prognose laut Referenzszenario des „World Energy Outlook 2009“.

all auf der Welt zugänglich. Fusionsenergie ist emissionsfrei und fast uneingeschränkt zeitlich verfügbar. Die nötige Überwachungszeit von aktivierten Materialien nach Ende der Laufzeit eines Fusionsreaktors kann auf ca. 100 Jahre beschränkt werden [122, 36]. Dies ist zu vergleichen mit einer sicheren Verwahrung über einen Zeitraum in der Größenordnung von einer Million Jahren, welche für die radioaktiven Abfälle aus einem Spaltungskraftwerk vonnöten ist [37]. Kernwaffenfähige Materialien werden für den Betrieb nicht benötigt. Die Nutzung eines Fusionsreaktors zu deren geheimer Proliferation kann daher durch einfache Inspektionen und Messungen verhindert werden. Durch die Konzeption eines Fusionskraftwerks nach geeigneten Sicherheitsstandards kann gewährleistet werden, dass selbst bei einem größten anzunehmenden Unfall aufgrund der dabei frei werdenden Radioaktivität lediglich ein Gebiet von der Größe des Kraftwerksareals evakuiert werden müsste.

1.1.2 Plasma-Wand-Wechselwirkung in Fusionsreaktoren

Das Grundprinzip der Energiegewinnung durch Fusion beruht auf der Verschmelzung leichter Atomkerne zu schwereren. Dabei wird ein Teil der Masse der Edukte in kinetische Energie der Produkte umgewandelt. Auf diese Weise entsteht im Inneren der Sonne aus Wasserstoff Helium – und die Energie, die das Leben auf der Erde ermöglicht. Für zukünftige Fusionskraftwerke wird die Verschmelzung der beiden Wasserstoffisotope Deuterium (D) und Tritium (T) zu Helium angestrebt. Zusätzlich zu dem Heliumkern entsteht dabei ein Neutron und 17.7 MeV Energie. Damit die kurzreichweitige Kernkraft (genauer: die starke Wechselwirkung), welche diese Reaktion verursacht, wirksam werden kann, muss der Abstand zwischen den Teilchen in der Größenordnung von 10^{-15} m liegen. Aufgrund der sich gegenseitig abstoßenden Kernladungen muss dazu die Coulomb-Kraft überwunden werden. Dies ist bei ausreichender kinetischer Energie der Edukte möglich, bzw. bei ausreichend hohen Temperaturen. Durch den

hohen Wirkungsquerschnitt erreicht die D-T-Fusion bei der im Vergleich zu anderen Reaktionen niedrigen Temperatur von ca. 500 Mio.°C eine verhältnismäßig hohe Reaktivität von ca. $8 \times 10^{-22} \text{ m}^3/\text{s}$ [34]. Wird ein Gas auf solch hohe Temperaturen geheizt, so werden durch Stöße Elektronen von Atomrümpfen getrennt. Das resultierende Gas geladener Teilchen wird als Plasma bezeichnet. Aufgrund der Lorentzkraft ist es möglich, die Ionen und Elektronen des Plasmas auf torusförmig geschlossene Magnetfeldlinien zu lenken und die energetischen Teilchen auf diese Weise größtenteils von der Wand des den Reaktionsraum abgrenzenden Vakuumgefäßes fernzuhalten. Bei dem technologisch am weitesten fortgeschrittenen Konzept für einen Fusionsreaktor, dem Tokamak, wird ein Teil des für den Einschluss des Plasmas notwendigen Magnetfeldes durch einen im Plasma selbst induzierten Strom generiert [202].

Der Einschluss ist jedoch nicht perfekt. Die häufigen Stöße führen zu einem kontinuierlichen Teilchenverlust. Eine geeignete Magnetfeldkonfiguration sorgt in modernen Tokamaks dafür, dass Ionen, welche eine letzte geschlossene Flusslinie (die so genannte Separatrix) durchdringen, aus dem Hauptraum entfernt und auf Prallplatten außerhalb des Hauptraumes im so genannten Divertor gelenkt werden. Dennoch sind vor allem die das Plasma begrenzenden Limiter-Oberflächen im Hauptraum des Vakuumgefäßes hohen Teilchenflüssen ausgesetzt. Die Energien der auf die Wände auftreffenden Teilchen reichen von einigen eV im Divertor bis zu mehreren keV im Hauptraum. Die erwarteten Teilchenflüsse liegen im Hauptraum von ITER bei $10^{19} - 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ und an den Prallplatten im Divertor bei bis zu $10^{24} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ [29]. Durch diese energetischen Teilchenflüsse kommt es u. a. zur Zerstäubung von Wandmaterial. Erodierete Atome können in das Reaktionsvolumen, das so genannte Kernplasma, gelangen. Dort verursachen sie durch Brems- und Rekombinationsstrahlung ein Abkühlen des Plasmas sowie durch die Verdrängung von Wasserstoffatomen eine Reduktion der Brennstoffdichte. Beides führt zu einer Unterdrückung der Fusionsreaktionen. Wie die Abbildung 1.2 zeigt, ist abhängig von der Kernladungszahl einer der beiden Effekte limitierend. Während beispielsweise die für das Plasmabrennen tolerierbare Wolfram-Konzentration aufgrund der Strahlungsverluste bei 0.01 % liegt [44], sind Beryllium-Verunreinigungen aufgrund der Brennstoffverdünnung auf 5 % begrenzt [43, 44]. Die Verwendung von Be führt außerdem besonders durch seine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff (s. Kapitel 4) zu einer Reduktion der Verunreinigungskonzentration im Plasma. Dies führt wiederum zu einer geringeren Erosion von Wandmaterial durch Verunreinigungs-Zerstäubung. Untersuchungen bei JET haben den vorteilhaften Effekt dieses „Getterns“ von Verunreinigungen belegt [187, 126]. Diese Eigenschaft und die relativ hohen tolerierbaren Konzentration an Be-Verunreinigungen im Plasma [159] sind die stärksten Gründe für die Entscheidung, Be als Material für die erste Wand im internationalen Fusionsexperiment ITER zu verwenden [55, 83].

Das Fusionsplasma besteht hauptsächlich aus den Elementen D und T, die den Brennstoff der Fusionsreaktion darstellen. Diese Wasserstoffisotope treffen als energetische Teilchen auf die Wand, wo sie wie erwähnt Wandmaterial erodieren, gleichzeitig aber auch implantiert werden. Für den Brennstoffhaushalt im Plasma ist ein Kenntnis der Wasserstoffmenge, die bei der Implantation in die erste Wand dort zurückgehalten wird, sowie über die Temperaturabhängigkeit der Freisetzung vonnöten. Einerseits kann bei zu starker Pumpwirkung der Wand die Brennstoffkonzentration im Plasma unter den für die Zündung und das Plasmabrennen nötigen Wert fallen. Andererseits führt ein möglicherweise thermisch induzierter exzessiver Fluss von Wasserstoff aus der Wand zurück in den Hauptraum zu einer Kühlung des Plasmas, wodurch die Reaktion erlöschen kann. Des Weiteren ist ein detailliertes Wissen über die Parameter für die Wasserstoffaufnahme wichtig in Bezug auf eine mögliche Beeinflussung relevanter physikalischer und chemischer Eigenschaften der ersten Wand. Daraus ergeben sich beispielsweise

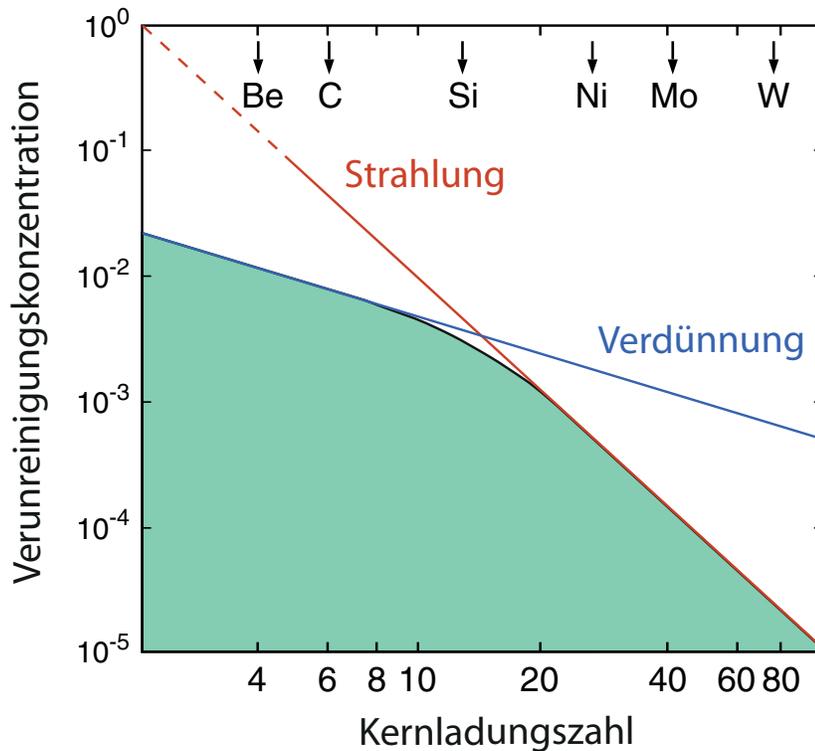


Abbildung 1.2: Maximal erlaubte Verunreinigungskonzentration im Kernplasma eines typischen Tokamak-Experiments in Abhängigkeit der Kernladungszahl [100].

Fragestellungen bezüglich der möglichen Versprödung des Materials (s. z. B. [175, 193, 192, 201] und erhöhter chemischer Erosion [88]. Schließlich werden durch die Radioaktivität des Isotops Tritium Fragen zur Reaktorsicherheit aufgeworfen. Auf der Basis der Bedingung, dass im Falle eines größten anzunehmenden Unfalls keine Evakuierung eines größeren Umkreises vonnöten sein soll, wurde für ITER die maximal erlaubte Menge an mobilisierbarem T innerhalb des Vakuumgefäßes auf 700 g festgesetzt [162]. Um das in der Maschine zurückgehaltene T-Inventar zu reduzieren, ist die Möglichkeit vorgesehen, die erste Wand auf 510 K und die Oberflächen im Divertor auf 620 K zu heizen [150]. Dadurch sollen Wasserstoffisotope freigesetzt und abgepumpt werden. Das temperaturabhängige Freisetzungsverhalten des Wasserstoffs aus dem Wandmaterial bestimmt die Effektivität dieses Verfahrens.

Durch den Eintrag energetischer Teilchen aus dem Plasma kommt es auf den Oberflächen des Vakuumgefäßes sowohl zur Implantation von Wasserstoffisotopen als auch zu physikalischer Zerstäubung und Sublimation oder Verdampfen von Wandmaterial. Atome aus der Wand werden beim Eintritt in das Plasma ionisiert, entlang von Magnetfeldlinien transportiert und an anderer Stelle redeponiert oder implantiert. Besteht die Wand aus Komponenten aus unterschiedlichen chemischen Elementen, so verändert sich dadurch die lokale Elementzusammensetzung der Oberflächen. Auch Restgas-Verunreinigung oder eingeblasene extrinsische Spezies treffen auf die Oberflächen. Die durch den Energie- und Teilcheneintrag aus dem Plasma verursachten thermischen und ioneninduzierten Prozesse (Diffusion, chemische Reaktionen, „ion beam mixing“) führen zur Bildung von Mischungen und chemischen Verbindungen. Die so entstandenen mehrkomponentigen Materialien werden in diesem Kontext als „Mischmaterialien“ („mixed materials“ [50, 106]) bezeichnet. Eine Vorhersage der Zusammensetzung dieser Oberflächenschichten ist äußerst diffizil. Sie ist unter anderem beeinflusst

durch die lokalen spezifischen Teilchenflüsse und deren Energien, die Akkumulation implantierter Atome, präferenzielle Zerstäubung und die Oberflächentemperatur. Diese Bedingungen variieren in einem Fusionsreaktor zeitlich stark und unterscheiden sich in Abhängigkeit der Position der Oberflächen. So betragen beispielsweise die für ITER im Normalbetrieb an der ersten Wand im Hauptraum erwarteten Temperaturen zwischen 450 und 600 K, während für die Oberflächentemperaturen im Divertor zwischen 450 und 1300 K prognostiziert werden [33]. Bei am Plasmarand lokalisierten Instabilitäten (edge localised modes, ELMs) oder (durch starkes Einblasen von Verunreinigungen gedämpften) Plasmadisruptionen wird die Be-Wand im Hauptraum über wenige 100 μs mit Energieeinträgen von bis zu 0.5 MJ/m² belastet [146]. Dabei wird in einer Oberflächenschicht von mehreren 10 μm der Schmelzpunkt von Be (1560 K) überschritten [203]. Im Divertor führen solche Ereignisse zu Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Wolfram (3695 K).

1.1.3 Wasserstoffrückhaltung in Beryllium und Mischmaterialien

Die Rückhaltung beschreibt im Kontext dieser Arbeit die Fähigkeit eines Materials implantierte Fremdatome zu binden. Sie ist definiert als das Verhältnis zwischen der nach der Implantation ermittelten Flächendichte und der Beschussfluenz. Die Rückhaltung von Wasserstoff nach der Implantation in Be ist aufgrund ihrer Bedeutung für die Fusion ein Gebiet reger Forschungsaktivitäten. Eine Übersicht über die experimentellen Befunde der letzten Jahrzehnte (in Bezug auf Be und andere mögliche Materialien für die erste Wand) findet sich in den Arbeiten von Wilson et al. [204], Billone et al. [32], Khomutov et al. [96], Zakharov et al. [211] Longhurst et al. [115], Anderl et al. [13], Causey et al. [39], Skinner et al. [170] und Roth et al. [161]. Viele der Laborexperimente, die als Grundlage für die Extrapolation auf Reaktorbedingungen dienen, leiden unter einer unzulänglichen Charakterisierung der untersuchten Oberflächen und schwer kontrollierbaren Bedingungen während der Experimentführung. Dies führt zu einer Streuung der Messwerte über mehrere Größenordnungen und unterschiedlichen Interpretationen (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Vorhersagen über das Verhalten von Be bei der Wechselwirkung mit dem Fusionsplasma unter bestimmten Bedingungen, die an der ersten Wand eines Fusionsreaktors vorliegen, sind nur möglich wenn fundamentale Eigenschaften dieser komplexen Systeme verstanden werden. In einem Ansatz auf der Ebene von Laborexperimenten kann der Einfluss bestimmter Parameter studiert werden. Auf diese Weise werden dominante Prozesse identifiziert. Eine saubere Experimentführung und eine genaue Kenntnis des untersuchten Systemes sind dabei eine Voraussetzung.

In dieser Arbeit wird daher besonderes Augenmerk auf die Präparation und Kontrolle wohldefinierter Oberflächen gelegt: In den Experimenten an metallischem Be im Kapitel 3 liegt die Oberflächenverunreinigung im Submonolagenbereich. Durch die gezielte Variation einzelner Parameter wird der Einfluss der Materialstruktur sowie der Implantationsenergie und der Fluenz auf die die Rückhaltung und das Freisetzungverhalten von Wasserstoff in Be untersucht. Fragen, die im Laufe dieser Arbeit zu beantworten waren sind unter anderem: Wie groß ist die Rückhaltung nach Implantation sehr niedriger und sehr hoher Fluenzen? Welches atomistische Bild trifft auf die Bindungsstellen für Wasserstoff in den beiden Fluenzbereichen zu? Welche Mechanismen laufen während der thermisch induzierten Freisetzung ab? Welchen Einfluss haben Fluenz, Implantationsenergie und Materialstruktur auf die Freisetzungstemperaturen? Die Interpretation der Ergebnisse mündet in die Entwicklung von Modellen. Die Simulation der Experimente in Computerprogrammen und der Vergleich mit Ergebnissen aus

Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) führen zu einem prinzipiellen Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen.

Die Entstehung von Mischmaterialien sowie die Veränderung ihrer Zusammensetzung durch Temperaturbehandlung oder Beschuss mit energetischen Ionen wurden in zahlreichen Labor- experimenten [172, 64, 191, 75, 159, 68, 110, 105, 109, 107, 156, 99, 106] ebenso untersucht wie an großen Fusionsexperimenten, z. B. an ASDEX [185], TEXTOR [195] und TFTR [80]. Viele Untersuchungen zur Mischmaterialbildung mit Be wurden an der Apparatur PISCES-B [78, 79, 50, 48] und in JET [147, 126] durchgeführt. Die Eigenschaften der entstehenden Mischmaterialien können den Betrieb eines Reaktors entscheidend beeinflussen. Insbesondere verändert sich das Rückhaltevermögen der Oberflächenschicht bezüglich Wasserstoff [119, 132, 14, 19, 163, 23, 180]. Die Vielzahl der Prozesse, die bei der Wechselwirkung von Plasmen mit Oberflächen gleichzeitig ablaufen, führt zu einem hohen Grad an Komplexität. Sowohl die Analyse von Wandmaterialien aus einem Fusionsreaktor als auch Laborexperimente mit Plasmen eignen sich nur beschränkt dazu, ein physikalisches Verständnis der einzelnen Mechanismen zu entwickeln, welche den experimentellen Beobachtungen (Erosion, Wasserstoffrückhaltung, Verbindungsbildung, usw.) zugrunde liegen. Um die Kontrolle der experimentellen Parameter gewährleisten zu können, muss deren Anzahl reduziert werden. Aus diesem Grund wird für die D-Implantation in dieser Arbeit ein monoenergetischer Ionenstrahl verwendet sowie insgesamt auf wohldefinierte Bedingungen geachtet.

Aufgrund der von Zalkind et al. [214] sowie Linsmeier und Wanner [112] untersuchten erheblichen Reaktivität von Be gegenüber Sauerstoff sind Untersuchungen zum Verhalten von Wasserstoff in Be und zur Bildung von Be-haltigen Mischmaterialien oft durch eine unkontrollierte Oxidation beeinflusst (s. z. B. [160, 24]). Bei der Untersuchung der Rückhaltung von in Be implantiertem Wasserstoff ist dieses Problem verstärkt durch die ioneninduzierte Oxidation der Oberfläche [215, 212]. Das Oxidationsverhalten von Be und Be-Mischmaterialien muss daher ebenso wie der Einfluss der Oxidbildung auf die Rückhaltung und das Freisetzungsverhalten von implantiertem Wasserstoff gesondert untersucht werden.

Es gibt in der Literatur äußerst wenige dedizierte Arbeiten zum Verhalten von Wasserstoff (Löslichkeit, Diffusivität, Adsorption und Desorption) in BeO [63, 120, 116, 117, 119, 214, 32]. Eine Untersuchung der Rückhaltung und des Freisetzungsverhaltens von D in BeO, wie sie in dieser Arbeit im Kapitel 4 durchgeführt wird, ist daher einerseits von unmittelbarer Relevanz für die Abschätzung des Tritium-Inventars in einer oxidierten ersten Wand aus Be. Andererseits geben diese Messungen durch den direkten Vergleich mit den Messungen im Kapitel 3 an subatomar sauberen metallischen Be-Oberflächen Aufschluss über den Einfluss einer Oxidschicht auf das beobachtete Verhalten von Wasserstoff in Be.

Die Bildung von Be-N-Mischschichten beim Auftreffen energetischer Stickstoffionen auf Be ist in letzter Zeit aufgrund der erfolgreichen Verwendung von N₂ als Kühlgas in Tokamak-Experimenten in den Fokus geraten. Die im Kapitel 5 vorgestellten Untersuchungen zur Nitridbildung durch Implantation sowie zu den Eigenschaften dieser Verbindungen (u. a. bzgl. der Wasserstoffrückhaltung) sind die ersten auf diesem Gebiet. Sie dienen als Grundlage für die ersten Experimente mit N₂ an JET nach dem Einbau der ITER-ähnlichen Wand (ITER-like wall, ILW) [127, 149]. Die durch diese Laboruntersuchungen erarbeitete einzigartige Expertise hat zu einer starken Zusammenarbeit mit dem JET-Team und zur Übernahme der wissenschaftlichen Koordination für den Experimentvorschlag WG6.6 zur Stickstoffbilanz in der Experimentkampagne C28 geführt.

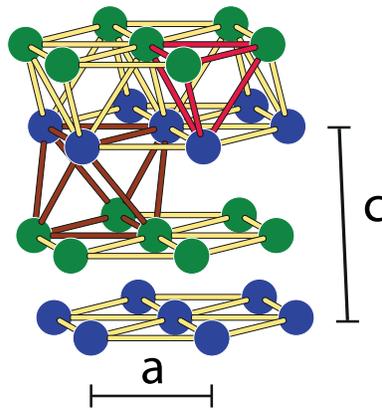


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die farblich unterschiedlichen Atome verdeutlichen die Stapelfolge im Be-Kristall. Die Seitenlänge a beträgt 2.25 \AA , c beträgt 3.53 \AA . Eine Oktaederlücke ist mit braunen Kanten eingezeichnet, eine Tetraederlücke mit roten.

1.2 Eigenschaften von Beryllium und dessen Verbindungen

Der Betrieb eines Fusionsreaktors bedingt für die Materialien der ersten Wand eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften. Davon wird im Folgenden nur eine Auswahl beschrieben, welche auch für die Untersuchungen in dieser Arbeit von besonderem Interesse ist.

1.2.1 Kristallstruktur von metallischem Beryllium

Beryllium kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hexagonal cubic packing, hcp, s. Abb. 1.3 und Tabelle 2.2). Von allen Elementen, die ein hcp-Gitter ausbilden, hat Be den niedrigsten Wert für das Verhältnis der Kantenlängen in der hexagonalen Einheitszelle [3]:

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{3.53}{2.25}} = 1.57$$

Für ideale Kugeln gleicher Größe beträgt dieser Wert $\sqrt{8/3} = 1.633$. Der niedrige Wert für Be ist auf die (für Metalle unübliche) stark anisotrope Verteilung der Bindungorbitale zurückzuführen. Eine Überlagerung von sp - und sp^2 -hybridisierten Orbitalen führt zu einer erhöhten Elektronendichte innerhalb der (0001) -orientierten Basalebene, genauer gesagt in den Dreiecken, welche die Grundflächen der Tetraederlücken bilden [209, 3, 66]. Gleichzeitig kommt es zu einer starken Bindung zwischen den Basalebene [209]. Diese spiegelt sich auch in der Stapelfolge ABA der Basalebene wider. Eine solche Anisotropie wirkt sich auf die Diffusionsprozesse für Zwischengitteratome aus und beeinflusst die Ausbildung von Defekten [71, 72, 207]. Der Einfluss anisotroper Diffusionsprozesse auf die Wasserstoffrückhaltung bei Implantation energetischer Ionen wurde in bisherigen Untersuchungen vernachlässigt. Er wird im Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

1.2.2 Wasserstoff in Beryllium

Adsorption und Desorption

Lossev und Küppers [116, 117] sowie Zalkind et al. [214] haben gezeigt, dass molekularer Wasserstoff bei Raumtemperatur nicht an Be-Oberflächen adsorbiert. Die Aktivierungsbarriere beträgt wenigstens 0.3 eV und kann in Analogie zu dem an Aluminium (welches sich chemisch in vieler Hinsicht ähnlich verhält wie Be) beobachteten Verhalten auf ≥ 1 eV abgeschätzt werden [117]. Atomarer Wasserstoff hingegen adsorbiert an sauberen Be-Oberflächen mit einem Haftkoeffizienten nahe 100 %. Mit den Parametern von Lossev und Küppers ergibt sich für die temperaturaktivierte Desorption folgender Arrhenius-Ausdruck zweiter Ordnung:

$$\frac{dn_{des}}{dt} [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}] = 10^{-4} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}] \cdot n_{ads}^2 \cdot \exp\left(\frac{-0.87 \text{ eV}}{k_B T}\right)$$

Hierbei ist n_{des} die Anzahl desorbierender Wasserstoffmoleküle pro Fläche und n_{ads} die Flächendichte adsorbierter Atome.

Löslichkeit

Aus Experimenten zur Löslichkeit von Wasserstoff in Be sind unterschiedliche Resultate bekannt [91, 182, 119, 32, 39]. Die ermittelten Reaktionsenthalpien liegen zwischen 0 und 1 eV pro Wasserstoffatom. Die rezenten Messungen von Swansiger [182], Shapovalov und Dunkel'skii (s. [39]) und Macaulay-Newcombe et al. [119] zeigen ein stark endothermes Verhalten der Wasserstoffaufnahme. Der von Swansiger aus der thermischen Beladung mit Tritium bei verschiedenen Temperaturen ermittelte Ausdruck für die Löslichkeit lautet [182, 39]:

$$S [\text{H/Be atm}^{1/2}] = 18.2 \exp\left(\frac{-1.0 \text{ eV}}{k_B T}\right)$$

Der Wert im Zähler des Exponenten ist dabei (nach Inversion des Vorzeichens) die Lösungswärme, die i. A. auch Reaktionsenthalpie oder Bildungsenthalpie genannt wird. Die meisten Messungen zur Löslichkeit sind mehr oder weniger stark durch Oberflächenverunreinigungen (im Speziellen durch das dominierende Oberflächenoxid) beeinflusst. Experimente von Wampler [199] an Einkristallen (in denen die Beeinträchtigung durch Oberflächenprozesse in einer geeigneten Experimentführung vermieden wurde) deuten auf eine Löslichkeit bei Raumtemperatur hin, die noch geringer ist als die von Swansiger ermittelte. Bei 1000 K und einem für ein Plasmaexperiment typischen Druck in der Größenordnung von 10^{-6} mbar beträgt die Gleichgewichtskonzentration an gelöstem Wasserstoff nach dem Ausdruck von Swansiger höchstens $C = S p^{1/2} = 5.3 \cdot 10^{-9}$ D/Be. Da der Lösungsprozess endotherm ist, ergibt eine Extrapolation auf Raumtemperatur eine noch weit geringere Löslichkeit im perfekten Kristallgitter.

Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie bestätigen die stark endotherme Wasserstoffaufnahme in Be. Bei einem Vergleich der experimentellen mit den aus der DFT resultierenden Werte ist auf die Wahl des geeigneten Referenzzustandes zu achten (vgl. Unterabschnitt zur DFT im Abschnitt 2.1.4). Welcher Ausgangszustand als Referenz für die Berechnung der Reaktionsenthalpie je Gas-Atom opportun ist, kommt auf das zu beschreibende Experiment an. Typischerweise wird die Löslichkeit in Experimenten bestimmt, in denen der zu beladende Festkörper ins thermische Gleichgewicht mit dem bei einem bestimmten Druck vorhandenen Gas gebracht wird. Da Wasserstoff in solchen Experimenten molekular angeboten wird, ist der natürliche Referenzzustand jener eines Wasserstoffatoms mit der halben

Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls außerhalb des unbeladenen Festkörpers. Diese Konvention ergibt sich in den erwähnten Experimenten zur Bestimmung der Löslichkeit von selbst und wird bei Causey [39], sowie bei den DFT-Rechnungen von Ganchenkova et al. [66] und Allouche et al. [11] explizit übernommen. Ganchenkova et al. berechnen für die Lösungswärme 1.58 eV, Allouche 1.48 eV.

DFT-Rechnungen von Krimmel et al. [101], Ganchenkova et al. [66, 67] und Allouche et al. [11] für geringe H-Konzentrationen im perfekten Be-Gitter zeigen einheitlich, dass die stabilste Position für ein gelöstes H-Atom innerhalb der Tetraederlücken in oder nahe der Basalebene liegt. Channeling-Messungen von Vianden et al. [194], in denen die Atomposition von H nach der Implantation als energetische Ionen in Be untersucht wurde, zeigen ebenfalls, dass der Wasserstoff vorwiegend Positionen nahe der Basalebene besetzt. Es wurde allerdings nicht geklärt ob die detektierten Wasserstoffatome interstitiell gelöst sind oder an (möglicherweise durch die Implantation induzierten) Defekten festsitzen.

Nach Implantation hoher D-Fluenzen in Be wurden in verschiedenen Experimenten bei Raumtemperatur lokale D-Konzentrationen von 0.26 bis zu 0.39 D/Be ermittelt [155, 198, 74]. Werte, die so weit oberhalb der Löslichkeitskonzentration des perfekten Metallgitters liegen, können nur durch das Festsetzen von D an intrinsischen oder extrinsischen Defekten erreicht werden. Zu den intrinsischen Defekten gehören Korngrenzen in polykristallinen Materialien. Extrinsische Defekte können beispielsweise durch die Implantation energetischer Ionen erzeugt werden. Die Entstehung extrinsischer Defekte und die möglichen Auswirkungen beider Defekttypen auf die Wasserstoffrückhaltung in Be werden im Kapitel 3 beschrieben.

Diffusion

Die Diffusion von Wasserstoff in Metallen verläuft mehrere Größenordnungen schneller als jene schwererer Elemente [142]. Dabei bewegen sich die Wasserstoffatome üblicherweise auf Zwischengitterplätzen, sind also interstitiell gelöst.

Aus experimentellen Untersuchungen verschiedener Forschungsgruppen resultieren stark variierende Aktivierungsbarrieren E_D für die Diffusion von D in Be zwischen 0.04 und 2.5 eV. [32, 39]. Von Abramov et al. [1] wurde aus Messungen der gasgetriebenen Permeation an polykristallinem Be mit einer Reinheit von 99.0 wt% folgender Arrhenius-Ausdruck abgeleitet:

$$D \text{ [m}^2\text{s}^{-1}] = 8.0 \cdot 10^{-9} \exp \frac{-0.36 \text{ eV}}{k_B T} \quad (1.1)$$

Mit den hier angegebenen Werten für den Vorfaktor D_0 und die Aktivierungsbarriere konnten auch die von Macaulay-Newcombe et al. [119] gemessenen Desorptionstemperaturen und Peakformen nach thermischer Beladung polykristalliner Proben derselben Reinheit einigermaßen gut reproduziert werden. Der Ausdruck 1.1 ist somit unter den rezenteren Messungen für die Diffusivität von D in Be der am besten verifizierte.

Die aus DFT-Rechnungen resultierenden Aktivierungsbarrieren für die Zwischengitterplatz-Diffusion von H in Be liegen zwischen 0.38 eV [66] und 0.41 eV (parallel) bzw. 0.74 eV (senkrecht zu den Basalebene) [11]. Diese Werte liegen im selben Bereich bzw. tendentiell etwas höher als jener aus den Experimenten von Abramov.

Berylliumhydrid

Über ein organometallisches Syntheseverfahren lässt sich ein stabiles Berylliumhydrid, BeH_2 , herstellen [22, 173]. Es zersetzt sich bei knapp über 500 K [26] bzw. bei 540 K [49] unter

Abgabe von molekularem Wasserstoff. In einem Be–D-Mischplasma kommt es zur Ausbildung der entsprechenden heteronuklearen Moleküle und folglich zu Kodeposition [46] von Wasserstoffisotopen mit Be. Neben der (orthorombisch raumzentrierten) kristallinen Form (Dichte s. Tabelle 2.2) existiert auch ein amorphes Dihydrid [2]. In DFT-Rechnungen erweisen sich auch amorphe Hydride mit davon abweichenden Stöchiometrien als stabil [11].

1.2.3 Zerstäubung, Verdampfen und Schmelzen von Beryllium

Einer der entscheidenden Gründe, weshalb sich Be für die Verwendung in (experimentellen) Fusionsreaktoren eignet, ist seine geringe Kernladungszahl 4. Diese ist verknüpft mit einer geringen Masse von 9 amu, welche wiederum einen relativ niedrigen Schwellenwert für die physikalische Zerstäubung durch D impliziert. Eine verstärkte Zerstäubung durch die Ausbildung chemischer Bindungen mit Wasserstoffisotopen (wie bei der chemischen Zerstäubung von C durch D) spielt bei Be eine untergeordnete Rolle [49]. Dies liegt in erster Linie daran, dass die beim Beschuss von C an der Probenoberfläche entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen flüchtig sind, während Berylliumhydrid unter Standardbedingungen fest ist und sich unterhalb der Temperatur, bei der es flüchtig wird, bereits wieder zersetzt.

Durch die vergleichsweise gute Wärmeleitfähigkeit von Be in der Größe von $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (bei 300 K) ist ein schnelles Abführen der Wärme an die unter der plasmaexponierten Oberfläche liegende Kühlstruktur gegeben. Dennoch bedeutet der geringe Schmelzpunkt von 1560 K, dass Be unter erhöhter thermischer Belastung leicht schmelzen kann (s. Abschnitt 1.1.2). Dies kann lokal einen starken Materialverlust zusätzlich zur physikalischen Zerstäubung zur Folge haben. Unter bestimmten Bedingungen kann sich jedoch der geringe Dampfdruck auch als Vorteil erweisen. Durch die schützende Dampfwolke, die sich vor dem Festkörper aufbaut, könnte die thermische Last reduziert werden [204]. Außerdem können Schäden durch die stärkere Be-Erosion mittels Plasmaspritzen in situ ausgebessert werden. So wurde die Verwendung von Be sogar im Divertor vorgeschlagen, wo die Oberflächen größeren Teilchenflüssen ausgesetzt sind als an der Wand im Hauptraum [174].

1.2.4 Berylliumoxid

Metallisches Be ist gegenüber Sauerstoff höchst reaktiv [213, 112]. In Anwesenheit von atomarem oder molekularem Sauerstoff oder von Wassermolekülen bildet sich bei Raumtemperatur eine wenige nm dicke Oxidschicht, welche selbstpassivierend wirkt und ein weiteres Wachstum der Schicht verhindert. Bei erhöhter Temperatur können in O_2 -Atmosphäre Schichten mit einer Dicke von mehreren 10 nm aufwachsen [73, 28, 163]. Nach Temperaturbehandlung in Sauerstoff-Atmosphäre bei mehr als 1000 K über mehrere Stunden führen die durch die Oxidschicht induzierten Spannungen zum spröden Versagen der Oberfläche. Dadurch wird die Oxidation beschleunigt und die Probenoberfläche zerfällt zu einem Pulver [59].

BeO kristallisiert in einer hexagonalen Wurzit-Struktur [171] (zur Dichte s. Tabelle 2.2). Es ist ein elektrischer Isolator mit einer Bandlücke von ca. 10.6 eV [158]. Bei einer wenige Monolagen dicken Oxidschicht liegen die XPS-Bindungsenergien der Rumpfelektronen in der O 1s-Region knapp oberhalb von 532 eV [155]. Bei dickeren Schichten verschiebt sich sowohl das O 1s als auch das Be 1s-Signal zu größeren Bindungsenergien, was teilweise auf eine Aufladung des isolierenden Materials zurückzuführen ist (s. Kapitel 4).

1.2.5 Berylliumnitrid

Das binäre Festkörperphasendiagramm von Be und N weist eine stabile Nitridphase auf, das kubische α -Be₃N₂ [145] (zur Dichte s. Tabelle 2.2). Bei Atmosphärendruck durchläuft diese Verbindung bei Temperaturen zwischen 1700 und 1800 K einen Festkörper-Phasenübergang in die hexagonale Modifikation β -Be₃N₂. Im Vakuum zerfällt es bei 1670 K in Be und N₂ [81]. Die Freie Standardenthalpie ΔG_f^0 (standard Gibbs free energy of formation) für die Bildung des α -Be₃N₂ beträgt 5.52 eV [25]. Dieser Wert liegt sehr nahe am ΔG_f^0 für Berylliumoxid (6.00 eV).

Bei der Exposition an Luft wird die Bildung von Berylliumnitrid nicht beobachtet. Gulbransen und Andrew haben das Nitrid durch thermische Behandlung von Be in einer N₂-Atmosphäre erzeugt und eine sehr hohe Aktivierungsbarriere von 3.25 eV für den ratenlimitierenden Prozess ermittelt [73]. Eine dicke Oxidschicht auf der Be-Oberfläche unterdrückt die Nitridbildung.

Soto et al. [177] haben durch Laser-Ablation in N₂-Atmosphäre dünne Nitridschichten erzeugt. Die maximale N-Konzentration in diesen Schichten entspricht der Stöchiometrie von Be₃N₂. Nach Ablation bei Raumtemperatur beträgt die mit XPS an diesen Schichten gemessene Bindungsenergie der Be 1s-Photoelektronen 114.0 eV. Ablation bei 1023 K führt zu einer Bindungsenergie von 114.6 eV [45, 176]. Soto et al. haben außerdem an Be₃N₂ eine optische Bandlücke von 3.8 eV ermittelt. DFT-Rechnungen ergeben für die Bandlücke Werte von über 4 eV [18, 17, 138]. Das stöchiometrische Nitrid kann daher bei den Betriebstemperaturen der ersten Wand als elektrisch isolierend angesehen werden.

1.3 Fragestellungen dieser Arbeit

Motiviert durch das beschriebene Fernziel und auf der Basis des derzeitigen Kenntnisstandes ergibt sich als Zielsetzung dieser Arbeit die Untersuchung folgender Fragestellungen:

- Rückhaltung und Freisetzungstemperaturen nach Implantation von Wasserstoff in metallisches Beryllium in Abhängigkeit der Fluenz, der Implantationsenergie und der Materialstruktur
- Entwicklung eines atomistischen Verständnisses bezüglich der verschiedenen Bindungsstellen und bezüglich der Mechanismen die zur thermisch induzierten Freisetzung führen
- Thermisches Oxidationsverhalten von Beryllium
- Rückhaltung und temperaturabhängiges Freisetzungverhalten von Wasserstoff in Berylliumoxid
- Erzeugung und Eigenschaften eines durch Implantation von Stickstoff in Beryllium erzeugten Mischmaterials
- Wechselwirkung des Beryllium-Stickstoff-Mischmaterials mit energetischen Wasserstoffionen

2 Methoden

Der Großteil der Messungen in dieser Arbeit wurden an der UHV-Apparatur ARTOSS des IPP durchgeführt. Diese Apparatur wurde eigens für die Präparation und Analyse von Mischmaterialien aus Elementen konzipiert, die potenziell an der ersten Wand von Fusionsexperimenten vorkommen [69, 108]. Sie verfügt über zahlreiche präparative und analytische Möglichkeiten.

2.1 In-situ Analytik

Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen zu den für diese Arbeit wichtigsten Analysemethoden dargelegt. Dabei wird speziell auf Details der ARTOSS-Apparatur und verwendete Experimentparameter eingegangen.

2.1.1 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Das Grundprinzip der Photoemission von Elektronen beruht auf der Lichtquantenhypothese, die auf A. Einstein zurückgeht [56]. Diese besagt unter anderem, dass bei der Bestrahlung von Materie mit Licht die Energie des eingestrahlt Lichts in diskreten Paketen (Quanten) absorbiert wird. Bei monochromatischem Licht haben alle Lichtquanten (Photonen) eine Energie von $h\nu$, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Lichtes bezeichnet. Die Energiequanten werden jeweils an ein einzelnes Elektron übertragen. Dieses kann dadurch von der Bindung an den Atomkern gelöst und von der Probe emittiert werden.

Zur Anregung der Elektronenemission wird bei der röntgeninduzierten Photoemissionsspektroskopie (X-ray induced Photoemission Spectroscopy, XPS) Röntgenstrahlung verwendet. Die Energie $h\nu$ von Röntgenquanten reicht aus, um stark gebundene kernnahe Elektronen freizusetzen. In dieser Arbeit wird dazu die $K\alpha$ -Strahlung einer Magnesium-Anode verwendet. Die Photonenenergie beträgt $h\nu = 1253.6$ eV. Ein großer Bereich der Probe wird mit diesem Röntgenlicht bestrahlt. Elektronen, welche innerhalb des einstellbaren Analyseflecks (der für alle Messungen in dieser Arbeit einen Durchmesser von 0.8 mm hat) und unter einem Winkel innerhalb der Akzeptanz des Spektrometers emittiert werden, werden mithilfe einer Abbremsoptik (Omni Focus III) und eines Halbkugelanalysators (Physical Electronics 10–360, Durchmesser 280 mm) nach ihrer Energie selektiert und mittels eines 16-kanaligen Elektronenvervielfachers detektiert. Da jedes chemische Element in der Probe spezifische Bindungsenergien der Rumpfelektronen besitzt, kann aus der energieabhängigen Emissionsrate auf die Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Durch den Einfluss der lokalen chemischen und strukturellen Umgebung des emittierenden Atoms kommt es zu Verschiebungen in den Bindungsenergien der kernnahen Elektronen von bis zu einigen eV. Dadurch geben die XPS-Spektren nicht nur Aufschluss über die Elementzusammensetzung, sondern können auch zur chemischen Analyse verwendet werden.

Für ein detaillierteres Verständnis der Faktoren, welche die gemessenen XPS-Intensitäten und Bindungsenergien beeinflussen, kann der Photoemissions-Prozess in drei Teilschritte zer-

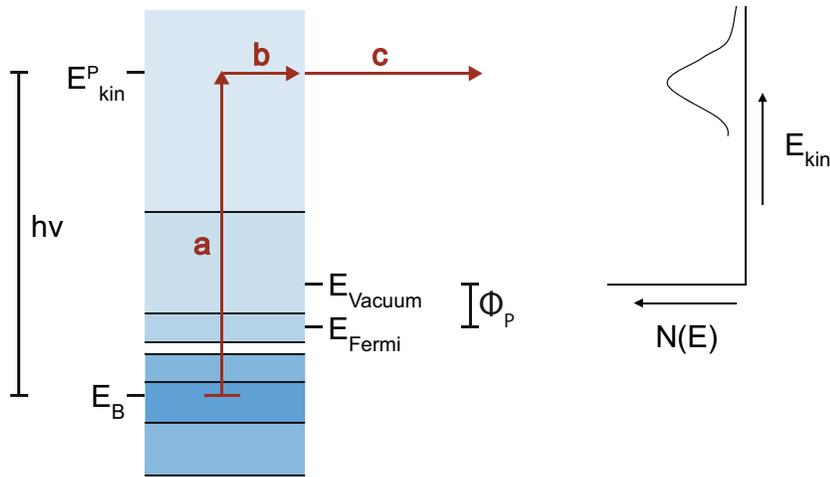


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Teilschritte des Photoemissions-Prozesses: (a) Anregung, (b) Diffusion und (c) Emission. Die unterschiedlichen Farbtöne stellen die Zustandsdichten innerhalb der Probe dar. Im Kontinuum weit oberhalb des Vakuumniveaus sind diese nicht mehr energieabhängig, sodass die Übergangswahrscheinlichkeit (und somit die Zählrate) von der Variation der Zustandsdichte im Anfangszustand bestimmt wird.

legt werden, wie in der Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

a Anregung

Die Wahrscheinlichkeit P dafür, dass ein Elektron durch Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ von einem lokal an ein Atom gebundenen Zustand mit der Energie E_B (relativ zur Fermi-Energie) in einen Zustand mit Energie $E_B + h\nu$ angeregt wird, kann geschrieben werden als:

$$P(E_B, h\nu) \propto |\mu_{fi}|^2 \cdot D_i(E_B) \cdot D_f(E_B + h\nu)$$

Hierbei ist $D_i(E_B)$ die Dichte der mit Elektronen besetzten Zustände bei der Energie E_B und $D_f(E_B + h\nu)$ ist die Dichte der unbesetzten Zustände bei der Energie $E_B + h\nu$. Letztere ist bei Energien weit oberhalb des Vakuumniveaus praktisch konstant, sodass herkömmliche XPS-Spektren (d. h. bei konstanter Anregungsfrequenz ν im Röntgenbereich) die Energiezustände der gebundenen Elektronen widerspiegeln. Das Übergangsmatrixelement μ_{fi} bestimmt bei besetztem Anfangszustand i und unbesetztem Endzustand f die Wahrscheinlichkeit, mit welcher der Übergang stattfindet. Dieser Wert variiert sowohl zwischen den Elementen als auch zwischen den einzelnen Bindungszuständen in einem Element.

b Diffusion und Abschwächung

Sobald ein Elektron durch die Absorption eines Photons von der lokalen Bindung an ein Atom gelöst wurde, bewegt es sich bei der Energie $E_B + h\nu = E_{kin}^P$ gleich einem Diffusionsprozess durch den Festkörper. Mit zunehmender Länge des Diffusionspfades summieren sich geringe Energieverluste durch inelastische Stöße. Diese führen zu einem inelastischen Untergrund in den XPS-Spektren. Außerdem wird dadurch ein zunehmender Anteil der angeregten Elektronen wieder absorbiert. Diese beiden Effekte haben eine Abschwächung der Signalquellenstärke

σ zur Folge, welche aus einer Schicht der Dicke dl in einer bestimmten Tiefe l unterhalb der Oberfläche stammt. Die Abschwächung ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{d\sigma}{dl} = -\frac{\sigma}{\lambda_M(E_{kin}^P)}$$

Die effektive Abfalllänge $\lambda_M(E_{kin}^P)$ ist typischerweise in der Größe von einigen nm [165, 197]. Sie ist verknüpft mit der spezifischen mittleren freien Weglänge (inelastic mean free path, IMFP) der Elektronen durch das untersuchte Material M , das in diesem Kontext als Matrix bezeichnet wird [87]. Sie hängt von der kinetischen Energie E_{kin}^P der angeregten Elektronen in der Probe ab sowie von der Atomsorte und Teilchendichte der Matrix. Durch Lösen der Differentialgleichung ergibt sich das Beer-Lambert'sche Gesetz exponentieller Dämpfung.

$$\sigma(l) = \sigma(0) \cdot \exp\left(-\frac{l}{\lambda_M(E_{kin}^P)}\right)$$

Da die Reichweite der anregenden Photonen bei Verwendung von Röntgenstrahlung typischerweise einige μm beträgt, kann die Quellstärke $\sigma(0)$ (vor der Abschwächung durch darüber liegende Schichten) über die XPS-Informationstiefe von einigen nm (in der Größenordnung von $\lambda_M(E_{kin}^P)$) als konstant angenommen werden. Durch Integration über die Tiefe erhält man die Signalintensität bei der Energie E_{kin}^P aus einer (homogen durchmischten) Schicht der Dicke d .

$$\begin{aligned} I_A^d &= \int_0^d \sigma(l) dl \\ &= \lambda_M(E_{kin}^P) \cdot \sigma(0) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_M(E_{kin}^P)}\right)\right] \end{aligned}$$

Für eine massive Probe gilt $d \gg \lambda_M(E_{kin}^P)$ und somit

$$I_A^\infty = \lambda_M(E_{kin}^P) \cdot \sigma(0) .$$

Die Absolutwerte von $\sigma(0)$ und der letztendlich gemessenen Zählrate hängen einerseits von physikalischen Parametern wie den Zustandsdichten im Festkörper und den Übergangsmatrixelementen ab. Andererseits spielen auch experimentenspezifische Faktoren eine Rolle, unter anderem die Ausdehnung des Analyseflecks, der Emissionswinkel und die Transmission des Analysators. Für einen gegebenen experimentellen Aufbau und konstanten Messparametern sind allerdings die relativen gemessenen Intensitäten nur noch vom analysierten Probenmaterial abhängig. Man kann daher für jeden elektronischen Bindungszustand eines Elements A einen empirisch bestimmten relativen Empfindlichkeitsfaktor angeben. In dieser Arbeit wird stets der Bindungszustand verwendet, der für das Element A die größte Empfindlichkeit liefert. Der Empfindlichkeitsfaktor S_A ist proportional zu $\lambda_M^A \cdot \sigma_A$. Der Einfluss der Matrix M auf die Abfalllänge ist nach Wagner et al. [196, 197] gering und wird oft vernachlässigt. In dieser Näherung sind die Empfindlichkeitsfaktoren elementspezifisch und unabhängig von dem analysierten Mischmaterial. Für die in die ARTOSS-Apparatur integrierte XPS-Anlage liegen diese Werte in dem Handbuch von Moulder et al. [139] tabelliert vor. Mithilfe der Empfindlichkeitsfaktoren erhält man beispielsweise für eine homogene Mischung AB aus den Elementen A und B das Konzentrationsverhältnis aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A}{\lambda_{AB}^A \cdot \sigma_A} \cdot \frac{\lambda_{AB}^B \cdot \sigma_B}{I_B} \approx \frac{S_B}{S_A} \frac{I_A}{I_B}$$

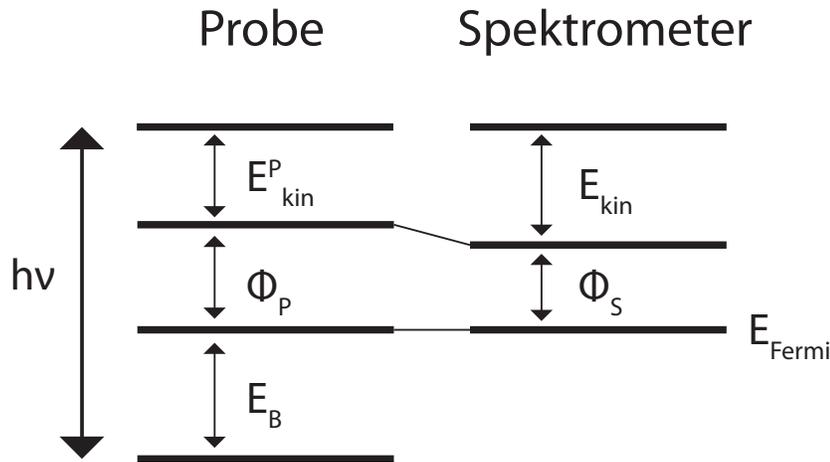


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus für die Bestimmung der Bindungsenergie aus der mit XPS gemessenen kinetischen Energie.

Entsprechend gilt allgemeiner für die Konzentration des Elements i in einem Mischmaterial, das aus einer beliebigen Anzahl an Elementen besteht:

$$\frac{C_i}{\sum_j C_j} \approx \frac{I_i}{S_i} \sum_j \frac{S_j}{I_j}$$

Die Intensitäten I_i werden aus den Integralen der entsprechenden Elementsignale bestimmt. Für eine erste Abschätzung der Elementzusammensetzung einer Oberfläche kann diese Berechnung in dem Programm MULTIPAK [57] anhand eines Übersichtsspektrums über den gesamten zugänglichen Bindungsenergiebereich automatisiert durchgeführt werden. Eine exaktere Analyse ist insbesondere dann nötig, wenn nicht von einem homogen durchmischten Material innerhalb der Informationstiefe ausgegangen werden kann. In diesem Fall ist eine Anpassung der hochaufgelösten Spektren in den einzelnen Bindungsenergieeregionen erforderlich (s. Abschnitt 5.2). Sind die Abfalllängen und Empfindlichkeitsfaktoren bekannt, so lässt sich aus den relativen Intensitäten der XPS-Signale auch die Dicke einer homogenen dünnen Schicht auf einem homogenen Substrat aus einem anderen Material bestimmen [205].

Um unterscheiden zu können, ob es sich bei dem untersuchten Material um eine homogene Mischung oder um ein Schichtsystem handelt, bzw. um die Schichtreihenfolge zu bestimmen, kommt die Methode der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie zur Anwendung (angle resolved XPS, ARXPS). Dabei wird die Probe für die Messung um einen bestimmten Winkel gedreht. Anstelle der senkrecht aus der Probe austretenden Elektronen werden dadurch jene analysiert, die unter einem größeren Winkel austreten. Diese müssen innerhalb der Probe einen längeren Weg bis zur Oberfläche zurücklegen. Die Intensität aus einer bestimmten Tiefe, wird daher bei gedrehter Probe stärker abgeschwächt. Der Beitrag der Oberfläche zum Gesamtsignal ist verstärkt.

c Emission und Energieanalyse

Erreicht ein angeregtes Elektron ohne Energieverlust die Probenoberfläche, muss es beim Übergang ins Vakuum noch die materialspezifische Austrittsarbeit Φ_P überwinden und wird dann mit der aus der Abbildung 2.2 abzulesenden kinetischen Energie emittiert.

$$E_{kin}^P = h\nu - E_B - \Phi_P \quad (2.1)$$

Element	Ag	Au	Cu
Bindungszustand	$3 d_{5/2}$	$4 f_{7/2}$	$2 p_{3/2}$
Energie [eV]	368.22	83.95	932.62

Tabelle 2.1: XPS-Bindungsenergien der zur Kalibration verwendeten Signale.

E_B wird dabei relativ zur Fermi-Energie angegeben und ist in dieser Gleichung positiv. Im Messmodus mit fester Transmission des Analysators (fixed analyser transmission, FAT), der für alle Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Potenzialdifferenz zwischen den beiden Halbschalen des Halbkugelanalysators während einer Messung konstant. Dadurch gelangen ausschließlich Elektronen mit einer fest vorgegebenen kinetischen Energie, der so genannten Durchtrittsenergie (pass energy, E_{pass}) hindurch. Durch kontinuierliche Variation der Spannungen in der Abbremsoptik im Laufe einer Messung werden Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie vor Eintritt in den Halbkugelanalysator auf die Durchtrittsenergie abgebremst. Da eine geringere E_{pass} zwar zu einer besseren Energieauflösung aber gleichzeitig zu einem größeren Intensitätsverlust führt, ist die gewählte Durchtrittsenergie meist ein Kompromiss aus möglichst hoher Auflösung und ausreichender Zählrate. In dieser Arbeit wurden Durchtrittsenergien von 117.4 eV für die Übersichtsspektren und 24.5 eV für die hochaufgelösten Spektren der einzelnen Bindungsenergieregionen (u. a. Be 1s, O 1s, N 1s) verwendet.

Liegt das Spektrometer auf demselben (Erd-)Potenzial wie die analysierte Probenoberfläche, so gleichen sich die jeweiligen Fermi-Niveaus an (s. Abb. 2.2). Die Bindungsenergie E_B kann mit der spektrometerspezifischen Austrittsarbeit Φ_S aus der vom Spektrometer gemessenen Energie E_{kin} berechnet werden.

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_S$$

Die konstante (von der Probe unabhängige) Austrittsarbeit Φ_S wird in der Praxis dazu verwendet, die Energieskala in der Messsoftware an die zur Kalibration verwendeten Signale anzupassen. In der Tabelle 2.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Kalibrationssignale und Bindungsenergien aufgelistet. Anhand von Kalibrationsmessungen wird auch die Linearität der Energieskala eingestellt.

2.1.2 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)

Bei der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (Rutherford backscattering spectrometry, RBS) wird das zu untersuchende Material mit einem monoenergetischen Ionenstrahl beschossen, und die unter bestimmten Winkeln rückgestreuten Projektile werden energiedispersiv detektiert. Das resultierende Spektrum zeigt die Anzahl der detektierten Teilchen in Abhängigkeit ihrer Energie und liefert Informationen über die Massen und Tiefenverteilung der in der Probe vorhandenen Elemente. Die ARTOSS-Apparatur ist über ein eigenes Strahlrohr mit dem 3 MV Tandem-Beschleuniger des IPP verbunden, welcher die hochenergetischen Ionen für die RBS- und NRA-Analysen (s. Abschnitt 2.1.3) bereitstellt. Die Position des Analysestrahls wird vor jeder Messung über den Faraday-Auffänger in der Hauptkammer eingestellt. Der Strahlfleck hat einen Durchmesser von ca. 1 mm. Bei dem Großteil der Messungen in dieser Arbeit steht der einfallende Strahl in einem rechten Winkel zur Probenoberfläche. Bei der Analyse des N-Tiefenprofils im Abschnitt 5.5 wird die Probe jedoch relativ zu dieser Position gedreht, um die Tiefenauflösung der Messung zu verbessern (s. Unterabschnitt zur Tiefenauflösung). Die Rotationsachse steht dabei senkrecht zur Streuebene (IBM-Geometrie).

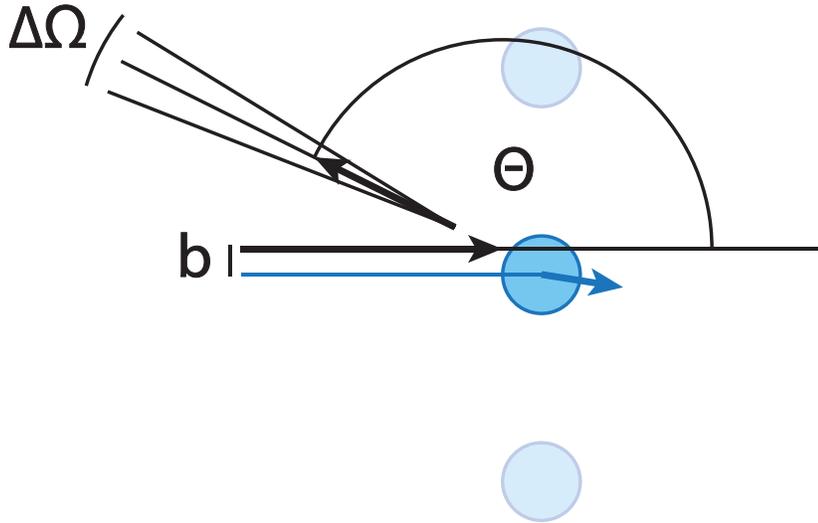


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Streuung an einer Monolage. Der Streuwinkel Θ , der Detektorraumwinkel $\Delta\Omega$ und der Stoßparameter b sind eingezeichnet.

Kinematischer Faktor und Massenauflösung

Um die einzelnen für diese Messmethode relevanten physikalischen Grundkonzepte voneinander zu trennen, kann man als erstes anschauliches Beispiel die Rückstreuung eines Projektils P der Masse m_P von einem in der ersten Monolage des Probenmaterials vorliegenden Target-Atom T der Masse m_T betrachten (s. Abb. 2.3). Ist die Energie E_P^0 der Projektile P groß genug um chemischen Bindungen in der analysierten Probe (im Bereich von eV) vernachlässigen zu können und gleichzeitig ausreichend klein, um Kernreaktionen zwischen den Kernen von P und T zu vermeiden (s. z. B. [129]), so kommt es zu elastischen Stößen zwischen den beiden Teilchensorten. Bei einem elastischen Stoß wird Energie vom Projektil auf das ruhende Atom übertragen. Die Energien von P und T nach dem Stoß lassen sich mit Hilfe der Energie- und Impulserhaltung im Laborsystem ausdrücken als:

$$E_P^1 = \frac{m_P^2}{(m_P + m_T)^2} \cdot \left(\cos \Theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_T}{m_P}\right)^2 - \sin^2 \Theta} \right)^2 \cdot E_P^0$$

$$= K_{m_T} \cdot E_P^0 \quad (2.2)$$

$$E_T^1 = \frac{4m_T m_P}{(m_T + m_P)^2} \cdot \cos^2 \Theta \cdot E_P^0 \quad (2.3)$$

Der Winkel Θ in den Gleichungen 2.2 und 2.3 bezeichnet den Streuwinkel, um den das Projektil beim Stoß abgelenkt wird. Aus Gleichung 2.2 geht hervor, weshalb die energiedispersive Messung der gestreuten Projektile eine Analyse der Atommassen in der Probe ermöglicht. Bei den RBS-Messungen in dieser Arbeit wurde ^4He als Projektil verwendet, um unter anderem Be, N und O nachzuweisen. Damit ist $m_P < m_T$ und Gleichung 2.2 gilt nur mit dem Additionszeichen im kinematischen Faktor K_{m_T} . Für einen Teil der Messungen in dieser Arbeit ist eine möglich gute Massentrennung wünschenswert. Um die dafür nötigen Parameter zu identifizieren und zu quantifizieren, wird berechnet, wie stark sich ein Massenunterschied Δm_T der Target-Atome auf die Energie des Projektils nach dem Stoß auswirkt. Für kleine

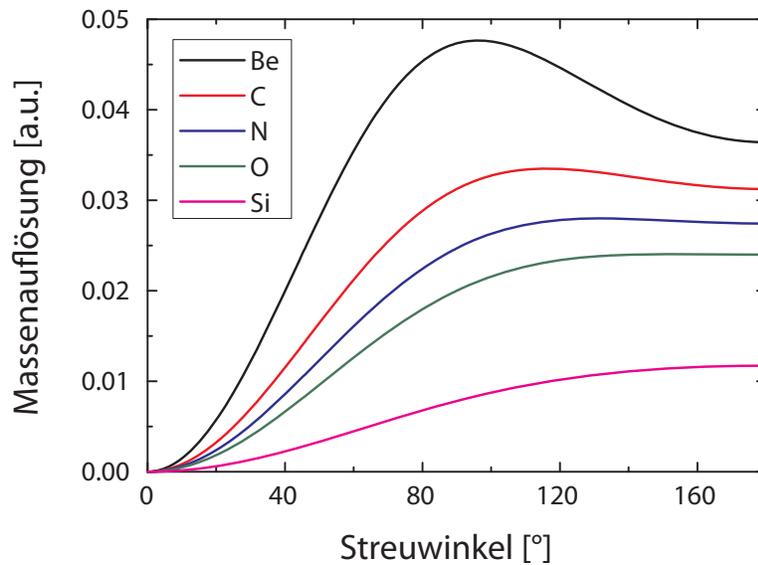


Abbildung 2.4: Ableitung des kinematischen Faktors K_{m_T} aus Gleichung 2.2 nach der Targetmasse m_T (in der Nähe einiger für diese Arbeit relevanter Massen m_T) aufgetragen gegen den Streuwinkel. Für die Berechnung wurde ${}^4\text{He}$ als Projektil verwendet ($m_P = 4$).

Massenunterschiede Δm_T ist dies gegeben durch:

$$\Delta E_P^1 = E_P^0 \frac{dK_{m_T}}{dm_T} \Delta m_T \quad (2.4)$$

Die Massenauflösung steigt mit der Primärenergie E_P^0 des Projektils. Bei der Analyse von massiven Be-Proben mit ${}^4\text{He}$ sind jedoch Primärenergien oberhalb von 1 MeV nachteilig, weil sich die Rate der Kernreaktion erhöht, sodass in den RBS-Spektren zusätzliche Signale auftreten. Ein weiterer Parameter, der zu einer Optimierung der Massenauflösung herangezogen werden kann, ist der Streuwinkel Θ , unter dem die rückgestreuten Projektile detektiert werden. In der Abbildung 2.4 ist mit ${}^4\text{He}$ als Projektil ($m_P = 4$) für verschiedene Target-Elemente die Änderung dK_{m_T}/dm_T des kinematischen Faktors bei infinitesimaler Änderung der Targetmasse als Funktion des Streuwinkels dargestellt. Für eine gute Separierung schwerer Massen ($m_T > 17$) wäre ein Streuwinkel von 180° optimal. Die für diese Arbeit wichtigen Massen sind jedoch ausgesprochen niedrig, sodass sich kleinere Streuwinkel für eine optimale Massenauflösung ergeben. In der ARTOSS-Apparatur liegen die Sperrschichtzähler für die Detektion der rückgestreuten Teilchen unter Streuwinkeln von 105° und 165° . Aus der Näherungsgleichung 2.4 (oder exakt aus der Gleichung 2.2) lässt sich der Energieunterschied berechnen, der die an N und O gestreuten ${}^4\text{He}$ -Teilchen voneinander trennt. Für die zwei verfügbaren Detektionswinkel erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta E_P^1(105^\circ) &= 5.15 \% E_P^0 \\ \Delta E_P^1(165^\circ) &= 4.88 \% E_P^0 \end{aligned}$$

Bei einer Primärenergie von 1 MeV sind die Signale von N und O unter 165° um knapp 3 keV stärker voneinander getrennt als unter 105° . Dieses Ergebnis spricht für die Detektion

unter 165° in Fällen, in denen die Massenseparierung wichtig ist. Dieser Vorteil ist jedoch in Anbetracht einer typischen Detektorauflösung von 10 keV gering. Dass in dem Signal unter 165° ein Überlapp der Signale verschiedener Massen leichter vermieden werden kann als unter 105° , liegt auch an der geringeren Tiefenauflösung, deren Entstehung im nächsten Unterabschnitt erklärt wird. Aufgrund der leichteren Massentrennung wurde zur Bestimmung der N-Menge bei den Erosionsmessungen im Kapitel 5 sowie der O-Menge bei der thermischen Oxidation im Kapitel 4 das Signal des 165° -Zählers ausgewertet.

Bremsvermögen und Tiefenauflösung

Integration der Gleichung 2.6 über Streuwinkel größer als 90° und beliebige Azimutwinkel ergibt den totalen Rutherford-Streuquerschnitt für einen Großwinkelstoß. Dieser liegt für die Streuung von ^4He an einem Be-Atom bei einer typischen Projektilenergie von 1 MeV in der Größenordnung von 1 b, d. h. 10^{-24} cm^2 . Aus dem Vergleich mit der typischen atomaren Flächendichte einer Monolage von 10^{15} cm^{-2} ist ersichtlich, dass Stöße, welche große Winkeländerungen der Projektiltrajektorie nach sich ziehen, vergleichsweise unwahrscheinlich sind. Nur ein sehr geringer Anteil der Projektil-Atome vollzieht bereits in der ersten Atomlage der untersuchten Probe einen solchen Stoß, der Großteil dringt in das Material ein. Auf dem Weg in die Probe sowie – nach einem vollzogenen Großwinkelstoß – auf dem Weg zurück zur Oberfläche werden die Projektile durch Kleinwinkelstöße und vor allem durch die Wechselwirkung mit Elektronen des Targetmaterials abgebremst. Der Energieverlust pro Flächendichte des Targetmaterials wird Bremsvermögen genannt. Für dessen Energieabhängigkeit gibt es phänomenologische Näherungsfunktionen mit tabellierten materialabhängigen Parametern [216, 217]. Das Bremsvermögen ist für schwerere Elemente mit einer größeren Anzahl an Elektronen größer. In dieser Arbeit werden relativ leichte Elemente unter Verwendung eines ^4He -Ionenstrahls detektiert. Bei Primärenergien in der Größenordnung von 1 MeV liegt das Bremsvermögen des Probenmaterials in der Größenordnung von einigen 10 eV pro $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Der akkumulierte Energieverlust relativ zur Energie eines an der ersten Monolage gestreuten Projektils erlaubt – bei bekannter Energie- und Ortsabhängigkeit des Bremsvermögens – die Bestimmung der Strecke, die das Projektil innerhalb der Probe durchlaufen hat und damit auch der Tiefe, in welcher der Großwinkelstoß stattgefunden hat. Da das Bremsvermögen in einer bestimmten Tiefe von der zu bestimmenden lokalen Elementverteilung abhängt, kann das Tiefenprofil im Allgemeinen nicht durch Inversion aus dem Spektrum berechnet werden. Stattdessen wird bei der Datenanalyse eine virtuelle Probe in einer iterierten Vorwärtsrechnung an das gemessene Spektrum angepasst. Dies wird weiter unten im Unterabschnitt zur Simulation mit SIMNRA erläutert.

Die durch den beschriebenen Prozess erreichbare Tiefenauflösung steigt mit dem Bremsvermögen und mit der Strecke, die das Projektil innerhalb der Probe zurücklegt. Die innerhalb der Probe zurückgelegte Strecke lässt sich durch Detektion unter erhöhten Ein- und/oder Austrittswinkeln verlängern. Dies führt bei senkrechtem Einfall des Analysestrahls auf die Probe dazu, dass die Tiefenauflösung unter einem Detektionswinkel von 105° besser ist, während durch Detektion unter 165° ein Überlappen der Signale verschiedener Massen leichter vermieden werden kann. Die erreichbare Tiefenauflösung (sowie die Massenauflösung in größeren Tiefen) ist prinzipiell begrenzt durch zufällige Energiestreuung (d. h. statistische Fluktuationen in der durch das Bremsvermögen des Targetmaterials dissipierten Energie), geometrische Streuung (durch die endliche Detektorapertur und die endliche Fläche des Analyseflecks) und durch die Energieauflösung des Sperrschichtzählers. Durch Oberflächenrauigkeit und Klein-

winkel-Mehrfachstreuung kann sie weiter eingeschränkt werden (vgl. Abschnitt 5.5).

Differentieller Wirkungsquerschnitt und Zählrate

Zur quantitativen Analyse von RBS-Spektren muss die Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, mit welcher ein Projektil einen Stoß vollzieht, bei dem seine Trajektorie um einen bestimmten Winkel Θ abgelenkt wird (s. Abb. 2.3). Diese wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt ausgedrückt, welcher unter der Annahme eines infinitesimal schmalen Analysestrahles definiert ist als:

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} = \frac{1}{\rho_A N_P} \frac{dN_S}{d\Omega}$$

Dabei ist ρ_A die Flächendichte der untersuchten (infinitesimal dünnen) Schicht in der Probe, N_P ist die Anzahl, der auf diese Schicht treffenden Projektil-Atome, dN_S ist die Anzahl der um den Winkel Θ abgelenkten Projektile und $d\Omega$ ist der durch Detektorapertur und Abstand von der Probe gegebene Detektorraumwinkel. Ist letzterer ausreichend klein, so lässt sich die Anzahl ΔN der um den Winkel Θ gestreuten Teilchen mit Hilfe des differentiellen Wirkungsquerschnittes schreiben als:

$$\Delta N_S(\Theta) = \frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \cdot \rho_A \cdot N_P \quad (2.5)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt hängt im Allgemeinen vom Streuwinkel Θ , von der Masse des Projektils und des Target-Atoms sowie vom Wechselwirkungspotenzial ab. Für bei RBS übliche Energien und große Streuwinkel ($\Theta > 90^\circ$), ist das relevante Streupotenzial häufig im Wesentlichen das reine Coulomb-Potenzial der geladenen Kerne. Für dieses lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt analytisch berechnen [129]:

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} \left[\frac{\text{mb}}{\text{sr}} \right] = 5.1837436 \cdot 10^6 \left(\frac{Z_P Z_T}{E_P [\text{keV}]} \right)^2 \cdot \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{m_P}{m_T} \sin \Theta \right)^2} + \cos \Theta \right)^2}{\sin^4 \Theta \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{m_P}{m_T} \sin \Theta \right)^2}} \quad (2.6)$$

Erfährt ein Projektil auf seiner Trajektorie durch das Targetmaterial mehr als einen Großwinkelstoß, so führt dies durch den zusätzlichen Energieverlust beim Stoß und durch die längere Strecke innerhalb der Probe meist zur Implantation des Projektils im untersuchten Material. Dies limitiert die Informationstiefe von RBS-Messungen (abhängig von Targetmaterial und Primärenergie) auf wenige μm .

Bei einem Einfluss der starken Kern-Wechselwirkung während des Stoßes kann der Streuquerschnitt erheblich vom Rutherford-Streuquerschnitt abweichen. Resonanzen, die in Abhängigkeit der Energie des Projektils auftreten, können für eine erhöhte Empfindlichkeit der Messung genutzt werden. In dieser Arbeit werden solche Stöße jedoch durch geeignete Wahl der Projektile und Energien vermieden. Für die Auswertung werden entsprechend die Rutherford-Streuquerschnitte verwendet.

Nach Gleichung 2.6 steigt der differentielle Wirkungsquerschnitt invers zum Quadrat der Energie E_P des Projektils. Dadurch wird ein Großwinkelstoß mit zunehmendem Energieverlust im Targetmaterial immer wahrscheinlicher. Die Zählrate rückgestreuter Projektile steigt deshalb zum niederenergetischen Rand eines RBS-Spektrums hin stark an. Des Weiteren ist aus

Gleichung 2.6 ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes (und damit die Empfindlichkeit der RBS-Messungen) für leichte Elemente wegen der Proportionalität zu Z_T^2 verhältnismäßig gering ist. Die RBS-Signale der leichten Elemente erscheinen aufgrund des kinematischen Faktors K_{mT} (s. Gleichung 2.2) am niederenergetischen Rand des Spektrums.

Für die quantitative Auswertung von RBS-Spektren wird üblicherweise die Anzahl N der auf die Probe auftreffenden Projektil-Atome über den Probenstrom ermittelt und der Raumwinkel $\Delta\Omega$ über die Messung an einer Referenzprobe bestimmt. Die Erfahrung an der ARTOSS-Apparatur hat gezeigt, dass aufgrund von Unsicherheiten in der Strommessung eine andere Vorgehensweise zu besser reproduzierbaren Resultaten führt. Dabei wird der in die SIMNRA-Vorwärtsrechnung einfließende Faktor $N\Delta\Omega$ auf die Höhe der in den Spektren erkennbaren Be-Kante bzw. des Be-Plateaus angepasst (s. z. B. Abb. 5.8). Dies ist immer dann möglich, wenn diese Kante nur durch dünne Oberflächenschichten beeinflusst ist, sodass die Kantenhöhe bzw. die Höhe des Plateaus ausschließlich durch Streuung an reinem Be zustande kommt.

Dieses Plateau erstreckt sich von der Be-Kante zu noch niedrigeren Energien hin. Durch den starken Anstieg des Spektrums in diesem Bereich und die geringe Empfindlichkeit ist es notwendig, ein zusätzliches niederenergetisches Rauschsignal möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund werden mögliche Quellen energetischer Elektronen (z. B. aus dem heißen Filament des Massenspektrometers) und elektromagnetischer Strahlung (z. B. von der Halbenbeleuchtung oder der elektronischen Manipulatorsteuerung) für die Zeit der RBS-Messung ausgeschaltet oder abgeschirmt. Auch schlechte elektrische Kontakte zwischen den Detektoren und den Vorverstärkern, unzureichende Abschirmung der signalführenden Leiter innerhalb sowie außerhalb des Vakuumgefäßes sowie unzureichende Erdung der zugehörigen elektronischen Bauteile und daraus folgende Erdschleifen oder Kriechströme führen zu niederenergetischen Störsignalen. Daher wurden die vorhandenen Detektoranschlüsse innerhalb des Vakuumgefäßes durch neue (mit vergoldetem Anschlussstift und Kapton-Koaxialkabeln) ersetzt. Außerhalb des Vakuumgefäßes wurde mittels zusätzlicher Erdungskabel der elektrische Kontakt zwischen der Erde des Vakuumgefäßes und der Vorverstärker verbessert. Durch diese Maßnahmen war der Einfluss des Rauschens auf den niederenergetischen Bereich der RBS-Spektren hinlänglich gering, um nicht nur die hochenergetische Kante des Be-Signals, sondern auch ein ausgeprägtes Plateau sichtbar zu machen.

Im Rahmen dieser Optimierungsarbeiten wurden die bis dahin verwendeten Sperrschichtzähler durch neue vom Typ PIPS (Canberra) ersetzt. Diese ermöglichen bei gleich bleibenden Detektordimensionen eine Vergrößerung der Apertur (s. Abschnitt 2.1.3) und erweitern den Spielraum für den Aperturschlitz unter 105° . Simulationsrechnungen mit SIMNRA (s. nächster Unterabschnitt) zeigen, dass bei der in der ARTOSS-Apparatur vorliegenden Geometrie eine Halbierung der Aperturbreite unter 105° von 2 mm auf 1 mm eine Reduktion der geometrischen Energiestreuung auf die Hälfte und damit einen merklichen Effekt auf die Energieauflösung zur Folge hat. Um dabei den Raumwinkel $\Delta\Omega$ und die damit verbundene Zählrate nicht zu stark zu beeinträchtigen, wurde die Apertur gleichzeitig von 16 auf 20 mm gestreckt. In Gleichung 2.6 kommt nur der Streuwinkel Θ vor. Die Streuraten sind folglich unabhängig vom Azimutwinkel, d. h. axialsymmetrisch um die Einfallsachse des Analysestrahls verteilt. Aufgrund dieser Symmetrie empfiehlt sich für lang gezogene Aperturen eine entsprechende Krümmung. Für die geometrischen Verhältnisse des 105° -Detektors in der ARTOSS-Apparatur führt die ideale Krümmung der Apertur zu einer Abweichung von einer geraden Linie um 0.1 mm auf 10 mm Länge (halbe Schlitzlänge). Bei der gewählten Breite kann dies vernachlässigt werden ohne die Energieauflösung zu beeinträchtigen. Zusammen mit der beschriebenen Minimierung des Rauschens (welches durch die Überlagerung mit Signalpulsen, so genanntes „Pile-Up“, auch

die Energieauflösung beeinträchtigt) konnte eine Energieauflösung erreicht werden, welche es möglich machte, die im Abschnitt 5.5 beschriebenen Tiefenprofile aufzulösen.

Simulation mit SIMNRA

Um von den RBS-Messungen auf die tiefenaufgelöste Elementverteilung in der Probe schließen zu können, werden in SIMNRA-Vorwärtsrechnungen [128, 129, 130] simulierte Spektren an die experimentellen Daten angepasst. Dazu muss die Energieskala über geeignete Referenz-Signale kalibriert werden. Da der Zusammenhang zwischen der Energie des auf den Sperrschichtzähler treffenden rückgestreuten Teilchens und dem dadurch hervorgerufenen Strompuls nur innerhalb eines begrenzten Bereichs linear ist, müssen für die Kalibrierung innerhalb des untersuchten Energiebereiches Elemente mit ähnlichen Massen herangezogen werden, wie sie in der zu analysierenden Probe erwartet werden. Wenn sichergestellt werden kann, dass ein in der Probe vorkommendes Element sich direkt auf der Probenoberfläche befindet (und somit kein Energieverlust durch darüberliegende Schichten die Signalposition im Spektrum beeinflusst), so wird in dieser Arbeit dieses Signal selbst ebenfalls in die Kalibration der Skala eingebunden.

Die Signalintensität wird wie bereits beschrieben über die Be-Kante und das zugehörige Plateau kalibriert. Die experimentellen Parameter (Projektil, Primärenergie, Streuwinkel usw.) und eine virtuelle Probe als Ausgangspunkt für die Anpassung werden definiert. Für die Berechnungen wird in dieser Arbeit das Bremsvermögen stets nach Ziegler und Biersack [216] berechnet, die Streuung des elektronischen Energieverlusts nach Chu und Yang [42, 208] (die Streuung im Energieverlust bei Stößen mit Atomkernen wird in SIMNRA vernachlässigt) und die Abschirmung des Coulomb-Potenzials der Kerne durch die Rumpfelektronen nach Andersen [15]. Nach der Auswahl der zu verwendenden Streuquerschnitte für alle Target-Elemente (für RBS immer Rutherford-Streuquerschnitte), kann das erwartete RBS-Spektrum simuliert und mit der Messung verglichen werden.

Die virtuelle Probe besteht aus einer frei wählbaren Anzahl von homogen durchmischten Schichten. Sie wird in iterativen Simulationen angepasst um die Form des gemessenen RBS-Spektrums zu reproduzieren. Die minimale Schichtdicke für diese Anpassung wird aus der mit RESOLNRA [131, 128] berechneten Auflösung abgeschätzt. Diese wird außer von der statistischen Streuung des (elektronischen) Energieverlustes durch mehrfache Kleinwinkelstöße und durch Oberflächenrauigkeit [183, 184] beeinflusst. Die endlichen Breiten des Analysestrahls und der Detektorapertur führen zu einer Verteilung von Streuwinkeln und von Längen der Trajektorien innerhalb der Probe. Schließlich ist die Auflösung auch beschränkt durch die Energieauflösung der Detektoren. Die in den Messungen an der ARTOSS-Apparatur verwendeten PIPS-Sperrschichtzähler von Canberra haben nominelle Energieauflösungen von 12 keV (165°) und 15 keV (105°). Aus der beobachteten sehr scharfen Be-Kante kann jedoch geschlossen werden, dass diese Werte in den Experimenten dieser Arbeit unterschritten werden. Dies wird auf die geringen Rückstreuenergien bei Messungen an leichten Elementen zurückgeführt.

2.1.3 Kernreaktionsanalyse (NRA)

Die Bestimmung der nach der Ionenimplantation von D in der Probe zurückgehaltenen Menge wird mithilfe eines monoenergetischen Strahls von ^3He -Ionen aus dem Tandem-Beschleuniger vorgenommen. Der Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion $\text{D}(^3\text{He},\text{p})\alpha$ durchläuft in Abhängigkeit der ^3He -Energie bei 650 keV ein Maximum (mit einem totalen Wirkungsquerschnitt

von ca. 800 mb [134]), sodass bei dieser Energie bereits geringe D-Mengen detektiert werden können. Die Produkte aus dieser Transmutationsreaktion haben (durch die Umwandlung von Masse in Energie) weit höhere kinetische Energien als die rückgestreuten ^3He -Projekte. Daher kommen ihre Signale in den resultierenden Spektren im Allgemeinen bei höheren Energien als die RBS-Signale zu liegen und werden von diesen nicht überlagert.

Für den Nachweis der Protonen kommt an der ARTOSS-Apparatur ein dedizierter Detektor unter einem Streuwinkel Θ von 135° zum Einsatz. Die Apertur wurde im Zuge der beschriebenen Optimierungsarbeiten von 200 mm^2 auf 315 mm^2 vergrößert. Sie ist kreisförmig, da für die Mengenbestimmung eine gute Energieauflösung nicht vonnöten ist. Die große Detektionsfläche würde zu einer sehr hohen Pulsrate aufgrund rückgestreuter Teilchen führen. Durch die begrenzte Zählrate des Detektorsystems hätte dies eine erhöhte Totzeit der Elektronik und damit eine verringerte Empfindlichkeit der Messung zur Folge. Um dies zu vermeiden, wird vor diesem Detektor eine Nickelfolie mit einer Dicke von $10\ \mu\text{m}$ angebracht. Rückgestreute He-Atome sowie die α -Teilchen aus der Kernreaktion werden in dieser Folie gestoppt. Nur Protonen passieren aufgrund ihrer höheren Energie und der geringeren Kernladung die Folie und werden detektiert.

Die Kalibration der Zählrate des 135° -Zählers erfolgt relativ zu jener des 105° -Zählers. Dazu wird eine atomar saubere Be-Probe mit D implantiert. Anschließend wird die Probe mit einem ^3He -Ionenstrahl untersucht. Im 105° -Zähler wird sowohl das Be-RBS-Signal als auch das α -Signal aus der Kernreaktion $\text{D}(^3\text{He},\alpha)\text{p}$ aufgezeichnet. Das Produkt aus der Anzahl der Projektil-Atome und dem Raumwinkel ($N\Delta\Omega(105^\circ)$) wird in diesem Spektrum wie bei den RBS-Messungen üblich durch die Anpassung an die Be-Kante ermittelt. Anschließend wird aus dem α -Signal im selben Spektrum unter Verwendung des von Bosch et al. [34] gemessenen totalen Streuquerschnitts für die Kernreaktion die D-Flächendichte in der Probe ermittelt. Die Verwendung des totalen Streuquerschnitts zu diesem Zweck ist zulässig, da bei einer Energie der ^3He -Projekte unterhalb von 1.8 MeV der differentielle Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem isotrop ist [129]. Aus der bekannten D-Flächendichte, dem Integral des unter 135° detektierten Protonen-Signals und dem von Alimov et al. [6] unter demselben Winkel ermittelten Wirkungsquerschnitt für die Kernreaktion $\text{D}(^3\text{He},\text{p})\alpha$ kann der Raumwinkel $\Delta\Omega$ des 135° -Detektors relativ zu dem des 105° -Detektors bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ergibt für das Verhältnis der Raumwinkel:

$$\frac{\Delta\Omega(135^\circ)}{\Delta\Omega(105^\circ)} = 16$$

Der Fehler beträgt dabei $\pm 10\%$. Nachdem dieser Faktor einmal ermittelt wurde, kann in weiteren Messungen auf die Auswertung des α -Signals im 105° -Zähler verzichtet und stattdessen das (aufgrund des größeren Raumwinkels viel stärkere) Protonen-Signal unter 135° für die Bestimmung der D-Flächendichte verwendet werden.

2.1.4 Temperatur-programmierte Desorption (TPD)

Die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) ist eine Technik, die ursprünglich zur Messung von Drücken unterhalb der Röntgengrenze konventioneller Ionisations-Vakuummeter verwendet wurde [16]. Das Grundprinzip ist dabei das Aufheizen einer ganz oder teilweise mit Adsorbaten bedeckten Oberfläche in einer linearen Temperaturrampe und die Messung der desorbierenden Gase mithilfe eines Druckmessgerätes oder eines Massenspektrometers. Die Methode wurde weiterentwickelt zur Charakterisierung von Oberflächenstöchiometrien und

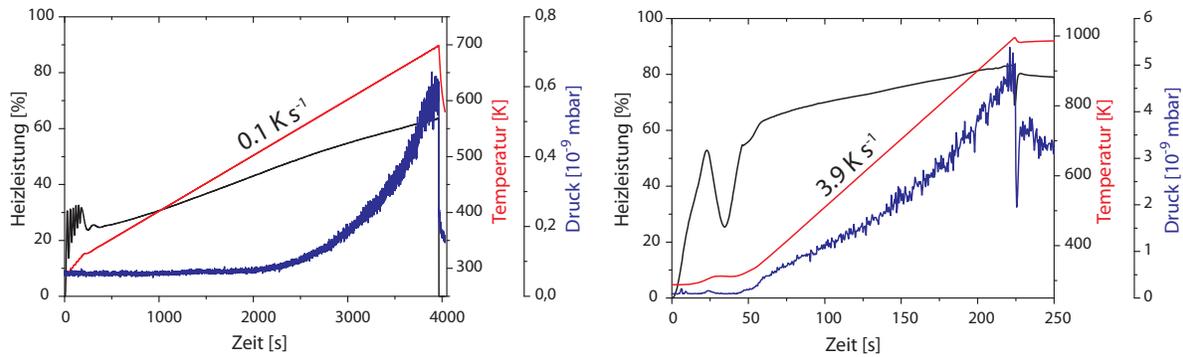


Abbildung 2.5: Verlauf von Heizleistung, Temperatur und Druck für verschiedene Heizraten

Bindungskräften zwischen Adsorbaten und Oberflächen [97, 92]. Wendet man diese Technik auf die Desorption von Gasen an, die im Inneren von Festkörpern festgesetzt sind (wie beispielsweise nach der Implantation) so wird die Interpretation der Ergebnisse komplexer, da sich mehrere Mechanismen überlagern. Bevor das Gas von der Oberfläche desorbiert, muss es im Inneren des Festkörpers gelöst werden und zur Oberfläche diffundieren. Die gemessenen Desorptionsflüsse in Abhängigkeit der Temperatur sind damit das Resultat einer Reihe von Einzelreaktionen, deren integrale Beschreibung nur im Rahmen von Computersimulationen möglich ist.

Experiment

Die ARTOSS-Apparatur verfügt zum Heizen der Proben über eine in den Probenhalter integrierte Elektronenstoßheizung. Sie besteht aus einem Wolframfilament, das von einem Tantalbecher umgeben ist und direkt unter der Probe sitzt. Während eines TPD-Experiments wird der Filamentstrom kontinuierlich erhöht. Filament und Tantalbecher liegen auf einer Spannung von 1 kV gegenüber der Probe. Die Beschleunigungsspannung wird im Laufe der Temperaturrampe konstant gehalten, um das Signal des Massenspektrometers nicht zu beeinflussen. Der Tantalbecher sorgt für eine Konzentration der vom heißen Filament emittierten Elektronen auf die Rückseite der Probe. In den TPD-Experimenten, die zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird der Filamentstrom über ein vorprogrammiertes Steuersignal geregelt. Schwankungen in der Heizrate wird dabei nicht gegengesteuert (s. Abb. 3.13). Für jede gewünschte Heizrate muss ein geeigneter Zeitverlauf des Steuersignals ermittelt werden. Die mittlere Steigung der Rampe variiert außerdem (aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazität) mit der Probengröße und mit der thermischen Kontaktierung nach der Montage der Proben auf dem Probenhalter. Im Laufe dieser Arbeit wurde daher ein neues Regelungssystem in Betrieb genommen und optimiert (Schlichting HS 770 / HS 170). Die Eingangsgröße für den Regler ist die Probenoberflächentemperatur, die mithilfe eines an der Probenoberfläche angepunkteten Thermoelements vom Typ K (Chromel/Alumel) gemessen wird. Der Regler ermöglicht die Einstellung unterschiedlicher PID-Parameter für die Regelschleifen in verschiedenen Temperaturbereichen. Die Heizleistung kann dadurch zu Beginn der Rampe durch einen hohen Proportional- und Differentialanteil verstärkt werden. Kleinere Proportional- und Differentialanteile sowie ein hoher Integralanteil sorgen nach dem ersten schnellen Anfahren der Rampe im weiteren Verlauf für eine träge Regelung, die weniger empfindlich auf Schwankungen in der Eingangsgröße reagiert. Auf diese Weise können Oszillationen vermieden werden. Abbildung 2.5 zeigt den

typischen Verlauf der Proben­temperatur für unterschiedliche Heizraten. Die Oszillationen in der Heizrate betragen im Temperaturbereich von 400 K bis 1000 K nur wenige Prozent. Mit dieser Regelung sind lineare Temperaturrampen von 0.1 K/s bis ca. 4.0 K/s möglich.

Die Probe befindet sich während der TPD-Spektren in Sichtlinie des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS), um die Empfindlichkeit zu erhöhen. Bei letzterem handelt es sich um ein modifiziertes QMG 422 (Balzers) mit Gitterionenquelle und Channeltron als Sekundärelektronenvervielfacher. Es ist von einem „Feulner-Cup“ [61] umgeben, dessen Durchmesser zur Probe hin trichterförmig schmaler wird. Dieser Feulner-Cup kann mithilfe eines Seilzuges von einer abgesenkten Position hochgezogen und direkt vor der Probe positioniert werden. Durch die Abgrenzung des Detektionsvolumens wird die Empfindlichkeit der Messung weiter erhöht. In einer Messung in Sichtlinie unter Zuhilfenahme des Feulner-Cups ist das D_2 -Signal relativ zu einer Restgasanalyse bei abgesenktem Feulner-Cup um mehr als einen Faktor 10 verstärkt. Eine differentielle Pumpanordnung auf der von der Probe abgewandten Seite des Massenspektrometers gewährt gleichzeitig eine hohe Pumpleistung. Dadurch ist auch bei höheren Desorptionsflüssen eine gute Zeitauf­lösung der Spektren gegeben.

Der geringe Hinter­grunddruck in der ARTOSS-Apparatur von weniger als 10^{-10} mbar führt dazu, dass Isotopenaustausch desorbierender D-Spezies mit im Restgas vorhandenen H_2 - oder Wassermolekülen praktisch nicht stattfindet, sodass D_2^+ (bei dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/e = 4$ amu/e) die dominante desorbierende Spezies aus D-implantierten Proben ist. Nach der vollständigen Desorption der zurückgehaltenen D-Menge fällt das QMS-Signal bei $m/e = 4$ amu/e auf den Wert vor Beginn der Heizrampe. Es ist daher nicht nötig, von den TPD-Rohdaten einen ansteigenden Untergrund abzuziehen. Der Hinter­grunddruck steigt bei einer Proben­temperatur von 1000 K in den Bereich von 10^{-9} mbar (s. Abb. 2.5). Die Kalibrierung des QMS-Signals erfolgt über eine Messung der nach Implantation zurückgehaltenen D-Menge mittels Kernreaktionsanalyse (s. Abschnitt 2.1.3). Diese Kalibrier­methode beruht darauf, dass bei keV-Energien in Be implantierter Wasserstoff innerhalb der Implantationszone (einige 10 bis 100 nm) und somit auch innerhalb der Informationstiefe von NRA (einige μm) zurückgehalten wird, und dass ein Ausheilen der implantierten Probe auf 1000 K zur vollständigen Freisetzung des Wasserstoffs führt (s. Kapitel 3).

Ratenmodelle

Die physikalischen Prozesse während eines TPD-Experiments können mithilfe von Raten­gleichungen beschrieben werden. Diese werden zur Simulation eines TPD-Spektrums in einen Computercode integriert. Dazu werden auf der Basis eines Modells die Raten für eine Reihe von Elementarreaktionen (z. B. Loslösen von Wasserstoff aus Bindungsstellen, Diffusion, Desorption) definiert. Dies geschieht in einer einfachen Näherung in Anlehnung an die Stoßtheorie für den Ablauf chemischer Reaktionen: Die Rate R für eine bestimmte Reaktion ist bestimmt durch die Anzahl­dichten n_i der beteiligten Spezies, einen Frequenzfaktor k , und eine Aktivierungsenergie E_a . Letztere entspricht der Differenz aus der Energie im Übergangszustand (d. h. dem energetischen Maximum auf dem Reaktionspfad) und der Energie im Ausgangszustand. Für die Energieverteilung der Ausgangszustände wird eine Boltzmann-Verteilung angenommen. Entropieeffekte werden vernachlässigt. Die temperaturabhängige Reaktionsrate ist dann proportional zum Anteil der Ausgangszustände, deren Energie größer ist, als die Aktivierungsbarriere, d. h. proportional zu $\exp(-E_a/k_B T)$. Dabei bezeichnet T die Temperatur, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Vernachlässigt man eine mögliche Temperaturabhängigkeit von k , so

ergibt sich für die Rate eines thermisch aktivierten Prozesses ein Arrhenius-Ausdruck:

$$R = \prod_i n_i \cdot k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Die Reaktionskonstante k wird als Versuchsfrequenz für die Überwindung des Potenzialwalls der Höhe E_a interpretiert. Als Abschätzung dient die Debye-Frequenz des Festkörperrgitters, welche typischerweise in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} liegt.

Lokale Konzentrationsveränderungen durch die Diffusion mobiler Spezies werden in den Simulationen durch die Diffusionsgleichung (Zweites Fick'sches Gesetz) beschrieben. Diese ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung für die Teilchendichte n_i einer mobilen Spezies i ,

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_i ,$$

unter der Annahme isotroper und rein konzentrationsgetriebener Diffusion (Erstes Fick'sches Gesetz),

$$\mathbf{j}_i = -D_i \cdot \text{grad } n_i .$$

Für eine nicht explizit ortsabhängige Diffusivität D_i , erhält man

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -D_i \cdot \text{div}(\text{grad } n_i) + R_i^{\text{Quelle}} - R_i^{\text{Senke}} . \quad (2.8)$$

Hierbei wurden neben der diffusionsgetriebenen Konzentrationsänderung zusätzliche lokale Quellen und Senken berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusivität kann für geringe Konzentrationen („Tracer-Limit“) ebenfalls durch einen Arrhenius-Ausdruck wie in der Gleichung 2.7 beschrieben werden (vgl. Gleichung 1.1). Falls n_i die Konzentration an mobilem (also im ungestörten Metallgitter gelöstem) Wasserstoff D^{mobil} bezeichnet, so können die Reaktionsraten R_i beispielsweise durch das Loslösen und Festsetzen von Wasserstoff von und an Bindungsstellen B entsprechend der folgenden Reaktionsgleichungen (Hin- und Rückreaktion) verursacht sein:



Eine Störung im perfekten Gitter, welche Wasserstoff stärker bindet als die Zwischengitterplätze des Diffusionspfades, stellt eine solche Bindungsstelle B dar.

TMAP7

Das am weitesten verbreitete Programm, das zur Simulation von TPD-Spektren verwendet wird, ist TMAP7, bzw. dessen Vorläufer [12, 114]. Diesem Programm liegt ein räumlich eindimensionales Modell zugrunde. Es können anfängliche Tiefenverteilungen mobiler Spezies (bis zu 10 verschiedene) und unbeweglicher Bindungsstellen (bis zu 3 Sorten) sowie ein zeitlicher Temperaturverlauf vorgegeben werden. Als Randbedingung an den Oberflächen der Probe wird für die Simulation der Wasserstoff-Desorption die Rekombination zweier Atome und deren Desorption als Molekül vorgegeben.

Die zeitliche Entwicklung des Tiefenprofils jeder mobiler Spezies wird in TMAP7 durch eine separate partielle Differenzialgleichung, Gleichung 2.8, beschrieben. Diese wird in vorgegebenen Tiefenabschnitten lokal in einer Schicht mit näherungsweise homogenen Eigenschaften numerisch gelöst. Einzelne Schichten werden über Flussgleichgewichte aneinander gekoppelt. Der zeitlich aufgelöste Desorptionsfluss von der Oberfläche aufgetragen gegen die Temperatur

ergibt das simulierte TPD-Spektrum.

CRDS

Im Rahmen einer Zusammenarbeit innerhalb des MF-Bereichs am IPP wurde von Matthias Reinelt ein neuer Code für die Simulation von TPD-Spektren entwickelt [144]. Er basiert auf miteinander gekoppelten Diffusions- und Ratengleichungen (coupled rate equation diffusion systems, CRDS) für beliebig viele miteinander wechselwirkende Spezies. Im Gegensatz zu TMAP7 kann dieser Code vom Anwender auf relativ einfache Weise erweitert werden. Beispiele für mögliche Spezies sind mobiler (d. h. im Be-Gitter gelöster) Wasserstoff, an Bindungsstellen festsitzender Wasserstoff und verschiedene (auch mobile!) Bindungsstellentypen. Jeder Spezies kann ein temperaturabhängiges Diffusionsverhalten zugewiesen werden. Des Weiteren können nach Belieben temperaturabhängige Reaktionsraten zwischen allen beteiligten Spezies definiert werden. So kann beispielsweise das Loslösen und Festsetzen eines D-Atoms an einer (im unbesetzten Fall mobilen) Bindungsstelle B nach der Gleichung 2.9 durch folgende Ratengleichungen implementiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{D}}^{\text{mobil}}}{dt} &= \frac{dn_{\text{B}}^{\text{mobil}}}{dt} = -\frac{dn_{\text{D}}^{\text{gebunden}}}{dt} = R^{\text{Loslösen}} - R^{\text{Festsetzen}} \\ R^{\text{Loslösen}} &= n_{\text{D}}^{\text{gebunden}} \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{k_{\text{B}}T}\right) \\ R^{\text{Festsetzen}} &= n_{\text{D}}^{\text{mobil}} \cdot n_{\text{B}}^{\text{mobil}} \cdot k_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{k_{\text{B}}T}\right) \end{aligned}$$

Die erweiterten Möglichkeiten von CRDS im Vergleich zu TMAP7 bedingen eine komplexere mathematische Struktur. Für jede Spezies wird eine partielle Differentialgleichung in der Form von Gleichung 2.8 aufgestellt. Diese partiellen Differentialgleichungen sind durch die Ratengleichungen für die Reaktionen zwischen den verschiedenen Spezies miteinander gekoppelt. Die Implementierung des Codes in Mathematica ermöglicht die Verwendung der dort verfügbaren numerischen Lösungsmethoden. Dadurch ist CRDS nicht nur flexibler sondern auch um ein Vielfaches effizienter als TMAP7.

2.2 In-situ Oberflächenpräparation und Ionenimplantation

2.2.1 Präparation atomar sauberer Berylliumoberflächen

Vor dem Einschleusen in die Vakuumapparatur ARTOSS werden polykristalline Be-Proben 10 Minuten in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt, um adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Die zu analysierende Oberfläche wird (sowohl bei Ein- als auch bei Polykristallen) mit einem in Isopropanol getränkten Papiertuch (Kimwipe) sorgfältig abgewischt. In der Abbildung 2.6 ist ein XPS-Übersichtsspektrum einer so vorbehandelten Probe nach dem Einschleusen dargestellt. Zusätzlich zu dem Be 1s-Signal zeigt das Spektrum eine geringe Intensität in der C 1s-Region, die von einer Restbedeckung mit adsorbiertem Kohlenstoff stammt, sowie ein starkes O 1s-Signal. Letzteres stammt von der selbstpassivierenden natürlichen Oxidschicht, welche einige nm dick ist. Aufgrund der teilweise exponierten Kupfer-Basis der bereits gealterten Anode der Röntgenquelle sowie durch Photoemission von mehrfach geladenen Mg-Atomen kommt es zu zusätzlichen Artefakt-Signalen [35].

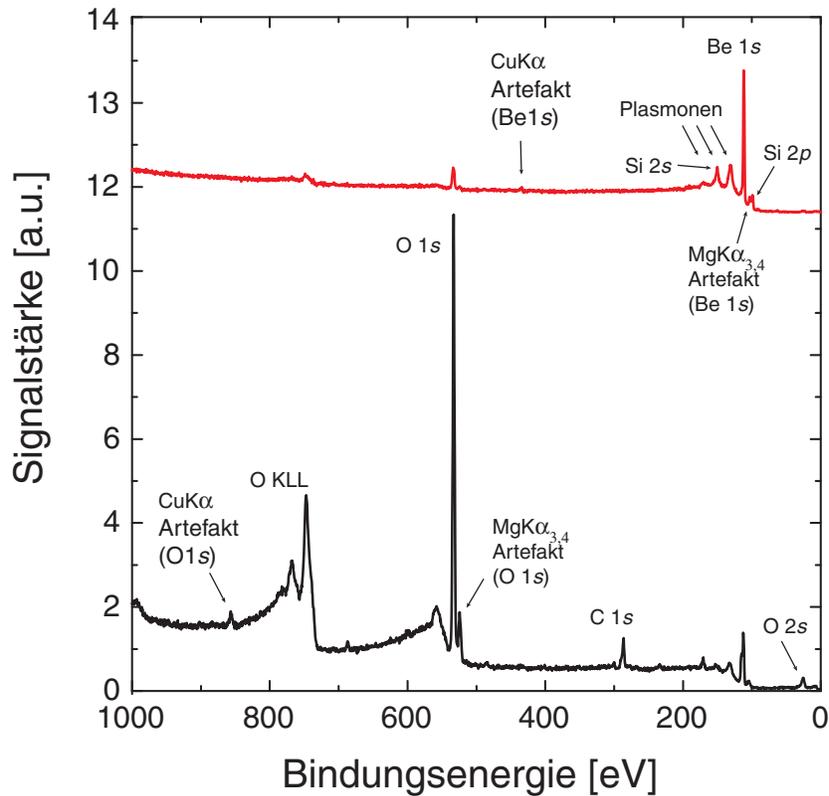


Abbildung 2.6: XPS-Übersichtsspektren einer Be-Probe nach dem Einschleusen (schwarz) und nach der Reinigung durch zyklisches Ar-Zerstäuben und Ausheilen (rot). Durch Plasmonenverluste und Artefakte treten zusätzliche Signale neben den elementspezifischen auf (s. Text).

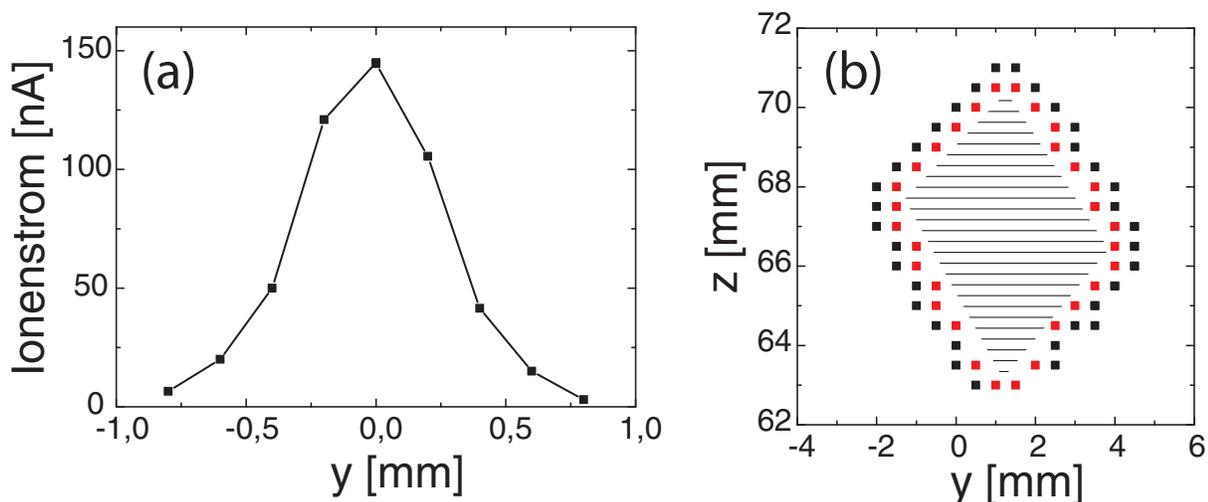


Abbildung 2.7: *a*: Intensitätsprofil des fokussierten Ar-Ionenstrahls aus der Quelle IQ2, gemessen mit dem Faraday-Auffänger. *b*: Zerstäubungsfleck auf der Probe nach Beschuss mit einem gerasterten Ar-Ionenstrahl, ausgemessen mit XPS. An den dargestellten Punkten unterschreitet das O 1s-Signal ausgewählte Schwellenwerte (Details im Text).

Durch Beschuss mit energetischen Edelgas-Ionen (3 keV Ar^+) aus einer kommerziellen Ionenquelle (SPECS, IQE 12/38, im Folgenden „IQ2“ genannt) unter einem Winkel von 45° zur Probenoberfläche werden Oberflächenatome zerstäubt. Dabei wird der fokussierte Ionenstrahl über einen großen Bereich der Probe gerastert. Bei geeigneter Positionierung der Ionenquelle ist mithilfe der zugehörigen Steuereinheit (PU-IQE 12/38) eine Anpassung der für das Rastern verwendeten Ablenkspannungen an die Geometrie des Aufbaus möglich. Dadurch wird trotz des schrägen Einfallswinkels des Ionenstrahls ein gleichmäßiges Zerstäuben eines scharf umrandeten Bereiches auf der Probe gewährleistet. Die Abbildung 2.7a zeigt einen Querschnitt des ungerasterten Ionenstrahls. Für diese Messung wird der am Probenmanipulator montierte Faraday-Auffänger durch den Ionenstrahl bewegt. Die Halbwertsbreite des so ausgemessenen Profils ist nur geringfügig größer als der Durchmesser des Lochs im Faraday-Auffänger, welcher 0.5 mm beträgt. Daraus kann geschlossen werden, dass die tatsächliche Halbwertsbreite des Ionenstrahls weniger als 0.5 mm beträgt. Die Abbildung 2.7b zeigt den Rand der zerstäubten Region auf der Probe, nachdem eine nominale Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ bei ca. $1 \mu\text{A}$ Probenstrom bis zu einer Fluenz von $7 \times 10^{16} \text{ Ar cm}^{-2}$ beschossen wurde. Dargestellt sind die mit XPS gemessenen Punkte, an denen das O 1s-Signal ausgewählte Schwellenwerte überschreitet: Am Rand der Probe (weit außerhalb des zerstäubten Bereiches), liegt eine natürliche Oxidschicht von einigen nm vor. Innerhalb der schwarzen Messpunkte ist das O 1s-Signal relativ zu dieser maximalen Bedeckung auf 60% abgefallen, innerhalb der roten Messpunkte auf ca. 18% . Die Sauerstoffbedeckung in der Mitte des Zerstäubungsfleckes entspricht $0.1 - 0.2$ Monolagen. Die Ortsauflösung dieser Messungen ist durch den Durchmesser des XPS-Analyseflecks (0.8 mm) begrenzt. Im Rahmen dieser Auflösung spiegelt sich die starke Fokussierung des Ionenstrahls in dem scharf umrandeten Zerstäubungsfleck wider. Die Seitenlängen des beinahe quadratischen Rhomboids entsprechen den nominal eingestellten Werten von $5 \times 5 \text{ mm}$. Abhängig von der Zielsetzung des Experiments ist es zuweilen vorteilhaft, zugunsten eines um bis zu einem Faktor 5 höheren Ionenstroms auf der Probe auf eine scharfe Fokussierung des Strahls zu

verzichten.

Bei diesem Reinigungsschritt werden Ar-Ionen in die Probenoberfläche implantiert und setzen sich fest. Außerdem wird das Metallgitter innerhalb der Reichweite der energetischen Ionen strukturell geschädigt. Durch eine Temperaturbehandlung der Probe auf 1000 K werden die Ar-Verunreinigungen freigesetzt und desorbieren. Gleichzeitig heilt das Metallgitter aus [154]. Bei einer frisch eingeschleusten Probe führt die Erwärmung der Rückseite der Probe sowie der Probenumgebung zur Desorption von Adsorbaten. Um zu vermeiden, dass sich auf den isolierenden Keramiken des Probenhalters elektrisch leitende Ablagerungen bilden, muss der Druckaufbau während der ersten Temperaturbehandlung einer frisch eingeschleusten Probe möglichst gering gehalten werden. Um dies zu gewährleisten wird die Temperatur ausreichend langsam erhöht, sodass der Hintergrunddruck stets unter 1×10^{-7} mbar bleibt. Dieser Druckanstieg führt dazu, dass sich auf der Probe wieder eine Oxidschicht bildet. Erst wenn die Probe selbst sowie der Probenhalter ausreichend ausgegast sind, kann eine Be-Oberfläche hergestellt werden, deren einzige mit XPS nachweisbare Verunreinigung eine Submonolagenbedeckung mit O ist. Ein XPS-Übersichtsspektrum einer auf diese Weise gesäuberten Probe ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Darin sind neben dem dominierenden Signal von metallischem Be auch die durch Plasmonen-Verluste entstehenden Signal-Peaks zu sehen. Außerdem segregieren durch die Temperaturbehandlung Si-Verunreinigungen an die Oberfläche (< 1 Monolage). Durch den Beschuss mit D oder N werden diese zerstäubt. Bei einem Hintergrunddruck unterhalb von 10^{-10} mbar bildet sich innerhalb einer Nacht durch Reaktionen mit dem Restgas eine O-Bedeckung aus, deren XPS-Intensität ungefähr einer Monolage entspricht. Dies ist im Einklang mit Messungen von Zalkind et al. [213], in denen bei der Exponierung einer sauberen Be-Oberfläche mit O_2 oder H_2O ein anfänglicher Haftkoeffizient nahe 1 beobachtet wurde, sodass nach wenigen Langmuir ein Monolagenäquivalent O adsorbiert wird.

2.2.2 Implantation energetischer Ionen

Deuterium

Die massen- und energiselektive Ionenimplantation erfolgt an der ARTOSS-Apparatur mithilfe einer modifizierten Version einer Ionenquelle vom Typ Colutron [133] (im Folgenden „IQ1“ genannt). Da der extrahierbare Ionenstrom sehr stark vom Druck in der Quelle abhängt, wird die gewünschte Gasart über ein thermisch geregeltes Feindosierventil zugeführt. Dadurch ist es möglich, über die Dauer einer Implantation (typischerweise 0.5 bis 1.5 h) in der Quelle einen auf wenige Prozent konstanten Druck (in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-5} mbar) zu halten, während er in dem Vorratsvolumen stetig von 1.5 bis auf 1.0 bar sinkt. Das Ionisationsvolumen ist durch einen Zylinder aus Quarzglas abgegrenzt, der an einem Ende eine Austrittsöffnung mit einem Durchmesser von 6 mm hat. Das Erreichen möglichst hoher Fluenzen für die Sättigung der Berylliumoberflächen (vgl. Abschnitte 3.2.1 und 3.3.1) erfordert eine optimale Anordnung der Elektroden im Ionisationsbereich, um den extrahierten Ionenfluss zu maximieren. Dazu wird eine spiralförmige Anode in der Mitte zweier ebenfalls spiralförmiger Filamente aus 0.5 mm starkem thorierten Wolframdraht positioniert (s. Abb. 2.8). Durch das Anlegen einer positiven Spannung an der Anode werden aus dem heißen Filament Elektronen emittiert, welche das zugeführte Gas ionisieren. Die spezielle Geometrie der Elektroden führt dabei zu einer erhöhten Konzentration positiver Ionen im Zentrum der spiralförmigen Anode, also in einem lang gestreckten Bereich, der in einer Achse mit der Austrittsöffnung des Quarzglaszylinders liegt. Um die Ionenzerstäubung an den Filamenten gering zu halten, wird



Abbildung 2.8: Fotografie der Elektroden in der Ionenquelle IQ1 (Beschreibung im Text).

nach erfolgter Zündung der Entladung eine möglichst niedrige Anodenspannung (typischerweise 100 V) eingestellt. Da die Schwellenenergie für die Zerstäubung von W durch D bei ca. 200 eV liegt [54], verlängert diese Maßnahme die Lebensdauer der Filamente erheblich.

Durch Hochlegen der Quelle samt Filamente und Anode auf die gewünschte Primärspannung werden ionisierte Gasatome in Richtung der Austrittsöffnung des Quarzglaszylinders beschleunigt. Mithilfe zweier Linsen und zweier Ablenkplattenpaare wird der Ionenstrahl auf einen Faraday-Auffänger in Sichtlinie fokussiert. Hier können, bei einer Primärspannung von 3 kV und D_2 als Gas, Ionenströme von mehreren μA erreicht werden. Dieser Ionenstrom besteht aus verschiedenen Spezies (D^+ , D_2^+ , D_3^+ und Verunreinigungsionen), welche erst durch das Hinzuschalten eines Magnetfeldes nach ihren Massen separiert werden. Der um 80° umgelenkte Strahl wird mittels weiterer Ablenkplatten auf den Faraday-Auffänger bzw. auf die Probe in der Hauptkammer gelenkt. Durch geeignete Wahl der primären Beschleunigungsspannung und des Magnetfeldes wird ein massenseparierter Strahl mit der gewünschten Energie pro Atom in die Hauptkammer gelenkt. Bei Energien unterhalb von 500 eV pro Atom verringert sich die Strahlintensität so sehr, dass hohe Fluenzen ($> 1 \times 10^{17} D \text{ cm}^{-2}$) innerhalb des Zeitraumes über den die Quelle stabil läuft (maximal 2 Stunden) nicht mehr erreicht werden können. Die Quelle ist zusammen mit dem sie umgebenden Faraday-Käfig auf eine maximale Primärspannung von 8 kV ausgelegt. Daraus ergeben sich größt- und kleinstmögliche Implantationsenergien. Durch die Variation von 0.4 bis 3 keV pro D-Atom wurde der zugängliche Bereich in dieser Arbeit weitgehend ausgenutzt.

Die Strommessung an Faraday-Auffänger und Probe erfolgt stets über eine positive Vorspannung von 14 V. Diese Spannung reicht aus, um die Emission von Sekundärelektronen bei der Implantation zu unterdrücken [206] und eine auf wenige Prozent reproduzierbare Strommessung zu gewährleisten.

Für wohldefinierte Implantationsfluenzen muss eine möglichst große Fläche mit möglichst scharfem Rand homogen implantiert werden. Die homogene Fläche muss wenigstens so groß sein wie die Analyseflächen von XPS (0.8 mm Durchmesser) und RBS bzw. NRA (1 mm). Um dies zu erreichen, wird der Strahl fokussiert und über die Probe gerastert. Dazu werden die Einzellinse der eingebauten Ionenoptik und (in den anfänglichen Experimenten) die bei-

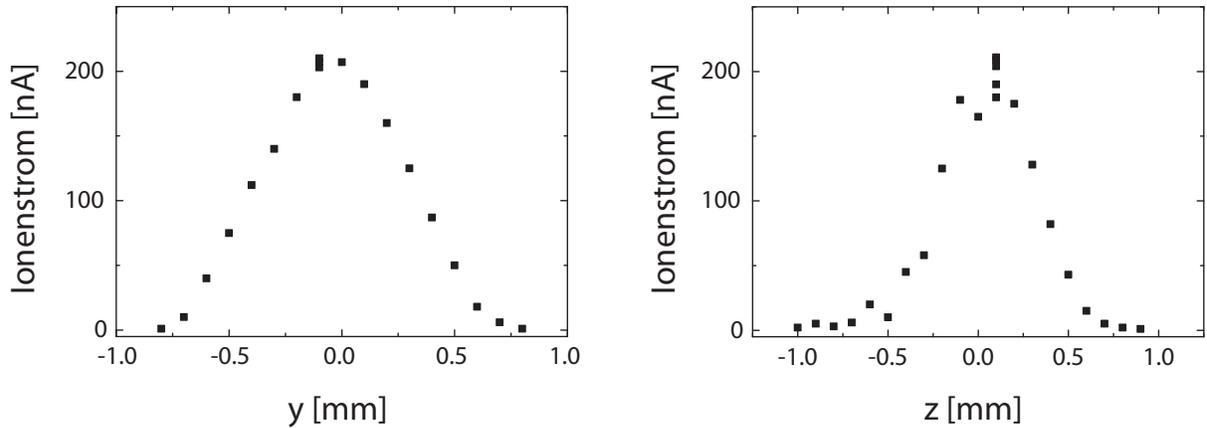


Abbildung 2.9: Zwei orthogonale Schnitte des Intensitätsprofils des fokussierten D-Ionenstrahls aus der Quelle IQ1. Durch die Messung mit der 0.5 mm großen Apertur des Faraday-Auffängers ist das Profil verbreitert. Die tatsächliche Halbwertsbreite des Ionenstrahls ist demnach kleiner als 0.8 mm.

den Ablenkplattenpaare verwendet, die sich nach der letzten Blende wenige cm vor der Probe befinden. Das Fokussieren des Ionenstrahls führt zu einem Strahldurchmesser von unter einem mm (s. Abb. 2.9) und somit zu einem relativ hohen Teilchenfluss: Bei einem Strahl aus D_3^+ -Ionen mit einer Primärenergie von 600 eV pro Atom wird im Faraday-Auffänger ein Fluss von $1 \times 10^{15} \text{ D cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Die Faltung eines Gauß-förmigen Intensitätsprofils mit einer sägezahnförmigen Auslenkung führt, wie in der Abbildung 2.10 dargestellt, zu einem abgeflachten Profil mit einem homogenen zentralen Bereich. Anlegen entsprechender Spannungen an jeweils eine der gegenüberliegenden Platten eines Plattenpaares führt zu dem in der Abbildung 2.11 gezeigten gemittelten Strahlfleck. Die starke Abweichung von der erwarteten Form wird darauf zurückgeführt, dass der Ionenstrahl den Bereich der Ablenkplatten nicht mittig oder in einem schrägen Winkel durchläuft. Es ist jedoch nicht möglich eine korrekte Ausrichtung des ungerasterten Strahls zu verifizieren. Die Verwendung einer Blende, um den Strahl direkt vor der Probe scharf zu begrenzen, hat in früheren Messungen zur Verunreinigung der Probe mit zerstäubtem Blendenmaterial geführt [69]. Die Implantationen zu Beginn dieser Arbeit werden daher mit dem in der Abbildung 2.11 gezeigten Implantationsfleck durchgeführt. Die Fluenzbestimmung (im Maximum des Implantationsflecks) erfolgt durch eine über ein geeignetes Zeitintervall gemittelte Messung des Ionenstromes bei gerastertem Strahl im Faraday-Auffänger vor und nach der Implantation.

Im Laufe dieser Arbeit wurde ein grundsätzlich neuer Ansatz entwickelt, um eine homogene Implantation einer möglichst großen Fläche mit scharfem Rand zu gewährleisten: Anstatt den Ionenstrahl zu beeinflussen, wird die Probe bewegt. Dazu wurde die Software der Manipulatorsteuerung um die Möglichkeit erweitert, die Probe mit wählbarer Geschwindigkeit über eine vordefinierte mäandrierende Strecke zu bewegen. Der Ionenstrahl trifft dadurch zu jedem Zeitpunkt eine andere Position auf der Probe. Am Ende der Strecke hat der Ionenstrahl eine rechteckige Fläche auf der Probe abgerastert. Um die resultierende Geometrie des Implantationsflecks (die effektive Fläche sowie die Breite des mit einer geringeren Fluenz beschossenen Randbereiches) sichtbar zu machen, wurde eine dünne plasmadeponierte amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht auf einem Siliziumsubstrat auf einer Fläche von nominal

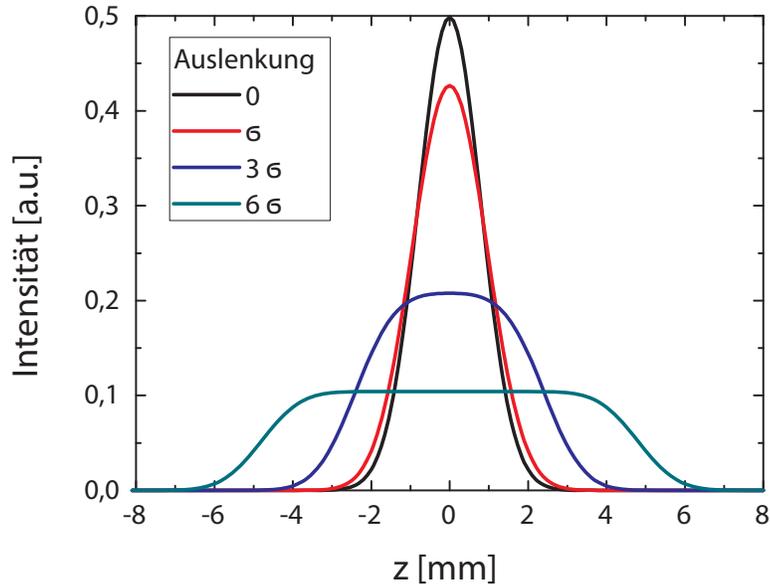


Abbildung 2.10: Aus der Faltung eines Gauß-Profiles mit einer Sägezahn-Funktion berechnete Strahlprofile. Dargestellt sind die Ergebnisse für unterschiedliche Auslenkungsstrecken in Einheiten der Halbwertsbreite.

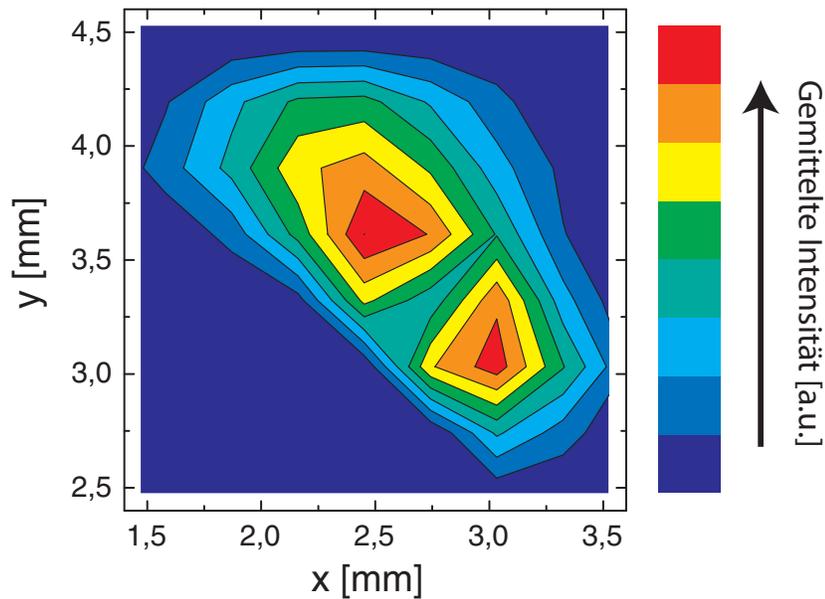


Abbildung 2.11: Intensitätskarte des gerasterten D-Ionenstrahls aus der Quelle IQ1. Der Ionenstrom im Faraday-Auffänger wurde an verschiedenen Positionen über mehrere Sekunden gemittelt.

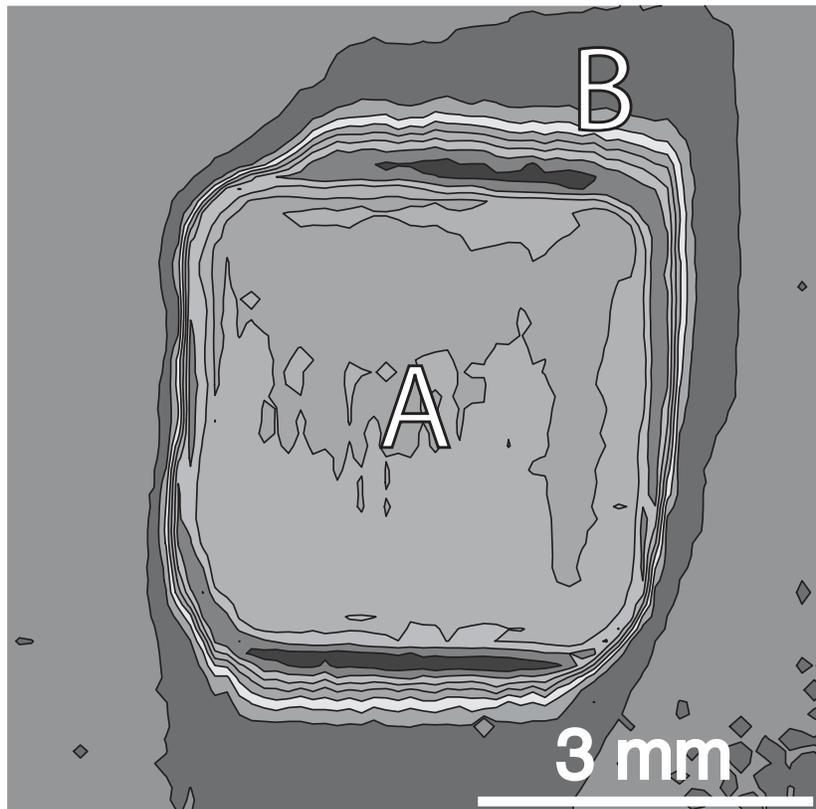


Abbildung 2.12: Mit Ellipsometrie ausgemessener D-Implantationsfleck auf einer a-C:H-Probe (amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoff). Während des Beschusses mit einem fokussierten D-Ionenstrahl aus der Ionenquelle IQ1 wurde die Probe wie im Text beschrieben bewegt. Der lokale Graustufenwert ist sowohl durch die Erosion als auch durch die Anreicherung bzw. das Austreiben von Wasserstoff beeinflusst. Der Buchstabe A kennzeichnet die homogen implantierte Zone, B den mit einer geringeren Fluenz beschossene Randbereich.

$3 \times 3 \text{ mm}^2$ mit $7.8 \times 10^{18} \text{ D cm}^{-2}$ bei einer Energie von 2 keV pro Atom beschossen. Die Abbildung 2.12 zeigt den anschließend mit Ellipsometrie ausgemessenen Implantationsfleck. Die Konturlinien entsprechen Zonen mit gleicher D-Fluenz. Die Grauskala kann nicht direkt in eine Tiefenskala umgerechnet werden, da sie sowohl durch Erosion als auch durch die Anreicherung mit Wasserstoff zustande kommt. Die Information über die laterale Ausdehnung hingegen ist quantitativ. Man sieht ein homogen implantiertes Quadrat, das von einer weniger als 1 mm breiten Zone umrandet ist, welche mit einer geringeren Fluenz implantiert wurde. In den folgenden Kapiteln werden die Fluenzen zu Implantationen mit diesem verbesserten Implantationsfleck relativ zur Fläche des nominal implantierten Rechtecks angegeben. Zusätzlich zu der homogeneren Implantation ermöglicht dieses verbesserte Verfahren auch die Implantation sehr geringer Fluenzen in der Größenordnung von $10^{15} \text{ D cm}^{-2}$. Durch die Möglichkeit, ausreichend große Implantationsflecke von einigen mm^2 zu wählen, kann auch noch bei solch niedrigen Fluenzen eine D-Menge implantiert werden, die ausreicht, um in einem anschließenden TPD-Experiment ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Stickstoff

Die N-Implantation erfolgt über die bereits im Abschnitt 2.2.1 beschriebene Ionenquelle IQ2. Diese besitzt keinen Massenfilter. Aufgrund der sehr starken Dreifachbindung des N_2 -Moleküls ist jedoch die Annahme berechtigt, dass es sich bei den beschleunigten Teilchen dominant um einfach geladene N_2^+ -Moleküle handelt. Als Beschleunigungsspannung wird entweder 3 kV oder 5 kV gewählt. Die Annahme, dass N_2^+ -Ionen auf die Be-Oberfläche auftreffen, wird schließlich durch die in dieser Arbeit gemessenen und berechneten Tiefenprofile bestätigt (s. Abschnitt 5.5). Um die Reichweite der N-Atome in der Be-Oberfläche abzuschätzen, wird die Energie pro Atom durch Division der Beschleunigungsspannung um einen Faktor 2 berechnet. Auch in massenspektrometrischen Untersuchungen von N_2 -Gas wird N_2^+ als dominante Spezies detektiert [178]. Dieselbe Annahme über die Ionenspezies fließt auch in die Berechnung der N-Fluenz aus der aufgesammelten Ladung ein.

Simulation mit SDTrim.SP

Zur Ermittlung von Reichweiten energetischer Ionen im Festkörper sowie zur Berechnung von Implantationstiefenprofilen und Reflexionskoeffizienten kommt in dieser Arbeit mehrfach das Programm SDTrim.SP [52, 53] zur Anwendung. In diesem Abschnitt werden die physikalischen Prozesse dargelegt, auf denen dieses Simulationsprogramm beruht.

Es handelt sich bei SDTrim.SP um die Zusammenführung des statischen TRIM-Codes [30] mit TRIDYN [135, 136]. Beide Programme sind in [52] beschrieben. SDTrim.SP ist – wie seine Vorgänger – ein „Monte-Carlo“-Programm, das die Wechselwirkungen beim Beschuss von (amorphen) Materialien mit energetischen Ionen auf der Basis von binären Stößen beschreibt. Die Annahme unabhängiger Zweiteilchenstöße gilt in guter Näherung bei ausreichend hohen kinetischen Energien des Projektils ($\gg 1$ eV/amu). Dann sind die Stoßparameter b , die bedeutende Winkel- und Energieänderungen des Projektils zur Folge haben, klein im Vergleich zum mittleren Abstand der Atome (s. Abb. 2.3). Der Einfluss umliegender Atome auf den Streuvorgang kann daher vernachlässigt werden. Wird das Projektil im Verlauf der Stoßkaskade auf Energien in der Größenordnung von 1 eV/amu abgebremst, so verliert diese Näherung ihre Gültigkeit. In der Rechnung wird unterhalb eines wählbaren Energiewertes in dieser Größenordnung die Verfolgung der Trajektorie dieses Teilchens abgebrochen. Es gilt als implantiert. In dieser Arbeit wird dieser Wert für D auf 2 eV gesetzt. Der Energieübertrag, der notwendig ist, um Be-Atome aus ihren Positionen im Festkörpergitter herauszuschlagen, wird auf 15 eV gesetzt (vgl. Abschnitt 3.2). Solche Stoßprozesse finden demnach bei D-Energien von wenigen eV nicht mehr statt. Diffusion und chemische Wechselwirkungen wie das Festsetzen von Fremdatomen an Defekten oder Segregation und Präzipitation dominieren den weiteren Verlauf der D-Bewegung. Deren (temperaturabhängiger) Einfluss wird in SDTrim.SP nicht berücksichtigt. Auch die Gitterstruktur des Targetmaterials wird in SDTrim.SP vernachlässigt. So werden die freie Weglänge bis zum nächsten Stoß, sowie der Stoßparameter b für diesen, nicht aus dem vorhergehenden Stoß unter Einbezug der Festkörperstruktur berechnet. Stattdessen werden diese Parameter nach der „Monte-Carlo“-Methode durch geeignet erzeugte Zufallszahlen bestimmt. In diesem Sinne werden von SDTrim.SP nur amorphe Targetmaterialien beschrieben.

Es sind sowohl statische Rechnungen (ohne Akkumulation von Projektilteilchen im Targetmaterial sowie ohne Berücksichtigung von ionenstrahlinduzierten Mischprozessen) als auch dynamische (mit Akkumulation und entsprechender tiefenaufgelöster Änderung der elementspezifischen Teilchen- und Massendichten) möglich. Für geringe Fluenzen stimmen die auf diese beiden Arten berechneten Implantationstiefenprofile überein (s. Abb. 3.6a). In die Berechnung

Verbindung	Teilchendichte [\AA^{-3}]	Referenz	Element	Atomvolumen [\AA^3]
Be	0.124	[200]	Be	8.09
BeO	0.145	[200]	O	5.71
Be ₃ N ₂	0.148	[51]	N	4.76
BeH ₂	0.124	[173]	D	8.09

Tabelle 2.2: Atomare Teilchendichten von Be-Verbindungen und daraus errechnete Festkörper-Teilchendichten der Verbindungselemente.

der Tiefenskala aus den Flächendichten fließt stets die atomare Teilchendichte n in SDTrim.SP ein. Für Mischungen wird diese unter Annahme konstanter Atomvolumina aus den Dichten n_i der Reinmaterialien berechnet:

$$\frac{1}{n} = \sum_i \frac{C_i}{n_i}$$

Dabei ist C_i die Konzentration des Elements i und die Summe läuft über alle vorhandenen Elemente. Für tiefenabhängige Konzentrationsprofile ergibt sich i. A. eine tiefenabhängige Teilchendichte des Materials. Die in dieser Arbeit untersuchten Feststoffe bestehen meist aus Verbindungen einer unter Normalbedingungen gasförmigen Spezies G (D, O, N) mit Be. Ihre Atomvolumina V_G in Festkörperverbindungen werden basierend auf den atomaren Teilchendichten von Be und der von stabilen chemischen Verbindungen Be_xG_y aus der folgenden Formel abgeleitet:

$$\frac{x + y}{n_{\text{Be}_x\text{G}_y}} = \frac{x}{n_{\text{Be}}} + y \cdot V_G$$

Auf diese Weise ergeben sich die in der Tabelle 2.2 angegebenen Atomvolumina für D, O und N in Be. Für H und D werden identische Atomvolumina angenommen.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Universität de Provence in Marseille (Gruppe Alain Allouche) wurden Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Die Details der Rechnungen, deren Ergebnisse in diese Arbeit einfließen, sind in [143] und [11] erläutert. In diesem Abschnitt werden die Grundzüge dieser Methode und deren Nutzen kurz zusammengefasst. Eine gute Einführung in dieses Gebiet ist beispielsweise in [98] zu finden.

Die DFT ermöglicht die Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Viel-elektronensystems am absoluten Temperatur-Nullpunkt, d. h. bei $T = 0$ K. Die Berechnung erfolgt in der Born-Oppenheimer-Näherung ortsfester Atomrümpfe und beruht auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn. Das erste der zwei Theoreme besagt, dass im elektronischen Grundzustand für eine gegebene Atomkonfiguration die ortsabhängige Dichte der N zu beschreibenden Elektronen $n_0(\mathbf{r})$ den Hamiltonoperator und somit alle Eigenschaften des Systems eindeutig bestimmt. (Der Name der DFT kommt daher, dass diese Eigenschaften somit Funktionale der Dichte sind.) Um die Dichtefunktion zu bestimmen, werden N Einelektronen-Wellenfunktionen $\varphi_j(\mathbf{r})$ angesetzt. Ein erster Ansatz für die Dichte ergibt sich aus der Summe

der Betragsquadrate dieser Funktionen:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2$$

Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, dass das Funktional $E_0[n(\mathbf{r})]$, welches die Gesamtenergie des elektronischen Systems im Grundzustand liefert, genau dann die geringste Energie liefert, wenn das Argument $n(\mathbf{r})$ gleich der wahren Dichtefunktion des Grundzustandes $n_0(\mathbf{r})$ ist. Dies liefert über das Variationsprinzip Bestimmungsgleichungen für die Eielektronen-Wellenfunktionen $\varphi_j(\mathbf{r})$ (Kohn-Sham-Gleichungen):

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{eff}} - \tilde{\epsilon}_j \right) \tilde{\varphi}_j(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$$

Hierbei ist \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum dividiert durch 2π , Δ der Laplace-Operator, m_e die Elektronenmasse und die $\tilde{\epsilon}_j$ sind die Energie-Eigenwerte der Einteilchen-Wellenfunktionen. Das effektive Potenzial V_{eff} hängt von der gesuchten Elektronendichte ab. Daher muss durch iteratives Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen ein selbstkonsistenter Satz von Einteilchen-Wellenfunktionen $\tilde{\varphi}_j(\mathbf{r})$ gefunden werden. Dieser liefert die Elektronendichte und damit alle Eigenschaften des elektronischen Grundzustandes für die gegebene Atomkonfiguration. Um eine stationäre Anordnung der Atome zu ermitteln, wird diese Prozedur unter Variation der Konfiguration wiederholt, bis keine Kräfte mehr auf die Atome wirken und somit ein Gleichgewichtszustand mit minimaler Gesamtenergie E_G erreicht ist.

Nicht alle Beiträge zum effektiven Potenzial V_{eff} sind exakt bekannt. Daher müssen die verwendeten Potenziale durch die Berechnung von messbaren Größen auf ihr Vermögen geprüft werden, experimentell ermittelte Parameter korrekt wiederzugeben. Die Tests des von A. Allouche für Be optimierten effektiven Potenzials werden in [10] und [9] beschrieben.

Die Abbildungen 3.8 und 3.9a stellen auf die beschriebene Weise ermittelte Gleichgewichtskonfigurationen dar. Dabei ist zu beachten, dass abhängig von der Komplexität des Systems für verschiedene Ausgangskonfigurationen verschiedene lokale energetische Minima erreicht werden können. Aufgrund der hohen Symmetrie eines Komplexes aus einer Leerstelle und einem Wasserstoffatom und der dadurch beschränkten Anzahl möglicher Konfigurationen, kann davon ausgegangen werden, dass die Abbildung 3.8 ein absolutes Minimum darstellt. Das amorphe Be-D-Mischmaterial in der Abbildung 3.9a stellt hingegen nur ein Beispiel aus einer Vielzahl von verschiedenen stabilen Gleichgewichtskonfigurationen dar.

Die Kenntnis der Gesamtenergie des Grundzustandes eines Systems eröffnet die Möglichkeit, die Energien der Grundzustände unterschiedlicher Konfigurationen miteinander zu vergleichen. Insbesondere ist der Vergleich von Konfigurationen von Interesse, welche durch physikalische Prozesse auseinander hervorgehen können. Beispiele für solche Prozesse sind die Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase in den Festkörper (vgl. Löslichkeit im Abschnitt 1.2.2) sowie die Entstehung von Leerstellen im Kristallgitter (s. Abschnitt 3.2.1). Die DFT liefert die durch einen solchen Prozess verursachte Änderung der Gesamtenergie ΔE_G . Für Festkörperreaktionen ist es üblicherweise zulässig [181, 62], bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH aus der Definitionsgleichung $\Delta H = \Delta E_G + p\Delta V$, die Volumenänderung zu vernachlässigen. In dieser Näherung ergibt sich beispielsweise die Reaktionsenthalpie für das Lösen eines Wasserstoffatoms aus der Gasphase im Be-Gitter zu:

$$\Delta H = E_G(\text{Be-Gitter} + \text{H}_{\text{gelöst}}) - \left[E_G(\text{Be-Gitter}) + \frac{1}{2} E_G(\text{H}_2) \right]$$

Neben der Veranschaulichung stabiler atomistischer Konfigurationen und der Berechnung von Reaktionsenthalpien wird die DFT auch dazu verwendet, um Energiebarrieren für einzelne atomistische Prozesse zu ermitteln. Das Problem besteht darin, auf der Potenzialhyperfläche den Sattelpunkt zwischen zwei energetisch günstigeren Zuständen zu finden. Ein Beispiel ist die Bewegung eines Wasserstoffatoms von einem Zwischengitterplatz im Be-Gitter zum nächsten. In der „Nudged Elastic Band“-Methode (NEB [76, 167]) wird zunächst auf der Grundlage bereits vorhandener Kenntnisse über das System sowie vorhandener Symmetrien eine vermutlich energetisch günstige Trajektorie angesetzt. Anschließend wird ein Satz von Kopien des Systems festgelegt, welche „Schnappschüsse“ entlang der ausgewählten Trajektorie darstellen. Es werden Federkräfte zwischen diesen Stützstellen eingeführt, welche für deren möglichst äquidistante Verteilung entlang des Reaktionspfades sorgen sollen. Um den energetisch günstigsten Reaktionspfad (minimum energy path, MEP) zu finden, wird die von den Stützstellen gebildete Trajektorie unter der Einwirkung der Federkräfte und der durch die Energiehyperfläche gegebenen Potenzialkräfte relaxiert. Insbesondere wird dabei eine Abschätzung der Position des Sattelpunktes und seiner Energie möglich. Die Differenz der am Sattelpunkt und im Ausgangszustand ermittelten Energien E_G des Systems ist die Aktivierungsbarriere E_a für den beschriebenen Prozess. In dieser Arbeit dienen auf diese Weise ermittelte Aktivierungsbarrieren einerseits auf qualitativer Ebene als Ausgangspunkt zur Weiterentwicklung der Modelle. Andererseits werden sie auch direkt als Parameter in die Simulation von TPD-Spektren integriert.

2.4 Analyse von Struktur und Morphologie

Die morphologischen Untersuchungen werden an zwei verschiedenen Rasterelektronenmikroskopen (REM) durchgeführt (ESEM XL 30, FEI; sowie NanoLab 600, Helios, FEI). Die Helios-Apparatur bietet neben den Standard-Verfahren der Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuелеktronendetektion (backscattered electron detection, BSE) auch die Möglichkeit der energiedispersiven Röntgenemissionsanalyse (energy dispersive X-ray emission, EDX) zur chemischen Elementanalyse und der Elektronen-Rückstreubeugung (electron backscatter diffraction, EBSD) zur Bestimmung der Oberflächenorientierung. Die Röntgenbeugungsmessungen (X-ray diffraction, XRD) werden an einem Röntgendiffraktometer (PTS3003 HR, Seifert) mit Cu $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Laue-Bilder zur Bestimmung der Oberflächenorientierung der Einkristalle werden im Kristalllabor der Fakultät für Physik an der Technischen Universität München aufgenommen.

2.5 Vorsichtsmaßnahmen aufgrund der Toxizität von Berylliumoxid

Die Giftigkeit von Beryllium [102, 189] hat zwar keine physikalischen Auswirkungen, wohl aber Implikationen auf den zu betreibenden technischen Aufwand beim Einbau der ersten Wand in einen Reaktor, bei Reparaturarbeiten an der ersten Wand sowie bei Laborexperimenten mit Beryllium, wie der ex-situ Untersuchung von im Reaktor exponierten Ziegeln. Aufgrund der Gefahr von Berylliose, einer Lungenerkrankung, und vor allem wegen der krebserregenden Wirkung von Berylliumoxidstaub, gilt Be nach dem Chemikalieninformationssystem des europäischen Büros für Chemische Stoffe (ESIS) als sehr giftig [60]. Dementsprechende Vor-

sichtsmaßnahmen sind im Labor auch beim Hantieren mit kleinen Be-Mengen geboten. Bei Arbeiten an offenen Arbeitsplätzen muss die Bildung von Be-Staub ausgeschlossen werden. Potenziell kontaminierte Oberflächen werden mit 10-prozentiger Zitronensäure gereinigt. Im Zweifelsfall wird die Kontamination in Wischtests untersucht. Die Oberflächen und Gegenstände werden für andere Arbeiten freigegeben, wenn die Flächenkontamination in massenspektrometrischen Messungen (inductively coupled Ar-plasma mass spectrometry, ICP-MS) nicht mehr nachweisbar ist. Diese Messungen wurden am Helmholtz-Zentrum München durchgeführt. Die Nachweisgrenze liegt dabei unterhalb des vom amerikanischen „Department of Energy“ (DOE) festgesetzten Freigabe-Grenzwertes von $0.2 \mu\text{g} / 100 \text{ cm}^2$ [58].

3 Wasserstoffrückhaltung und Freisetzungsverhalten in poly- und einkristallinem Beryllium

Das Ziel dieses Teils der Dissertationsschrift besteht einerseits in einer quantitativen Bestimmung der nach der Ionenimplantation zurückgehaltenen D-Mengen und der temperaturabhängigen Freisetzungsraten. Durch Variation ausgewählter experimenteller Parameter werden grundlegende Abhängigkeiten untersucht. Parallel dazu wird über den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit verschiedenen Simulationsrechnungen ein atomistisches Bild der dominierenden physikalischen Mechanismen erarbeitet, welche Rückhaltung und Freisetzung bestimmen.

3.1 Charakterisierung der Proben

3.1.1 Polykristalle

Die in dieser Arbeit verwendeten polykristallinen Proben stammen von der Firma MaTecK GmbH. Es sind quadratische Plättchen von 10 mm Seitenlänge und 0.5 mm Dicke, die durch Vakuum-heißisostatisches Pressen von Be-Pulver und anschließendem Heißwalzen hergestellt wurden. Ihr Reinheitsgrad ist laut Datenblatt $\geq 99.0\%$. Die chemische Zusammensetzung der Verunreinigungen ist in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die Oberflächenrauigkeit wird mittels Profilometrie bestimmt. Dabei wird der Standardwert R_a aus mehreren Messungen über verschiedene Längen zwischen $50\ \mu\text{m}$ und $1.5\ \text{mm}$ gemittelt. Bei den Proben für die Messungen in diesem Kapitel ergibt dies einen mittleren Rauigkeitswert $\langle R_a \rangle$ von $40\ \text{nm}$. Die Oberfläche dieser Proben ist nicht spiegelnd. Es sind darauf mit freiem Auge Riefen erkennbar, die möglicherweise von der Politur stammen.

Die EBSD-Karte in Abbildung 3.1 zeigt an der Oberfläche einer bei $1000\ \text{K}$ ausgeheilten Probe variierende Korn-Orientierungen und typische Durchmesser der Kristallite von bis zu $20\ \mu\text{m}$ (s. auch Abb. 3.12). In den XRD-Diffraktogrammen erscheinen Bragg-Reflexe von unterschiedlich orientierten Kristalliten (s. Abb. 4.4). Die Abbildung 3.2 zeigt für drei ausgewählte Linien die zugehörigen Polfiguren, welche durch Kippen und Drehen der Probe entstehen. Sie zeigen eine deutliche Textur: Die Körner haben bevorzugt eine Orientierung, in welcher die (0001) -Basalebene um 15° bis 25° zur Probenoberfläche gekippt sind. Die Elliptizität der Textur ist auf das Walzen zurückzuführen.

3.1.2 Einkristalle

Bei den verwendeten Einkristallen handelt es sich um kreisrunde, $0.5\ \text{mm}$ dicke Scheiben mit einem Durchmesser von $15\ \text{mm}$. Die von der Firma SPL durchgeführte Politur liefert

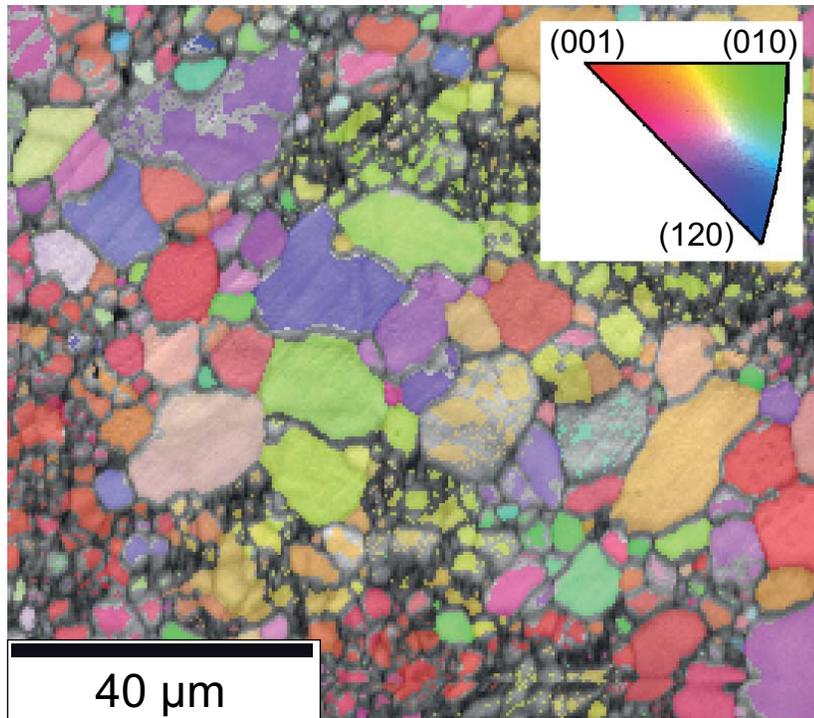


Abbildung 3.1: Ortsaufgelöste EBSD-Messung an einer bei 1000 K ausgeheilten polykristallinen Be-Probe. Die Orientierung der Kristallite ist farbkodiert. Der EBSD-Karte ist ein Bandkontrastbild überlagert, in welchem Bereiche mit unscharfen Kikuchi-Mustern dunkel erscheinen. Solche unscharfen Muster befinden sich meist an Korngrenzen.

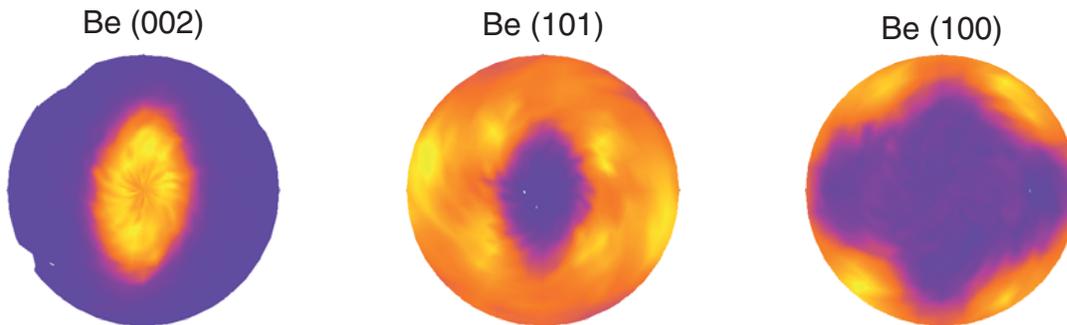


Abbildung 3.2: XRD-Polfiguren ausgewählter Bragg-Reflexe (in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie) an ausgeheiltem polykristallinem Be.

Verunreinigung	BeO	Al	B	C	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	andere
Konzentration [max. %]	0.8	0.05	0.0003	0.06	0.01	0.08	0.049	0.01	0.02	0.04	je 0.04

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der Verunreinigungen in den polykristallinen Proben laut Datenblatt des Herstellers.

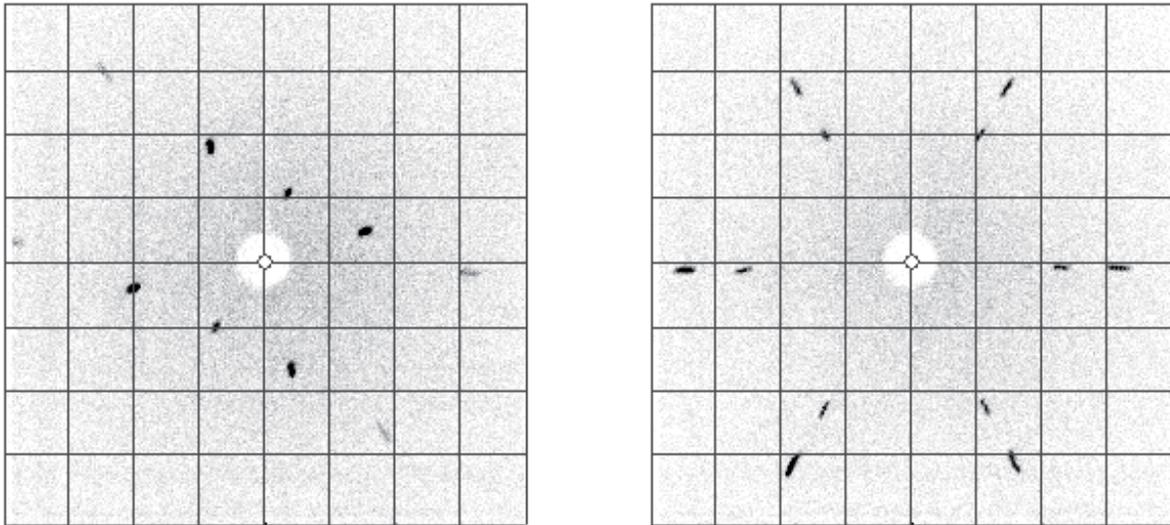


Abbildung 3.3: Laue-Diffraktogramme von einkristallinem $\text{Be}(11\bar{2}0)$ (links) und $\text{Be}(0001)$ (rechts).

spiegelnde Oberflächen. Der analog zu den Polykristallen ermittelte mittlere Rauigkeitswert $\langle R_a \rangle$ beträgt 3 nm. Die Abbildung 3.3 zeigt an einem $(11\bar{2}0)$ -orientierten und einem (0001) -orientierten Einkristall aufgenommene Laue-Diffraktogramme. Sie weisen die für Einkristalle typischen scharfe Beugungsmaxima auf mit einer 2-zähligen, bzw. 6-zähligen Symmetrie welche $(11\bar{2}0)$ -, bzw. (0001) -orientierten Oberflächen entsprechen.

In Abbildung 3.4 oben ist das Kikuchi-Muster von einem (0001) -orientierten Einkristall gezeigt. Anhand solcher Muster können den verschiedenen Messpunkten Oberflächenorientierungen zugewiesen werden. Die an dieser Probe aufgenommene Karte in der Abbildung 3.4d zeigt eine homogene Orientierung der Probenoberfläche über mehrere $100 \mu\text{m}$.

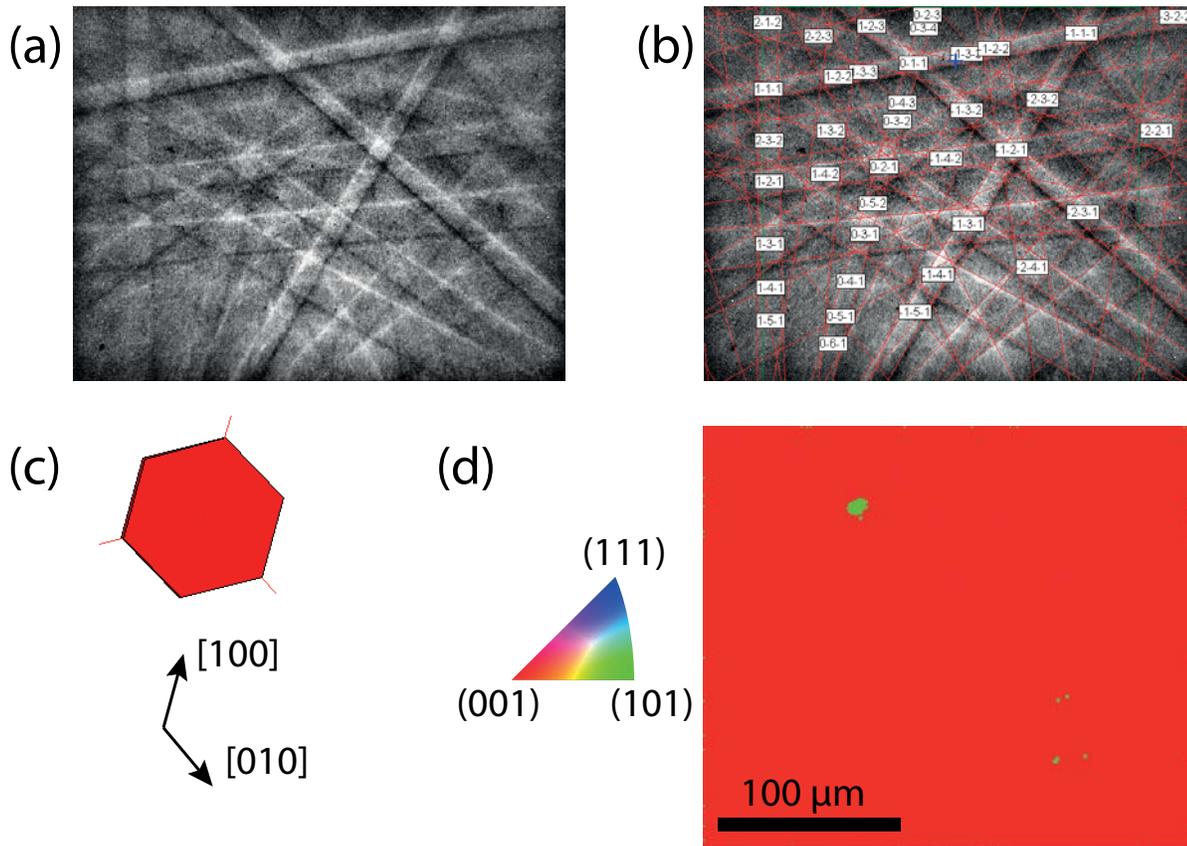


Abbildung 3.4: *a*: Kikuchi-Muster an einer einkristallinen Be-Probe mit (0001) -orientierter Oberfläche. *b*: Durch den Vergleich mit einer Datenbank wird die Orientierung eines Messpunktes von der Auswertungs-Software automatisch identifiziert und jedes sichtbare Band wird indiziert. *c*: Orientierung des untersuchten Messpunktes. *d*: EBSD-Karte eines größeren Bereiches der Probe. Bis auf wenige kleine Defekte (Oberflächenverunreinigungen oder Inklusionen) liegt eine homogen orientierte Oberfläche vor.

3.2 Gesamtrückhaltung nach der Implantation

Beim Beschuss eines Festkörpers mit energetischen Ionen kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den energetischen Teilchen des Ionenstrahls und dem Probenmaterial. Aufgrund der vergleichsweise hohen kinetischen Primärenergie der Ionen, die bei den Experimenten in dieser Arbeit stets im keV-Bereich liegt, spielen elektronische Wechselwirkungen beim Auftreffen auf die Probenoberfläche eine zu vernachlässigende Rolle. Molekülbindungen im Projektil werden aufgebrochen und die einzelnen Projektil-Atome werden durch Potenzialvariationen an der Probenoberfläche (deren Energien ebenfalls im Bereich chemischer Bindungsenergien liegen) nicht beeinflusst. Vielmehr ist die Wechselwirkung dominiert durch binäre Stöße. Nur ein sehr geringer Teil der Projektile wird beim Auftreffen auf die Probenoberfläche sofort reflektiert. Der Großteil gelangt in das Innere der Probe. In einer Vielzahl von Stößen gibt das Projektil seine Energie an die Atome des Targetmaterials ab und wird dabei abgebremst. Reicht die bei einem Stoß an ein Targetatom übertragene Energie aus, damit dieses seine Bindung im Festkörperrgitter überwinden kann, so entsteht ein Frenkel-Paar aus einem leeren Gitterplatz und einem Targetatom auf einem Zwischengitterplatz. Für Metalle liegen diese „displacement energies“ typischerweise bei ca. 25 eV [31]. DFT-Rechnungen ergeben 5.22 eV für die Energie, welche für die Bildung eines Frenkel-Paars nötig ist [8]. Diese Rechnungen können als Abschätzung einer Untergrenze für die Aktivierungsbarriere gelten, die bei der Bildung eines Frenkel-Paars überwunden werden muss. Die bei einem Stoß eines D-Atoms mit einem ruhenden Be-Atom maximal (in Vorwärtsrichtung) übertragbare Energie beträgt nach der Gleichung 2.3 ca. 60 % der Primärenergie. D erzeugt bei Energien im keV-Bereich daher eine Vielzahl von Frenkel-Paaren im Be-Gitter. Die angestoßenen Be-Atome haben außerdem Energien, welche z. T. wiederum für die Erzeugung weiterer Frenkel-Paare ausreichen. Es kommt so auf einem sehr begrenzten Raum von typischerweise einigen nm³ und in relativ kurzen Zeiträumen von weniger als 10⁻¹² s zu einer Hierarchie von Versetzungen, welche als Stoßkaskade bezeichnet wird. Auf welche Weise sich eine Stoßkaskade entwickelt hängt maßgeblich von der maximal (also in Vorwärtsrichtung) auf ein Gitteratom übertragbaren Energie ab („primary knock-on energy“).

Molekulardynamik-Simulationen (MD) zeigen, dass ein großer Teil der in einer solchen Kaskade erzeugten Frenkelpaare bereits auf der Zeitskala des Verlaufs der Kaskade rekombiniert. Eine Übersicht zur Defektentstehung in Stoßkaskaden und der Entwicklung und Akkumulation von Defekten ist unter anderem in den Arbeiten von Diaz de la Rubia et al. [164], Singh [168] und Bacon et al. [21] zu finden. Je höher die Primärstoß-Energien sind (mehrere keV und darüber), desto häufiger bleiben nach dem „Abkühlen“ der Kaskaden u. a. auch Anhäufungen von Defekten übrig (z.B. Versetzungsringe oder Kavitäten). Bei Ionenbeschuss mit Energien von einigen 100 eV bis zu wenigen keV überleben jedoch hauptsächlich Punktdefekte, d. h. einzelne Leerstellen und einzelne Metallatome auf Zwischengitterplätzen. Nicoud et al. [140] und Delaplace et al. [47] haben aus Widerstandsmessungen an durch Neutronen geschädigtem Be geschlossen, dass Punktdefekte in Be bei Raumtemperatur mobil sind. Sie können demnach zu Oberflächen und Korngrenzen diffundieren und dort oder mit den jeweiligen Antidefekten annihilieren. Außerdem können sie zu stabilen Defektkomplexen akkumulieren. Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung stabiler Komplexe zwischen Defekten und den implantierten Fremdatomen. Dies ist lokal vorwiegend am Ende der Stoßkaskade zu erwarten, wenn die Energie eines Projektilatoms in den Bereich thermischer Energien abgefallen ist. Ein solcher Mechanismus wurde erstmalig von Wampler et al. [199] als ein möglicher Rückhaltmechanismus für D in Be vorgeschlagen. Bei ausreichend starker Bindung an eine Defektstelle setzt sich das

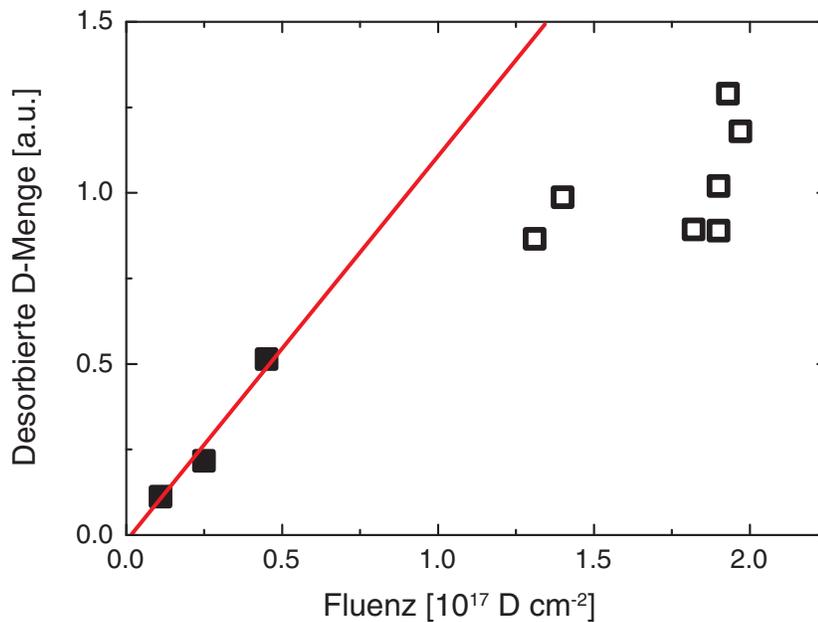


Abbildung 3.5: Integral des QMS-Signals (bei $m/q = 4 \text{ amu/e}$) als Funktion der Fluenz nach Implantation von D bei 1 keV in polykristallines Be. Die rote Gerade ist eine Anpassung an die Werte unterhalb von $10^{17} \text{ D cm}^{-2}$.

Fremdatom fest und wird bei Raumtemperatur nicht wieder gelöst. Durch das Festsetzen an Bindungsstellen ist eine Beladung des Targetmaterials mit Fremdatomkonzentrationen weit oberhalb der Löslichkeitsgrenze des defektfreien Reinmaterials möglich.

In diesem Abschnitt wird die Rückhaltung von bei keV-Energien implantiertem D in atomar sauberem Be untersucht. Die Interpretation und die Entwicklung eines physikalischen Modells erfolgen parallel zur Darstellung der experimentellen Ergebnisse. Die Abschnitte 3.2.1 und 3.2.2 befassen sich jeweils mit der Abhängigkeit der zurückgehaltenen Flächendichten von der Fluenz und der Implantationsenergie. Im Abschnitt 3.2.3 wird der beobachtete Unterschied in der Rückhaltung zwischen ein- und polykristallinem Be auf der Basis anisotroper Diffusionsprozesse diskutiert. Der Abschnitt 3.2.4 gibt eine Zusammenfassung der Befunde.

3.2.1 Fluenzabhängigkeit

Qualitativer Zusammenhang

Die Abbildung 3.5 zeigt die Abhängigkeit der in polykristallinem Be zurückgehaltenen D-Menge von der Fluenz nach Implantation bei 1 keV. Aufgetragen ist das im Verlauf des TPD-Experiments bei dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von D_2^+ ($m/q = 4 \text{ amu/e}$) aufgezeichnete und anschließend über die Zeit integrierte Signal des Massenspektrometers als Funktion der Fluenz im Maximum des Implantationsflecks, welche über eine Flussmessung vor und nach der Implantation bestimmt wird (s. Abschnitt 2.2.2). Im Limes sehr niedriger Fluenzen ist der kumulative Einfluss der Projektile auf das beschossene Material (durch Erzeugung von Defekten, Zerstörung der Metallstruktur und Einlagerung von Projektilatomen) gering. Demnach sind die physikalischen und chemischen Verhältnisse im Festkörper für jedes einzelne D-Atom dieselben. Eine analoge Argumentation in Bezug auf die Bedingungen während der Freiset-

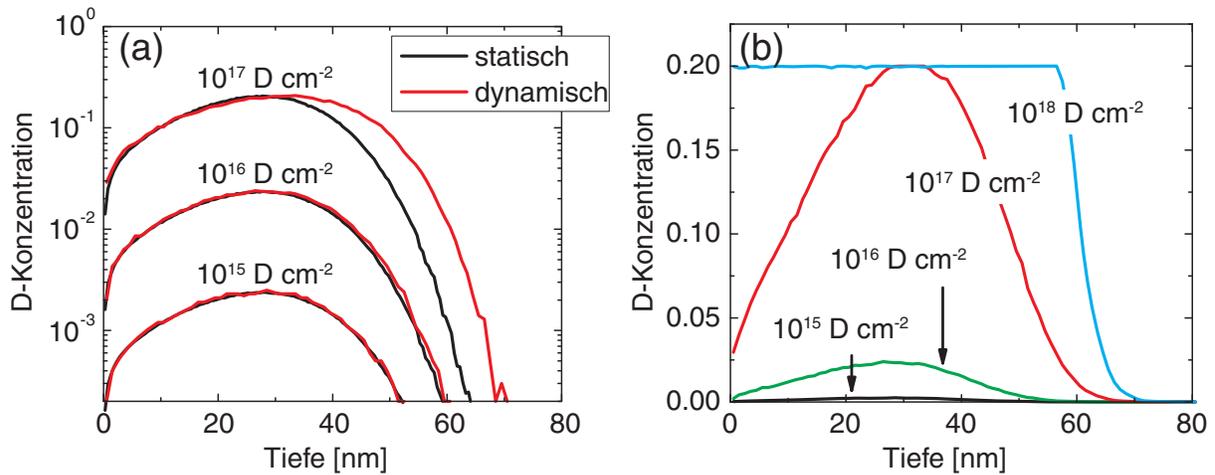


Abbildung 3.6: Aus SDTrim.SP-Simulationen der Implantation von Be mit unterschiedlichen D-Fluenzen bei 1 keV resultierende D-Tiefenprofile. *a*: Vergleich statischer und dynamischer Simulationen. *b*: Dynamische Simulationen mit einer festen maximalen D-Konzentration von 20 at %. Die statisch berechneten Konzentrationsprofile sind auf das Maximum aus den entsprechenden dynamischen Rechnungen normiert.

zung führt zum Schluss, dass die im TPD-Experiment desorbierende Menge nach Implantation ausreichend geringer Fluenzen – unabhängig von den spezifisch beteiligten Mechanismen – direkt proportional zur Fluenz ansteigen muss. Die in der Abbildung 3.5 eingezeichnete Gerade (durch die gefüllten Messpunkte) beschreibt diesen linearen Zusammenhang. Die Experimente weisen ein solches Verhalten bis zu Fluenzen in der Größenordnung von einigen $10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ auf.

Mit dem Simulationsprogramm SDTrim.SP kann auf der Basis der im Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Vereinfachungen der Verlauf der D-Konzentration innerhalb der implantierten Probe berechnet werden. Zu diesen Vereinfachungen gehört die Annahme, dass die D-Atome bei Implantation geringer Fluenzen im Material lokal festgesetzt werden, sobald ihre kinetische Energie im Verlauf der Stoßkaskade auf 2 eV abgesunken ist. Eine anschließende diffusive Bewegung wird nicht berücksichtigt. Qualitativ wird die Zulässigkeit einer solchen Näherung durch eine laterale Abtastung der Probe mit NRA gestützt: Es zeigt sich, dass das implantierte D auf die Ausdehnung des Implantationsflecks begrenzt ist. Das schließt eine Diffusion über eine Strecke von mehreren mm aus. Dass auch auf Strecken im Bereich einiger nm in guter Näherung keine Diffusion stattfindet, wurde durch die Untersuchungen des D-Tiefenprofils von Alimov [5] mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) und durch jene von Leblanc [104] mithilfe von Vorwärtsstreuung (elastic recoil detection, ERD) belegt. In den Abbildungen 3.6*a* und *b* ist u. a. das aus der Rechnung resultierende Tiefenprofil nach Implantation von 1 keV D bei einer Fluenz von $1 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ (was dem unteren Bereich in der Abbildung 3.5 entspricht) zu sehen. Die D-Teilchendichte erreicht in einer Tiefe von knapp 30 nm ein Maximum bei einem Wert von 2.3 at %. Jenseits davon fällt sie innerhalb von weiteren 30 nm um zwei Größenordnungen ab.

In der Abbildung 3.5 weichen die Messpunkte für Fluenzen oberhalb von $10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ von der aus dem Bereich niedriger Fluenzen extrapolierten Geraden ab. Die nach der Implantation in einem TPD-Experiment desorbierende D-Menge steigt in diesem Fluenzbereich nicht mehr proportional mit der implantierten D-Fluenz an. Dieses Verhalten entspricht jenem, das an

(11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Einkristallen beobachtet wurde [155]. Offenbar wird der Mechanismus, der bei niedrigen Fluenzen die Aufnahme von D dominiert, bei höheren Fluenzen abgeschwächt oder kommt gänzlich zum Erliegen. Das in einer dynamischen Simulation berechnete D-Tiefenprofil nach der Implantation von 1×10^{17} D cm $^{-2}$ bei 1 keV gibt einen Hinweis darauf, bei welcher D-Konzentration im Be-Gitter dieser Übergang stattfindet (s. Abb. 3.6b): Der berechnete Konzentrationsverlauf erreicht bei dieser Fluenz in einer Tiefe von 33 nm ein Maximum bei ca. 20 at %.

Die in der Abbildung 3.6a ersichtliche Abweichung der dynamischen Rechnung unter Berücksichtigung der D-Akkumulation von der statischen, in welcher diese vernachlässigt wird, ist eine Folge der veränderten Massendichte durch die festgesetzten Fremdatome: Wie in der Tabelle 2.2 ersichtlich, entspricht die Atomdichte von Be jener von BeH $_2$. Da in den SDTrim.SP-Simulationen explizit eine Anpassung des Atomvolumens von H in Be an die bekannte Atomdichte des Hydrids vorgenommen wurde (s. Abschnitt 2.2.2), kommt es durch den Einbau von D in das Probenmaterial zu einem Aufschwellen desselben. Eine entsprechende Volumenänderung durch die Anreicherung von Be mit Wasserstoff wird auch in DFT-Rechnungen von Allouche et al. [11] beobachtet (s. Abb. 3.9b). Sie führt zu einer geringeren Massendichte im Mischmaterial im Vergleich zu reinem Be und infolgedessen zu der größeren Reichweite der D-Atome in der dynamischen Simulation.

Es soll nun angenommen werden, dass der bei niedrigen Fluenzen aktive Rückhaltemechanismus beim Erreichen dieser Grenzkonzentration zum Erliegen kommt und dass D-Atome, welche bei Implantation höherer Fluenzen zu einer lokalen Konzentration von über 20 at % führen würden, unmittelbar durch Diffusion und Desorption aus der Probe verloren gehen. In den dynamischen SDTrim.SP-Simulationen wird entsprechend die maximal erlaubte D-Konzentration beschränkt. Überschüssige Atome werden aus der Rechnung entfernt. Dies führt zur Abflachung des berechneten Tiefenprofils bei der vorgegebenen Maximalkonzentration. Mit steigender Fluenz weitet sich der Tiefenbereich, in welchem die Grenzkonzentration erreicht wird, sowohl zur Oberfläche als auch zu größeren Tiefen hin aus. Im Limes sehr hoher Fluenzen wird ein dynamisches Gleichgewicht erreicht. Das Tiefenprofil weist zur Oberfläche hin ein Plateau bei der (vorgegebenen) Maximalkonzentration auf und fällt in einer Tiefe, die der Reichweite der D-Projektile in dem Be-D-Mischmaterial entspricht, innerhalb von 15 nm auf Null ab. In diesem Grenzfall wird durch weiteren D-Beschuss das Be-D-Mischmaterial an der Oberfläche stetig erodiert, während die Tiefenverteilung konstant bleibt. So erklärt sich das beobachtete Sättigungsverhalten: weiterer Beschuss führt zu keiner Erhöhung der zurückgehaltenen Menge.

In früheren Arbeiten an der ARTOSS-Apparatur wurde für eine quantitative Bestimmung der zurückgehaltenen Flächendichte das Defizit der lateral stark inhomogenen Fluenzen durch aufwändiges Ausmessen des Implantationsflecks mit NRA wettgemacht [154]. Bei den in der Abbildung 3.5 gezeigten Messdaten wird dies nicht vorgenommen. Stattdessen kommt bei den weiteren Untersuchungen zur Rückhaltung der im Abschnitt 2.2.2 beschriebene optimierte Implantationsfleck zum Einsatz. Dieser ermöglicht die direkte quantitative Bestimmung des Proportionalitätsfaktors zwischen Fluenz und zurückgehaltener Flächendichte bei niedrigen Fluenzen sowie der maximalen Rückhaltung bei hohen Fluenzen.

Niedrige Fluenzen

Um den Proportionalitätsfaktor zwischen Fluenz und zurückgehaltener D-Flächendichte bei geringen Fluenzen zu ermitteln, wird eine einkristalline Be-Probe mit (11 $\bar{2}$ 0)-orientierter

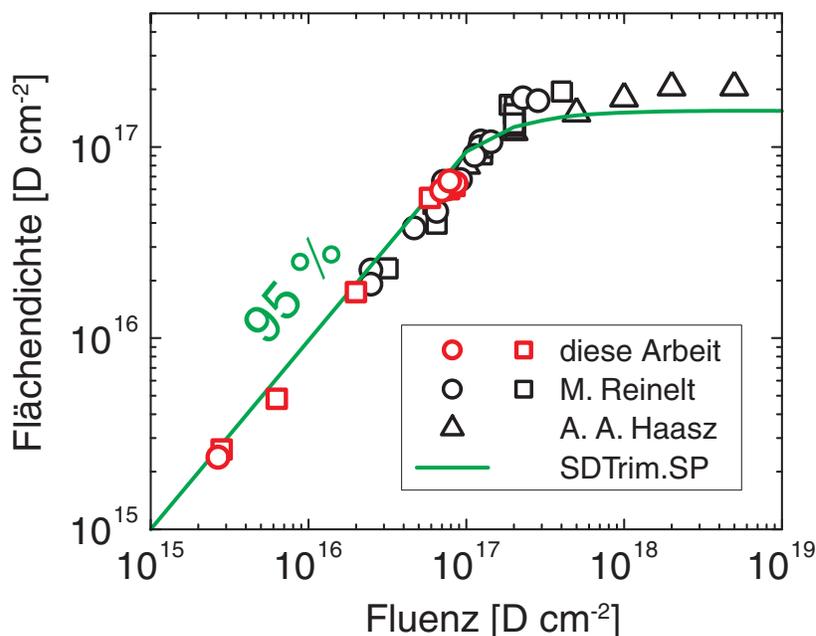


Abbildung 3.7: Zurückgehaltene D-Menge als Funktion der Fluenz nach Implantation von D bei 1 keV in Be. Die Messpunkte aus dieser Arbeit sowie aus jener von Reinelt et al. [155] stammen von Messungen an Be(11 $\bar{2}$ 0), jene von Haasz et al. [74] aus Messungen an polykristallinem Be. Unterschiedliche Symbole entsprechen unterschiedlichen Proben. Die eingezeichnete Kurve resultiert aus einer dynamischen Simulation mit SDTrim.SP.

Oberfläche auf einer Fläche von 16 mm² mit verschiedenen D-Fluenzen bei einer Implantationsenergie von 1 keV pro Atom implantiert. Nach dem Heizen auf 1000 K verbleibt kein D in der Probe. Demnach entspricht die desorbierte Menge der nach der Implantation zurückgehaltenen Fluenz. Die D-Flächendichte kann daher aus dem Integral des kalibrierten QMS-Signals bestimmt werden, das bei dem auf die Implantation folgenden TPD-Experiment aufgenommen wird. Abbildung 3.7 zeigt den Verlauf der zurückgehaltenen Flächendichte von der Fluenz über viele Größenordnungen. Zusätzlich zu den Ergebnissen dieser Arbeit sind Messungen von Reinelt et al. [155] und Haasz et al. [74] eingetragen. Eine lineare Anpassung der experimentellen Daten bei niedrigen Fluenzen ergibt eine Gerade durch den Ursprung mit einer Steigung von ca. 90 %. Die Steigung der mit SDTrim.SP simulierten Kurve beträgt in diesem Fluenzbereich 95 %. Die verbleibenden 5 % werden in der Simulation an der Probenoberfläche reflektiert. Innerhalb der experimentellen Unsicherheiten stimmen Messung und Simulation überein. Dies führt zum Schluss, dass bei niedrigen Fluenzen alle D-Atome, die in das Metallgitter gelangen, dort festgesetzt und im anschließenden Desorptionsexperiment wieder freigesetzt werden. Die Differenz zu einer Rückhaltung von 100 % der Fluenz ist rein durch kinematische Reflexion an der Probenoberfläche zu erklären. Ein Freisetzung aus der Probe bei Raumtemperatur findet nach Implantation niedriger Fluenzen nicht statt. Dies bestätigt die Ergebnisse früherer Messungen von Langley [103], Wampler [198], Möller et al. [137], Haasz und Davis [74], Markin et al. [125, 123] und Reinelt et al. [155], in denen bei niedrigen Fluenzen und D-Energien zwischen 400 eV und 10 keV eine Rückhaltung nahe 100 % beobachtet wurde.

Die Löslichkeit von Wasserstoff im ungestörten Be-Gitter ist äußerst gering (vgl. Abschnitt 1.2.2). Selbst Konzentrationen im Promille-Bereich, wie sie in den SDTrim.SP-Simulationen in der Abbildung 3.6 nach Implantation von 1×10^{15} D cm⁻² auftreten, lassen sich daher nur

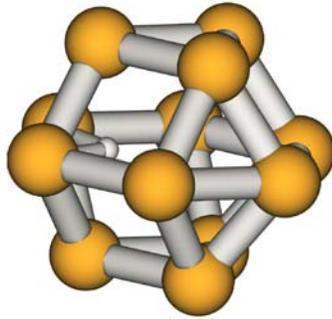


Abbildung 3.8: Von A. Allouche mittels DFT berechnete Gleichgewichts-Konfiguration für ein Wasserstoffatom in einer Leerstelle des Be-Gitters [8]. Die gelben Kugeln stellen Be-Atome dar, die kleine weiße Kugel das H-Atom.

durch die Bindung von D an Defekten und strukturellen Modifikationen erklären. Es kann angenommen werden, dass der (bei 1000 K ausgeheilte) Einkristall frei von mehrdimensionalen Defektkomplexen (z. B. Versetzungsringe) ist und eine vernachlässigbare Verunreinigungskonzentration enthält. Die energetisch günstigsten thermischen Punktdefekte in Metallen sind üblicherweise einzelne Leerstellen. Deren Bildungsenthalpie $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$ wurde für Be (unter Vernachlässigung der Volumensänderung ΔV) in DFT-Rechnungen berechnet. Die Resultate variieren zwischen 0.78 eV [65], 0.96 eV [11] und 1.23 eV [27]. Wird in der Änderung der Gibbs'schen Freien Energie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ die Bildungsentropie ΔS näherungsweise vernachlässigt (wie für Punktdefekte üblicherweise zulässig [62]), so ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen bei Raumtemperatur auf der Basis des niedrigsten der genannten Enthalpiewerte für die Leerstellen-Konzentration im Be-Gitter:

$$C(V) = \exp\left(\frac{-0.78 \text{ eV}}{300 \text{ K} \cdot k_B}\right) \approx 10^{-13}$$

Die durch die ausschließliche Rückhaltung in der Implantationszone zustande kommenden hohen D-Konzentrationen im Prozent-Bereich sind demnach auf eine Bindung an Defekte zurückzuführen, die erst durch den Beschuss mit energetischen Ionen entstehen.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben, handelt es sich bei den Defekten, die nach Implantation geringer Fluenzen bei keV-Energien nach dem Abkühlen der Kollisionskaskaden übrig bleiben größtenteils um Punktdefekte, also einzelne Leerstellen und Zwischengitteratome. Vianden et al. [194] haben in Channeling-Messungen die Lage von implantiertem Wasserstoff relativ zum Be-Gitter untersucht. Diese Messungen zeigen, dass der Wasserstoff eine Position nahe der Basalebenen einnimmt. Im Einklang damit zeigen Berechnungen von Allouche [11] im Rahmen der DFT, dass die Gleichgewichtsposition eines Wasserstoffatoms in einer Leerstelle in der Basalebene liegt (s. Abb. 3.8). Für das Loslösen des Wasserstoffatoms aus der Leerstelle ergibt sich aus diesen DFT-Rechnungen eine Aktivierungsbarriere von 1.7 eV [11]. Die daraus folgende Stabilität dieser Konfiguration unterbindet die Freisetzung von Wasserstoff bei Raumtemperatur. Die Rückhaltung von Wasserstoff nach Implantation niedriger Fluenzen kann daher qualitativ durch das Festsetzen an Leerstellen erklärt werden.

Hohe Fluenzen

Zur Untersuchung der Rückhaltung bei hohen Fluenzen wird eine polykristalline Be-Probe mit $2.8 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ bei 600 eV implantiert. Die Implantationsenergie wird gegenüber den

Messungen zur Ermittlung des Proportionalitätsfaktors etwas herabgesetzt, um die Sättigung in der Implantationszone bereits bei geringeren Fluenzen erreichen zu können (s. Abschnitt 3.2.2). Die experimentell ermittelte zurückgehaltene Flächendichte beträgt $8.9 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$. In einer entsprechenden Simulation mit SDTrim.SP – mit einer wie in der Abbildung 3.6b auf maximal 20% limitierten D-Konzentration – erstreckt sich das Plateau bei der gegebenen Fluenz bereits bis zur Oberfläche. Somit ist das dynamisch Gleichgewicht erreicht. Die aufsummierte Flächendichte aus der Rechnung beträgt $6.8 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$. Um in der Simulation die experimentell ermittelte Flächendichte von $8.9 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ zu erhalten, muss eine Maximalkonzentration von 29% vorgegeben werden. Eine etwas höhere Rückhaltung im Experiment kann auf die mit geringeren Fluenzen beschossenen Randbereiche des Implantationsflecks zurückzuführen sein (s. Abb. 2.12). Eine Sättigungskonzentration von 20% bis 25% stellt daher eine gute Abschätzung dar, mit der sich das beobachtete Sättigungsverhalten im Rahmen der Unsicherheiten reproduzieren lässt.

Diese Konzentration muss in der Implantationszone nicht homogen über die gesamte Reichweite vorliegen. Wechselwirkungen der Wasserstoffatome untereinander und mit dem Be-Gitter sowie mit der in den Stoßkaskaden entstandenen Schädigung können zusammen mit dem steten Energieeintrag während der Implantation zu lokaler Entmischung und Agglomeration führen. Eine Segregation in Zonen mit unterschiedlicher Zusammensetzung tritt im Speziellen dann auf, wenn es chemische Verbindungen gibt, die bestimmte Stöchiometrien begünstigen. Im Falle von D in Be muss daher die Ausbildung des Deuterids BeD_2 in Betracht gezogen werden (vgl. Abschnitt 1.2.2).

TEM-Untersuchungen von Vagin et al. [190] weisen zwar auf die Bildung wasserstoffhaltiger kristalliner Präzipitate bei der Implantation von D in Be hin. In XRD-Messungen von Liu et al. [113] nach Implantation äußerst hoher Fluenzen von $1.5 \times 10^{19} \text{ D cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur und 10 keV wurde jedoch neben dem metallischen Be keine andere kristalline Phase gefunden. Im Rahmen der Zusammenarbeit mit Alain Allouche wurde die Möglichkeit der Rückhaltung von Wasserstoff in einem amorphen Be-D-Mischmaterial untersucht [11]. In Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie erweisen sich solche Verbindungen in einem weiten Stöchiometrie-Bereich ($0 \leq \text{H/Be} \leq 2$) als stabil. Die Abbildung 3.9a zeigt eine solche Gleichgewichtskonfiguration. Da in der Rechnung das Volumen der Einheitszelle nicht festgehalten wurde, schwillt das Material durch die zusätzlichen Wasserstoffatome an. Der Verlauf des Volumens in Abhängigkeit des H/Be-Verhältnisses ist in der Abbildung 3.9b dargestellt. Bei dem Konzentrationsverhältnis $\text{Be:H} = 1:2$ ist in dem entstandenen amorphen Hydrid das auf die Anzahl der Be-Atome normierte Volumen auf das Dreifache der Einheitszelle in metallischem Be angewachsen. Es entspricht jenem der Einheitszelle in kristallinem BeH_2 . Dies ist ein Zeichen für die Ähnlichkeit der chemischen Bindungen in den beiden Materialien. Die Zunahme um den Faktor 3 ist im Einklang mit der Beobachtung, dass die Teilchendichten in Be und BeH_2 dieselben sind (s. Tabelle 2.2).

Yoshida et al. [210] und Chernikov et al. [41, 40] haben bei Raumtemperatur mit hohen D-Fluenzen beschossenes Be in einem TEM untersucht. Dabei wurde die Ausbildung von Kavitäten und Blasen beobachtet. Ein weiterer plausibler Mechanismus für die Rückhaltung von Wasserstoff nach Implantation hoher Fluenzen ist demnach die Ansammlung in solchen Hohlräumen.

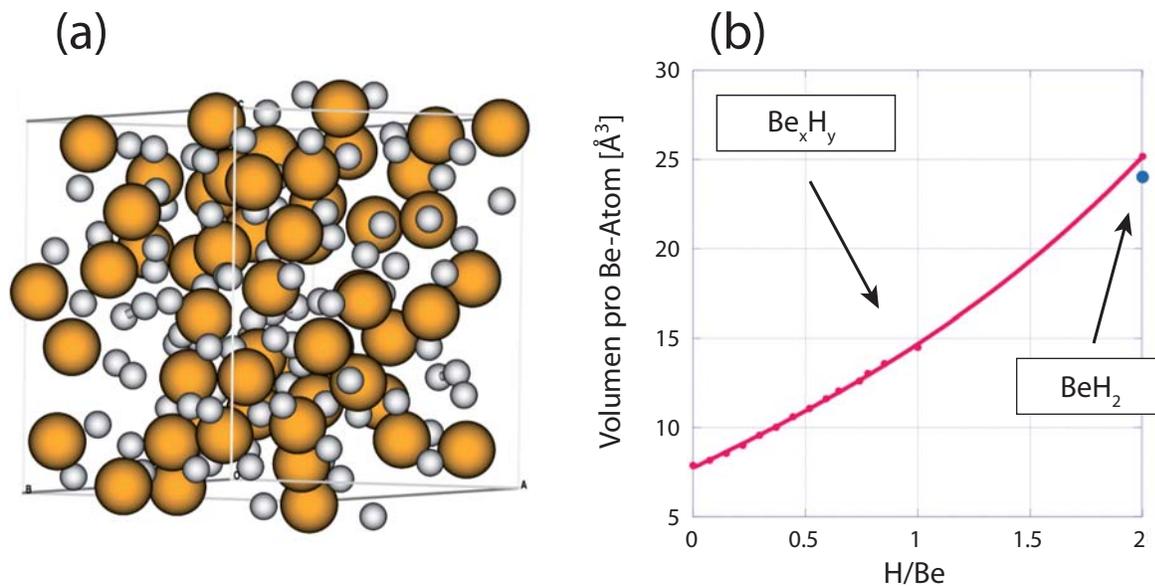


Abbildung 3.9: Von A. Allouche mittels DFT berechnete Anreicherung von Be mit Wasserstoff [11]. *a*: Durch schrittweises Einfügen von Wasserstoffatomen in das Be-Gitter resultierende Gleichgewichtskonfiguration bei dem Konzentrationsverhältnis $Be:H = 1:2$. *b*: Volumen der Be-Einheitszelle in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses H/Be . Die durchgezogene Linie ist eine Interpolation der als rote Punkte eingezeichneten Berechnungen. Der blaue Punkt entspricht dem Wert für kristallines BeH_2 .

3.2.2 Variation der Implantationsenergie

Da bei Raumtemperatur und geringen Fluenzen keine Diffusion des implantierten Wasserstoffs stattfindet, wird die auf die Oberfläche auftreffende Fluenz in der Probe über eine Tiefe verteilt, die durch die Reichweite der D-Atome in Be bzw. im Be-D-Mischmaterial gegeben ist. Aus den mit SDTrim.SP simulierten Tiefenprofilen in der Abbildung 3.10 ist ersichtlich, dass diese Reichweite von der Primärenergie der Projektile abhängt. Der Beschuss bei einer geringeren Energie führt zur Festsetzung der Atome in geringerer Tiefe. Die auftreffende D-Menge wird dadurch im implantierten Material auf ein geringeres Volumen verteilt, was wiederum dazu führt, dass bei gegebener Fluenz höhere D-Konzentrationen erreicht werden. Die Fluenz, bei der die Sättigungskonzentration erreicht wird, hängt demnach ebenfalls von der Implantationsenergie ab. Somit ist bei Fluenzen oberhalb des Einsetzens der Sättigung auch ein Einfluss der Implantationsenergie auf die Rückhaltung zu erwarten. In den Abbildungen 3.11*a* und *b* ist für zwei unterschiedliche Fluenzen die Rückhaltung in Abhängigkeit der Implantationsenergie gezeigt. Bei Fluenzen in der Größenordnung von einigen $10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ ist keine Korrelation mit der Implantationsenergie ersichtlich. Bei diesen Fluenzen liegen die Maximalwerte der D-Tiefenprofile für alle Energien zwischen 400 eV und 3 keV weit unterhalb der lokalen Grenzkonzentration von 20 at % und damit weit unterhalb der Sättigung. Bei Fluenzen in der Größenordnung von $1 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ hingegen steigt der zurückgehaltene Anteil mit steigender Implantationsenergie. Die Abhängigkeit des Tiefenprofils von der Implantationsenergie führt bei diesen Fluenzen dazu, dass die Grenzkonzentration bei höheren Energien (und daher anfänglich flacherem Implantationsprofil, vgl. Abb. 3.10) noch nicht erreicht wird. Bei niedrigeren Energien hingegen wird sie erreicht, sodass die Rückhaltung reduziert wird. Dieser Sättigungsmechanismus erklärt die in verschiedenen Experimenten beobachtete Korre-

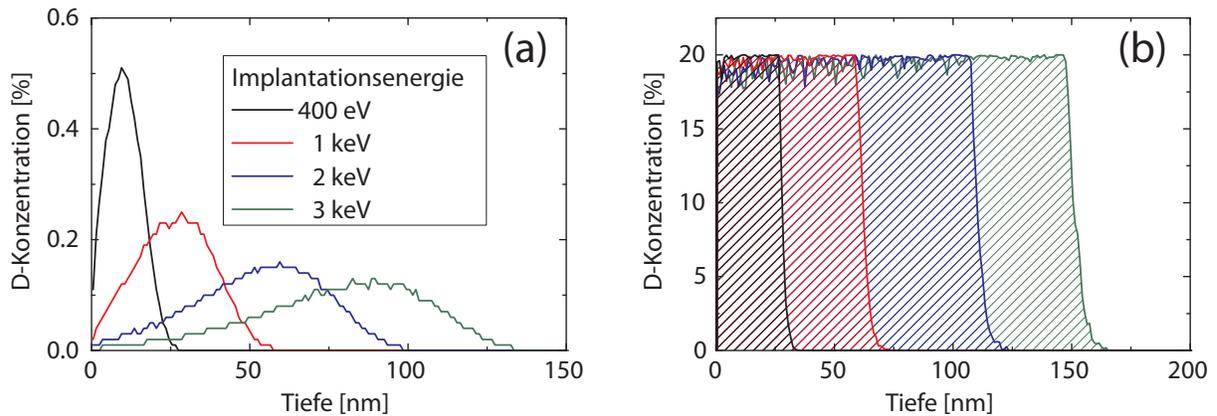


Abbildung 3.10: In dynamischen Simulationen mit SDTrim.SP berechnete D-Tiefenprofile nach Beschuss von Be bei unterschiedlichen Energien mit $1 \times 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ (a) und $1 \times 10^{19} \text{ D cm}^{-2}$ (b). Die maximal erlaubte D-Konzentration ist auf 20 at % festgesetzt.

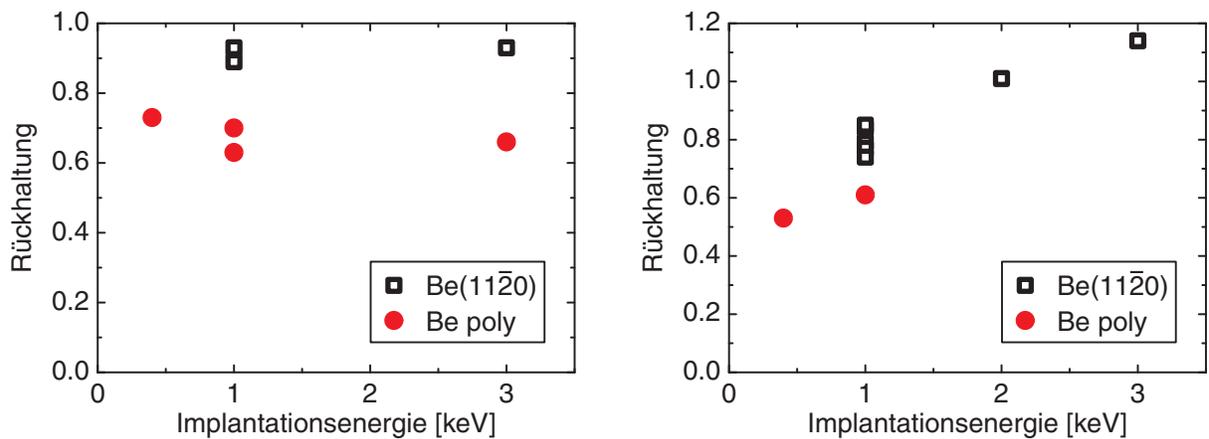


Abbildung 3.11: Rückhaltung in Abhängigkeit der Implantationsenergie für Fluenzen von $3 \times 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ (a) und $1 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ (b).

lation zwischen Rückhaltung und Implantationsenergie [13].

Die Rückhaltung wird außer durch die Sättigung auch durch die energieabhängige Reflexionswahrscheinlichkeit beeinflusst. Simulationen mit SDTrim.SP zeigen, dass der implantierte Anteil mit steigender Implantationsenergie von 91 % bei 400 eV auf 98 % bei 3 keV ansteigt. Dieser Unterschied von knapp 10 % liegt im Bereich der Streuung in den Experimenten. Demgegenüber ist die Zunahme in Abbildung 3.11b signifikant und größer als der Effekt, der allein durch die Änderung der Reflexion zu erwarten ist.

Die Tatsache, dass der zurückgehaltene Anteil bei 3 keV Implantationsenergie in der Messung den theoretisch maximal möglichen Wert von Eins übersteigt, ist auf die Unsicherheit bei der Kalibrierung des QMS-Signals (s. Abschnitt 2.1.4) zurückzuführen. Dieser Fehler beeinflusst die Absolutwerte der gemessenen zurückgehaltenen Flächendichten, nicht aber die relativen Werte zueinander. Daher zeigen die Experimente den qualitativen Trend einer reduzierten Rückhaltung bei geringerer Implantationsenergie und bestätigen somit das bisher beschriebene Bild des Konzentrationsaufbaus im Probenmaterial im Laufe der Implantation.

3.2.3 Vergleich Ein- und Polykristall

Ein polykristallines Material unterscheidet sich von einem Einkristall sowohl durch die Präsenz von Korngrenzen als auch durch eine Verteilung der Kristallit-Orientierungen relativ zur Oberfläche. Durch einen Vergleich beider Materialien können daher Schlüsse auf den Einfluss von Korngrenzen und Oberflächenorientierung auf die untersuchten Größen gezogen werden. In der Arbeit von Reinelt et al. [155] wurde an einkristallinem Be mit einer $(11\bar{2}0)$ -orientierten Oberfläche die Abhängigkeit der zurückgehaltenen Flächendichte von der Fluenz bei Implantation von 1 keV D untersucht (s. Abb. 3.7). Die Fluenz, bei der auf dem Einkristall ein Sättigungsverhalten einsetzt, liegt – wie jene, die im Abschnitt 3.2.1 an polykristallinen Proben ermittelt wurde – bei ca. 1×10^{17} D cm^{-2} . Um dieses analoge Verhalten der beiden Materialien zu verstehen, wird der Implantationsvorgang im Folgenden gedanklich in die beiden energetischen Extremfälle aufgeteilt: Bei hohen kinetischen Energien ist die Bewegung eines D-Atoms im Festkörper durch ballistische Stöße dominiert, bei niedrigen Energien durch Diffusion.

Durch die atomare Struktur bedingte Potenzialveränderungen, wie sie in der Umgebung von Defekten auftreten, liegen typischerweise bei Energien im eV-Bereich [11]. Die kinetische Energie eines D-Atoms während der Stoßkaskade ist im Vergleich dazu viel größer. Daher ist der Einfluss von Defekten, insbesondere auch von Korngrenzen im Polykristall, auf die Trajektorien der energetischen D-Atome vernachlässigbar. Sobald die kinetische Energie durch den kumulativen Energieverlust im Verlauf der Stoßkaskade auf thermische Energien abgefallen ist, bewegen sich die D-Atome diffusiv im Kristallgitter des Probenmaterials. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten diskutiert, wird Wasserstoff bei der Implantation in Be nach sehr kurzer Diffusion über höchstens einige nm festgesetzt. Da die Körner des Polykristalls Durchmesser von bis zu einigen μm haben (s. Abb. 3.1), die diffusiv überwundene Strecke jedoch nur wenige nm beträgt, wird die überwiegende Mehrzahl der implantierten Atome im Volumen der Kristallite festgesetzt und erreicht nicht die Korngrenzen. Innerhalb der Kristallkörner ist das Metallgitter vor dem Ionenbeschuss intakt. Die Gegebenheiten für dort einzulagern den Wasserstoff sind äquivalent zu jenen im Einkristall. Die Bindung von D erfolgt demnach in den Kristalliten des Polykristalls ebenso wie im Einkristall an ioneninduzierten Defekten. Bei gleicher Fluenz werden ähnliche D-Konzentrationen erreicht und es ist eine ähnliche Sättigungskonzentration zu erwarten. Dies erklärt die gleiche Schwellenfluenz, ab welcher die

Rückhaltung die Sättigung erreicht (s. Abb. 3.7).

Während in Bezug auf das Sättigungsverhalten die Struktureinflüsse vernachlässigt werden können, zeigen sich bei einer quantitativen Analyse der zurückgehaltenen D-Flächendichten Unterschiede zwischen ein- und polykristallinem Be: In der Abbildung 3.11 ist zu sehen, dass die Rückhaltung in polykristallinem Be im Vergleich zu einkristallinem Be(1 1 $\bar{2}$ 0) bei allen untersuchten Energien durchwegs etwas geringer ist. Der beobachtete Unterschied kann darauf zurückzuführen sein, dass D-Atome, welche in der Nähe von Korngrenzen auf thermische Geschwindigkeiten abgebremst werden, entlang dieser bei Raumtemperatur aus der Probe diffundieren. Eine solche schnelle Diffusion entlang von Korngrenzen wurde von Maienschein et al. [32] und Causey et al. [39] vorgeschlagen. Eine weitere Möglichkeit ist eine unterschiedliche Anzahl an verfügbaren Defekten, an denen sich die D-Atome während der Implantation festsetzen können. Diese Anzahl kann sowohl wiederum durch die Korngrenzen als auch durch die Kristallorientierung der beschossenen Oberfläche beeinflusst werden. Diese zwei möglichen Erklärungen werden in den nachfolgenden zwei Unterabschnitten im Detail diskutiert.

Einfluss der Korngrenzen

Die Implantations-Tiefenprofile sowie die Erzeugung von Defekten während der Stoßkaskaden sind (unter Vernachlässigung von Channeling-Effekten) unabhängig von der Kristallinität zu Beginn des Beschlusses. Es wurde jedoch gezeigt, dass Korngrenzen bei der (diffusiven) Weiterentwicklung der nach dem Abkühlen der Kaskaden erzeugten primären Defekte eine wichtige Rolle spielen. So wurde beispielsweise von Hudson et al. [82], Norris [141] sowie Zinkle et al. [218] an verschiedenen Metallen in der Nähe von Korngrenzen eine Verringerung der durch Elektronen-, Ionen- oder Neutronenbeschuss erzeugten Defektkonzentration beobachtet. In einer Arbeit von Singh et al. [169] wurde die Dichte an Hohlraumdefekten (voids) in austenitischem rostfreiem Stahl nach Beschuss mit Elektronen bei 1 MeV untersucht und eine Abnahme mit abnehmender Korngröße festgestellt. Der Grund dafür ist, dass Korngrenzen als natürliche Senken für in den Stoßkaskaden erzeugte Leerstellen und Eigenzwischengitteratome fungieren. Ebenso können die im Be-Polykristall nach dem Abkühlen der Stoßkaskade primär erzeugten Defekte im weiteren Verlauf zu Korngrenzen diffundieren, wo sie annihilieren. Im Einkristall hingegen können mobile Defekte nur an der Oberfläche oder mit dem entsprechenden Antidefekt annihilieren und stehen daher in einer diffusiven Phase länger zur Verfügung. Dies führt zu einer erhöhten Anzahl verfügbarer Bindungsstellen im Einkristall während der Implantation und letztlich zu mehr stabilen D-Defekt-Komplexen und einer verstärkten Rückhaltung.

Einfluss der Oberflächenorientierung

Neben der Präsenz von Korngrenzen ist ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen polykristallinem Be und Be(1 1 $\bar{2}$ 0) die Kristallorientierung an der Probenoberfläche. Da die Implantationstiefe in diesen Experimenten lediglich einige 10 bis 100 nm beträgt, beschränkt sich auch die Stoßkaskade auf diesen Tiefenbereich. Die Probenoberfläche stellt somit eine Senke für Defekte dar, welche über kurze Diffusionswege erreichbar ist. Anisotrope diffusive Prozesse, im Speziellen ein Anisotropie-Unterschied zwischen Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen, können die Entwicklung von Bindungsstellen in diesem Fall stark beeinflussen [207]. Im Folgenden wird gezeigt, dass ein solches Verhalten auch bei der Defektentwicklung in Be eine Rolle spielt.

Im Rahmen der DFT wurden für D in Be Aktivierungsbarrieren für die Diffusion von Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen berechnet [143]. Die resultierenden Barrieren für die

Diffusion eines Be-Zwischengitteratoms im ungestörten Be-Gitter betragen 0.12 eV entlang der [1 0 0]- und [0 1 0]-Richtungen (d.h. parallel zu den Basalebene, in denen die Sechsecke des Be-Gitters liegen), 0.97 eV entlang der [0 0 1]-Richtung (d.h. senkrecht zu den Basalebene) und 0.3 eV entlang der [1 1 1]-Richtung. Eine bevorzugte Bewegung von Zwischengitteratomen parallel zu den Basalebene wurde in Simulationen auch bei anderen Metallen beobachtet, die in hcp-Gittern kristallisieren [20]. Für die Diffusion von Leerstellen ergibt sich aus den DFT-Rechnungen eine effektiv isotrope Aktivierungsbarriere von 0.74 eV, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 0.8 eV [47].

Die anisotropen Diffusionsbarrieren spiegeln sich in der Oberflächenmorphologie wider, welche sich im Laufe der Experimente ausbildet. Das Sekundärelektronenbild (SE) in der Abbildung 3.12a zeigt die Oberfläche einer polykristallinen Be-Probe nach wiederholtem Beschuss mit D und Ausheilen bei über 1000 K. Die maximale Fluenz der einzelnen Implantationen liegt bei 2×10^{17} D cm⁻², während die kumulative Fluenz ca. 4×10^{18} D cm⁻² beträgt. Unterschiedlich stark beschädigte Kristallite sind erkennbar. So weist die rot eingezeichnete Region am linken oberen Rand des SE-Bildes eine weit geringere Dichte der kraterförmigen Schädigungen auf als die blau eingezeichnete Region am rechten Rand. In den Abbildungen 3.12a und b sind AFM-Messungen abgebildet, welche den entsprechenden Zonen in den REM-Bildern zugeordnet werden können. Die Tatsache, dass es im SE-Bild (a) bei den starken Schädigungen in der blau eingezeichneten Region um Versenkungen und nicht um Erhebungen handelt, wird durch die AFM-Messung (d) bestätigt. Die in diesem Bild erkennbaren hexagonalen Strukturen haben dieselbe Dimension wie die Krater im SE-Bild und weisen auf die (0 0 0 1)-Orientierung der Oberfläche des Kornes hin. Außerhalb der Implantationszone werden keine solchen Strukturen beobachtet. Sie sind also eine direkte Folge der zyklischen Implantation und Temperaturbehandlung.

Im EBSD-Bild in Abbildung 3.12 ist die Orientierung der Kristallite farbkodiert. In weißen Regionen sind die (0 0 0 1)-Basalebene parallel zur Oberfläche orientiert, in dunkelroten senkrecht dazu. Ein Vergleich mit dem SE-Bild führt zum Schluss, dass die an der Oberfläche eines Kristallits verursachte Schädigung von der Orientierung der Basalebene relativ zur Oberfläche abhängt. Eine von der Kornorientierung abhängige Materialentwicklung während der Ionenimplantation und dem anschließenden Ausheilen der Defekte wurde an Be auch von Chernikov et al. [41] sowie an anderen hcp-Metallen [71, 72, 207] beobachtet. Sie ist ein starkes Indiz für einen Einfluss anisotroper Diffusionsbarrieren auf die morphologische Entwicklung des Materials. Eine entsprechende Anisotropie resultiert aus den DFT-Rechnungen von Allouche. Da diffusive Prozesse bei der Besetzung verfügbarer Bindungsstellen während der Implantation eine wichtige Rolle spielen, ist zu erwarten, dass sich die anisotrope Diffusion auch auf die Dichte stabiler D-Defekt-Komplexe auswirkt. Im Folgenden wird eine Möglichkeit aufgezeigt, die beobachteten Unterschiede in der Rückhaltung zwischen ein- und polykristallinem Be auf der Basis der berechneten Diffusionsbarrieren zu erklären.

Die bei der Implantation erzeugten Leerstellen im Be-Gitter diffundieren isotrop (mit einer Aktivierungsbarriere von 0.74 eV [143]) und im Vergleich zu den Eigenzwischengitteratomen verhältnismäßig langsam. Letztere bewegen sich entlang der Basalebene weit schneller (Aktivierungsbarriere 0.12 eV) als aus diesen Ebenen heraus (Aktivierungsbarriere 0.30 eV) [143]. Da der untersuchte Einkristall senkrecht zur Basalebene orientiert ist, erreichen Zwischengitteratome sehr schnell die Oberfläche, wo sie annihilieren. Außerdem können sie entlang der Basalebene in das Innere der Probe diffundieren. In beiden Fällen stehen sie nicht mehr für die Rekombination mit Leerstellen zur Verfügung. Es soll nun angenommen werden, dass die zurückbleibenden trägeren Leerstellen mit D-Atomen unbewegliche Komplexe bilden kön-

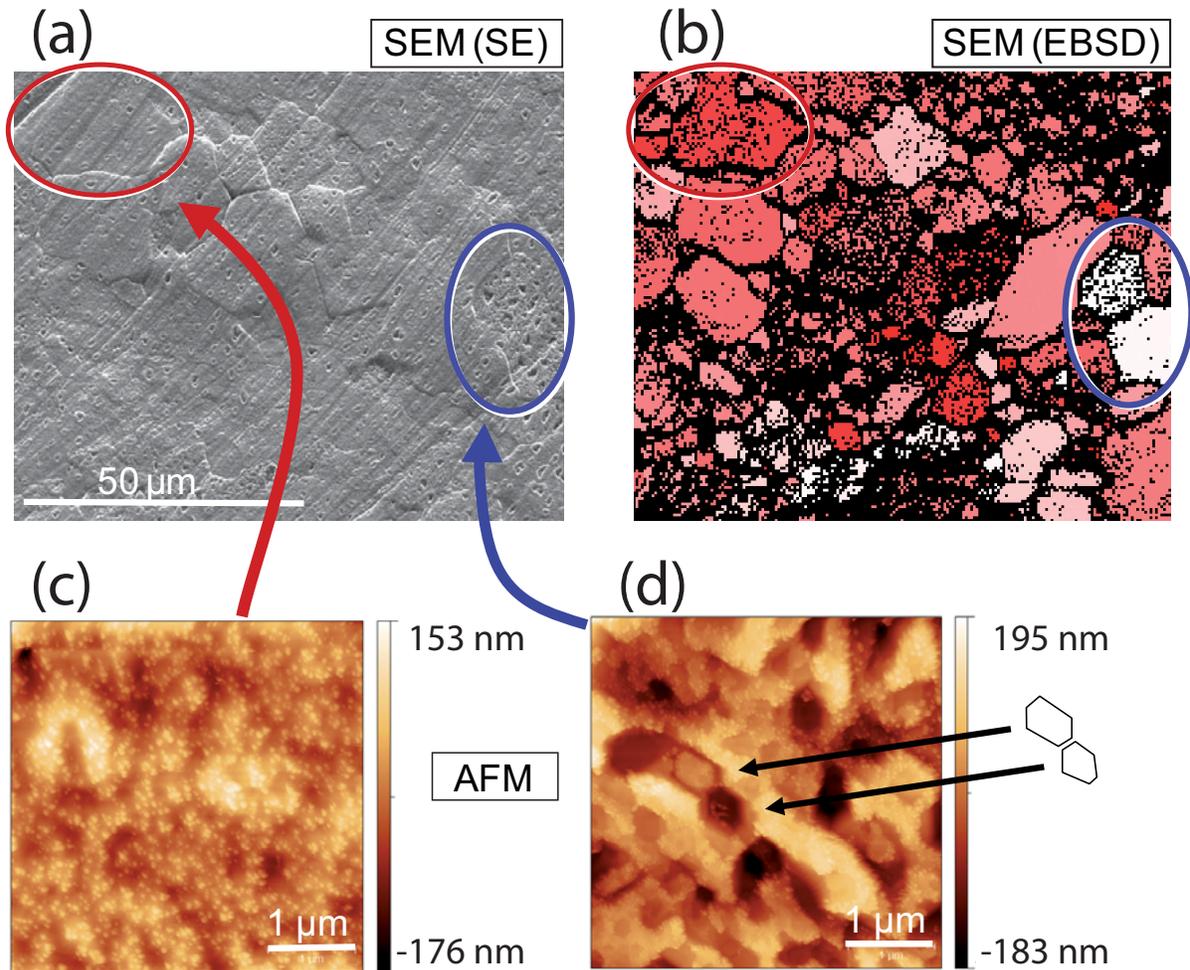


Abbildung 3.12: Morphologieuntersuchungen der Oberfläche einer polykristallinen Probe nach einer Messkampagne (Details im Text). Oben: Am REM aufgezeichnetes Sekundärelektronen- (a) und EBSD-Bild (b) derselben Stelle in der Implantationszone. Im EBSD-Bild entsprechen weiße Bildpunkte (0001)-orientierten Oberflächen. Die Abweichung von dieser Orientierung ist rot farbkodiert. Nicht indizierte Bildpunkte sind schwarz eingezeichnet. In beiden Bildern sind zwei Körner hervorgehoben: Das rot hervorgehobene in der oberen linken Ecke steht orthogonal zur (0001)-Ebene, das blau hervorgehobene am rechten Rand ist parallel zur (0001)-Ebene orientiert. Unten: AFM-Bilder in der Implantationszone derselben Probe.

nen. Die Leerstellen sind in diesem Fall die letztlich für die Rückhaltung verantwortlichen Bindungsstellen. Im polykristallinen Material haben die Kristallite unterschiedliche Oberflächenorientierungen. Der mittlere Durchmesser der Kristallite in den Abbildungen 3.1 und 3.12 ist größer als die Ionenreichweite von 10 bis 100 nm. Aufgrund der anisotropen Diffusionsbarrieren gelangen Zwischengitteratome in Kristalliten mit einer senkrecht zur (0001)-Ebene orientierten Oberfläche schneller zur nächsten Senke (nämlich zur Oberfläche) als jene in Kristalliten mit einer (0001)-Orientierung. In den letzteren Kristalliten annihilieren Zwischengitteratome vorwiegend an Korngrenzen. Da die Eigenzwischengitteratome in (0001)-orientierten Körnern demnach länger überleben, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für ihre Rekombination mit Leerstellen. Im Mittel über die unterschiedlich orientierten Körner des Polykristalls ist folglich die Dichte an Leerstellen, welche für das Festsetzen von D-Atomen zur Verfügung stehen im Vergleich zum durchgehend (11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Einkristall geringer. Dieser Unterschied wird verstärkt durch die Tatsache, dass die Körner des Polykristalls tendenziell eine Oberflächenorientierung nahe den Basalebene aufweisen (s. Abb. 3.2). Dies erklärt qualitativ die beobachtete verringerte Rückhaltung von Wasserstoff im Polykristall.

3.2.4 Zusammenfassung

Nach der Implantation eines (11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Be-Einkristalls mit D bei keV-Energien und Fluenzen weit unterhalb von 10^{17} D cm $^{-2}$ werden alle D-Atome in der Probe festgesetzt, bis auf jene, die bereits an der Oberfläche reflektiert werden. Diese große Rückhaltung bei niedrigen Fluenzen wird durch das Festsetzen von Wasserstoff an ioneninduzierten Punktdefekten erklärt. Der Vergleich von Berechnungen auf der Basis der DFT mit experimentellen Beobachtungen führt zum Schluss, dass es sich bei den Defekten um Leerstellen handelt.

Nach Implantation in polykristallines Be fällt die Rückhaltung etwas geringer aus. Qualitativ kann diese Beobachtung durch anisotrope Diffusionsprozesse während der Implantation erklärt werden. Die aus DFT-Rechnungen resultierenden anisotropen Aktivierungsbarrieren haben eine schnelle Bewegung von Wasserstoff- und Be-Eigenzwischengitteratomen entlang von Basalebene des Be-Gitters zur Folge. Die bei der Implantation in eine (11 $\bar{2}$ 0)-orientierte Oberfläche entstehenden Be-Zwischengitteratome können daher sehr schnell an die Oberfläche diffundieren, wo sie annihilieren. In den untersuchten polykristallinen Proben hat die Mehrzahl der Körner eine Orientierung nahe der (0001)-Ebene. Da die Korngrenzen weiter entfernt sind als die Oberfläche, stehen die Eigenzwischengitteratome in solchen Körnern länger für die Rekombination mit Leerstellen zur Verfügung. Gleichzeitig stellen die Korngrenzen im Polykristall Senken (zusätzlich zur Oberfläche) für die langsamer und isotrop diffundierenden Leerstellen dar. Insgesamt stehen so im Polykristall weniger Leerstellen für die Bildung stabiler Komplexe mit Wasserstoffatomen zur Verfügung. Die von der Kristallit-Orientierung abhängige Entwicklung der Oberflächenmorphologie im Laufe zyklischer Implantation und Temperaturbehandlung ist ein weiterer experimenteller Beleg der anisotropen Diffusionsprozesse.

Beschuss mit Fluenzen oberhalb des Schwellenwertes von ca. 1×10^{17} D cm $^{-2}$ (bei 1 keV/D) führt zu einer Reduktion der Rückhaltung. Nach Implantation von 2.8×10^{17} cm $^{-2}$ bei 600 eV/D beträgt die zurückgehaltene Flächendichte 8.9×10^{16} D cm $^{-2}$. Das entspricht einer Rückhaltung von 32%. Ein Vergleich mit SDTrim.SP-Simulationen führt zum Schluss, dass die maximal mögliche D-Konzentration im Festkörper zwischen 20 und 25% liegt. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, welche zwischen 0.26% [155], 0.24% [198] und 0.28% [74] variieren.

Im Limes hoher Fluenzen bildet sich in den Simulationen ein dynamisches Gleichgewicht aus, in welchem das D-Tiefenprofil konstant ist bis zu einer Tiefe, die durch die Reichweite der energetischen Atome im Be-D-Mischmaterial bestimmt ist. Dies führt bei gegebener Fluenz zu einer mit der Implantationsenergie ansteigenden Rückhaltung. Dieses Bild entspricht den experimentellen Beobachtungen, sowohl an polykristallinem als auch an $(1\ 1\ \bar{2}0)$ -orientiertem Be. In DFT-Rechnungen entwickelt sich durch schrittweises Erhöhen der D-Konzentration eine amorphe Hydrid-Struktur. Die Rückhaltung nach Implantation hoher Fluenzen kann durch die Ausbildung eines solchen Mischmaterials (möglicherweise in lokal segregierten Bereichen) erklärt werden.

3.3 Temperaturabhängiges Freisetzungsverhalten

In diesem Abschnitt liegt der Schwerpunkt einerseits auf der quantitativen Bestimmung der Desorptionstemperaturen in Abhängigkeit der D-Fluenz, der Implantationsenergie und der Materialstruktur. Andererseits wird das im Abschnitt 3.2 entwickelte atomistische Bild bezüglich der Mechanismen, die an der Rückhaltung beteiligt sind verfestigt und erweitert. Insbesondere wird die Energetik der verschiedenen Elementarreaktionen, die während der thermisch induzierten Freisetzung ablaufen, untersucht. Dazu werden unter wohldefinierten Bedingungen TPD-Experimente an zuvor durch Ionenbeschuss mit D beladenen Proben durchgeführt und einem Vergleich mit Simulationen auf der Basis von Ratenmodellen unterzogen.

In der Abbildung 3.13 ist ein typischer Verlauf der temperaturabhängigen D-Desorptionsrate nach Implantation bei keV-Energien in Be dargestellt. Die Kurve wurde nach Implantation einer polykristallinen Probe mit 2×10^{17} D cm⁻² bei 1 keV pro D-Atom aufgezeichnet. Bei dem im selben Bild eingetragenen Temperaturverlauf sind die für die im Abschnitt 2.1.4 beschriebene Rampensteuerung ohne PID-Rückkopplung typischen Abweichungen von der idealen Linearität zu sehen. Nach einer Anlaufphase von ca. 100 s beträgt die mittlere Heizrate 0.75 K/s. Die Fluenz bezieht sich auf das Maximum im Implantationsfleck (s. Abschnitt 2.2.2). Bei dieser Fluenz desorbiert zurückgehaltener Wasserstoff in zwei klar separierten Temperaturbereichen: Ab einer Temperatur von 400 K steigt die Desorptionsrate ein erstes Mal stark an und bildet einen nur 50 K breiten Desorptions-Peak, welche im Folgenden als Niedertemperaturstufe (NT-Stufe) bezeichnet wird. Eine zweite, breitere Hochtemperaturstufe (HT-Stufe) tritt zwischen 640 K und 840 K auf. Das fluenzabhängige Auftreten dieser Desorptionsstufen wurde bereits von Wampler [198], Möller et al. [137], Markin et al. [124, 125, 123] und Reinelt et al. [155] beobachtet. Zwischen den beiden Stufen ist die Desorptionsrate gering. Oberhalb von 800 K findet keine messbare Desorption mehr statt, die gemessene Rate fällt ab bis unter die Empfindlichkeit der Messung. Aus diesem Grund ist für die gezeigten TPD-Spektren ein Untergrundabzug nicht nötig.

Das in der Abbildung 3.13 gezeigte komplexe Freisetzungsverhalten kann nur verstanden werden, indem es in die zugrunde liegenden Einzelprozesse zerlegt wird, deren Beiträge in Modellierungen der TPD-Spektren überlagert werden können. Aufgrund der Vielzahl potenziell beitragender Mechanismen und der entsprechend hohen Anzahl an Anpassungsparametern ist die Beschreibung eines einzelnen TPD-Spektrums üblicherweise nicht eindeutig. Verschiedene in einer Simulation implementierte Prozesse und zugehörige Parameter können zur Übereinstimmung mit einem experimentellen Spektrum führen. Daher ist eine Variation der experimentellen Parameter und eine Anpassung des Modells an unterschiedliche Experimente nötig.

Im Abschnitt 3.3.1 erfolgt eine systematische Analyse des an ein- und polykristallinen Proben gemessenen Freisetzungsverhaltens unter Variation der Fluenz. Dabei wird im Speziellen auf das Verhalten bei hohen Fluenzen eingegangen. Im darauf folgenden Abschnitt 3.3.2 werden durch Variation der Implantationsenergie die D-Tiefenprofile variiert. Durch die Präparation unterschiedlicher Anfangsbedingungen für die TPD-Experimente werden einzelne an dem beobachteten Freisetzungsverhalten beteiligte Prozesse voneinander getrennt. Es wird ein Modell vorgestellt, welches ein prinzipielles Verständnis der beobachteten Verschiebungen in den Desorptionstemperaturen ermöglicht. In einem weiteren Schritt wird die Komplexität des untersuchten Systems durch die Implantation möglichst geringer Fluenzen reduziert. Die Verwendung des neu entwickelten Simulationscodes CRDS ermöglicht eine quantitative Anpassung an die experimentellen TPD-Spektren. Die in den Simulationen verwendeten Aktivierungsbarrieren werden Berechnungen auf der Basis der DFT gegenübergestellt. Im Abschnitt 3.3.3

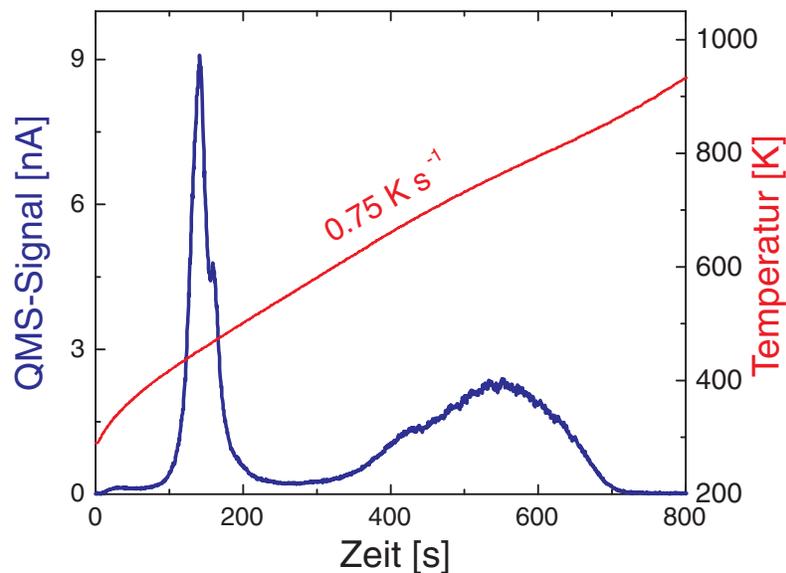


Abbildung 3.13: Die blaue Kurve zeigt einen typischen Verlauf der D-Desorptionsrate nach Implantation von 2×10^{17} D cm^{-2} bei 1 keV pro Atom in polykristallines Be bei RT. Das Signal des QMS bei dem Verhältnis von Masse zu Ladung von D_2^+ ($m/q = 4$ amu/e) ist gegen die Zeit aufgetragen. Die rote Kurve zeigt den Temperaturverlauf bei Rampensteuerung ohne PID-Rückkopplung.

wird auf der Basis des entwickelten Verständnisses auf die beobachteten Unterschiede zwischen der Freisetzung von ein- und polykristallinem Be eingegangen. Der Abschnitt 3.3.4 dient der Zusammenfassung der Ergebnisse.

3.3.1 Fluenzabhängigkeit

Die Abbildung 3.14 zeigt eine Serie von TPD-Spektren nach Implantation von polykristallinem Be mit verschiedenen D-Fluenzen (gemessen im Maximum des Implantationsflecks) bei einer Implantationsenergie von 1 keV. Der Verlauf der D_2 -Desorptionsrate ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die NT-Stufe um 460 K zeigt ein Schwellenverhalten in Abhängigkeit von der Fluenz: Sie tritt erst ab einer Fluenz von ca. 1.2×10^{17} cm^{-2} auf. Bei weiter steigender Fluenz steigt auch der Anteil der NT-Stufe am Gesamtintegral des Spektrums. Diese Schwellenfluenz entspricht der im Abschnitt 3.2.1 ermittelten Fluenz, ab welcher ein Abweichen der Rückhaltung von dem bei geringen Fluenzen linearen Zusammenhang beobachtet wird (vgl. Abb. 3.5 und 3.7). Dies weist darauf hin, dass die Ausbildung der NT-Stufe – ebenso wie die Reduktion der Rückhaltung – mit der Übersättigung des Materials mit Wasserstoff zusammenhängt. Bei niedrigen Fluenzen wurde die Rückhaltung im Abschnitt 3.2.3 dem Festsetzen von D an ioneninduzierten Defekten zugewiesen. Diese entstehen im Laufe der Stoßkaskaden und bilden mit D-Atomen eine geringe Dichte stabiler Komplexe im ansonsten ungestörten Metallgitter. Die Desorption in der HT-Stufe kommt demnach durch das Loslösen des D von ebensolchen ioneninduzierten Bindungsstellen zustande. Die Ausbildung einer zweiten Desorptionsstufe in einem völlig anderen Temperaturbereich nach Implantation höherer Fluenzen deutet auf das Loslösen von qualitativ unterschiedlichen Bindungsstellen hin. Diese entstehen durch die Akkumulation sowohl der Schädigung als auch des zurückgehaltenen Was-

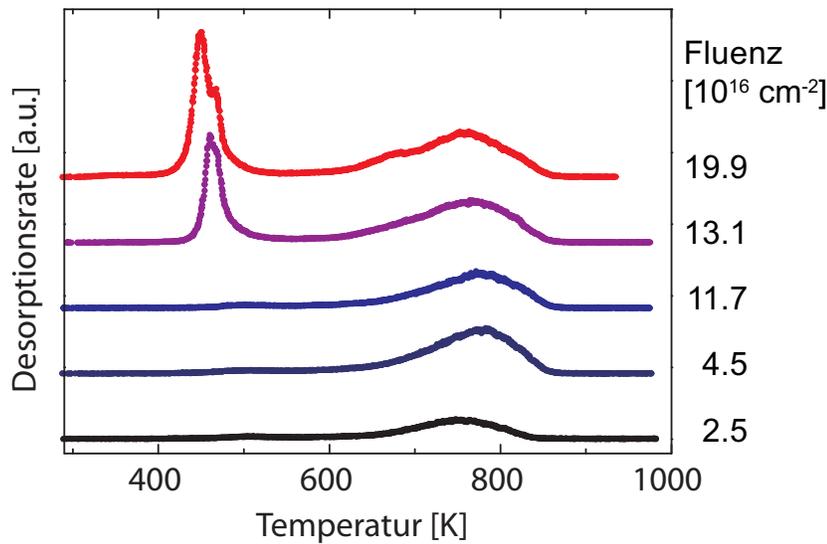


Abbildung 3.14: TPD-Spektren nach Implantation von D bei 1 keV in polykristallines Be für verschiedene Fluenzen. Das D_2^+ -Signal des QMS ist als Funktion der Proben­temperatur aufgetragen. Die Heizrate beträgt 0.7 K/s.

serstoffs und die dadurch auftretenden Wechselwirkungen. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Wasserstoff in Be und der schwachen Bindung der Be-Atome untereinander [143] ist leicht vorstellbar, dass die Übersättigung der Implantationszone mit D zu strukturellen Modifikationen des Gitters führt. Die Desorption in der NT-Stufe ist zurückzuführen auf das Loslösen aus solchen strukturell modifizierten Zonen des Be-Gitters, welche im Laufe der Implantation durch Übersättigung des Kristallgitters zustande kommen. Die Mögliche physikalische Natur dieser übersättigten Zonen wird weiter unten im Unterabschnitt zur Implantation hoher Fluenzen diskutiert.

Vergleich Ein- und Polykristall

Auch in den TPD-Experimenten an einkristallinem Be mit $(11\bar{2}0)$ -orientierter Oberfläche wird ein Schwellenverhalten der NT-Stufe beobachtet. Die aus einer systematischen Studie von Reinelt et al. [156] an $Be(11\bar{2}0)$ resultierende Schwellenfluenz entspricht der in dieser Arbeit für polykristallines Be ermittelten. Demnach wird diese Schwelle nicht durch das Vorhandensein bzw. Fehlen von Korngrenzen beeinflusst. Die annähernd ähnlichen Desorptionstemperaturen in den TPD-Spektren (insbesondere die Aufteilung in eine HT- und eine NT-Stufe) legen nahe, dass die grundlegenden Rückhalte- und Freisetzungsmechanismen, welche die Form der TPD-Spektren dominieren, in beiden Materialien dieselben sind. Im Abschnitt 3.3.3 wird detaillierter auf die Desorption in der HT-Stufe in Abhängigkeit der Materialstruktur sowie auf den möglichen Einfluss von Korngrenzen am Freisetzungsverhalten eingegangen.

Hohe Fluenzen

Es wurde gezeigt, dass die Freisetzung von in Be implantiertem Wasserstoff in zwei Temperaturstufen verläuft, von denen eine bei 500 K bereits abgeschlossen ist, während die zweite erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Bei welchen Temperaturen mit Dichteschwankungen im

Plasma durch die Freisetzung aus der Be-Wand zu rechnen ist oder inwiefern die vorgesehene Ausheiztemperatur von 500 K [150] zu einer effektiven Reduktion der zurückgehaltenen D-Menge im Hauptraum für ITER führt, hängt daher sehr stark davon ab, welche der beiden beobachteten Desorptionsstufen bei den auf der ersten Wand in ITER zu erwartenden Fluenzen dominiert. Diese Fluenzen liegen in der Größenordnung von 10^{26} D cm⁻² oder höher für eine ITER-Entladung bei voller Leistung [162]. Die Desorption nach Ionenimplantation sehr hoher D-Fluenzen wurde beispielsweise von Kazuyoshi Sugiyama [179] untersucht. Ein Bezug zu diesen Experimenten wird im nächsten Unterabschnitt hergestellt. In der ARTOSS-Apparatur ist der Beschuss von Be mit derart hohen Fluenzen nicht möglich. Da die Rückhaltung jedoch bereits ab ca. 1×10^{17} D cm⁻² ein Sättigungsverhalten zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass das Desorptionsverhalten bei Fluenzen in dieser Größenordnung auch repräsentativ ist für weit höhere Fluenzen. Anhand der bisher gezeigten TPD-Spektren lässt sich bezüglich der Fluenzabhängigkeit der in der NT- und HT-Stufe desorbierenden Mengen keine quantitative Aussage treffen, da die angegebenen Fluenzen sich auf das Zentrum des Implantationsflecks beziehen. Wie in Abbildung 2.11 zu erkennen, entstehen durch die lateral inhomogene Implantation große Bereiche, in denen die akkumulierte Fluenz geringer ist als im Zentrum. Ist die Schwellenfluenz für das Auftreten der NT-Stufe in den zentralen roten Bereichen der Abbildung 2.11 erreicht, so gilt dies noch nicht für die umliegenden Bereiche, in welchen eine geringere Fluenz implantiert wurde. D-Atome aus Bereichen, in welchen die Sättigungskonzentration nicht erreicht wird, werden erst in der HT-Stufe freigesetzt. Dieser Beitrag beeinflusst das Verhältnis der in den zwei Desorptionsstufen freigesetzten Mengen und ist bei einem stark inhomogenen Implantationsfleck nicht quantifizierbar. Aus diesem Grund wurde das im Abschnitt 2.2.2 beschriebene Verfahren zur homogenen Implantation einer wohldefinierten Fläche mit einer wohldefinierten D-Fluenz erarbeitet. Ein Implantationsfleck, wie er in Abbildung 2.12 dargestellt ist, erlaubt einen Vergleich der in den zwei Desorptionsstufen freigesetzten Mengen.

Um bei experimentell begrenztem Ionenstrom und durch die Stabilität der Ionenquelle IQ1 gegebener maximal möglicher Dauer einer Implantation eine möglichst hohe Fluenz und eine möglichst vollständige Sättigung innerhalb der Implantationszone zu erreichen, wird eine verhältnismäßig kleine implantierte Fläche von nominal 6.16 mm² und eine geringe Implantationsenergie gewählt. Die Abbildung 3.15 zeigt das Desorptionsspektrum nach dem Beschuss mit 2.8×10^{17} D cm⁻² bei 600 eV. Das Spektrum weist die für die Implantation oberhalb der Schwellenfluenz typische Aufteilung der desorbierenden Menge in zwei Desorptionsstufen auf. Die Tatsache, dass die NT-Desorptionsstufe stärker ausgeprägt ist als in den in der Abbildung 3.14 gezeigten Messungen, weist bereits qualitativ darauf hin, dass durch den homogenen Implantationsfleck in einem größeren lateralen Bereich der Probe die Sättigungsfluenz erreicht wird. Durch Integration der Kurve über die Zeit unterhalb und oberhalb von 500 K wird die in der jeweiligen Desorptionsstufe freigesetzte Flächendichte berechnet. Der Bruchteil relativ zur desorbierten Gesamtmenge beträgt 0.6 für die NT-Stufe und 0.4 für die HT-Stufe. Im Folgenden wird der Einfluss des mit einer geringeren Fluenz implantierten Randbereiches auf der Grundlage der bekannten Form des Implantationsflecks sowie der bisher beschriebenen Zusammenhänge analysiert. Ziel ist es, einen geeigneten Korrekturfaktor für die Extrapolation auf einen perfekt homogenen Implantationsfleck zu ermitteln.

Die Geometrie des Implantationsflecks (im Speziellen die Breite des Randbereiches) ist aus der Ellipsometriemessung (Abb. 2.12) bekannt. Die angegebenen Fluenzen gelten für die homogen implantierte Fläche, die in Abbildung 2.12 mit *A* bezeichnet ist. Auf den Randbereich *B* des Implantationsflecks treffen geringere Fluenzen. Fällt die Fluenz in diesem Randbereich

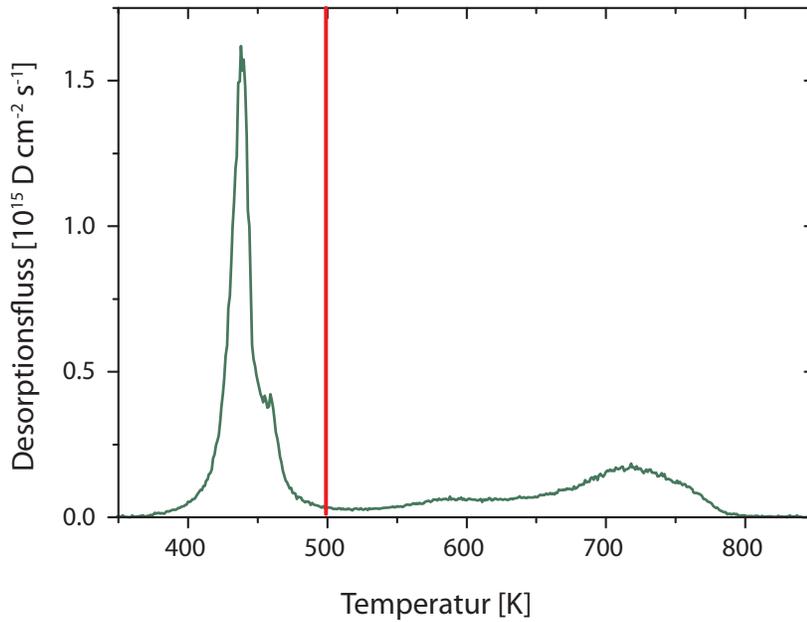


Abbildung 3.15: TPD-Spektrum nach Implantation von polykristallinem Be mit $2.8 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ bei 600 eV. Der D-Desorptionsfluss ist als Funktion der Proben-temperatur aufgetragen. Die Heizrate beträgt 0.7 K/s. Die rote Linie zeigt die für die erste Wand von ITER vorgesehene Ausheiztemperatur von 500 K [150] an.

unter die Schwellenfluenz, so trägt das von dort desorbierende D ausschließlich zur HT-Stufe des Desorptionsspektrums bei. Es kann näherungsweise angenommen werden, dass der Randbereich B im Mittel mit der halben Fluenz der homogen implantierten Fläche A beschossen wurde und dass dort daher im Fall des Spektrums in Abbildung 3.15 die Schwellenfluenz für das Auftreten der NT-Stufe nicht erreicht ist. Die Menge N_B , die aus dem Bereich B desorbiert, kann durch die Multiplikation der insgesamt desorbierten Menge N_{tot} mit dem Verhältnis der Flächen abgeschätzt werden:

$$N_B = N_{tot} \times \frac{B/2}{A + B}$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ kommt dabei von der zusätzlichen Annahme, dass die innerhalb des Randbereiches B im Mittel zurückgehaltene Flächendichte halb so groß ist wie die Flächendichte in A . Dies ist konsistent mit der entsprechenden Annahme für die Fluenzen. D-Atome, die im Bereich B zurückgehalten werden, tragen nur zur HT-Stufe des Desorptionsspektrums bei. Folglich kann die anteilige Menge, welche bei einem idealen Implantationsfleck in der HT-Stufe freigesetzt würde berechnet werden als

$$f_{HT}^{homog} = \frac{N_{HT} - N_B}{N_{tot}} .$$

Bei ideal homogener Implantation gibt es keinen mit einer geringeren Fluenz implantierten Randbereich B und damit auch keinen Beitrag N_B zum Desorptionsspektrum. Daher beträgt der in der NT-Stufe freigesetzte Anteil im idealen Fall

$$f_{NT}^{homog} = 1 - f_{HT}^{homog} .$$

Für das in Abbildung 3.15 gezeigte Desorptionsspektrum beträgt die homogen implantierte Fläche $2.8 \times 2.2 \text{ mm}^2$. Aus der Abbildung 2.12 wird die Breite des Randbereiches zu 0.8 mm abgeschätzt. Die Flächen A und B können aus diesen Werten berechnet werden. Zusammen mit dem Gesamtintegral N_{tot} und dem Integral N_{HT} oberhalb von 500 K werden sie in die obigen Gleichungen eingesetzt. Die aus dieser Rechnung resultierenden Anteile, welche jeweils in der NT- und der HT-Stufe freigesetzt werden betragen

$$f_{NT}^{homog} = 0.87 \quad \text{und} \quad f_{HT}^{homog} = 0.13 .$$

Die Abschätzung der Breite des Randbereiches B zu 0.8 mm kann als konservativ angesehen werden. Außerdem ist zu vermuten, dass sich das Verhältnis bei noch höheren Fluenzen weiter zugunsten der NT-Stufe verschiebt. Daher gibt diese Extrapolation eine untere Grenze für den Anteil an, der nach homogenem Beschuss von Be mit Fluenzen weit oberhalb der Schwellenfluenz in der NT-Stufe freigesetzt wird.

Wenigstens ein Teil des weiterhin der HT-Stufe zuzuordnenden Anteils stammt aus den Ausläufern der D-Tiefenverteilung in großen Tiefen, in welchen die Sättigungskonzentration nicht erreicht wird. Daher kann geschlossen werden, dass bei Erreichen der lokalen Sättigung der gesamte zurückgehaltene Wasserstoff in der NT-Stufe desorbiert. Auch ursprünglich an ioneninduzierten Defekten festsitzende D-Atome werden durch die Entwicklung der Mikrostruktur des Materials und den steten Energieeintrag im Verlauf der Implantation zu höheren Fluenzen von diesen Bindungsstellen losgelöst und in den strukturellen Modifikationen gebunden, aus welchen sie bereits in der NT-Stufe freigesetzt werden.

Sonnenberg (siehe [204]) sowie Reinelt et al. [155] und Doerner et al. [49] haben auf der Basis eines Vergleichs der TPD-Spektren ein amorphes Berylliumhydrid als mögliche Erklärung für die Natur dieser D-reichen Strukturmodifikationen vorgeschlagen. Berechnungen im Rahmen der DFT bestätigen die Plausibilität dieser Vorstellung. Andererseits wurde in verschiedenen TEM-Untersuchungen (beispielsweise von Vagin et al. [190], Chernikov et al. [41] und Yoshida et al. [210]) an mit D implantiertem Be das Wachstum von Blasen unter Temperaturbehandlung beobachtet. Darauf beruhend wurde auch bei Markin et al. [124] die Freisetzung in der NT-Stufe auf das Aufbrechen dieser Blasen zurückgeführt. Möglicherweise sammelt sich auch der ursprünglich als amorphes Hydrid gebundene Wasserstoff vor der Freisetzung in Blasen an.

Wie in den TPD-Spektren nach Implantation hoher Fluenzen zu sehen ist, setzt sich die NT-Stufe aus wenigstens zwei Peaks zusammen. Demnach kann vermutet werden, dass beide in der Literatur vorgeschlagenen Rückhalte Mechanismen eine Rolle spielen und einen ähnlichen Mengen zur Desorption in diesem Temperaturbereich beitragen.

Vergleich mit der Freisetzung aus TVA-deponierten Be-Schichten

Das Design der ITER-ähnlichen Wand für JET [149] sieht neben Ziegeln aus massivem Be auch mit Be beschichtete Ziegel aus Inconel-Legierungen sowie sogenannte „marker tiles“ vor. Letztere werden von Lungu et al. [118] mit der TVA-Methode (thermionic vacuum arc) hergestellt. Damit an diesen Be-Schichten das Verhalten der Be-Wand im Reaktor untersucht werden kann, ist es essenziell, dass sie mit massivem Be vergleichbare Eigenschaften besitzen. K. Sugiyama hat solche Schichten in Bezug auf das Desorptionsverhalten von implantiertem Wasserstoff untersucht [179]. Dazu wurden die Proben bei Raumtemperatur und einer Energie von 200 eV/D mit Fluenzen ab $4.7 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ implantiert. In den anschließend aufgezeichneten TPD-Spektren steigt – wie bei den Messungen an massiven Be-Proben in dieser Arbeit

– die Besetzung der NT-Desorptionsstufe mit steigender Fluenz. Jedoch ist in den Spektren von TVA-deponiertem Be keine HT-Desorptionsstufe erkennbar.

Da die Schwellenenergie für die Erzeugung von Frenkel-Paaren in Be bei einigen 10 eV liegt (vgl. Abschnitt 3.2), sollte die Implantationsenergie von 200 eV ausreichen, um die Punktdefekte erzeugen, welche im massiven Be die Freisetzung in der HT-Stufe verursachen. Lungu et al. haben in XRD-Messungen gezeigt, dass die mit der TVA-Methode erzeugten Schichten kristallin sind. Die Struktur des Materials vor der Implantation mit D unterscheidet sich somit nicht grundlegend von der einer massiven polykristallinen Probe. Der Unterschied im Desorptionsverhalten kann mit Blick auf die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen erklärt werden:

Bei einer Implantationsenergie von 600 eV und unter der Voraussetzung eines homogenen Implantationsflecks desorbieren nach Implantation von massivem Be mit einer Fluenz von $2.8 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ nur ca. 10 % des zurückgehaltenen Wasserstoffs in der Hochtemperaturstufe. Bei der von Sugiyama verwendeten Implantationsenergie von 200 eV ist die Reichweite der D-Ionen reduziert. In Simulationen mit SDTrim.SP wird dadurch die Dicke der Oberflächenschicht, in welcher die Sättigung erreicht wird, dementsprechend um ca. einen Faktor 2.7 verringert. Um den selben Faktor ist auch die Fluenz reduziert, welche für das Erreichen der Sättigung nötig ist. Es ist durchaus plausibel, dass die von Sugiyama untersuchten Be-Schichten bereits bei der geringsten untersuchten Fluenz innerhalb der gesamten Reichweite weitgehend gesättigt sind. In den anschließenden Desorptionsspektren ist demnach eine dominante NT-Stufe zu erwarten. Aufgrund des im Vergleich zu den Messungen an der ARTOSS-Apparatur geringeren Signal-Rausch-Verhältnisses ist nicht auszuschließen, dass die HT-Stufe zwar geringfügig besetzt ist, aber vom Untergrund überdeckt wird. Das an den TVA-deponierten polykristallinen Schichten beobachtete Desorptionsverhalten steht also nicht im Widerspruch mit jenem von massiven Polykristallen. Es können analoge Rückhalte- und Freisetzungsmechanismen angenommen werden.

3.3.2 Variation der Implantationsenergie

Die Abbildung 3.16 zeigt TPD-Spektren nach der Implantation von polykristallinem Be mit D bei Energien von 1, 2 und 3 keV pro Atom mit einer Fluenz von $2 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ (im Maximum des Implantationsflecks). Die Spektren unterscheiden sich sowohl in der Höhe des NT-Desorptions-Peaks als auch in den Desorptionstemperaturen der HT-Stufe. Die stärkere Ausprägung der NT-Stufe nach Implantation bei 1 keV ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Energie und der gegebenen Fluenz die Sättigung in einem größeren Bereich der Implantationszone erreicht wird als bei höheren Energien (vgl. Abschnitt 3.2.2). Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Desorptionstemperaturen in der HT-Stufe von der Implantationsenergie genauer untersucht.

Modellierung mit TMAP7

Die in den TPD-Experimenten beobachtete maximale Desorptionstemperatur (in der Abbildung 3.16 mithilfe von Pfeilen verdeutlicht) verschiebt sich mit steigender Implantationsenergie zu höheren Werten. Die Verschiebung beträgt 50 K zwischen den Implantationen bei 1 und 2 keV pro Atom und weitere 25 K zwischen den Implantationen bei 2 und 3 keV. Die Freisetzung von Wasserstoff in unterschiedlichen Temperaturbereichen wurde im Abschnitt 3.3.1 bei der Diskussion der getrennten Desorptionsstufen durch die Annahme qualitativ unterschiedli-

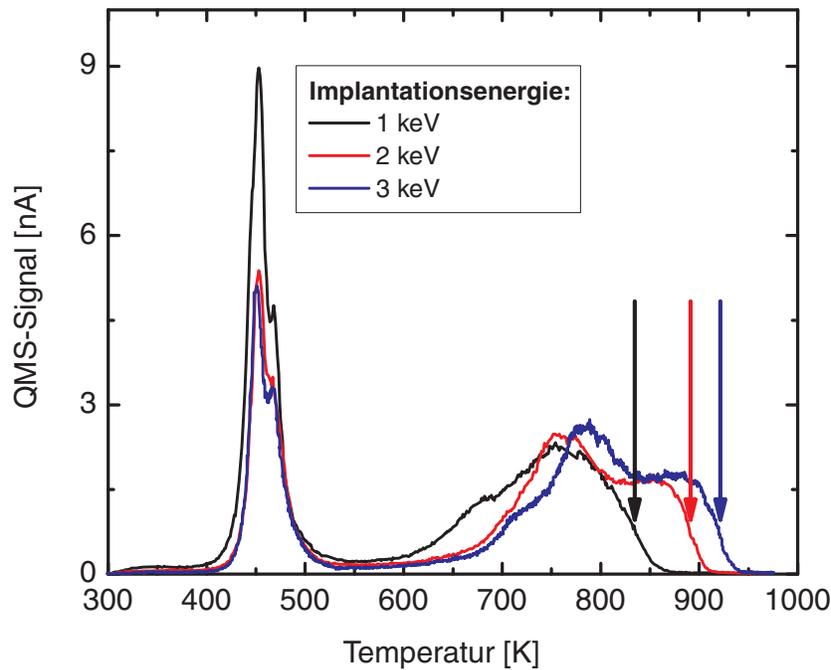


Abbildung 3.16: TPD-Spektren nach Implantation von $2 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ bei verschiedenen Energien in polykristallines Be. Das D_2^+ -Signal des QMS ist als Funktion der Proben-temperatur aufgetragen. Die Heizrate beträgt 0.7 K/s .

cher Bindungsstellen in dem implantierten Material erklärt. Ein solches Bild eignet sich jedoch nicht für die Erklärung aus in der Abbildung 3.16 ersichtlichen Abhängigkeit der maximalen Desorptionstemperatur von der Implantationsenergie. In diesem Unterabschnitt wird gezeigt, dass stattdessen ein Modell auf der Basis unveränderter Bindungsstellen (d.h. unveränderter Aktivierungsbarrieren für das Loslösen aus diesen) plausibel ist. Die beobachteten Temperaturverschiebungen werden in diesem Modell auf die von der Implantationsenergie abhängige Tiefenverteilung der implantierten D-Atome und der bei der Implantation erzeugten Defekte zurückgeführt.

Die D-Verteilung nach der Implantation entspricht – aufgrund des im Abschnitt 3.2 erläuterten Festsetzens an ioneninduzierten Defekten – dem mit SDTrim.SP berechneten Implantationstiefenprofil. Dieses variiert, wie im Abschnitt 3.2.2 gezeigt, mit der Implantationsenergie. Die Desorptionsrate in der HT-Stufe wird durch das Loslösen von D aus Bereichen verursacht, in welchen die Sättigungskonzentration von 20 % nicht erreicht worden ist, sodass noch keine strukturell modifizierten Bereiche vorliegen. Daher stellen Tiefenprofile mit einem ausgeprägten Maximum, wie jene in der Abbildung 3.17a, den Ausgangszustand zu Beginn der Desorptionsexperimente dar. Um diese Profile in TMAP7 zu implementieren, werden sie durch Gauß-Funktionen angenähert, die an der Probenoberfläche abgeschnitten sind (vgl. Abb. 3.19).

Für die Reproduktion des in Abbildung 3.16 gezeigten Desorptionsverhaltens in der HT-Stufe mit TMAP7 ist die Annahme von wenigstens zwei Sorten von Bindungsstellen mit unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren für das Loslösen vonnöten. Zusätzlich zur Bindung an ioneninduzierte Leerstellen (Bindungsstellen vom Typ 1) soll hier angenommen werden, dass eine Bindung an Defektkomplexe stattfindet. Diese kommen durch die kumulative Schädigung zustande: Beim Beschuss mit höheren Fluenzen überlappen die durch die einzelnen Projektile

ausgelösten Stoßkaskaden lateral. Durch Kaskaden, die sich über Bereiche erstrecken, welche durch vorhergehende Kaskaden bereits vorgeschädigt sind, wird ein Teil der vorhandenen Defekte wieder ausgeheilt. Außerdem können Defekte durch Diffusion agglomerieren. So wurden in TEM-Untersuchungen von mit D implantiertem Be amorphisierte Zonen sowie Versetzungsringe und Kavitäten gefunden [210, 41, 40, 190]. Es kann auf diese Weise zu einer gesättigten Konzentration von stabilen Defektkomplexen kommen. Um die Verschiebung der Desorptionstemperaturen in TMAP7-Simulationen reproduzieren zu können, wird angenommen, dass solche Defektkomplexe die Bindungsstellen vom Typ 2 darstellen und mit einer Konzentration von 0.4 at% vorliegen. Spätestens nach dem Fluten der oberflächennahen Schicht mit D durch die Freisetzung in der NT-Stufe werden sie als vollständig besetzt betrachtet. Die Tiefe, auf welche die so entstandenen Bindungsstellen verteilt sind, wird proportional zu der mit SDTrim.SP berechneten Tiefenverteilung der Frenkel-Paare abgeschätzt. Da diese mit der Energie der implantierten D-Atome steigt, während die Konzentration der Defektkomplexe laut Annahme konstant ist, erhöht sich bei steigender Implantationsenergie auch die Gesamtzahl der Bindungsstellen vom Typ 2.

Die obigen Betrachtungen können zu folgendem Modell zusammengefasst werden: Um das Desorptionsverhalten in der HT-Stufe in einer TMAP7-Simulation qualitativ reproduzieren zu können, werden zwei Sorten von D-Defekt-Komplexen mit unterschiedlichen Tiefenprofilen und Aktivierungsbarrieren für das Loslösen angenommen. Jene vom Typ 1 bestehen aus D-Atomen, die sich am Ende der Stoßkaskade an einem Defekt festgesetzt haben. Ihre Tiefenverteilung entspricht den mit SDTrim.SP berechneten Implantationsprofilen in der Abbildung 3.17a. Eine weitere Sorte, Typ 2, stellen stabile Defekte dar, die sich im Verlauf der Implantation gebildet haben. Ihre Konzentration wird bis zu einer Tiefe, die vom Frenkel-Paar-Tiefenprofil (und damit von der Implantationsenergie) abhängt, als konstant angenommen und fällt jenseits dieser Tiefe auf Null ab. Die Verteilung der Bindungsstellen ist in der Abbildung 3.17a dargestellt. Die vollständig mit D-Atomen besetzten Tiefenprofile der beiden Bindungsstellen bilden die Anfangsbedingungen für Simulationen mit TMAP7.

Die Aktivierungsbarriere für das Loslösen von Bindungsstellen vom Typ 2 wird etwas höher gewählt als jene von Typ 1. Die Diffusion von D im defektfreien Be-Gitter wird durch den von E. Abramov et al. [1] für 99.8% reines polykristallines Be experimentell bestimmten Arrhenius-Ausdruck für die Diffusivität beschrieben (s. Gleichung 1.1). Ein von einer Bindungsstelle losgelöstes D-Atom diffundiert demnach bei Raumtemperatur mit einer relativ geringen Aktivierungsbarriere von 0.36 eV durch das ungestörte Gitter. Auf dem Weg zur Oberfläche kann es in leeren Defektstellen wieder festgesetzt werden. Kontinuierliches Festsetzen und Loslösen führt zu einer effektiven Diffusivität, welche von den Aktivierungsbarrieren für diese Prozesse sowie von den Konzentrationen verfügbarer Bindungsstellen abhängt. Die Rate für das Festsetzen wird an die Diffusion im ungestörten Gitter gekoppelt. Die zugehörige Aktivierungsbarriere entspricht demnach der Diffusionsbarriere und der Frequenz-Vorfaktor k wird beschrieben durch D_D/a^2 , wobei a die Gitterkonstante von Be ist. D-Atome, die an die Probenoberfläche gelangen, können dort rekombinieren und desorbieren. Aufgrund der niedrigen Aktivierungsbarriere von 0.87 eV für die Desorption [116] wird die Freisetzungsrates durch diesen Schritt bei den in der HT-Stufe an der Probenoberfläche herrschenden Temperaturen nicht limitiert [155].

Die aus diesen Rechnungen resultierenden TPD-Spektren sind in Abbildung 3.17b gezeigt. Sie weisen analog zu den Experimenten eine Verschiebung der maximalen Desorptionstemperatur mit der Implantationsenergie auf. Die Verschiebung ist in der richtigen Größenordnung und wie im Experiment ungefähr doppelt so groß zwischen der Implantation bei 1 und 2 keV,

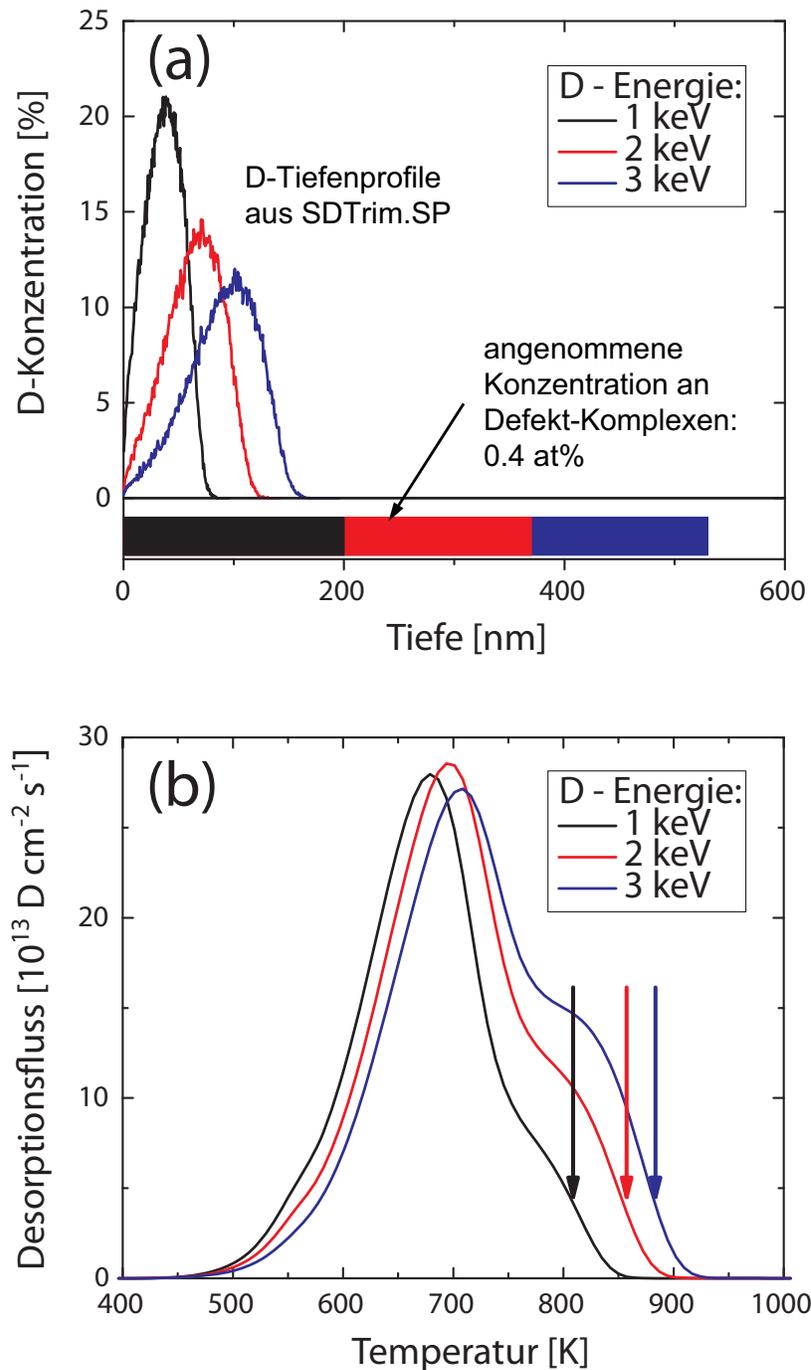


Abbildung 3.17: *a*: Aus SDTrim.SP-Simulationen resultierende D-Tiefenprofile und aus der Frenkelpaar-Verteilung abgeschätzte Konzentration stabiler Defekt-Komplexe, welche als Ausgangszustand für die TMAP7-Simulationen in der Abbildung *b* verwendet werden. *b*: Aus den TMAP7-Simulationen resultierende TPD-Spektren.

als zwischen 2 und 3 keV.

Die Simulationen weichen in den Absolutwerten der Desorptionstemperaturen sowie in den Breiten der Desorptions-Peaks stark von den Experimenten ab. Auf eine weitere Optimierung der Eingangsparameter für die Simulation mit TMAP7 wird hier jedoch verzichtet. Im Unterabschnitt zu den Simulationen mit dem CRDS-Code (s. u.) wird gezeigt, dass für eine detailgetreue Anpassung der Spektren Mechanismen in Betracht gezogen werden müssen, die in TMAP7 nicht implementiert werden können. Daher ist das vorgestellte Modell auch stark vereinfacht. Es enthält beispielsweise keinen Einfluss der Temperatur auf die Entwicklung der Mikrostruktur des Materials, welcher ein Ausheilen der Defekte im Verlauf der Temperaturrampe ermöglichen würde. Die qualitative Reproduktion der Temperaturverschiebungen (insbesondere der relativen Verschiebungen zwischen Implantationen bei 1, 2 und 3 keV) zeigt jedoch, dass diese mit einem Modell konsistent sind, in welchem die Tiefenprofile der Bindungsstellen von der Implantationsenergie abhängen, während die Aktivierungsbarrieren für das Loslösen von diesen Bindungsstellen davon unabhängig sind. Die Verschiebungen werden in diesem Modell durch effektive diffusive Prozesse verursacht.

In den TPD-Spektren in der Abbildung 3.16 ist aufgrund der hohen implantierten Fluenzen die NT-Stufe stark ausgebildet. Mögliche Auswirkungen der Desorption in diesem Temperaturbereich auf die HT-Stufe haben zur Einführung zusätzlicher Annahmen über die Besetzung der Bindungsstellen in dem beschriebenen Modell geführt. Um einem physikalischen Verständnis der Natur der Bindungszustände von Wasserstoff in Be und im Speziellen der Energieabhängigkeit des Desorptionsverhaltens in der HT-Stufe näher zu kommen, wird im Folgenden das untersuchte System durch die Einschränkung auf den Bereich niedriger Fluenzen vereinfacht. Um eine noch bessere Kontrolle der im Experiment vorliegenden Bedingungen zu ermöglichen, werden diese Untersuchungen außerdem an einkristallinen Proben durchgeführt. Aufgrund der bisher beobachteten Analogien im Verhalten der beiden Materialien, wird auch am Einkristall eine Korrelation zwischen Implantationsenergie und Desorptionstemperaturen erwartet, die auf dieselben Mechanismen zurückzuführen ist. Dies wird durch die in der Abbildung 3.18 gezeigten TPD-Spektren bestätigt. Diese wurden nach Implantation eines (11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Einkristalls bei verschiedenen Energien mit Fluenzen unterhalb der Schwellenfluenz aufgezeichnet. Wie erwartet, findet keine Desorption in der NT-Stufe statt. Die Verschiebungen in der maximalen Desorptionstemperatur betragen 40 K zwischen den Implantationen mit 1 und 2 keV und 20 K zwischen 2 und 3 keV. Sie sind damit etwas kleiner, aber in derselben Größenordnung und im selben Verhältnis wie bei den Experimenten mit höherer Fluenz an polykristallinem Be. Die Spektren setzen sich weiterhin aus wenigstens zwei Desorptions-Peaks zusammen, welche zwei unterschiedlichen Sorten von Bindungsstellen oder einer Änderung der dominanten Freisetzungsmechanismen während des Aufheizens zugewiesen werden müssen.

Um die möglichen atomistischen Konfigurationen am Beginn eines TPD-Experiments weiter zu vereinfachen und die Anzahl der während des Heizens involvierten Prozesse, die zu den letztendlich beobachteten Desorptionsraten führen, zu verringern, wird die Fluenz für die folgenden Experimente weiter reduziert. Das Ziel ist es, einen Parameter-Bereich für die D-Dichte und die Dichte ioneninduzierter Defekte zu erreichen, in welcher der Desorptionsfluss beim Aufheizen durch die Wechselwirkung der D-Atome mit einer möglichst kleinen Anzahl von Bindungsstellentypen (idealerweise ein einziger Typ) bestimmt ist. Durch die geringe Schädigung sollen außerdem möglichst einfache Arten von Bindungsstellen (idealerweise Punktdefekte) bevorzugt werden, für welche eine atomistische Beschreibung im Rahmen der DFT möglich ist. Die Abbildung 3.20 zeigt Desorptionsspektren nach der Implantation von einkristallinem Be mit 2.7×10^{15} D cm $^{-2}$ bei 1 und 3 keV Implantationsenergie. Bei diesen

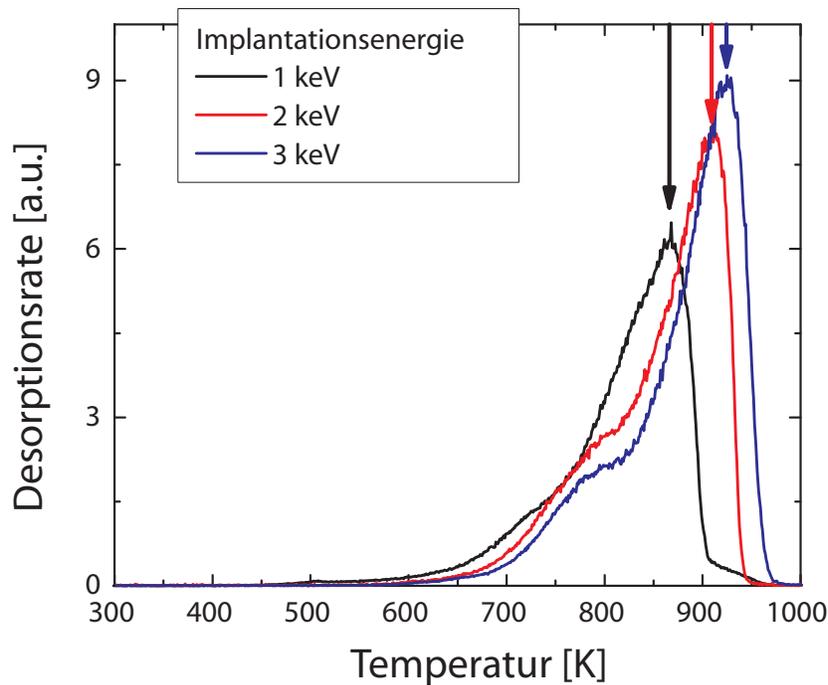


Abbildung 3.18: TPD-Spektren nach Implantation von $7 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$ bei verschiedenen Energien in $\text{Be}(11\bar{2}0)$. Das D_2^+ -Signal des QMS ist als Funktion der Proben­temperatur aufgetragen. Die Heizrate beträgt 0.7 K/s .

geringen Fluenzen weisen die Spektren jeweils nur einen einzigen Desorptions-Peak bei ca. 750 K auf. Die Verschiebung in den Desorptionstemperaturen zwischen den beiden Spektren beträgt 25 K und ist damit um mehr als einen Faktor zwei geringer als in Abbildung 3.18 nach Implantation von ca. $8 \times 10^{16} \text{ D cm}^{-2}$.

Diese TPD-Spektren werden erneut mithilfe von TMAP7 simuliert. Die in entsprechenden Simulationen mit SDTrim.SP berechneten Tiefenprofile zu Beginn der Desorptionsexperimente sind in der Abbildung 3.19 dargestellt. Sie werden wie im vorhergehenden Abschnitt für die Implementierung in TMAP7 durch Gauß-Funktionen angenähert. Da in den Experimenten nur ein einziger Desorptions-Peak beobachtet wird, kann in diesen Simulationen auf die Einführung eines zweiten Typs von Bindungsstellen verzichtet werden. Die resultierenden berechneten TPD-Spektren sind in Abbildung 3.20a gezeigt. Die Anpassung an die Experimente ergibt eine Aktivierungsbarriere von 1.9 eV für das Loslösen des Wasserstoffs von den Bindungsstellen. Diese führt zu einer guten Übereinstimmung sowohl in Bezug auf die absoluten Temperaturen der Desorptionsmaxima, als auch in Bezug auf deren relative Verschiebung. Dies bestätigt die Annahme, dass die beobachtete Korrelation zwischen Desorptionstemperaturen und Implantationsenergie eine Folge der von der Ionenreichweite abhängigen Tiefenprofile in Verbindung mit einer effektiven Diffusivität ist.

Die gezeigten TMAP7-Simulationen gewähren bereits einen Einblick in die Prozesse und Parameter, welche die beobachteten Desorptionstemperaturen beeinflussen. Jedoch wird die Form des experimentellen Desorptions-Peaks im Detail nicht reproduziert: Die simulierten Spektren sind zu breit und fallen auf der Seite hoher Temperaturen nicht ausreichend steil ab. Im nächsten Unterabschnitt wird gezeigt, dass diese stärkere Asymmetrie in den Experimenten der bereits erwähnten strukturellen Entwicklung des Materials in Abhängigkeit der

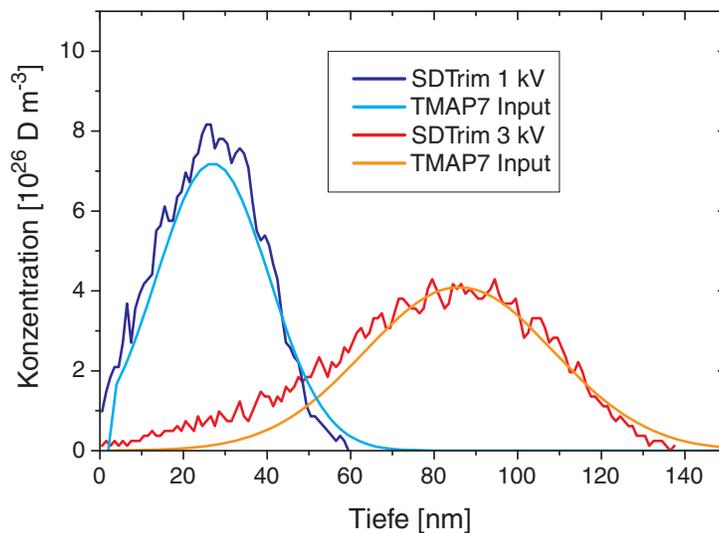


Abbildung 3.19: Anpassung der mit SDTrim.SP berechneten Tiefenprofile durch Gauß-Funktionen nach Beschuss von Be mit ca. $2.7 \times 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$.

Temperatur und dem damit einhergehenden Ausheilen von Bindungsstellen zuzuschreiben ist. Das Ausheilen erhöht die effektive Diffusivität von D im Laufe der Temperaturrampe und ermöglicht auf diese Weise bei höheren Temperaturen ein schnelleres Entleeren der Probe und somit einen steileren Abfall des Desorptions-Peaks.

Schärfere Peaks ergeben sich in den Simulationen, wenn angenommen wird, dass die Freisetzung stärker durch das erstmalige Loslösen von den Bindungsstellen bestimmt ist. Dies kann in TMAP7 erreicht werden, indem das erneute Festsetzen von mobilem Wasserstoff unterdrückt wird. Dem entspricht eine sofortige Annihilation der Defekte sobald der Wasserstoff aus ihnen entweicht. Die daraus folgende schnelle Diffusion im Be-Gitter gelöster Wasserstoffatome an die Probenoberfläche führt zwar zu schmalen und steil abfallenden TPD-Spektren, wie in der Abbildung 3.20b gezeigt. Dadurch kommt jedoch auch der Einfluss der unterschiedlichen Tiefenprofile nicht zum Tragen, sodass die Abhängigkeit von der Implantationsenergie nicht mehr reproduziert werden kann.

In TMAP7 werden alle Bindungsstellen als thermisch stabil und unbeweglich betrachtet. Eine temperaturabhängige Annihilation derselben oder eine Beweglichkeit, welche ein graduelles Ausheilen des Materials durch Diffusion von Bindungsstellen an die Probenoberfläche ermöglichen würde, kann daher in TMAP7 nicht implementiert werden. Aufgrund dieser Einschränkungen des Programms wurde im Laufe dieser Arbeit von Matthias Reinelt ein neuer Code für die Simulation von TPD-Spektren entwickelt. Dieser CRDS-Code wurde im Abschnitt 2.1.4 eingeführt. Im folgenden Unterabschnitt wird er erstmalig zur Anwendung gebracht um die experimentellen TPD-Spektren zu interpretieren.

Modellierung mit CRDS

Mithilfe des im Abschnitt 2.1.4 eingeführten CRDS-Codes ist es möglich, die Gültigkeit verschiedenster Annahmen über die atomistischen Mechanismen zu untersuchen, welche die Rückhaltung und Freisetzung von D beeinflussen. Wie bereits im Abschnitt 3.2.3 diskutiert, ist die Bildung stabiler unbeweglicher Komplexe von Wasserstoffatomen mit einzelnen Leerstellen ein möglicher und aufgrund seiner Einfachheit nahe liegender Mechanismus für die Rückhaltung

nach Implantation niedriger Fluenzen. Die geringe räumliche Ausdehnung eines Wasserstoff-Leerstellen-Komplexes erlaubt außerdem seine Untersuchung im Rahmen der DFT. Aus Rechnungen, welche Alain Allouche auf der Basis dieser Methode durchgeführt hat, resultieren Aktivierungsbarrieren für das Loslösen eines Wasserstoffatoms von einer Leerstelle sowie für die Diffusion unbesetzter Leerstellen von je 1.7 eV und 0.7 eV [11]. Wie in der Abbildung 3.20c gezeigt, führen diese Werte in einer Simulation mit CRDS zu Desorptionstemperaturen weit unterhalb jener, die im Experiment beobachtet werden. Außerdem diffundieren freiwerdende Leerstellen wegen der verhältnismäßig kleinen Barriere sehr schnell an die Oberfläche der Probe, wo sie annihilieren. Wiederholte Festsetzung gelöster Atome findet daher nur in geringem Ausmaß statt. Daraus resultiert eine sehr schnelle Diffusion des Wasserstoffs durch das ungestörte Gitter, sodass der Einfluss unterschiedlicher anfänglicher Tiefenprofile nicht ins Gewicht fällt und folglich auch die Verschiebung der Desorptionstemperaturen mit der Implantationsenergie in der Simulation nicht wiedergegeben wird.

Eine Anpassung der Simulationsparameter im Rahmen dieses Modells an die experimentellen Spektren liefert Aktivierungsbarrieren von 1.9 eV für das Loslösen von Wasserstoff aus Defektstellen und 1.5 eV für die Diffusion der unbesetzten Defektstellen. Wie in der Abbildung 3.20d ersichtlich, werden mit diesen Parametern die Positionen der Desorptions-Peaks und insbesondere die Verschiebung zwischen den Experimenten mit unterschiedlicher Implantationsenergie gut reproduziert. Die Form der Desorptions-Peaks weicht jedoch noch merklich ab. Während sich die Breite der Peaks sowie der steile Abfall zu hohen Temperaturen hin im Experiment unter Variation der Implantationsenergie nicht verändern, wird das simulierte Spektrum durch das Auseinanderdiffundieren des Bindungsstellen-Tiefenprofils breiter und der Abfall weniger scharf. Diese Diskrepanz muss dahingehend interpretiert werden, dass in dieser Simulation noch nicht alle relevanten Mechanismen berücksichtigt werden.

Die Recheneffizienz von CRDS erlaubt extensive Parameterstudien und seine Flexibilität

Abbildung 3.20 (*nächste Seite*): Anpassung der Simulationen an die gemessenen TPD-Spektren auf der Basis verschiedener Mechanismen und Parameter. Als anfängliche Tiefenverteilung dienen die mit SDTrim.SP berechneten und durch Gauß-Funktionen angenäherten Implantations-Tiefenprofile (s. Abb. 3.19). Weitere Details zu den Simulationen sind im Text angegeben.

a: TMAP7-Simulationen mit der Möglichkeit des Festsetzens von mobilem D an freien Bindungsstellen. Die Darstellung des gesamten Temperaturbereichs der Messung verdeutlicht den geringen Untergrund. In allen anderen Abbildungen ist die Temperaturskala auf den relevanten Bereich eingeschränkt.

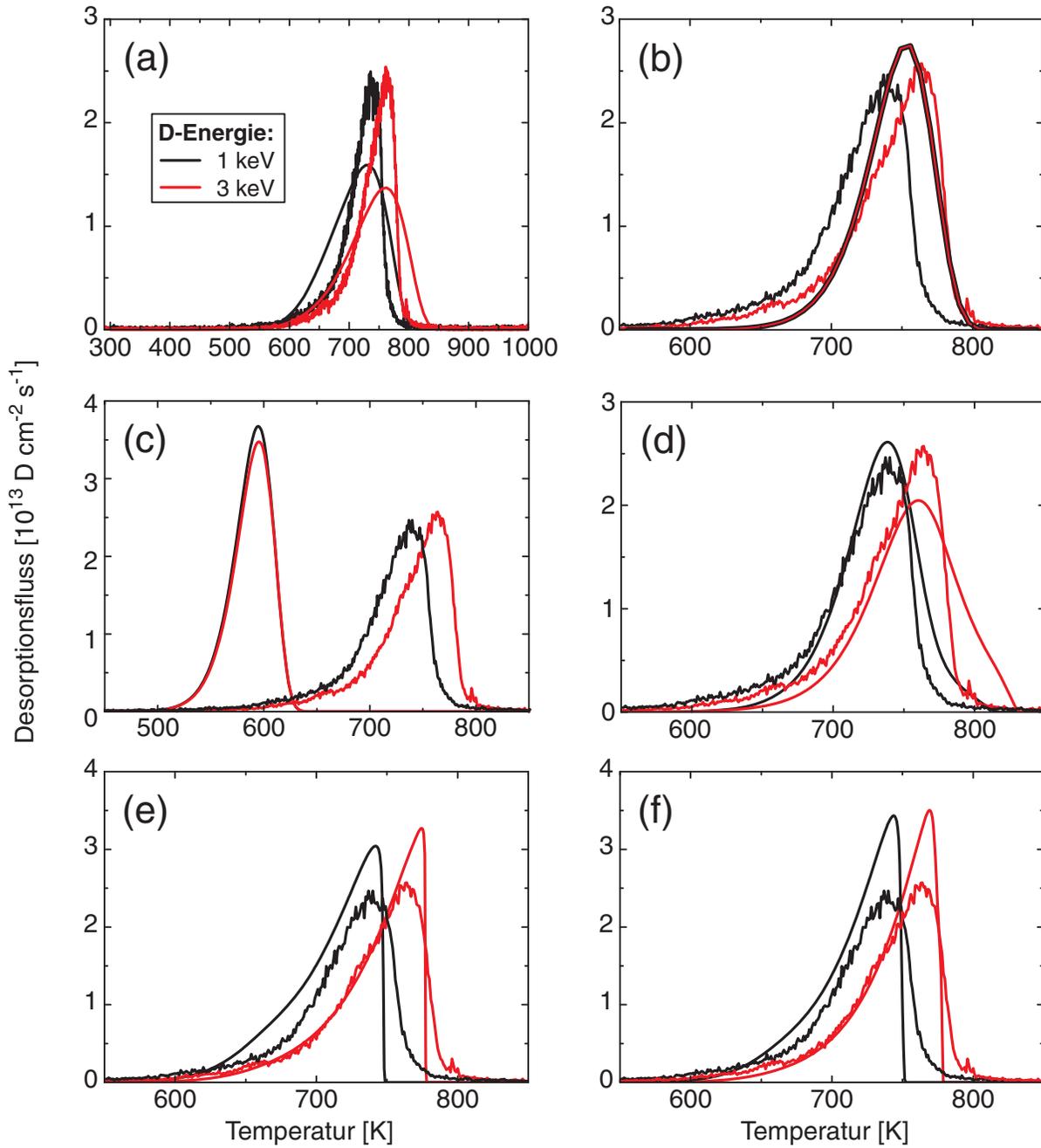
b: TMAP7-Simulationen mit sehr hoher Barriere für das Festsetzen von mobilem D an freien Bindungsstellen. Die Simulationen für Implantation bei 1 keV und 3 keV liegen exakt übereinander.

c: CRDS-Simulationen mit Aktivierungsbarrieren für das Loslösen von D aus Bindungsstellen sowie für die Diffusion von freien Leerstellen aus DFT-Rechnungen von Allouche et al. [11].

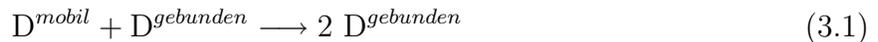
d: CRDS-Simulationen mit angepassten Aktivierungsbarrieren.

e: CRDS-Simulationen mit implementiertem Akkumulationsprozess für die Festsetzung von D nach der Gleichung 3.1.

f: CRDS-Simulationen mit implementiertem Akkumulationsprozess und mobilen freien Bindungsstellen.



macht es zu einem geeigneten Werkzeug, um eine Vielzahl denkbarer atomistischer Mechanismen durch den Vergleich mit dem Experiment auf ihre Plausibilität zu testen. Eine ganze Reihe vorstellbarer Prozesse und Kombinationen wurden modelliert, mit dem Ziel, die Positionen, Verschiebungen und Breiten der experimentellen Desorptions-Peaks sowie ihre Asymmetrie zu reproduzieren. Aufgrund der großen Freiheit, die CRDS bezüglich der implementierbaren Einzelprozesse bietet, erfolgt die Suche nach geeigneten Mechanismen unter der Bedingung eines möglichst einfachen und gleichzeitig physikalisch motivierbaren Modells. Als Ergebnis dieser Studie wurde ein Mechanismus für die Festsetzung gefunden, durch welchen alle charakteristischen Eigenschaften der experimentellen Desorptionsspektren (insbesondere auch ihre asymmetrische Form) in der Simulation reproduziert werden können. Der fehlende Mechanismus ist ein lokaler Akkumulations-Prozess, der durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Diese Gleichung impliziert, dass die Festsetzungsrate sowohl proportional zur Dichte lokal verfügbaren mobilen Wasserstoffs ist, als auch zur Dichte bereits vorhandener gebundener Wasserstoffatome. Dies bedeutet, dass von Defekten losgelöster Wasserstoff dazu tendiert zu akkumulieren, bevor er an die Oberfläche gelangt, wo er desorbieren kann. Diese Vorstellung ist im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen anderer Gruppen: Wampler [199] hat in NRA-Messungen zeigen können, dass in große Tiefen implantierter Wasserstoff beim Heizen auf 740 K in Lösung geht und sich in – zuvor ebenfalls durch Implantation mit Wasserstoff angereicherten – geringeren Tiefen wieder festsetzt. Chernikov et al. [41] haben die Vergrößerung der in TEM-Untersuchungen beobachteten Strukturen nach Implantation geringer D-Fluenzen bei Raumtemperatur und anschließender Temperaturbehandlung auf 690 K auf die Tatsache zurückgeführt, dass aus D-Leerstellen-Komplexen freiwerdende Leerstellen die Strukturentwicklung im Material fördern und sich D dabei in Blasen ansammelt. Auch DFT-Rechnungen, in denen sich zeigt, dass sich mehrere Wasserstoffatome in einer einzelnen Leerstelle festsetzen können [11], weisen auf Möglichkeit der Akkumulation von Wasserstoff vor der Freisetzung hin.

Die Implementierung des Akkumulationsprozesses nach der Gleichung 3.1 in den CRDS-Code führt zu den in der Abbildung 3.20e gezeigten TPD-Spektren. Mit dieser Modifikation des atomistischen Festsetzungsmechanismus führen die beiden unterschiedlichen Implantationstiefenprofile – in Übereinstimmung mit den Experimenten – zu zwei zueinander verschobenen, aber ansonsten annähernd identischen asymmetrischen Desorptions-Peaks. Die Barrieren für die gezeigten Simulationen liegen bei 0.55 eV für das Festsetzen an Bindungsstellen und 1.85 eV für das Loslösen.

Um eine weiter verbesserte Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Spektren zu erreichen, können weitere – in ihrer Relevanz für das beobachtete Desorptionsverhalten sekundäre – Prozesse in die Simulation mit eingebunden werden. Die Abbildung 3.20f zeigt entsprechende Simulationen, in welchen der beschriebene Akkumulationsprozess sowie zusätzlich mobile freie Bindungsstellen angenommen wurden. Die Festsetzungsrate (sowohl für die Bindung an freie Bindungsstellen als auch für den Akkumulationsprozess) wurde an die Diffusion mobiler D-Atome gekoppelt. Daher impliziert der implementierte Akkumulationsprozess, dass die Aktivierungsbarriere für die Bildung eines weiteren gebundenen D-Defekt-Komplexes in der Nähe eines bereits existierenden der Diffusionsbarriere gleichgesetzt wird, welche 0.3 eV beträgt. Die Energiebarrieren für das Loslösen von Wasserstoff und für die Diffusion leerer Bindungsstellen wurden auf je 1.85 eV und 1.2 eV gesetzt, um die bestmögliche Anpassung an die Experimente zu erreichen. Wie zu sehen ist, führt die Integration der

Mobilität von Bindungsstellen in das Modell zu einer besseren Anpassung des Anstiegs der Desorptionsrate.

3.3.3 Vergleich Ein- und Polykristall

Ein Vergleich von Ein- und Polykristallen in Bezug auf das fluenzabhängige Rückhalte- und Freisetzungsverhalten von Wasserstoff wurde bereits in den Abschnitten 3.2.3 und 3.3.1 vorgenommen. Die an den beiden unterschiedlichen Materialien aufgezeichneten Spektren sehen grundsätzlich sehr ähnlich aus. Beide weisen eine HT- und eine NT-Desorptionsstufe auf. Es fällt jedoch auf, dass die maximale Desorptionstemperatur beim Einkristall stets etwas höher liegt. Dies ist in der Abbildung 3.21 für den Fall von Implantationsfluenzen weit unterhalb der Sättigungsschwelle gezeigt. In den Messungen an polykristallinem Be in der Abbildung 3.21b ist die Verschiebung der Desorptionsmaxima mit der Implantationsenergie etwas geringer als am Einkristall. Dies ist jedoch auf die etwas geringere Fluenz bei der Implantation des Polykristalls mit 3 keV pro D-Atom zurückzuführen. Diese führt dazu, dass bereits bei geringeren Temperaturen kein D mehr in der Probe vorhanden ist, worauf das TPD-Signal auf Null abfällt.

Anhand dieser Spektren soll im Folgenden die mögliche Rolle von Korngrenzen als Bindungsstellen diskutiert werden. Im Polykristall wird ein Teil der D-Atome direkt in Korngrenzen implantiert oder kann die nächste Korngrenze durch Diffusion über eine Strecke von wenigen nm erreichen und dort festgesetzt werden. Falls Korngrenzen bei Raumtemperatur Bindungsstellen für Wasserstoff darstellen, so findet das Loslösen von diesen erst bei der Temperaturbehandlung der Probe statt. In den TPD-Spektren von polykristallinem Be tritt jedoch keine zusätzliche Desorptionsstufe auf, welche dem Loslösen von Korngrenzen zuzuweisen wäre. Es wird bereits bei geringen Fluenzen eine Desorptionsrate im Temperaturbereich der NT-Stufe beobachtet. Dieser Beitrag wird allerdings, wie in der Abbildung 3.21b zu sehen, bei Implantation mit höheren Energien kleiner. Er ist daher eher auf einen oberflächennahen Bindungszustand zurückzuführen, der möglicherweise durch die größere Oberflächenrauigkeit der polykristallinen Probe zustande kommt. Dennoch kann eine Bindung an Korngrenzen nicht ausgeschlossen werden. Wenn die Barriere für das Loslösen von diesen Bindungen gleich groß ist wie für das Loslösen von ioneninduzierten Bindungsstellen, so überlagern sich die jeweiligen Desorptionsflüsse in den TPD-Spektren. Demnach ist die Bindung an Korngrenzen entweder gleich stark wie jene an die ioneninduzierten Defekte oder sie ist zu schwach, um bei Raumtemperatur Wasserstoff zu binden.

Die leichten Unterschiede zwischen den beiden Materialien in den Desorptionstemperaturen in der HT-Stufe können mehrere Ursachen haben. Maienschein et al. [32] und Causey et al. [39] haben die Vermutung aufgestellt, dass Wasserstoff entlang der Korngrenzen von polykristallinem Be sehr schnell diffundiert. D-Atome könnten in diesem Fall im Verlauf eines TPD-Experiments sehr schnell aus der Probe diffundieren, sobald sie eine Korngrenze erreichen. Effektiv würde sich also die Strecke verringern, welche sie mit einer durch die Bindungsstellen verursachten effektiven Diffusivität überwinden müssen, um aus der Probe freigesetzt zu werden. Aufgrund der im Vergleich zur Implantationstiefe großen Körner der ausgeheilten Polykristalle (s. Abb. 3.1 und 3.12) muss der Einfluss der Korngrenzen allerdings als gering eingeschätzt werden.

Eine andere Erklärung für die etwas geringeren Desorptionstemperaturen beim Polykristall hängt mit der aus DFT-Rechnungen resultierenden anisotropen Diffusion von Wasserstoff im Be-Gitter zusammen. Die Diffusionsbarriere parallel zu den Basalebene beträgt 0.41 eV,

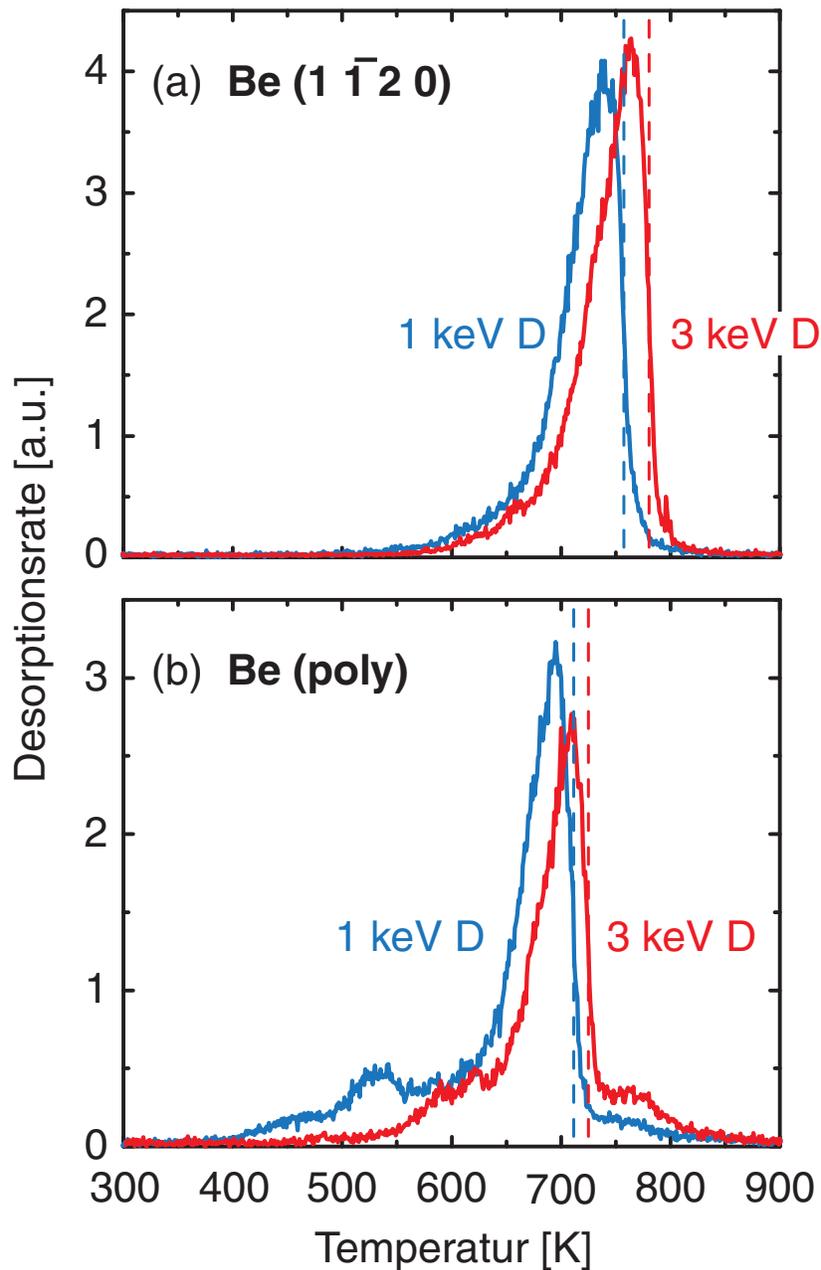


Abbildung 3.21: Vergleich der TPD-Spektren nach der Implantation von D bei 1 und 3 keV in Be(11 $\bar{2}$ 0) und polykristallines Be. Die Spektren wurden nach Implantation von ca. 3×10^{15} D cm $^{-2}$ aufgezeichnet. Die etwas kleinere Temperaturverschiebung am Polykristall ist auf die etwas höhere Fluenz bei der Implantation mit 1 keV pro Atom (3.2×10^{15} D cm $^{-2}$) als bei jener mit 3 keV (2.7×10^{15} D cm $^{-2}$) zurückzuführen.

senkrecht dazu 0.74 eV [11]. Dies führt bei Raumtemperatur zu einer vergleichsweise sehr schnellen Diffusion entlang der Basalebenen. Bei der Charakterisierung der Proben im Abschnitt 3.1 wurde gezeigt, dass die Oberfläche des Einkristalls senkrecht zu den Basalebenen steht, während die Kristallite des Polykristalls vorwiegend annähernd parallel zu den Basalebenen orientiert sind. Im Einkristall können die D-Atome daher während der Implantation (nachdem sie auf thermische Energien abgebremst wurden) rasch weiter in die Probe diffundieren, während im Polykristall die Rate, mit welcher sich der Wasserstoff auf größere Tiefen verteilt, stark reduziert ist. Eine Diffusion aus der $(1\ 1\ \bar{2}0)$ -orientierten Oberfläche heraus wird durch die hohe Konzentration an ioneninduzierten Bindungsstellen nahe der Oberfläche verhindert. Daher wird der Wasserstoff im Polykristall im Mittel näher an der Oberfläche festgesetzt. Während des anschließenden TPD-Experiments verursachen die Bindungsstellen eine effektive Diffusion, gegenüber welcher die Diffusion im defektfreien Gitter äußerst schnell und damit vernachlässigbar ist. Außerdem haben die anisotropen Barrieren bei höheren Temperaturen eine geringere Auswirkung: Die Diffusivität nähert sich laut der Gleichung 1.1 dem Vorfaktor D_0 und ist dann für alle Richtungen gleich. Die isotrope effektive Diffusion während des TPD-Experiments führt somit dazu, dass der Wasserstoff im Polykristall, wo er im Mittel näher an der Oberfläche festgesetzt ist, schneller aus der Probe freigesetzt wird als im Einkristall.

3.3.4 Zusammenfassung

Nach Temperaturbehandlung bei 1000 K bleibt in einer zuvor durch Ionenbeschuss bei keV-Energien beladenen Probe kein Wasserstoff zurück. Die Freisetzung erfolgt grundsätzlich in zwei klar separierten Temperaturstufen. Bereits nach Implantation geringster Fluenzen wird in anschließenden TPD-Experimenten die Desorption in der HT-Stufe beobachtet. Nach Implantation bei 1 keV und unter Applikation einer Heizrate von 0.7 K/s beginnt diese bei Temperaturen um 600 K und erstreckt sich bei einer Fluenz in der Größenordnung von 10^{15} D cm^{-2} über ca. 150 K.

Die Desorptionstemperaturen sind bei polykristallinem Be etwas geringer als bei Be $(1\ 1\ \bar{2}0)$. In Übereinstimmung mit im Rahmen der DFT berechneten Aktivierungsbarrieren lässt sich dies qualitativ erklären: Aufgrund der schnelleren Diffusion entlang der Basalebenen, setzt sich der Wasserstoff im $(1\ 1\ \bar{2}0)$ -orientierten Einkristall in größeren Tiefen fest. Das wiederholte Loslösen und wieder Festsetzen der D-Atome verursacht während der anschließenden Temperaturbehandlung eine langsame und isotrope effektive Diffusion. Die beobachtete Verschiebung der Desorptionstemperaturen ist die Folge eines längeren Weges bis zur Oberfläche.

Implantation bei höheren Energien führt zu höheren Desorptionstemperaturen in der HT-Stufe. Die Erklärung dafür liegt in der Verschiebung des D-Tiefenprofils in größere Tiefen. Simulationen mit SDTrim.SP zeigen diese Abhängigkeit der Implantationstiefe von der Implantationsenergie. Bei einer gegebenen Heizrate gelangen Atome, die in größere Tiefen implantiert wurden, erst bei höheren Temperaturen an die Probenoberfläche, wo sie desorbieren können.

In Simulationen mit TMAP7 kann die beobachtete Abhängigkeit des Freisetungsverhaltens von der Implantationsenergie qualitativ reproduziert werden. Bei geringen Fluenzen in der Größenordnung von 10^{15} D cm^{-2} ist dafür die Annahme lediglich einer einzigen Sorte von Bindungsstellen für den Wasserstoff nötig. Aufgrund inhärenter Einschränkungen bezüglich der in TMAP7 implementierbaren Einzelprozesse ist dieses Simulationsprogramm jedoch für eine sorgfältige Anpassung an die experimentellen TPD-Spektren nicht geeignet. Daher stellt der Absolutbetrag der aus einer bestmöglichen Anpassung resultierenden Aktivierungsbarriere

(beispielsweise für das Loslösen aus einer Leerstelle) lediglich eine Abschätzung dar.

Der in dieser Arbeit zum ersten Mal verwendete Code CRDS ist hingegen ausreichend effizient und flexibel, um umfassende Parameterstudien und eine genauere Anpassung zu ermöglichen. Simulationen auf der Basis verschiedener Modelle zeigen den Einfluss einzelner Prozesse auf das Freisetzungsverhalten. Die Implementierung eines Akkumulationsprozesses in die CRDS-Simulation macht es möglich, zusammen mit dem energieabhängigen Desorptionsverhalten auch die asymmetrische Form der Desorptions-Peaks wiederzugeben. Die in diesen Simulationen verwendete Aktivierungsbarriere für das Loslösen von einer Bindungsstelle liegt in derselben Größe wie die aus DFT-Rechnungen resultierende Barriere für die Bewegung eines Wasserstoffatoms aus einer Leerstelle.

Mit steigender Fluenz (in der Größenordnung von einigen 10^{15} D cm⁻²) steigt die Desorptionsrate in der HT-Stufe länger an, sodass sich das Desorptionsmaximum zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Dieses fluenzabhängige Verhalten ist im Einklang mit den Beobachtungen von Wampler [199] und Markin et al. [124]. Bei Fluenzen in der Größenordnung von 10^{16} D cm⁻² überlagern sich im HT-Bereich wenigstens zwei Desorptions-Peaks. Dies kann durch eine – bereits nach der Implantation vorliegende – zweite Sorte von Bindungsstellen erklärt werden.

Nach Implantation von mehr als 1.2×10^{17} D cm⁻² bei 1 keV erscheint in den TPD-Spektren eine von der HT-Stufe klar getrennte, nur 50 K breite Desorptionsstufe bei Temperaturen um 450 K. Die Fluenz, bei welcher diese NT-Stufe auftritt, entspricht jener, bei der in Simulationen mit SDTrim.SP im Maximum des Implantationsprofils eine D-Dichte von 20 % erreicht wird. Gleichzeitig ist es dieselbe Schwellenfluenz, ab welcher eine Reduktion der Rückhaltung beobachtet wurde.

Die Tatsache, dass in der NT-Stufe keine entsprechende Verschiebung der Desorptionstemperaturen mit der Implantationsenergie beobachtet wird, sowie die geringe Breite dieses Desorptions-Peaks lassen darauf schließen, dass Diffusionsprozesse bei der Freisetzung in diesem Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle spielen. Stattdessen ist die Freisetzungsrates auf einen unmittelbaren Prozess zurückzuführen, der nicht von Transportmechanismen an die Oberfläche beeinflusst wird und daher nicht von der Tiefenverteilung der D-Atome abhängt. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Vorstellung, dass die Freisetzung durch die Zersetzung einer amorphen Hydridstruktur zustande kommt. Auch das von anderen Forschungsgruppen vorgeschlagene Aufbrechen von Kavitäten und die Desorption von inneren Oberflächen sind im Einklang mit einer von der Implantationsenergie unabhängigen Desorptionsrate. Aufgrund der Feinstruktur in der NT-Desorptionsstufe kann vermutet werden, dass beide Mechanismen zur Freisetzung in diesem Temperaturbereich beitragen.

Eine Analyse der jeweiligen Anteile der beiden Desorptionsstufen an der Gesamtrückhaltung zeigt, dass nach Implantation weit oberhalb der Schwellenfluenz ca. 90 % der zurückgehaltenen Menge in der NT-Stufe desorbieren. Dieses Ergebnis führt zum Schluss, dass der Wasserstoff sich überall dort wo durch Implantation lokal die Sättigungskonzentration von 20 % überschritten wird in strukturell modifizierten Bereichen ansammelt. Aus diesen wird er bei Temperaturen unterhalb von 500 K freigesetzt. Lediglich Zonen am Rand des Implantationsflecks sowie am Ende der Reichweite der D-Ionen, in denen die Sättigungskonzentration nicht erreicht wurde, tragen zur Desorption in der HT-Stufe bei.

3.4 Gesamtbild

Bei der Implantation von D mit Energien im keV-Bereich überträgt jedes auf die Probenoberfläche auftreffende Ion Energie und Impuls an Atome im Be-Gitter. Dadurch werden Stoßkaskaden initiiert. Nach dem Abkühlen einer Kaskade überleben hauptsächlich Punktdefekte, d. h. Leerstellen und Eigenzwischengitteratome. Diese sind in Be bei Raumtemperatur mobil. Sie diffundieren innerhalb des Festkörpergitters, bis sie entweder annihilieren oder mit einem D-Atom oder weiteren Defekten einen unbeweglichen Komplex bilden.

Die vorgestellten Untersuchungen zur Rückhaltung sowie die experimentellen TPD-Spektren, deren Anpassung in Simulationen und der Vergleich mit Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie führen zum Schluss, dass sich der Wasserstoff nach Implantation geringer Fluenzen an Leerstellen im Be-Gitter festsetzt. Die beobachtete Rückhaltung bei Raumtemperatur nahe 100 % spiegelt die Stabilität dieser Komplexe wider: Aus DFT-Rechnungen resultiert eine Aktivierungsbarriere von 1.7 eV für die Bewegung des Wasserstoffatoms aus der Leerstelle. Diese Bindung an ioneninduzierte Leerstellen verhindert bei der Implantation die Diffusion bei Raumtemperatur in größere Tiefen der Probe. In anschließenden TPD-Experimenten (mit einer Heizrate von 0.7 K/s) desorbiert der Wasserstoff in einer Hochtemperaturstufe im Bereich zwischen 600 und 800 K.

Bei der Implantation von Fluenzen in der Größenordnung von 10^{15} D cm⁻² ist die Wechselwirkung von implantierten Wasserstoffatomen untereinander ebenso wie die Anhäufung größerer Defektkomplexe vernachlässigbar. Aus den TPD-Experimenten in dieser Arbeit kann geschlossen werden, dass die Anreicherung der Probe mit Wasserstoff innerhalb der Reichweite der energetischen Ionen bei Fluenzen in der Größenordnung von 10^{16} D cm⁻² und darüber zur Ausbildung zusätzlicher Bindungsstellen führt. Zwischen 10^{16} D cm⁻² und 10^{17} D cm⁻² entstehen Defekte, an welche der Wasserstoff stärker gebunden ist als an einzelnen Leerstellen. Dies erklärt den Anstieg der Desorptionstemperaturen mit der Fluenz. Nach Temperaturbehandlung auf 1000 K bleibt aber weiterhin kein Wasserstoff in der Probe zurück.

Die Implantation von Fluenzen oberhalb von 10^{17} D cm⁻² führt durch die Akkumulation von Wasserstoff und von Defekten innerhalb der Implantationszone zu einer Destabilisierung des Be-Gitters. Es bilden sich strukturell modifizierte Zonen aus, in welchen der Wasserstoff weniger stark gebunden ist. Dies äußert sich in den TPD-Spektren durch das Auftreten einer von der HT-Desorptionsstufe klar getrennten und nur ca. 50 K breiten Niedertemperaturstufe um 450 K. Durch den Vergleich mit Simulationen mit dem Programm SDTrim.SP wurde gezeigt, dass die Strukturmodifikationen auftreten sobald die D-Konzentration im Gitter lokal 20 % übersteigt.

Bei fortgesetzter Implantation bei Raumtemperatur über die Sättigungskonzentration hinaus führt der Energieeintrag durch die Ionen dazu, dass sich strukturelle Modifikationen mit hoher D-Konzentration ausbilden. Die DFT-Rechnungen legen in diesem Fluenzbereich die Rückhaltung in einem amorphen Be-D-Mischmaterial nahe. In dieser Hinsicht ist das Verhalten von Be bezüglich der Aufnahme von energetischem Wasserstoff dem von Graphit ähnlicher als dem anderer Metalle: Bei Graphit bildet sich in der Implantationszone eine amorphes gesättigtes Mischmaterial aus [88]. Bei der Implantation in W beispielsweise wird der Wasserstoff hingegen zwar ebenfalls verstärkt in der defektreichen Implantationszone festgesetzt. Gleichzeitig diffundiert ein großer Teil aber schon während der Implantation bei Raumtemperatur mehrere μm über diese Zone hinaus [39, 7]. Mit Blick auf die von anderen Forschungsgruppen durchgeführten TEM-Untersuchungen muss allerdings auch bei Be die Ausbildung gasgefüllter

Blasen während der Implantation in Betracht gezogen werden. Die Tatsache, dass sich die NT-Desorptionsstufe bei Variation der Implantationsenergie nicht verschiebt, ist im Einklang mit beiden Vorstellungen. Die beobachtete Feinstruktur in der NT-Desorptionsstufe ist ein Indiz dafür, dass möglicherweise beide Mechanismen eine Rolle spielen.

Durch den veränderten Mechanismus ist die Rückhaltung bei weiter steigender Fluenz reduziert. Es wurde gezeigt, dass die Schwellenfluenz für das Auftreten der NT-Desorptionsstufe mit der Fluenz übereinstimmt, ab welcher die Rückhaltung ein Sättigungsverhalten zeigt. Dies führt zu einem vergleichsweise geringen Wasserstoffinventar nach Implantation von Fluenzen weit oberhalb von $10^{17} \text{ D cm}^{-2}$.

In früheren Experimenten wurde der Anstieg des in der NT-Stufe desorbierenden Anteils mit der Implantationsfluenz lediglich qualitativ festgestellt. Durch die wohldefinierten experimentellen Bedingungen war in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal eine entsprechende quantitative Auswertung möglich. Dieser Analyse zufolge ist der Wasserstoff – sobald lokal die Sättigungskonzentration überschritten wird – zur Gänze in den Strukturmodifikationen gebunden, aus denen er in der NT-Desorptionsstufe freigesetzt wird.

Die Experimente an Materialien mit unterschiedlicher Struktur haben gezeigt, dass sich der Wasserstoff innerhalb der Kristallite eines Polykristalls ebenso verhält wie in einem Einkristall. Bei geringen Fluenzen findet die Desorption von beiden Materialien ausschließlich in der HT-Stufe statt. Korngrenzen stellen keine zusätzlichen Bindungsstellen dar. Die Rückhaltung erfolgt auch im Polykristall an ioneninduzierten Defekten. Wird innerhalb der Körner die Sättigungskonzentration erreicht, so kommt es wie beim Einkristall zur Reduktion der Rückhaltung und zur Ausbildung der NT-Desorptionsstufe. Demnach liegen der Rückhaltung und Freisetzung in beiden Materialien weitgehend die selben Mechanismen zugrunde.

Entsprechend zeigen beide Materialien ein analoges Verhalten in Bezug auf die Implantation mit unterschiedlichen Energien. Die Implantations-Tiefenprofile hängen von der Reichweite der energetischen Teilchen und somit von ihrer Primärenergie ab. Bei hohen Fluenzen führt daher eine höhere Energie zu einem größerer Tiefenbereich, welcher bis zur Sättigungskonzentration mit Wasserstoff angereichert ist. Wie in dieser Arbeit beobachtet wurde, hat dies zur Folge, dass die Rückhaltung bei hohen Fluenzen mit steigender Implantations-Energie ansteigt.

Ein Schwerpunkt liegt in diesem Kapitel auf der Untersuchung des Freisetzungsverhaltens nach Implantation sehr niedriger Fluenzen. Eine saubere Experimentführung und die hohe Empfindlichkeit der Messungen machten es möglich, Fluenzen im Bereich von $10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ zu wählen. Dadurch wird sowohl die Schädigung als auch die Wasserstoffkonzentration in der Probe minimiert. Diese Reduktion der Komplexität des untersuchten Systems macht eine atomistische Beschreibung der Prozesse möglich, welche die bei der anschließenden Temperaturbehandlung beobachteten Desorptionsraten beeinflussen. Für ausgewählte Aspekte dieser einfachen Systeme ist außerdem eine Beschreibung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie möglich. Resultate aus solchen Berechnungen fließen in dieser Arbeit in die Modellierung ein.

Die bei der Implantation erzeugten Punktdefekten können an neutralen Senken wie der Oberfläche und an Korngrenzen oder durch Rekombination mit dem entsprechenden Antidefekt annihilieren. Die DFT-Rechnungen zeigen, dass sich die Leerstellen bei Raumtemperatur langsam und isotrop im Be-Gitter bewegen, während Eigenzwischengitteratome sehr schnell entlang der Basalebene diffundieren. Die beobachteten Unterschiede in der morphologischen Entwicklung unterschiedlich orientierter Körner des Polykristalls spiegeln diese anisotropen Diffusionsbarrieren wider.

Experimentell beobachtete Unterschiede zwischen polykristallinem Be und einkristallinem Be(11 $\bar{2}$ 0) bezüglich der Rückhaltung bei geringen Fluenzen konnten mit Blick auf die im Rahmen der DFT berechneten Aktivierungsbarrieren erklärt werden. Die unterschiedliche Oberflächenorientierung und die Ausprägung von Korngrenzen führen – im Zusammenspiel mit den diffusiven Prozessen während der Implantation – zu einer im Vergleich niedrigeren Rückhaltung im Polykristall und einer Verschiebung der HT-Stufe zu geringeren Temperaturen.

Erfolgt die Implantation bei höheren Energien, so verschiebt sich das Implantationsprofil in größere Tiefen. Die größere Strecke, welche die Wasserstoffatome bei der anschließenden Temperaturbehandlung auf dem Weg zur Oberfläche zurücklegen müssen, führt zu einer Verzögerung der Desorption und somit bei gegebener Heizrate zu einer Verschiebung des Spektrums zu höheren Temperaturen. Wie in Simulationen mit TMAP7 und dem – in dieser Arbeit erstmalig zur Anwendung gekommenen – CRDS-Code gezeigt werden konnte, kommt die dafür verantwortliche langsame effektive Diffusion durch wiederholtes Lösen und wieder Festsetzen von Wasserstoff an vorhandenen Bindungsstellen zustande.

Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der TPD-Experimente nach Implantation geringer Fluenzen, konnte in dieser Arbeit über die Angabe eines Temperaturbereiches und die qualitative Diskussion des Freisetzungsverhaltens hinaus auch die genaue Form der Desorptionsspektren in die Modellierung einfließen. Die Simulationen mit CRDS und der Vergleich mit den DFT-Rechnungen bestätigen die Rückhaltung in Leerstellen als den dominanten Mechanismus nach Implantation geringer Fluenzen. Es wurde gezeigt, dass die Akkumulation von Wasserstoff im Verlauf der Temperaturbehandlung, d. h. die Tendenz von gelöstem Wasserstoff, sich an bereits gebundenem festzusetzen, eine essentielle Rolle spielt. Durch die Implementierung dieses Mechanismus ist es zum ersten Mal gelungen, die TPD-Spektren nach Implantation bei unterschiedlichen Energien in einem einheitlichen Modell quantitativ zu reproduzieren.

4 Oxidation von Beryllium und Wasserstoffrückhaltung in Berylliumoxid

Die starke Affinität von Be gegenüber O ist ein ausschlaggebender Vorteil für die Verwendung dieses Materials in einem Fusionsreaktor. Das Gettern von O durch die Be-Wand senkt die Verunreinigungskonzentration im Kernplasma. Dies führt dort erwünschtermaßen zu geringeren Strahlungsverlusten. Andererseits stellt sich die Frage, inwiefern sich eine möglicherweise erhöhte Wasserstoffrückhaltung in dicken Oxidschichten auf das T-Inventar in der Vakuumkammer auswirkt. Des Weiteren muss die mögliche Wirkung einer Oxidschicht als Permeationsbarriere untersucht werden, welche die Freisetzung von Wasserstoff aus der Wand behindern kann. Rückhaltung und Freisetzungstemperaturen nach Implantation von Wasserstoff in BeO können von dem an metallischem Be insbesondere aufgrund der zu erwartenden chemischen Wechselwirkungen (beispielsweise die Bildung von Hydroxiden) stark abweichen. Untersuchungen dazu wurden in dieser Arbeit an eigens dafür hergestellten Oxidschichten durchgeführt und werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Nach der Beschreibung der Experimentführung im Abschnitt 4.1 werden im Abschnitt 4.2 die Messungen zur thermischen Oxidation polykristalliner Be-Proben beschrieben. Aus der Wachstumsrate bei verschiedenen Temperaturen wird die Aktivierungsbarriere für den ratenlimitierenden Schritt berechnet, nämlich die Diffusion von Be-Atomen in BeO. Im Abschnitt 4.3 werden die Experimente zur Implantation von D in BeO und die dabei ermittelte Rückhaltung und das Freisetzungsverhalten vorgestellt. Der Abschnitt 4.4 dient der Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels. Im Abschnitt 4.5 werden die aus den Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse diskutiert.

4.1 Experimentführung

Der Großteil der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wird wie in den Kapiteln 3 und 5 an der ARTOSS-Apparatur durchgeführt. Als Substrate werden die im Kapitel 3 beschriebenen polykristallinen Be-Proben verwendet. Die Oxidation der Proben erfolgt unter reiner O₂-Atmosphäre in einer Thermowaage des IPP (Kahn 100). Vor dem Einführen in das Vakuumgefäß werden die Proben mit Isopropanol gereinigt, um adsorbierte Oberflächenverunreinigungen grob zu entfernen. Es wird die Oxidation bei einer möglichst geringen Temperatur angestrebt, um die Sublimation erheblicher Mengen von Be zu vermeiden. Mehrere Proben werden stufenweise mit Haltezeiten zwischen einer und 10 Stunden bis auf eine maximale Temperatur von 890 K geheizt. Nach jeder Temperaturstufe wird die O-Menge in der Oberfläche der Proben ex situ mit RBS bestimmt. Diese RBS-Messungen werden aufgrund des schnelleren Einschleusvorgangs und der Möglichkeit, mehrer Proben gleichzeitig einzuschleusen, an der RKS-Apparatur des IPP durchgeführt. Dabei werden die Proben mit 1.2 MeV ⁴He⁺-Ionen

aus dem angeschlossenen Tandembeschleuniger beschossen und die rückgestreuten Teilchen werden unter 165° detektiert. Die Bestimmung des O-Tiefenprofils erfolgt ebenfalls in RBS-Messungen mit $1.2 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$. Diese Messungen werden an der ARTOSS-Apparatur durchgeführt. Aufgrund der besseren Tiefenauflösung wird in diesem Fall das Rückstreusignal unter dem Streuwinkel von 105° ausgewertet. Oberflächenmorphologie und -struktur werden ex situ an einem Lichtmikroskop und am REM sowie mittels XRD untersucht.

Die Implantation von D erfolgt bei Raumtemperatur über den massenseparierten D_3^+ -Ionenstrahl aus der Ionenquelle IQ1. Dabei kommt das im Abschnitt 2.2.2 beschriebene Verfahren zur Optimierung des Implantationsflecks zur Anwendung. Die Beschleunigungsspannung beträgt 1.8 keV , sodass sich nach der Dissoziation der Moleküle beim Auftreffen auf die Probenoberfläche eine Implantationsenergie pro Atom von 600 eV ergibt. Die rückgehaltenen Flächendichten werden in-situ über NRA mit ^3He bei 550 keV bestimmt. Die TPD-Experimente werden mit einer Heizrate von 0.7 K/s durchgeführt. Neben dem D_2^+ -Signal werden während der TPD-Experiment zahlreiche weitere QMS-Signale überwacht, die auf die Desorption D-haltiger Spezies (HD^+ , HDO^+ , ...) zurückgeführt werden könnten. Diese sind jedoch in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich um wenigstens eine Größenordnung schwächer als das D_2^+ -Signal. Zwischen den in-situ durchgeführten Experimentschritten (D-Implantation, NRA, TPD) wird die Zusammensetzung der Probenoberfläche mit XPS analysiert.

4.2 Wachstum und Charakterisierung von Berylliumoxidschichten

Die thermisch induzierte Oxidation von Beryllium erfolgt durch Diffusion von Be-Atomen aus dem Substrat durch die Oxidschicht an die Oberfläche. Wie von Roth et al. [163] gezeigt, kann für einen solchen Wachstumsprozess aus der Haltezeit t bei einer bestimmten Temperatur und der Dickenzunahme $x - x_0$ der Schicht während dieser Haltezeit ein temperaturabhängiger Reaktionsratenkoeffizient $k(T)$ berechnet:

$$k(T) = \frac{x^2 - x_0^2}{t}$$

Dieser Ratenkoeffizient ist proportional zum Diffusionskoeffizienten $D(T)$ für die Diffusion von Be in BeO. Letzterer wird als Arrheniusprozess beschrieben:

$$k(T) \propto D(T) = D_0 \exp \frac{-E_{act}}{k_B T}$$

Wird in einem Arrhenius-Graphen die Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten von der Temperatur aufgetragen, so lässt sich aus der Steigung der an die Messpunkte angepassten Geraden die Aktivierungsbarriere E_{act} für die Diffusion von Be in BeO ablesen. Die Messungen zeigen, dass der Ratenkoeffizient nach längeren Haltezeiten geringer ausfällt als nach kürzeren. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Schichtwachstum nach langen Haltezeiten nicht mehr der für die Diffusion typischen Wurzelabhängigkeit von t folgt. Stattdessen verlangsamt sich die Wachstumsrate und versiegt bei dicken Schichten. Aus diesem Grund werden für die Abschätzung der Aktivierungsbarriere E_{act} nur Messungen der Schichtdickenzunahme nach der geringsten Haltezeit von einer Stunde berücksichtigt.

In Abbildung 4.1 ist der Logarithmus des Ratenkoeffizienten als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Die aus den RBS-Messungen ermittelten absoluten Schichtdicken vor und

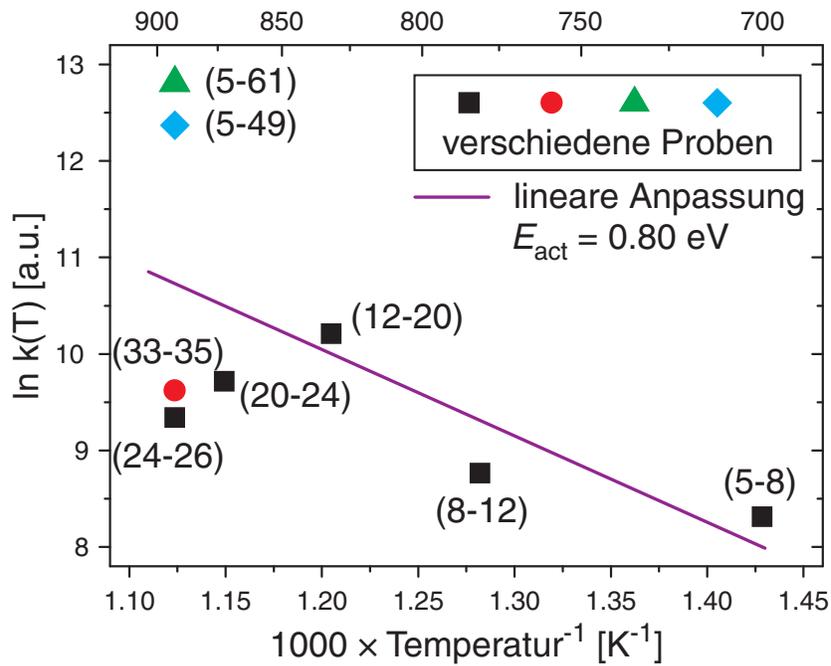


Abbildung 4.1: Logarithmus des Reaktionsratenkoeffizienten für verschiedene Proben aufgetragen gegen die inverse Heiztemperatur. Die Haltezeit bei jeder Temperatur beträgt eine Stunde. Die zwei Zahlen in Klammern bezeichnen jeweils die Dicke der Oxidschicht (in 10^{16} O-Atomen pro cm^2) vor und nach dem Heizschritt.

nach jedem Heizschritt sind bei jedem Messpunkt in Klammern angegeben. Eine anfängliche Schichtdicke von mehr als 5×10^{16} O-Atomen pro cm^2 bedeutet, dass an der Probe bereits ein Oxidationsschritt durchgeführt wurde. Aus den genannten Gründen sind die dazugehörigen Messpunkte nicht aufgetragen, falls die Haltezeit länger war als eine Stunde. Aus der Steigung der an die Messpunkte angepassten Geraden ergibt sich für die Diffusion von Be in BeO eine Aktivierungsbarriere von $0.8 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Roth et al. [163], in welcher er zu $0.73 \pm 0.14 \text{ eV}$ bestimmt wurde. Allerdings ist die Streuung der Messpunkte in Abbildung 4.1 beträchtlich. An Oberflächen, die zu Beginn des Oxidationsexperimentes bereits eine (im vorangehenden Oxidationsschritt erzeugte) dickere Oxidschicht aufweisen, wird eine geringere Wachstumsrate ermittelt. Möglicherweise hat die Exposition an Luft für die ex-situ Bestimmung der Schichtdicke eine Bedeckung der Oberfläche mit Verunreinigungen zur Folge, welche das Oxidwachstum beeinflussen.

In Abbildung 4.2 sind Lichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche einer frisch polierten sowie einer oxidierten Probe gezeigt. Nach der Oxidation ist die Oberfläche aufgeraut. Korngrenzen sowie Poren mit Durchmessern von unter einem μm sind zu erkennen. Die Häufigkeit der Poren variiert zwischen den Kristalliten. Für eine detailliertere Analyse der Oberflächenmorphologie werden die Proben im REM untersucht. Die SE-Bilder in Abbildung 4.2 zeigen, dass die bereits im Lichtmikroskopbild sichtbaren Vertiefungen Durchmesser von ca. 100 nm haben. Dort, wo sie sich zu linearen Strukturen aneinanderreihen, lassen sich Korngrenzen vermuten. Der etwas dunklere Kontrast dieser Vertiefungen in den SE-Bildern wird darauf zurückgeführt, dass die O-Konzentration an diesen Stellen geringer ist. Ortsaufgelöste EDX-Messungen (nicht gezeigt) bestätigen dies qualitativ.

Eine geringere O-Konzentration an den Korngrenzen scheint auf dem ersten Blick im Wider-

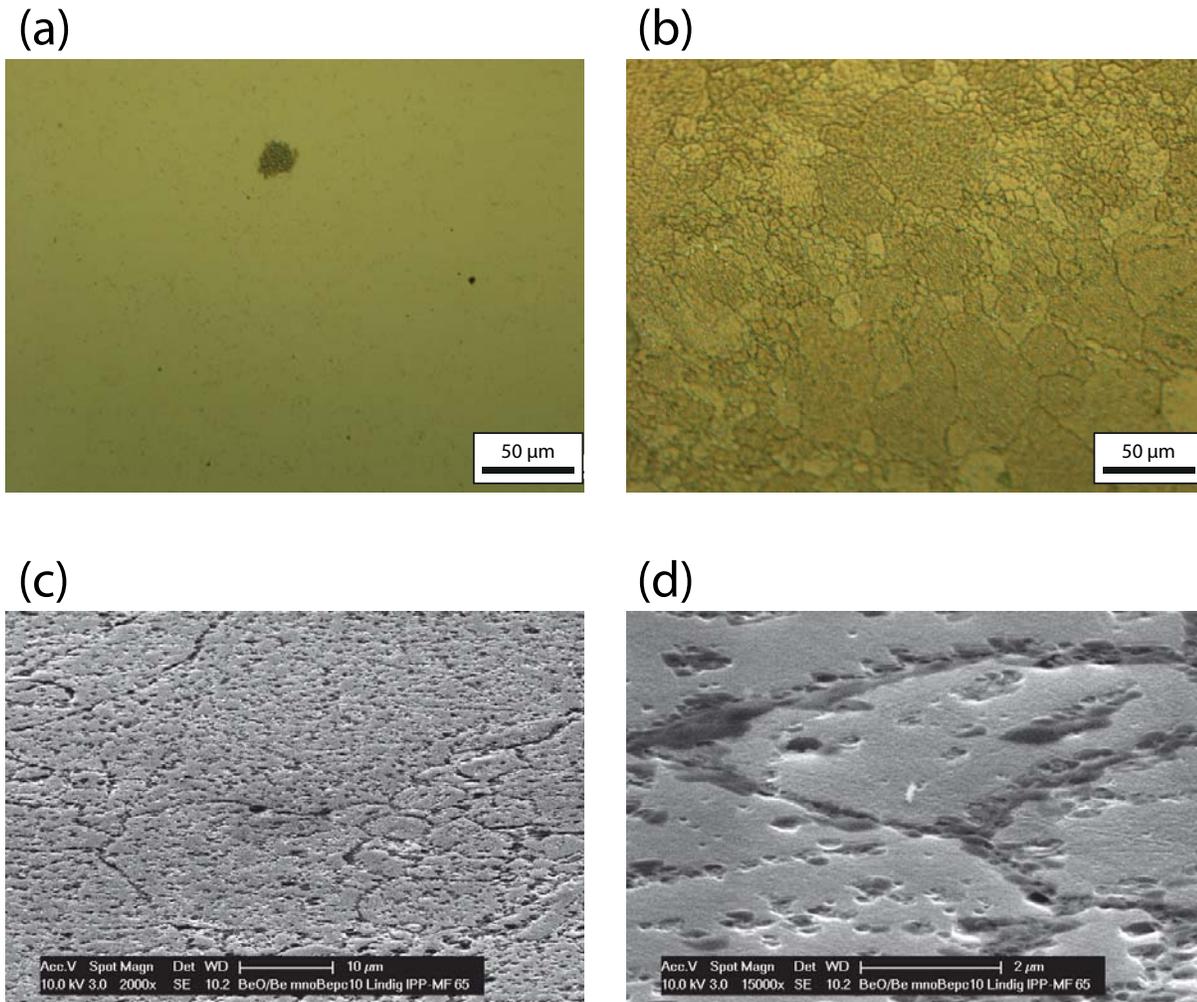


Abbildung 4.2: Oben: Auflichtmikroskopaufnahmen der Oberfläche einer thermisch nicht behandelten Probe mit einer Inklusion (a) und einer Probe, welche in zwei Heizschritten zu jeweils einer Stunde unter O-Atmosphäre bei 890 K oxidiert wurde (b). Unten: REM-Aufnahmen der oxidierten Probenoberfläche.

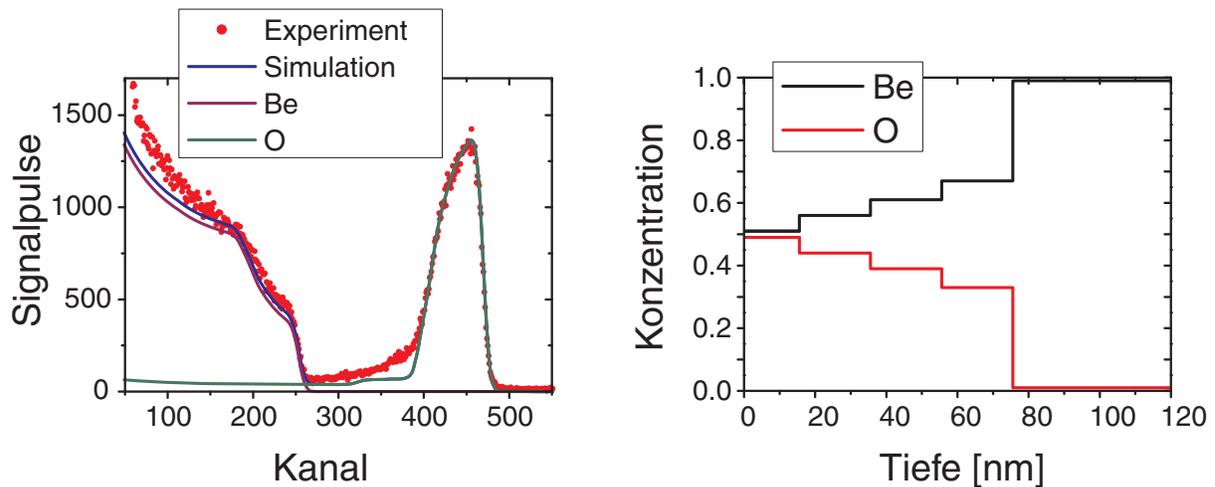


Abbildung 4.3: Links: RBS-Spektrum einer über insgesamt fünf Stunden bei 890 K oxidierten Probe. Gezeigt ist das experimentelle Spektrum sowie die entsprechende SIMNRA-Simulationen mit den Beiträgen der einzelnen Elemente. Rechts: Die aus der Anpassung der SIMNRA-Simulationen an die Messung resultierenden Tiefenprofile für O und Be.

spruch mit den REM-Untersuchungen von Tomastik et al. [188] stehen, in denen nach Erosion der geschlossenen Oxidschicht die Korngrenzen weiterhin oxidiert erscheinen. Eine Erklärung, welche den Widerspruch aufhebt, liefert die Annahme, dass eine verstärkte Beweglichkeit von Be entlang von Korngrenzen einerseits zu einer Oxidation bis in größere Tiefen führt, andererseits aber zur Folge hat, dass die O-Konzentration an den Korngrenzen geringer ist als in stöchiometrischem BeO.

In den RBS-Messungen der O-Mengen und Tiefenprofile wird lateral über den Querschnitt des ^4He -Strahls, d. h. über eine Fläche von ca. 1 mm^2 gemittelt. Die Abbildung 4.3 zeigt das RBS-Spektrum und das daraus resultierende Tiefenprofil der Probe, welche im Abschnitt 4.3 für die Untersuchungen zur Wechselwirkung von BeO mit Wasserstoff verwendet wird. Die aus der Anpassung mit SIMNRA resultierenden Tiefenprofile zeigen in einer Oberflächenschicht von 10 - 20 nm stöchiometrisches BeO. In größerer Tiefe sinkt die O-Konzentration. Sie erreicht 33% in einer Tiefe von ca. 60 nm und fällt dann innerhalb von weiteren 10 - 20 nm auf die intrinsische Verunreinigungskonzentration von weniger als 0.4% ab.

In der Abbildung 4.4 ist links ein XRD-Diffraktogramm einer thermisch oxidierten Probe zu sehen. Um die Oberflächenempfindlichkeit zu erhöhen wurde bei konstantem Einfallswinkel von 3° der Streuwinkel 2θ variiert. Zusätzlich zu den Bragg-Reflexen, die metallischem Be zugewiesen werden, sind weitere Linien zu erkennen, die von der dünnen BeO-Schicht herrühren. Die rechts daneben dargestellten Polfiguren sind weitgehend unstrukturiert. Die Mosaikbreite liegt nahe jener für eine vollkommen untexturierte Probe. Demnach liegt trotz der eindeutigen Textur der polykristallinen Oberflächen (vgl. Kapitel 3) beim Oxidwachstum keine signifikante Vorzugsorientierung vor.

4.3 Wasserstoffrückhaltung und -freisetzung

Die Untersuchungen in diesem Abschnitt werden an der Probe durchgeführt, an welcher auch das in Abbildung 4.3 gezeigte Tiefenprofil aufgenommen wurde. Statischen SDTrim.SP-Simu-

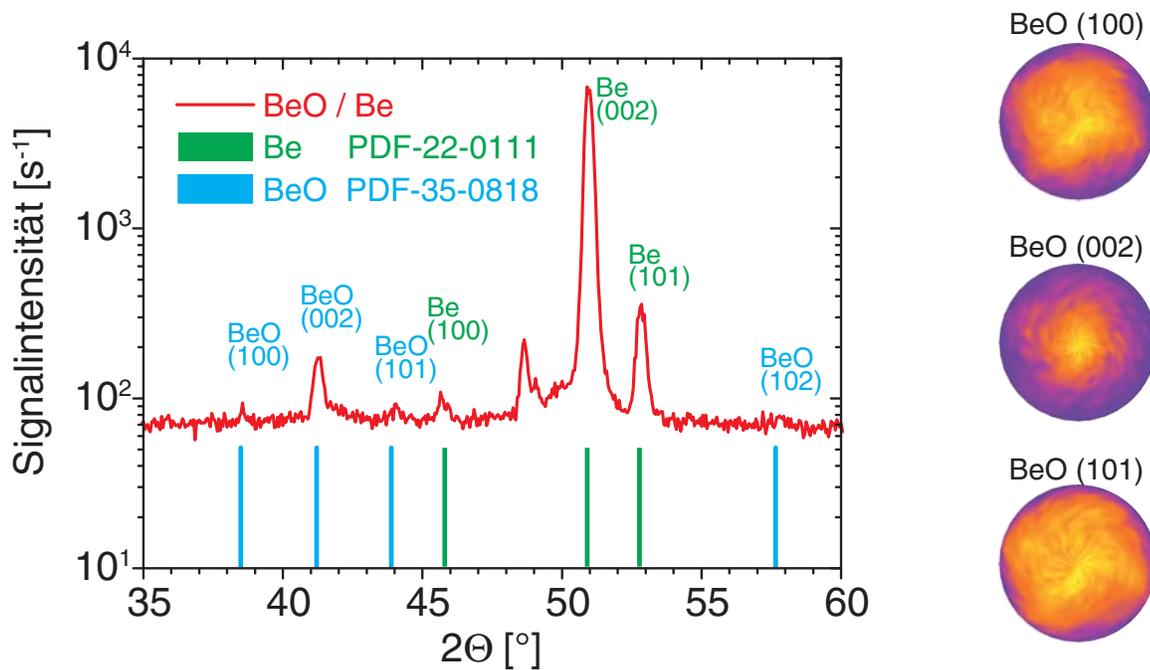


Abbildung 4.4: Links: XRD-Spektrum einer in mehreren Heizschritten bei Temperaturen bis zu 890 K oxidierten Probe. Um eine erhöhte Oberflächenempfindlichkeit zu erhalten wurde ein konstanter Einfallswinkel von 3° gewählt. Die Zahlen in der Legende bezeichnen die für die eingezeichneten Signalpositionen verwendeten PDF-Karten [85]. Rechts: Polfiguren (in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie) zu drei der dem Oxid zuzuordnenden Beugungsmaxima.

lationen zufolge liegt das Maximum des Implantationstiefenprofils nach Beschuss von BeO mit 600 eV D in einer Tiefe von ca. 20 nm. Dieser Wert ist klein im Vergleich zur mittleren Dicke der Oxidschicht. Demnach wird, wie in Abbildung 4.5 links dargestellt, ein Großteil der bei dieser Energie implantierten D-Atome innerhalb der Schicht abgebremst. Bei den gegebenen Parametern kann eine Abnahme der BeO-Schichtdicke durch Erosion während der D-Implantation vernachlässigt werden.

Abbildung 4.5b zeigt eine NRA-Messung zur Bestimmung der zurückgehaltenen Flächendichte. Nach Implantation von 2.4×10^{17} D cm⁻² beträgt diese 9×10^{16} D cm⁻². An polykristallinem metallischem Be wurde nach Implantation von 2.8×10^{17} D cm⁻² bei 600 eV eine D-Flächendichte von 8.6×10^{16} cm⁻² ermittelt (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die implantierten Fluenzen liegen weit oberhalb der ermittelten Schwellenfluenz für die Sättigung in metallischem Be. Die äquivalenten rückgehaltenen Flächendichten in BeO und metallischem Be legen nahe, dass beide Materialien ein ähnliches Sättigungsverhalten aufweisen, mit einer ähnlichen maximal möglichen D-Konzentration innerhalb der Implantationszone. Dies bestätigt Ionenstrahl-Analysen von Behrisch et al. [28] sowie SIMS-Messungen von Alimov und Chernikov [4], aus welchen abgeflachte D-Tiefenprofile nach der Implantation hoher Fluenzen in BeO resultieren.

Das temperaturabhängige Freisetungsverhalten von Metall und Oxid ist grundlegend verschieden. In der Abbildung 4.6 sind die TPD-Spektren gezeigt, welche anschließend an die im vorhergehenden Absatz erwähnten Implantationen aufgenommen wurden. Die NT-Desorptionsstufe, welche im Fall des metallischen Be bei diesen Fluenzen dominiert, ist bei der Desorption von BeO nicht stark ausgeprägt. Stattdessen desorbiert D₂ mit einer verhältnismäßig geringen Rate im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 350 bis 850 K. Bei dieser

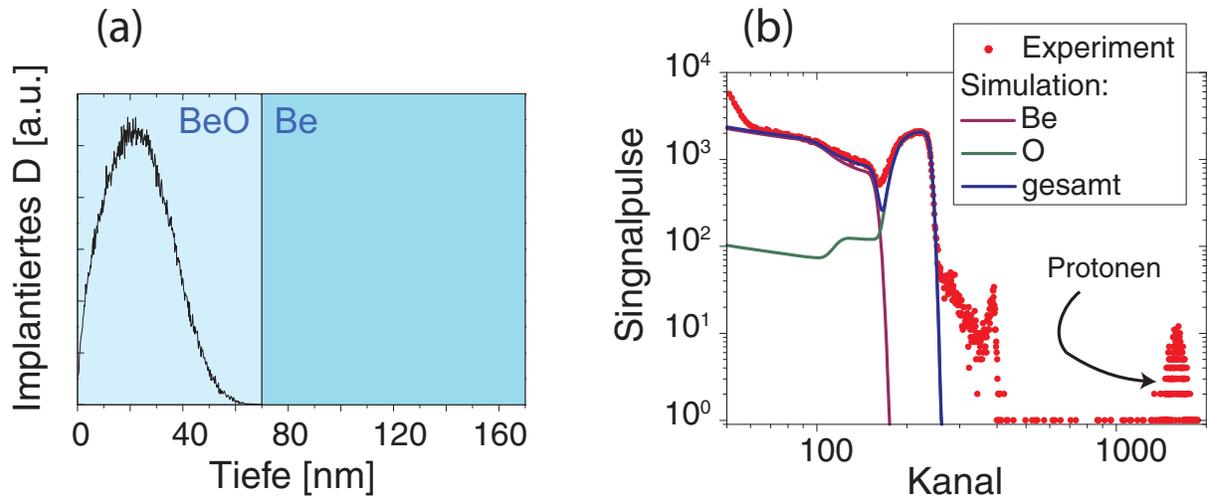


Abbildung 4.5: Links: D-Tiefenverteilung aus einer statischen SDTrim.SP-Rechnung, eingezeichnet in die schematische Darstellung der Oxidschicht auf dem metallischen Substrat. Rechts: Doppelt logarithmisch aufgetragenes RBS- und NRA-Spektrum unter 105° , aufgenommen mit $550 \text{ keV } ^3\text{He}$ an einer thermisch oxidierten und anschließend mit D implantierten Probe.

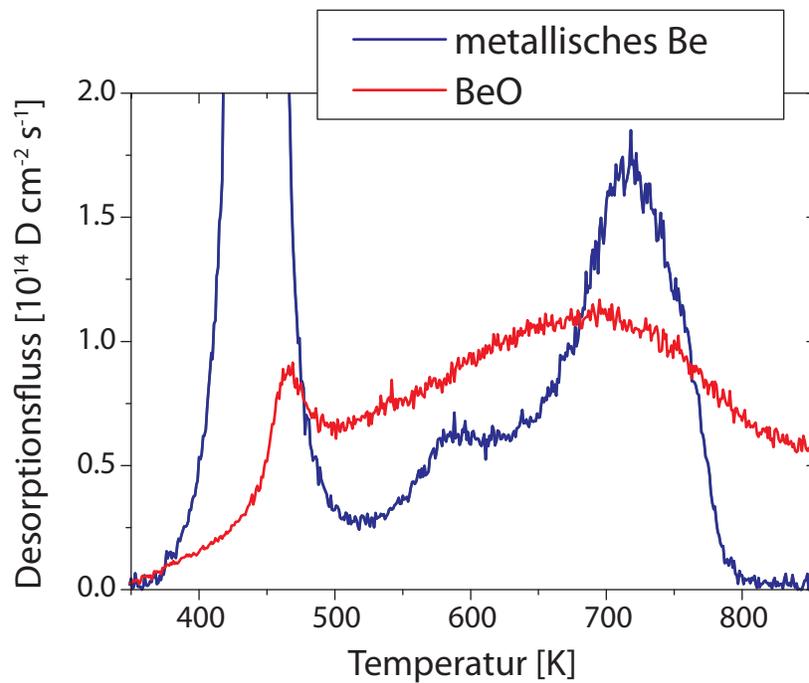


Abbildung 4.6: TPD-Spektren nach Implantation von je 2.8 und $2.4 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ bei 600 eV pro Atom in metallisches Be und in BeO. Die Heizrate beträgt 0.7 K s^{-1} .

Temperatur wurde die Rampe abgebrochen, um ein Bedecken der Oxidschicht durch Diffusion von Be aus der Grenzschicht an die Oberfläche zu verhindern. Ein ähnliches Freisetzungverhalten nach der Implantation von D in BeO bei Raumtemperatur wurde von Möller et al. [137] und Markin et al. [125, 123] beobachtet. NRA-Messungen nach den TPD-Experiment zeigen, dass 25 % der beim Beschuss implantierten Flächendichte weiterhin in der Probe rückgehalten werden.

In Abbildung 4.7 sind XPS-Spektren der thermisch oxidierten Oberfläche vor und nach der Implantation von D, sowie nach der anschließenden Temperaturbehandlung zu sehen. In den hochaufgelösten Be- und O-Spektren ist zu sehen, dass die Implantation von D eine Verschiebung der Bindungsenergien zu höheren Werten hin verursacht. Durch Desorption des Wasserstoffs im anschließenden TPD-Experiment verschieben sich die Signale wieder zu den Positionen vor der Implantation. Diese Verschiebungen können einerseits auf eine Veränderung der Leitfähigkeit bzw. des elektrisch isolierenden Verhaltens der Oxidschicht durch die Implantation und die dadurch verursachte Schädigung zurückzuführen sein. Andererseits stellen sie einen weiteren möglichen Hinweis dafür dar, dass die implantierten Wasserstoffatome innerhalb der Oxidschicht chemische gebunden sind. Eine solche Interpretation ist im Einklang mit den Untersuchungen mittels RBS und NRA von Behrisch et al. [28] sowie jenen mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie von Sharapov et al. [166], in denen beobachtet wurde, dass sich die implantierten D-Atome in der Oxidschicht festsetzen. Wenn die Verschiebungen nach der Implantation auf die Bildung von ternären chemischen Verbindungen zurückzuführen sind, so weisen die Verschiebungen nach dem TPD-Experiment darauf hin, dass sich diese Verbindungen beim Heizen auf 850 K zersetzen.

4.4 Zusammenfassung

Um die Reaktivität von Be gegenüber O und die Wechselwirkung von BeO mit energetischem Wasserstoff zu untersuchen, wurden polykristalline Be-Proben unter O-Atmosphäre bei Temperaturen bis zu 890 K oxidiert. Dabei entstehen geschlossene raue Oxidschichten mit einer mittleren Dicke von bis zu 80 nm. Aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht bei verschiedenen Temperaturen wurde für die Diffusion von Be in BeO eine Aktivierungsbarriere von 0.8 eV ermittelt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von Roth et al. [163]. Bei längeren Haltezeiten bzw. dickeren Oxidschichten kommt das Oxidwachstum zum Erliegen. An den Korngrenzen liegt ein abweichender Wachstumsmechanismus vor.

Verschiebungen der XPS-Bindungsenergien bei Implantation der Oxidschicht mit D bei 600 eV weisen auf die Bildung von chemischen Verbindungen hin. Die Verschiebungen werden durch Erhöhen der Temperatur bis auf 850 K unter Desorption von D₂ wieder rückgängig gemacht.

Die Rückhaltung ist bei einer Fluenz oberhalb der Schwellenfluenz für die Sättigung des Metallgitters gleich jener nach der Implantation in metallisches Beryllium. Das Desorptionsverhalten unterscheidet sich jedoch grundlegend. Anstelle der an metallischem Be beobachteten dominierenden Freisetzung bei 450 K, desorbiert Wasserstoff von der BeO-Schicht mit einer geringen Rate in dem gesamten Temperaturbereich bis 850 K. Bei dieser Temperatur wird weiterhin 25 % der beim Beschuss implantierten Menge in der Probe zurückgehalten.

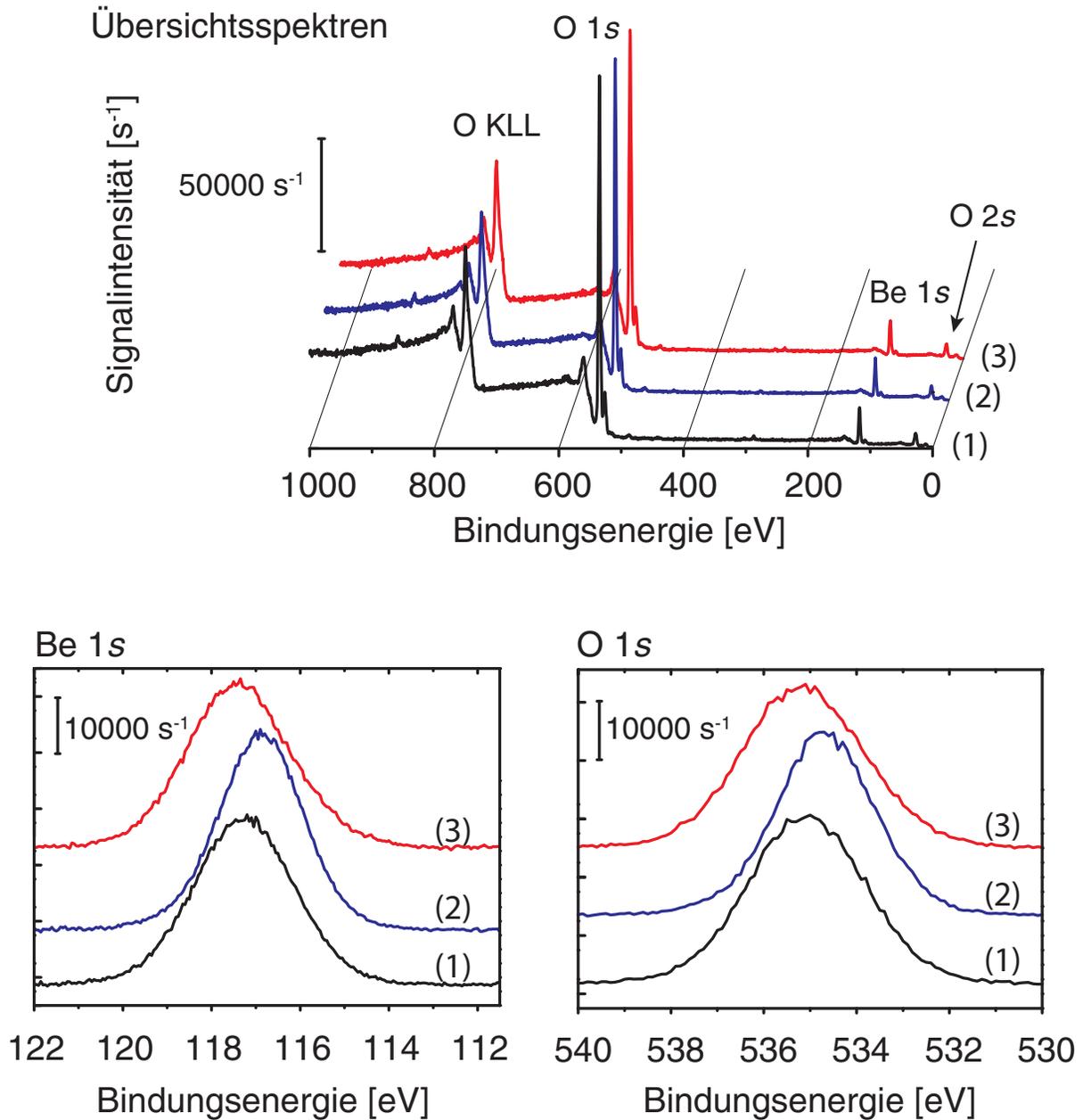


Abbildung 4.7: XPS-Spektren einer thermisch oxidierten Be-Oberfläche vor der Implantation von D (1), nachher (2) und nach dem Heizen der implantierten Probe auf 850 K (3). Oben: Übersichtsspektren. Unten links: Be 1s-Region. Unten rechts: O 1s-Region. Die blauen und roten Spektren sind der besseren Darstellung halber in Richtung der Abszisse (im Fall der hochaufgelösten Spektren unten) bzw. zusätzlich in Richtung der Ordinate (im Fall der Übersichtsspektren oben) versetzt.

4.5 Schlussfolgerungen und Diskussion

Nach Implantation in BeO wird Wasserstoff größtenteils bei Temperaturen oberhalb von 500 K freigesetzt. Ein Vergleich der Ergebnisse aus diesem Kapitel mit den Untersuchungen an metallischem Be im Kapitel 3 zeigt klar das grundsätzlich verschiedene Verhalten von metallischem Be und Oxid. In einer Arbeit von Reinelt et al. [157] wurde gezeigt, dass der Einfluss einer 3 nm dicken Oxidschicht auf das Freisetzungverhalten von bei keV-Energien implantiertem Wasserstoff gering und nicht ratenlimitierend ist. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass der Wasserstoff nach der Implantation im metallischem Be-Gitter festgesetzt wird. Das Loslösen von diesen Bindungsstellen dominiert die in einem anschließenden TPD-Experiment beobachtete Desorptionsrate. Dieser Schluss ist im Einklang mit den Experimenten von Lossev und Küppers [116, 117]. Darin wurde an oxidiertem Be eine Aktivierungsbarriere für die Desorption von adsorbiertem Wasserstoff von 0.61 eV ermittelt. Dieser Wert ist geringer als der für die Desorption von einer metallischen Be-Oberfläche (0.87 eV). Es kann daher ausgeschlossen werden, dass die in dieser Arbeit beobachteten höheren Freisetzungstemperaturen auf eine geringere Desorptionsrate (d. h. eine Oberflächenlimitierung) zurückzuführen sind.

Mögliche Gründe für das beobachtete Freisetzungverhalten sind eine hohe Aktivierungsbarriere für das Loslösen aus den Bindungsstellen, an denen der Wasserstoff nach der Implantation festsetzt, sowie hohe Barrieren für die Diffusion durch die dicke BeO-Schicht an die Probenoberfläche. In der Literatur sind nur wenige Daten für die Diffusivität von Wasserstoff in BeO verfügbar. Die Experimente von Folwer et al. [63] sowie Macaulay-Newcombe und Thompson [119] weisen auf eine im Vergleich zu metallischem Be weit langsamere Diffusion hin. Eine mögliche Ursache dafür liegt in der Bildung chemischer Bindungen. Demnach wäre Bindung von Deuterium in Form von Berylliumhydroxid $\text{Be}(\text{OD})_2$ eine Erklärung für die hohen beobachteten Desorptionstemperaturen. Dies würde auch die Verschiebungen in den XPS-Bindungsenergien erklären.

Aus den Messungen in diesem Kapitel ist zu schließen, dass die Freisetzung von Wasserstoffisotopen durch Heizen der Oberfläche auf die für den Hauptraum von ITER vorgesehene Temperatur von 500 K [150] drastisch reduziert ist, falls der Wasserstoff in BeO implantiert wird. Das natürliche selbstpassivierende Oxid auf Be-Oberflächen ist wenige nm dick [73]. Eine Schicht mit mindestens dieser Dicke liegt daher vor der ersten Inbetriebnahme oder nach dem Belüften des Vakuumgefäßes an der Be-Wand von Fusionsexperimenten vor. Während des Betriebes kann dieses Oxid durch physikalische Zerstäubung erodiert werden. Von Behrisch et al. [29] wurde abgeschätzt, dass an der Be-Wand in ITER – abhängig von der Position innerhalb des Vakuumgefäßes – 0.01 bis 0.1 nm s⁻¹ erodiert werden. Ohne weitere Beträge würde diese Erosionsrate innerhalb einer Entladung (ca. 1000 s) zu sauberen metallischen Oberflächen führen. Die Erosionsrate muss jedoch der Wachstumsrate durch „Gettern“ von Sauerstoffverunreinigungen gegenübergestellt werden. Mit einer Haftwahrscheinlichkeit nahe eins während des Wachstums der ersten Monolagen [73, 213, 112] und unter der konservativen Annahme, dass der in ITER maximal erlaubte Verunreinigungs-Partialdruck von 1×10^{-9} mbar [148] vollständig auf sauerstoffhaltige Spezies zurückzuführen ist, erhält man eine Wachstumsrate in der Größenordnung von 0.5 nm s⁻¹, welche die Erosionsrate übertrifft. Die im Volumen des Vakuumgefäßes von ITER zu einem bestimmten Zeitpunkt vorhandene Menge an Verunreinigungen reicht höchstens für eine Oxiddicke von einigen nm. Ob ausreichend Sauerstoff für ein weiteres Wachstum des Oxids vorhanden ist, hängt daher kritisch von der Leckrate sauerstoffhaltiger Spezies in das Vakuumgefäß ab.

Bei ausreichender Verfügbarkeit von Sauerstoff kann es aufgrund der temperaturabhängigen

gen Oxidationsrate vor allem an thermisch stark belasteten Oberflächen der ersten Wand (wie beispielsweise den Limitern) zur Bildung dicker Oxidschichten kommen. Untersuchungen von Langley [103] und Zalavutdinov et al. [212] zeigen außerdem eine verstärkte Oxidation unter dem Einfluss energetischer Ionen. Der in BeO implantierte Wasserstoff setzt sich nahe der Oberfläche im Bereich der Ionenreichweite fest. In ITER liegt diese für Austauschneutrale (mit Energien im keV-Bereich [29]) in der Größenordnung von 100 nm. Bei hohen Fluenzen tritt – ähnlich wie in metallischem Be – eine Sättigung der D-Konzentration auf. Unter Annahme einer Maximalkonzentration in BeO (ebenso wie in Be) von ca. 20% beträgt die auf der gesamten Be-Oberfläche in ITER innerhalb der Ionenreichweite maximal zurückgehaltene Menge an Wasserstoffisotopen wenige Gramm. Die Rückhaltung in BeO-Schichten an der Be-Wand wäre in dieser Abschätzung nicht kritisch für die Einhaltung des Grenzwertes von 700 g [162] für das Tritium-Inventar im Vakuumgefäß.

Allerdings besteht die Gefahr, dass dicke BeO-Schichten aufbrechen [59, 28, 188]. Dabei werden metallische Oberflächen freigesetzt, welche wiederum oxidieren können. Durch das Abplatzen von Oxidschichten entsteht BeO-Staub. In solchen Stäuben, sowie in kodeponierten wasserstoffreichen BeO-Schichten [132], können große T-Mengen zurückgehalten werden. Eine Temperaturbehandlung dieser Materialien zur Reduktion des T-Inventars ist äußerst ineffektiv. Daher ist deren Bildung zu vermeiden, indem Sauerstoffverunreinigungen im Restgas ausreichend gering gehalten werden.

5 Ioneninduzierte Bildung von Beryllium-Stickstoff-Verbindungen und deren Eigenschaften

Das Einblasen von Verunreinigungen in ein Fusionsplasma wurde in verschiedenen Tokamak-Experimenten für unterschiedliche Zwecke angewandt [93]. Ursprünglich diente es der Verbesserung des Energieeinschlusses, während es später unter anderem in TEXTOR [153], ASDEX Upgrade [95] und JET [151, 152] zur Kühlung des Randschichtplasmas (scrape off layer, SOL) verwendet wurde. Nach dem Auskleiden der gesamten ersten Wand mit Wolfram wurde in ASDEX Upgrade das Einblasen von Stickstoff erstmalig zur Notwendigkeit für Entladungen mit großer Heizleistung [94]. Das Fehlen von Kohlenstoff als intrinsisch vorhandenes Element, welches im Divertor- und SOL-Plasma stark strahlt, führt zu großen Leistungseinträgen auf die Divertor- und Limiter-Platten. Um den Leistungsfluss auf die Wolfram-beschichteten Divertorplatten unter deren Auslegungswert von 10 MW m^{-2} zu halten, wird durch Düsen in Dachplatten des Divertors N_2 eingeblasen. Die Abbildung 5.1 zeigt einen Vergleich der Strahlungsverteilung in einem Querschnitt von ASDEX Upgrade beim Betrieb mit und ohne Einblasen von N_2 . In dem Differenzbild ist klar zu erkennen, dass der eingeblasene Stickstoff vor allem im Divertor-Bereich und in der unteren Randschicht zu einer Erhöhung der isotrop abgestrahlten Leistung führt. Dadurch verringert sich der Leistungsfluss auf die Prallplatten. Die Abbildung 5.2 zeigt die durch N-Einblasen erreichte Reduktion des Leistungsflusses auf den Divertor in JET. Zudem kommt es zu kleineren ELMs. Zusätzlich wurde in ASDEX Upgrade gleichzeitig ein verbesserter Energieeinschluss beobachtet. Es wird erwartet, dass auch in ITER und in JET nach Fertigstellung der Installation der ITER-ähnlichen Wand [127, 149] im Jahr 2011 die Notwendigkeit bestehen wird, externe strahlende Spezies einzublasen.

Wird dem Fusionsplasma Stickstoff zugeführt, so wird dieser auch in die Hauptkammer transportiert und dort in die erste Wand implantiert oder dort kodeponiert. Durch die kinetische Energie der Teilchen aus dem Plasma ist die Bildung von Oberflächenverbindungen zwischen N und Wandmaterialien auch bei niedrigen Oberflächentemperaturen zu erwarten, bei welchen chemische Festkörperreaktionen üblicherweise nicht beobachtet werden [111]. Auf solche Weise entstandene dünne Mischmaterial-Schichten an der Oberfläche der ersten Wand können deren physikalische und chemische Eigenschaften auf signifikante Weise beeinflussen. Zu den möglichen Bedenken zählen Herabsetzen des Schmelzpunktes, erhöhte Zerstäubungsausbeuten, chemisch verstärkte Erosion (z. B. durch Bildung flüchtiger Spezies), Ausbildung isolierender Schichten (welche häufige Bogenentladungen verursachen können), Speicherung und Freisetzung großer N-Mengen (wodurch die Kontrolle der Plasmadichte erschwert würde) sowie Veränderung des Rückhaltevermögens und Freisetzungsverhaltens von Wasserstoffisotopen. Die Parameter für die Ausbildung von Verbindungen durch energetischen Beschuss von Be mit N sowie die Wechselwirkungen des auf diese Weise entstehenden Mischmaterials mit energetischen Wasserstoffionen sind von großer Relevanz für die Verwendung von N_2 als gezielt eingebrachte Verunreinigung in mit Be ausgekleideten Fusionsexperimenten.

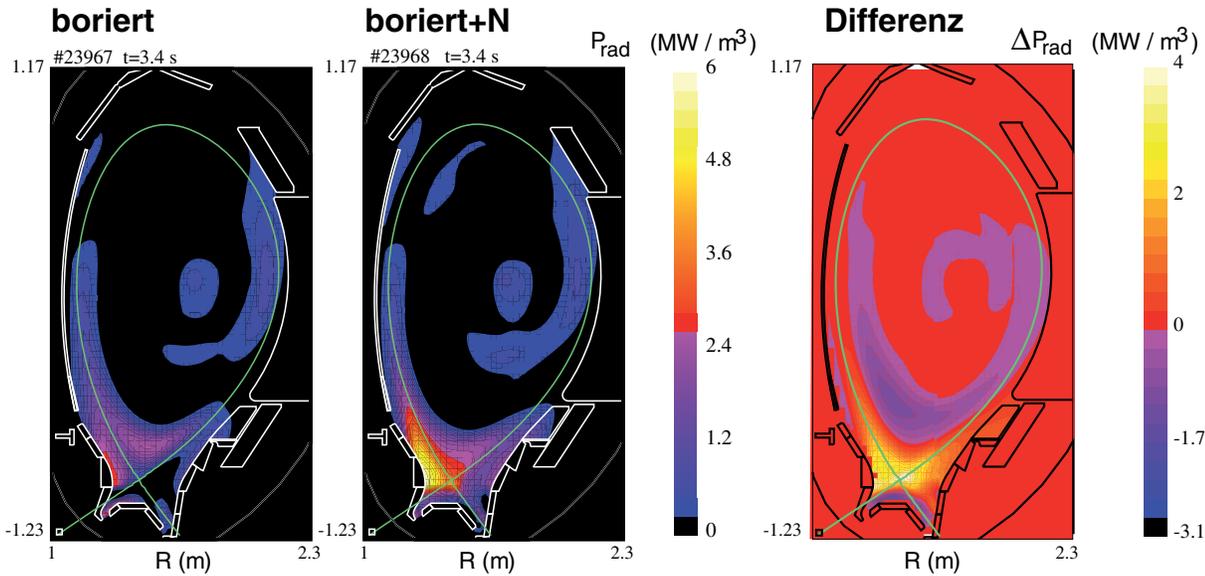


Abbildung 5.1: Vergleich der mittels Bolometrie ermittelten Strahlungsverteilung bei zwei äquivalenten Entladungen in ASDEX Upgrade mit und ohne N-Einblasen [94]. Das rechte Bild ist die Differenz der ersten beiden.

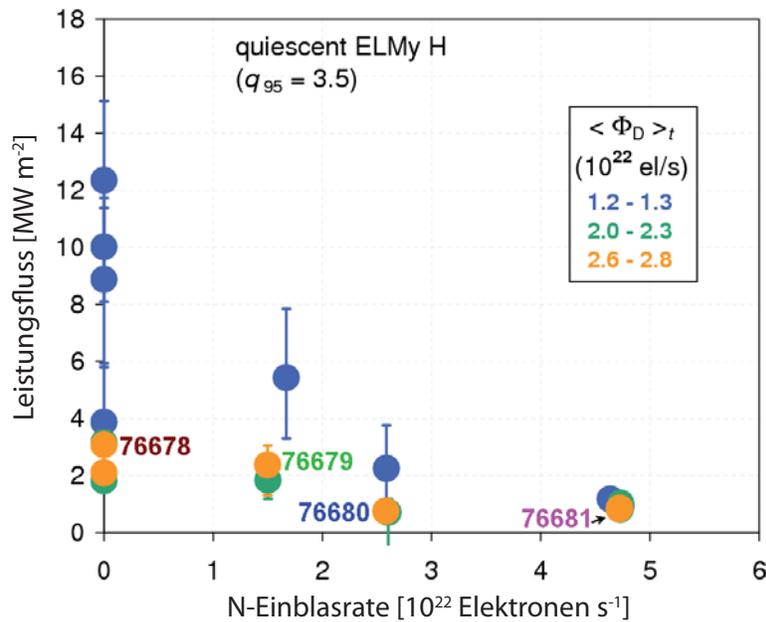


Abbildung 5.2: Maximaler Leistungsfluss (gemittelt zwischen ELMs) auf die äußere Prallplatte in JET mit einer ersten Wand aus C aufgetragen gegen die während der Entladung eingeblasene N-Menge [121]. Die für die Messungen verwendeten unterschiedlichen D-Einblasraten sind farblich gekennzeichnet und in der Legende vermerkt.

Dieser Teil der Dissertationsschrift befasst sich mit Laborexperimenten zur Bildung von Be_xN_y -Mischmaterialien durch die Implantation von N bei keV-Energien. Mittels kontrollierter Implantation von Stickstoffionen in Be bei Raumtemperatur wird die Einwirkung eines N-haltigen Plasmas auf die Be-Oberfläche simuliert. Des Weiteren wird das Verhalten des so erzeugten Mischmaterials unter Temperaturbehandlung und D-Beschuss untersucht. Nach der Beschreibung der Experimentführung im Abschnitt 5.1 wird im Abschnitt 5.2 anhand von XPS-Messungen die Erzeugung einer chemischen Verbindung beim Beschuss von polykristallinem Be mit energetischen Stickstoffionen nachgewiesen. Im Abschnitt 5.3 wird deren Verhalten unter Temperaturbehandlung bis 1000 K untersucht sowie in Abschnitt 5.4 das Oxidationsverhalten. Abschnitt 5.5 befasst sich mit der Abschätzung der Dicke und Stöchiometrie der Be_xN_y -Schicht aus XPS- und RBS-Messungen. Die Rückhaltung von in die N-haltigen Oberflächen implantiertem D und dessen temperaturabhängige Freisetzung werden im Abschnitt 5.6 mittels NRA und TPD untersucht. Dort wird auch ein möglicher Einfluss der Rückhaltung in Berylliumamiden diskutiert. Der Abschnitt 5.7 behandelt die Erosion der Be-N-Schicht durch energetische D-Ionen. In den Abschnitten 5.8 und 5.9 wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse und gegeben und Schlussfolgerungen für die Verwendung von Be in einem Fusionsreaktor in Verbindung mit N-Einblasen gezogen.

5.1 Experimentführung

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurden an der ARTOSS-Apparatur durchgeführt. Die allgemeine Experimentführung erfolgt wie im Kapitel 2 beschrieben. Im Folgenden soll daher lediglich auf die spezifisch für diese Experimente relevanten Bedingungen eingegangen werden.

Als Substrat dient das bereits im Kapitel 3 beschriebene polykristalline Be. Allerdings konnten von MaTecK in einem verbesserten Politurverfahren – unter Anwendung von Diamantscheiben zur Vorpolitur und Diamantspray zur endgültigen Politur – spiegelglatte Proben hergestellt werden. Der wie im Kapitel 3 ermittelte mittlere R_a -Wert beträgt 5 nm. Die Oberfläche wird nach der Beschreibung im Abschnitt 2.2.1 gereinigt. Die aus der XPS-Analyse resultierende verbleibende Sauerstoff-Verunreinigung der Oberfläche liegt unter einer Monolage oder unter der Empfindlichkeitsgrenze von XPS. Wo eine stärkere Verunreinigung vorhanden ist, ist dies explizit vermerkt. Nach dem Heizen der sauberen Proben auf 1000 K zeigen die XPS-Spektren eine Silizium-Verunreinigung von ungefähr einer Monolage. Dieses Silizium stammt vermutlich von der Politur der Proben. Es segregiert während des Heizens an der Probenoberfläche und wird beim Beschuss mit N oder D wieder zerstäubt.

Die N-Implantation erfolgt über die Ionenquelle IQ2 ohne Massenseparation unter einem Beschusswinkel von 45° . Als Beschleunigungsspannung wird entweder 3 kV oder 5 kV gewählt. Um die Reichweite der N-Atome in der Be-Oberfläche abzuschätzen, wird die Energie pro Atom durch Division der Beschleunigungsspannung um einen Faktor 2 berechnet. Dies beruht auf der Annahme, dass es sich bei den beschleunigten Teilchen um einfach geladene N_2^+ -Moleküle handelt. Aufgrund der sehr hohen Dissoziationsenergie des N_2 -Moleküls von 9.8 eV ist diese Annahme berechtigt. Auch in massenspektrometrischen Untersuchungen von N_2 -Gas wird N_2^+ als dominante Spezies detektiert [178]. Die Annahme, dass N_2^+ -Ionen auf die Be-Oberfläche auftreffen, wird schließlich auch durch die in dieser Arbeit gemessenen und berechneten Tiefenprofile bestätigt, s. Kapitel 5.5. Dieselbe Annahme über die Ionenspezies fließt auch in die Berechnung der N-Fluenz aus der aufgesammelten Ladung ein.

Für die massenselektive Implantation von D wird die Ionenquelle IQ1 verwendet. Dabei kommt die in dieser Arbeit entwickelten Methode für das Erreichen eines homogeneren Implantationsflecks zur Anwendung (s. Abschnitt 2.2.2). Um Energien pro D-Atom von 400 bzw. 600 eV zu erhalten, werden D_3^+ -Ionen und Beschleunigungsspannungen von je 1.2 und 1.8 kV gewählt. Die Fluenzen werden aus der während der Implantation akkumulierten Ladung berechnet und beziehen sich auf die Fläche des nominell implantierten Rechtecks.

Für die Bestimmung der implantierten N-Flächendichten sowie zur Messung der N-Tiefenprofile kommt RBS mit ^4He als Projektil zur Anwendung. Für die Tiefenprofilierung werden die rückgestreuten Teilchen im 105° -Zähler detektiert. Die beste Tiefenauflösung ergibt sich laut Berechnungen mit RESOLNRA bei einer Primärenergie der $^4\text{He}^+$ -Ionen von 800 keV. Um die Tiefenauflösung weiter zu verbessern, wird die Probe vom Detektor weg gedreht, sodass die Oberflächennormale unter einem Winkel von 7.5° (anstelle von üblicherweise 0°) zum einfallenden Ionenstrahl und unter 82.5° (anstelle von üblicherweise 75°) zum 105° -Detektor zu liegen kommt. Dies führt zu einem sehr geringen Winkel von 7.5° zwischen der Probenebene und dem Detektor. Dermaßen flache Austrittswinkel erfordern ein sorgfältiges Ausrichten der Probe. Da eine mögliche Oberflächenrauigkeit einen starken Einfluss auf das aus Messungen in dieser Streugeometrie abgeleitete Tiefenprofil hat, sind diese Messungen nur an gut polierten Proben möglich. Nur durch dieses zusätzliche Drehen der Probe ist es möglich, N-Tiefenprofile nach Implantation von N bei keV-Energien aufzulösen. Jegliche Oberflächenrauigkeit führt dazu, dass N in der Messung in scheinbar größeren Tiefen erscheint, als er tatsächlich vorliegt. Daher können die in diesen Messungen ermittelten Tiefen als Obergrenzen angesehen werden.

Zur Bestimmung der partiellen Zerstäubungsausbeute im Abschnitt 5.7 werden die summierten N-Flächendichten dem RBS-Signal unter 165° entnommen. Die Menge an D, welche nach der Implantation zurückgehalten wird, wird wie im Kapitel 3 durch NRA mit ^3He bei 650 keV bzw. aus über NRA kalibrierten TPD-Messungen ermittelt. Vor und nach jedem Experimentschritt (N-Implantation, Temperaturbehandlung, D-Implantation, Ionenstrahlanalyse) werden XPS-Spektren der Probenoberfläche aufgezeichnet. Für die TPD-Spektren wird eine lineare Temperaturrampe von 0.7 K s^{-1} verwendet. Die Steuerung der Rampe erfolgt mithilfe des neu installierten PID-Reglers, sodass Abweichungen von der nominellen Heizrate im Temperaturbereich zwischen 400 und 1000 K auf wenige Prozent beschränkt sind. Zusätzlich zum D_2^+ -Signal ($m/q = 4 \text{ amu/e}$) wird während der Analyse des Freisetzungsverhaltens von implantiertem D das Signal bei zahlreichen weiteren Verhältnissen von Masse zu Ladung aufgezeichnet, um potentiell desorbierende N-Verbindungen zu detektieren.

5.2 Bildung von Berylliumnitrid durch Implantation

Die schwarz eingezeichneten XPS-Spektren in Abbildung 5.3 wurden an einer ausgeheilten Be-Oberfläche vor der Implantation von N aufgezeichnet. Die aus dem Übersichtsspektrum abgeschätzte verbleibende Sauerstoffverunreinigung beträgt ca. eine Monolage. Die blauen und roten Spektren zeigen die Bindungsenergieverteilungen nach Implantation von N bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV mit zwei unterschiedlichen Fluenzen. Nach einer Fluenz von $3 \times 10^{16} \text{ N cm}^{-2}$ erscheint in der Be $1s$ -Region zusätzlich zum Signal-Peak, der metallischem Be zugewiesen wird, ein weiterer Peak bei einer um 1.5 eV höheren Bindungsenergie. Dieses energetisch verschobene Signal (Be_{nit}) lässt auf die Bildung von Berylliumnitrid schließen. Sie ist im Vergleich zur Spektrometerauflösung (die bei ca. 0.5 eV liegt) relativ breit. Dies ist typisch für Materialien, die sich in einem ungeordneten Zustand befinden, sodass atomare

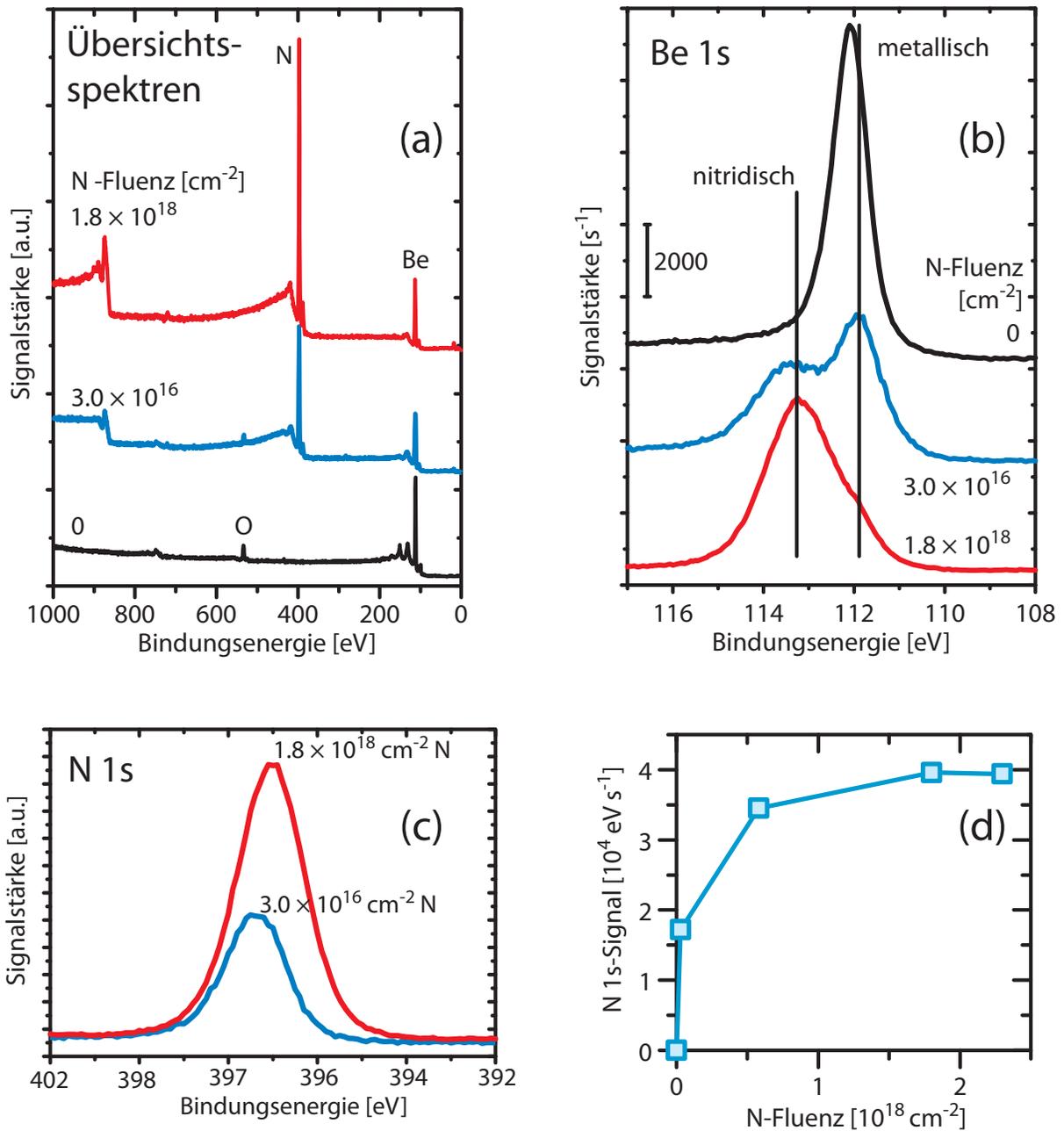


Abbildung 5.3: *a*, *b* und *c*: XPS-Spektren nach Implantation unterschiedlicher N-Fluenzen in Be. *d*: Integral des Signals in der N 1s-Region in Abhängigkeit der N-Fluenz.

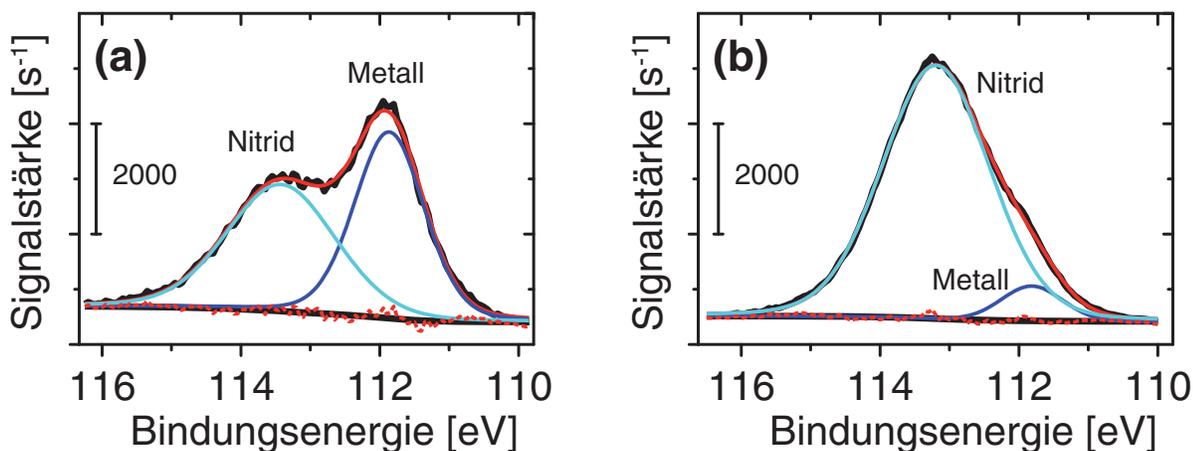


Abbildung 5.4: Die schwarzen Kurven sind experimentelle XPS-Spektren der Be $1s$ -Region nach Implantation von $3 \times 10^{16} \text{ N cm}^{-2}$ (a) und $1.8 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$ (b). Die mit MULTIPAK angepassten Kurven (rot) setzen sich jeweils aus einem Signal-Peak für metallisches (blau) und einem für nitridisches Be (türkis) zusammen. Ein oxidisches Signal wurde aufgrund der geringen Intensität in der O $1s$ -Region vernachlässigt. Im Spektrum a liegen die zugehörigen Maxima bei Bindungsenergien von 111.9 und 113.4 eV, im Spektrum b bei 111.8 und 113.2 eV. Die unterbrochene rote Kurve zeigt die Differenz zwischen der Messung und der Anpassung.

Nächster-Nachbar-Abstände und kristallographische Orientierungen innerhalb des Messflecks variieren. In der Abbildung 5.4a ist die mithilfe von MultiPak durchgeführte Anpassung des in der Abbildung 5.3b blau eingezeichneten Spektrums durch zwei Signale bei Bindungsenergien von 111.9 und 113.4 eV gezeigt. Die integrierten Flächen unter diesen beiden Kurven sind ungefähr gleich groß. Nach Implantation einer Fluenz von $1.8 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$ (rote Kurven in der Abbildung 5.3) dominiert in der Be $1s$ -Region das Nitridsignal und das metallische Signal ist nur mehr als kleine Schulter sichtbar, welche nach einer Anpassung in MultiPak ungefähr 7% des Gesamtintegrals in der Be $1s$ -Region ausmacht (s. Abb. 5.4b). Die Implantation noch höherer Fluenzen verändert die beobachtete Energieverschiebung und die Verhältnisse der Signal-Integrale nicht. Das bedeutet, dass die Probe innerhalb der Informationstiefe von XPS mit N gesättigt ist. Auch die Abbildung 5.3d zeigt dieses Sättigungsverhalten. Dort ist der Verlauf der integrierten Intensität in der N $1s$ -Region in Abhängigkeit der N-Fluenz dargestellt. Die Implantation mit Fluenzen oberhalb von $1.8 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$ führt zu keiner weiteren Zunahme der innerhalb der Informationstiefe von XPS zurückgehaltenen N-Menge.

Durch Erhöhen der für die N-Implantation verwendeten Beschleunigungsspannung auf 5 kV wird die von metallischem Be stammende Schulter weiter abgeschwächt. Im Spektrum a in der linken Spalte der Abbildung 5.5 beträgt ihr Anteil am Gesamtintegral nur noch 4%. Praktisch das gesamte Be innerhalb der Informationstiefe von XPS befindet sich im nitridischen Zustand. Eine Erhöhung der Implantationsenergie hat eine größere Implantationstiefe zur Folge, was wiederum dazu führt, dass die Probe bis in größere Tiefen mit N sättigt. Die Abschwächung der metallischen Schulter ist konsistent mit einem längeren Weg der Photoelektronen aus dem metallischen Substrat durch die Nitridschicht (vgl. Abschnitt 2.1.1). Dies legt nahe, dass das nach Implantation von N bis zur Sättigung gemessene Be_{me} -Signal aus dem metallischen Substrat unterhalb einer nitridischen Be_xN_y -Schicht stammt. Dieser Schluss wird auch durch die ARXPS-Messungen in der Abbildung 5.7 unterstützt: Ist die Probenoberfläche relativ zum

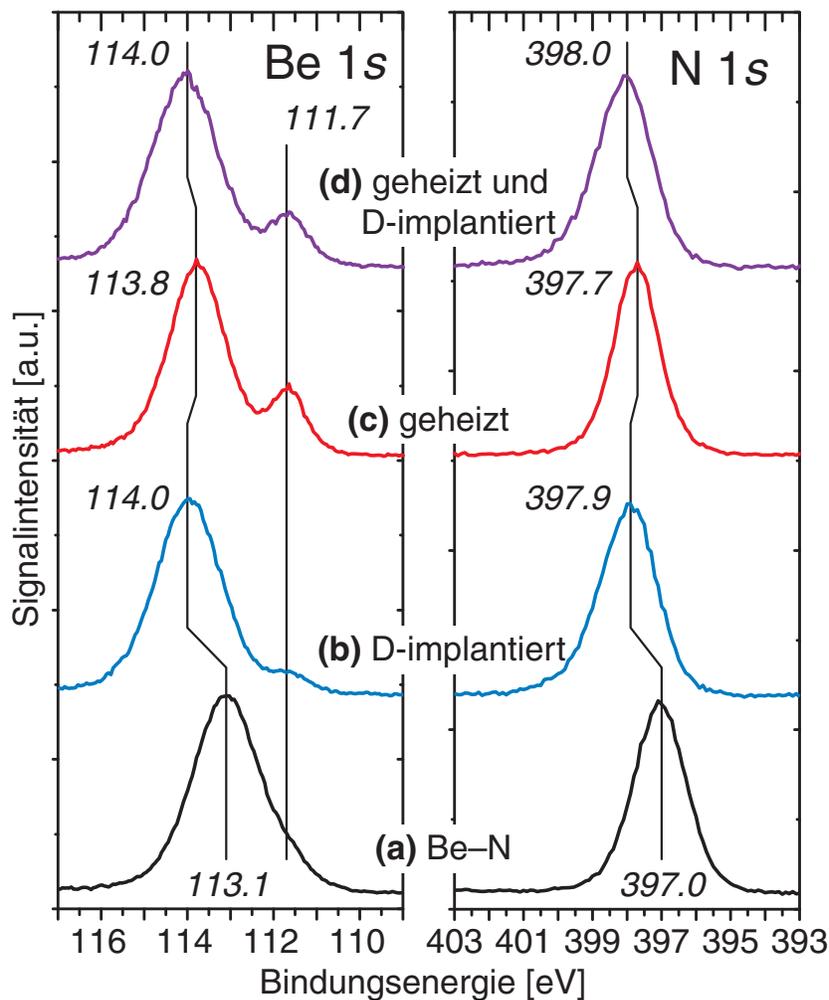


Abbildung 5.5: XPS-Spektren der Be 1s- und der N 1s-Region nach verschiedenen Experimentierschritten.

Analysator um 60° gedreht (rote Spektren), so ist die effektive Informationstiefe von XPS im Vergleich zu 0° Austrittswinkel (schwarze Spektren) reduziert. Dementsprechend ist der metallische Beitrag zum Be 1s-Signal in der gedrehten Position weiter abgeschwächt, während die Be_{nit} - und N 1s-Signale etwas verstärkt hervortreten.

5.3 Temperaturbehandlung

Durch die Implantation energetischer N-Ionen und die dadurch verursachten Kollisionskaskaden entsteht eine ungeordnete Verbindung. Diese Unordnung wurde im vorangehenden Abschnitt als Ursache für die beobachteten großen Halbwertsbreiten der Be_{nit} - und N 1s-Signale identifiziert. Wird die N-implantierte Probe auf über 1000 K geheizt, so verringern sich die Halbwertsbreiten der anschließend (bei RT) gemessenen XPS-Signale (vgl. Abb. 5.5, Spektren a und c). Außerdem verschieben sich deren Maxima um 0.7 bzw. 0.8 eV zu höheren Bindungsenergien. Unter der Annahme, dass die Temperaturbehandlung einen Ordnungsprozess induziert, können die schmalere XPS-Peaks einer stärker geordneten und energetisch günstigeren Konfiguration zugeordnet werden. Durch erneute Implantation der temperaturbehandelten

Schicht verschieben sich die Peaks wieder auf ihre Position vor dem Heizen und werden wieder breiter.

Innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen (± 0.1 eV) entspricht die Bindungsenergie des Nitridsignals in der Be $1s$ -Region nach dem Ausheilen bei über 1000 K (113.8 eV) exakt dem Wert, der von Soto et al. [177] an durch Laser-Ablation hergestellten Berylliumnitridschichten (Be_3N_2) gemessen wurde. Auch wenn dies bei Soto et al. nicht spezifiziert ist, wird angenommen, dass die Herstellung dieser Schichten bei Raumtemperatur stattgefunden hat. Für Schichten, die durch Laser-Ablation bei einer Substrattemperatur von 1023 K hergestellt wurden, berichten dieselben Autoren eine Bindungsenergie von 114.6 eV für das Maximum des Be_{nit} -Signals [45, 176].

Durch die Temperaturbehandlung nach der N-Implantation wird aus der metallischen Schulter in der Be $1s$ -Region ein getrennter Peak. Zum liegt die Ursache dafür in der Verschiebung des nitridischen Signals hin zu höheren Bindungsenergien sowie in den geringeren Halbwertsbreiten der einzelnen Peaks. Andererseits erhöht sich aber auch die relative Intensität des metallischen Teils des Signals von ca. 4% des Gesamtintegrals nach der Implantation von N bei 5 kV auf ca. 15% nach dem Ausheilen. Das Integral des N $1s$ -Signals verringert sich durch das Heizen um ca. 10%. Die aus den Übersichtsspektren ermittelte O-Verunreinigung erhöht sich nur minimal von 0.7% auf 1.2%. Ein möglicher Mechanismus, der die Veränderung im Intensitätsverhältnis des Be_{me} - und N $1s$ -Signals erklären würde, ist eine leichte Verringerung der Schichtdicke während der Temperaturbehandlung durch Desorption eines Teils des implantierten N. Dies ist jedoch weder in den Desorptionsspektren zu beobachten, noch ist es im Einklang mit den mit RBS gemessenen N-Flächendichten (s. Abb. 5.6). Auch die Agglomeration des Nitrids während des Ausheilens kann zur Abschwächung der Photoelektronen aus Nitrid-Inseln oder -Clustern führen. Eine damit einhergehende teilweise Abdeckung des Be-Substrats würde das stärkere Be_{me} -Signal erklären. Um zu klären, inwiefern Agglomeration während der Temperaturbehandlung auftritt, sind weitergehende Untersuchungen nötig. Allerdings spielen diese Effekte in dem hier behandelten Zusammenhang eine untergeordnete Rolle.

5.4 Oxidation

Bei einem Hintergrunddruck von unter 1×10^{-10} mbar steigt das mit XPS gemessene Sauerstoff-Signal über Nacht an, während die Be $1s$ - und N $1s$ -Signale aufgrund der Bedeckung der Probe mit einer Oxidschicht kleiner werden. Die ARXPS-Spektren in Abbildung 5.7 verdeutlichen dies. Die aus den Übersichtsspektren (bei einem Analysatorwinkel von $\varphi = 0$) ermittelte O-Menge steigt über Nacht von 1.2% auf 4.9%. Eine analoge Messung an einer metallischen Be-Oberfläche ergibt eine Zunahme im O $1s$ -Signal von 2.0% auf 4.0%. Aus dieser groben Abschätzung kann gefolgert werden, dass die Oxidationsrate der ausgeheilten Nitridschicht in derselben Größenordnung wie jene von reinem metallischem Be liegt.

Die Messungen unter verschiedenen Austrittswinkeln φ unterstützen die Annahme, dass die Oxidschicht an der Probenoberfläche aufwächst: Aus dem Vergleich der blauen und der grünen Spektren in Abbildung 5.7 ist ersichtlich, dass die geringere Informationstiefe bei größerem Winkel φ zu einem stärkeren O $1s$ -Signal führt, während die Signale aus den darunter liegenden Schichten kaum variieren (Be_{nit} und N $1s$) oder abgeschwächt werden (Be_{me}).

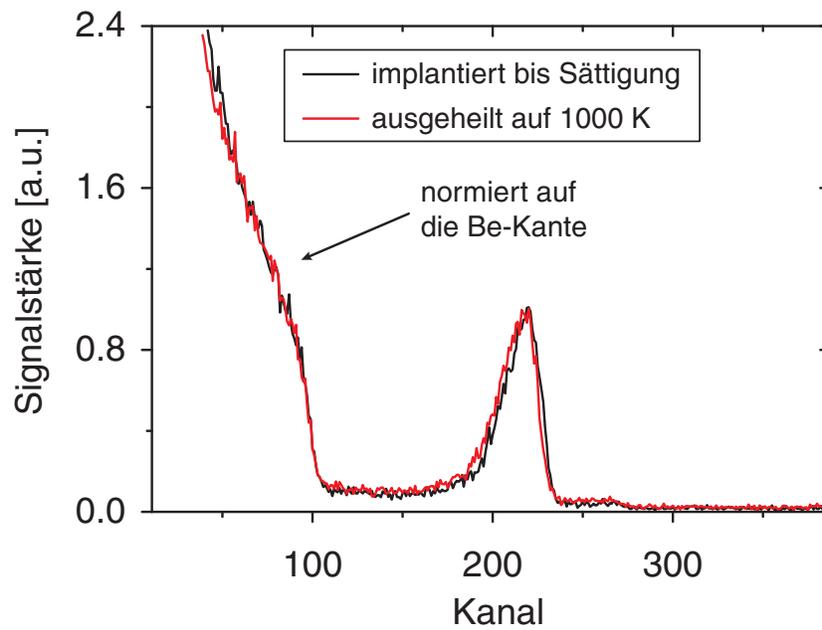


Abbildung 5.6: RBS-Spektren nach Implantation von N bei 5 kV Beschleunigungsspannung bis zur Sättigung (schwarze Kurve) und nach dem Ausheilen der implantierten Oberfläche auf 1000 K (rote Kurve), aufgezeichnet unter einem Streuwinkel von 165° mit 800 keV ^4He als Projektil. Nach Normierung der Spektren auf die Be-Kante liegen die N-Signale innerhalb des durch das Rauschen gegebenen Fehlers übereinander. Es wird keine Verringerung der N-Flächendichte durch die Temperaturbehandlung beobachtet.

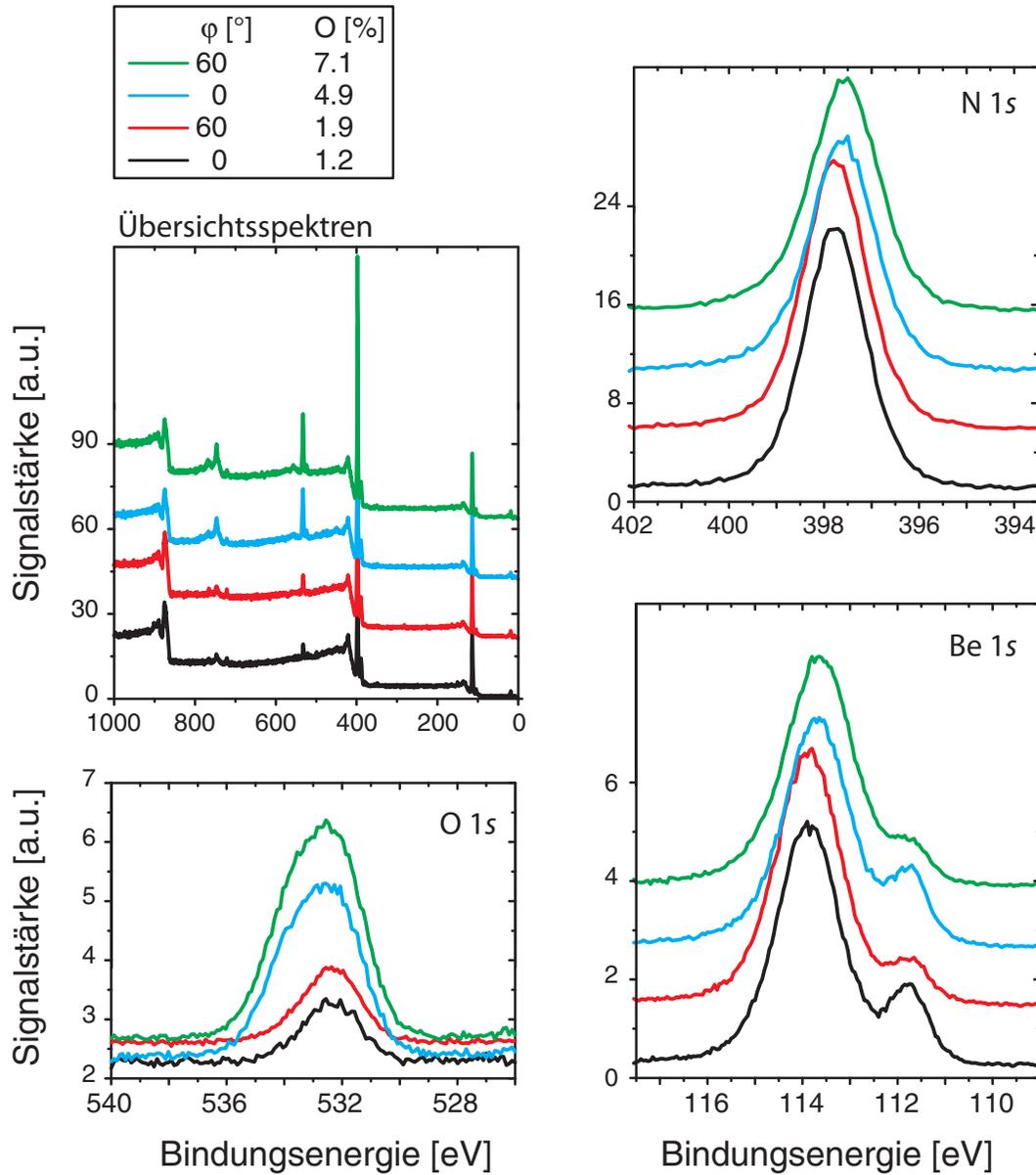


Abbildung 5.7: ARXPS-Spektren einer bei 1000 K ausgeheilten Nitridschicht auf Be, aufgezeichnet unter verschiedenen Winkeln φ zwischen Oberflächennormale und Analysator. Gezeigt sind Messungen sofort nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur (schwarze und rote Spektren) sowie nach Oxidation über Nacht bei einem Hintergrunddruck unterhalb von 1×10^{-10} mbar (blaue und grüne Spektren). In der Legende ist die aus den Übersichtsspektren resultierende O-Konzentration innerhalb der Informationstiefe angegeben.

5.5 Stickstoff-Tiefenverteilung

Unter der Annahme einer homogenen Nitridschicht auf einem glatten metallischen Substrat, kann die Stöchiometrie innerhalb der Schicht nach der im Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Methode aus den Flächen des N $1s$ -Signals und des nitridischen Teils Be_{nit} in der Be $1s$ -Region berechnet werden. Um die Fläche des Be_{nit} -Signal-Peaks zu berechnen wird, wie in der Abbildung 5.4, mithilfe des Programms MultiPak die Summe eines Peaks für den metallischen Teil und eines weiteren für den nitridischen Teil an das Signal in der Be $1s$ -Region angepasst. Mit den empirischen Empfindlichkeitsfaktoren von Moulder et al. [139] für Be und N ($S_{Be} = 0.074$ und $S_N = 0.477$) ergibt sich ein N/Be-Verhältnis in der Nitridschicht von 0.68. Der theoretische Wert für stöchiometrisches Be_3N_2 liegt bei 0.67. Nach dem Heizen auf über 1000 K beträgt der aus den XPS-Messungen ermittelte Wert 0.64, was keine signifikante Änderung darstellt.

In dieser Abschätzung wird die Beeinflussung der Empfindlichkeitsfaktoren durch die spezifischen mittleren freien Weglängen (IMFPs) der Photoelektronen in der Berylliumnitridschicht vernachlässigt. Für Korrekturen auf der Basis vorhandener Modelle von Gries [70] oder Tanuma et al. [186] ist eine Kenntnis der Massendichte des Mischmaterials vonnöten. Unter der Annahme dass die Massendichte in der Schicht jener in stöchiometrischem Be_3N_2 entspricht, können die Empfindlichkeitsfaktoren über die nach der Methode von Gries berechneten IMFPs korrigiert werden. Dadurch reduziert sich das ermittelte N/Be-Verhältnis um 10 %. Die tatsächliche Massendichte in der Schicht ist nicht bekannt. Auch kann die Voraussetzung einer homogenen Nitridschicht in Frage gestellt werden. Dennoch gibt diese Korrekturrechnung ein Gefühl für die Größe des möglichen systematischen Fehlers bei der Berechnung der Stöchiometrie aus den XPS-Messungen.

Abbildung 5.8a zeigt ein RBS-Spektrum nach der Implantation von N bis zur Sättigung und anschließendem Ausheilen auf über 1000 K. Man erkennt klar die Be-Kante und das von der Streuung an N herrührende Signal. Die Tatsache, dass letzteres auf eine geringe Zahl von Kanälen beschränkt ist, weist auf eine dünne Schicht hin, innerhalb welcher der N verteilt ist. Nach Implantation bis zur Sättigung ist daher zu erwarten, dass das Tiefenprofil ein Plateau von der Oberfläche bis zu einer gewissen Tiefe aufweist, in welcher die N-Konzentration abfällt. Für die Modellierung der RBS-Spektren mithilfe von SIMNRA wird zuerst mit RESOLNRA die zu erwartende Tiefenauflösung in der verwendeten Geometrie berechnet. Der resultierende Wert von 6×10^{16} Atomen cm^{-2} wird bei der manuellen Anpassung der simulierten Probe an das experimentelle Spektrum als Untergrenze für die Flächendichte einer homogenen Schicht der Probe genommen. Die in Abbildung 5.8b dargestellten Tiefenprofile sind das Ergebnis dieser Anpassung. Sie entsprechen an der Oberfläche einem N/Be-Verhältnis von 0.48, also einem Wert der etwas unter dem von 0.67 für stöchiometrisches Be_3N_2 liegt. Diese Tendenz ist dieselbe wie in den XPS-Messungen, wenn auf diese die Korrektur der IMFPs nach Gries angewandt wird. Ein möglicher Einfluss von Oberflächenrauigkeit oder inhomogener Dicke der Schicht führt in Verbindung mit der begrenzten Tiefenauflösung der RBS-Messungen immer zu einer Unterschätzung der tatsächlichen N-Konzentration direkt an der Oberfläche. Daher kann der Wert von 0.48 für das N/Be-Verhältnis an der Oberfläche als Untergrenze für den tatsächlichen Wert interpretiert werden.

Die aus dieser Messung resultierende (über die Tiefe aufsummierte) N-Flächendichte beträgt 4×10^{16} cm^{-2} . Innerhalb von 1×10^{17} Atomen cm^{-2} fällt die N-Konzentration auf unter 1 at%. Um dies in eine Längenskala umzuwandeln, wird (wie zuvor in diesem Abschnitt) angenommen, dass die Teilchendichte des Mischmaterials gleich jener des stöchiometrischen

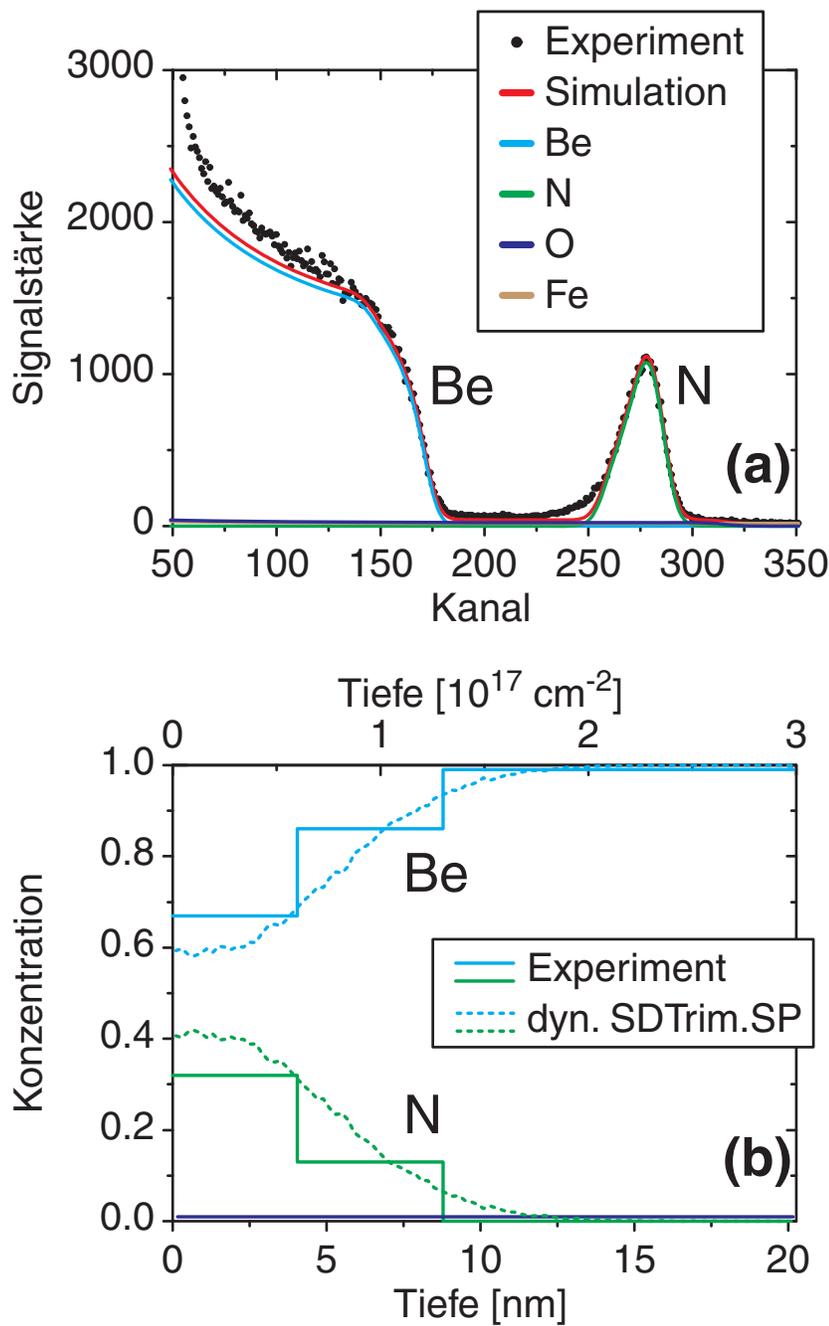


Abbildung 5.8: *a*: RBS-Spektrum der Nitridschicht auf Be nach Ausheilen der Probe auf 1000 K, aufgezeichnet unter einem Streuwinkel von 105° mit $800 \text{ keV } ^4\text{He}$ als Projektil. Gezeigt ist auch die dazugehörige Anpassung mit SIMNRA. *b*: Für die SIMNRA-Simulation verwendete Tiefenprofile (durchgezogene Linien) und aus einer dynamischen SDTrim.SP-Rechnung resultierende Tiefenprofile (unterbrochene Linien). Die Summe der O- und Fe-Verunreinigungen liegt über die gesamte Tiefe der Probe bei 1 at%.

Be_3N_2 ist, nämlich 1.5×10^{23} Atome cm^{-3} [51]. Die gemessene Flächendichte entspricht dann einer Schichtdicke von 9 nm. Wie im Abschnitt 5.1 diskutiert, können die in diesen Messungen ermittelten Dicken als Obergrenzen angesehen werden.

Um die N-Menge abzuschätzen, die entweder bereits während der Implantation oder aber während dem darauf folgenden Ausheilen in größere Tiefen der Probe diffundiert sein könnte, wird im Folgenden eine detaillierte Analyse des RBS-Spektrums in Abbildung 5.8a vorgenommen. Die Zählrate ist in den Kanälen rechts des N-Signals nicht gleich Null. Dies ist auf Verunreinigungen mit schwereren Elementen zurückzuführen, die laut den Spezifikationen des Herstellers zu einem Anteil von weniger als 1 at% in der Probe vorhanden sind (s. Tabelle 3.1). Der größte Anteil davon ist O, mit einer Konzentration von unter 0.4 at%. Das wichtigste schwerere Verunreinigungselement ist Fe, mit weniger als 0.08 at%. Diese Verunreinigungen sind in die Simulation mit einbezogen. Sie verursachen ein Signal geringer Intensität in allen unteren Kanälen, da sie als homogen in der Probe verteilt angenommen werden. Auf diesem konstanten Untergrund liegen die prominenten Signale von Be und N. In den Kanälen zwischen dem durch N verursachten Signal und der Be-Kante ist die Zählrate geringfügig größer als jene, die in der Simulation durch Verunreinigungen der Masse 16 und höherer Massen zustande kommt. Dieser Unterschied könnte von B- oder C-Verunreinigungen in der Probe stammen oder von N, das in die Tiefe diffundiert ist. Andere mögliche Ursachen sind multiple Stoßereignisse oder Oberflächenrauigkeit. Eine maximale N-Konzentration von 0.5 at% in Tiefen jenseits von 15 nm wäre mit der geringen Zählrate rechts der Be-Kante zu vereinbaren. Allerdings ist der wahrscheinlichste Grund für dieses leicht erhöhte Signal die Oberflächenrauigkeit. Aufgrund des sehr flachen Austrittswinkels bei diesen Messungen kann erwartet werden, dass auch eine sehr geringe Rauigkeit bereits eine erhöhte Zählrate in Kanälen links des N-Signals verursacht. Daher wird aus dieser Analyse der Schluss gezogen, dass N weder während der Implantation noch beim Heizen auf 1000 K in größere Tiefen diffundiert.

Die ermittelten Tiefenprofile können mit dynamischen SDTrim.SP-Simulationen verglichen werden. In der Simulation wird dafür eine Be-Probe unter 45° mit N bei 2.5 keV beschossen. Dies entspricht der erwarteten Energie pro Atom bei einfach geladenen N_2^+ -Molekülen und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Im dynamischen Gleichgewicht (welches bei Fluenzen in der Größenordnung von 10^{18} N cm^{-2} erreicht wird) bildet sich in der Rechnung eine Schicht aus reinem N an der Oberfläche aus. Der selbstverständliche Grund dafür ist, dass SDTrim.SP nur kinematische Prozesse beschreibt. Andere Reaktionswege für den Verlust von N aus der Oberfläche, wie z. B. die Rekombination von N an der Oberfläche ($\text{N}_{ads} + \text{N}_{ads} \rightarrow \text{N}_2$) und die Desorption von molekularem N_2 , sind nicht Bestandteil der Simulation. Um im dynamischen Gleichgewicht eine Oberflächenschicht von stöchiometrischem Be_3N_2 zu erhalten, wird die maximal erlaubte N-Konzentration in der Rechnung auf 40% festgesetzt. Die aus dieser Rechnung resultierenden Tiefenprofile sind in der Abbildung 5.8(b) zusammen mit den aus der RBS-Messung ermittelten gezeigt. Damit die Tiefenskalen vergleichbar sind, wird das Volumen eines N-Atoms in der SDTrim.SP-Simulation so angepasst, dass sich die korrekte Teilchendichte für Be_3N_2 ergibt (s. Abschnitt 2.2.2). Dies führt zu einer guten Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Tiefenprofile. Somit kann geschlossen werden, dass sich der Stickstoff bei der Implantation innerhalb der Ionenreichweite festsetzt. Die Implantation hoher Fluenzen führt zur Bildung von stöchiometrischem Be_3N_2 nahe der Oberfläche.

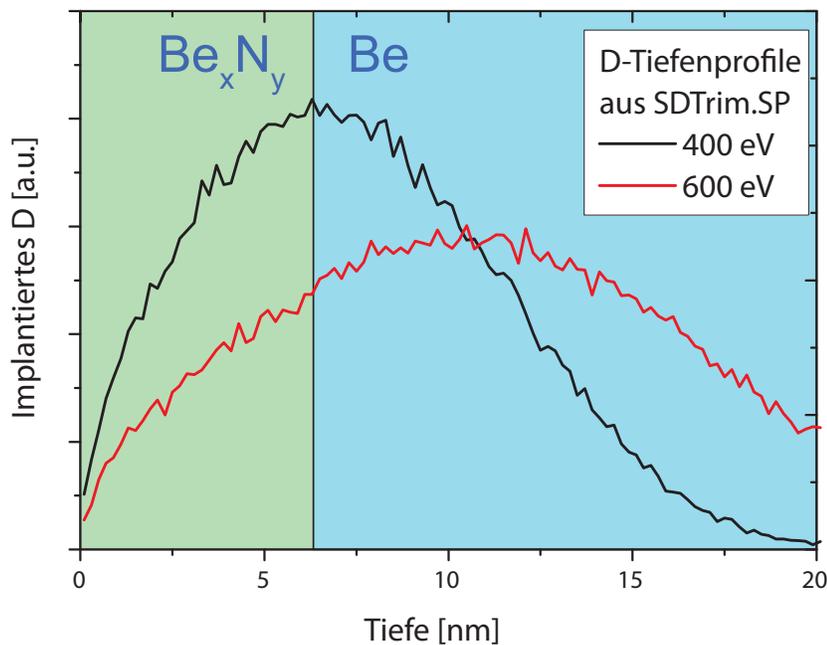


Abbildung 5.9: D-Tiefenverteilungen aus statischen SDTrim.SP-Rechnungen bei verschiedenen Implantationsenergien, eingezeichnet in die schematische Darstellung der Nitridschicht auf dem metallischen Substrat.

5.6 Wasserstoffrückhaltung und Freisetzung

Um den Einfluss der dünnen Nitridschicht auf die Rückhaltung von Wasserstoff zu untersuchen, wird dieser bei möglichst geringen Energien implantiert. Das Ziel ist dabei, dass sich die D-Atome möglichst innerhalb der dünnen Nitridschicht festsetzen. Als Kompromiss zwischen dieser Anforderung und einem angemessenen Ionenstrom in der Größenordnung von 100 nA wurden Energien von 400 eV (für die niedrigen Fluenzen) und 600 eV (für die höheren) gewählt. In entsprechenden Simulationen mit SDTrim.SP (s. Abb. 5.9) ist zu sehen, dass auch bei diesen Energien ein großer Teil der D-Atome in das metallische Substrat implantiert wird.

Aus dem Kapitel 3 ist bekannt, dass sich Rückhaltung und Freisetzungverhalten von bei 1 keV in metallisches Be implantiertem D oberhalb einer Schwellenfluenz von ca. $1 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$ merklich verändern. Im Folgenden wird der Einfluss der Nitridschichten auf die D-Rückhaltung und die Freisetzung nach Implantation von D-Fluenzen sowohl weit unterhalb als auch oberhalb dieses Schwellenwertes untersucht.

Abbildung 5.10 zeigt Desorptionsspektren nach Implantation von ca. $5.5 \times 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ bei 400 eV pro Atom. Die mit XPS gemessene Sauerstoffverunreinigung beträgt in allen Schritten dieser Experimente weniger als eine Monolage. Die mit N beladenen Oberflächen (an denen die Spektren *b* und *c* aufgezeichnet wurden) werden durch Implantation von N bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV erzeugt. Das Spektrum *c* zeigt die Desorption nach D-Beschuss einer Nitridoberfläche, welche zuvor bei 1000 K ausgeheilt worden ist.

Das größere Desorptionssignal in den Spektren *a* und *c* bei Temperaturen oberhalb von 600 K wird dem Lösen des D von ioneninduzierten Bindungsstellen zugeordnet, welche beim Beschuss mit geringen Fluenzen energetischer D-Ionen erzeugt werden (vgl. Kapitel 3.3). Der Desorptionsfluss von der ausgeheilten Nitridschicht erreicht sein Maximum bei 630 K,

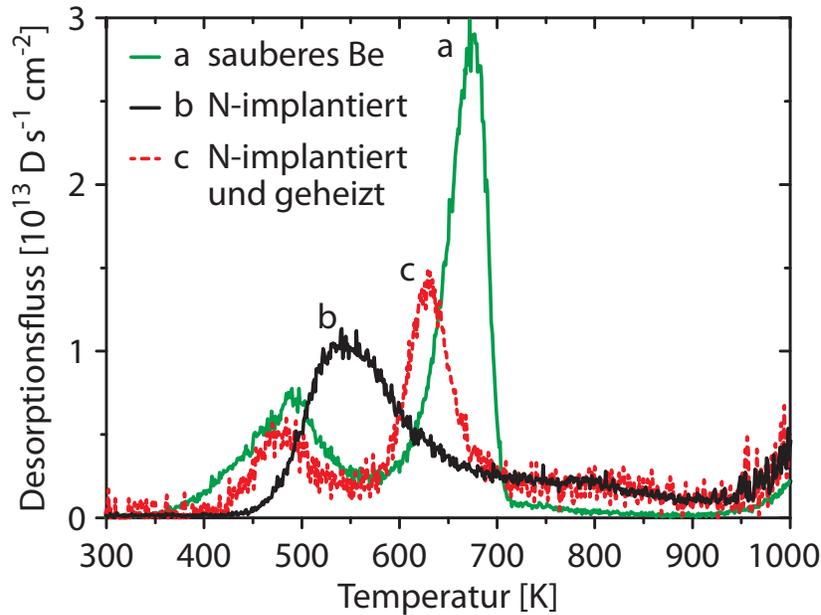


Abbildung 5.10: D_2 -TPD-Spektren nach Implantation von $5.5 \times 10^{15} \text{ D cm}^{-2}$ bei 400 eV.

während der Desorptions-Peak von reinem Be etwas höher, nämlich bei 675 K, liegt. Das Spektrum *b*, bei welchem die mit N implantierte Oberfläche ohne vorheriges Ausheilen mit D beschossen wurde, weist einen breiteren Desorptions-Peak um 550 K auf. Des Weiteren ist in den nach Implantation in die Nitridschicht aufgezeichneten Spektren *b* und *c* eine geringe Desorptionsrate bei Temperaturen oberhalb von 750 K zu sehen, während diese bei reinem Be dort praktisch auf Null abfällt. Der Anstieg in allen drei Signalen oberhalb von 900 K ist auf die zunehmenden Sublimation von Be zurückzuführen: Zweifache Ionisation von Be führt zu einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/q = 4.5 \text{ amu}/e$. Durch die begrenzte Auflösung des Massenspektrometers in diesen Messungen verursacht dies ein Signal bei $m/q = 4 \text{ amu}/e$, dem Verhältnis für einfach geladenes D_2^+ .

In den Spektren *a* und *c* wird ein erstmaliger Anstieg der Desorptionsrate bereits bei Temperaturen um 480 bis 490 K beobachtet. Dieses Desorptionssignal wird bei den für diese Spektren verwendeten niedrigen Fluenzen am Einkristall nicht beobachtet. Auch auf polykristallinem Be spielt sie bei etwas höheren Fluenzen (aber unterhalb der Schwellenfluenz von $1 \times 10^{17} \text{ D cm}^{-2}$) im Vergleich zum dominanten HT-Desorptions-Peak eine untergeordnete Rolle. Sie könnte ihren Ursprung im Loslösen des D von bestimmten Oberflächenbindungsständen haben, welche nur auf der (im Vergleich zum Einkristall rauhen) Oberfläche des ausgeheilten Polykristalls vorkommen (vgl. Abschnitt 3.3.3. Ein Loslösen von Bindungsstellen, die mit den bei der Temperaturbehandlung an der Oberfläche segregierenden Si-Verunreinigungen zusammenhängen, wäre denkbar und würde zwei Beobachtungen erklären: Zum einen wird das Si bei der N-Implantation erodiert. Dies würde erklären, weshalb dieser Desorptions-Peak im Spektrum *b* nicht vorhanden ist. Zum anderen wird beobachtet, dass der Beitrag dieses Signals bei Implantationen mit höherer Energie kleiner wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich um an Oberflächenverunreinigungen festgesetztes D handelt.

Die Anteile der Fluenz, die bei diesen Implantationen zurückgehalten wurden, betragen jeweils 0.62, 0.44 und 0.47 für die Spektren *a*, *b* und *c*. Die Unsicherheit in diesen Werten beruht hauptsächlich auf Unsicherheiten in der Kalibration des QMS-Signals. Eine konservative Abschätzung ergibt einen Fehler von ca. 10 %. Offenbar ist die Rückhaltung bei geringen

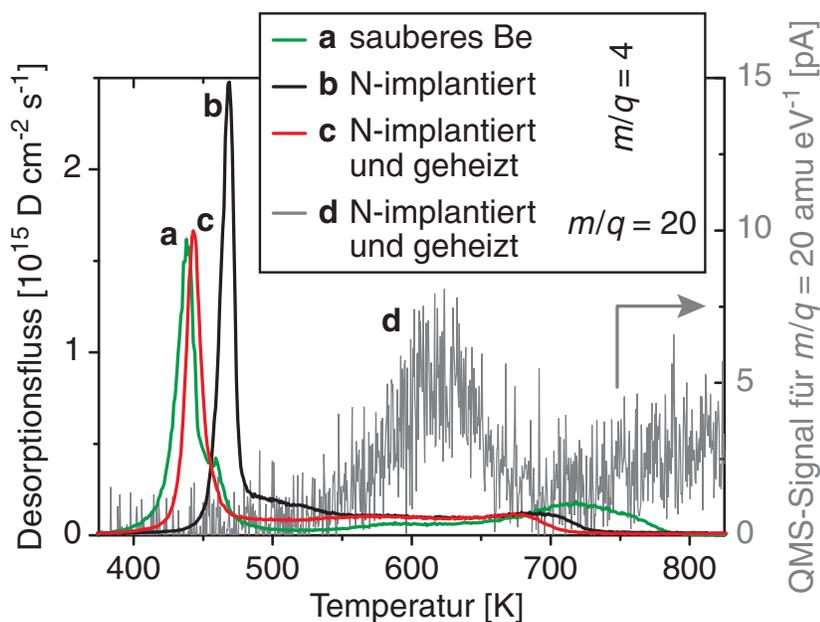


Abbildung 5.11: Die Kurven *a*, *b* und *c* sind D-TPD-Spektren (bei $m/q = 4$ amu/e, d. h. D_2^+) nach Implantation von je 2.8×10^{17} D cm $^{-2}$, 2.1×10^{17} D cm $^{-2}$ und 1.9×10^{17} D cm $^{-2}$ bei 600 eV. Die stark verrauschte Kurve *d* zeigt das QMS-Signal bei $m/q = 20$, welches der Desorption von ND_3^+ zugeordnet wird.

Fluenzen durch die Anwesenheit des N leicht verringert. Dies kann möglicherweise auf eine erhöhte Reflexion an der Oberfläche durch die im Vergleich zu Be größere Kernladung der N-Atome zurückgeführt werden (vgl. Gleichung 2.6).

Die Abbildung 5.11 zeigt das Desorptionsverhalten nach Implantation von D bei 600 eV mit Fluenzen oberhalb der Sättigungsschwelle. Für die Spektren *a*, *b* und *c* betragen die Fluenzen jeweils 2.8 , 2.1 und 1.9×10^{17} D cm $^{-2}$. Vor der Implantation für das Spektrum *a* weist die Be-Oberfläche eine im Vergleich zu allen anderen Experimenten leicht erhöhte Verunreinigung der Oberfläche auf: Die XPS-Intensitäten entsprechen einer BeO-Schichtdicke von einigen Monolagen.

Die Spektren *b* und *c* von N-implantiertem Be weisen ebenso wie das Spektrum *a* von reinem, metallischem Be eine große Niedertemperatur (NT)-Desorptionsstufe auf. In den Spektren *a* und *c* liegt sie bei 440 K, während sie beim Spektrum *b* von der nicht ausgeheilten Oberfläche zu 470 K hin verschoben ist. In den Spektren *b* und *c* wird eine im Vergleich zur Freisetzung von reinem Be erhöhte Desorptionsrate bei Temperaturen zwischen 480 und 680 K beobachtet. Außerdem fehlt in Desorptionsspektren von den Nitridoberflächen das ausgeprägte Desorptionsmaximum oberhalb von 700 K, das im Spektrum *a* von reinem Be zu sehen ist.

Wie die SDTrim.SP-Simulation in der Abbildung 5.9 zeigt, wird bei der Implantationsenergie von 600 eV ein Großteil der D-Atome in das metallische Substrat unterhalb der dünnen Nitridschicht implantiert. Die Bindungsstellen für die D-Atome und die zugehörigen Aktivierungsbarrieren für das Loslösen entsprechen daher jenen in reinem Be. Wie im Kapitel 3.3 gezeigt wurde, kann aber auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome von der anfänglichen Bindungsstelle zur Oberfläche die beobachteten Desorptionstemperaturen merklich beeinflussen. Die Verschiebung der dominanten NT-Stufe zu höheren Temperaturen nach der Implantation von D in die nicht ausgeheilte Nitridschicht kann demnach qualitativ durch einen verringerten Diffusionskoeffizienten von D in dem ungeordneten Mischmaterial erklärt werden. Nach der

selben Argumentation führt die beobachtete Übereinstimmung der Desorptionstemperaturen in der NT-Stufe zwischen den Spektren *a* und *c* zum Schluss, dass für D in der ausgeheilten Nitridschicht eine ähnliche Diffusivität angenommen werden kann wie für D in metallischem Be.

Die zurückgehaltenen Anteile betragen für die drei Spektren *a*, *b* und *c* jeweils 0.31, 0.45 und 0.41. Die verringerte Rückhaltung in Spektrum *a* liegt vermutlich an dem stärkeren Einfluss der Sättigung aufgrund der höheren Fluenz. Daher hat die Nitridschicht bei der verwendeten Implantationsenergie innerhalb der Unsicherheiten dieser Messungen keinen Einfluss auf die nach der Implantation zurückgehaltene und beim Aufheizen freigesetzte D-Menge.

Während der TPD-Experimente werden zusätzlich zum D_2^+ -Signal bei $m/q = 4$ amu/e eine Reihe von QMS-Signalen aufgezeichnet, welche D- oder N-haltigen Spezies entsprechen die während des Aufheizens möglicherweise desorbieren könnten. Einige dieser Signale weisen einen kontinuierlichen Anstieg mit der Proben temperatur auf, der jedoch nicht einer Desorption von der implantierten Oberfläche zugewiesen werden kann. Ein solcher Anstieg rührt entweder von dem ansteigenden Hintergrunddruck her oder von N-haltigen Molekülen, die von Adsorbaten auf dem Probenhalter stammen. Das einzige Spektrum mit einem ausgeprägten Maximum (wie es für die Freisetzung einer begrenzten Menge einer Substanz zu erwarten ist) ist jenes bei $m/q = 20$ amu/e. Dieses Masse-zu-Ladung-Verhältnis entspricht deuteriertem Ammoniak (ND_3). Das zugehörige TPD-Spektrum nach Implantation von D in die ausgeheilte Oberfläche ist zusammen mit den Signalen für D_2^+ in der Abbildung 5.11 gezeigt. Die Desorptionsrate steigt ab 550 K an und erreicht um 620 K ihr Maximum. Jacobs et al. [89] haben bei 550 K die Zersetzung von Berylliumamid zu Imid und Nitrid unter Freisetzung von Ammoniak nach folgender Reaktionsgleichung beobachtet: $4Be(NH_2)_2 \rightarrow BeNH + Be_3N_2 + 5NH_3$. Die Desorption von ND_3 wird in diesen Experimenten nur nach Implantation hoher Fluenzen ($>1 \times 10^{17}$ D cm^{-2}) beobachtet und die Intensität des zugehörigen QMS-Signals ist fast zwei Größenordnungen kleiner als die des D_2^+ -Signals. Ein entsprechendes Signal bei einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von $m/q = 18$ amu/e (ND_2^+) bei 80 % der Intensität des Signals bei $m/q = 20$ amu/e würde die Interpretation unterstützen, dass von der Probe deuteriertes Ammoniak desorbiert. Diese Bestätigung ist jedoch durch den dominanten Beitrag von H_2O verhindert, aufgrund dessen das Signal bei $m/q = 18$ amu/e im gesamten Temperaturbereich mehr als eine Größenordnung höher ist als jenes bei $m/q = 20$ amu/e.

Auch die in XPS beobachteten Energieverschiebungen deuten auf die Bildung ternärer Be-N-D-Verbindungen hin: Nach Beschuss der Nitridschichten mit D verschieben sich die Bindungsenergien sowohl der Be $1s$ - als auch der N $1s$ -Elektronen zu höheren Werten hin (s. Abb. 5.5). Die Implantation von D in die nach der N-Implantation nicht ausgeheilte Probe verursacht eine Verschiebung von 0.9 eV sowohl in der Bindungsenergie des nitridischen Signal-Peaks in der Be $1s$ -Region als auch im N $1s$ -Signal (vgl. Spektren *a* und *b*). Der Beschuss der ausgeheilten Probe mit D (vgl. Spektren *c* und *d*) resultiert in Verschiebungen von 0.3 eV zusätzlich zu jenen, die bereits durch das Heizen verursacht wurden. Es kann dabei ausgeschlossen werden, dass die nach der Implantation von D beobachteten Verschiebungen auf eine durch den Beschuss mit energetischen Ionen verursachte Unordnung zurückzuführen sind. Erstens ist nämlich anzunehmen, dass die die N-implantierte (und nicht ausgeheilte) Schicht bereits ungeordnet ist. Es ist nicht zu erwarten, dass weiterer Beschuss mit einer leichteren Spezies weitere Unordnung einbringt. Zweitens verschieben sich die XPS-Signale während des Heizens zu höheren Bindungsenergien hin, was wie im Abschnitt 5.2 als Ordnungsprozess interpretiert wird. Bei der erneuten Einführung von Unordnung durch erneute Implantation der ausgeheilten Oberflächen mit N verschieben sich die XPS-Peaks wieder zurück zu niedrigeren

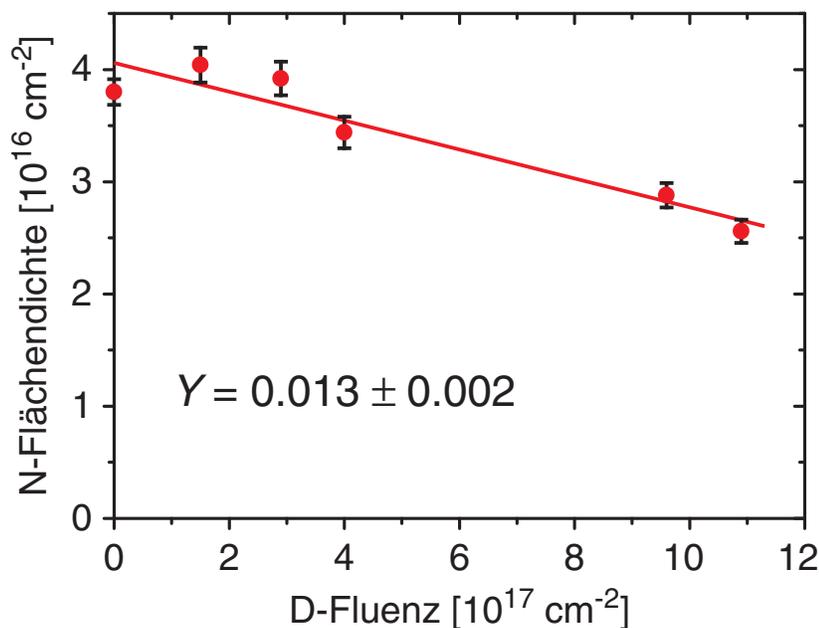


Abbildung 5.12: Aus RBS-Messungen bestimmte (über die Tiefe aufsummierte) N-Flächendichte in Abhängigkeit der Fluenz von D bei 2 keV. Die Anpassung einer Geraden an die Messpunkte ergibt eine partielle Zerstäubungsausbeute von $Y = 0.013 \text{ N/D}$.

Bindungsenergien. Folglich sind die bei der Implantation von D in die Nitridschichten beobachteten Verschiebungen der Bindungsenergien zu höheren Werten hin der Bildung ternärer Verbindungen zuzuschreiben.

Das TPD-Signal bei $m/q = 20 \text{ amu/e}$ und die Bindungsenergieverschiebungen in den XPS-Messungen sind zwar Indizien für die Bildung von Berylliumamid. Jedoch spielt die Rückhaltung von D in der Form von $\text{Be}(\text{ND}_2)_2$ quantitativ eine untergeordnete Rolle.

5.7 Erosion durch D-Ionen

Um die Erosion der Nitridschicht durch energetische D-Ionen zu untersuchen, wird eine Serie von RBS-Messungen im Verlauf des Beschusses der Nitridschicht mit zunehmender kumulativer D-Fluenz gemacht. Der Startpunkt dieser Erosionsserie ist eine durch Implantation von $1.7 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$ mit N gesättigte ungeordnete Nitridschicht. Diese wird in mehreren Fluenzschritten mit D bei 2 keV pro Atom beschossen. Zwischen jedem Schritt wird mittels RBS die N-Flächendichte ermittelt. Dazu wird ein ^4He -Ionenstrahl bei 800 keV verwendet und die Rückgestreuten ^4He -Atome werden unter dem Streuwinkel von 165° detektiert. Abbildung 5.12 zeigt die auf diese Weise ermittelten Flächendichten als Funktion der D-Fluenz. Die Anpassung einer Geraden an die Messpunkte ergibt eine partielle Zerstäubungsausbeute Y von 0.013 N/D ($\pm 0.002 \text{ N/D}$). Dieser Wert ist vergleichbar mit der partiellen Ausbeute von 0.015 O/D , die von Roth et al. [160] bei der Zerstäubung von BeO durch 2 keV D-Ionen in Gewichtsverlust-Messungen ermittelt wurde.

Die Erosionsserie wurde im Verlauf mehrerer Tage durchgeführt. Die dabei immer wieder durchgeführten XPS-Messungen zeigen, dass die O-Menge an der Oberfläche der Probe bei einem Hintergrunddruck von $1.5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ zwischen den Erosionsschritten mit der Zeit ansteigt (vgl. Abschnitt 5.4). Die zwischen den Erosionsexperimenten aufgewachsene O-

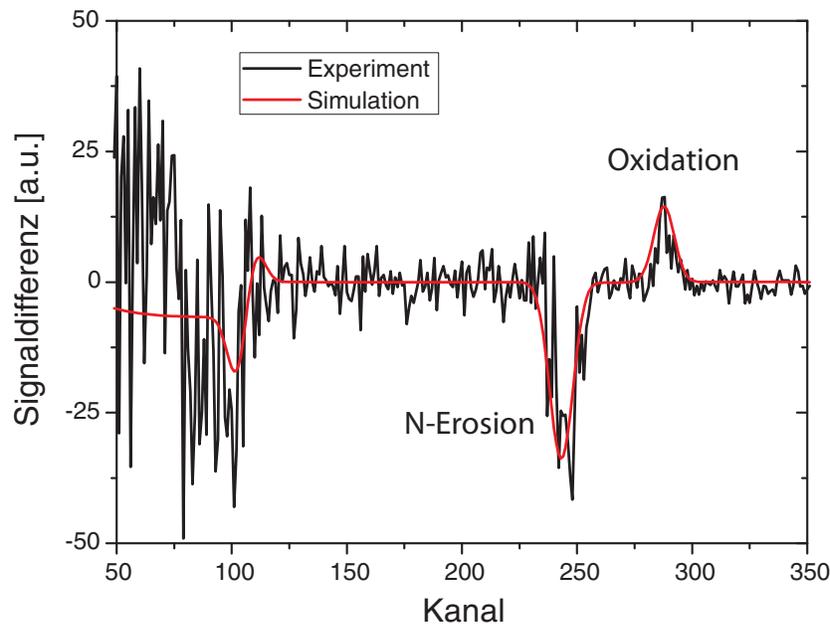


Abbildung 5.13: Differenz zweier RBS-Spektren vor und nach der Erosionsserie, aufgezeichnet unter einem Streuwinkel von 165° mit $800 \text{ keV } ^4\text{He}$ als Projektil.

Bedeckung wird im jeweils folgenden Fluenzschritt teilweise wieder zerstäubt. Durch Vorwärtsstreuung kommt es aber auch zur Implantation des Oberflächen-O in größere Tiefen. Die Abbildung 5.13 zeigt die Differenz zweier RBS Spektren, die jeweils vor und nach der Erosionsserie aufgezeichnet wurden. Es ist deutlich die Abnahme des N-Signals zu erkennen sowie eine Zunahme des O-Signals. Die stetige Oxidation zwischen den Erosionsschritten senkt die beobachtete partielle Ausbeute für N, sodass der aus der Abbildung 5.12 abgeleitete Wert von 0.013 N/D als Untergrenze für die Zerstäubung einer oxidfreien Nitridschicht angesehen werden muss.

5.8 Zusammenfassung

Um die Eigenschaften des bei Implantation von N in Be entstehenden Mischmaterials und dessen Einfluss auf die Rückhaltung von D zu untersuchen, wurde in Laborexperimenten atomar sauberes polykristallines Be mit N-Ionen bei keV-Energien beschossen. Dabei entsteht eine Nitridverbindung innerhalb der Implantationszone. Bei einer Fluenz von ca. $2 \times 10^{18} \text{ N cm}^{-2}$ sättigt der N-Gehalt innerhalb der Reichweite der N-Ionen, welche knapp 10 nm beträgt. Die beim Beschuss unter 45° und einer Energie pro N-Atom von 2.5 keV maximal zurückgehaltene Flächendichte beträgt ca. $4 \times 10^{16} \text{ N cm}^{-2}$. Ausheilen der durch Implantation gebildeten Verbindung bei 1000 K induziert einen Ordnungsprozess, welcher sich in höheren Bindungsenergien und geringeren Halbwertsbreiten der XPS-Signale in den Be $1s$ - und N $1s$ -Regionen manifestiert. Die mithilfe von XPS sowie RBS ermittelten N/Be-Verhältnisse innerhalb der Be-N-Schicht sind konsistent mit der Bildung des stöchiometrischen Nitrids Be_3N_2 . Die Nitridschicht oxidiert an der Oberfläche mit einer Rate, die in derselben Größenordnung liegt wie jene für die Oxidation einer metallischen Be-Oberfläche. Beim Heizen auf 1000 K erfolgt keine Zersetzung der Schicht oder Diffusion von N in die Tiefe.

Die zurückgehaltenen D-Flächendichten nach Beschuss mit D bei 400 und 600 eV sind in durch die höhere Reflexion an den Nitridschichten geringfügig reduziert. Die dominante Spezies, die in anschließenden TPD-Experimenten von der Probe desorbiert, ist D₂. Der Beitrag zur D-Freisetzung durch andere mögliche D-haltige Spezies ist vernachlässigbar. Nach Implantation von D mit einer Fluenz von 5.5×10^{15} D cm⁻² in eine ausgeheilte Nitridschicht ist das D-Freisetzungsverhalten dem nach Implantation in reines Be sehr ähnlich. Bei der Freisetzung aus der ungeordneten Nitridschicht hingegen liegt der Schwerpunkt des Desorptionsspektrums bei merklich geringeren Temperaturen. Aus den Desorptionsspektren nach der Implantation von ca. 2×10^{17} D cm⁻² wird auf eine vergleichsweise geringe Diffusivität von D in der ungeordneten Nitridschicht geschlossen. Die partielle Zerstäubungsausbeute für N in der Nitridschicht durch 2 keV D ist ≥ 0.013 N/D. Dieser Wert ist vergleichbar mit der partiellen Ausbeute von O in BeO.

5.9 Schlussfolgerungen und Diskussion

Die Schlussfolgerungen, die sich aus den hier vorgestellten Messungen für die Verwendung von N₂ als extrinsische Verunreinigung zur Randschichtkühlung in einem Fusionsexperiment mit einer ersten Wand aus Be ergeben, werden in diesem Abschnitt diskutiert:

Die Nitridverbindung Be₃N₂, die durch die Implantation von N in Be entsteht, ist thermisch stabil und zersetzt sich bei den an der Be-Wand eines Fusionsreaktors zu erwartenden Temperaturen nicht. In der einzigen bekannten Messung der Schmelztemperatur von Be₃N₂ wurde laut Okamoto et al. [145] ein Wert von 2470 K bei 0.1 MPa N₂ ermittelt. Dieser liegt weit höher als jene für metallisches Be. Eine Reduktion des Schmelzpunktes durch die Bildung des Nitrids ist demnach nicht zu befürchten.

Einer der Vorteile von Be ist seine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Diese Eigenschaft begünstigt eine geringe Verunreinigungskonzentration im Plasma. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die erzeugten Nitridschichten weiterhin sehr reaktiv gegenüber O sind. Die Messungen legen nahe, dass die Oxidationsrate vergleichbar ist mit jener für metallisches Be. Die wünschenswerte Getter-Eigenschaft von Be bleibt bei der Implantation von N demnach erhalten.

Das Ausbleiben von Diffusion des N (auch bei hohen Temperaturen) führt zur Sättigung der Be-Oberfläche mit N innerhalb der Implantationszone. Die Dicke dieser Zone entspricht daher der Reichweite der energetischen N-Ionen im Festkörper. Bei einer Elektronentemperatur von bis zu 30 eV am Plasmarand in ITER [29] ist ein Großteil der N-Ionen zweifach geladen (die dritte Ionisierungsenergie beträgt 48 eV). Durch die Beschleunigung in der Plasmarandschicht und in der Vorschicht treffen die N²⁺-Ionen mit Energien in der Größenordnung von 100 eV auf die Be-Oberflächen. Die Reichweite und somit die an der Be-Wand von ITER erwartete Dicke der Nitridschicht sind daher geringer als in den hier gezeigten Experimenten. Außerdem ist in einem Fusionsreaktor die Nitridschicht der Erosion durch energetische Wasserstoffatome ausgesetzt, was zu einer weiteren Verringerung der Schichtdicke führen kann. Letztendlich hängt die zurückgehaltene N-Menge im dynamischen Gleichgewicht vom Verhältnis der Wasserstoff- und N-Flüsse auf die Be-Wand ab.

Die Sättigung und thermische Stabilität der Nitridschichten führen dazu, dass die N-Aufnahme der ersten Wand im dynamischen Gleichgewicht (bei hohen Fluenzen) sich mit der Erosion die Waage halten wird. Aus den hier vorgestellten Experimenten ist nicht auf eine thermisch induzierte Freisetzung von N₂ aus der ersten Wand in das Fusionsplasma zu schlie-

ßen. Die Kontrolle der Plasmadichte wird dadurch also nicht erschwert. Bei 1670 K zerfällt Be_3N_2 allerdings im Vakuum in Be und N_2 [81]. Dieser Wert liegt oberhalb des Schmelzpunktes von Be bei 1560 K.

Aufgrund der höheren Masse der N-Atome ist eine (im Vergleich zur Erosion durch ein reines Wasserstoffplasma) erhöhte Zerstäubungsausbeute für Be durch energetische N-Ionen zu erwarten. Die schnelle Ausbildung einer gesättigten Nitridschicht senkt jedoch die Be-Ausbeute wieder. Die höhere mittlere Atommasse in der Nitridschicht im Vergleich zu reinem Be dürfte schließlich sogar zu einer Reduktion der Zerstäubungsausbeute durch Wasserstoffisotope führen. Ob die Erosion in Summe (durch Wasserstoff und N) stärker oder geringer ist als jene von reinem Be durch Wasserstoff, hängt von den relativen Flüssen und den jeweiligen Ladungszuständen der auftreffenden Elemente ab und muss in weitergehenden Experimenten untersucht werden.

Um das möglicherweise erhöhte Risiko für Bogenentladungen durch die isolierende Eigenschaft der Nitridschichten abzuschätzen, können diese mit der natürlichen selbstpassivierenden Oxidschicht verglichen werden, welche sich bei Raumtemperatur und bei Vorhandensein von Wasser- oder Sauerstoffmolekülen auf Be-Oberflächen bildet. Eine solche Oxidschicht wird die erste Wand aus Be vor Beginn des Plasmabetriebes bedecken. Sie hat eine mit den durch Implantation erzeugten Nitridschichten vergleichbare Dicke von einigen nm. BeO ist mit einer Bandlücke von 10.6 eV [158] ein besserer Isolator als Be_3N_2 , dessen Bandlücke 3.8 eV beträgt. Auch wenn hier kein Versuch unternommen wurde, die Isolationseigenschaft der erzeugten Nitridschichten quantitativ auszuwerten, so ist dennoch das dadurch entstehende Risiko als gering einzuschätzen.

Aus der ermittelten partiellen Zerstäubungsausbeute lässt sich abschätzen, dass bei reinem D-Beschuss (mit 2 keV pro Atom) eine Fluenz von 3×10^{18} D cm^{-2} ausreicht, um die durch N-Implantation erzeugte Nitridschicht zu erodieren. Die Wasserstoff-Fluenz auf die erste Wand im Hauptraum von ITER wird auf 4×10^{19} D cm^{-2} pro Endladung geschätzt [162]. Die Nitridschicht wird demnach an den dem Plasma ausgesetzten Oberflächen innerhalb einer Entladung durch Zerstäubung erodiert. Dies bedeutet auch, dass diese Oberflächen nach dem Einbringen von N mit geringem Aufwand wieder gereinigt und in ihren Ausgangszustand gebracht werden können.

Die bei der Implantation von D in die Nitridschichten auftretenden Verschiebungen der XPS-Bindungsenergien sind ein Indiz für die Bildung ternärer Verbindungen. In anschließenden TPD-Experimenten wird jedoch – wie an metallischem Be – primär die Desorption von D_2 beobachtet. Auch wenn ein großer Teil der D-Fluenz in das metallische Substrat implantiert wurde, weisen diese Messungen darauf hin, dass sich die in der oberflächennahen Nitridschicht gebildeten chemischen Verbindungen unter Freisetzung von Wasserstoff zersetzen, ohne dass dabei eine thermisch induzierte chemische Erosion des Wandmaterials auftritt.

Die Messungen in dieser Arbeit zeigen keinen drastischen Einfluss des N-Beschusses von Be-Oberflächen auf die zurückgehaltenen Wasserstoffmengen. TPD-Spektren nach der Implantation von D in die Nitridoberflächen zeigen eine reduzierte Diffusivität des D in der ungeordneten Nitridschicht. Gleichzeitig sind die maximalen Desorptionstemperaturen für D_2 im Vergleich zu metallischem Be etwas geringer. Es ist wichtig festzustellen, dass die Nitridschichten offenbar keine Permeationsbarriere für die Freisetzung von Wasserstoffisotopen darstellen: In den TPD-Spektren nach Implantation hoher Fluenzen (hauptsächlich in das metallische Substrat unter der Nitridschicht) dominiert die NT-Desorptionsstufe unterhalb der für die erste Wand von ITER vorgesehenen Ausheiztemperatur von 500 K [150]. Die höchste Desorptionstemperatur in der HT-Stufe wird durch die vorangehende N-Implantation leicht abgesenkt.

5 Ioneninduzierte Bildung von Beryllium-Stickstoff-Verbindungen und deren Eigenschaften

Der Einfluss von kodeponierten Be_xN_y -Schichten (z. B. auf die Rückhaltung von Wasserstoffisotopen) wird in dieser Arbeit nicht behandelt. Weitergehende Untersuchungen auf diesem Gebiet sind notwendig.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit wurden die Rückhaltung von Wasserstoff in metallischem Be, die Oxidation von Be und deren Einfluss auf die Wasserstoffrückhaltung sowie die Eigenschaften von ioneninduzierten Be-N-Mischmaterialien in Laborexperimenten untersucht. Die wohldefinierten Experimente an atomar sauberen Be-Oberflächen im Kapitel 3 ermöglichen über den Vergleich mit Simulationsrechnungen eine Trennung der einzelnen Prozesse, die bei der Implantation und der Freisetzung von Wasserstoff ablaufen. Durch diese Analyse wurde ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen erarbeitet, die zu den beobachteten Abhängigkeiten der Rückhaltung und des temperaturabhängigen Freisetzungsverhaltens von den experimentellen Parametern führen. Die Experimente im Kapitel 4 an mittels thermischer Oxidation hergestellten BeO-Schichten wurden in einem direkten Vergleich den Untersuchungen an metallischen Oberflächen gegenübergestellt. Dabei zeigt sich das grundlegend verschiedene Verhalten von Oxid und Metall bezüglich der Freisetzung von implantiertem Wasserstoff. Im Kapitel 5 ist die Erzeugung eines Be-N-Mischmaterials durch Implantation energetischer N-Ionen in atomar saubere Be-Oberflächen beschrieben. Dessen physikalische und chemische Eigenschaften sowie die Wechselwirkung mit energetischen Wasserstoffionen wurden untersucht.

Als Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse aus dieser Arbeit werden im Folgenden die in den Kapiteln 3, 4 und 5 beantworteten Fragestellungen aufgelistet.

Wasserstoffrückhaltung und Freisetzungverhalten in poly- und einkristallinem Be:

- Veränderung der Rückhaltung in Abhängigkeit der

– Fluenz:

Nach Implantation von D-Fluenzen weit unterhalb von 10^{17} cm^{-2} in einen $(11\bar{2}0)$ -orientierten Einkristall liegt die Rückhaltung nahe bei 100 %. Die Differenz von wenigen Prozent zwischen zurückgehaltener Flächendichte und Beschussfluenz wird durch Reflexion an der Oberfläche erklärt. Bei hohen Fluenzen sättigt das Be-D-Mischmaterial innerhalb der Reichweite der Ionen bei einer (mittleren) D-Konzentration von 20 % bis 25 %. Bei Implantation mit 600 eV/D führt dies zu einer maximal zurückgehaltenen Flächendichte von ca. $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

– Implantationsenergie:

Bei geringen Fluenzen ist keine Abhängigkeit der Rückhaltung von der Implantationsenergie zu beobachten. Bei hohen Fluenzen führt das Sättigungsverhalten in Verbindung mit der Energieabhängigkeit der Ionenreichweite zu einer Zunahme der Rückhaltung mit der Implantationsenergie.

– Materialstruktur:

Die Rückhaltung in polykristallinem Be ist geringfügig niedriger als in $\text{Be}(11\bar{2}0)$. Dies ist zurückzuführen auf die Annihilation von Bindungsstellen an Korngrenzen bei der Implantation in den Polykristall. Außerdem führt die schnelle Diffusion von Eigenzwi-

schengitteratomen entlang von Basalebene zur Probenoberfläche zu einer größeren Zahl verfügbarer Bindungsstellen (Leerstellen) in Be(11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Oberflächen.

- Atomistisches Bild bezüglich der Bindungsstellen bei niedrigen und hohen Fluenzen:

Die Implantation niedriger Wasserstoff-Fluenzen bei keV-Energien führt zur Rückhaltung in ioneninduzierten Leerstellen. Bei Fluenzen in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-2} ist der Wasserstoff zusätzlich an Defektkomplexen gebunden. Überschreitet die Wasserstoff-Konzentration lokal einen Schwellenwert von 20 %, bilden sich strukturell modifizierte Bereiche aus. Nach Implantation von Fluenzen weit oberhalb von 10^{17} cm^{-2} ist der Wasserstoff in einem amorphen Hydrid gebunden oder sammelt sich in gasgefüllten Blasen an.

- Veränderung der Freisetzungstemperaturen in Abhängigkeit der

– Fluenz:

Nach Implantation von D bei keV-Energien und Fluenzen in der Größenordnung von 10^{15} cm^{-2} findet die Desorption bei einer Heizrate von 0.7 K/s in einem Temperaturbereich zwischen 600 K und 750 K statt (HT-Stufe). Mit steigender Fluenz erstreckt sich dieser Bereich bis zu höheren Temperaturen. Wird die Schwellenfluenz für die Sättigung der Rückhaltung überschritten, kommt es zur Ausbildung einer zweiten Desorptionsstufe (NT-Stufe) bei Temperaturen um 450 K. Bei Fluenzen weit oberhalb der Sättigungsschwelle werden 90 % der zurückgehaltenen Menge in der NT-Desorptionsstufe freigesetzt, d. h. bei Temperaturen unterhalb von 500 K.

– Implantationsenergie:

Höhere Implantationsenergien führen zu einer größeren mittleren Reichweite der energetischen D-Atome im Festkörper. Dadurch verschiebt sich das bei geringen Fluenzen annähernd Gauß-förmige Implantationsprofil in größere Tiefen. Aufgrund der langsamen (effektiven) Diffusion an die Oberfläche während des anschließenden Desorptionsexperiments, spiegelt sich eine Erhöhung der Implantationsenergie in einer Verschiebung der HT-Stufe zu höheren Temperaturen wider.

– Materialstruktur:

Die Freisetzung von D₂ aus polykristallinem Be erfolgt wie jene aus Be(11 $\bar{2}$ 0) in einer HT- und einer NT-Desorptionsstufe. Die Schwellenfluenz für das Auftreten der NT-Stufe ist unabhängig von Korngrenzen und Oberflächenorientierung. Ein Desorptionssignal, das auf die Rückhaltung von D an Korngrenzen zurückzuführen wäre, wird nicht beobachtet. Die im Polykristall etwas niedrigeren Desorptionstemperaturen in der HT-Stufe können durch die anisotrope Diffusion von Wasserstoff im defektfreien Be-Gitter während der Implantation erklärt werden. Diese führt dazu, dass sich Wasserstoffatome in (0001)-orientierten Körnern näher an der Oberfläche festsetzen als im (11 $\bar{2}$ 0)-orientierten Einkristall.

- Mechanismen, die zur thermisch induzierten Freisetzung führen:

Die Freisetzung in der NT-Stufe ist auf einen Mechanismus zurückzuführen, der keinen diffusiven Schritt vor der Desorption von der Probenoberfläche bedingt. Sowohl die Zersetzung des amorphen Hydrids als auch das Aufbrechen von Blasen und die Desorption von offenen inneren Oberflächen sind im Einklang mit dieser Beobachtung. Die

Feinstruktur in der NT-Desorptionsstufe legt nahe, dass beide Mechanismen einen mengenmäßig vergleichbaren Beitrag zur Freisetzung in diesem Temperaturbereich liefern. Der erste Schritt in der Prozessreihe, die zur Freisetzung in der HT-Stufe führt, ist das Loslösen eines Wasserstoffatoms aus einer ioneninduzierten Leerstelle. Sowohl der Wasserstoff als auch die Leerstelle bewegen sich in der Folge diffusiv durch das Be-Gitter. An bestehenden Wasserstoff-Leerstellen-Komplexen wird der mobile Wasserstoff wieder festgesetzt. Dies führt zu einer langsamen effektiven Diffusion und zur Akkumulation des Wasserstoffs vor der Freisetzung durch Desorption von der Probenoberfläche.

Oxidation von Be und Wasserstoffrückhaltung in BeO

- Thermisches Oxidationsverhalten von Beryllium:

Bei erhöhter Temperatur kommt es in Anwesenheit von Sauerstoff zum Wachstum der bereits bei Raumtemperatur vorhandenen natürlichen Oxidschicht auf Be. Die Aktivierungsbarriere für den ratenlimitierenden Schritt (die Diffusion von Be in BeO) liegt bei ca. 0.8 eV. Durch eine (zyklische) Temperaturbehandlung über insgesamt fünf Stunden auf 890 K kann eine mittlere Schichtdicke von 60 nm erreicht werden. Die Oxidation geht mit einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit einher. Dies stellt die Anfangsphase des Prozesses dar, der bei fortgesetzter Oxidation zum Aufbrechen und Abplatzen der Oxidschicht und somit zur Erzeugung von BeO-Staub führt.

- Rückhaltung von Wasserstoff in BeO:

Die Implantation von BeO mit D-Fluenzen weit oberhalb der an metallischem Be beobachteten Sättigungsschwelle führt zu einer ähnlichen Rückhaltung wie im Metall. Unter der Annahme eines analogen Verhaltens von Metall und Oxid bei der Implantation energetischer D-Ionen kann dies durch das Festsetzen des Wasserstoffs innerhalb der Ionenreichweite und einer maximalen Wasserstoff-Konzentration von ca. 20 % erklärt werden. Während die Rückhaltung in einer auf die Implantationstiefe beschränkten Oberflächenschicht an der Be-Wand in ITER nur einen geringen Anteil des gesamten Tritium-Inventars in der Vakuumkammer darstellt, könnte die Rückhaltung in Stäuben kritisch sein für die Einhaltung des vorgegebenen Grenzwertes von 700 kg.

- Bildung von Hydroxiden durch Implantation von Wasserstoff:

Die Implantation von D in BeO verursacht Verschiebungen der XPS-Signale in den Be 1s- und O 1s-Regionen. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine starke chemische Bindung des Wasserstoffs im Oxid. Die Verschiebungen weisen demnach auf eine mögliche Bildung von Hydroxiden hin. Allerdings kann ein Einfluss einer veränderten Leitfähigkeit der Oxidschicht durch den Ionenbeschuss nicht ausgeschlossen werden.

- Freisetzungverhalten von Wasserstoff aus BeO:

Das Freisetzungverhalten nach Implantation einer D-Fluenz von mehr als $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ in BeO unterscheidet sich grundlegend von dem in metallischem Be. An die Stelle der dominanten Freisetzung in der NT-Stufe unterhalb von 500 K tritt die Desorption in einem breiten Temperaturbereich von ca. 350 K bis über 850 K. Bis zu dieser Temperatur wird ca. 75 % der implantierten Menge freigesetzt. Dies zeugt von einer starken Bindung an ioneninduzierte Defekte und/oder von einer äußerst langsamen Diffusion von Wasserstoff durch die BeO-Schicht. Für ein Fusionsexperiment mit einer Be-Wand

bedeutet dies, dass die Oxidation und insbesondere die Entstehung von wasserstoffhaltigem BeO-Staub vermieden werden müssen. Wird in ITER eine erhebliche Menge Tritium in BeO zurückgehalten, so führen Ausheiztemperaturen von 500 K bzw. 820 K, wie sie für die erste Wand im Hauptraum bzw. für den Divertor vorgesehen sind, nicht oder nur eingeschränkt zu der gewünschten Verringerung des Gesamtinventars im Vakuumgefäß.

Ioneninduzierte Bildung von Be-N-Verbindungen und deren Eigenschaften

- Physikalische und chemische Eigenschaften des Be-N-Mischmaterials

Die Implantation hoher N-Fluenzen in Be führt zur Bildung des Nitrids Be_3N_2 . Temperaturbehandlung bei 1000 K im Vakuum induziert einen Ordnungsprozess. Eine Zersetzung der Verbindung wird nicht beobachtet. Die Nitridschicht reagiert bei Raumtemperatur mit Sauerstoff aus dem Restgas. Das günstige Oxidationsverhalten von Be bleibt demnach erhalten.

- Zurückgehaltene und freisetzbare N-Mengen

Das durch die Implantation von Stickstoff entstehende Mischmaterial sättigt bei hohen Fluenzen innerhalb der Reichweite der N-Ionen bei der Stöchiometrie von Be_3N_2 . Eine Erhöhung der Temperatur bis auf 1000 K hat weder eine Desorption N-haltiger Spezies von der Oberfläche, noch eine Diffusion von N in größere Tiefen zur Folge. Die Menge an Stickstoff, die in der Be-Wand von ITER zurückgehalten werden kann, ist beschränkt durch die erwartete Implantationstiefe von wenigen nm. Eine unkontrollierte Freisetzung von N_2 aus der ersten Wand ist bei der für ITER vorgesehenen Betriebstemperatur von 450 bis 600 K nicht zu erwarten und stellt daher keine zusätzliche Herausforderung in Bezug auf die Kontrolle der Plasmadichte und Verunreinigungskonzentration dar.

- Veränderung des Rückhaltevermögens und Freisetzungsverhaltens von Wasserstoff

Die nach Implantation von D zurückgehaltenen Flächendichten sind nicht kritisch durch die Nitridschicht beeinflusst. Bei Implantation mit Energien von mehreren 100 eV wird ein Großteil der N-Ionen in das metallische Be unterhalb der Nitridschicht implantiert. Die anschließende Freisetzung ist dominiert durch das Loslösen aus Bindungsstellen im Metall. Dementsprechend desorbiert der Wasserstoff wie nach der Implantation in metallisches Be in einer HT- und einer NT-Stufe. Letztere tritt nur bei hohen Fluenzen auf und dominiert dann das Desorptionsspektrum. Die HT-Stufe endet im Vergleich zu metallischem Be bei etwas geringeren Temperaturen. Dies zeugt von einer schnellen Diffusion des Wasserstoffs durch die Nitridschicht an die Oberfläche. Eine Wirkung des Nitrids als Permeationsbarriere, welche zu erhöhten Freisetzungstemperaturen bzw. zu verstärkter Diffusion von Wasserstoffisotopen zu den Kühlstrukturen hinter der Be-Wand führen würde, wird nicht beobachtet.

- Physikalische Erosion von Be durch energetische N-Ionen

Aufgrund des Massenverhältnisses ist beim Beschuss von Be mit energetischen N-Ionen eine im Vergleich zum Beschuss mit Wasserstoffisotopen erhöhte Erosion zu erwarten. Die Akkumulation von N in einer dünnen Oberflächenschicht wirkt diesem negativen Effekt entgegen. Die Gesamterosion des Mischmaterials (durch N und Wasserstoffisotope) kann abhängig von den relativen Fluenzen auch geringer ausfallen als die Erosion von Be durch Wasserstoff.

- Physikalische Erosion des Nitrids durch energetische D-Ionen

Die Nitridschicht wird beim Beschuss mit energetischen D-Ionen durch physikalische Zerstäubung erodiert. Bei einer D-Energie von 2 keV beträgt die Ausbeute 0.013 N/D. Dies führt bei den in ITER zu erwarteten Wandflüssen innerhalb einer N-freien Entladung zur vollständigen Erosion der Schicht und somit zur Wiederherstellung der metallischen Be-Wand.

7 Schlussbetrachtung und Ausblick

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zum Verhalten von Wasserstoff bei der Implantation in metallisches Be zeigen die Besonderheit dieses Systems, die zurückzuführen ist auf ein Zusammenspiel von geringer Löslichkeit, starker Bindung an Defekte und anisotropen Diffusionsprozessen. Insbesondere das anisotrope Verhalten ist aus wissenschaftlicher Sicht von Interesse und wurde bisher kaum untersucht. Die an der ARTOSS-Apparatur vorhandenen experimentellen Möglichkeiten eignen sich auf einzigartige Weise für diese Studien. Es werden daher bereits weitere Experimente mit dieser Zielsetzung unternommen. Unter anderem sollen die in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen auf ihre Gültigkeit getestet werden, indem ausgewählte Experimente unter Verwendung eines (0001)-orientierten Einkristalls wiederholt werden. Parallel dazu wird der CRDS-Code weiterentwickelt, um in 3D anisotrope Mechanismen simulieren zu können. Die Fortführung dieser Projekte verspricht eine Vertiefung des in der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Verständnisses der Mechanismen, welche der Rückhaltung und dem Freisetzungverhalten von Wasserstoff in Be zugrunde liegen.

Die dargestellten Messungen und Simulationen fügen die Prozesse, die zur Freisetzung geringer Fluenzen implantierten Wasserstoffs führen, zu einem kongruenten Bild zusammen. Wird die Akkumulation von Wasserstoff an Bindungsstellen während der Temperaturbehandlung berücksichtigt, so kann das Desorptionsverhalten quantitativ reproduziert werden. Gleichzeitig bringt dieser Akkumulationsprozess die experimentellen Beobachtungen in Einklang mit TPD- und TEM-Untersuchungen in der Literatur. Die Vielzahl der Prozesse, die während der Freisetzung parallel ablaufen, führt dazu, dass in die Simulationen entsprechend viele Parameter einfließen. Um das derzeitige Verständnis zu verfestigen und auszubauen, müssen weitergehende Untersuchungen darauf abzielen, die Zahl freier Simulations-Parameter zu reduzieren. Dazu eignen sich – neben den Experimenten an unterschiedlich orientierten Oberflächen – TPD-Messungen nach Implantation geringfügig unterschiedlicher Fluenzen und unter Applikation verschiedener Heizraten. Durch die Modellierung dieser Desorptionsspektren innerhalb eines einheitlichen Modells kann beispielsweise ein Einblick auf den Einfluss der Vorfaktoren für Prozesse gewonnen werden, welche einem Arrhenius-Verhalten folgen. Diese Ergebnisse könnten schließlich einem Vergleich mit Berechnungen auf der Basis der „Transition State Theory“ unterzogen werden.

Die Natur der Bindungsstellen nach Implantation hoher Fluenzen bei Raumtemperatur steht weiterhin zur Diskussion. Eine Strukturanalyse, welche eine eindeutige Antwort auf diesbezügliche Fragen geben könnte, ist durch TEM-Untersuchungen möglich oder durch das Freilegen von Querschnitten mittels eines fokussierten Ionenstrahls (focussed ion beam, FIB) und anschließende Beobachtung in einem SEM. Aufgrund der Toxizität von Be sind solche Experimente jedoch nur mit einem erheblichen sicherheitstechnischen Aufwand möglich. Aus diesem Grund ist die Untersuchung von Surrogat-Materialien in Betracht zu ziehen, die sich bezüglich der Wechselwirkung mit energetischem Wasserstoff potenziell ebenso verhalten wie Be. An Magnesium oder Aluminium wären extensive Parameterstudien zur Strukturmodifikation durch D-Beschuss möglich. Daraus könnten dann Analogieschlüsse auf das Verhalten von Be gezogen werden. Eine Möglichkeit, einen direkten Einblick in die Natur von Bindungsstellen in

Be zu erlangen, bietet die Untersuchung der durch die Ionenimplantation induzierten Defekte mittels Positronenspektroskopie (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS). Diese Experimente können beispielsweise am Garchingener Forschungsreaktor FRM II durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt unter anderem den Einfluss der Materialstruktur auf die Rückhaltung und die Freisetzung von Wasserstoff auf. Demnach kann die in der Literatur beobachtete Streuung diesbezüglicher Messungen teilweise auf die Verwendung von Materialien mit unterschiedlichen Korngrößen und präferenziellen Oberflächenorientierungen zurückgeführt werden. Insbesondere die Konzentration intrinsischer Defekte wie Versetzungen und Korngrenzen sowie die Oberflächenorientierung variieren zwischen (möglicherweise ausgeheilten) Polykristallen und unterschiedlich orientierten Einkristallen. Die Materialabhängigkeit wurde beispielsweise bei Wolfram in einer Vielzahl von Experimenten untersucht und ist für dieses erste Wand-Material weit besser verstanden als bei Be. Um möglichst aussagekräftige Vorhersagen für ITER machen zu können, müssen zukünftige Experimente auf das in ITER (bzw. in JET) verwendete Be-Material fokussiert werden.

Nach Implantation hoher Fluenzen bei Raumtemperatur wird der überwiegende Teil des zurückgehaltenen Wasserstoffs bereits unterhalb von 500 K freigesetzt. Dies würde eine sehr effektive Reduktion des Tritium-Inventars in ITER durch die dort vorgesehene Ausheiz-Möglichkeit bedeuten [150]. Allerdings wurde in anderen Experimenten beobachtet, dass der Beschuss bei erhöhter Proben temperatur nicht zu einer entsprechenden Reduktion der zurückgehaltenen Menge führt. Außerdem führt die Schädigung des Be-Materials durch Neutronen zu Punktdefekten, an denen sich der Wasserstoff festsetzen kann. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, erfolgt die Freisetzung aus solchen Defekten erst bei höheren Temperaturen. Die durch die Defekte verursachte niedrige effektive Diffusion führt – verstärkt durch den aktiven Akkumulationsmechanismus – zu einer stark verzögerten Freisetzung. Diese Limitierung muss bei der Entwicklung von Maßnahmen zur Verringerung des Tritium-Inventars berücksichtigt werden. Die Ausführungen in dieser Arbeit führen zu dem Schluss, dass das kurzzeitige Erhöhen der Oberflächentemperatur auf über 1000 K (z. B. durch „Radiative Plasma Terminations“ oder „Laser-Flash“) keine sehr effektive Methode für die thermische Freisetzung von Wasserstoffisotopen darstellt.

Abhängig von der Menge vorhandener sauerstoffhaltiger Verunreinigungen, können sich an heißen Be-Oberflächen in einem Fusionsexperiment dicke Oxidschichten bilden. Das Abplatzen dieser Schichten, gefolgt von der Oxidation der freigelegten Metalloberflächen, könnte zur Rückhaltung erheblicher Mengen an Wasserstoffisotopen in BeO-Stäuben führen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, sind die für die Freisetzung aus BeO nötigen Temperaturen erheblich höher als bei metallischem Be. Dies ist möglicherweise auf eine starke Bindung an die ioneninduzierte Schädigung innerhalb der Oxidschicht und die Ausbildung von $\text{Be}(\text{OH})_2$ zurückzuführen. In Übereinstimmung mit der vorhandenen Literatur lassen sich die erhöhten Desorptionstemperaturen auch dadurch erklären, dass die Oxidschicht eine Permeationsbarriere für mobilen Wasserstoff darstellt. Dies hätte bei einer Dicke der Oxidschicht unterhalb der Ionenreichweite eine stark erhöhte ioneninduzierte Permeationsrate zur Folge und somit einen erhöhten Transport von Tritium zu der hinter der ersten Wand liegenden Kühlstruktur und dem Kühlmittel. Bei der Verwendung von Be als Wandmaterial in einem Fusionsexperiment muss daher eine übermäßige Oxidation verhindert werden, indem Quellen sauerstoffhaltiger Verunreinigungen kontrolliert niedrig gehalten werden.

Durch die Implantation energetischer N-Ionen in die Be-Wand entsteht nach den Ergebnissen dieser Arbeit keine Gefahr oder Beeinträchtigung für den Betrieb eines Fusionsexperiments. Dies weist darauf hin, dass N_2 ohne Bedenken als Kühlgas für das Randschichtplasma verwendet werden kann. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich auf die Ionenimplantation in metallisches Be. Ein Mischmaterial, das durch Erosion und anschließender Ko-deposition entsteht, kann grundlegend andere Eigenschaften aufweisen. Kürzlich an PISCES durchgeführte Experimente zeigen beispielsweise, dass solche kodeponierten Schichten elektrisch isolierend sind. Dieses Material muss daher weiter untersucht werden, u. a. in Bezug auf seinen Einfluss auf die Wasserstoffrückhaltung. Entsprechende Experimente können, aufgrund der gesundheitlichen Gefahren, die von Be-Stäuben ausgehen, nur an dedizierten Apparaturen wie PISCES durchgeführt werden.

Die aufgebaute Expertise zu dem System Be-N und der Wechselwirkung von Be-N-Mischmaterialien mit energetischen Wasserstoffionen ist von erheblichem Interesse für die an JET geplanten Experimente zur Verwendung von N_2 als Kühlgas in Verbindung mit der ITER-ähnlichen Wand (ILW). Der im Rahmen dieser Arbeit begonnene Austausch mit den leitenden Wissenschaftlern des ILW-Programms hat schließlich zur Übernahme der wissenschaftlichen Koordination des Experimentvorschlags WG6.6 in der Experimentkampagne C28 geführt. Darin soll die N-Aufnahme (und Sättigung) der ersten Wand während der ersten Entladungen, bei denen N_2 als Kühlgas verwendet wird, über Gasbilanz-Messungen untersucht werden. In anschließenden Entladungen ohne Stickstoff soll die entstandene Nitridschicht erodiert werden. Durch die Einbindung in das ILW-Projekt an JET wird das in Laborexperimenten erarbeitete Wissen auf ein Fusions-Großexperiment übertragen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Abramov, M.P. Riehm et al.: *Deuterium permeation and diffusion in high-purity beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 175(1-2), S. 90–95; Dez. 1990.
- [2] M. Ahart, J.L. Yarger et al.: *High-pressure Brillouin scattering of amorphous BeH₂*; *J. Chem. Phys.*; 124(1), S. 014502; 2006.
- [3] F. Aldinger, G. Petzow et al.: *Beryllium Science and Technology*; Bd. 2; Kap. 7, S. 236; Plenum Press, New York and London; 1979.
- [4] V.Kh. Alimov und V.N. Chernikov: *Depth distribution of deuterium atoms and molecules in beryllium oxide implanted with deuterium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 273(3), S. 277–284; Aug. 1999.
- [5] V.Kh. Alimov, V.N. Chernikov und A.P. Zakharov: *Depth distribution of deuterium atoms and molecules in beryllium implanted with D ions*; *J. Nucl. Mater.*; 241-243, S. 1047–1051; Febr. 1997.
- [6] V.Kh. Alimov, M. Mayer und J. Roth: *Differential cross-section of the $D(3\text{He}, p)_4\text{He}$ nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 234(3), S. 169–175; Juni 2005.
- [7] V.Kh. Alimov und J Roth: *Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results*; *Phys. Scr.*; T128, S. 6–13; 2007.
- [8] A. Allouche: private communication.
- [9] A. Allouche: *Density functional study of hydrogen adsorption on beryllium (0001)*; *Phys. Rev. B*; 78(8), S. 085429–7; Aug. 2008.
- [10] A. Allouche und Ch. Linsmeier: *Quantum study of tungsten interaction with beryllium (0001)*; *J. Phys.: Conf. Ser.*; 117, S. 012002–; 2008.
- [11] A. Allouche, M. Oberkofler et al.: *Quantum Modeling of Hydrogen Retention in Beryllium Bulk and Vacancies*; *J. Phys. Chem. C*; 114(8), S. 3588–3598; März 2010.
- [12] J.A. Ambrosek und G.R. Longhurst: *Verification and Validation of TMAP7*; Techn. Ber. INEEL/EXT-04-01657; Idaho Falls; September 2004.
- [13] R.A. Anderl, R.A. Causey et al.: *Hydrogen isotope retention in beryllium for tokamak plasma-facing applications*; *J. Nucl. Mater.*; 273(1), S. 1–26; Juni 1999.
- [14] R.A. Anderl, G.R. Longhurst et al.: *Implanted Deuterium Retention and Release in Carbon-Coated Beryllium*; *J. Fusion Energy*; 16, S. 95–100; 1997; 10.1023/A:1022569130666.

- [15] H.H. Andersen, F. Besenbacher et al.: *Large-angle scattering of light ions in the weakly screened Rutherford region*; *Phys. Rev. A*; 21(6), S. 1891–; Juni 1980.
- [16] L.R. Apker: *Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique*; *Ind. Eng. Chem.*; 40(5), S. 846–847; Mai 1948.
- [17] Ma.G.M. Armenta und A. Reyes-Serrato: *Direct wide band gap material: a Hartree-Fock study of [alpha]-Be₃N₂*; *Comp. Mater. Sci.*; 21(1), S. 95–100; Mai 2001.
- [18] Ma.G.M. Armenta, A. Reyes-Serrato und M.A. Borja: *Ab initio determination of the electronic structure of beryllium-, aluminum-, and magnesium-nitrides: A comparative study*; *Phys. Rev. B*; 62(8), S. 4890–; Aug. 2000.
- [19] K. Ashida, K. Watanabe und T. Okabe: *Release of hydrogen from co-existing layers of carbon and beryllium with vacuum heating*; *J. Nucl. Mater.*; 241-243, S. 1060–1064; Febr. 1997.
- [20] D.J. Bacon: *A review of computer models of point defects in hcp metals*; *J. Nucl. Mater.*; 159, S. 176–189; Okt. 1988.
- [21] D.J. Bacon, F. Gao und Yu.N. Osetsky: *Atomic-scale computer simulation of primary irradiation damage effects in metals*; *J. Comput.-Aided Mater.*; 6(2), S. 225–237; Mai 1999.
- [22] R.W. Baker, G.J. Brendel et al.: *Preparation of beryllium hydride by an improved pyrolysis technique*; *J. Organomet. Chem.*; 159(2), S. 123–130; Okt. 1978.
- [23] M.J. Baldwin, K. Schmid et al.: *Composition and hydrogen isotope retention analysis of co-deposited C/Be layers*; *J. Nucl. Mater.*; 337-339, S. 590–594; März 2005.
- [24] A.F. Bardamid, A.I. Belyayeva et al.: *Some peculiarities in the behavior of Be surfaces under bombardment by ions from a deuterium plasma*; *J. Nucl. Mater.*; 313-316, S. 112–115; März 2003.
- [25] I. Barin: *Thermochemical data of pure substances*; Bd. 1; VCH Weinheim; 1995.
- [26] P.E. Barry, J.S. Bowers et al.: *Reaction of LiH and BeH₂*; *J. Nucl. Mater.*; 173(2), S. 142–148; Sept. 1990.
- [27] M.I. Baskes und R.A. Johnson: *Modified embedded atom potentials for HCP metals*; *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*; 2(1), S. 147; 1994.
- [28] R. Behrisch, R.S. Blewer et al.: *Implantation of 5keV deuterium in BeO*; *Radiat. Eff. Defect. S.*; 48(1), S. 221–224; 1980.
- [29] R. Behrisch, G. Federici et al.: *Material erosion at the vessel walls of future fusion devices*; *J. Nucl. Mater.*; 313-316, S. 388–392; März 2003.
- [30] J.P. Biersack und W. Eckstein: *Sputtering studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP*; *Appl. Phys. A*; 34, S. 73–94; 1984; 10.1007/BF00614759.
- [31] J.P. Biersack und L.G. Haggmark: *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*; *Nucl. Instrum. Meth.*; 174(1-2), S. 257–269; 1980.

- [32] M.C. Billone, M. Dalle Donne und R.G. Macaulay-Newcombe: *Status of beryllium development for fusion applications*; *Fusion Eng. Des.*; 27, S. 179–190; März 1995.
- [33] H. Bolt, V. Barabash et al.: *Plasma facing and high heat flux materials - needs for ITER and beyond*; *J. Nucl. Mater.*; 307-311(Part 1), S. 43–52; Dez. 2002.
- [34] H.-S. Bosch und G.M. Hale: *Improved formulas for fusion cross-sections and thermal reactivities*; *Nucl. Fusion*; 32(4), S. 611; 1992.
- [35] D. Briggs und J.T. Grant: *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*; IM Publications and SurfaceSpectra; 2003.
- [36] K. Brodén und G. Olsson: *Categorisation of activated material from fusion power reactors and acceptability for final disposal*; *Fus. Eng. Des.*; 75-79, S. 1229–1232; Nov. 2005.
- [37] Bundesamt für Strahlenschutz (BfS): <http://www.bfs.de>; 2005.
- [38] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): <http://www.bgr.bund.de>; 2009.
- [39] R.A. Causey: *Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components*; *J. Nucl. Mater.*; 300(2-3), S. 91–117; Febr. 2002.
- [40] V.N. Chernikov, V.Kh. Alimov et al.: *Gas-induced swelling of beryllium implanted with deuterium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 233-237(Part 2), S. 860–864; Okt. 1996.
- [41] V.N. Chernikov, V.Kh. Alimov et al.: *Gas swelling and related phenomena in beryllium implanted with deuterium ions*; *J. Nucl. Mater.*; 228(1), S. 47–60; Febr. 1996.
- [42] W.K. Chu: *Calculation of energy straggling for protons and helium ions*; *Phys. Rev. A*; 13(6), S. 2057; Juni 1976.
- [43] R.W. Conn: *Pumped divertors and limiters for tokamaks*; *Fusion Eng. Des.*; 14(1-2), S. 81–97; Apr. 1991.
- [44] R.W. Conn, R.P. Doerner und J. Won: *Beryllium as the plasma-facing material in fusion energy systems—experiments, evaluation, and comparison with alternative materials*; *Fusion Eng. Des.*; 37(4), S. 481–513; Nov. 1997.
- [45] W. De La Cruz Hernandez, J.D. Hernandez und G. Soto: *Epitaxial alpha-Be₃N₃ Films Analyzed In Situ by AES, XPS, and EELS*; *Surf. Sci. Spectra*; 10(1), S. 14–20; Dez. 2003.
- [46] G. De Temmerman, M.J. Baldwin et al.: *Insight into the co-deposition of deuterium with beryllium: Influence of the deposition conditions on the deuterium retention and release*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 564–567; Juni 2009.
- [47] J. Delaplace, J.C. Nicoud et al.: *Low-Temperature Neutron Radiation Damage and Recovery in Beryllium*; *Phys. Stat. Sol.*; 29, S. 819; 1968.
- [48] R.P. Doerner: *The implications of mixed-material plasma-facing surfaces in ITER*; *J. Nucl. Mater.*; 363-365, S. 32–40; Juni 2007.

- [49] R.P. Doerner, M.J. Baldwin et al.: *The role of beryllium deuteride in plasma-beryllium interactions*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 681–684; Juni 2009.
- [50] R.P. Doerner, A.A. Grossman et al.: *Mixed-material coating formation on plasma-facing components*; *J. Nucl. Mater.*; 266-269, S. 392–398; März 1999.
- [51] P. Eckerlin und A. Rabenau: *Zur Kenntnis des Systems Be₃N₂-Si₃N₄ Die Struktur einer neuen Modifikation von Be₃N₂*; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 304(3-4), S. 218–229; 1960.
- [52] W. Eckstein: *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*; Bd. 10; Springer, Berlin, Series in Materials Science; 1991.
- [53] W. Eckstein, R. Dohmen et al.: *SDTRIMSP: A Monte Carlo Code for Calculating Collision Phenomena in Randomized Targets*; Report IPP 12/3; 2007.
- [54] W. Eckstein, C. García-Rosales et al.: *Sputtering Data*; Report IPP 9/82; 1993.
- [55] ITER Physics Basis Editors, ITER Physics Expert Group Chairs et al.: *Chapter 1: Overview and summary*; *Nucl. Fusion*; 39(12), S. 2137; 1999.
- [56] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*; *Ann. Phys.-Leipzig*; 17, S. 132; 1905.
- [57] Physical Electronics: *MultiPak v.6.11*; 1999.
- [58] Department of Energy (DOE): *Chronic Beryllium Disease Prevention Program; Final Rule; Federal Register*; 64(235), S. 68853; Dez. 1999.
- [59] G. Ervin Jr. und T.L. Mackay: *Catastrophic oxidation of beryllium metal*; *J. Nucl. Mater.*; 12(1), S. 30–39; Mai 1963.
- [60] European chemical Substances Information System (ESIS): <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php>.
- [61] P. Feulner und D. Menzel: *Simple ways to improve "flash desorption" measurements from single crystal surfaces*; *J. Vac. Sci. Tech.*; 17(2), S. 662–663; 1980.
- [62] H. Föll: *Defects in crystals*, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html.
- [63] J.D. Fowler, D. Chandra et al.: *Tritium Diffusion in Al₂O₃ and BeO*; *J. Am. Chem. Soc.*; 60(3-4), S. 155–161; 1977.
- [64] S. Fukuda, S. Kato et al.: *Changes in surface composition of low-Z compound materials with ion bombardment and heat treatment*; *J. Nucl. Mater.*; 111-112, S. 839–843; Nov. 1982.
- [65] M.G. Ganchenkova und V.A. Borodin: *Ab initio study of small vacancy complexes in beryllium*; *Phys. Rev. B*; 75(5), S. 054108–5; Febr. 2007.
- [66] M.G. Ganchenkova, V.A. Borodin und R.M. Nieminen: *Hydrogen in beryllium: Solubility, transport, and trapping*; *Phys. Rev. B*; 79(13), S. 134101–11; Apr. 2009.

- [67] M.G. Ganchenkova, P.V. Vladimirov und V.A. Borodin: *Vacancies, interstitials and gas atoms in beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 386-388, S. 79–81; Apr. 2009.
- [68] P. Goldstraß, W. Eckstein und Ch. Linsmeier: *Erosion of beryllium and deposition of carbon and oxygen due to bombardment with C+ and CO+ ions*; *J. Nucl. Mater.*; 266-269, S. 581–586; März 1999.
- [69] P. Goldstrass: *Carbidbildung auf Beryllium*; Report IPP 9/126; 2000.
- [70] W.H. Gries: *A Universal Predictive Equation for the Inelastic Mean Free Pathlengths of X-ray Photoelectrons and Auger Electrons*; *Surf. Interface Anal.*; 24(1), S. 38–50; 1996.
- [71] M. Griffiths: *Microstructure evolution in h.c.p. metals during irradiation*; *Philos. Mag. A*; 63(5), S. 835–847; 1991.
- [72] M. Griffiths: *Evolution of microstructure in hcp metals during irradiation*; *J. Nucl. Mater.*; 205, S. 225–241; Okt. 1993.
- [73] E.A. Gulbransen und K.F. Andrew: *The Kinetics of the Reactions of Beryllium with Oxygen and Nitrogen and the Effect of Oxide and Nitride Films on its Vapor Pressure*; *J. Electrochem. Soc.*; 97(11), S. 383–395; 1950.
- [74] A.A. Haasz und J.W. Davis: *Deuterium retention in beryllium, molybdenum and tungsten at high fluences*; *J. Nucl. Mater.*; 241-243, S. 1076–1081; Febr. 1997.
- [75] Y. Hasebe, K. Kondoh und K. Morita: *Sputtering of metal layers deposited on graphite at elevated temperatures*; *J. Nucl. Mater.*; 162-164, S. 945–950; Apr. 1989.
- [76] G. Henkelman, B.P. Uberuaga und H. Jonsson: *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*; *J. Chem. Phys.*; 113(22), S. 9901–9904; 2000.
- [77] B. Hillemeier: *Die Zukunft der Energieversorgung in Deutschland: Herausforderungen – Perspektiven – Lösungswege*; Acatech-Symposium 21. November 2006; <http://d-nb.info/982127960>.
- [78] Y. Hirooka: *Review of beryllium and tungsten erosion behavior and universal modeling of plasma impurity effects observed in recent PISCES experiments*; *Phys. Scr.*; (T64), S. 84; 1996.
- [79] Y. Hirooka: *Effects of plasma impurities on materials erosion and mixing in a steady state magnetic fusion device: A comparison between beryllium and tungsten*; *J. Nucl. Mater.*; 258-263(Part 1), S. 1045–1049; Okt. 1998.
- [80] Y. Hirooka, A. Pospieszcyk et al.: *In situ spectroscopic measurements of erosion behavior of Tokamak Fusion Test Reactor-redeposited carbon materials under high-flux plasma bombardment in PISCES-A (Plasma Interactive Surface Component Experimental Station-A)*; *J. Vac. Sci. Technol. A*; 7(5), S. 2935–2942; 1989.
- [81] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter, Berlin - New York; 1995.

- [82] J.A. Hudson, D.J. Mazey und R.S. Nelson: *Void formation in nickel during 20 MeV C⁺⁺ irradiation at 525 °C*; *J. Nucl. Mater.*; 41(3), S. 241–256; Dez. 1971.
- [83] K. Ikeda: *Progress in the ITER Physics Basis*; *Nucl. Fusion*; 47(6); 2007.
- [84] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): <http://www.ipcc.ch>; 2007.
- [85] The International Centre for Diffraction Data (ICDD): <http://www.icdd.com/>; 2000.
- [86] International Energy Agency (IEA): <http://www.worldenergyoutlook.org>; 2010.
- [87] A. Jablonski und C.J. Powell: *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths*; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*; 100(1-3), S. 137–160; Okt. 1999.
- [88] W. Jacob und J. Roth: *Chemical Sputtering*; in *Sputtering by Particle Bombardment IV* (Hg. R. Behrisch und W. Eckstein); Bd. 110 von *Topics in Applied Physics*; Kap. Chemical Sputtering, S. 329–400; Springer Verlag; Berlin; 2007.
- [89] H. Jacobs und R. Juza: *Darstellung und Eigenschaften von Berylliumamid und -imid*; *Z. Anorg. Allg. Chem.*; 370(5-6), S. 248–253; 1969.
- [90] J. Jacquinet und The JET Team: *Deuterium-tritium operation in magnetic confinement experiments: results and underlying physics*; *Plasma Phys. Controlled Fusion*; 41(3A), S. A13; 1999.
- [91] P.M.S. Jones und R. Gibson: *Hydrogen in beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 21(3), S. 353–354; März 1967.
- [92] A.M. de Jong und J.W. Niemantsverdriet: *Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures*; *Surf. Sci.*; 233(3), S. 355–365; Juli 1990.
- [93] A. Kallenbach, M. Balden et al.: *Plasma surface interactions in impurity seeded plasmas*; *J. Nucl. Mater.*; in proceedings of the PSI-19.
- [94] A. Kallenbach, R. Dux et al.: *Non-boronized compared with boronized operation of ASDEX Upgrade with full-tungsten plasma facing components*; *Nucl. Fusion*; 49(4), S. 045007; 2009.
- [95] A. Kallenbach, R. Dux et al.: *Divertor power load feedback with nitrogen seeding in ASDEX Upgrade*; *Plasma Phys. Control. Fus.*; 52(5), S. 055002; 2010.
- [96] A.M. Khomutov, D.A. Davydov et al.: *Status of beryllium materials for fusion application*; *J. Nucl. Mater.*; 233-237(Part 1), S. 111–119; Okt. 1996.
- [97] D.A. King: *Thermal desorption from metal surfaces: A review*; *Surf. Sci.*; 47(1), S. 384–402; Jan. 1975.
- [98] W. Koch und M. C. Holthausen: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH; 2. Aufl.; 2008.

- [99] F. Kost, Ch. Linsmeier et al.: *Investigation of chemical phase formation in the ternary system beryllium, carbon and tungsten with depth-resolved photoelectron spectroscopy*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 975–978; Juni 2009.
- [100] K. Krieger: private communication.
- [101] H. Krimmel und M. Fähnle: *Properties of hydrogen isotopes in the tokamak plasma-facing material beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 231(1-2), S. 159–161; Juli 1996.
- [102] O. Kumberger und H. Schmidbaur: *Warum ist Beryllium so toxisch?*; *Chemie in unserer Zeit*; 6, S. 310; 1993.
- [103] R.A. Langley: *Interaction of implanted deuterium and helium with beryllium: Radiation enhanced oxidation*; *J. Nucl. Mater.*; 85-86(Part 2), S. 1123–1126; Dez. 1979.
- [104] L. Leblanc und G.G. Ross: *Ranges and variances of 0.2-1.0 keV hydrogen and deuterium ions implanted into Be, C and Si*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 83(1-2), S. 15–20; Okt. 1993.
- [105] Ch. Linsmeier: *Carbon-containing compounds on fusion-related surfaces: Thermal and ion-induced formation and erosion*; *AIP Conf. Proc.*; 740(1), S. 182–196; Dez. 2004.
- [106] Ch. Linsmeier: *Surface chemistry of fusion first wall materials*; Habilitation TUM, Department Chemie; 2010.
- [107] Ch. Linsmeier, K. Ertl et al.: *Binary beryllium-tungsten mixed materials*; *J. Nucl. Mater.*; 363-365, S. 1129–1137; Juni 2007.
- [108] Ch. Linsmeier, P. Goldstraß und K.U. Klages: *ARTOSS - A new surface science experiment to study the hydrogen inventory in multi-component materials*; *Phys. Scr.*; T94, S. 28–33; Febr. 2001.
- [109] Ch. Linsmeier, J. Luthin et al.: *Formation and Erosion of Carbon-Containing Mixed Materials on Metals*; *Phys. Scripta*; 2004(T111), S. 86; 2004.
- [110] Ch. Linsmeier, J. Luthin und P. Goldstraß: *Mixed material formation and erosion*; *J. Nucl. Mater.*; 290-293, S. 25–32; März 2001.
- [111] Ch. Linsmeier, M. Reinelt und K. Schmid: *Surface chemistry of first wall materials - From fundamental data to modeling*; *J. Nucl. Mater.*; In Press, Corrected Proof.
- [112] Ch. Linsmeier und J. Wanner: *Reactions of oxygen atoms and molecules with Au, Be, and W surfaces*; *Surf. Sci.*; 454-456, S. 305–309; Mai 2000.
- [113] F. Liu und A. L. Companion: *A molecular orbital study of hydrogen atoms implanted in titanium metal clusters*; *Surf. Sci.*; 137(1), S. 181–196; Febr. 1984.
- [114] G.L. Longhurst und J. Ambrosek: *Verification and Validation of the Tritium Transport Code TMAP7*; *Fusion Sci. Technol.*; 48, S. 468–471; 2005.
- [115] G.R. Longhurst, R.A. Anderl et al.: *Tritium saturation in plasma-facing materials surfaces*; *J. Nucl. Mater.*; 258-263(Part 1), S. 640–644; Okt. 1998.

- [116] V. Lossev und J. Küppers: *Interaction of hydrogen atoms with beryllium (0001) surfaces*; *J. Nucl. Mater.*; 196-198, S. 953–957; Dez. 1992.
- [117] V. Lossev und J. Kuppers: *Adsorption of hydrogen on Be(0001) surfaces*; *Surf. Sci.*; 284(1-2), S. 175–185; März 1993.
- [118] C.P. Lungu, I. Mustata et al.: *Beryllium coatings on metals for marker tiles at JET: development of process and characterization of layers*; *Phys. Scr.*; (T128), S. 157; 2007.
- [119] R.G. Macaulay-Newcombe und D.A. Thompson: *The effects of surface contamination on absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide*; *J. Nucl. Mater.*; 212-215(Part 2), S. 942–947; Sept. 1994.
- [120] R.G. Macaulay-Newcombe, D.A. Thompson und W.W. Smeltzer: *Thermal absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide*; *J. Nucl. Mater.*; 191-194(Part 1), S. 263–267; Sept. 1992.
- [121] G. Maddison: in *Kick-off meeting to WG6 of the ITER-like wall project at JET*; 2010.
- [122] D. Maisonnier, I. Cook et al.: *The European power plant conceptual study*; *Fus. Eng. Des.*; 75-79, S. 1173–1179; Nov. 2005.
- [123] A. Markin, A. Gorodetsky et al.: *Deuterium trapping in ion implanted, thermally-grown oxide layers and codeposited beryllium oxide*; *Fusion Technol.*; 38(3), S. 363–368; Nov. 2000.
- [124] A.V. Markin, V.N. Chernikov et al.: *Thermal desorption of deuterium implanted into beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 233-237(Part 2), S. 865–869; Okt. 1996.
- [125] A.V. Markin, A.E. Gorodetsky et al.: *Deuterium trapping in ion implanted and co-deposited beryllium oxide layers*; in *Proceedings of the 4th IEA International Workshop on Beryllium Technology for Fusion*; 1999.
- [126] A.P. Martinelli, R. Behrisch und A.T. Peacock: *Modification of the carbon and beryllium walls in JET by erosion, redeposition and deuterium trapping after the 1991 discharge period*; *J. Nucl. Mater.*; 212-215(Part 2), S. 1245–1249; Sept. 1994.
- [127] G.F. Matthews, P. Edwards et al.: *Overview of the ITER-like wall project*; *Phys. Scr.*; S. 137; 2007.
- [128] M. Mayer: <http://www.rzg.mpg.de/~mam/>.
- [129] M. Mayer: *SIMNRA User's Guide*; Report IPP 9/113; 1997.
- [130] M. Mayer: *SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA*; *AIP Conf. Proc.*; 475(1), S. 541–544; 1999.
- [131] M. Mayer: *RESOLNRA: A new program for optimizing the achievable depth resolution of ion beam analysis methods*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 266(8), S. 1852–1857; Apr. 2008.
- [132] M. Mayer, R. Behrisch et al.: *Codeposition of hydrogen with beryllium, carbon and tungsten*; *J. Nucl. Mater.*; 230(1), S. 67–73; Mai 1996.

- [133] M. Menzinger und L. Wahlin: *High Intensity, Low Energy Spread Ion Source for Chemical Accelerators*; *Rev. Sci. Instrum.*; 40(1), S. 102–105; 1969.
- [134] W. Möller und F. Besenbacher: *A note on the $3\text{He} + \text{D}$ nuclear-reaction cross section*; *Nucl. Instrum. Meth.*; 168(1-3), S. 111–114; Jan. 1980.
- [135] W. Möller und W. Eckstein: *Tridyn – A TRIM simulation code including dynamic composition changes*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 2(1-3), S. 814–818; März 1984.
- [136] W. Möller, W. Eckstein und J.P. Biersack: *Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids*; *Comput. Phys. Commun.*; 51(3), S. 355–368; Nov. 1988.
- [137] W. Möller, B.M.U. Scherzer und J. Bohdansky: *Retention and release of deuterium implanted into beryllium*; IPP-JET Report No. 26; March 1985.
- [138] A. Mokhtari und H. Akbarzadeh: *Ab initio calculations of the electronic and structural properties of beryllium-, magnesium- and calcium-nitrides*; *Physica B*; 337(1-4), S. 122–129; Sept. 2003.
- [139] J.F. Moulder, W.F. Stickle et al.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Electronics Inc.; 1995.
- [140] J.C. Nicoitd, J. Delaplace et al.: *Etude des défauts creés dans le beryllium par irradiation a basse temperature*; *J. Nucl. Mater.*; 27(2), S. 147–165; Aug. 1968.
- [141] D.I.R. Norris: *The use of the high voltage electron microscope to simulate fast neutron-induced void swelling in metals*; *J. Nucl. Mater.*; 40(1), S. 66–76; Juli 1971.
- [142] A.S. Nowick und J.J. Burton: *Diffusion in Solids*; Materials Science Series; Academic Press New York - San Francisco - London; 1975.
- [143] M. Oberkofler, M. Reinelt et al.: *Towards a detailed understanding of the mechanisms of hydrogen retention in beryllium*; *Phys. Scr.*; T138, S. 014036; 2009.
- [144] M. Oberkofler, M. Reinelt und Ch. Linsmeier: *Retention and release mechanisms of deuterium implanted into beryllium*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; In Press, Corrected Proof.
- [145] H. Okamoto, L. Tanner und H. Baker: *Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys*; S. 123–127; Monograph Series on Alloy Phase Diagrams; ASM International; 1987.
- [146] J. Paméla, G.F. Matthews et al.: *An ITER-like wall for JET*; *J. Nucl. Mater.*; 363-365, S. 1–11; Juni 2007.
- [147] A.T. Peacock, J.P. Coad et al.: *Impurity coverage and deuterium inventory of beryllium and carbon first wall components after beryllium operation in JET*; *J. Nucl. Mater.*; 176-177, S. 326–331; Dez. 1990.
- [148] R.J.H. Pearce, N. Lam et al.: *ITER relevant outgassing and leakage from different types of in-vessel cabling*; *Fus. Eng. Des.*; 82(5-14), S. 1294–1300; Okt. 2007.
- [149] V. Philipps, Ph. Mertens et al.: *Overview of the JET ITER-like Wall Project*; *Fus. Eng. Des.*; 85(7-9), S. 1581–1586; Dez. 2010.

- [150] R.A. Pitts, A. Kukushkin et al.: *Status and physics basis of the ITER divertor*; *Phys. Scr.*; 2009(T138), S. 014001; 2009.
- [151] J. Rapp, M.R. de Baar et al.: *Highly radiating type-III ELMy H-mode with low plasma core pollution*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 238–241; Juni 2009.
- [152] J. Rapp, Y. Corre et al.: *Integrated scenario with type-III ELMy H-mode edge: extrapolation to ITER*; *Nucl. Fusion*; 49(9), S. 095012; 2009.
- [153] J. Rapp, M.Z. Tokar et al.: *Transport studies of high- Z elements in neon edge radiation cooled discharges in TEXTOR-94*; *Plasma Phys. Control. Fusion*; 39(10), S. 1615; 1997.
- [154] M. Reinelt: *Untersuchungen zur Erosion ultradünner Kohlenstoffschichten und Wasserstoffrückhaltung in Beryllium*; Report IPP 17/7; 2008.
- [155] M. Reinelt, A. Allouche et al.: *Retention mechanisms and binding states of deuterium implanted into beryllium*; *New J. Phys.*; 11(4), S. 043023; 2009.
- [156] M. Reinelt und Ch. Linsmeier: *Temperature programmed desorption of 1keV deuterium implanted into clean beryllium*; *Phys. Scr.*; T128, S. 111–114; 2007.
- [157] M. Reinelt und Ch. Linsmeier: *Ion implanted deuterium retention and release from clean and oxidized beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 568–571; Juni 2009.
- [158] D.M. Roessler, W.C. Walker und E. Loh: *Electronic spectrum of crystalline beryllium oxide*; *J. Phys. Chem. Solids*; 30(1), S. 157–167; Jan. 1969.
- [159] J. Roth: *Sputtering of limiter and divertor materials*; *J. Nucl. Mater.*; 176-177, S. 132–141; Dez. 1990.
- [160] J. Roth, J. Bohdansky et al.: *Sputtering of Be and BeO by light ions*; *J. Nucl. Mater.*; 85-86(Part 2), S. 1077–1079; Dez. 1979.
- [161] J. Roth, E. Tsitrone et al.: *Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures*; *Plasma Phys. Control. Fusion*; 50(10), S. 103001; 2008.
- [162] J. Roth, E. Tsitrone et al.: *Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 1–9; Juni 2009.
- [163] J. Roth, W.R. Wampler und W. Jacob: *Release of deuterium from carbon-deuterium films on beryllium during carbide formation and oxidation*; *J. Nucl. Mater.*; 250(1), S. 23–28; Nov. 1997.
- [164] T. Diaz de la Rubia, N. Soneda et al.: *Defect production and annealing kinetics in elemental metals and semiconductors*; *J. Nucl. Mater.*; 251, S. 13–33; Nov. 1997.
- [165] M.P. Seah und W.A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*; *Surf. Interface Anal.*; 1(1), S. 2–11; 1979.
- [166] V.M. Sharapov, V.Kh. Alimov und L.E. Gavrilov: *Deuterium accumulation in beryllium oxide layer exposed to deuterium atoms*; *J. Nucl. Mater.*; 258-263(Part 1), S. 803–807; Okt. 1998.

- [167] D. Sheppard, R. Terrell und G. Henkelman: *Optimization methods for finding minimum energy paths*; *J. Chem. Phys.*; 128(13), S. 134106–10; Apr. 2008.
- [168] B. Singh: *Damage production, accumulation and materials performance in radiation environment*; *J. Comput.-Aided Mater.*; 6(2), S. 195–214; Mai 1999.
- [169] B.N. Singh: *Effect of grain size on void formation during high-energy electron irradiation of austenitic stainless steel*; *Philos. Mag.*; 29(1), S. 25–42; 1974.
- [170] C.H. Skinner, A.A. Haasz et al.: *Recent Advances on Hydrogen Retention in ITER's Plasma-Facing Materials: Beryllium, Carbon, and Tungsten*; *Fusion Sci. Technol.*; 54, S. 891; 2008.
- [171] D.K. Smith, H.W. Newkirk und J.S. Kahn: *The Crystal Structure and Polarity of Beryllium Oxide*; *J. Electrochem. Soc.*; 111(1), S. 78–87; 1964.
- [172] D.L. Smith: *Physical sputtering model for fusion reactor first-wall materials*; *J. Nucl. Mater.*; 75(1), S. 20–31; Juli 1978.
- [173] G.S. Smith, Q.C. Johnson et al.: *The crystal and molecular structure of beryllium hydride*; *Solid State Commun.*; 67(5), S. 491–494; Aug. 1988.
- [174] M.F. Smith, R.D. Watson et al.: *Concept for a beryllium divertor with in-situ plasma spray surface regeneration*; *J. Nucl. Mater.*; 171(1), S. 158–164; Apr. 1990.
- [175] P. Sofronis und R.M. McMeeking: *Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip*; *J. Mech. Phys. Solids.*; 37(3), S. 317–350; 1989.
- [176] G. Soto, W. de la Cruz und M.H. Farías: *XPS, AES, and EELS characterization of nitrogen-containing thin films*; *J. Electron. Spectrosc.*; 135(1), S. 27–39; März 2004.
- [177] G. Soto, J.A. Díaz et al.: *Beryllium nitride thin film grown by reactive laser ablation*; *Mater. Lett.*; 52(1-2), S. 29–33; Jan. 2002.
- [178] S.E. Stein (Hg.): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard*; Kap. "Mass Spectra"; <http://webbook.nist.gov>, retrieved July 16, 2010.
- [179] K. Sugiyama: private communication.
- [180] K. Sugiyama, K. Krieger et al.: *Hydrogen retention in ITER relevant mixed material layers*; *J. Nucl. Mater.*; 390-391, S. 659–662; Juni 2009.
- [181] R.A. Swalin: *Thermodynamics of solids*; John Wiley & Sons, Inc., New York - London; 1962.
- [182] W.A. Swansiger: *Summary Abstract: Tritium solubility in high purity beryllium*; *J. Vac. Sci. Technol. A*; 4(3), S. 1216–1217; 1986.
- [183] E. Szilagyi, F. Paszti und G. Amsel: *Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 100(1), S. 103–121; Mai 1995.

- [184] E. Szilágyi: *Energy spread in ion beam analysis*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 161-163, S. 37-47; März 2000.
- [185] E. Taglauer: *Edge plasma experiments and material surface effects*; *J. Nucl. Mater.*; 128-129, S. 141-149; Dez. 1984.
- [186] S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range*; *Surf. Interface Anal.*; 21(3), S. 165-176; 1994.
- [187] P.R. Thomas und The JET Team: *Results of JET operation with beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 176-177, S. 3-13; Dez. 1990.
- [188] C. Tomastik, W. Werner und H. Störi: *Oxidation of beryllium – a scanning Auger investigation*; *Nucl. Fusion*; 45(9), S. 1061; 2005.
- [189] H.A.M.G. Vaessen und B. Szteke: *Beryllium in food and drinking water - a summary of available knowledge*; *Food Addit. Contam. A*; 17(2), S. 149-159; 2000.
- [190] S.P. Vagin, P.V. Chakrov et al.: *Microstructural study of hydrogen-implanted beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 258-263(Part 1), S. 719-723; Okt. 1998.
- [191] P. Varga und E. Taglauer: *Preferential sputtering of compounds due to light ion bombardment*; *J. Nucl. Mater.*; 111-112, S. 726-731; Nov. 1981.
- [192] A.G. Varias und J.L. Feng: *Simulation of hydride-induced steady-state crack growth in metals - Part I: growth near hydrogen chemical equilibrium*; *Comput Mech*; 34, S. 339-356; 2004; 10.1007/s00466-004-0578-9.
- [193] A.G. Varias und A.R. Massih: *Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients*; *J. Nucl. Mater.*; 279(2-3), S. 273-285; Juni 2000.
- [194] R. Vianden, E.N. Kaufmann und J.W. Rodgers: *Impurity lattice location in ion-implanted beryllium: Measurements and systematics*; *Phys. Rev. B*; 22(1), S. 63; Juli 1980.
- [195] A. Virag, W. Jäger et al.: *Surface analytical studies of carbon layers on molybdenum for fusion experiments*; *Surf. Interface Anal.*; 12(6), S. 357-358; 1988.
- [196] C.D. Wagner, L.E. Davis et al.: *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*; *Surf. Interface Anal.*; 3(5), S. 211-225; 1981.
- [197] C.D. Wagner, L.E. Davis und W.M. Riggs: *The energy dependence of the electron mean free path*; *Surf. Interface Anal.*; 2(2), S. 53-55; 1980.
- [198] W.R. Wampler: *Retention and thermal release of deuterium implanted in beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 123(1-3), S. 1598-1602; Mai 1984.
- [199] W.R. Wampler: *Trapping of deuterium in beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 196-198, S. 981-985; Dez. 1992.

- [200] C. Weast, R. (Hg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Inc.; 58. Aufl.; 1977.
- [201] U. Weber, P. Deimel et al.: *Influence of hydrogen on the deformation behaviour of a ferritic fine-grained low alloy steel*; *Comp Mater Sci*; 32(3-4), S. 577–587; März 2005.
- [202] J. Wesson: *Tokamaks*; Bd. 118 von *International Series of Monographs on Physics*; Oxford University Press; 3. Aufl.; 2004.
- [203] D.G. Whyte und J.W. Davis: *Tritium recovery in ITER by radiative plasma terminations*; *J. Nucl. Mater.*; 337-339, S. 560–564; März 2005.
- [204] K.L. Wilson, R.A. Causey et al.: *Beryllium—a better tokamak plasma-facing material?*; *J. Vac. Sci. Technol. A*; 8(3), S. 1750–1759; Mai 1990.
- [205] A. Wiltner: *Untersuchungen zur Diffusion und Reaktion von Kohlenstoff auf Nickel- und Eisenoberflächen sowie von Beryllium auf Wolfram*; Report IPP 17/4; 2005.
- [206] K. Wittmaack: *Energy dependence of ion induced electron yields of aluminium and silicon bombarded with Ne+, O+, and O2+*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 58(3-4), S. 317–321; Juni 1991.
- [207] C.H. Woo: *Defect accumulation behaviour in hcp metals and alloys*; *J. Nucl. Mater.*; 27(1-3), S. 90–103; Jan. 2000.
- [208] Q. Yang, D.J. O'Connor und Z. Wang: *Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter*; *Nucl. Instrum. Meth. B*; 61(2), S. 149–155; Aug. 1991.
- [209] Y.W. Yang und P. Coppens: *The electron density and bonding in beryllium metal as studied by Fourier methods*; *Acta Crystallogr. A*; 34(1), S. 61–65; Jan 1978.
- [210] N. Yoshida, S. Mizusawa et al.: *Radiation damage and deuterium trapping in deuterium ion injected beryllium*; *J. Nucl. Mater.*; 233-237(Part 2), S. 874–879; Okt. 1996.
- [211] A.P. Zakharov, A.E. Gorodetsky et al.: *Hydrogen retention in plasma-facing materials and its consequences on tokamak operation*; *J. Nucl. Mater.*; 241-243, S. 52–67; Febr. 1997.
- [212] R. Zalavutdinov, V. Alimov et al.: *Ion-induced beryllium oxidation*; *Protection of Metals*; 43(5), S. 432–435; Sept. 2007.
- [213] S. Zalkind, M. Polak und N. Shamir: *The adsorption of H₂O vs O₂ on beryllium*; *Surf. Sci.*; 385(2-3), S. 318–327; 1997.
- [214] S. Zalkind, M. Polak und N. Shamir: *Adsorption of hydrogen on clean and oxidized beryllium studied by direct recoil spectrometry*; *Appl. Surf. Sci.*; 115(3), S. 273–278; 1997.
- [215] S. Zalkind, M. Polak und N. Shamir: *Oxidation of ion-bombarded vs. annealed beryllium*; *Surf. Sci.*; 513(3), S. 501–510; 2002.
- [216] J.F. Ziegler, J.P. Biersack und U. Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids*; Bd. 1; Pergamon Press, New York; 1984.

- [217] J.F. Ziegler und J.M. Manoyan: *The stopping of ions in compounds; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 35(3-4), S. 215–228; Dez. 1988.
- [218] S.J. Zinkle und K. Farrell: *Void swelling and defect cluster formation in reactor-irradiated copper; J. Nucl. Mater.*; 168(3), S. 262–267; Dez. 1989.

Danksagung

Mein erster Dank geht an meinen Doktorvater **Prof. Dr. Alex Bradshaw** für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit am IPP anzufertigen und für sein aufmerksames Auge auf deren Fortschritt. Als nächstes möchte ich mich bei **PD Dr. Christian Linsmeier** bedanken, von dem ich viel über Physik und Chemie und über den Wissenschaftsbetrieb lernen konnte, und der in diesen Jahren vom Betreuer meiner Arbeit zu einem Freund und Mentor geworden ist. Ein wichtiger Dank geht an **Dr. Matthias Reinelt** für die Einführung in die Möglichkeiten und Tücken der ARTOSS-Apparatur und für viele ausführliche Diskussionen, in denen ich die Denkweise eines Chemikers zu verstehen gelernt habe. Ein gesonderter Dank geht auch an **Dr. Alain Allouche** für den gemeinsamen Kampf um den Abbau von Barrieren zwischen Dichtefunktionaltheorie und Experiment und an **Stefan Lindig** für die Morphologie- und Strukturuntersuchungen und für viele kleine und größere Erleuchtungen bei der Interpretation der Ergebnisse. Ich danke allen derzeitigen und inzwischen ehemaligen Mitgliedern des Bereichs Materialforschung, die zu der wohl einzigartig guten Arbeitsatmosphäre beigetragen haben und es noch tun. Dazu gehören auch alle Schwimmer, Läufer, Kletterer und Kaffeetrinker. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei **Dr. Klaus Schmid** für den unerschöpflichen Strom guter Ideen und scharfer Nebenbemerkungen, bei **Dr. Christoph Adelhelm**, **Dr. Marcin Rasinski** und **Dr. Martin Balden** für die Messungen und Einführungen am Rasterkraftmikroskop und am Elektronenmikroskop, bei **Freimut Koch**, **Till Höschen** und **Thomas Dürbeck** für Hilfe am PC, an der Thermowaage und beim Nachweis der Abwesenheit von Verunreinigungen, bei **Rainer Piechoczek** für die Übernahme der Betreuung des ARTOSS, bei **Dr. Thomas Schwarz-Selinger** für die Ellipsometrie-Messungen und die Einblicke in echte Plasma-Wand-Wechselwirkung an PISCES, bei **Dr. Kazuyoshi Sugiyama** für den bereitwilligen Vergleich unserer Daten, bei **Dr. Florian Kost** für die ach so kurze Zeit als Bürokollegen, bei **Martin Köppen** für unvergessliche Abenteuer bei BESSY, bei **Anne Eggeling** und **Monika Mezger** dafür, dass man stets gern im Sekretariat vorbeischaute, bei **Dr. Matej Mayer** für sein ungebrochenes Interesse für Fragen zur Ionenstrahlanalyse, bei **Dr. Udo von Toussaint** für den mathematisch exakten Verweis auf den einen oder anderen Holzweg, bei dem Beschleunigerteam **Joachim Dorner**, **Arno Weghorn** und insbesondere **Michael Fußeder** und **Peter Matern** sowie bei dem von **Albert Holzer** geführten Techniker-Pool dafür, dass sie stets mit einem Uhrmacher-Kreuzschlitzschraubendreher und einer Rohrzange bereitstehen, und bei **Prof. Dr.-Ing. Harald Bolt** sowie **Dr. Joachim Roth** für deren fürsorgliche Art den Bereich MF zu leiten, welche viel zur familiären Atmosphäre beigetragen hat.

Schließlich geht ein Dank auch an meine Freunde außerhalb des Bereichs für ihre Unterstützung und dafür, dass sie meine letzthin etwas dürftige Beteiligung an sozialen Aktivitäten entschuldigen. Diesbezüglich geht auch ein besonders großer Dank an Bettina, die neben mir selbst wohl die schwerste Last an meiner Arbeit getragen hat. Für die Stütze, die Du mir gibst, bin ich Dir aufrichtig dankbar.

Abschließend danke ich meinem Bruder, der mich mit seinem felsenfesten Glauben an mich und seinem eigenen wissenschaftlichen Ehrgeiz motiviert. Und ich danke meinen Eltern. Ohne

Danksagung

Euch und Eure bedingungslose Unterstützung wären weder diese Arbeit noch mein bisheriger Lebensweg in dieser Weise möglich gewesen. Daher möchte ich Euch nicht nur diese Zeilen sondern auch alle vorhergehenden widmen.

Veröffentlichungen

- M. Oberkofler, M. Reinelt, S. Lindig und Ch. Linsmeier
Structure-dependent deuterium release from ion implanted beryllium: comparison between $Be(1\ 1\ \bar{2}0)$ and $Be(poly)$
Nucl. Instrum. Meth. B; 267(4), S. 718–722; 2009
- F. Kost, Ch. Linsmeier, M. Oberkofler, M. Reinelt, M. Balden, A. Herrmann und S. Lindig
Investigation of chemical phase formation in the ternary system beryllium, carbon and tungsten with depth-resolved photoelectron spectroscopy
J. Nucl. Mater.; 390-391, S. 975–978; 2009
- M. Reinelt, A. Allouche, M. Oberkofler und Ch. Linsmeier
Retention mechanisms and binding states of deuterium implanted into beryllium
New J. Phys.; 11(4), S. 043023; 2009
- M. Oberkofler, M. Reinelt, A. Allouche, S. Lindig und Ch. Linsmeier
Towards a detailed understanding of the mechanisms of hydrogen retention in beryllium
Phys. Scr.; T138(T138), S. 014036; 2009
- A. Allouche, M. Oberkofler, M. Reinelt und Ch. Linsmeier
Quantum modeling of hydrogen retention in beryllium bulk and vacancies
J. Phys. Chem. C; 114(8), S. 3588–3598; 2010
- M. Oberkofler und Ch. Linsmeier
Properties of nitrogen-implanted beryllium and its interaction with energetic deuterium
Nucl. Fusion; 50(12), S. 125001; 2010
- M. Oberkofler und Ch. Linsmeier
Deuterium release from implanted beryllium and beryllium oxide
J. Nucl. Mater.; In Press, Corrected Proof
- M. Oberkofler, M. Reinelt und Ch. Linsmeier
Retention and release mechanisms of deuterium implanted into beryllium
Nucl. Instrum. Meth. B; In Press, Corrected Proof

Vorträge und Poster

- M. Oberkofler, Ch. Adelhelm und F. Kost
Spektroskopie an Rumpf- und Valenzelektronen – EDC, CFS, CIS, NEXAFS – Ideen für BESSY
IPP Oberflächenseminar in Garching, Vortrag (2007)
- M. Oberkofler
Messungen an BESSY im August 2007 – Teil 1
IPP Oberflächenseminar in Garching, Vortrag (2007)
- M. Oberkofler
Messungen an BESSY im August 2007 – Teil 2 – Valenzbänder, CIS/CFS, NEXAFS
IPP Oberflächenseminar in Garching, Vortrag (2007)
- M. Oberkofler
Entstehung von elektronischen Bandstrukturen – Wozu UPS?
IPP Oberflächenseminar in Garching, Vortrag (2008)
- F. Kost, Ch. Linsmeier, M. Oberkofler, M. Reinelt, M. Balden, A. Herrmann und S. Lindig
Investigation of the ternary system beryllium, carbon and tungsten with depth-resolved photoemission spectroscopy
PSI-18 in Toledo, Poster (2008)
- M. Reinelt, M. Oberkofler und Ch. Linsmeier
Deuterium retention in clean beryllium at the ARTOSS experiment
Besuch des Fachbeirats am IPP in Garching, Poster (2008)
- M. Oberkofler
Effects of ion energy on the release of deuterium from single and polycrystalline beryllium
IPP PhD-Kolloquium in Garching, Vortrag (2008)
- M. Oberkofler
Mechanisms of hydrogen retention in beryllium and how density functional theory can help us
IPP Oberflächenseminar in Garching, Vortrag (2009)

- M. Oberkofler, M. Reinelt, A. Allouche, S. Lindig und Ch. Linsmeier
Towards a detailed understanding of the mechanisms of hydrogen retention in beryllium
PFMC-12 in Jülich, Poster (2009)
- M. Oberkofler, M. Reinelt, S. Lindig, M. Racinski und Ch. Linsmeier
Hydrogen retention mechanisms in beryllium
EFDA SEWG-meeting in Culham, Vortrag (2009)
- M. Köppen, J. Du, H. Löchel, M. Oberkofler, V. Paffenholz, M. Richly, J. Riesch, A. Vollmer und Ch. Linsmeier
Investigation of reaction mechanisms in quaternary surfaces with energy-resolved photoelectron spectroscopy
Joint BER II and BESSY II Users' Meeting in Berlin, Poster (2009)
- M. Oberkofler, M. Reinelt, A. Allouche, S. Lindig und Ch. Linsmeier
Towards a detailed understanding of the mechanisms of hydrogen retention in beryllium
Besuch des Fachbeirats am IPP in Greifswald, Poster (2009)
- M. Oberkofler
Deuterium release from ion implanted beryllium
IPP PhD-Kolloquium in Garching, Vortrag (2009)
- M. Köppen, J. Du, H. Löchel, M. Oberkofler, V. Paffenholz, M. Richly, J. Riesch, A. Vollmer und Ch. Linsmeier
Untersuchung der Reaktionsmechanismen in quartären Oberflächen mit energieaufgelöster Photoelektronenspektroskopie
SNI-Tagung in Berlin, Poster (2010)
- M. Oberkofler
Recent experiments on nitrogen implanted into beryllium
IPP Oberflächenseminar in Garching, Vortrag (2010)
- M. Oberkofler, M. Köppen und Ch. Linsmeier
Interaction of beryllium as a first wall material with energetic nitrogen ions
PSI-19 in San Diego, Poster (2010)
- M. Oberkofler, S. Lindig, M. Reinelt und Ch. Linsmeier
Deuterium release from implanted beryllium and beryllium oxide
PSI-19 in San Diego, Poster (2010)
- M. Oberkofler
Evaluation of nitrogen interaction with the beryllium wall
JET-ITER-like wall meeting WG6, Vortrag (2010)

- M. Oberkofler
D retention in pure beryllium, beryllium oxide and beryllium nitride
EFDA SEWVG-meeting in Jülich, Vortrag (2010)
- M. Oberkofler
Properties of nitrogen-implanted beryllium and its interaction with energetic deuterium
IPP Bereichsseminar Materialforschung in Garching, Vortrag (2010)
- M. Oberkofler, M. Reinelt und Ch. Linsmeier
Retention and release mechanisms of deuterium implanted into beryllium
IISC-18 in Gatlinburg, Vortrag (2010)
- Ch. Linsmeier, M. Oberkofler, M. Köppen und T.-V. Phan
Ion-induced beryllium nitride formation and its influence on deuterium retention
IISC-18 in Gatlinburg, Poster (2010)
- M. Oberkofler
Plasma-wall interaction in seeded plasmas at JET, AUG and in laboratory experiments
IPP Bereichsklausur Materialforschung auf Schloss Ringberg, Vortrag (2010)