



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Spektroskopische Untersuchung des
Zustandes von Helium in Blasen in
Aluminium und Nickel**

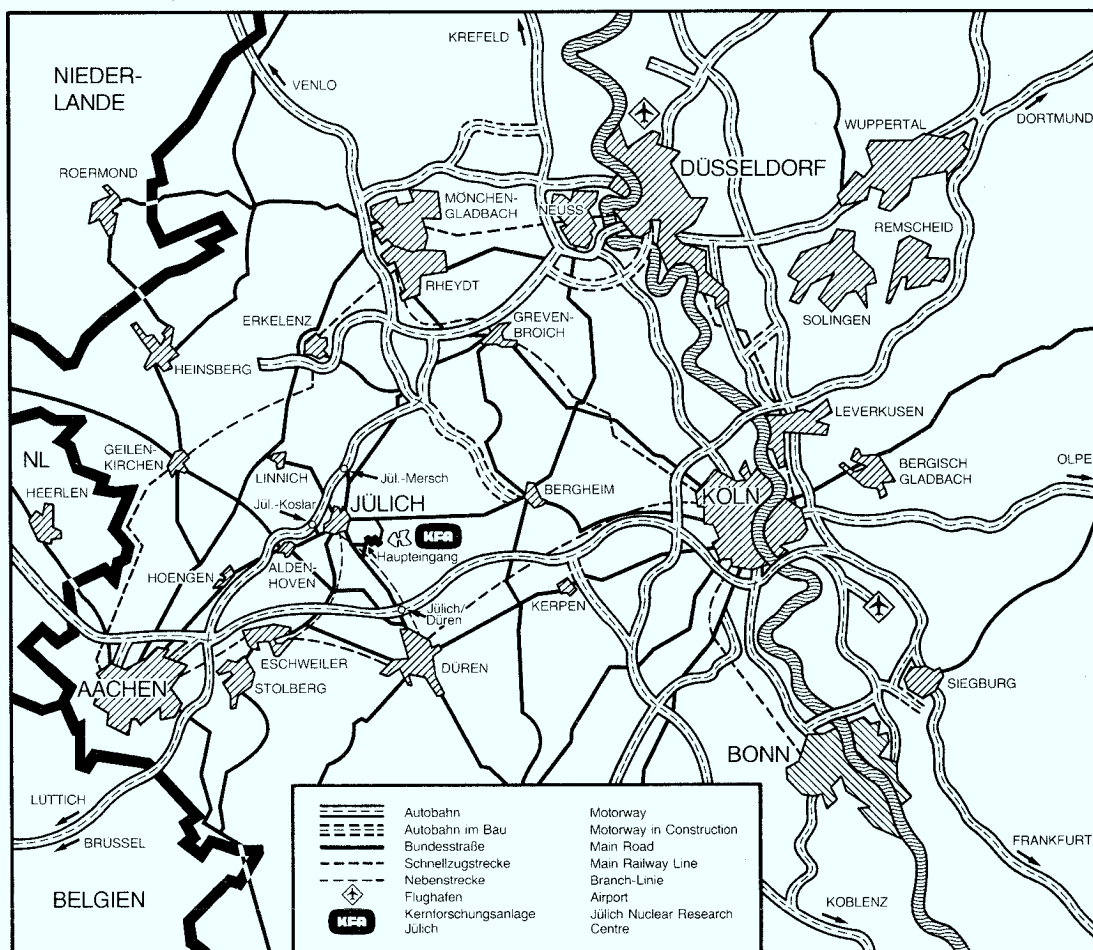
von

R. Manzke

Jül - 1814

November 1982

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1814

Institut für Festkörperforschung Jül - 1814

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d

Spektroskopische Untersuchung des Zustandes von Helium in Blasen in Aluminium und Nickel

von

R. Manzke

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Abstract

The physical state of helium in small bubbles in aluminium and nickel films (500 - 1000 Å thick) with average He concentrations between 1 and 30 at.% has been investigated by transmission electron energy-loss spectroscopy (EELS) with 50 and 200 KeV electrons using a new UHV-spectrometer, transmission electron microscopy (TEM), and proton enhanced scattering (PES).

We found that the energy shift ΔE of the He $1^1S_0 - 2^1P_1$ transition is proportional to the He density n in the bubbles. The proportionality factor is $(24 \pm 5) \text{ Å}^3 \text{ eV}$. The maximum He density has been observed in the smallest bubbles with diameter of about 10 Å. We found a maximum density of $(0.14 \pm 0.03) \text{ Å}^{-3}$ in Al and up to 0.20 Å^{-3} in Ni which is 10 times as high as the density of liquid He at 4.2 K and 1 bar. Using an equation of state for extremely dense He these densities correspond to He pressures in the bubbles of 130 Kbar in Al and 500 Kbar in Ni. These values are close to the limits of the material strength of the metals.

Applying the relation between ΔE and n on the dose and temperature dependence of the He $1S-2P$ transition shows that during room temperature implantation bubble nucleation in Al takes place predominantly for He concentrations $C_{\text{He}} < 6 \text{ at.}\%$. In excess of 6 at.% the bubble concentration decreases rapidly with increasing C_{He} indicating the onset of bubble migration and coalescence. In the annealing temperature range $20^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$ the He bubbles grow by emission of interstitial loops while for $T > 200^\circ\text{C}$ bubble growth is controlled by thermal vacancy absorption.

In addition plasmon excitations on the bubble surfaces in Al have been investigated. Excitation eigenmodes with $l > 1$ have been observed for the first time.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
0. <u>Zusammenfassung</u>	
1. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2. <u>Elektronen-Energieverlustspektroskopie an Metall-Heliumblasen-Systemen</u>	3
2.1. Volumen Anregungen	3
2.2. Oberflächenanregungen	5
2.3. Elektronische Eigenschaften des Systems Al-Heliumblasen	9
A) Dielektrische Funktion des Al	11
B) Dielektrische Funktion des He	13
3. <u>Experimenteller Teil und Ergebnisse</u>	16
3.1. Meßapparaturen	16
A) 50 KeV-Spektrometer	16
B) 200 KeV-Spektrometer	18
3.2. Schichtenpräparation und Charakterisierung	22
A) Aluminiumfilme	22
B) Nickelfilme	22
3.3. Implantation mit He^+ -Ionen	23
3.4. Temperung der Al-He-Proben	24
3.5. Bestimmung der He-Konzentration, Trapping-Kurve	24
3.6. Charakterisierung der bestrahlten Proben, Blasengrößenverteilung, Blasenkonzentration	26
3.6.1. Al-He-Proben	26
A) Linearer Trapping-Bereich, $\phi < 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$	26
B) Reemissionsbereich, $\phi > 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$	29
C) Mikrostruktur von getemperten Proben	31
3.6.2. Ni-He-Proben	31

	Seite
4. <u>Diskussion der Meßergebnisse</u>	33
4.1. He-Blasen in Aluminium	33
4.1.1. Bestimmung der He-Dichte aus dem He 1^1S_0 - 2^1P_1 -Übergang	33
A) Durch Auswertung von EELS und TEM bei Raumtemperaturimplantation	33
B) Durch Auswertung der He $1S$ - $2P$ - Übergangsenergie thermisch re- laxierter Blasen	40
C) Durch Auswertung der Dosisabhängig- keit der He $1S$ - $2P$ -Übergangsenergie im linearen Trapping-Bereich	41
D) Durch Auswertung athermischer Pro- zesse	43
E) Vergleich mit theoretischen Ergeb- nissen, He-Druck	46
F) Dichteabhängigkeit der Linienbreite	53
4.1.2. Bestimmung der Blasenkonzentration, Aus- sagen zur Blasennukleation	54
4.1.3. Temperaturabhängigkeit der He $1S$ - $2P$ - Übergangsenergie, Aussagen zum Blasen- wachstum	57
4.1.4. Blasenoberflächenplasmonen	64
A) Nachweis höherer Moden	64
B) Dosisabhängigkeit der Dipolmode	68
C) Temperaturabhängigkeit der Dipolmode	76
4.2. He-Blasen in Nickel	79
5. <u>Wichtigste Ergebnisse</u>	83
Literaturverzeichnis	85

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) in Transmission bei 50 bzw. 200 KeV mit einem neuartigen UHV-Spektrometer, Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und verstärkten Protonenrückstreuung (PES) wird das Helium in Blasen in Aluminium- und Nickelschichten von 500 - 1000 Å Dicke und He-Konzentrationen zwischen 1 und 30 at.‰ untersucht.

Man findet, daß die Energieverschiebung ΔE des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs proportional zur He-Dichte n in den Blasen ist. Der Proportionalitätsfaktor beträgt $(24 \pm 5) \text{ Å}^3 \text{ eV}$. Die maximale He-Dichte beträgt in den kleinsten untersuchten Blasen (Durchmesser etwa 10 Å) in Al $(0.14 \pm 0.03) \text{ Å}^{-3}$ und in Ni etwa 0.20 Å^{-3} , was etwa der 10fachen Dichte von flüssigem He bei 4.2 K und 1 bar entspricht. Durch Anwendung einer Zustandsgleichung für extrem dichtes He werden He-Drücke in diesen Blasen von 130 Kbar in Al und 500 Kbar in Ni bestimmt. Diese Drücke sind nahe den Grenzwerten der Materialfestigkeit der Metalle.

Die Anwendung des Zusammenhanges zwischen ΔE und n auf die Dosis- und Temperaturabhängigkeit des He $1S-2P$ -Übergangs zeigt, daß die Blasenbildung bei Raumtemperatur in Al im wesentlichen für He-Konzentrationen $C_{\text{He}} \leq 6 \text{ at.‰}$ erfolgt. Für $C_{\text{He}} > 6 \text{ at.‰}$ nimmt die Blasenkonzentration stark ab, was auf Blasenwanderung mit nachfolgender Koagulation hinweist. Im Temperaturbereich $20^\circ \text{C} \leq T \leq 200^\circ \text{C}$ wachsen die He-Blasen in Al durch das Ausstoßen von Zwischengitter-Veretzungsringen, während sie für $T > 200^\circ \text{C}$ durch die Absorption thermischer Leerstellen wachsen.

Im weiteren werden die Plasmonenanregungen auf den Blasenoberflächen in Al untersucht, wobei erstmals höhere Anregungsmoden ($l > 1$) experimentell nachgewiesen werden.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Helium ist in Metallen aufgrund seiner großen Elektro-negativität praktisch unlöslich /1.1/. Daher sammelt es sich nach dem Einbringen in ein Metall durch Implantation oder durch Anregung von Kernzerfällen in Form von Blasen an, in denen in Abhängigkeit von der Blasengröße Helium-drücke bis zu einigen hundert Kilobar vermutet wurden /1.2/ - /1.6/.

Der Zustand des Heliums unter diesen extremen Bedingungen bestimmt wesentlich die Bildung und das Wachstum der Blasen, sowie die daraus resultierenden Folgeprozesse für das Metall. Im Volumen wird ein Schwellen und Verspröden des Materials beobachtet, während in der Nähe der Oberfläche hohe Heliumkonzentrationen zu Oberflächenerosion durch das Aufreißen von Blasen (Blister) oder zur Ausbildung porö-ser Schichten führen /1.7/. Damit ist das Studium des thermo-dynamischen Zustandes des Heliums in Blasen für das physi-kalische Verständnis der Bestrahlungsfolgen von besonderem Interesse.

Die Anregung, den thermodynamischen Zustand des Heliums in den Blasen mit spektroskopischen Methoden zu untersuchen, geht auf eine theoretische Arbeit von OHTAKA und LUCAS /1.8/ aus dem Jahr 1978 zurück. Danach wird gegen-über gasförmigem Helium unter Normalbedingungen der Helium 1^1S_0 - 2^1P_1 -Übergang als Funktion der Heliumdichte (bzw. des Druckes) in den Blasen in der Anregungsenergie verschoben und verbreitert, was inzwischen auch experimentell mittels optischer Absorptionsspektroskopie /1.9/ und Elektronen-Energieverlustspektroskopie /1.10/ - /1.14/ nachgewiesen wurde. Eine erste theoretische Abschätzung der Heliumdichte in den Blasen aus der Energieverschiebung des Heliumüber-gangs wurde von RIFE et al /1.11/ diskutiert. Die Bestimmung des Heliumdruckes in den Blasen ist bisher nicht durchge-führt worden.

Neben der atomaren Anregung des Heliums in den Blasen bie-tet die Elektronen-Energieverlustspektroskopie zusätzlich die Möglichkeit, die Valenz-Elektronen in Metallen kollektiv anzuregen. Für die Metall-Heliumblasen-Systeme ist dabei die kollektive Anregung von Ladungsdichteschwingungen auf den konkaven Blasenoberflächen (die in dieser Arbeit kurz Blasenoberflächenplasmonen genannt werden) von Interesse, da ihre Resonanzfrequenz und Intensität von den dielektrischen Eigenschaften des Heliums in den Blasen abhängt. Die dielek-trischen Eigenschaften des Heliums wiederum sind eine Funktion der Dichte. Experimentell sind die Blasenoberflächenplasmonen bisher aufgrund der schwierigen Präparation geeigneter Systeme nur wenig untersucht worden. Eine erste quantitative Un-tersuchung wird in /1.10/ beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird über Elektronen-Energie-verlustmessungen (EELS = Electron-Energy Loss Spectroscopy), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und verstärkte Protonenrückstreuung (PES = Proton Enhanced Scattering) an Heliumblasen in Aluminium und Nickel berichtet. Für diese ersten Untersuchungen wurde Aluminium aufgrund des nahezu freien Elektronengasverhaltens seiner sp-Elektronen gewählt. Das Ziel der Untersuchungen ist, an mittels TEM und PES charakterisierten Proben

1. experimentell den Zusammenhang zwischen der Energieverschiebung des He 1^1S_0 - 2^1P_1 -Übergangs und der He-Dichte in den Blasen mit hoher Genauigkeit zu ermitteln und
2. den He-Druck in den Blasen quantitativ zu bestimmen.

Diese Ergebnisse werden dann angewendet, um

1. durch die Messung der Dosis- und Temperaturabhängigkeit der Blasenpopulation die Bildung, das Wachstum und die Wanderung von He-Blasen in Al zu untersuchen,
2. die Anregung von Blasenoberflächenplasmonen in Al systematisch zu studieren und
3. die He-Dichte und den He-Druck in den Blasen in Ni-He-Proben zu bestimmen.

2. Elektronen-Energieverlustspektroskopie an Metall-Heliumblasen-Systemen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Experimente benötigt werden, vorgestellt. Im ersten Teil wird das Elektronen-Energieverlustexperiment dargestellt und die meßbaren elektronischen Anregungen diskutiert. Danach werden die spezifischen elektronischen Eigenschaften des Systems Metall-Heliumblasen vorgestellt.

2.1. Volumenanregungen

Für die Bestimmung und Charakterisierung elektronischer Anregungen in Festkörpern (Interbandübergänge, Plasmonen etc. /2.1/-/2.5/) und Gasen (diskrete Energieniveaus etc. /2.6/2.7/) hat sich die Elektronen-Energieverlustspektroskopie als erfolgreiche Methode erwiesen. Für die Untersuchung von Festkörpern wird das Verfahren im folgenden beschrieben, wobei die Resultate sinngemäß auch für Gase gelten. In Fig. 2.1 ist das Streuexperiment schematisch dargestellt.

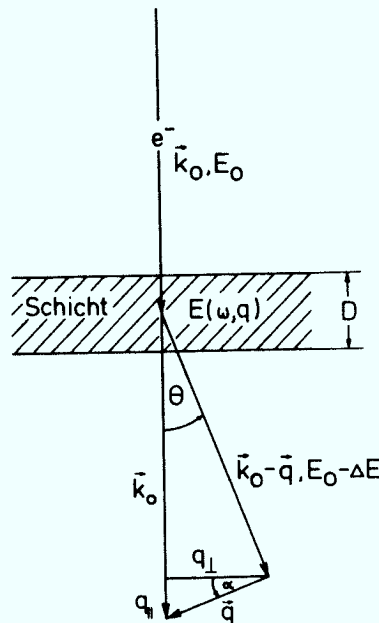


Fig. 2.1 Schematische Darstellung des Elektronenstreuexperimentes.

Dabei werden dünne Festkörperschichten der Dicke D mit schnellen Elektronen (Energie E_0 und Impuls $\vec{p}_0 = \hbar \vec{k}_0$)

durchstrahlt, wobei sie durch inelastische Stoßprozesse einen Teil ihrer Energie $E = \hbar\omega$ ($E \ll E_0$) und ihres Impulses $\hbar\vec{q}$ ($|\hbar\vec{q}| \ll |\hbar\vec{k}_0|$) auf die Festkörperelektronen übertragen und um den Winkel θ in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut werden. Die Probendicke beträgt für die typischen Primärenergien der Elektronen zwischen 50 und 200 KeV etwa 500 bis 2000 Å. Für Volumen Anregungen ist die differentielle Energieverlustwahrscheinlichkeit für einen Einfachverlust nach der dielektrischen Theorie /2.8/-/2.10/ durch

$$\bar{P}_1 = \frac{dP_1(E, \vec{\theta})}{dE d\Omega} = \left(\frac{e}{\pi \hbar v} \right)^2 D \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(E, q)} \right) \frac{1}{\vec{\theta}^2 + \theta_E^2} \quad (2.1)$$

gegeben. Dabei ist der übertragene Impuls nach

$$(\hbar\vec{q})^2 = (\hbar\vec{k}_0)^2 \cdot (\vec{\theta}^2 + \theta_E^2) \text{ mit dem Streuwinkel } \theta$$

verknüpft, wobei

$\vec{\theta}$ = Richtung des gestreuten Elektrons, gegeben durch den Azimutwinkel ϕ und den Streuwinkel θ ,

$$\theta_E = E/(|\vec{p}_0| \cdot v) = E/(2 \cdot E_0),$$

v = Geschwindigkeit der einlaufenden Elektronen,

e = Elementarladung des Elektrons

und $\operatorname{Im}(-1/\epsilon(E, q))$ = die Energieverlustfunktion.

Die Komponenten des übertragenen Wellenvektors berechnen sich bei Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung für kleine Streuwinkel θ (wegen $|\vec{q}| \ll |\vec{k}_0|$ stets erfüllt) zu

$$q_{\parallel} = k_0 \cdot E/(2 \cdot E_0) \quad \text{und} \quad q_{\perp} = k_0 \cdot \theta. \quad (2.2)$$

Aus Glg. (2.1) ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen für die Anregung von Volumenverlusten:

1. Da für Elektronenenergien zwischen 50 und 200 KeV $\theta_E \ll \theta$, nimmt die Verlustwahrscheinlichkeit $\bar{P}_1$ mit θ^2 ab.
2. $\bar{P}_1$ ist proportional zur Energieverlustfunktion, die nach

$$\operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(E, q)} \right) = \frac{\epsilon_2(E, q)}{\epsilon_1^2(E, q) + \epsilon_2^2(E, q)} \quad (2.3)$$

mit der für das Material charakteristischen dielektrischen Funktion

$$\epsilon(E, q) = \epsilon_1(E, q) + i\epsilon_2(E, q)$$

verknüpft ist.

Die Intensitätsverteilung der einfach gestreuten Elektronen $I_1(E, \vec{\theta})$, das EELS-Spektrum, erhält man aus Glg. (2.1) bei Berücksichtigung der endlichen apparativen Energie- und Winkelauflösung durch die Faltungsintegration

$$I_1(E, \vec{\theta}) = I_0 \iint I(E') \bar{P}_1(E-E', \vec{\theta}-\vec{\theta}') I(\vec{\theta}') dE' d\Omega'. \quad (2.4)$$

Dabei ist das Integral über alle Energien E' und Raumwinkel $d\Omega' = \theta' \cdot d\theta' \cdot d\phi'$ zu bilden, für die die Verteilungsfunktionen $I(E')$ und $I(\theta')$ größer Null sind. Die Verteilungsfunktionen werden experimentell bestimmt. I_0 ist die Maximalintensität der elastisch gestreuten Elektronen /2.11/.

In Glg. (2.4) wird $\bar{P}_1$ aus Glg. (2.1) eingesetzt, wobei die Integrationen getrennt ausgeführt werden können, da wegen $|\vec{\theta}| \gg \theta_E$ die Integration über θ' unabhängig von E' ist. $\text{Im}(-1/\epsilon)$ ist unter der Annahme, daß die Energieverlustfunktion bei einer Energieänderung von der Größenordnung der Halbwertsbreite des Primärstrahls nur wenig variiert, ebenfalls von E' unabhängig. Damit erhält man durch Umformen von Glg. (2.4) die Energieverlustfunktion

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon(E, q)}\right) = \frac{I_1(E, \theta)}{I_0} \left(\frac{\pi \hbar v}{e}\right)^2 \frac{1}{D} \frac{1}{G \cdot F(E, \theta)}, \quad (2.5)$$

wobei die Faltungsintegration auf eine Division durch Faltungsfunktionen ($F(E, \theta)$ = Winkelfaltungsfunktion /2.3/ und G = Energiefaltungsfunktion oder das Integral über die Energieverteilung) reduziert wurde.

Damit bietet die Elektronen-Energieverlustspektroskopie die Möglichkeit, über die Bestimmung der dielektrischen Funktion $\epsilon(E, q)$ die elektronischen Eigenschaften eines Materials zu untersuchen[†].

2.2. Oberflächenanregungen

Zusätzlich zu den Energieverlusten im Volumen verlieren die Elektronen einen Teil ihrer Energie durch Oberflächenanregungen an den Grenzflächen der Probe. Dieses sind

[†]Da in der vorliegenden Arbeit eine weitergehende Auswertung der EELS-Spektren (Bestimmung z. B. der optischen Konstanten, Vielfachverluste) nicht benötigt wird, soll hier nur auf die Arbeit von DANIELS et al /2.3/ verwiesen werden.

1. die äußeren Oberflächen der zu untersuchenden Metallschichten (Grenzfläche: Metall-Vakuum oder Metall-Metalloxyd-Vakuum), die von RAETHER /2.5/ ausführlich beschrieben werden und
2. bei den hier untersuchten Systemen Metall-Heliumblasen zusätzlich die inneren Oberflächen, die durch die Blasen im Metallvolumen gebildet werden.

Für kugelförmige innere Oberflächen in einem Metall bestimmt NATTA /2.12/ im Rahmen der dielektrischen Theorie die Eigenfrequenzen der l-poligen Ladungsdichteschwingung auf der Oberfläche zu

$$\omega_l^2 = \omega_p^2 \cdot (1 + 1) / \{1(\epsilon + 1) + 1\} ; \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.6)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Mediums innerhalb des Hohlraums und der Plasmafrequenz ω_p des umgebenden Metalls.

Für leere Hohlräume (Voids) ist die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 des Vakuums in Glg. (2.6) einzusetzen, während in unserem Fall die Dielektrizitätskonstante des He in den Blasen, ϵ_{He} , die Eigenfrequenzen bestimmt. In Fig. 2.2 sind einige Eigenmoden dieser Oberflächenplasmaschwingungen skizziert:

Die $l = 0$ -Mode (sog. atmende Mode) wird unabhängig vom Medium in dem Hohlraum bei $\omega_{l=0} = \omega_p$ angeregt, also bei der Plasmafrequenz des umgebenden Metalls. Für Al ist diese 15 eV.

Die Anregungsfrequenz der $l = 1$ -Mode (Dipolmode) beträgt für den Fall eines leeren Hohlraums ($\epsilon = \epsilon_0 = 1$) $\omega_{l=1} = \sqrt{2/3} \omega_p$, wobei die Anregungsenergie im Al

$$\hbar\omega_{l=1} = \sqrt{2/3} \hbar\omega_p = 12.3 \text{ eV} \text{ beträgt.}$$

Den Grenzwert $l \rightarrow \infty$ findet man bei $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$, der Anregungsenergie des Oberflächenplasmons einer ebenen, oxydfreien Aluminiumoberfläche. Dieses wird auch erwartet, da die hohen Moden gegenüber der Oberflächenkrümmung unempfindlich sind. Mit zunehmendem ϵ verschieben sich die Moden zu geringeren Energien.

Die differentielle Anregungswahrscheinlichkeit der Oberflächenplasmonmoden für Elektronen wurde von ASHLEY und

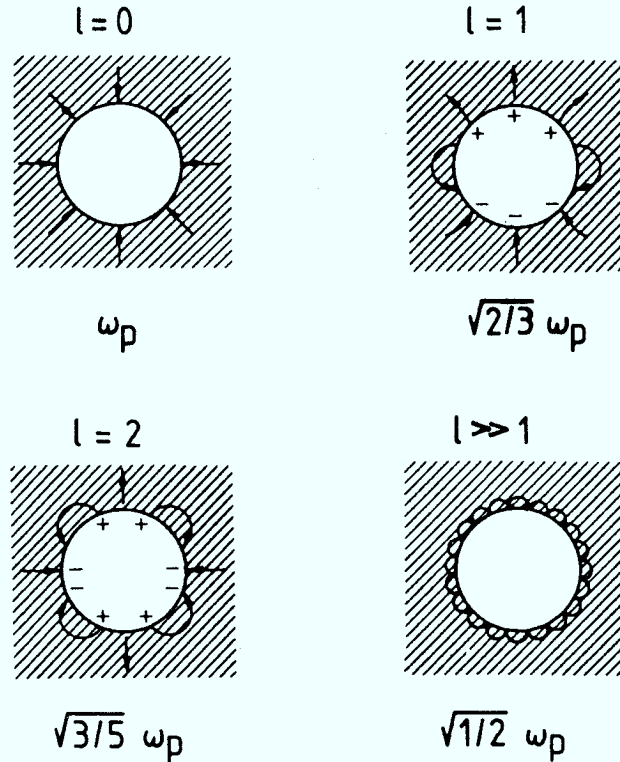


Fig. 2.2 Schematische Darstellung einiger Eigenmoden der kollektiven Ladungsdichteschwingungen in Hohlräumen. Jede Mode ist $(2l + 1)$ -fach entartet.

FERRELL /2.13/ im Rahmen einer hydrodynamischen Theorie[†] zu

$$\bar{P}_1 = \frac{dP_1}{d\Omega} = \frac{3}{4} \frac{\Delta V}{V} \frac{e^2 D \hbar \omega_1}{r^2 E_0^2} \frac{(2l + 1)^3}{\{l(\epsilon_0 + 1) + 1\}} \cdot \frac{j_l^2(k \cdot r)}{\{\theta^2 + (\hbar \omega_1 / (2E_0))^2\}^2} \quad (2.7)$$

berechnet. Dabei ist j_l die sphärische Besselfunktion der Ordnung l , E_0 = kinetische Energie der Elektronen, θ der Streuwinkel, r der Radius des Hohlraums oder der Blase, D die Schichtdicke und $\Delta V/V$ das auf das Volumen des umgebenden Metalls bezogene Volumen der Hohlräume oder Blasen (Füllfaktor).

[†]Die Ergebnisse sind inzwischen durch eine quantenmechanische Rechnung bestätigt /2.14/.

Für die typische experimentelle Bedingung $E_0 \gg \hbar\omega_1$ ist

$$k = \left(\frac{2 m E_0}{\hbar^2} \{ \theta^2 + (\hbar\omega_1/(2E_0))^2 \} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mit der freien Elektronenmasse m .

Für die Diskussion der Moden des Blasenoberflächenplasmons ist es sinnvoll, $dP_1/d\Omega$ auf die differentielle Anregungswahrscheinlichkeit des Volumenplasmons $dP_{VP}/d\Omega$ des umgebenden Metalls zu beziehen. Im Grenzfall vernachlässigbarer Dämpfung ($g \rightarrow 0$) für die Anregung der nahezu freien Elektronen des Metalls (Elektronenplasma) wird $\text{Im}(-1/\epsilon)$ aus Glg. (2.3) zu einer Deltafunktion /2.8/

$$\lim_{g \rightarrow 0} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} = \frac{\pi}{2} \delta(1 - \omega_p/\omega) ; \quad \omega > 0$$

und die differentielle Anregungswahrscheinlichkeit für ein Volumenplasmon ergibt sich nach Glg. (2.1) zu

$$P_{VP} = \frac{dP_{VP}}{d\Omega} = \frac{\hbar^2 \cdot D}{4 \pi m e^2 E_0} \frac{\hbar\omega_p}{\theta^2 + (\hbar\omega_p/(2E_0))^2} \cdot 1 \quad (2.8)$$

Mit den Glg. (2.7) und (2.8) läßt sich das Verhältnis zwischen der Anregungswahrscheinlichkeit einer beliebigen Oberflächenplasmonmode und der Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Volumenplasmons für die Streuung in Vorwärtsrichtung ($\theta = 0$) hinschreiben:

$$\left(\frac{(1/D) dP_1/d\Omega}{(1/D) dP_{VP}/d\Omega}_{\theta=0} \right) = 6 \cdot \pi \frac{\Delta V}{V} \frac{\{1(\epsilon + 1) + 1\}^{1/2} (2l + 1)^3}{(1 + 1)^{3/2}} \cdot \frac{j_l^2(x\{(1 + 1)/(1(\epsilon + 1) + 1)\}^{1/2})}{x^2} \quad (2.9)$$

mit $x = r \cdot \hbar\omega_p (2m/E_0)^{1/2}/(2\hbar)$. Aus Glg. (2.9) folgen zwei wichtige Eigenschaften für die Anregung von Oberflächenplasmonmoden:

1. Die Anregungsfrequenz der $l = 0$ -Mode ist $\omega_{l=0} = \omega_p$ und P_0 ist P_{VP} überlagert.
2. Für kleine Hohlräume (oder Blasen) wird im wesentlichen nur die Dipolmode ($l = 1$) angeregt, während für große Hohlräume die Anregungswahrscheinlichkeit für höhere Moden stark zunimmt.

Zusätzliche Einflüsse auf die Anregung von Oberflächenplasmonmoden in Hohlräumen, wie die Wechselwirkung zwischen zwei Hohlräumen /2.15/ - /2.18/, die Wechselwirkung zwischen Hohlräumen und der Probenoberfläche /2.19/ und der Einfluß der Blasenform /2.20/2.21/, der Blasengröße (räumliche Dispersion) und der Retardierung /2.21/ sind bisher nur theoretisch untersucht worden. Diese werden in Kap. 4.1.4. diskutiert.

2.3. Elektronische Eigenschaften des Systems Al-Heliumblasen

In Fig. 2.3 ist ein Modell des betrachteten Systems dargestellt. In eine Metallmatrix, beschrieben durch die komplexe dielektrische Funktion ϵ^M , sind kugelförmige Heliumblasen mit einem mittleren Radius r und einer Blasendichte n_B (= Anzahl der Blasen pro Volumeneinheit) eingebettet. Die dielektrischen Eigenschaften des Heliums in den Blasen werden durch ϵ^{He} beschrieben. Als Metall wählen wir Al, da es aufgrund des nahezu freien Elektronengasverhaltens seiner sp-Elektronen einfach zu beschreiben ist.

Vor der Diskussion der elektronischen Eigenschaften sollen die charakteristischen elektronischen Anregungen des Systems Al-Heliumblasen anhand eines typischen EELS-Spektrums besprochen werden. In Fig. 2.4 ist das Spektrum einer auf 13 at.% He implantierten Al-Schicht mit der unbestrahlten Al-Schicht im Energiebereich $0.5 \text{ eV} \leq E \leq 38 \text{ eV}$ verglichen.

Die dominierenden Peaks in beiden Spektren entsprechen der Anregung des Volumenplasmons (VP) in Al. Die Anregungsenergie beträgt für beide Proben 15.0 eV. Die Peaks bei 30.0 eV ($2 \times \text{VP}$) entsprechen dem doppelten Volumenplasmon-

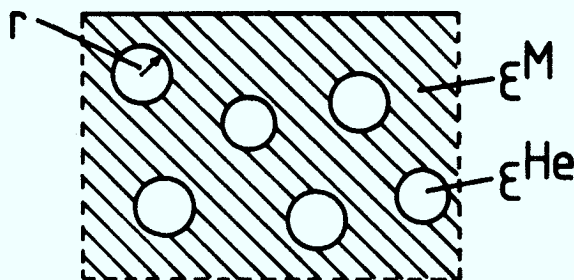


Fig. 2.3 Modell eines Metalls mit der dielektrischen Funktion ϵ^M und eingebettete, kugelförmige He-Blasen mit der dielektrischen Funktion ϵ^{He} . r = Blasenradius.

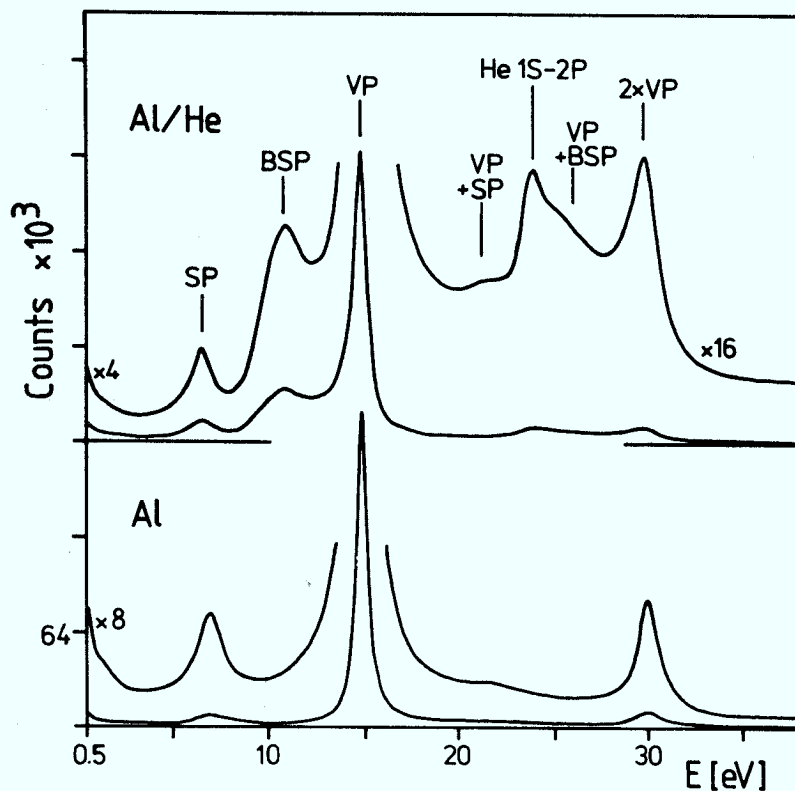


Fig. 2.4 EELS-Spektrum eines auf 13 at.% He implantierten Al-Films (obere Kurve) im Vergleich zum reinen Al (untere Kurve). Die Spektren wurden in Vorwärtsrichtung ($q = 0$) aufgenommen. SP = Oberflächenplasmon, BSP = Blasenoberflächenplasmon, VP = Volumenplasmon.

verlust in Al, d. h. den Elektronen, die beim Durchqueren der Schicht zweimal ein Volumenplasmon von 15 eV angeregt haben. Andere Kombinationen für doppelte Anregungen (VP + SP und VP + BSP) sind angegeben.

Die Peaks bei 6.7 eV entsprechen der Anregung von Oberflächenplasmonen (SP) auf den ebenen, oxydbedeckten Oberflächen der Schichten. Diese sind gegenüber der Anregungsenergie für oxydfreie Al-Oberflächen von $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p/\sqrt{2} = 10.6$ eV zu niedrigerer Energie verschoben [2.1] wodurch bei dem unbestrahlten Al-Film im Energiebereich der Anregungsenergie von Blasenoberflächenplasmonen (siehe Glg. (2.6)) keine Struktur beobachtet wird. Zwischen dem einfachen und dem doppelten Volumenplasmonverlust findet man in dem unbestrahlten Film lediglich eine schwache Struktur bei 21.7 eV, die sowohl auf die Anregung des Volumenplasmons in Al_2O_3 als auch auf die doppelte Anregung VP + SP zurückgeführt werden kann.

Im Vergleich zur reinen Al-Schicht beobachtet man in der bestrahlten Schicht zwei zusätzliche, starke Peaks:

1. Bei 10.7 eV, den man der Anregung von Blasenoberflächenplasmonen (BSP) zuschreiben muß.
2. Bei 24.0 eV, der der Anregung des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs zugeordnet werden muß. Gegenüber der Übergangsenergie in He unter Normalbedingungen von 21.23 eV /2.22/2.23/ ist der He-Übergang in den Blasen verschoben und verbreitert.

Ein theoretisches Modell für das System Al-Heliumblasen sollte also über seine dielektrische Funktion $\epsilon(\omega, q=0)$ diese charakteristischen Anregungen beschreiben.

In einem ersten Schritt werden die dielektrischen Funktionen des Al und des He in den Blasen separat beschrieben. Eine solche Näherung würde die elektronischen Eigenschaften des He in den Blasen dann gut beschreiben, wenn die beiden Systeme, Al-Matrix und He-Blasen, elektronisch 'entkoppelt' sind, also Wechselwirkungen zwischen beiden vernachlässigt werden können. Dieses ist für das He in den Blasen näherungsweise erfüllt, was später durch die Experimente in Kap. 4.1.1. bestätigt wird.

Für die theoretische Beschreibung der Blasenoberflächenplasmonen wird es nötig sein, die dielektrischen Funktionen beider Systeme in einer 'effektiven' dielektrischen Funktion zu verknüpfen. Dieses wird in Kap. 4.1.4. in Anlehnung an die MAXWELL-GARNETT-Theorie /2.24/ diskutiert.

A) Dielektrische Funktion des Al

Für das Al kann die dielektrische Funktion durch

$$\epsilon^{Al} = \epsilon^f, Al + \delta\epsilon^b, Al \quad (2.10)$$

beschrieben werden /2.1/2.3/2.5/. Dabei ist ϵ^f der Anteil der freien Elektronen und $\delta\epsilon^b$ der der gebundenen Elektronen (Interbandübergänge im Al bei 1.5 eV und 72.7 eV ($L_{II,III}$ -Kante)).

Für den hier interessierenden Energiebereich, $5 \text{ eV} \leq E \leq 30 \text{ eV}$, können die wesentlichen elektronischen Eigenschaften des Al durch den Anteil des freien Elektronengases (Drude-Gas) beschrieben werden /2.1/. Die komplexe dielektrische Funktion ist dann

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \omega_{p,0}^2 / (\omega^2 + i\omega/\tau) \quad , \quad (2.11)$$

wobei die Dämpfung durch eine phänomenologische Relaxations-

zeit τ berücksichtigt wird (Dämpfung $g = 1/\tau$), ω ist die anregende Frequenz und die Größe

$$\omega_{p,0} = \sqrt{n' e^2 / (m \epsilon_0)} \quad (2.12)$$

ist die Plasmafrequenz mit n' = Elektronendichte, e = Elementarladung, m = Elektronenmasse und ϵ_0 = DK des Vakuums. Aus Glg.(2.11) erhält man den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 - \omega_{p,0}^2 / (\omega^2 + g^2) \quad \text{und} \\ \epsilon_2(\omega) &= g \omega_{p,0}^2 / (\omega^3 + \omega g^2) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Damit ist die Energieverlustfunktion aus Glg. (2.3) für $q \rightarrow 0$ durch

$$\text{Im}(-1/\epsilon(\omega)) = \omega_{p,0}^2 \omega g / ((\omega^2 - \omega_{p,0}^2)^2 + \omega^2 g^2) \quad (2.14)$$

gegeben. Für vernachlässigbare Dämpfung ($\omega\tau \gg 1$) tritt bei $\epsilon_1(\omega) = 0$ eine kollektive Dichteschwingung der freien Elektronen mit der Frequenz $\omega = \omega_{p,0}$ auf, das Volumenplasmon.

$\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ hat bei $\omega_p = \omega_{p,0}$ sein Maximum. Bei Berücksichtigung der Dämpfung ergibt sich die Frequenz des Nulldurchganges von $\epsilon_1(\omega)$ zu

$$\omega^2(\epsilon_1=0) = \omega_{p,0}^2 - g^2.$$

Das Maximum von $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ verschiebt sich nach

$$\omega_p^2 = \omega_{p,0}^2 - g^2/4, \quad \text{für } \omega_{p,0}^2 \gg g^2.$$

Eine Möglichkeit, die Dämpfung experimentell zu bestimmen, ist die Messung der Halbwertsbreite des Volumenplasmons, die direkt durch Dämpfungsmechanismen verursacht wird:

$$\hbar g = \hbar/\tau = \Delta E_{p,1/2} \quad (2.15)$$

B) Dielektrische Funktion des He

Helium ist ein Edelgas. Im festen Zustand bildet es einen Van-der-Waals-Kristall, wobei die schwache Bindung der Atome durch die Dynamik der Elektronenhülle und die daraus resultierende wechselseitige Polarisierung hervorgerufen wird. Die für hinreichend große Abstände zwischen zwei Atomen im zeitlichen Mittel anziehende (für kleine Abstände stark abstoßende) potentielle Energie kann durch ein mit Daten aus der Gasphase abgeleitetes empirisches Potential /2.25/

$$u(R) = 4 E_e \left\{ \left(\sigma_e/R \right)^{12} - \left(\sigma_e/R \right)^6 \right\}, \quad (2.16)$$

dem Lennard-Jones(6:12)-Potential, beschrieben werden. In Glg. (2.16) ist R der Abstand zwischen den Atomen, E_e die maximale anziehende Energie ($8.8 \cdot 10^{-4}$ eV) und σ_e der Abstand des ersten Nulldurchgangs von $u(R)$ oder Lennard-Jones-Radius (2.556 Å) /2.26/. Durch dieses Potential können viele experimentell ermittelte physikalische Eigenschaften des He (z. B. Kompressibilität etc.) gut beschrieben werden /2.25/. Für hohe Dichten sind allerdings Korrekturen unerlässlich /2.27/.

He bleibt auch bei extrem hoher Dichte ein Isolator. Neueste Bandstrukturechnungen für festes (kfz) He finden den Übergang zum metallischen He, d. h. Überlappung der s- und p-artigen Bänder, bei einem Druck von 112 Mbar für $T = 0$ K /2.28/. Daher sollten die dielektrischen Eigenschaften des He in den Blasen in unserem Fall im Gegensatz zu Al nur durch den Beitrag der gebundenen Elektronen $\epsilon^{b,He}$ ($\delta \epsilon^f, He \approx 0$) beschreibbar sein.

Lorentz-Lorenz-Modell

Im Modell eines harmonischen Oszillators kann die frequenzabhängige elektronische Polarisierbarkeit α eines Elektrons mit der Resonanzfrequenz ω_0 in einem lokalen elektrischen Feld durch einen Lorentz-Ansatz nach

$$\alpha = A / (\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega) \quad (2.17)$$

beschrieben werden. Darin ist $A = \alpha_0 \cdot \omega_0^2$ eine Amplitudenfunktion[†], die von der atomaren elektronischen Polarisierbarkeit des jeweiligen Atoms α_0 bestimmt wird. α_0 wird im folgenden als dichteunabhängig angenommen, was durch zur Verfügung stehende Messungen bis zum flüssigen He bestätigt wird /2.29/ ($\alpha_0(He) = 0.205$ Å³).

[†]In der quantentheoretischen Herleitung von α ist die Amplitudenfunktion durch die Oszillatorstärke f_{ij} des elektrischen Dipolübergangs zwischen den Zuständen i und j gegeben.

In Glg. (2.17) ist die He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Resonanz mit $\hbar\omega_0 = 21.23 \text{ eV} / 2.22/2.23/$ und eine Dämpfung $\gamma = \omega_0/2$ (Halbwertsbreite des Oszillators) einzusetzen. Die Halbwertsbreite des He-Übergangs ist nicht dichteunabhängig. Im folgenden wird immer die experimentell gemessene Breite von 1.5 eV benutzt, wodurch die Dämpfung stark überschätzt wird $/1.10/$. Ihr Einfluß auf ϵ^{He} ist allerdings sehr gering ($<2\%$).

Die dielektrische Funktion von polarisierbaren Atomen in kubischer Koordination ist durch das Gesetz von Clausius-Mossotti gegeben $/2.30/$

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi n\alpha}{1 - 4\pi n\alpha/3}, \quad (2.18)$$

wobei der Nenner die Wechselwirkung zwischen den Dipolen berücksichtigt, n ist die Atomdichte. Mit Glg. (2.17) wird

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi nA}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega - 4\pi nA/3} \quad (2.19)$$

und der Real- und Imaginärteil

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 1 + \frac{4\pi nA(\omega_0^2 - \omega^2 - 4\pi nA/3)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 4\pi nA/3)^2 + \gamma^2\omega^2} \\ \epsilon_2 &= \frac{4\pi nA\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2 - 4\pi nA/3)^2 + \gamma^2\omega^2}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Für kleine Dämpfung ($\gamma \rightarrow 0$) erhält man aus Glg. (2.20) das Maximum von ϵ_2 bei der Frequenz

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 - 4\pi n\alpha_0/3) \quad (2.21)$$

und das Maximum in der Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ bei

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 + 8\pi n\alpha_0/3). \quad (2.22)$$

Damit wird das Maximum von $\text{Im}(-1/\epsilon)$ (He $1S - 2P$ -Übergang) relativ zu ω_0 mit zunehmender Atomdichte n zu höheren Frequenzen verschoben, während es in ϵ_2 zu tieferen Frequenzen verschoben wird. Bei Berücksichtigung der Dämpfung kommt in Glg. (2.21) und (2.22) ein additiver Term $-\gamma^2/(4\omega_0^2)$ hinzu, der wegen $\omega_0 \gg \gamma$ stets vernachlässigt werden kann.

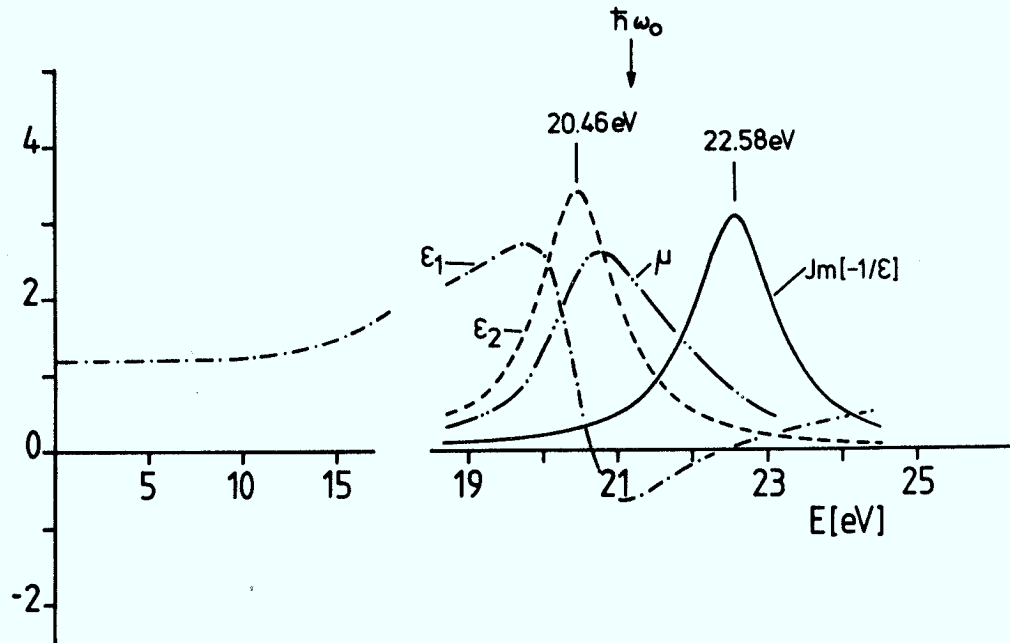


Fig. 2.5 Berechnung der dielektrischen Eigenschaften eines Oszillators mit $\hbar\omega_0 = 21.23$ eV nach dem Lorentz-Lorenz-Modell. $\alpha_0 = 0.205 \text{ \AA}^3$, $\hbar\gamma = 1.5$ eV, $n = 0.08 \text{ \AA}^{-3} \hat{=}$ dichtester Packung harter He-Kugeln. μ = Absorptionskoeffizient in 10^8 m^{-1} .

In Fig. 2.5 sind die Funktionen $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ und $\epsilon_2(\omega)$ für einen Oszillator mit $\hbar\omega_0 = 21.23$ eV (He 1S - 2P - Übergangsenergie im freien Atom), der atomaren elektrischen Polarisierbarkeit $\alpha_0 = 0.205 \text{ \AA}^3$ und einer Atomdichte $n = 0.08 \text{ \AA}^{-3}$ dargestellt. Der Wert für die Dichte entspricht der maximalen He-Dichte bei einer Packung harter Kugeln mit einem mittleren Abstand von $r_c = 1.4 \text{ \AA}$, wobei das Lennard-Jones-Potential nach Glg. (2.16) angenommen wurde [2.27].

Damit liefert das Lorentz-Lorenz-Modell eine dichteabhängige Verschiebung des He 1S - 2P -Übergangs zu höheren Anregungsenergien.

3. Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.1. Meßapparaturen

Zur Durchführung der Elektronen- Energieverlustexperimente wurden zwei Spektrometer benutzt.

- A) Erste Untersuchungen an den Metall-Heliumblasensystemen wurden mit einer Elektronen-Energieverlustapparatur durchgeführt, die bereits von LOHFF /3.1/ beschrieben wird und die für die Experimente weiterentwickelt wurde. Daher sollen im folgenden nur das Meßprinzip und die Erweiterungen beschrieben werden:

In Fig. 3.1 ist das Hochvakuumsystem dargestellt, das in drei funktionale Einheiten unterteilbar ist. Der strahlerzeugende Teil (Kathodensystem) und der analysierende Teil (Nachweissystem) befinden sich auf Erdpotential. Der Objektteil mit dem Manipulator liegt auf Hochspannung. Mechanisch sind der strahlerzeugende Teil und der Objektteil in einem Kardangelenke gehalten, in dessen Drehpunkt sich die zu untersuchende Probe befindet. Damit ermöglicht die Apparatur die Messung der Energie- und Winkelverteilung der von der Festkörperschicht gestreuten Elektronen.

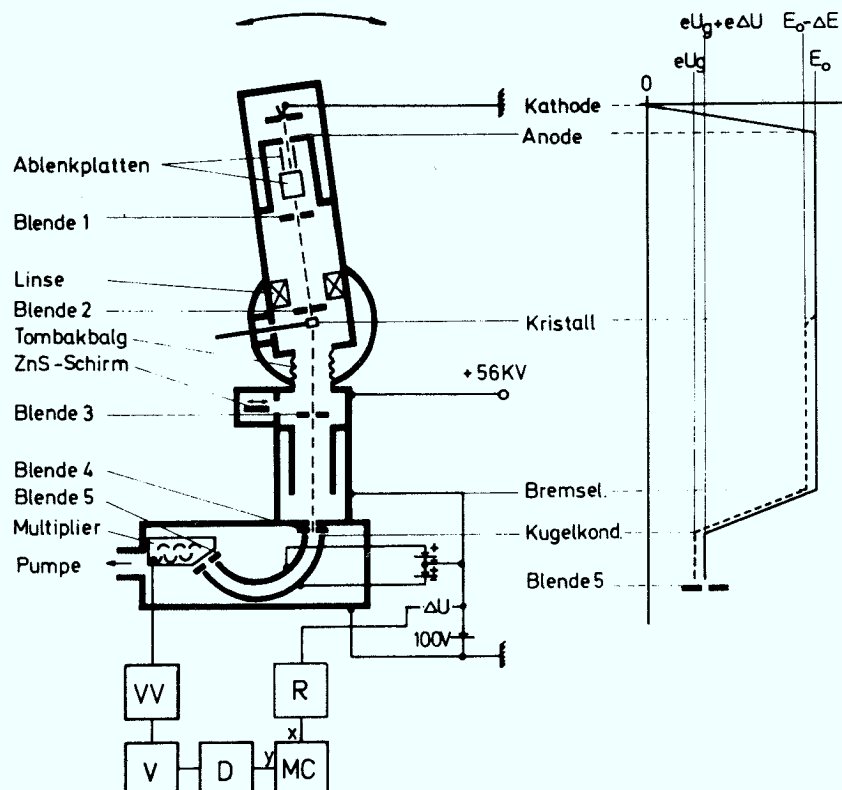


Fig. 3.1 Links: Schematischer Aufbau des Spektrometers
Rechts: Potentialverlauf

Strahlerzeugender Teil: Die Elektronen werden mittels eines Steigerwald-Kathodensystems /3.2/ erzeugt, auf eine Energie von 50 KeV beschleunigt und mit den Ablenkplattenpaaren so abgelenkt, daß sie die Lochblende 1 ausleuchten. Die magnetische Linse bildet Blende 1 auf den Eintrittsspalt des Kugelkondensators ab, womit man maximale Intensität im Nachweissystem und einen weitgehend parallelen Strahl durch die Probe erhält. Die Blenden 1 und 2 bestimmen die Divergenz, unter der die Elektronen in die Probe eintreten.

Analysierender Teil: Die transmittierten Elektronen gelangen durch die Meßblende (Blende 3) und das Gegenfeld, wo sie auf $eU_g = 100 \text{ eV}$ abgebremst werden, in den Kugelkondensator. Die Kombination Gegenfeld - Kugelkondensator gestattet eine differentielle Energieanalyse:

Elektronen, die in der Schicht keinen Energieverlust erlitten haben, durchlaufen nach der Abbremsung im Gegenfeld den Kugelkondensator auf seiner Sollbahn und erreichen durch den Austrittsspalt (Blende 5) den Multiplier. Elektronen, die in der Schicht eine Energie $\Delta E = e \cdot \Delta U$ verloren haben, werden durch eine Zusatzspannung ΔU zur Gegenfeldspannung nachbeschleunigt. Das Energieverlustspektrum ist dann die Anzahl der in den Multiplier einfallenden Elektronen als Funktion von ΔU .

Nachweiselektronik: Zur Unterdrückung von Störsignalen werden die Ausgangsspannungsimpulse des Multipliers von einigen mV in einem direkt angeschlossenen ladungsempfindlichen Vorverstärker (VV) auf etwa 100 mV verstärkt. Nach der Verstärkung in einem Breitbandverstärker (V) erhält man Impulse von einigen Volt. In einem nachgeschalteten Diskriminator (D) werden zur Unterdrückung des Untergrundrauschens nur Impulse einer bestimmten Höhe in 5 V-Einheitimpulse umgewandelt und dann in einem Vielkanalanalysator (MC) gezählt. Der Aufbau gestattet eine maximale Zählrate von etwa $5 \cdot 10^5$ Impulsen pro Sekunde. Die Kanäle des Vielkanals werden von einem unteretzten Quarzoszillator weitergeschaltet, der ebenfalls die Spannungsrampe für die Nachbeschleunigungsspannung ΔU liefert. Zur Minimisierung der Effekte von Langzeitschwankungen wird die Rampe mehrfach vorwärts-rückwärts in relativ kurzen Zeiten (etwa 3 min) durchgefahren. Damit konnten mit diesem Spektrometer Langzeitmessungen (> 24 Stunden) zur Erreichung guter Statistik von intensitätsschwachen Anregungen durchgeführt werden.

Zur Aufnahme von impulsabhängigen Spektren kann der obere Teil der Apparatur mittels eines Drehbanksupports mit einer Genauigkeit von $0.5 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$ geschwenkt werden. Das Impulsauflösungsvermögen des Spektrometers ist durch die Größe und den Abstand der gewählten Blenden bestimmt.

Für die Messungen mit diesem Spektrometer (Kapitel 4.1.4.A und 4.2) wurden folgende Bedingungen gewählt:

Primärenergie der Elektronen	50 KeV
Energieauflösung	0.5 bis 0.8 eV
Impulsauflösung	$0.03 \text{ \AA}^{-1}$
Probentemperatur	300 K

- B) Der wesentliche Teil der Elektronen-Energieverlustmessungen konnte an einem im Institut Elektronische Eigenschaften des IFF der KFA Jülich neu aufgebauten, hochauflösenden Transmissions-EELS-Spektrometers /3.3/ durchgeführt werden. In Fig. 3.2 ist der prinzipielle Aufbau dieses Spektrometers dargestellt. Der konstruktive Aufbau ist in Fig. 3.3 gezeigt.

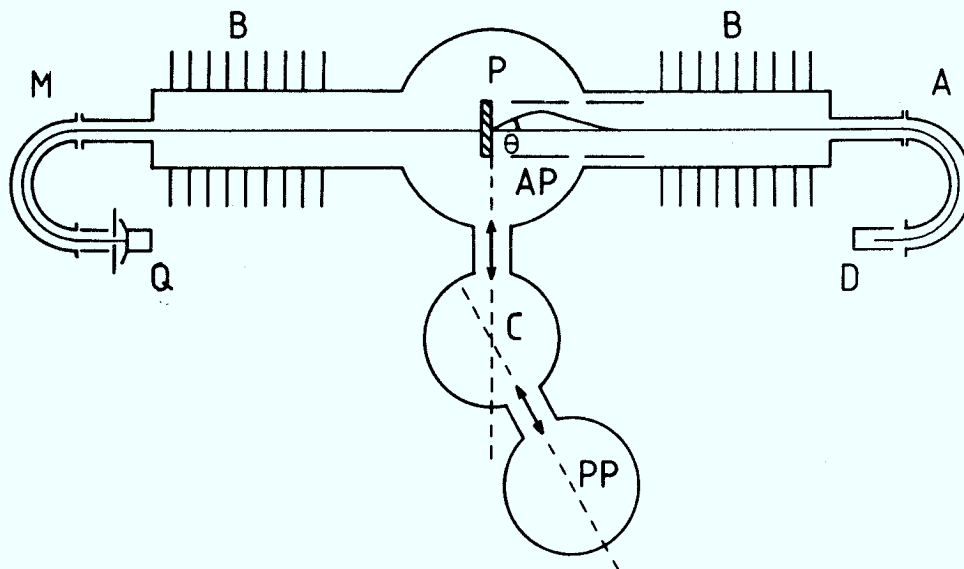


Fig. 3.2 Prinzipbild des 200 KeV-Elektronen-Energieverlustspektrometers. Q = Quelle (Kathode), M = Monochromator, B = Beschleuniger, A = Analysator, D = Detektor (Multiplier), P = Probenmesskammer mit Probe, C = Probenanalysenkammer, PP = Probenpräparationskammer, AP = Ablenkplattensystem, θ = Streuwinkel.

Obwohl das Meßprinzip dem der beschriebenen Apparatur entspricht, sind durch Änderungen des technischen Konzepts wesentliche Verbesserungen erreicht worden:

- Die Elektronen, die von einer Bariumoxydkathode mit indirekter Heizung emittiert werden, werden monochromatisiert (2 in Fig. 3.3), wobei zur Zeit eine Energieauflösung von 90 meV erreicht wird. Dafür wird wie auf der Analysatorseite (3) als dispersives Element ein 180° -Kugelkondensator benutzt. Das Spektrometer ist dadurch symmetrisch aufgebaut.
- Der Elektronenstrahl wird mittels elektronenoptischer Linsen- und Ablenkssysteme (2a und 3a) durch die Apparatur geführt. Bis auf die Ausblendung von Streuelektronen und der Kugelkondensator-Meßblenden werden keine weiteren Blenden benötigt, wodurch maximale Ströme bis zu 1 μ A an der Probe erreichbar sind. Durch das rechnergesteuerte elektronenoptische System sind die Energie- und Impulsauflösung in den Grenzen 90 - 500 meV und $0.04 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ experiment-spezifisch wählbar.
- Die Primärenergie der Elektronen kann bis 200 KeV gewählt werden. Durch die höhere Elektronenenergie können dickere Schichten (bis etwa 2000 $\text{\AA}$) gemessen werden, und bei dünneren Schichten werden die Vielfachverluste stark reduziert. Dieses erleichtert die Auswertung und Interpretation der Messungen.
- Die gesamte Apparatur ist in Ultrahochvakuumtechnik aufgebaut, und die Probenkammer mit dem Manipulator (4) befindet sich auf Erdpotential. Der strahlerzeugende und analysierende Teil liegen auf Hochspannung dadurch kann an die Probenmeßkammer des Spektrometers direkt ein UHV-Probenpräparationssystem (5) für die Herstellung der dünnen Filme und ein Probenanalysen- (Auger-Elektronenspektrometer (AES), Ionenrückstreuungsspektrometer (ISS)) und Probenreinigungssystem (6) (Sputtereinrichtung zur Oberflächenreinigung und Probendünnung) angeflanscht werden. Die Proben werden im UHV mittels Transfersystemen (7) transportiert. Weiterhin ist das Kühlen und Heizen von Proben technisch einfach durchführbar.
- Das Experiment ist rechnergestützt, wobei die Steuerung und Kontrolle der Spannungsversorgungsgeräte für die Elektronenoptik und Ablenkssysteme, sowie die Meßwerteerfassung und Auswertung über einen PDP 11 Computer erfolgt. Die Datenübertragung vom Rechner zu den auf Hochspannung befindlichen Geräten und die Auskopplung der Meßdaten erfolgt durch optische Impulse über Lichtleiter.
- Für die Aufnahme von impulsabhängigen Spektren werden die in den Winkel θ gestreuten Elektronen mittels eines Doppelplattenpaares auf die optische Spektrometerachse zurückgelenkt (siehe Fig. 2.3).

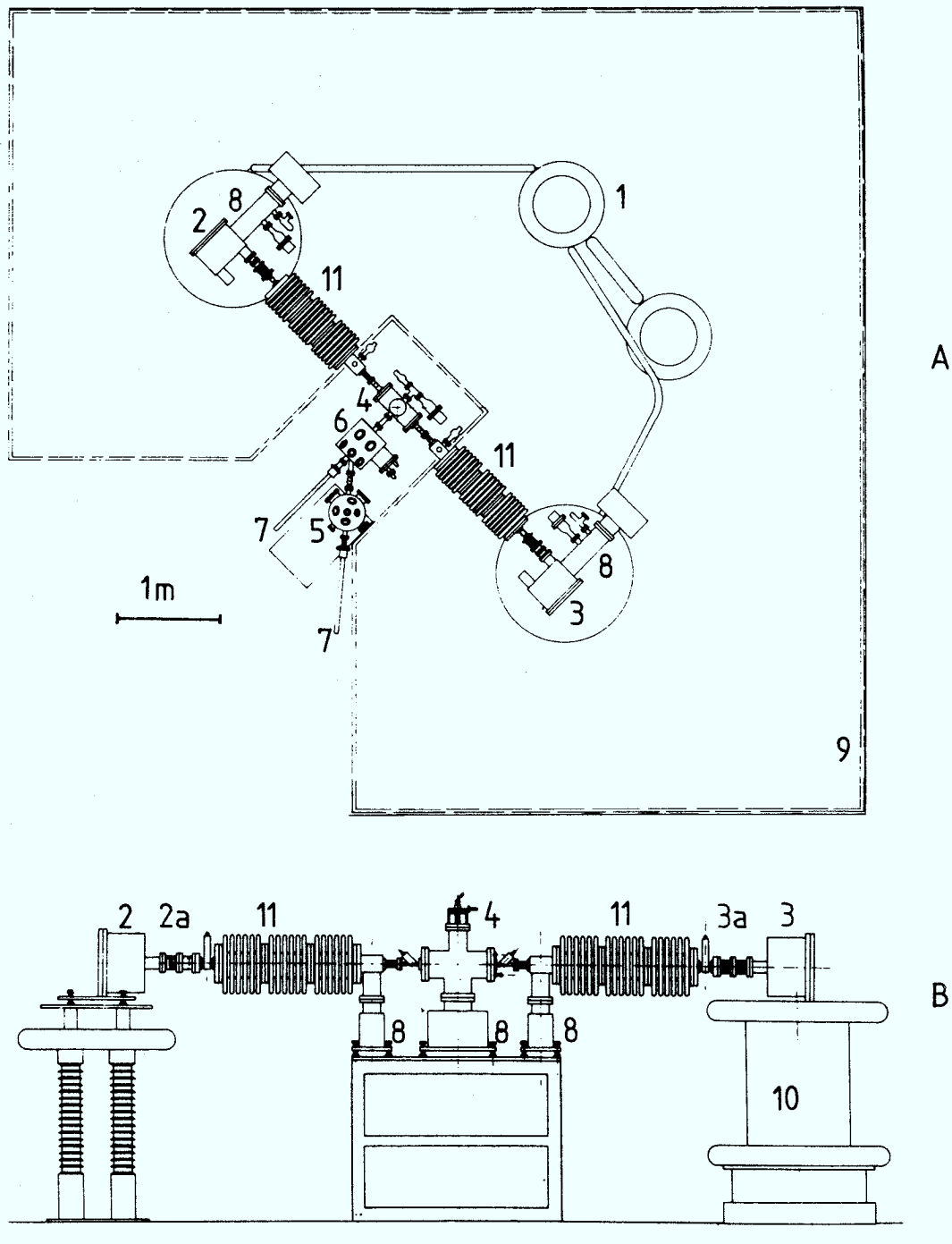


Fig. 3.3 Draufsicht (A) und Seitenansicht (B) des 200 KeV-EELS-Spektrometers.
 1 = Hochspannungsversorgung und Meßteiler
 2 = strahlerzeugender Teil (Kathode, Monochromator, Elektronenoptik (2a))
 3 = analysierender Teil (Elektronenoptik (3a), Kugelkondensator, Multiplier)



Für die Messungen mit diesem Spektrometer (Kap. 3.5, 4.1.1 - 4.1.3, 4.1.4.B und C, 4.2) wurden folgende Bedingungen gewählt:

Primärenergie der Elektronen	170 KeV
Energieauflösung	130 meV
Impulsauflösung	0.1 Å ⁻¹
Probentemperatur	300 K

Fig. 3.3 (Fortsetzung)

- 4 = Probenmeßkammer mit Manipulator
- 5 = UHV-Probenpräparationskammer
- 6 = UHV-Probenanalysen- und Probenreinigungskammer
mit Auger-Elektronenspektrometer und Ionenrück-
streuungsspektrometer, sowie Sputtereinrichtung
zur Oberflächenreinigung und Probendünnung
- 7 = UHV-Transfersysteme
- 8 = Getterpumpen
- 9 = Faradaykäfig
- 10 = Hochspannungstransformator
- 11 = Elektronenbeschleuniger

3.2. Schichtenpräparation und Charakterisierung

A) Aluminiumfilme

Um Einflüsse von Korngrenzen auf die Population der Heblasen in den zu untersuchenden Proben zu vermeiden, war es nötig, epitaktische Filme bereitzustellen. Es wurden Schichten zwischen 500 Å und 1000 Å Dicke mittels Elektronenstrahl-Verdampfungstechnik hergestellt, wobei folgende Bedingungen die besten Ergebnisse lieferten:

1. Als Substrat wurde eine 1 cm²-große, (100)-Fläche eines unmittelbar vor dem Einbau ins UHV-System gespaltenen NaCl-Einkristalls benutzt. Die zu bedampfende Fläche muß unbedingt sauber und trocken sein. Im UHV wurde der NaCl-Kristall einige Minuten bei 450 °C und etwa 10⁻⁹ Torr geheizt. Während des Aufdampfens betrug die Substrattemperatur 180 °C.

2. Als Verdampfungsmaterial wurde hochreines Al (99.9995 %) verwendet. Das Al wurde vor dem Aufdampfen im UHV aufgeschmolzen, wobei im wesentlichen der gelöste Wasserstoff entfernt wurde. Das Aufdampfen erfolgte mit einer Dampftrate von 20 Å/sec bei 1 - 2 · 10⁻⁷ Torr. Die Schichtdicke wurde mit einem Schwingquarz bestimmt.

3. Unmittelbar nach dem Aufdampfen wurden die Schichten bei 400 °C für 15 Minuten im UHV getempert.

Für die weiteren Untersuchungen wurden die 1 cm² -großen Schichten auf etwa 2 mm² -große Stücke geteilt, in destilliertem Wasser vom NaCl abgelöst und auf Al-Mikroskopnetzchen (Maschenweite etwa 200 µm) aufgefangen. Durch das Unterteilen der Probe konnten die Messungen in Kap. 3.5 und 4.1.1 - 4.1.3 jeweils an identischen Al-Filmen aus einem Dampfengang durchgeführt werden.

Die Charakterisierung der unbestrahlten Filme erfolgte mittels EELS und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM). Für die TEM-Aufnahmen wurde ein Philips EM 400T-Mikroskop bei einer Hochspannung von 120 KV benutzt. Die elektronenoptische Vergrößerung betrug maximal 80 000, wobei Objekte ≥ 10 Å aufgelöst werden konnten. Fig. 3.4 zeigt eine typische Aufnahme einer 1000 Å-dicken Al-Schicht. Die mittlere Korngröße beträgt etwa 5000 Å. Hohlräume (Voids) wurden in den gedampften Filmen nicht beobachtet.

B) Nickelfilme

Gegenüber dem Aluminium ist die Präparation von epitaktischen Nickelfilmen unkritisch. Es wurde ebenfalls auf NaCl gedampft: Substrattemperatur = 350 °C, Aufdampftrate = 20 Å/sec,

Schichtdicke = 500 Å. Ohne eine Temperprozedur wurden Korngrößen $\gg 5000$ Å erreicht.

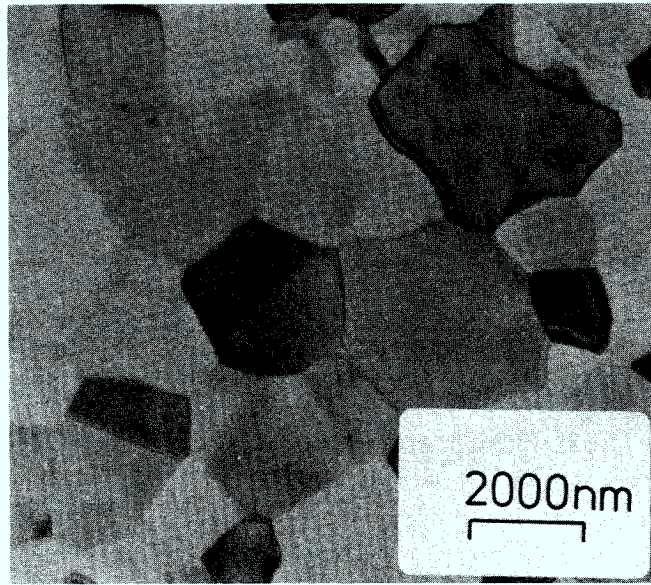


Fig. 3.4 TEM-Aufnahme einer 1000 Å-dicken Al-Schicht.

3.3. Implantation mit He^+ -Ionen

Die Implantation der Al- und Ni-Filme wurde an einer Hochstrom-Ionenquelle des Institutes für Plasmaphysik der KFA /3.4/ durchgeführt. Um eine homogene He-Konzentration über die Probendicke zu erhalten, wurde jeder Film nacheinander mit verschiedenen Ionenenergien E_i ($E_i = 0.5, 1, 2, 4, 8$ KeV, beginnend mit der niedrigsten Energie) und verschiedenen Ionendosen ϕ_i in einem festen Verhältnis zueinander bestrahlt. Die Werte von E_i und ϕ_i wurden für die gegebene Probendicke und die gewünschte totale Dosis $\phi = \sum \phi_i$ mittels einer Monte-Carlo-Simulation ermittelt (TRIM-Programm /3.6/). Die Rechnung berücksichtigt sowohl die Transmission als auch die Reflexion der einfallenden He-Ionen. Die totalen Dosen wurden im Energiebereich $0.5 \cdot 10^{21} \text{ He}^+ \text{ m}^{-2} < \phi < 8 \cdot 10^{21} \text{ He}^+ \text{ m}^{-2}$ variiert. Die Bestrahlungen wurden bei Raumtemperatur (300 K) durchgeführt, wobei die Probentemperatur stets unter 25 °C blieb.

3.4. Temperung der Al-He-Proben

Zur Untersuchung des Ausheilverhaltens der He-Blasen in Al für verschiedene Implantationsdosen wurden zwei Temperverfahren durchgeführt:

1. Temperung bei verschiedenen Temperaturen T , beginnend bei Raumtemperatur, jeweils über ein festes Zeitintervall Δt im UHV ($p \approx 10^{-9}$ Torr).
2. Temperung bei fester Temperatur T und schrittweiser Verlängerung der Temperzeit in He-Atmosphäre bei $p \approx 1$ Torr. Aus Gründen der Wärmeankopplung an die Probe wurde als kürzeste Zeit 1 Minute gewählt.

Die Aufnahme der EELS-Spektren und TEM-Bilder erfolgte immer bei Raumtemperatur; der jeweilige Ausheilzustand wurde sozusagen eingefroren. Für die Temperexperimente stand in der Kammer PP (Fig. 3.2) ein Ofen zur Verfügung, wodurch für die EELS-Messungen die Probe immer unter UHV-Bedingungen war. Während der Temperprozedur 1. wurde die Ausgasung aus der Probe mit einem Quadrupol-Restgasanalysator kontrolliert. TEM-Bilder wurden in größeren Schritten aufgenommen, wofür die Probe ausgeschleust werden mußte.

3.5. Bestimmung der He-Konzentration, Trapping-Kurve

Die relative Änderung der He-Konzentration C_{He} in 1000 Å-dicken Al-Schichten als Funktion der implantierten Dosis ϕ (Trapping-Kurve) wurde mittels EELS aus dem Verhältnis der Intensität des He 1^1S_0 - 2^1P_1 -Übergangs zur Höhe der Al LII,III-Kante bestimmt. Zur Ermittlung der Intensität des He-Übergangs wurde ein Least Squares Fit durchgeführt:

Der Untergrund zwischen dem ersten und zweiten Volumenplasmon (VP und $2 \times VP$, siehe Fig. 2.4) wurde durch ein Polynom 2. Grades berücksichtigt und der Heliumübergang und die Zweifachverluste (VP + SP und VP + BSP) durch Gauß-Funktionen genähert. Dieses Verfahren liefert ebenfalls die Übergangsenergie und Halbwertsbreite des He-Übergangs.

Zur Bestimmung der Höhe der Al LII,III -Kante wurde der Verlauf des Spektrums unterhalb und oberhalb der Kante durch Geraden angepaßt und die Zählratendifferenz bei 72.70 eV gemessen (siehe Fig. 3.5). Die Höhe der LII,III-Kante ist ein Maß für die Anzahl der angeregten Al-Atome im Meßvolumen, gegeben durch den Elektronenstrahldurchmesser und die Schichtdicke. Die Kante wird von der Präsenz der He-Blasen in der Probe nicht beeinflusst. Wählt man dagegen das Al-Volumenplasmon als Vergleichsbasis, dann führt das zu großen Fehlern, da ebenfalls bei $\hbar\omega_p$ die $l = 0$ -Mode des Blasenober-

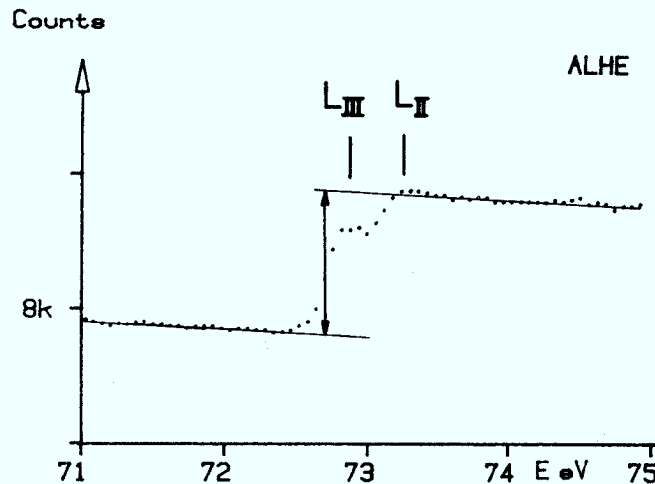


Fig. 3.5 EELS-Spektrum im Energiebereich der Al L_{II,III}-Kante.

flächenplasmons angeregt wird (siehe Kap. 2.3). Das beschriebene Verfahren gestattet nur die Messung der relativen Änderung der He-Konzentration. Der Grund dafür liegt in der guten Impulsauflösung von EELS-Spektrometern, wodurch nur ein Teil der gestreuten Elektronen erfaßt wird /3.7/.

Der Absolutwert der He-Konzentration in den Al-Schichten wurde für zwei Implantationsdosen mittels Verstärkter-Protonenrückstreuung (PES = Proton-Enhanced-Scattering) /3.8/ am MPI für Plasmaphysik in Garching bestimmt. Mit dieser Methode konnten Konzentrationen $C_{He} > 0.5$ at.‰ in Al nachgewiesen werden. Die untersuchten Proben lieferten:

$$\begin{aligned} \phi &= 0.43 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \rightarrow C_{He} = (3.3 \pm 0.3) \text{ at.‰} \\ \phi &= 1.70 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \rightarrow C_{He} = (13.0 \pm 0.5) \text{ at.‰} \end{aligned}$$

Diese Meßwerte wurden zur absoluten Eichung der Trapping-Kurve benutzt. In Fig. 3.6 ist die Trapping-Kurve eines 1000 Å-dicken Al-Films bei Raumtemperatur dargestellt. Man kann den Verlauf in zwei Bereiche unterteilen:

1. Für geringe Dosen ($\phi < 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$) steigt C_{He} linear mit ϕ . Die maximale Konzentration beträgt etwa 30 at.‰. In diesem linearen Trapping-Bereich werden etwa 65 % der nach dem TRIM-Programm berechneten He-Ionen eingefangen. Da das Programm sowohl die Transmission als auch die Reflexion von He-Ionen berücksichtigt, muß die Differenz von etwa 35 % auf direkte Reemission während der Beladung zurückgeführt werden. Die hohe Trapping-Effizienz von 65 % wird auf die homogene Implantation zurückgeführt. Bei inhomogener Implantation mit 5 KeV He-Ionen in Al liegt die Effizienz bei etwa 20 % und die Sättigungskonzentration für einen 1000 Å-Film bei etwa 6 at.‰ /3.9/.

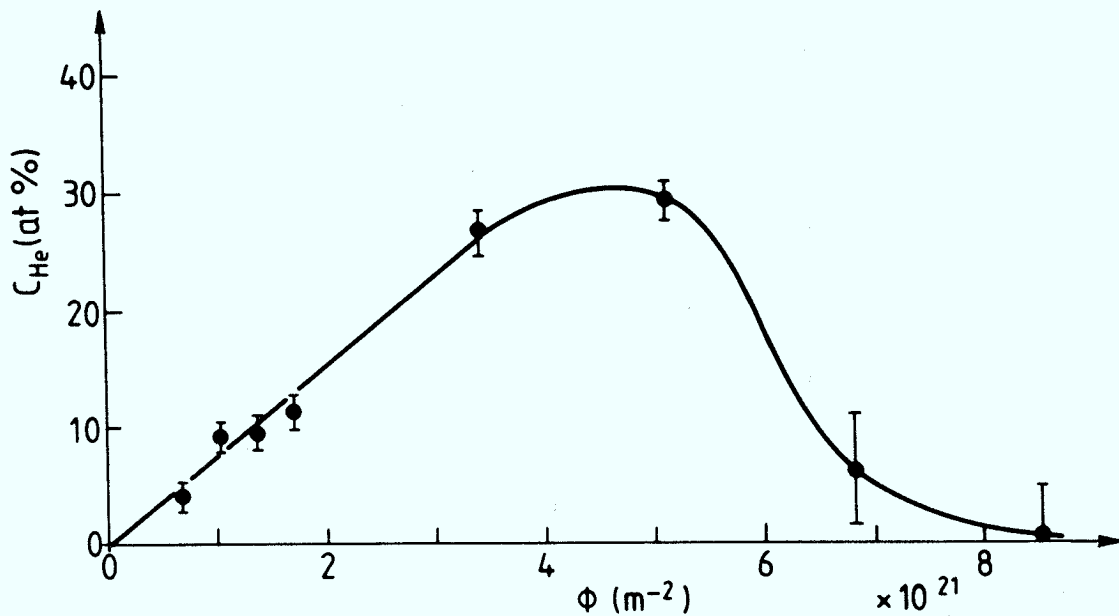


Fig. 3.6 Trapping-Kurve: Mittlere He-Konzentration C_{He} in einem 1000 Å-dicken Al-Film bei 300 K über der implantierten He-Dosis $\phi = \sum \phi_i$.

2. Hohe Implantationsdosen ($\phi > 4 \cdot 10^{21} m^{-2}$) führen zu großer unmittelbarer Reemission, wodurch C_{He} in einem engen Dosisbereich stark abfällt. Bei $\phi = 8 \cdot 10^{21} m^{-2}$ beträgt C_{He} weniger als 0.1 at.%. Diese große Reemission wird auf die Bildung von großen Hohlräumen, die das He durch die Oberfläche direkt entweichen lassen, und gelegentliche Blister zurückgeführt. Dieses wird im folgenden Kapitel durch TEM-Experimente begründet.

3.6. Charakterisierung der bestrahlten Proben, Blasengrößenverteilung, Blasenkonzentration

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur der bei Raumtemperatur bestrahlten und der getemperten Proben wurde eine TEM-Analyse durchgeführt.

3.6.1. Al-He-Proben

A) Linearer Trapping-Bereich, $\phi < 4 \cdot 10^{21} m^{-2}$

In diesem Dosisbereich werden sehr dichte Blasenpopulationen in den Körnern beobachtet. Fig. 3.7 (links) zeigt eine typische TEM-Aufnahme für kleine Implantationsdosen bis etwa $\phi \approx 2 \cdot 10^{21} m^{-2}$. Die Blasen erscheinen in dieser Unterfokusaufnahme als helle Punktkontraste. In einigen Fällen findet man längliche, bis etwa 50 Å lange Kontraste. Aller-

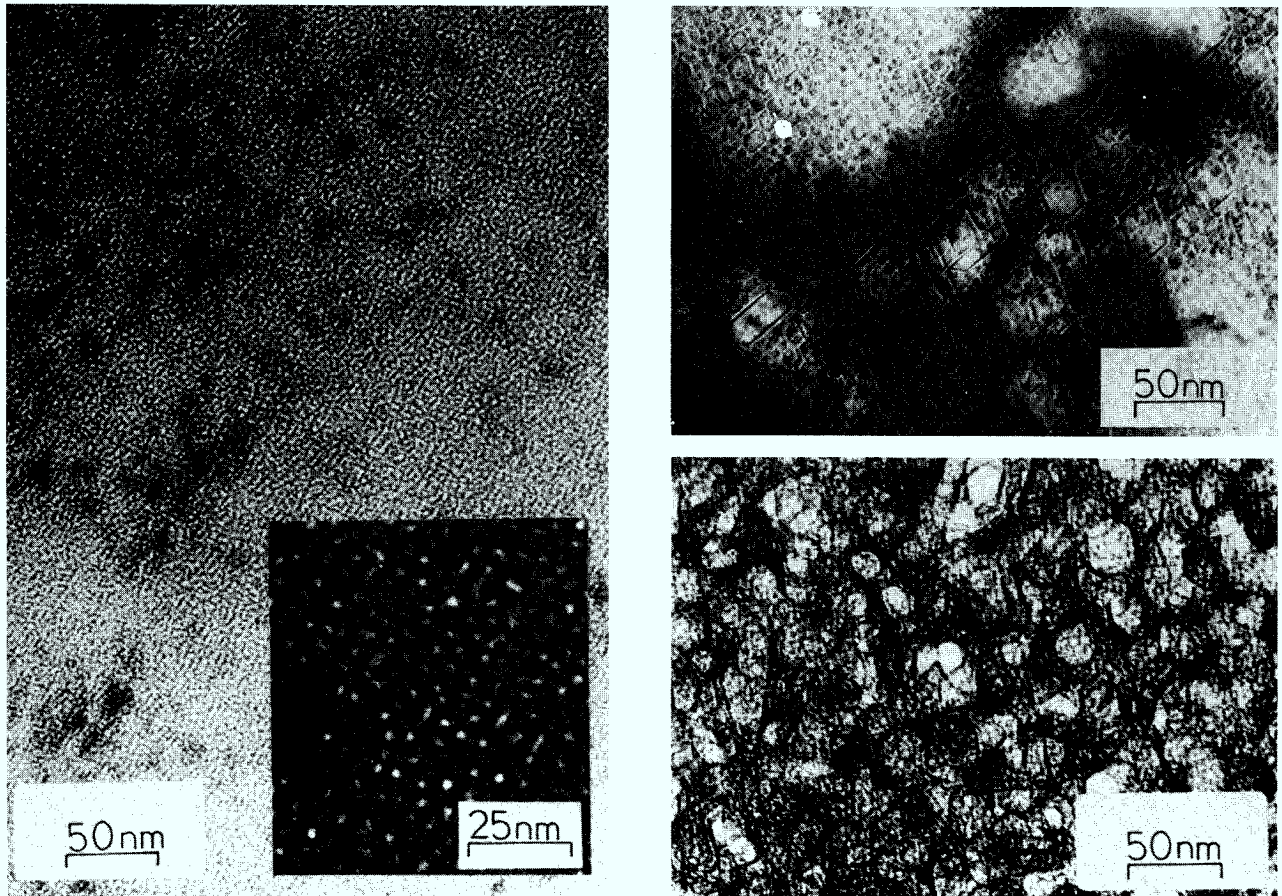


Fig. 3.7 TEM-Defokuskontraste von He-Blasen in Al.
Links: Kleine Blasen bei 300 K, $\phi = 1.3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$,
Rechts unten: Größere Blasen und Kontraste irregulär
geformter Hohlräume bei 300 K, $\phi = 8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$.
Rechts oben: Facettierte Blasen nach dem Tempern bis
750 K, $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$.

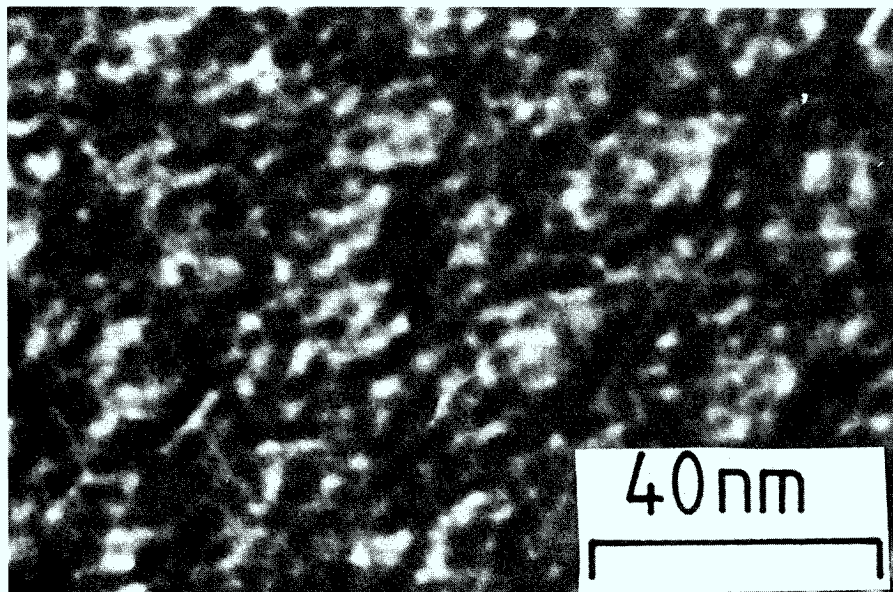


Fig. 3.8 TEM-Defokuskontraste von He-Blasen in Al.
T = 300 K, $\phi = 3.4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$. Unter den gewählten
Bedingungen erscheinen die He-Blasen hier als
dunkle Kontraste.

dings kann nicht entschieden werden, ob es sich dabei um Blasen mit länglicher Form oder um eine Überlagerung mehrerer sphärischer Blasen handelt. Die typischen Blasenradien, $r \approx 10 \text{ \AA}$, und Blasendichten, $n_b \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$, in diesem unteren Dosisbereich stimmen gut mit denen in unter ähnlichen Bedingungen bestrahlten Ni-Schichten überein /3.5/.

Lokal findet man geordnete Blasenarrangements, sog. Blasen-
gitter, mit bevorzugter Anordnung der Blasen entlang (011)-
Ebenen der Al-Matrix. Diese führen zu schwachen Zusatzre-
flexen in der Umgebung der Al-Beugungsreflexe und können
zur quantitativen Bestimmung der mittleren Blasenkonzentration
benutzt werden (siehe z. B. Fig. 3.12).

Im Dosisbereich $2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} < \phi < 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ werden zuneh-
mend größere, meist facettierte Blasen in unregelmäßiger An-
ordnung beobachtet. Als typisches Beispiel zeigt Fig. 3.8
eine TEM-Aufnahme bei $3.4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$. Diffuse Intensitäts-
streifen zwischen den Al-Reflexen im Beugungsbild deuten
auf eine bevorzugte Begrenzung der polygonalen Blasen durch
(110)- und (001)-Ebenen hin. Blasen in Korngrenzen sind
stets wesentlich größer als in den Körnern.

Für die quantitative Bestimmung der Blasengrößenverteilung
in den Proben wurden gleichgroße Bereiche an verschiedenen
Stellen der Probe ausgezählt. In Fig. 3.9 ist die Verteilungs-

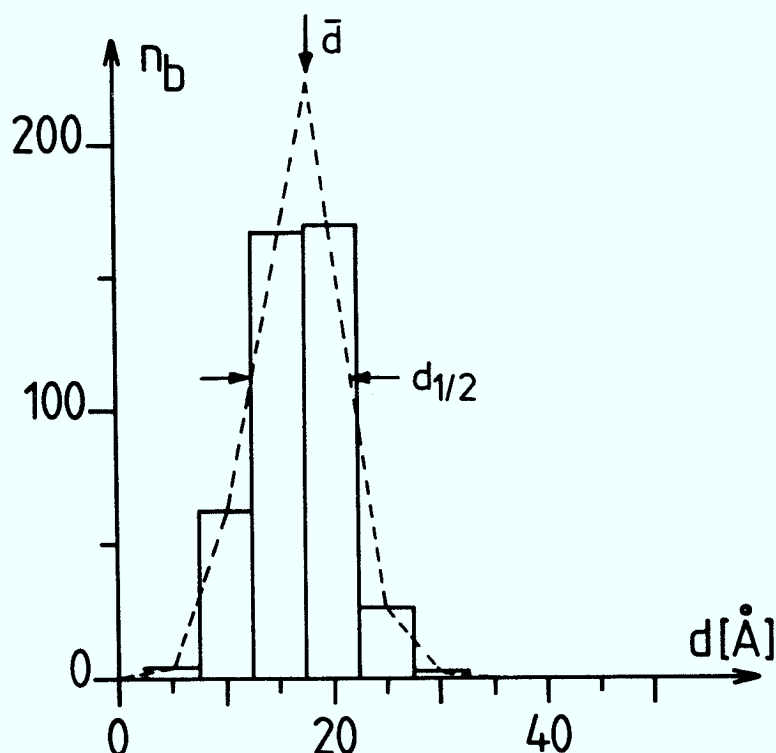


Fig. 3.9 Blasengrößenverteilung in einem auf $C_{He} = 10.4 \text{ at.}\%$
($\phi = 1.4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$) beladenen 1000 Å-dicken Al-Film.
Es wurde eine Fläche von $(500 \times 500) \text{ \AA}^2$ ausgezählt.
 n_b = Anzahl der Blasen im Größenintervall, d = Durch-
messer der Blasen.

kurve einer Probe mit $\phi = 1.4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ für ein Volumen $(500 \times 500 \times 1000) \text{ \AA}^3$ dargestellt. Die Auswertung wurde an mehreren Proben und an verschiedenen Bereichen auf der Probe durchgeführt, wobei zwischen 300 und 500 Blasen erfaßt wurden. Außerdem wurden Überfokus- und Unterfokusaufnahmen zur Auswertung herangezogen. Die mittleren Blasenradien r für verschiedene He-Dosen in Al sind in Tab. 3.1 zusammengestellt.

Die Bestimmung der Blasenkonzentration C_B aus den TEM-Aufnahmen durch Zählen der Blasen eines festgelegten Volumens, ist bei den hohen Blasendichten in den Proben nicht möglich. Ebenfalls werden Beugungsbilder mit auswertbaren Überstrukturreflexen des Blasengitters nur für eine Dosis ($\phi = 1.4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$) gefunden. Für diese Implantationsdosis ergibt die Auswertung des Beugungsbildes einen mittleren Blasenabstand von $(38 \pm 4) \text{ \AA}$, was einer Blasenkonzentration von $C_B = 2.2 \cdot 10^{-4}$ entspricht. C_B ist definitionsgemäß dimensionslos, wobei die Blasendichte nach $n_B = C_B \cdot \text{Volumen}$ berechnet werden kann. In unserem Fall ist das Atomvolumen des Al mit $16.6 \text{ \AA}^3$ einzusetzen, was eine Blasendichte in der Probe von $n_B = 1.3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ergibt.

Tab. 3.1 He-Blasen in 1000 $\text{\AA}$ -dicken Al-Filmen.

$\phi \text{ (m}^{-2}\text{)}$	$C_{\text{He}} \text{ (at.\%)}$	$r \text{ (\AA)}$
$0.4 \cdot 10^{21}$	3.3	6.5 ± 3.0
$1.4 \cdot 10^{21}$	10.4	9.2 ± 3.5
$1.7 \cdot 10^{21}$	13.0	10.0 ± 3.5
$3.4 \cdot 10^{21}$	26.0	20.0 ± 8.0

B) Reemissionsbereich, $\phi > 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$

Im Hochdosisbereich nimmt die dichte Anordnung von facettierten Blasen durch Koagulation zu großen, unregelmäßig geformten Hohlräumen ab. Eine typische TEM-Aufnahme ist in Fig. 3.7 (rechts unten) gezeigt. Zusätzlich werden in den Körnern aufgerissene große Poren und Blister auf der Probenoberfläche beobachtet, wodurch das He entweichen kann und somit den abrupten Abfall in der Trappingkurve verursachen könnte. Ein Beispiel dafür ist in Fig. 3.10 gezeigt.

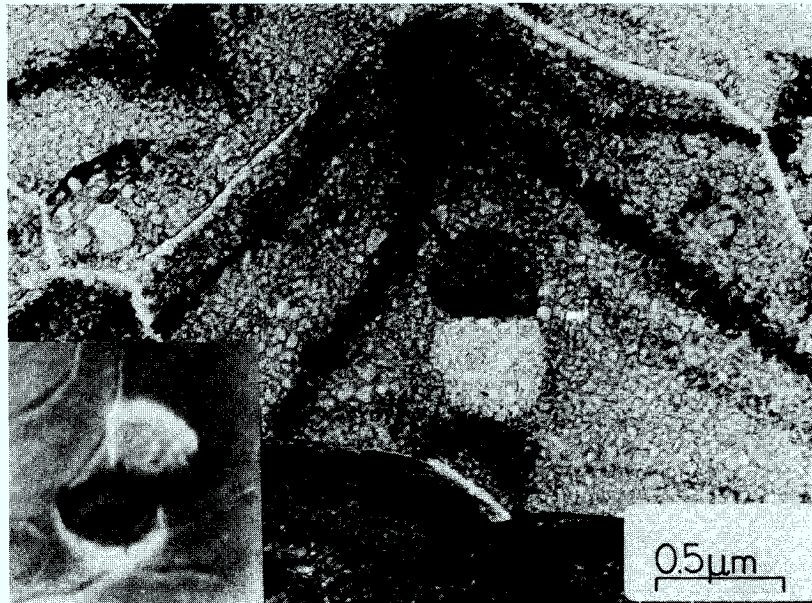


Fig. 3.10 Beispiel für Oberflächenporen- und Blisterbildung an der Oberfläche einer mit $\phi = 8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ bestrahlten Al-Schicht.
Einsatzbild: Rasterelektronische Aufnahme des Blister.

T (°C)	r (Å)
25	7.5 ± 3.0
325	9.0 ± 3.5
475	25.0 ± 10.0

Tab. 3.2 Mittlerer Blasenradius einer mit $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ implantierten Al-Schicht bei verschiedenen Anlaßtemperaturen.

C) Mikrostruktur von getemperten Proben

Mittels TEM wurde die Mikrostruktur eines bei Raumtemperatur mit $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ implantierten Al-Films untersucht. Die Temperprozedur wurde in Kap. 3.4 unter 1. beschrieben und die zugehörigen EELS-Ergebnisse für den He 1S - 2P -Übergang werden in Kap. 4 diskutiert. Die maximale Temperatur betrug 475°C .

Bei der Temperung wird die dichte Anordnung kleiner Blasen (bei Raumtemperatur) zu großen facettierten Blasen (bei 475°C) verändert. Bis etwa 250°C beobachtet man keine meßbare Veränderung der Blasenverteilung. Ab $T \approx 350^\circ\text{C}$ wird zusätzlich zu den facettierten Blasen die Bildung von Oberflächenporen und großen Hohlräumen im Volumen bis zu $500 \text{ \AA}$ -Durchmesser beobachtet (siehe Fig. 3.7, rechts oben), die möglicherweise durch die Al-Oxydschicht begrenzt sind. Ebenfalls wird ab dieser Temperatur die Freigabe von größeren He-Mengen während des Temperns massenspektroskopisch nachgewiesen. Die gemessenen mittleren Blasenradien sind in Tab. 3.2 zusammengestellt.

3.6.2. Ni-He-Proben

Es wurden zwei Ni-He-Proben mit $\phi = 1 \cdot 10^{21}$ und $10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ untersucht. Die TEM-Aufnahmen der untersuchten Schichten sind in Fig. 3.11 gezeigt.

In der Niedrigdosisprobe beobachtet man kleine Blasen mit schwachen Defokuskontrasten. Es wird ein mittlerer Blasenradius von $5 \text{ \AA}$ bestimmt, wobei dieser Wert an der Meßbereichsgrenze des Mikroskops liegt. Daher ist nicht auszuschließen, daß der Wert von $5 \text{ \AA}$ eine obere Grenze der Blasengrößenverteilung darstellt, und die mittlere Blasengröße (das Maximum der Größenverteilung) unter diesem Wert liegt.

In der Hochdosisprobe beobachtet man kleine Blasen mit stärkeren Defokuskontrasten. Der mittlere Blasenradius beträgt $(6.3 \pm 2.5) \text{ \AA}$. Es ist zu bemerken, daß für vergleichbar hohe Implantationsdosen im Al bereits starke Reemission gefunden wurde (siehe Fig. 3.7, unten rechts). In der Ni-Hochdosisprobe werden dagegen noch keine facettierten Blasen oder große Hohlräume beobachtet.

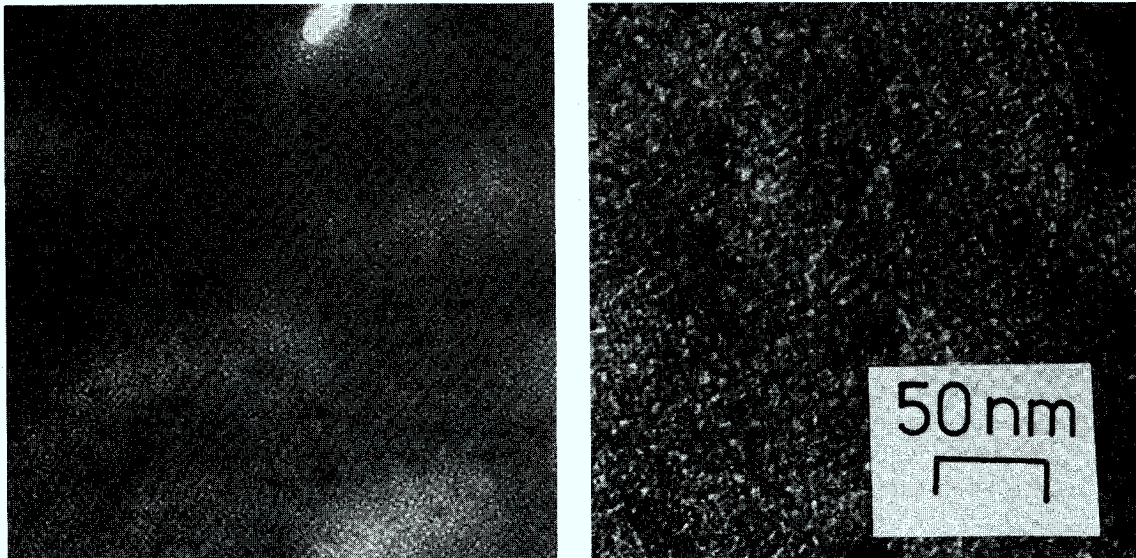


Fig. 3.11 TEM-Defokuskontraste von He-Blasen in Ni.
 $T = 300 \text{ K}$. Links: $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$
 Rechts: $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$

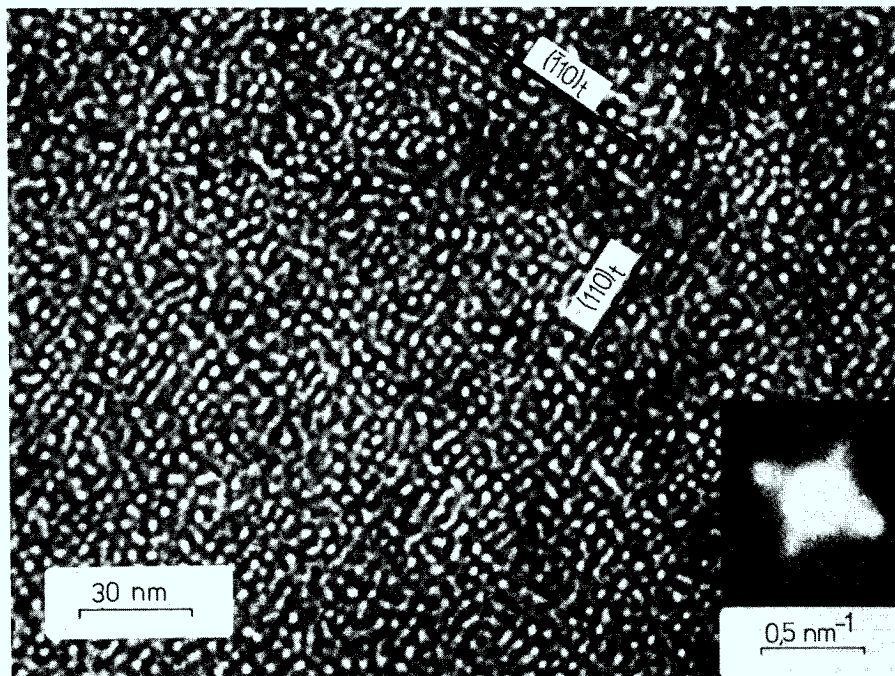


Fig. 3.12 TEM-Defokuskontraste von He-Blasen in Ni.
 $\phi = 2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$. Vorzugsrichtungen des Blasen-
 gitters sind angedeutet. Im Einsatz sind die
 Überstrukturreflexe des Blasengitters um den
 (000)-Reflex gezeigt /3.5/. C_B wird aus dem
 Abstand der Zusatzreflexe zum (000)-Reflex
 bestimmt.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1. He-Blasen in Aluminium

In Fig. 2.4 ist der Einfluß der He-Blasen auf das EELS-Spektrum des reinen Aluminiums dargestellt worden. In diesem Kapitel werden vier verschiedene Eichverfahren zwischen der Energieverschiebung des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs ΔE und der He-Dichte n in den Blasen beschrieben. Im weiteren wird die Eichung benutzt, um die Blasen-nukleation und das Blasenwachstum sowie die Blasen-oberflächenplasmonen in Al zu studieren.

4.1.1. Bestimmung der He-Dichte aus dem He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergang

A) Durch Auswertung von EELS und TEM bei Raumtemperatur-implantation

Um einen Zusammenhang zwischen der Druckverschiebung ΔE des He $1S - 2P$ -Übergangs und der He-Dichte n in den Blasen zu bestimmen, wurde EELS und TEM an identischen Proben durchgeführt: 1. Mittels EELS wird die Energieverschiebung ΔE des He $1S - 2P$ -Übergangs gegenüber dem atomaren Wert von 21.23 eV für verschiedene He-Konzentrationen C_{He} gemessen. 2. Mittels TEM wird der mittlere Blasenradius r in den Al-He-Proben bestimmt, die bezüglich der Blasengröße und der Blasendichte für eine TEM-Auswertung geeignet sind (siehe Kap. 3.6.). 3. Durch Anwendung theoretischer Beziehungen zwischen dem He-Druck und dem Blasenradius wird der He-Druck in den Blasen bestimmt. 4. Mittels einer Zustandsgleichung für extrem dichtes He wird die He-Dichte in den Blasen in Al berechnet und diese mit den Energieverschiebungen ΔE verknüpft.

In Fig. 4.1 ist eine Auswahl von EELS-Spektren im Energiebereich des He $1S - 2P$ -Übergangs für verschiedene Implantationsdosen gezeigt. Der He-Übergang ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die zusätzlichen Strukturen entsprechen Zweifachverlusten (siehe Fig. 2.4) und können nach dem in Kap. 3.5. beschriebenen Verfahren abgezogen werden.

Für kleine Dosen wird die maximale Energieverschiebung von $\Delta E = 3.32$ eV relativ zur Anregungsenergie des gasförmigen He unter Normalbedingungen von 21.23 eV gefunden. Mit steigender Dosis nimmt ΔE ab, bis bei Dosen ($\phi \geq 5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$) zusätzlich die unverschobene He-Linie des freien Atoms erscheint. Die atomare He-Linie deutet auf die Präsenz von He geringer Dichte in den Proben hin.

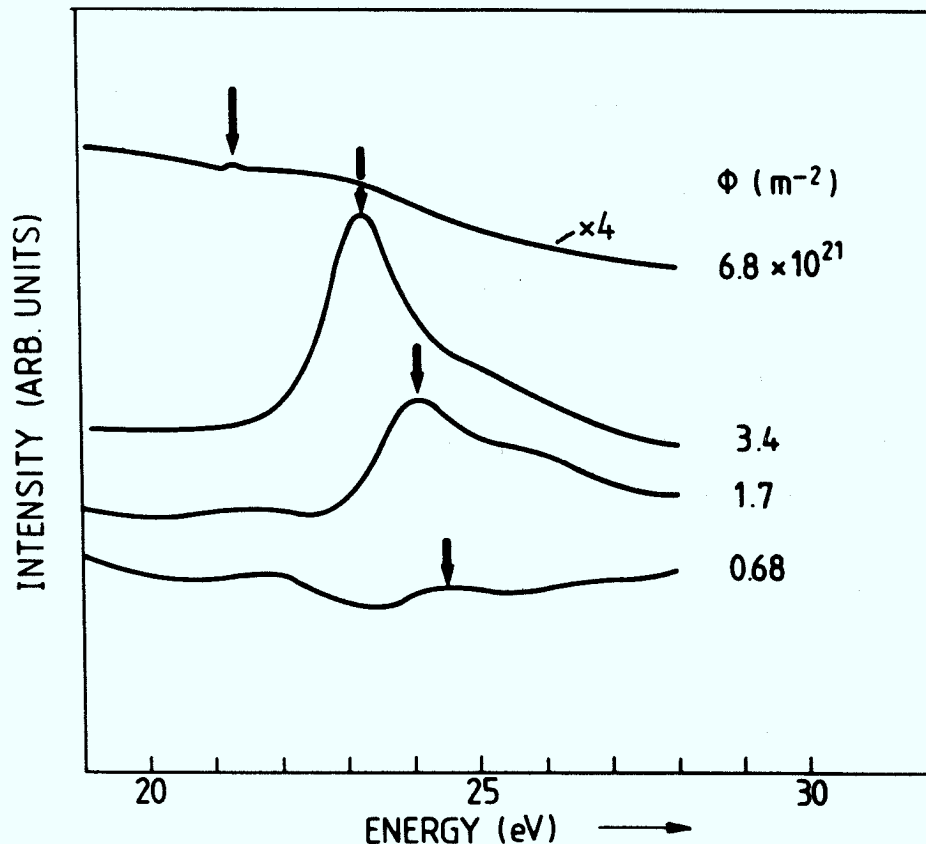


Fig. 4.1 He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergang (Pfeil) von bei Raumtemperatur implantierten 1000 Å-dicken Al-Filmen. ϕ = Implantationsdosis. Zur Verdeutlichung wurden die Intensitätsnullpunkte der Kurven verschoben.

Es kann angenommen werden, daß sich dieses He in den in Kap. 3.6.1. mittels TEM beobachteten großen Hohlräumen befindet. Deutlich ist in Fig. 4.1 auch der Anstieg der Intensität des He-Übergangs mit zunehmender Dosis zu erkennen. Bis $\phi \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ entsprechen die Spektren dem linearen Bereich der Trapping-Kurve in Fig. 3.6, während das Spektrum für $\phi = 6.8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ dem Reemissionsbereich entspricht, wo die He-Konzentration stark abfällt.

Fig. 4.2 zeigt die gemessenen Energieverschiebungen ΔE des He-Übergangs als Funktion der mittleren He-Konzentration C_{He} in der Probe für den linearen Bereich der Trapping-Kurve. Die Übergangsenergien wurden nach dem in Kap. 3.5. beschriebenen Verfahren ermittelt. Mit zunehmender He-Konzentration nimmt ΔE nahezu linear ab.

Die TEM-Analyse für verschiedene He-Konzentrationen ist in Kap. 3.6.1. beschrieben worden, und die mittleren Blasenradien r sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Die Energieverschiebungen ΔE und die mittleren Blasenradien sind für vier Al-He-Proben in Tab. 4.1 angegeben.

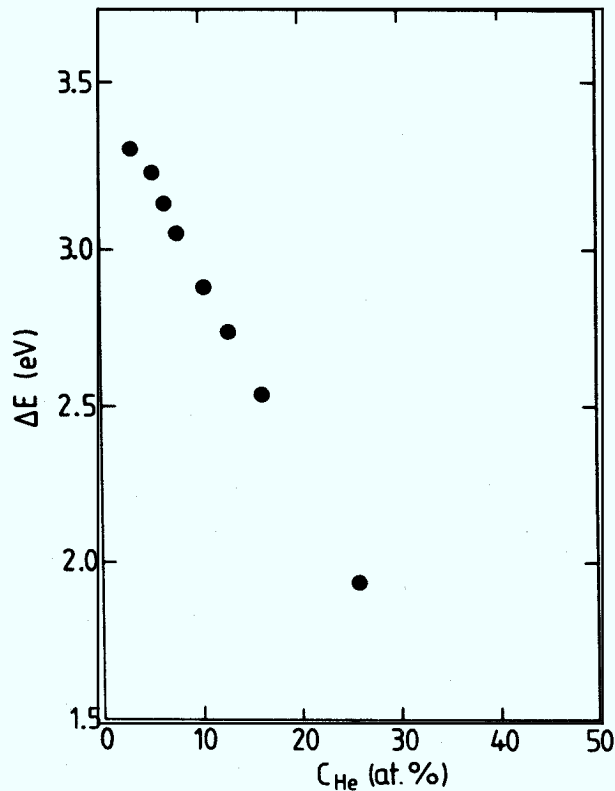


Fig. 4.2 Energieverschiebung ΔE des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs für verschiedene mittlere He-Konzentrationen C_{He} im linearen Bereich der Trapping-Kurve. Die Dicke der Al-Schicht beträgt 1000 Å. Der experimentelle Fehler in ΔE ist durch die Größe der Punkte gegeben.

Um die He-Dichte in den Blasen zu bestimmen, wird in der folgenden Auswertung der Experimente berücksichtigt, daß bei der Implantation von He-Ionen in Al bei Raumtemperatur Leerstellen in ausreichender Anzahl für die Blasenbildung nicht zur Verfügung stehen. Die Bildung von He-Blasen in Metallen sollte damit durch das folgende Stufenmodell beschreibbar sein:

Modell der Blasenbildung

Die erste Stufe besteht im Einfang von He-Atomen in die durch die Implantation produzierten Leerstellen (V). Nach Erreichen eines bestimmten Füllgrades in den Leerstellen werden die He_xV -Komplexe gegenüber der Rekombination mit Eigenzwischengitteratomen (SIA = Self-Interstitial-Atoms) stabil /4.1/.

Da bei Raumtemperaturimplantation weder strahlungsinduzierte Leerstellen, die direkt rekombinieren, noch thermische

Leerstellen in ausreichender Anzahl zur Verfügung stehen[†], wachsen die He-Cluster in den späteren Stufen durch SIA-Emission oder, wenn sie größer sind, durch das Ausstoßen von Versetzungsringen /4.3/.

Die Grenzdrücke für SIA-Emission p_I und das Ausstoßen von Versetzungsringen p_L ($L = \text{Loop-punching}$) sind gegeben durch

$$p_{I,L} \geq p_E + E_{I,L}^F / \Delta V_{I,L} \quad (4.1)$$

mit $p_E \approx 2 \cdot \gamma / r$, dem thermischen Gleichgewichtsdruck, bestimmt durch die freie Oberflächenenergie in Al ($\gamma = 0.98 \text{ N/m}$) und dem Blasenradius r . E_I^F und E_L^F sind die Formationsenergien von SIA und Versetzungsringen und $\Delta V_I = \Omega$ und ΔV_L sind die Änderungen des Blasenvolumens durch ihre Emission (Ω ist das Atomvolumen des jeweiligen Metalls, $\Omega(\text{Al}) = 16.6 \text{ \AA}^{-3}$). Durch die Relation > werden in Glg. (4.1) auch zusätzliche Aktivierungsbarrieren für die betrachteten Prozesse zugelassen. Für die in Kap. 3.6.1. beobachteten Blasenradien (z. B. $r = 7.5 \text{ \AA}$) und $E_I^F = 3 \text{ eV}$ /4.4/ ergibt sich der Grenzdruck für die Emission von SIA in Al zu: $p_I = 300 \text{ Kbar}$.

Während $E_L^F / \Delta V_L$ mit zunehmender Größe der Versetzungsringe abnimmt, steigt die Aktivierungsbarriere stark an, wenn die Radien der Versetzungsringe größer werden als der Blasenradius /4.5/. Daher nehmen wir an, daß die Versetzungsringe den gleichen Radius wie die Blasen besitzen /4.6/. Eicht man den in der elastischen Kontinuumsnäherung unbestimmten Core-Radius mit Hilfe von Daten für Al aus Computersimulationen /4.5/4.7/, so erhält man für Blasengrößen im Bereich $6.5 \text{ \AA} \leq r \leq 20 \text{ \AA}$ den Grenzdruck für das Ausstoßen von Versetzungsringen zu

$$p_L = (2\gamma + \mu b) / r \quad (4.2)$$

wobei μ der Schermodul und b die Länge des Burgersvektors der Versetzungsringe ist (Al: $\mu = 260 \text{ Kbar}$, $b \parallel \langle 111 \rangle$ mit $|b| = 2.3 \text{ \AA}$).

Für die Berechnung der He-Dichte n in den Blasen aus dem He-Druck p (p_L oder p_E) wird eine Zustandsgleichung für extrem hohe Dichten von TRINKAUS /4.7/ benutzt. Die Wechselwirkung der He-Atome wird durch ein empirisches Potential

[†] Eine Abschätzung der Anzahl von Leerstellen, die nicht direkt rekombinieren, erhält man aus der Schwellrate der Probe pro produziertem Frenkel-Paar /4.2/.

von BECK /4.8/ beschrieben. Für hohe Dichten wurde die freie Energie von festem (kfz) He auf der Basis einer quasiharmonischen Näherung mit anharmonischen Korrekturen berechnet. Für geringere Dichten werden die thermodynamischen Eigenschaften des He durch eine Interpolation zwischen der Schmelze und dem verdünnten He durch eine Virialentwicklung beschrieben. Damit besitzt die Zustandsgleichung die Form

$$Z = pV/(kT) = 1 + b(T)/V + c(T)/V^2 + d(T)/V^3 . \quad (4.3)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen einer reduzierten Van-der-Waals-Zustandsgleichung /4.9/, während die letzten beiden Terme aus der Beschreibung des festen He resultieren. In Glg. (4.3) ist V das Atomvolumen, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Nach dem Virialtheorem der klassischen Mechanik ist b der 2. Virialkoeffizient und kann nach $b = (2\pi d^3)/3$ berechnet werden /4.10/, wobei d der temperaturabhängige, effektive Durchmesser des Atoms (Moleküls) ist, der aus den kritischen Konstanten des Gases ermittelt werden kann.

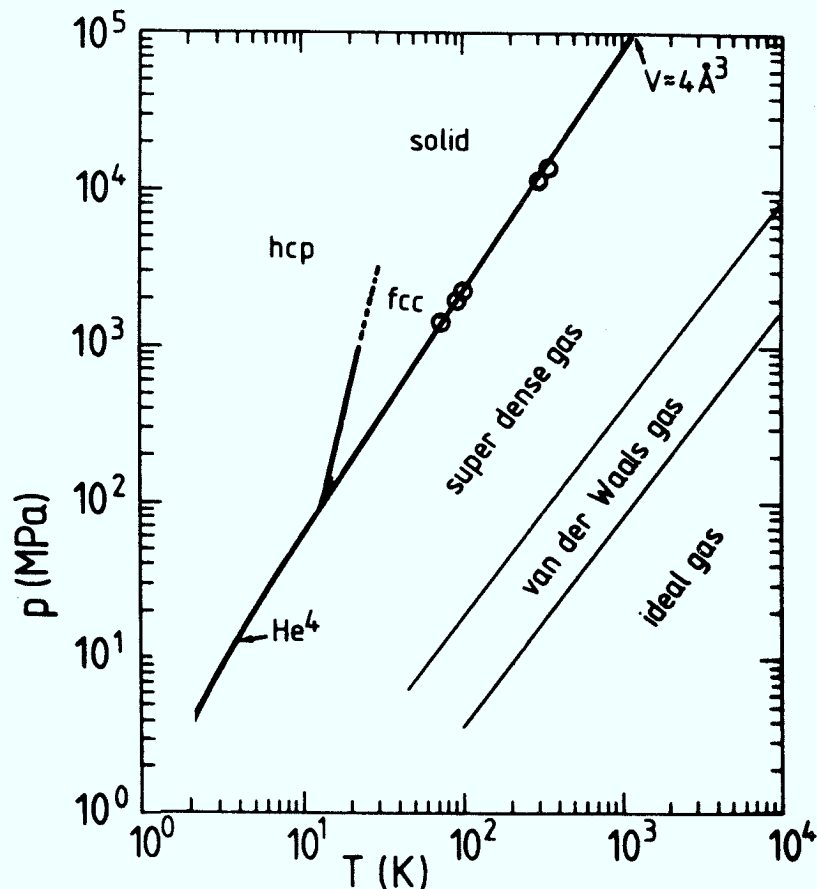


Fig. 4.3 Phasendiagramm des ^4He /4.7/. Angegeben ist der Phasenübergang gasförmig-fest beginnend über dem Tripelpunkt, der bei der Herleitung der Zustandsgleichung für extrem hohe He-Dichten benutzt wurde.
o Experiment /4.11/ - /4.13/.

In Fig. 4.3 ist die bei der Herleitung dieser Zustandsgleichung benutzte Schmelzlinie für He unter hohen Drücken und Temperaturen dargestellt und mit experimentellen Ergebnissen /4.11/ - /4.13/ verglichen. Zusätzlich werden die Gültigkeitsbereiche für verschiedene theoretische Ansätze angegeben.

Es wird eine gute Übereinstimmung mit einer gerade veröffentlichten Zustandsgleichung für hohe He-Dichten von YOUNG et al /2.28/ gefunden, die ein von den Autoren als 'Exponent Six' bezeichnetes, empirisches Potential benutzen. Für extrem hohe Dichten führen sie eine LMTO (Linear-Muffin-Tin-Orbital)-Bandstrukturrechnung für kfz He bei $T = 0$ K durch. Den 'metallischen' He-Übergang finden Sie bei 112 Mbar.

Für die praktische Anwendung für He-Dichten $n \leq n_m$ (m = Schmelze) läßt sich die Zustandsfunktion der Glg. (4.3) nach

$$Z = (1 - \rho)(1 + \rho - 2\rho^2) + (1 - \rho)^2 \rho b V_m + \\ (3 - 2\rho)\rho^2 Z_m + (1 - \rho)\rho^2 Z'_m V_m \quad (4.4)$$

berechnen. Dabei ist

$\rho = n/n_m$ die auf die Schmelzdichte bezogene He-Dichte mit $V_m = 1/n_m = 56 \cdot T^{-1/4} \cdot \exp(-0.145 \cdot T^{1/4})$, dem Atomvolumen der Schmelze,

$$Z_m = 0.1225 \cdot T^{0.555} V_m,$$

$$Z'_m V_m = -50 \text{ und}$$

$$b = 170 \cdot T^{-1/3} - 1750/T.$$

Der Druck-Dichte-Verlauf für He bei Raumtemperatur ($T = 293$ K) nach Glg. (4.4) ist in Fig. 4.4 dargestellt. Aus diesem Diagramm ist für die experimentell ermittelten He-Dichten der He-Druck in den Blasen direkt ablesbar.

Durch Einsetzen der Grenzdrücke p_E und p_L in die Zustandsgleichung (4.4) läßt sich die He-Dichte in den Blasen als Funktion des Blasenradius berechnen. Diese Kurven sind in Fig. 4.5 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Damit kann aus den gemessenen mittleren Blasenradien (siehe Tab. 4.1) die He-Dichte n in den Blasen bestimmt werden.

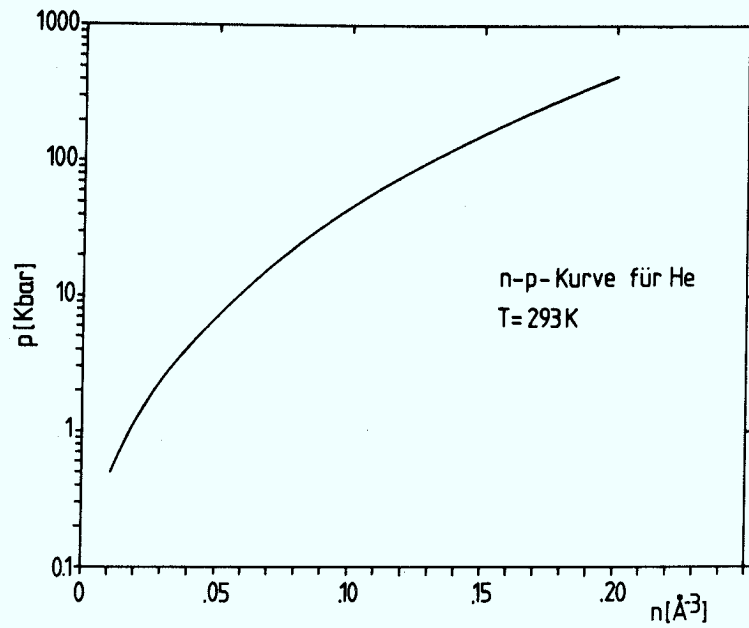


Fig. 4.4 Druck-Dichte-Kurve für He bei $T = 293 \text{ K}$ nach Glg. (4.4).

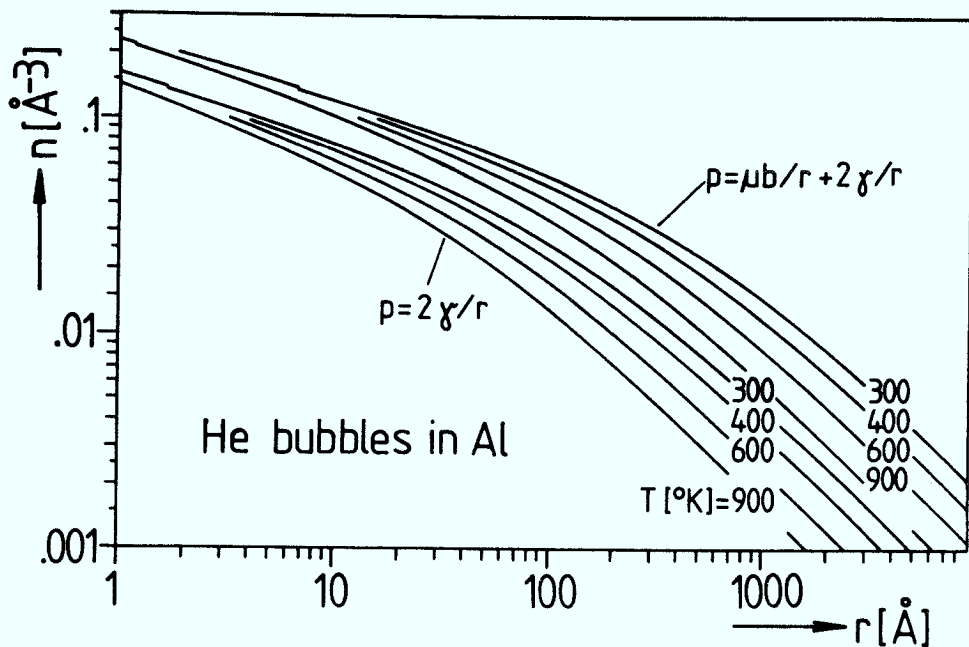


Fig. 4.5 He-Dichte in den Blasen als Funktion des Blasenradius für die Grenzdrücke p_E und p_L und verschiedene Temperaturen. Die Stufen bei kleinen Radien sind die Übergänge vom extrem dichten zum festen He.

Unter der Annahme, daß bei Raumtemperaturimplantation der Druck in den Blasen dem Grenzdruck für das Ausstoßen von Versetzungsringen entspricht, $p = p_L$, sind in Tab. 4.1 die aus r berechneten He-Dichten n in den Blasen bei $T = 293$ K der Energieverschiebung des He-Übergangs ΔE gegenübergestellt. Der Quotient $C = \Delta E/n$ zeigt, daß ΔE zu n über einen weiten Konzentrationsbereich proportional ist. Erst für große He-Konzentrationen wird eine Abweichung von der Proportionalität beobachtet, wobei hier auch die Bestimmung von r ungenauer wird (siehe Tab. 3.1).

Zusammenfassend liefert die beschriebene Auswertung die Beziehung

$$\Delta E = (24 \pm 5) \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{eV}. \quad (4.5)$$

Die Fehlergrenzen für den Proportionalitätsfaktor berücksichtigen die theoretische Unsicherheit von p_L und die experimentelle Unsicherheit von r . Die Meßfehler für ΔE sind dagegen vernachlässigbar.

Tab. 4.1 Bestimmung einer Relation zwischen ΔE und n (siehe Text).

C_{He} (at.%)	r (Å)	n (Å ⁻³)	ΔE (eV)	C (eV Å ³)
3.3	6.5	0.14	3.32	24
10.4	9.2	0.12	2.90	24
13.0	10.0	0.11 ₅	2.74	24
26.0	20.0	0.09	1.94	22

B) Durch Auswertung der He 1S - 2P -Übergangsenergie thermisch relaxierter Blasen

Die thermische Relaxation von He-Blasen in Al wurde in verschiedenen Temperexperimenten untersucht (ausführliche Diskussion in Kap. 4.1.3.). Für hohe Temperaturen (in Al $T \geq 250$ °C) kann angenommen werden, daß die Blasen sich im Gleichgewicht mit den thermischen Leerstellen befinden, $p = p_E$.

Die Blasenradien einer mit $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ implantierten Probe sind für verschiedene Temperstufen in Tab. 3.2

zusammengestellt. Der mittlere Blasenradius beträgt nach der Temperung bis 475 °C (750 K) $r = (25 \pm 10) \text{ \AA}$. Unter der Annahme $p = p_E$ erhält man aus Fig. 4.5 ($T = 750 \text{ K}$) die He-Dichte in den Blasen zu $n = (0.04 \pm 0.01) \text{ \AA}^{-3}$. Die Energieverschiebung des He-Übergangs beträgt bei dieser Probe $\Delta E = (1.0 \pm 0.2) \text{ eV}$. Damit ergibt sich

$$\Delta E = (25 \pm 7) \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{ eV}. \quad (4.6)$$

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Glg. (4.5) und demonstriert die Konsistenz beider Verfahren.

In Tab. 4.2 sind ebenfalls die Temperaturschritte 300 K und 600 K ausgewertet. Aus der Energieverschiebung ΔE wurde die He-Dichte nach Glg. (4.5) und aus dem mittleren Blasenradius r die He-Dichte nach der Zustandsgleichung (4.4) unter den Annahmen $p = p_L$ und $p = p_E$ bestimmt.

Der Vergleich der Spalte für n und der Spalten für $n(p_L)$ und $n(p_E)$ zeigt deutlich, wie mit steigender Temperatur die He-Dichten vom Grenzdruck p_L zum thermischen Gleichgewichtsdruck p_E übergehen. Dieses experimentelle Ergebnis ist konsistent mit dem beschriebenen Stufenmodell für die Blasenbildung.

Tab. 4.2 Temperaturabhängigkeit einer mit $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ implantierten Al-Schicht.

T (K)	ΔE (eV)	$n = \Delta E / 24$ ($\text{\AA}^{-3}$)	r ($\text{\AA}$)	$n(p_L)$ ($\text{\AA}^{-3}$)	$n(p_E)$ ($\text{\AA}^{-3}$)
300	2.79	0.12	7.5	0.12	0.08
600	1.95	0.08	9.0	0.11	0.06
750	1.0	0.04	25.0	0.07	0.04

C) Durch Auswertung der Dosisabhängigkeit der He 1S-2P-Übergangsenergie im linearen Trapping-Bereich

Der stetige Abfall von ΔE mit steigender He-Konzentration C_{He} , wie in Fig. 4.2 dargestellt, kann ebenfalls zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors C ausgenutzt werden. Benutzt man wie in den vorhergehenden Kapiteln für den

He-Druck $p \propto 1/r \propto V_B^{-1/3}$ (V_B = Volumen der He-Blase),
dann erhält man durch Differentiation

$$d\ln V_B = -3 \cdot d\ln p. \quad (4.7)$$

Aus der He-Dichte $n = N/V_B$ (N = Anzahl der He-Atome)
und dem totalen Differential $d\ln n = d\ln N - d\ln V_B$ ergibt
sich durch Einsetzen von $d\ln V_B$ in Glg. (4.7) nach Um-
formung:

$$\delta \ln p / \delta \ln n = (1 - d\ln N / d\ln n) / 3. \quad (4.8)$$

Berücksichtigt man, daß $N = C_{He} / C_b$ (C_b = Blasenkonzen-
tration) und $n \propto \Delta E$, wobei hier die Proportionalität als
Annahme eingeht, dann läßt sich Glg. (4.8) schreiben:

$$\frac{\delta \ln p}{\delta \ln n} = -\frac{1}{3} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{d\ln C_b}{d\ln C_{He}} \right) \frac{d\ln C_{He}}{d\ln \Delta E} \right\} \quad (4.9)$$

Diese Beziehung verknüpft das experimentelle Ergebnis
aus Fig. 4.2 mit der Zustandsgleichung. Die linke Seite
der Glg. (4.9) läßt sich direkt aus der Zustandsgleichung
(4.4) ermitteln, wobei $\delta \ln p / \delta \ln n = 1 + \delta \ln Z / \delta \ln n$ ist,
und liefert die He-Dichte n . Diese kann mit der experi-
mentellen Konzentrationsabhängigkeit von ΔE ausgewertet
werden, wenn die Änderung von C_b mit C_{He} bekannt ist.

Über die Abhängigkeit der Blasenkonzentration von der He-
Konzentration in Metallen, die einen tieferen Einblick
in die Keimbildungsrate und damit in die Blasennukleation
gestatten würde, sind bis heute keine experimentellen Re-
sultate bekannt. Der Grund dafür liegt in der nur sehr
ungenauen Meßbarkeit von C_b mittels TEM (was in Kap. 3.6.1.
diskutiert wurde). Nur wenn ein Blasengitter über größere
Bereiche existiert und die zugehörigen Überstrukture-
flexe auswertbar sind, ist dies in Einzelfällen möglich.
Dagegen wäre die Bestimmung von $C_b = f(C_{He})$ mittels EELS
mit großer Genauigkeit möglich, wenn $\Delta E(n)$ bekannt wäre
(siehe Kap. 4.1.2.).

Für die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors zwischen
 ΔE und n nutzen wir hier die Ergebnisse von Computersimu-
lationsexperimenten zur Lösung von Ratengleichungen für
die Bildung von Hohlräumen (Voids) in Metallen bei Neu-
tronenbeschuß /4.2/4.14/ aus. Dabei wird gefunden, daß
die Void-Konzentration C_v für bestimmte Neutronendosen
in eine Sättigung läuft. Dieses soll hier ebenfalls für
die Blasenbildung angenommen werden und wird in Kap. 4.1.2.
bestätigt. Vor Erreichen der Sättigung sollte dann C_b pro-
portional zu C_{He}^x ansteigen, mit $0.3 \leq x \leq 0.5$.

Für die Auswertung der Glg. (4.9) wurde $x = 0.4$ benutzt. Damit liefern die drei niedrigsten gemessenen Konzentrationen ($C_{\text{He}} \lesssim 6 \text{ at.}\%$, siehe Fig. 4.2)

$$\Delta E = (27 \pm 10) \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{eV}. \quad (4.10)$$

Für $C_{\text{He}} > 6 \text{ at.}\%$ weichen die Proportionalitätsfaktoren stark ab, da dann C_b durch ein Maximum läuft (siehe Kap. 4.1.2.). Die Variation von x zwischen 0.3 und 0.5 beeinflusst den Proportionalitätsfaktor nur geringfügig ($< \pm 20 \%$). Allerdings ist durch den großen Fehler in Glg. (4.10) berücksichtigt, daß für die Auswertung nur drei Meßpunkte zur Verfügung standen.

D) Durch Auswertung athermischer Prozesse

In Fig. 4.6 ist eine Auswahl von EELS-Spektren eines auf $C_{\text{He}} = 11 \text{ at.}\%$ implantierten Al-Films gezeigt. In der ungetemperten Probe wird eine Energieverschiebung des He-Übergangs von $\Delta E = 2.72 \text{ eV}$ gefunden. Die Halbwertsbreite beträgt 1.5 eV .

Die Temperprozedur wurde in Kap. 3.4. unter 1. beschrieben, wobei die Temperzeit $\Delta t = 20 \text{ min}$ betrug. Mit steigender Temperatur wird bis 250°C eine schwache, aber jedoch reproduzierbare Verschiebung des He-Übergangs von 0.25 eV zu geringerer Energie beobachtet. Oberhalb 250°C nimmt die Übergangsenergie stark ab.

Die Übergangsenergie ist als Funktion der Temperatur in Fig. 4.7 dargestellt. Bei 350°C erscheint zusätzlich eine Struktur bei der Übergangsenergie der atomaren He $1^1\text{S}_0 - 2^1\text{P}_1$ - Linie von 21.23 eV , die mit zunehmender Temperatur intensiver wird. Bei 475°C beträgt die Intensität dieser Linie etwa $1/3$ der Gesamtintensität des He-Peaks. Seine Halbwertsbreite beträgt 170 meV bei einer Energieauflösung von 130 meV .

Zusätzlich werden für hohe Temperaturen noch Peaks bei $23.1, 23.8$ und 24.1 eV gefunden, die der He-Serie $1^1\text{S}_0 - n^1\text{P}_1$ mit $n = 3, 4, 5$ zugeordnet werden [2.22/2.23]. Die atomare Serie muß auf He unter geringem Druck zurückgeführt werden, das wahrscheinlich die in Kap. 3.6.1. mittels TEM beobachteten großen Hohlräume ausfüllt. Die verbleibende Struktur bei 22 eV deutet auf einen Rest von He in kleineren Blasen hin, die auch in den TEM-Aufnahmen gefunden werden.

Für die Entwicklung eines Zusammenhanges zwischen ΔE und n soll in diesem Kapitel der Temperaturbereich bis etwa

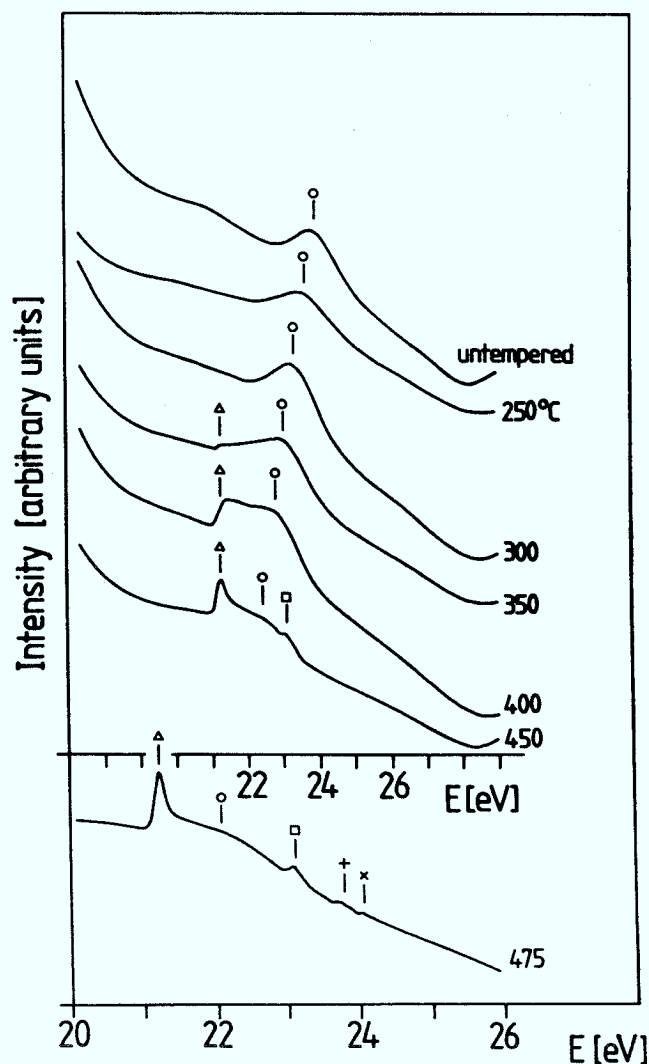


Fig. 4.6 EELS-Spektren eines auf $C_{He} = 11 \text{ at.}\%$ implantierten 500 Å-dicken Al-Films als Funktion der Temperatur. Zur Verdeutlichung sind die Intensitätsnullpunkte verschoben und für $T = 475^\circ\text{C}$ die Energieskala gedehnt. o = druckverschobener He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergang. Atomare He-Serie $1^1S_0 - n^1P_1$ mit $n = 2(\Delta)$, $3(\square)$, $4(+)$ und $5(x)$.

250°C analysiert werden. In Übereinstimmung mit unserem Stufenmodell für das Blasenwachstum wird die Energieabnahme des He-Übergangs in diesem Temperaturbereich auf athermische Wachstumsprozesse zurückgeführt. Die He-Dichte in den Blasen nimmt ab, weil die Blasen durch Ausstoßen von Versetzungsringen wachsen.

Folgende Experimente unterstützen die Existenz athermischer Wachstumsprozesse:

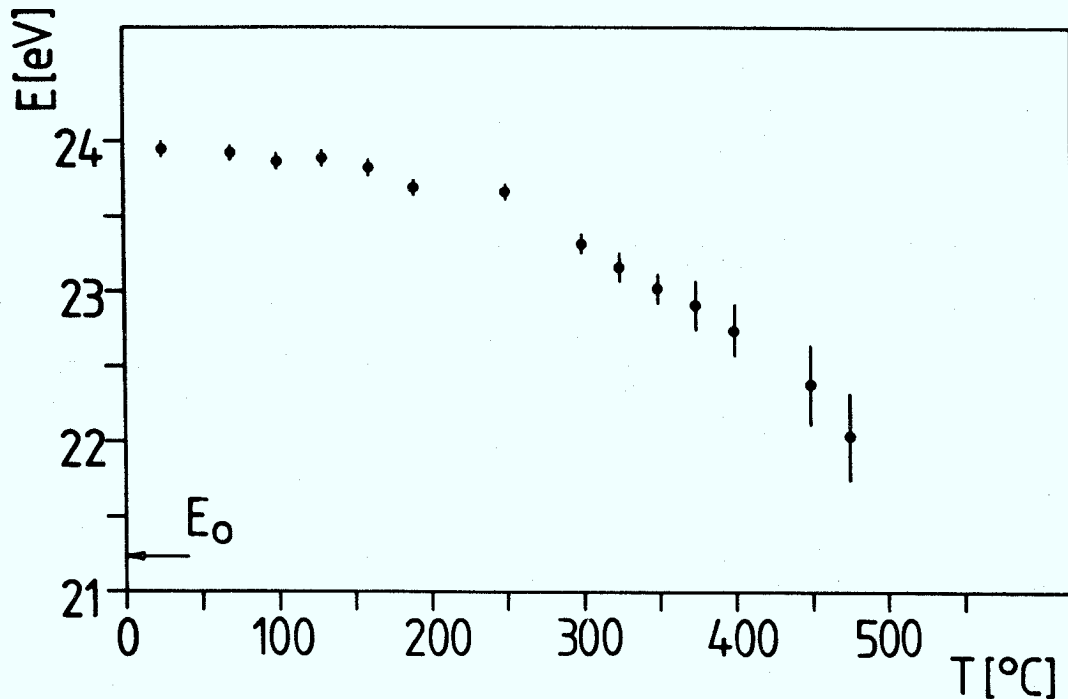


Fig. 4.7 Übergangsenergien des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs als Funktion der Temperatur. Die Spektren sind in Fig. 4.6 gezeigt. $E_0 = 21.23$ eV ist die Energie des atomaren Übergangs.

1. Die Abnahme der Übergangsenergie wird in Proben verschiedener He-Konzentrationen beobachtet, wobei sie für geringe Konzentrationen sehr klein wird.
2. Die Abnahme der Übergangsenergie erfolgt in Stufen.
3. Beim Tempern einer auf $C_{He} = 13$ at.‰ implantierten Al-Probe bei $T = 130^\circ C$ = konstant als Funktion der Temperzeit beobachtet man nach dem ersten Temper-schritt von 1 min einen abrupten Abfall von $\Delta E = 70$ meV.

Diese Beobachtungen werden in Kap. 4.1.3. ausführlich diskutiert.

Für athermisches Blasenwachstum ist mit $p \cdot V^{1/3} = p \cdot n^{-1/3} = \text{konstant}$ und $\Delta E \propto n$, was hier wieder als Annahme eingeht,

$$\frac{d \ln \Delta E}{d \ln T} = \left(\frac{\delta \ln n}{\delta \ln T} \right) p n^{-1/3} \quad . \quad (4.11)$$

Durch partielle Differentiationen der Zustandsgleichung (4.4), $p/(nkT) = Z(n, T)$, läßt sich Glg. (4.11) schreiben:

$$\frac{d\ln\Delta E}{d\ln T} = \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\delta \ln n}{\delta \ln p} \right)_T \right\} \cdot \left(\frac{\delta \ln n}{\delta \ln T} \right)_p. \quad (4.12)$$

Das bedeutet, daß die prozentuale Änderung von ΔE mit T eine Zustandsvariable liefert, die die Berechnung von n bei bekannter Zustandsgleichung gestattet. Dabei durchläuft $d\ln\Delta E/d\ln T$ Werte zwischen $-3/2$ für $n \rightarrow 0$ (ideales Gas) und 0 für $n \rightarrow \infty$. Dieses ist in Übereinstimmung mit der ersten Begründung für die Existenz athermischer Wachstumsprozesse, wobei mit zunehmender He-Dichte in den Blasen, also bei unseren Experimenten bei den kleinen Blasen für kleines C_{He} , der Abfall von ΔE im unteren Temperaturbereich abnehmen sollte. Experimentell wird bereits bei einer $C_{He} = 8$ at.-%-Probe bis $T \approx 250^\circ C$ kein Abfall von ΔE beobachtet (siehe auch Fig. 4.13).

Aufgrund des logarithmischen Zusammenhanges zwischen der experimentellen Größe $d\ln\Delta E/d\ln T$ und der Zustandsvariablen der rechten Seite der Glg. (4.12) geht dort der Proportionalitätsfaktor weder zwischen ΔE und n noch zwischen p und $n^{-1/3}$ ein.

Der Abfall in $\Delta E(T)$ zwischen Raumtemperatur und $250^\circ C$ wurde mittels eines Least Squares Fits ermittelt: $d\ln\Delta E/d\ln T = 0.15 \pm 0.2$. Im angegebenen Fehler wurde der Einfluß von thermischen Prozessen dadurch berücksichtigt, daß auch der Abfall der ersten 5 Punkte innerhalb der Fehlerbalken liegt. Damit ergibt sich mit Glg. (4.12) eine He-Dichte von $n = (0.13 \pm 0.02) \text{ \AA}^{-3}$. Mit der Energieverschiebung $\Delta E = (2.72 \pm 0.03) \text{ eV}$ erhält man dann

$$\Delta E = (21 \pm 3) \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{ eV}. \quad (4.13)$$

E) Vergleich mit theoretischen Ergebnissen, He-Druck

In Tab. 4.3 sind die experimentellen Verfahren dieser Arbeit zur Ermittlung von $\Delta E(n)$ zusammengestellt. Dabei ist das Verfahren A hervorzuheben, da es die Proportionalität zwischen ΔE und n direkt liefert. Andererseits liefert das Verfahren D den Proportionalitätsfaktor mit großer Genauigkeit, wobei hier aber $\Delta E \propto n$ und athermische Wachstumsprozesse als Annahme eingehen.

Die Verfahren C und D sind wichtig, da weder p_E noch p_L sondern lediglich $p \propto 1/r$ als Annahme eingeht. Mit dem Verfahren B konnte zusätzlich noch der Übergang zwischen den Grenzbedingungen p_L und p_E mit steigender Temperatur beobachtet werden.

Tab. 4.3 Zusammenstellung der experimentellen Verfahren dieser Arbeit zur Ermittlung von $\Delta E(n)$.

Exp. Verfahren	Experiment	Annahmen	$C = \Delta E / n (\text{\AA}^3 \text{eV})$
A	$\Delta E(C_{\text{He}}); r(C_{\text{He}})$ $T = 20^\circ \text{C}$	$p(20^\circ \text{C}) = p_L$	24 ± 5
B	$\Delta E(T); r(T)$ $T \gg 20^\circ \text{C}$	$p(T \gg 20^\circ \text{C}) = p_E$	25 ± 5
C	$\Delta E(C_{\text{He}})$ $T = 20^\circ \text{C}$	$p \propto 1/r; \Delta E \propto n$	27 ± 10
D	$\Delta E(T)$ $T \lesssim 250^\circ \text{C}$	$p \propto 1/r; \Delta E \propto n$	21 ± 3

Unter der Voraussetzung des Stufenmodells für die Nukleation und das Wachstum der Blasen liefern die verschiedenen experimentellen Verfahren innerhalb der Fehler gleiche Ergebnisse. Dieses in sich konsistente Verfahren rechtfertigt die gemachten Annahmen.

Die maximale Dichte in den He-Blasen in Al von $n = (0.14 \pm 0.03) \text{\AA}^{-3}$ wird für eine He-Konzentration von 3.3 at. % ermittelt. Die He-Dichte ist dabei mehr als zweimal so groß wie die Dichte der umgebenden Al-Matrix ($n_{\text{Al}} = 0.06 \text{\AA}^{-3}$).

Mit der Zustandsgleichung (4.4) oder durch Ablesen in Fig. 4.4 beträgt der He-Druck in den Blasen (mittlerer Radius $r = 6.5 \text{\AA}$) 130 Kbar. Bei diesem Druck und $T = 300 \text{ K}$ befindet sich das He nach Fig. 4.3 am Phasenübergang gasförmig-fest.

Im folgenden soll der experimentell ermittelte Proportionalitätsfaktor zwischen ΔE und n mit Resultaten verschiedener theoretischer Modelle verglichen werden.

Lorentz-Lorenz-Modell

Nach Entwicklung der Wurzel in Glg. (2.22) ist die Energieschiebung ΔE in $\text{Im}(-1/\epsilon)$ proportional zur He-Dichte:

$$\Delta E = \hbar(\omega - \omega_0) = 4\pi\alpha_0\omega_0 n / 3 \approx 18 \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{eV} \quad (4.14)$$

Damit liefert diese einfache Theorie gegenüber den experimentellen Resultaten einen etwas zu kleinen Proportionalitätsfaktor.

Dem gegenüber wird das Maximum in $\epsilon_2(\omega)$ im Lorentz-Lorenz-Modell relativ zu $h\omega_0$ zu niedrigeren Energien verschoben. Für den Vergleich mit optischen Messungen ist in Fig. 2.5 zusätzlich der Absorptionskoeffizient μ dargestellt, dessen Maximum ebenfalls relativ zu $h\omega_0$ zu niedrigeren Energien verschoben wird. Dieses ist in Widerspruch zu Absorptionsmessungen von RIFE et al /1.11/ und DONNELLY et al /1.9/, die experimentell eine Verschiebung zu höheren Energien beobachten.

Theoretisches Modell von RIFE et al

In einer ersten mikroskopischen Theorie führen RIFE et al /1.11/ die dichteabhängige Verschiebung des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs relativ zur Energie des gasförmigen He unter Normalbedingungen auf die abstoßende Wechselwirkung zwischen dem angeregten 2p-Orbital und den gefüllten 1s-Schalen der benachbarten Atome im Grundzustand zurück. Von der Abstoßung werden sowohl das 1s- als auch das 2p-Elektron des angeregten Atoms beeinflusst. Allerdings ist der Effekt für das 2p-Elektron wesentlich stärker, da es sich im Mittel in einem größeren Abstand zum eigenen Kern befindet. Die Abstoßung bewirkt eine Energieerhöhung aller Energieniveaus des angeregten Atoms, allerdings ist die Erhöhung für das 1s-Niveau am schwächsten. Daraus resultiert eine Erhöhung der 1s-2p-Übergangsenergie, d. h. man erwartet eine Blauverschiebung.

Zur theoretischen Lösung dieses Problems benötigt man den statistischen Mittelwert der potentiellen Energie des angeregten Atoms in seiner abstoßenden Umgebung von Grundzustandsatomen. Im Rahmen eines halbquantitativen Modells für eine dichte Flüssigkeit berechnen RIFE et al /1.11/ die Verschiebung des 2p-Niveaus zu

$$\Delta_{2p} \approx C \cdot n \quad , \quad (4.15)$$

für He-Dichten $n \leq 0.12 \text{ \AA}^{-3}$. Als Proportionalitätsfaktoren werden von den Autoren $C = 20 \text{ \AA}^3 \text{ eV}$ und $C = 10 \text{ \AA}^3 \text{ eV}$ angegeben, wobei der höhere Wert ausschließlich aus theoretischen Überlegungen resultiert, während der niedrigere Wert durch Anpassung an eine Reflexionsmessung von flüssigem He /4.15/ erhalten wurde.

Es ist zu bemerken, daß gerade der durch Anpassung an das Reflexionsexperiment erhaltene Wert mit den experimentellen Resultaten der vorliegenden Arbeit nicht übereinstimmt. Der Grund könnte in einer fehlerhaften Auswertung der Reflexionsdaten liegen:

Die Autoren in /4.15/ messen eine Energieverschiebung des He $1S-2P$ -Übergangs von flüssigem He ($T = 1.2$ K mit $n \approx 0.02 \text{ \AA}^{-3}$) relativ zur atomaren Übergangsenergie von 0.4 eV. RIFE et al berücksichtigen aber ohne nähere Begründung für die Berechnung des Wertes $C = 10 \text{ \AA}^3 \text{ eV}$ eine Energieverschiebung von $\Delta E = 0.2$ eV, woraus die Abweichung um einen Faktor 2 resultiert.

Bandstruktur für festes (kfz) He

Im folgenden soll die Beziehung zwischen ΔE und n aus einer selbstkonsistenten Berechnung der Bandstruktur für festes, kubisch-flächenzentriertes (kfz) He bei $T = 0$ K von ZELLER /4.16/ beschrieben werden. Diese Rechnung ermöglicht eine Vorhersage der Energieverschiebung des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs über einen Dichtebereich von $0.10 \text{ \AA}^{-3}$ bis $0.25 \text{ \AA}^{-3}$.

Die Berechnung der elektronischen Struktur des kfz He wurde mit folgenden Annahmen durchgeführt:

1. 'Atomic-sphere approximation' (ASA) /4.22/ für die räumliche Verteilung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$.
2. Vernachlässigung relativistischer Effekte.
3. Lokale-Spindichte-Näherung für die Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationseffekten.

In der 'Atomic-sphere'-Näherung wird die Elektronendichte im Festkörper durch eine kugelsymmetrische Verteilung innerhalb überlappender Kugeln (zentriert auf den Ort des Atomkerns) angenommen. Diese Näherung hat sich für dicht gepackte Strukturen bewährt /4.22/. Ebenso ist die Vernachlässigung relativistischer Effekte für Atome kleinerer Ordnungszahl stets berechtigt /4.17/.

Für die Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationseffekten in inhomogen wechselwirkenden Elektronensystemen können diese mittels Dichtefunktionaltechniken /4.18/4.19/ auf die Berechnung der Dynamik von nichtwechselwirkenden Quasi-Teilchen (Elektron plus Austausch-Korrelations-Loch) zurückgeführt werden. Im Dichtefunktionalformalismus ist die totale Energie des Systems

$$E(\rho(\vec{r})) = E = T + U + E_{xc} \quad (4.16)$$

Dabei beschreibt T die kinetische Energie eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen, das die gleiche Elektronendichte wie das zu berechnende System besitzt. U ist der elektrostatische Anteil der Energie. E_{xc} beschreibt den Anteil der Austausch- und Korrelationseffekte, der in der lokalen Dichtenäherung durch /4.18/-/4.20/

$$E_{xc} \approx \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(n) \Big|_{n=\rho(\vec{r})}$$

beschrieben werden kann. Hier ist jetzt $\varepsilon_{xc}^h(n)$ der Anteil pro Atom zur totalen Energie eines wechselwirkenden, aber homogenen Elektronengases der Dichte n . Obwohl ε_{xc} ebenfalls nur näherungsweise bekannt ist /4.21/, ist dieses Verfahren aufgrund seiner Parameterfreiheit brauchbar, um Vorhersagen zu machen. Die Minimierung der totalen Energie nach Glg. (4.16.) wird mittels einer selbstkonsistenten linearisierten Bandstrukturmethode (ASW[†]) von WILLIAMS et al /4.22/ durchgeführt. Der Vorteil dieser Methode ist, daß alle Beiträge zur totalen Energie aus unabhängigen Atomrechnungen erhalten werden, wobei die Randbedingungen durch die Bandstrukturberechnung bestimmt werden. Die Berechnung des hydrostatischen Druckes P (Elektronengasdruck) erfolgt dann nach

$$3 P \Omega = - a dE/da, \quad (4.17)$$

wobei P positiv ist, wenn die totale Energie bei der Expansion abnimmt. In Glg. (4.17.) ist a die Gitterkonstante und Ω das Volumen der Einheitszelle. Dieses kann in umgekehrter Form wieder benutzt werden, um die Bandstruktur bei einem bestimmten Druck zu berechnen, wobei der Elektronengasdruck nach Glg. (4.17.) eine untere Grenze des tatsächlichen Druckes darstellt (z. B. Nullpunktschwingungen nicht berücksichtigt).

In Fig. 4.8 ist die Bandstruktur für kfz He bei $P = 600$ Kbar gezeigt. Das atomare Volumen des He beträgt $4 \text{ \AA}^3$, entsprechend einer He-Dichte von $n = 0.25 \text{ \AA}^{-3}$.

Da in der lokalen Spindichtenäherung die Energieeigenwerte $E(\vec{k})$ nur als Rechenparameter eingehen, liefert diese Rechnung insbesondere für Halbleiter und Isolatoren keine absoluten Bandabstände und Bandbreiten. Dieses wird in Fig. 4.8 durch eine einheitslose Energieskala verdeutlicht.

In Fig. 4.8 ist ebenfalls die für zwei Drücke P berechnete Zustandsdichte $N(E)$ als Funktion der Bindungsenergie dargestellt. Man erkennt, daß die Bindungsenergien mit zunehmendem Druck (bzw. zunehmender Dichte) für die s- und p-Zustände ansteigen. Allerdings ist der Effekt für die p-Zustände stärker, woraus eine Vergrößerung der Übergangsenergie mit zunehmendem Druck resultiert. Für Drücke größer 100 Mbar wird das He metallisch. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit YOUNG et al /2.28/.

[†]ASW = 'augmented spherical-wave', im Gegensatz zu SLATER's 'augmented plane-wave'-Methode.

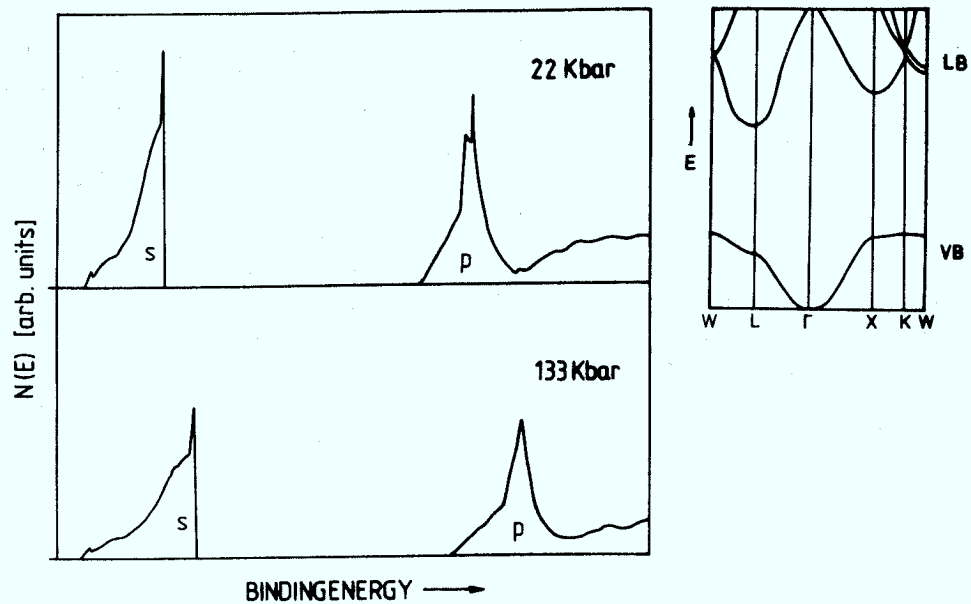


Fig. 4.8 Links: Zustandsdichte $N(E)$ als Funktion der Bindungsenergie für kfc He für zwei Elektronengasdrücke /4.16/. p(s) bedeutet, daß die Zustände überwiegend p(s)-Charakter besitzen. Rechts: Bandstruktur von kfc He unter einem Elektronengasdruck von 600 Kbar. LB = Leitungsband, VB = Valenzband.

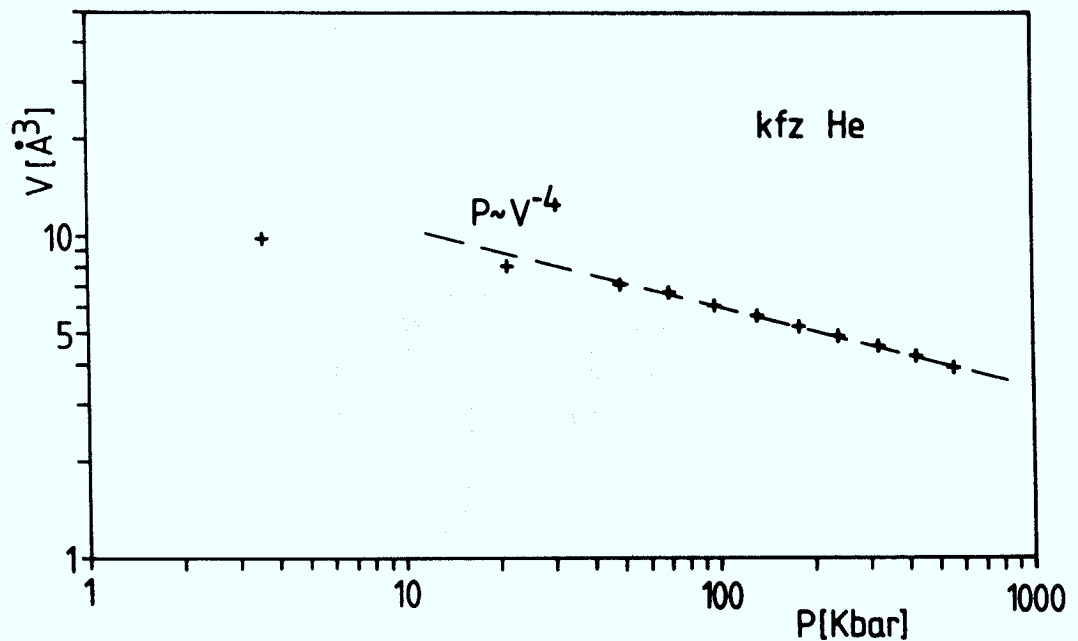


Fig. 4.9 Aus der totalen Energie des Grundzustandes für kfc He berechnete Abhängigkeit des He-Atomvolumens V von dem Elektronengasdruck P /4.16/. Die Gerade gibt ein $V \propto P^{-1/4}$ -Verhalten wieder.

Die aus der totalen Energie des Grundzustandes des kfz He ermittelte Abhängigkeit des He-Volumens V von dem Elektrogasdruck P ist in Fig. 4.9 dargestellt. Über etwa zwei Größenordnungen des Druckes wird ein $P \propto V^{-4}$ -Verhalten gefunden. Aus dem Atomvolumen kann mit $V = 1/n$ die He-Dichte n ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Übergangsenergie E des He 1S-2P-Übergangs als Funktion der He-Dichte wurde wie im Δ SCF (Self-consistent-field)-Modell von ZUNGER und FREEMAN /4.23/ die Differenz zwischen zwei totalen Energien gebildet, und zwar die des Grundzustandes (G) und die eines periodisch angeregten Zustandes (A):

$$-E_G^{\text{total}} + E_A^{\text{total}} = E.$$

Im Grundzustand befinden sich beide Elektronen des He in der 1s-Schale. Im angeregten Zustand befindet sich ein Elektron in der 2p-Schale und ein Elektron plus einem Loch in der 1s-Schale. Für beide Zustände ist die Dichtefunktionaltheorie anwendbar. Da allerdings eine Rechnung für ein einzelnes angeregtes He-Atom in einem He-Kristall gegenwärtig nicht möglich ist, wurde die Rechnung für ein kubisch-flächenzentriertes Supergitter ausgeführt. Es wurde die Cu_3Au -Struktur angenommen, wobei sich die angeregten He-Atome periodisch auf den Au-Gitterplätzen befinden, die jeweils von 12 nichtangeregten He-Atomen auf den Cu-Gitterplätzen umgeben sind (siehe Fig. 4.10).

Die mittels des beschriebenen Modells berechneten Übergangsenergien für den He 1S-2P-Übergang sind in Fig. 4.11 aufgetragen.

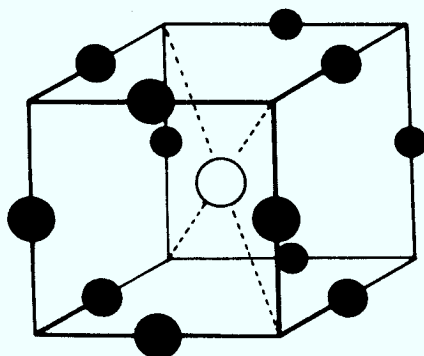


Fig. 4.10 Cu_3Au -Struktur. Heller Kreis = Au, dunkle Kreise = Cu.

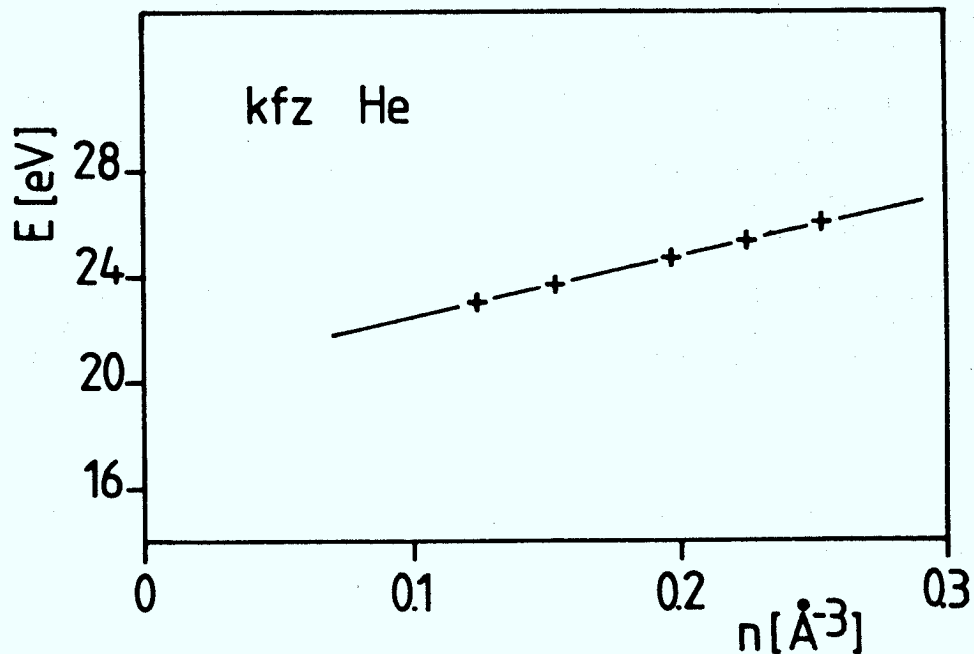


Fig. 4.11 Mittels des Δ SCF-Modells berechnete Übergangsenergien E des He 1S-2P-Übergangs als Funktion der He-Dichte n /4.16/.

Die vorgestellte Theorie von ZELLER /4.16/ liefert folgende Resultate:

1. Die Verschiebung des He 1S-2P-Übergangsenergie E ist im berechneten Dichtebereich ($0.1 \text{ \AA}^{-3} \leq n \leq 0.25 \text{ \AA}^{-3}$) proportional zur He-Dichte n . Dieses ist durch die eingezeichnete Gerade in Fig. 4.11 verdeutlicht.
2. Die Proportionalität zwischen ΔE und n wird zu

$$\Delta E = 22 \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{eV} \quad (4.18)$$

bestimmt.

Damit ist dieses theoretische Resultat in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

F) Dichteabhängigkeit der Linienbreite

In den beschriebenen theoretischen Modellen zur Erklärung der dichteabhängigen Energieverschiebung des He 1S-2P-Übergangs wurde die Linienbreite entweder nicht berücksichtigt oder durch eine phänomenologische Dämpfung angesetzt.

OHTAKA und LUCAS /1.8/ diskutieren ausführlich verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zwischen den He-Atomen in den Blasen und ihre Wechselwirkung mit der umgebenden Metallmatrix, die zu einer Verbreiterung des He-Übergangs führen können. Als Resultat dieser theoretischen Arbeit kann zusammengefaßt werden, daß die Summe aller relevanten Mechanismen wesentlich geringer ist als die experimentell beobachtete Linienbreite von etwa 1.5 eV.

Verursacht wird diese Breite im wesentlichen durch die Größenverteilung der Blasen in den Proben. Auf eine Analyse der Dichteabhängigkeit der Linienbreite muß daher in der vorliegenden Arbeit verzichtet werden.

4.1.2. Bestimmung der Blasenkonzentration, Aussagen zur Blasen-nukleation

Für die Untersuchung der Entwicklung der Blasenpopulation als Funktion der He-Konzentration wird Glg. (4.9), die unter den Bedingungen $\Delta E \propto n$ und $p \propto 1/r \propto V_B^{-1/3}$ hergeleitet wurde, umgeformt zu

$$\frac{d \ln C_b}{d \ln C_{He}} = 1 + \left(\frac{\delta \ln p}{\delta \ln n} - 1 \right) \frac{d \ln \Delta E}{d \ln C_{He}} \quad (4.19)$$

Da der Proportionalitätsfaktor zwischen p und $V^{-1/3}$ nicht in Glg. (4.19) eingeht, gilt diese sowohl für das Blasenwachstum durch das Ausstoßen von Versetzungsringen als auch für die Absorption thermischer Leerstellen.

Mit Glg. (4.19) kann die Blasenkonzentration C_b als Funktion von C_{He} aus der experimentellen Abhängigkeit zwischen ΔE und C_{He} ermittelt werden, indem man mit der Zustandsgleichung (4.4) $\delta \ln Z / \delta \ln n = \delta \ln p / \delta \ln n - 1$ berechnet und $\Delta E(n)$ aus den Resultaten des vorhergehenden Kapitels ausnutzt. Für die Auswertung wurde n mit $C = 24 \text{ Å}^3 \text{ eV}$ und 19 und 29 $\text{Å}^3 \text{ eV}$, die den maximalen Fehlerbalken von $\pm 5 \text{ Å}^3 \text{ eV}$ entsprechen, berechnet.

Die Funktion $\ln(\ln C_{He})$ wurde numerisch differenziert und $d \ln C_b / d \ln C_{He}$ nach Glg. (4.19) berechnet. Durch weitere numerische Integration erhält man dann C_b als Funktion von C_{He} , wobei die Integrationskonstante derart berechnet wurde, daß bei $C_{He} = 4.2 \text{ at.}\%$ sich alles implantierte He in meßbaren Blasen befindet. Dieses ist offenbar erfüllt, da in den EELS-Spektren keine Strukturen gefunden werden, die auf Anregungen von interstitiellem oder substitutionellem He in den Proben zurückgeführt werden könnten. Diese Annahme ergibt $C_b(4.2 \text{ at.}\%) = 2.4 \cdot 10^{-4}$.

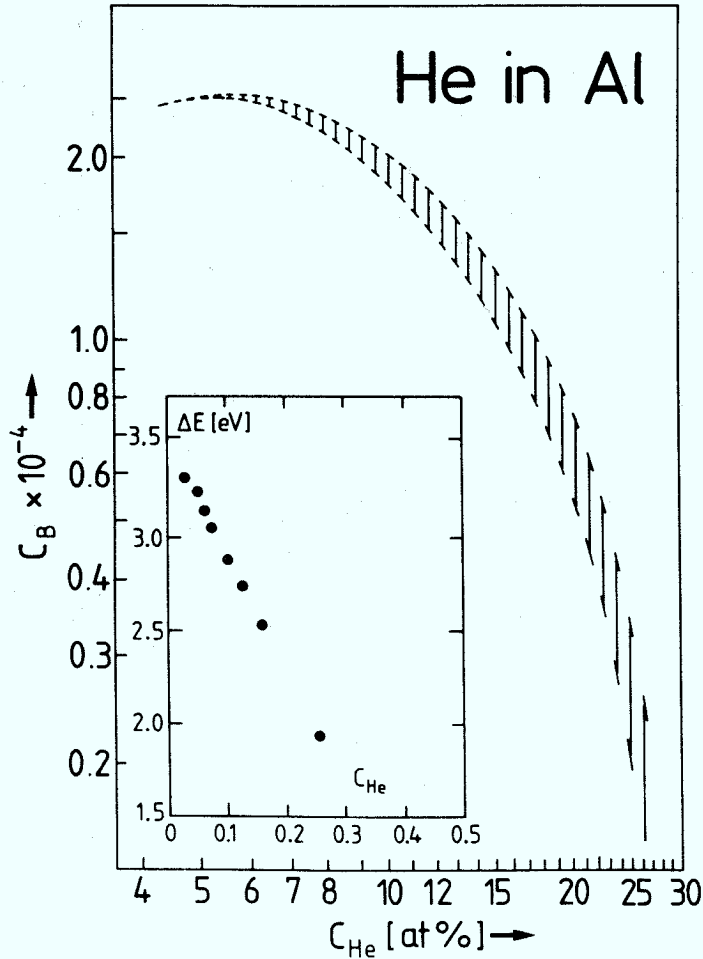


Fig. 4.12 Blasenkonzentration C_b als Funktion der He-Konzentration C_{He} für 1000 Å-dicke Al-Filme.
Einsatz: $\Delta E(C_{He})$ aus Fig. 4.2.

Das Ergebnis ist in Fig. 4.12 gezeigt, wobei der schraffierte Bereich die maximale Abweichung in C von $\pm 5 \text{ Å}^3 \text{ eV}$ überdeckt. Bei $C_{He} = 10.4 \text{ at.}\%$ wurde die Blasenkonzentration von $C_b = 2.0 \cdot 10^{-4}$ durch zwei weitere experimentelle Ergebnisse überprüft:

1. Aus den Überstrukturreflexen des Blasengitters wurde in Kap. 3.6.1. für diese He-Konzentration eine Blasenkonzentration von $C_b = 2.2 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.
2. Aus der Messung des mittleren Blasenradius $r = 9.2 \text{ Å}$ bei dieser He-Konzentration erhält man mit

$$C_b = C_{He} / (n V_B), \quad (4.20)$$

mit $V_B = 4\pi r^3/3$ und $n = \Delta E/24 \text{ Å}^3 \text{ eV}$, eine Blasenkonzentration von $C_b = 2.6 \cdot 10^{-4}$.

Die gute Übereinstimmung in den Blasenkonzentrationen bestätigt die Annahme, daß sich nahezu alles implantierte He in den Blasen befindet. Da für die Auswertung die Beziehung $\Delta E(n)$ ausgenutzt wurde, bestätigt das Ergebnis für die Blasenkonzentration nochmals das Stufenmodell für das Blasenwachstum, d. h. daß bei Raumtemperaturimplantation die Blasen durch das Ausstoßen von Versetzungsringen wachsen.

Die in Fig. 4.12 dargestellte Blasenkonzentration als Funktion von C_{He} steigt für niedrige Konzentrationen, $4 \text{ at.}\% \lesssim C_{He} \lesssim 6 \text{ at.}\%$, sehr schwach, d. h. es werden nur noch wenige zusätzliche Blasen gebildet. Bei $6 \text{ at.}\%$ ist die Blasenbildung erschöpft. Damit verläuft die Bildung von He-Blasen in Al bei Ionenbeschuß in gleicher Weise wie die Bildung von Hohlräumen (Voids) in Metallen bei Neutronen- oder Elektronenbestrahlung, wo ebenfalls beobachtet wird, daß die Bildung von Hohlräumen nach einer bestimmten Bestrahlungsdosis in eine Sättigung läuft /4.14/.

Im Gegensatz zur Bildung von Hohlräumen nimmt die Blasenkonzentration im Bereich $C_{He} > 6 \text{ at.}\%$ stark ab. Dieses deutet darauf hin, daß jetzt Blasenwanderung und Koagulation einsetzen und diese Prozesse letztlich die Vorstufe der für $C_{He} > 30 \text{ at.}\%$ beobachteten He-Reemission bilden (siehe Trapping-Kurve Fig. 3.6).

Zusammenfassend soll hier noch darauf hingewiesen werden, daß im Trapping-Bereich, wo C_{He} bis $30 \text{ at.}\%$ proportional zur Implantationsdosis ansteigt, nicht die Anzahl der gebildeten Blasen steigt. Vielmehr nimmt über den größten Teil des linearen Trapping-Bereichs C_b stark ab, woraus geschlossen werden muß, daß die implantierten He-Ionen sozusagen in die verbleibenden Blasen 'hineingepumpt' werden.

4.1.3. Temperaturabhängigkeit der He 1S-2P-Übergangsenergie, Aussagen zum Blasenwachstum

In Fig. 4.13 ist die Übergangsenergie des He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangs als Funktion der Tempertemperatur T für verschiedene He-Konzentrationen gezeigt. Die Temperprozedur wurde in Kap. 3.4. unter 1. beschrieben. Die Temperaturschritte zwischen den Temperungen betragen zwischen 25°C und 30°C , wobei die Temperzeit für jeden Meßpunkt 20 min betrug. Die EELS-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

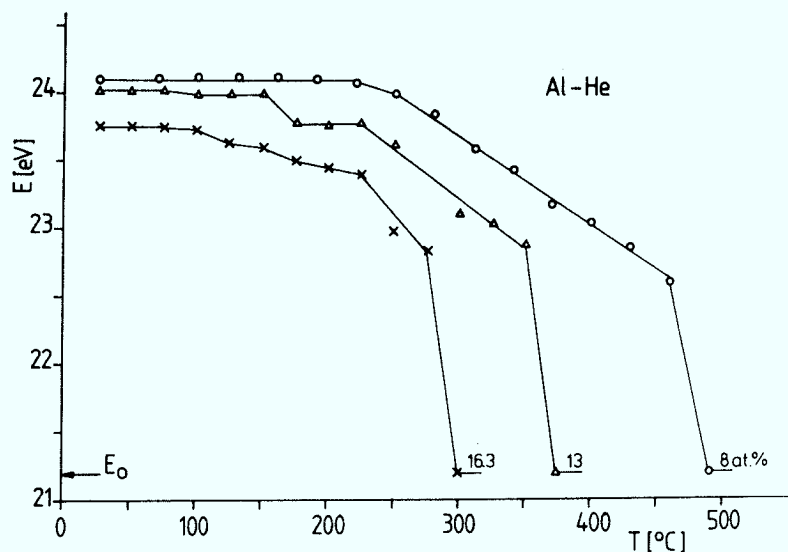


Fig. 4.13 Temperaturabhängigkeit der He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangsenergie von 1000 Å-dicken Al-Schichten für verschiedene He-Konzentrationen.
 $E_0 = 21.23 \text{ eV}$ = atomare Übergangsenergie. Die Temperzeit pro Meßpunkt betrug immer 20 min.

Bei Raumtemperatur nimmt die Übergangsenergie mit steigender He-Konzentration in Übereinstimmung mit den Messungen zur Dosisabhängigkeit (Fig. 4.2) ab. Die Fehlergrenzen für die Messung der Übergangsenergie sind für den gesamten Temperaturbereich innerhalb der gezeichneten Meßpunkte. Die Temperatur konnte auf $\pm 3^\circ\text{C}$ gemessen werden.

Bei der auf $C_{\text{He}} = 8 \text{ at.}\%$ implantierten Probe ist die Übergangsenergie bis etwa 230°C konstant und fällt dann für höhere Temperatur stark ab. Zwischen 460°C und 490°C ändert sich das EELS-Spektrum des druckverschobenen He-Übergangs abrupt zur atomaren He-Serie. Diese Änderung bei hohen Temperaturen, die sowohl von der He-Konzentration als auch von den Temperaturschritten ΔT abhängt, wird am Ende dieses Kapitels ausführlich diskutiert.

Bei der 13 at.-%-Probe wird bereits für Temperaturen $< 230^\circ\text{C}$ eine schwache Änderung der Übergangsenergie beobachtet. Diese Energieänderung wurde ebenfalls bei der in Kap. 4.1.1.D) diskutierten, auf $C_{\text{He}} = 11$ at.-% implantierten, 500 Å-dicken Al-Schicht diskutiert. In der in Fig. 4.13 dargestellten Messung ist aufgrund der dichteren Temperschritte ΔT zusätzlich erkennbar, daß die Energieänderung in Stufen erfolgt. Die 1. Stufe von (60 ± 20) meV wird zwischen 75 und 100°C , die 2. Stufe von (180 ± 20) meV zwischen 150 und 175°C beobachtet, wobei dieses Ergebnis an drei Proben reproduziert wurde. Für Temperaturen $T \geq 230^\circ\text{C}$ fällt die Übergangsenergie wieder stark ab. Die abrupte Änderung zur atomaren He-Serie wird bei der $C_{\text{He}} = 13$ at.-%-Probe zwischen 350 und 375°C gefunden.

Bei der $C_{\text{He}} = 16,3$ at.-%-Probe nimmt die Übergangsenergie im gesamten Temperaturbereich stark ab, und eine Einteilung der Kurve in zwei Temperaturbereiche ist nicht mehr sinnvoll. Die Stufen sind stark verwaschen und die abrupte Änderung zur atomaren Serie wird bereits zwischen 275 und 300°C gefunden.

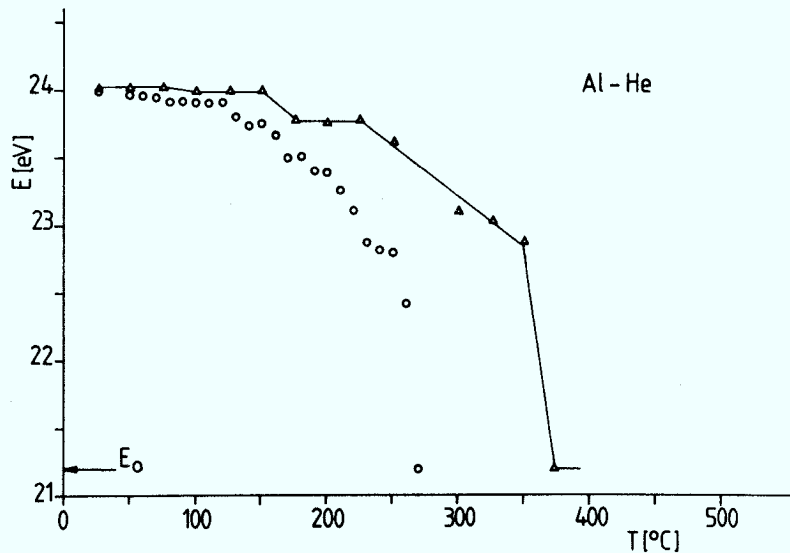


Fig. 4.14 Temperaturabhängigkeit der He $1^1S_0 - 2^1P_1$ -Übergangsenergie von 1000 Å-dicken Al-Schichten mit $C_{\text{He}} = 13$ at.-% für Temperschritte von $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ (Δ) und $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ (o).

In Fig. 4.14 ist die Temperaturabhängigkeit der Übergangsenergie einer 13 at.-%-Probe für Temperschritten von $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ (wie in Fig. 4.13) mit der von $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ verglichen. Gegenüber der $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ -Kurve fällt die Übergangsenergie bei der Temperung in $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ -Schritten über

den gesamten Temperaturbereich stark ab. Dem Abfall sind eine Vielzahl von Stufen überlagert, und die atomare Serie wird bereits bei 270 °C beobachtet.

In einer ersten Zusammenfassung der beschriebenen Temperexperimente ist festzustellen, daß mit steigender Temperatur die Übergangsenergie abnimmt und für große Temperaturen die atomare He-Serie beobachtet wird. Mit den Resultaten der vorhergehenden Kapitel für $\Delta E(n)$ und $n(r)$ bedeutet das, daß die He-Dichte in den Blasen mit steigendem T abnimmt und die Blasen wachsen.

Über diese Feststellungen hinaus müssen dann folgende experimentelle Beobachtungen erklärt werden:

1. Mit zunehmendem C_{He} wird die Abnahme von $\Delta E(T)$ (oder $n(T)$) stärker, und die atomare Serie wird bei tieferer Temperatur beobachtet.
2. Für kleinere Temperschritte ΔT , was einer Verlängerung der effektiven Temperzeit entspricht, wird die Abnahme von $\Delta E(T)$ ebenfalls stärker und die atomare Serie wieder bei tieferer Temperatur beobachtet.
3. Die Abnahme von $\Delta E(T)$ erfolgt in Stufen.

Für die Erklärung dieser Resultate sollen die folgenden Wachstumsprozesse betrachtet werden:

- A) Relaxation der Überdruckblasen durch Absorption thermischer Leerstellen.
- B) Blasenwanderung mit nachfolgender Koagulation.
- C) Relaxation der Überdruckblasen durch Ausstoßen von Versetzungsringen.

Die Prozesse A und B sind von der Temperatur und der Temperzeit abhängig. Daher sollten sie den starken Abfall von ΔE für $T \geq 230$ °C in Fig. 4.13 erklären. Mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten für Al (Aktivierungsenergie = 1.31 eV / 4.24/) sollte aber eine isolierte Überdruckblase der Größe $5 \text{ \AA} < r < 10 \text{ \AA}$ zwischen 70 und 130 °C zum thermischen Gleichgewicht hin relaxieren, was dem Experiment widerspricht.

Diese Diskrepanz weist auf einen behinderten Mechanismus bei der thermischen Relaxation hin. Blasenwanderung und Koagulation von Blasen wird erst für $T \geq T_m/2$ erwartet, wobei $T_m = 933 \text{ K}$ die Schmelztemperatur des Al ist. Der stärkere Abfall von ΔE bei einer Verlängerung der effektiven Temperzeit (Beobachtung 2, Fig. 4.14) ist ebenfalls ein Hinweis auf thermisch aktivierte Prozesse.

Die Abnahme von $\Delta E(T)$ in Stufen kann nicht auf das Ausheilen von bestrahlungsinduzierten Defekten in Al zurückgeführt werden. Über 300 K werden für Al keine Erholungsstufen beobachtet /4.25/.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Stufen in der 13 at.-%- und 16.3 at.-%-Probe in Fig. 4.13 durch athermische Wachstumsprozesse erklärbar sind. Dabei vergrößern die Blasen mit einer schmalen Größenverteilung, wie in den gemessenen Proben, ihr Volumen durch das Ausstoßen von Versetzungsringen in einem engen Temperaturbereich, was einer Stufe entspricht.

In Kap. 4.1.D) wurde bereits gezeigt, daß der logarithmische Abfall der Übergangsenergie, $d \ln \Delta E / d \ln T$, für athermisches Blasenwachstum Werte zwischen $-3/2$ für $n \rightarrow 0$ (ideales Gas) und 0 für $n \rightarrow \infty$ durchläuft. Damit wird eine Zunahme der Stufenhöhe mit steigender He-Konzentration erwartet. Ebenfalls sollte die Stufenhöhe mit steigender Temperatur zunehmen, da der Volumengewinn durch das Ausstoßen von Versetzungsringen mit der Größe der Blasen ansteigt. Beide Effekte werden experimentell beobachtet.

Kompliziert werden diese Prozesse dadurch, daß die Zwischengitter-Versetzungsringe bei einer hinreichend großen Dichte in der Umgebung einer Blase ein Versetzungsnetzwerk bilden. Dieses ist wieder von der He-Konzentration abhängig, da das relative Blasenvolumen $\Delta V/V$ mit C_{He} zunimmt (obwohl die Blasenkonzentration C_b für $C_{He} \gtrsim 6$ at.-% abnimmt!). Der Grund für die Zunahme von $\Delta V/V$ ist das starke Wachstum der Blasen (siehe Kap. 4.1.2.).

Ein Versetzungsnetzwerk erhöht die Aktivierungsbarriere für das Ausstoßen weiterer Versetzungsringe. Die Versetzungsringe in der Umgebung einer Blase verlieren dabei mit steigendem C_{He} ihren Zwischengittercharakter und werden letztlich zu guten Quellen für Leerstellen /4.7/. Eine Abschätzung zeigt, daß dieser Prozeß bei $C_{He} \approx 5$ at.-% einsetzt und bei etwa 20 at.-% vollständig sein sollte.

Experimentelle Evidenz für diesen Prozeß wurde bei einer Hochdosisprobe mit $C_{He} \approx 25$ at.-% beobachtet, wobei sich die Übergangsenergie dieser Probe nach der Lagerung bei Raumtemperatur über etwa 3 Monate stark verringert hatte. Für Proben mit $C_{He} \lesssim 16$ at.-% wurden nach der Lagerung bei Raumtemperatur bis zu einem Jahr keine Änderungen beobachtet.

Der Einfluß des Versetzungsnetzwerkes auf das Blasenwachstum nimmt allerdings bei höheren Temperaturen und steigendem C_{He} zu, wodurch die Dosisabhängigkeit der Temperkurven in Fig. 4.13 (Beobachtung 1) qualitativ erklärbar ist.

Für den Fall kleiner He-Konzentrationen, d. h. bei geringer Vernetzung der Zwischengitterversetzungsringe, sind die Blasen von kleinen Versetzungsringen umgeben, in dessen

starke Spannungsfelder die Blasen eingefangen sind. Betrachten wir die Absorption von thermischen Leerstellen, so stehen die Versetzungsringe in starker Konkurrenz mit den Überdruckblasen. Dadurch ist die Leerstellenkonzentration in der Umgebung einer Überdruckblase um einen Faktor /4.7/

$$\exp (-E_{V,L}^B / kT)$$

relativ zum thermischen Gleichgewicht reduziert, wobei sich die Bindungsenergie einer Leerstelle an einen Versetzungsring nach

$$E_{V,L}^B = \frac{dE_L^F}{d\Delta V_L} \Omega = E_L^F \Omega / (2 \Delta V_L) \approx p_L \Omega / 2 \quad (4.21)$$

abschätzen läßt. Man beachte, daß hierbei die Formationsenergie E_L^F nicht bekannt zu sein braucht, sondern nur der Grenzdruck für das Ausstoßen von Versetzungsringen p_L (siehe Glg. (4.2)). Mit Glg. (4.21) berechnet sich der Einsatz der Absorption thermischer Leerstellen für eine $C_{He} = 11$ at.-%-Probe zwischen 200 und 300 °C. Dieses wird auch experimentell beobachtet (Fig. 4.13). Dieses erklärt die behinderte thermische Relaxation der Blasen durch die Existenz von Versetzungsringen in der Umgebung der Blasen und demonstriert wiederum die Konsistenz des in Kap. 4.1.1. beschriebenen Stufenmodells für das Blasenwachstum.

Unverstanden im Rahmen der diskutierten Prozesse ist die Zunahme der Stufenanzahl bei einer Verlängerung der effektiven Temperzeit, wie in Fig. 4.14 dargestellt. Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Meßfehler bezüglich der Energie durch die Größe der Meßpunkte berücksichtigt ist. Für die 13 at.-%-Probe werden bei der Temperung in 25 °C-Schritten 2 Stufen beobachtet, wobei die Abweichung des Meßpunktes bei 300 °C von dem eingezeichneten Verlauf zusätzlich eine 3. Stufe andeuten könnte. Für die Temperung in 10 °C-Schritten sind 5 Stufen auflösbar.

Die Bedeutung athermischer Wachstumsprozesse für das Verständnis der Temperexperimente ist im vorhergehenden Teil dieses Kapitels ausführlich diskutiert worden. Für ihren direkten experimentellen Nachweis sind zwei Temperexperimente bei konstanter Temperatur T als Funktion der Temperzeit t an einer 13 at.-%-Probe durchgeführt worden. Diese He-Konzentration ist am geeignetsten, da bei $C_{He} = 8$ at.-% keine und bei $C_{He} = 16.3$ at.-% bereits verwaschene Stufen gefunden werden.

Für die gute thermische Ankopplung der Probe an den Ofen wurde die Temperung in He unter 1 Torr durchgeführt, wobei

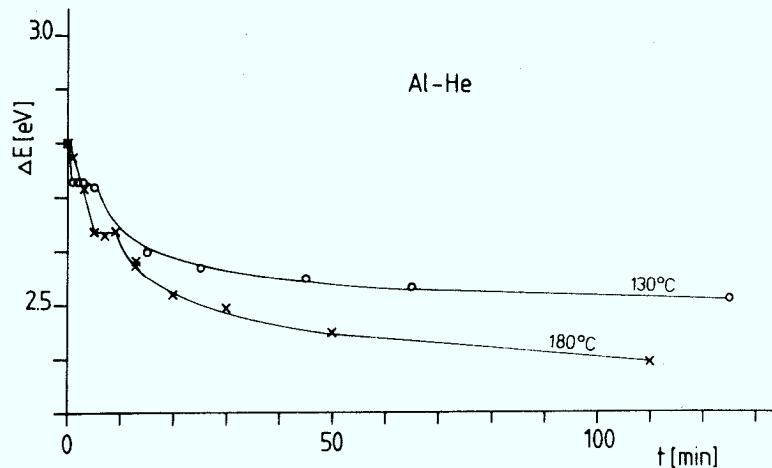


Fig. 4.15 Energieverschiebung ΔE des He 1S-2P-Übergangs zweier $C_{He} = 13$ at.-%-Proben als Funktion der Temperzeit t für konstante Temperatur T .

nach einer Abschätzung die Probe in etwa 10 sec die Temperatur erreicht. Die EELS-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Energieverschiebung des He-Übergangs als Funktion der Temperzeit ist in Fig. 4.15 gezeigt:

$T = 130^\circ\text{C}$: ΔE fällt innerhalb der ersten Minute um (70 ± 20) meV ab. Danach bleibt ΔE bis etwa 5 min konstant und fällt dann zwischen $t = 5$ min und 10 000 min asymptotisch um (290 ± 20) meV ab.

$T = 180^\circ\text{C}$: ΔE fällt innerhalb von 6 min um (180 ± 20) meV ab. Daran schließt sich wieder ein konstanter Bereich bis 9 min an. Der asymptotische Abfall zwischen $t = 9$ min und 8 480 min beträgt (420 ± 20) meV.

Der sofortige Abfall von ΔE innerhalb der ersten Minute bei $T = 130^\circ\text{C}$ ist ein deutlicher Hinweis für das Wachstum der Blasen durch athermische Prozesse. Der He-Druck in der Blase überschreitet aufgrund der Temperaturerhöhung den Grenzdruck p_L , die Versetzungsringe werden ausgestoßen und die Blase verbleibt bis auf die zeitlich langsameren Änderungen durch thermisch aktivierte Prozesse in diesem Zustand.

Der Abfall von 70 meV stimmt gut mit der 1. Stufe von 60 meV überein. Für große Temperzeiten wird die Abnahme von ΔE (oder n) durch thermisch aktivierte Prozesse (z. B. Absorption thermischer Leerstellen) hervorgerufen. Unklar ist allerdings der horizontale Verlauf von $\Delta E(t)$ zwischen 1 und 5 min. Vermutlich ist wieder das konkurrierende Verhalten der ausgestoßenen Versetzungsringe gegenüber der Überdruckblase bezüglich thermischer Leerstellen für die zeitlich verzögerte, thermische Relaxation verantwortlich.

Bei der Temperung bei $T = 180^\circ\text{C}$ fällt ΔE innerhalb der ersten 6 min um 180 meV ab. Dieser Abfall ist etwas geringer als die Summe der 1. Stufe (60 meV) und der 2. Stufe (180 meV). Die Ursache dafür könnte sein, daß die gewählte Temperatur von 180°C zu dicht bei der 2. Stufe (siehe Fig. 4.13) liegt. Der weitere Verlauf der $\Delta E(t)$ -Kurve ist wie bei der 130°C -Probe, wobei der asymptotische Abfall hier aufgrund der höheren Temperatur stärker ist.

Obwohl der langsamere Abfall innerhalb der ersten 6 min bei der 180°C -Messung noch unverstanden ist, ist die Übereinstimmung der $\Delta E(t)$ - und $\Delta E(T)$ -Messungen ein starker Hinweis auf die Existenz athermischer Wachstumsprozesse und erklärt damit die ersten beiden Stufen in Fig. 4.13.

Zum Abschluß dieses Kapitels sind in Fig. 4.16 die EELS-Spektren des He 1S-2P-Übergangs für die Temperaturen gezeigt, wo die atomare He-Serie einsetzt. Bei der 8 at.-%-Probe ändert sich das Spektrum zwischen 460 und 490°C abrupt vom druckverschobenen He-Übergang zur atomaren He-Serie. Dagegen ist die Änderung bei der 13 at.-%-Probe

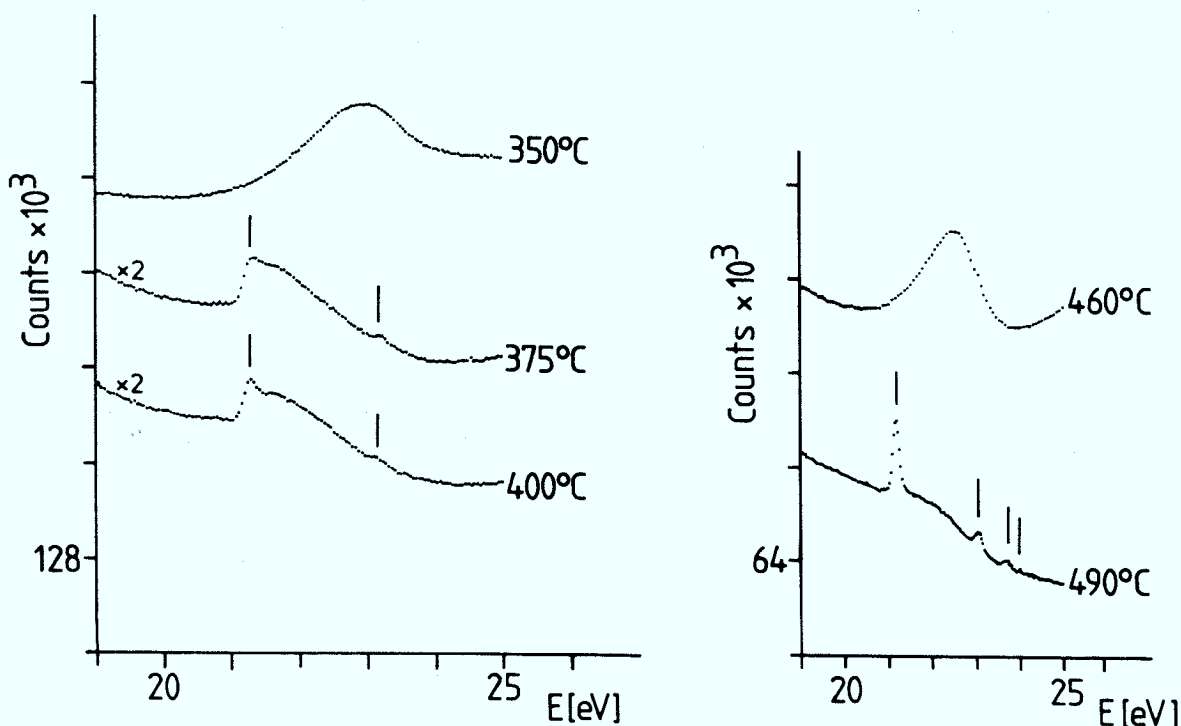


Fig. 4.16 EELS-Spektren des He-Übergangs als Funktion der Temperatur. Gezeigt wird der Einsatz der atomaren He-Serie. Links: $C_{\text{He}} = 13$ at.%. Rechts: $C_{\text{He}} = 8$ at.%. Die markierten Strukturen entsprechen He 1S-nP, mit $n = 2, 3, 4, 5$.

gleitender, was auch in einer $C_{He} = 11 \text{ at.}\%$ und $500 \text{ \AA}$ -dicken Schicht beobachtet wurde (siehe Fig. 4.6).

Übereinstimmend zeigen aber alle Spektren zusätzlich zur atomaren He-Serie eine breite Struktur bei etwa 22 eV , die auf He unter höherem Druck in kleineren Blasen hinweist. Die atomare He-Serie ist ein Hinweis auf He in großen Hohlräumen unter geringem Druck. Diese großen Hohlräume wurden ebenfalls in den TEM-Aufnahmen gefunden.

4.1.4. Blasenoberflächenplasmonen

Im folgenden sollen Experimente zum Studium der kollektiven Anregungsmoden auf den inneren Oberflächen der He-Blasen beschrieben werden. Obwohl in den letzten Jahren sehr viele theoretische Arbeiten, insbesondere über die Anregung von Oberflächenplasmonen in Hohlräumen (Voids), veröffentlicht wurden [2.12/-/2.21/], gab es bisher nur einen experimentellen Hinweis für ihre Existenz durch eine Messung von HENOC und HENRY [4.32/]. ASHLEY und FERRELL [2.13/] haben die Anregungswahrscheinlichkeit für die Anregung von Blasenoberflächenplasmonen durch Elektronen hergeleitet und damit gezeigt, daß EELS für ihre Untersuchung besonders geeignet ist. Inzwischen wurden höhere Moden von Blasenoberflächenplasmonen experimentell nachgewiesen [1.10/]. Über diese und weitere systematische Untersuchungen an Blasenoberflächenplasmonen wird im folgenden berichtet.

A) Nachweis höherer Moden

In Fig. 4.17 ist das EELS-Spektrum einer mit $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ implantierten Al-Schicht gezeigt. Das Spektrum wurde in Vorwärtsrichtung, $q = 0$, aufgenommen.

Peak D ist der in den vorhergehenden Kapiteln diskutierte He $1S-2P$ -Übergang und Peak C bei 15.0 eV das Volumenplasmon des Al.

Das Oberflächenplasmon der mit Al-Oxyd bedeckten, ebenen Oberflächen der Al-Schicht (Peak A) ist gegenüber dem unbestrahlten Al zu tieferen Energien hin verschoben. Diese Energieverschiebung kann auf eine durch die Implantation verursachte Aufrauhung der Oberfläche zurückgeführt werden (siehe [1.10/]).

In diesem Abschnitt soll die Feinstruktur des Blasenoberflächenplasmons (Peak B) mit Maxima bei 8.5 , 9.5 und 10.3 eV (B1 bis B3) analysiert werden.

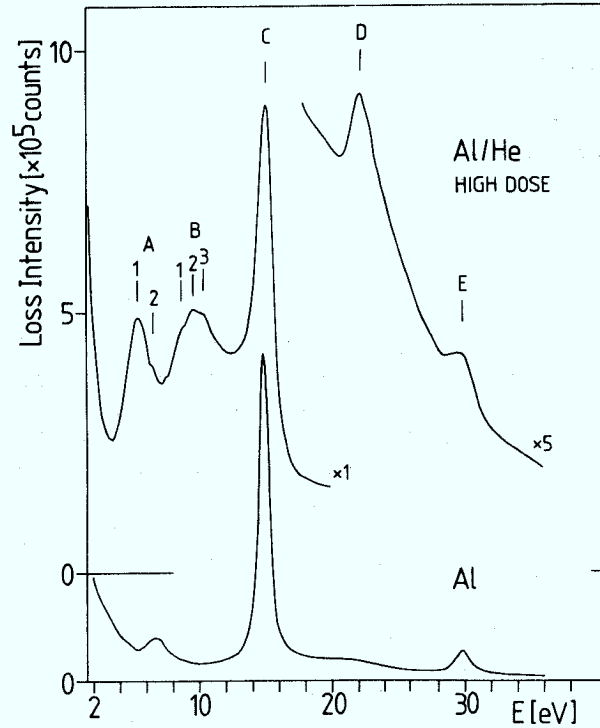


Fig. 4.17 EELS-Spektrum einer mit $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ implantierten 500 Å-dicken Al-Schicht, $q = 0 \text{ Å}^{-1}$. Das Spektrum wurde mit dem 50 KeV-Spektrometer aufgenommen.
Unten: EELS-Spektrum des Ausgangsmaterials.

Die Eigenfrequenzen des l-poligen Blasenoberflächenplasmons (BSP) sind durch Glg. (2.6) gegeben. Nach Vernachlässigung von zusätzlichen Einflüssen, wie z. B. von der Blasenform, der Blasengröße oder der Retardierung, sind die Anregungsenergien des BSP durch die Energie des Volumenplasmons $\hbar\omega_p$ und die Dielektrizitätskonstante des Heliums in den Blasen ϵ_{He} bestimmt, wobei

$$\epsilon_{\text{He}} = \frac{(1 + l) \omega_p^2 / \omega_l^2 - 1}{l} - 1, \quad \text{für } l > 0. \quad (4.22)$$

Zu beachten ist, daß die Anregungsenergien $\hbar\omega_l$ vom Füllfaktor $\Delta V/V$, d. h. vom relativen Volumenanteil des He in der Probe, abhängig ist. Dieses ist das wesentliche Resultat der systematischen Untersuchung der Dipolmode des BSP als Funktion der He-Konzentration C_{He} , die in Kap. 4.1.4.B) beschrieben wird. Die direkte Berechnung von ϵ_{He} nach Glg. (4.22) mit den experimentellen Größen von $\hbar\omega_l$ liefert zu große Werte für ϵ_{He} .

Hier nutzen wir lediglich aus, daß ϵ_{He} nach Glg. (4.22) für die verschiedenen Moden des BSP gleich ist. Diese Annahme ist berechtigt, da ϵ_{He} im Energiebereich der Blasenoberflächenplasmonen nahezu konstant ist (siehe z. B. Fig. 2.5). Damit können die relativen Anregungsenergien

der verschiedenen Moden nach

$$\omega_{l+1}^2 = \frac{1(1+2)\omega_p^2}{(1+1)^2\omega_p^2/\omega_l^2 - 1}, \quad \text{für } l > 0 \quad (4.23)$$

berechnet werden.

Die $l = 0$ -Mode wird nach Glg. (2.6) bei $\hbar\omega_{l=0} = \hbar\omega_p$ angeregt. Der Peak B3 des BSP mit der höchsten Energie sollte dann der $l = 1$ -Mode (Dipolmode) entsprechen. Nach Abtrennung der Intensität der Primärelektronen bei $E = 0$ eV und Berücksichtigung der Winkelverteilungsfunktion $F(E, \theta)$ aus Kap. 2.1. ist deutlich zu erkennen, daß Peak B3 wesentlich intensiver als B1 und B2 ist, was für die Dipolmode erwartet wird (siehe Kurve a in Fig. 4.18).

Die Anregungsenergie der $l = 2$ -Mode sollte damit nach Glg. (4.23) 9.50 eV betragen, was auch experimentell beobachtet wird (B2). Für $l = 3$ und $l = \infty$ berechnet man 9.17 und 8.34 eV, so daß die Struktur B1 bei 8.5 eV einer Überlagerung aller Moden mit $l \geq 3$ entsprechen sollte.

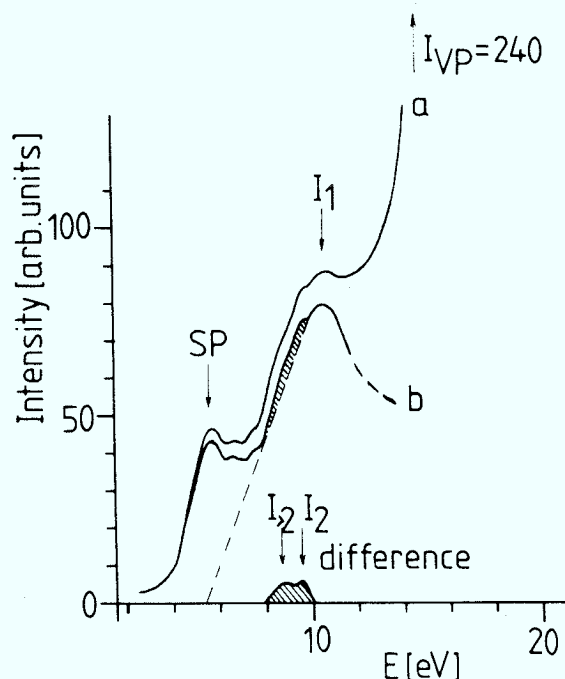


Fig. 4.18 Bestimmung der relativen Intensitäten aus Fig. 4.17. Kurve a: Elastische Linie abgezogen und bezüglich Winkelverteilungsfunktion $F(E, \theta)$ korrigiert. Kurve b: Volumenplasmon abgezogen. I_x bedeutet: Intensität der x-ten Oberflächenplasmonmode.

Die Auswertung der relativen Intensitäten der BSP-Moden ist in Fig. 4.18 dargestellt. Kurve a ist die Verlustintensität bis $E = 14$ eV nach Abtrennung der elastischen Linie bei $E = 0$ eV und Berücksichtigung der Winkelverteilungsfunktion. Für Kurve b wurde der niederenergetische Ausläufer des Volumenplasmons des unbestrahlten Al angenommen und abgezogen. Das Resultat ist ein intensiver Peak bei 10.3 eV. Die Struktur auf der niederenergetischen Flanke wurde linear abgetrennt, wobei der schraffierte Anteil die Differenz darstellt. Damit erhält man die folgenden Intensitätsverhältnisse:

$$I_1/I_{VP} = 0.33 \pm 30 \% \text{ und } I_2/I_{VP} = 0.02 \pm 50 \%.$$

Diese Verhältnisse können mit der theoretischen Anregungswahrscheinlichkeit nach Glg. (2.9) verglichen werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß I_{VP} eine Überlagerung der Intensität des Volumenplasmons und der $l = 0$ -Mode ($P_{VP} + P_0$) ist. Mit dem aus den TEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Radius der Blasen von $r = (60 \pm 20) \text{ \AA}$, $\Delta V/V = 0.05$ und $\epsilon_{He} = 2.0$ [†] erhält man

$$P_0/P_{VP} = 0.60, P_1/(P_0 + P_{VP}) = 0.54 \text{ und } P_2/(P_0 + P_{VP}) = 0.03.$$

Damit stimmen die Peaks B1 und B2 sowohl in ihrer Energie als auch in der Intensität mit der theoretischen Anregungsenergie und Verlustwahrscheinlichkeit für die $l = 1$ - und $l = 2$ -Mode eines BSP gut überein.

Das hier beschriebene Experiment wurde mit einer Energie der Primärelektronen von $E_0 = 50 \text{ KeV}$ durchgeführt, da mit zunehmender Elektronenenergie die Anregungswahrscheinlichkeit für Blasenoberflächenplasmonen stark reduziert wird [2.13]. Der Grund liegt nach Glg. (2.9) darin, daß das Verhältnis P_0/P_{VP} (Überlagerung des Volumenplasmons und der $l = 0$ -Mode) mit steigendem E_0 stark anwächst und P_2/P_{VP} stark abfällt. P_1/P_{VP} ist weitgehend energieunabhängig. Benutzt man z. B. für das beschriebene Experiment statt $E_0 = 50 \text{ KeV}$ 170 KeV-Elektronen, so sind die Anregungswahrscheinlichkeiten für die $l = 1$ - und $l = 2$ -Mode

$$P_1/(P_0 + P_{VP}) = 0.12 \text{ und } P_2/(P_0 + P_{VP}) = 0.003,$$

also erheblich reduziert. Das bedeutet, daß Moden mit

[†] Der Einfluß von ϵ_{He} in Glg. (2.9) ist sehr schwach. Benutzt man anstatt $\epsilon_{He} = 2.0$ z. B. 1.5, dann ist die Abweichung $< 10 \%$, also weit unter dem experimentellen Fehler.

$l \geq 2$ bei $E_0 = 170$ KeV nur für sehr große Blasen beobachtbar sein sollten. Dieses wird durch Experimente an der oben beschriebenen Probe mit 170 KeV-Elektronen bestätigt. Die Strukturen B1 und B2 werden nicht mehr beobachtet und $I_1/I_{VP} (\hat{=} P_1/(P_0 + P_{VP})) \approx 0.1$.

Da die folgenden Experimente mit 170 KeV-Elektronen durchgeführt wurden, wird im wesentlichen die $l = 1$ -Mode beobachtet. Zusätzliche Strukturen werden in Proben mit großer He-Konzentration und bei der Temperung bei hohen Temperaturen gefunden und werden dort diskutiert.

B) Dosisabhängigkeit der Dipolmode

In Fig. 4.19 sind die EELS-Spektren von 1000 Å-dicken Al-He-Filmen als Funktion der He-Konzentration C_{He} innerhalb des linearen Trapping-Bereichs gezeigt. Auf folgende Beobachtungen wird hingewiesen:

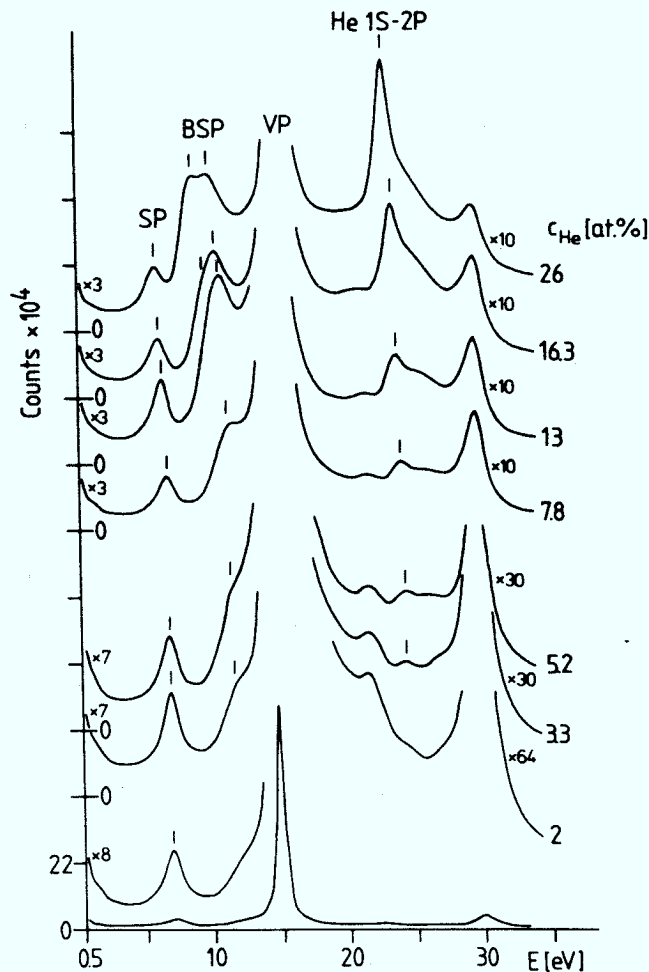


Fig. 4.19 EELS-Spektren für He-Konzentrationen C_{He} innerhalb des linearen Bereiches der Trapping-Kurve ($q = 0$). Die Spektren sind auf das Volumenplasmon (VP) normiert.

1. Während die Energie des Volumenplasmons (VP) des Al in allen Proben konstant ist, nimmt die Energie des Oberflächenplasmons (SP) auf den ebenen, Al_2O_3 -bedeckten Grenzflächen der Schichten mit steigendem C_{He} ab ($\hbar\omega_s = 7.0$ eV für $C_{\text{He}} = 2$ at.% und 6.1 eV für 26 at.%). Diese Abnahme von $\hbar\omega_s$ wird wieder auf eine zunehmende Aufrauhung der Probenoberfläche mit steigender Implantationsdosis (ev. durch Sputtern) zurückgeführt.
2. Die Konzentrationsabhängigkeit des He-Übergangs wurde bereits ausführlich diskutiert. Hier wird die Energieänderung $\Delta E(C_{\text{He}})$ für die Bestimmung der He-Dichte n in den Blasen ausgenutzt (Glg. (4.5)).
3. Im Energiebereich des Blasenoberflächenplasmons beobachtet man für kleine He-Konzentrationen eine Struktur, die mit steigender Konzentration intensiver wird. Für kleine Blasen (in unserem Experiment bei kleinem C_{He}) wird im wesentlichen nur die $l = 1$ (Dipol-) Mode angeregt. Dieses wird noch dadurch unterstützt, daß die Spektren in Fig. 4.19 mit 170 KeV-Elektronen aufgenommen wurden. Bei $C_{\text{He}} = 13$ at.% wird ein intensiver Peak mit einer Halbwertsbreite von etwa 2 eV beobachtet. Für große He-Konzentrationen wächst auf der niederenergetischen Flanke ein zweiter Peak heraus.

Für die Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmode ist in Fig. 4.20 die Anregungsenergie $\hbar\omega_{l=1}$ als Funktion von C_{He} dargestellt. Die Differenz zwischen der für kleine He-Konzentrationen experimentell beobachteten Anregungsenergie und der erwarteten Anregungsenergie der Dipolmode in leeren Hohlräumen bei 12.3 eV muß auf die He-Dichte in den Blasen zurückgeführt werden. Mit zunehmendem C_{He} nimmt $\hbar\omega_{l=1}$ ab.

Dieses ist ein überraschendes Resultat, da die Energieverschiebung ΔE des He-Übergangs ebenfalls abnimmt (siehe Fig. 4.20). Da ΔE proportional zu n ist (Kap. 4.1.1.), also $n(C_{\text{He}})$ experimentell abnimmt, sollte die Dipolmode wegen $\epsilon_{\text{He}} \propto n$ (Clausius-Mossotti, Glg. (2.18)) und $(\hbar\omega_l)^2 \propto \epsilon_{\text{He}}^{-1}$ (Glg. (2.6)) mit zunehmender He-Konzentration ansteigen.

Der Grund dafür, daß dieses nicht experimentell beobachtet wird, liegt in der Veränderung der Blasen mit zunehmender He-Konzentration:

Obwohl C_{He} steigt, nimmt n ab. Als Folge davon müssen die Blasen wachsen. Das bedeutet, daß das Wachsen der Blasen als zusätzlicher Effekt berücksichtigt werden muß.

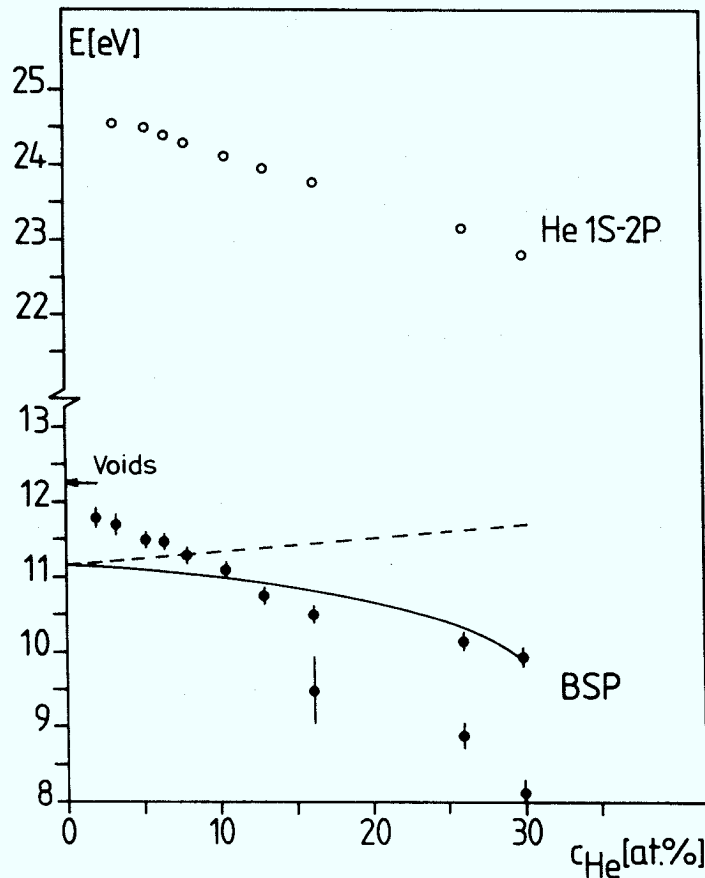


Fig. 4.20 Konzentrationsabhängigkeit der Anregungsenergie des Blasenoberflächenplasmons (BSP) und des He-Übergangs. Die theoretischen Ergebnisse (gestrichelte und durchgezogene Linie) werden im Text diskutiert.

Zur Interpretation der Konzentrationsabhängigkeit der Dipolmode des BSP werden die elektronischen Eigenschaften des Systems Al-He-Blasen in einer gemeinsamen dielektrischen Funktion beschrieben (Modell für das effektive Medium). In Anlehnung an ein Modell von MAXWELL-GARNETT /2.24/ ist damit

$$\frac{\bar{\epsilon}(\omega) - \epsilon(\omega)}{\bar{\epsilon}(\omega) + 2\epsilon(\omega)} = f \frac{\epsilon_{\text{He}}(\omega) - \epsilon(\omega)}{\epsilon_{\text{He}}(\omega) + 2\epsilon(\omega)}, \quad (4.24)$$

wobei die He-Blasen in dem Metall ein kubisches Gitter bilden. In Glg. (4.24) beschreibt $\bar{\epsilon}$ das effektive Medium, ϵ_{He} das He in den Blasen nach Glg. (2.19) des Lorentz-Lorenz-Modells und ϵ das Al nach Glg. (2.11). Der Füllfaktor f beschreibt die relative Volumenzunahme ΔV des Systems nach dem Einbringen der He-Blasen:

$$f = \Delta V/V = C_{\text{He}}/(n \Omega_{\text{Al}}), \quad (4.25)$$

mit der He-Konzentration C_{He} und dem Atomvolumen des Al Ω_{Al} .

Durch Umformen von Glg. (4.24) erhält man die effektive, komplexe dielektrische Funktion zu

$$\bar{\epsilon} = \epsilon + \frac{3f\epsilon(\epsilon_{\text{He}} - \epsilon)}{\epsilon_{\text{He}} + 2\epsilon - f(\epsilon_{\text{He}} - \epsilon)}, \quad (4.26)$$

die in einer abgewandelten Form ebenfalls zur Beschreibung von dotierten Halbleitern benutzt wird /4.26/-/4.28/.

Für den Fall, daß der Füllfaktor f klein ist ($\epsilon_{\text{He}} + 2\epsilon \gg (\epsilon_{\text{He}} - \epsilon)f$), besitzt Glg. (4.26) Pole bei $\epsilon_{\text{He}}(\omega) + 2\epsilon(\omega) = 0$, die bei vernachlässigbarer Dämpfung ($\gamma = g \rightarrow 0$) den Frequenzen

$$\omega = \sqrt{2/3} \omega_p \{1 - 2\pi n \alpha_0 \omega_0^2 / (3\omega_0^2 - 2\omega_p^2)\} \quad \text{und} \quad (4.27)$$

$$\omega = \omega_0 \{1 + \frac{4}{3} \pi n \alpha_0 \omega_p^2 / (3\omega_0^2 - 2\omega_p^2)\} \quad (4.28)$$

entsprechen /1.8/. Damit beschreibt die dielektrische Funktion des effektiven Mediums $\bar{\epsilon}(\omega)$ folgende elektronische Anregungen:

1. Die He-Resonanz, die nach Glg. (4.28) mit zunehmender He-Dichte zu höheren Frequenzen verschoben wird[†].
2. Die Volumenplasmaschwingung des Al bei $\omega = \omega_p$ nach Glg. (2.12).
3. Die Dipolmode des Blasenoberflächenplasmons, die relativ zum Grenzwert für Vakuum mit $\sqrt{2/3} \omega_p$ (leere Hohlräume) nach Glg. (4.27) mit zunehmender He-Dichte zu geringeren Frequenzen verschoben wird.

Für $n = 0$ geht Glg. (4.27) in die von NATTA angegebene Glg. (2.6) mit $\epsilon_{\text{He}} = 1$ über. Die Anwendung von Glg. (4.27)

[†] Obwohl in der Theorie des effektiven Mediums mit zunehmender He-Dichte der He 1S-2P-Übergang in $\text{Im}(-1/\epsilon)$ als auch in ϵ_2 zu höheren Energien verschoben wird, sind die mit der Theorie berechneten Verschiebungen viel zu klein.

auf das hier beschriebene Experiment ist durch die gestrichelte Kurve in Fig. 4.20 dargestellt, wobei die He-Dichte in den Blasen aus der Energieverschiebung des He-Übergangs nach $n = \Delta E / 24 \text{ Å}^3 \text{ eV}$ bestimmt wurde. Da für die Herleitung von Glg. (4.27) der Füllfaktor f vernachlässigt wurde, d. h. das Wachsen der Blasen mit zunehmender He-Konzentration nicht berücksichtigt wurde, beschreibt die gestrichelte Kurve den experimentellen Verlauf nicht.

Der Füllfaktor kann aus experimentellen Größen nach Glg. (4.25) ermittelt werden, wobei n wieder aus der Energieverschiebung des He-Übergangs berechnet wird.

In Fig. 4.21 ist die nach Glg. (4.26) berechnete Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ für einige He-Konzentrationen im Energiebereich der Dipolmode des BSP gezeigt. Diese

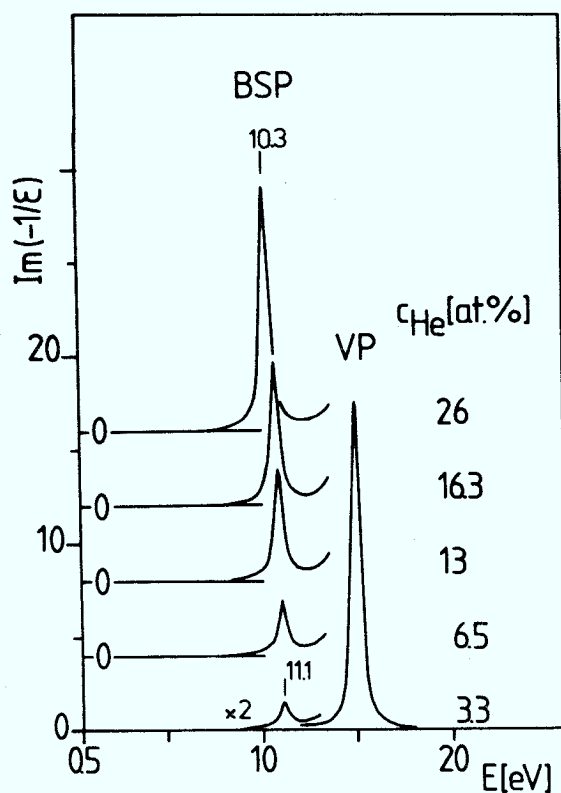


Fig. 4.21 Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ von Al-He-Filmen im Energiebereich bis 15 eV als Funktion von c_{He} berechnet mit der Theorie für das effektive Medium. Die Kurven sind auf den Absolutwert des Volumenplasmons bei 15.0 eV normiert.

können mit den Spektren in Fig. 4.19 verglichen werden. Die Theorie des effektiven Mediums liefert also mit zunehmendem C_{He} sowohl den Anstieg in der Intensität der Dipolmode als auch den Abfall der Anregungsenergie. Der gesamte Verlauf von $\hbar\omega_{l=1}$ als Funktion von C_{He} ist durch die durchgezogene Kurve in Fig. 4.20 dargestellt, wobei berücksichtigt wurde, daß die Maxima in der Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon)$ bei Berücksichtigung des Füllfaktors f durch

$$\epsilon_{He} + 2\epsilon + f(2\epsilon - \epsilon_{He}) = 0$$

gegeben sind. Die Anregungsfrequenz der Dipolmode läßt sich damit nach

$$\begin{aligned} \omega_{l=1}^2 = & \frac{1}{6} \{ \omega_0^2 (3 + 2fA) + 2\omega_p^2 (1 - f) \\ & \pm \{ (\omega_0^2 (3 + 2fA) + 2\omega_p^2 (1 - f))^2 \\ & + 24\omega_p^2 \omega_0^2 (A/3 - 1 + f - fA/3) \}^{1/2} \} \quad (4.29) \end{aligned}$$

mit $A = 4\pi n\alpha_0$, berechnen. In Glg. (4.29) wurde die Dämpfung vernachlässigt ($\gamma = g = 0$), was am Ergebnis nichts ändert. Für $f = 0$ geht Glg. (4.29) in Glg. (4.27) über.

Der Vergleich der theoretischen Kurve mit den experimentellen Meßwerten demonstriert, daß die Konzentrationsabhängigkeit von $\hbar\omega_{l=1}$ durch die Theorie des effektiven Mediums qualitativ gut beschrieben wird. Für kleine He-Konzentrationen werden allerdings größere Abweichungen gefunden (z. B. $C_{He} = 3.3 \text{ at.}\%$, Unterschied zwischen Theorie und Experiment etwa 500 meV), die möglicherweise durch folgende Effekte verursacht sein könnten:

1. Die Anwendung der Formel von Clausius-Mossotti (Glg. (2.18)) liefert für große He-Dichten zu große Werte für ϵ_{He} . Dadurch werden zu geringe Anregungsenergien $\hbar\omega_{l=1}$ berechnet. Dieses wird auch durch die in Kap. 4.1.1.E) im Rahmen des Lorentz-Lorenz-Modells hergeleitete Beziehung $n \approx \Delta E / 18 \text{ \AA}^3 \text{ eV}$ bestätigt, mit der gegenüber dem experimentellen Resultat eine zu große He-Dichte bestimmt wird.
2. Die Blasen in unseren Al-He-Systemen sind nicht kubisch angeordnet, und damit ist die Theorie des effektiven Mediums nicht anwendbar. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde von PERSSON und LIEBSCH /4.29/ die Anregungsenergie und die Halbwertsbreite der Dipolmode für statistisch verteilte He-Blasen

berechnet. Für die Anregungsenergien $\hbar\omega_{l=1}(C_{He})$ finden sie nahezu den gleichen Verlauf wie ihn das effektive Medium liefert (durchgezogene Kurve in Fig. 4.20). Allerdings wirkt sich die statistische Verteilung der Blasen stark auf die Halbwertsbreite der Dipolmode aus. Es werden Halbwertsbreiten von etwa 4 eV berechnet, wobei im Experiment etwa 2 eV beobachtet werden. Diese Diskrepanz spricht gegen eine statistische Verteilung der Blasen und die Theorie des effektiven Mediums ist anwendbar.

3. Die Anregungsenergie $\hbar\omega_{l=1}$ ist von der Blasengröße abhängig (räumliche Dispersion). AERS et al /2.21/ berücksichtigen den Einfluß der Blasengröße durch einen zusätzlichen, multiplikativen Term zu Glg. (2.6), der besonders bei kleinen Blasen ($r \lesssim 10 \text{ \AA}$) die Anregungsenergie bis zu 10 % zu höheren Werten verschieben kann.

Für größere Blasen, $r \gtrsim 25 \text{ \AA}$, ist der Einfluß der räumlichen Dispersion vernachlässigbar. Damit könnte der Unterschied zwischen der theoretischen und experimentellen Konzentrationsabhängigkeit von $\hbar\omega_{l=1}$ durch den Einfluß der Blasengröße auf die Anregungsenergie verursacht sein.

Zusammenfassend kann das beschriebene Experiment $\hbar\omega_{l=1}(C_{He})$ gut mittels der Theorie für das effektive Medium beschrieben werden. Zur quantitativen Übereinstimmung im Bereich kleiner He-Konzentrationen (kleine Blasen, große He-Dichte) müssen allerdings noch Effekte höherer Ordnung berücksichtigt werden.

Abschließend sollen noch die EELS-Spektren von Al-He-Proben diskutiert werden, die bis zur maximalen He-Konzentration bestrahlt wurden und die sich im Reemissionsbereich der Trapping-Kurve ($\phi > 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$) befinden. Im Reemissionsbereich nimmt die He-Konzentration in den Proben wieder ab, bis bei extrem hohen Implantationsdosen nur noch etwa 1 at.% He in den Proben gefunden wird (siehe Fig. 4.22).

Für große He-Konzentrationen, $16 \text{ at.}\% \leq C_{He} \leq 30 \text{ at.}\%$, beobachtet man auf der niederenergetischen Flanke der Dipolmode des BSP einen zusätzlichen Peak, dessen Maximum auch in Fig. 4.20 angegeben ist.

Die Abschätzung der Anregungsenergie der $l = 2$ -Mode nach Glg. (4.23) ergibt $\hbar\omega_{l=2} = 9.7 \text{ eV}$ für $C_{He} = 16.3 \text{ at.}\%$, 9.3 eV für $26 \text{ at.}\%$ und 9.1 eV für $30 \text{ at.}\%$. Die zusätzliche Struktur bei der $16.3 \text{ at.}\%$ -Probe könnte damit der Anregung der $l = 2$ -Mode entsprechen (siehe Fig. 4.20). In der $26 \text{ at.}\%$ - und $30 \text{ at.}\%$ -Probe wird der zusätzliche Peak experimentell bei tieferen Energien gefunden (z. B. für $C_{He} = 26 \text{ at.}\%$ bei 8.9 eV). Dieser Peak könnte der Anregung aller höheren Moden mit $l \geq 2$ entsprechen, wobei allerdings die quantitative Auswertung aufgrund der breiten Blasengrößenverteilung in diesen Proben sehr un-

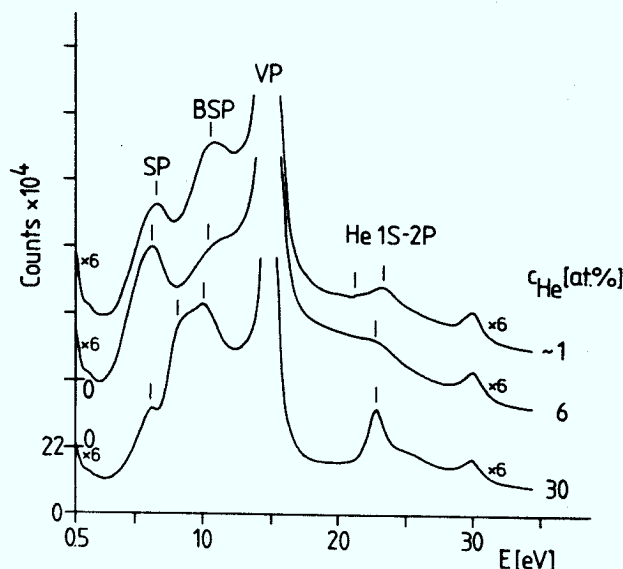


Fig. 4.22 EELS-Spektren für Al-He-Filme im Reemissionsbereich der Trapping-Kurve. Die He-Konzentration in den Proben nimmt wieder ab. Die Spektren sind auf das Volumenplasmon in Fig. 4.19 normiert.

genau ist.

Im Reemissionsbereich beobachtet man im Energiebereich des Blasenoberflächenplasmons wieder einen Peak (Fig. 4.22, $c_{\text{He}} = 6$ at.% und ~ 1 at.%). Das Maximum ist gegenüber der 30 at.%-Probe zu höheren Energien verschoben. Ebenso verschiebt sich das Maximum des He 1S-2P-Übergangs wieder zu höheren Energien, was einer erneuten Zunahme der He-Dichte in den detektierten Blasen entspricht[†]. Das Oberflächenplasmon SP verschiebt sich ebenfalls zu höheren Energien. Dieses entspricht einer Abnahme der Oberflächenrauigkeit. Alle diese Beobachtungen deuten auf eine Ausheilung der mit extrem hohen Dosen bestrahlten Al-Filme hin.

[†] Bei der 1 at.%-Probe in Fig. 4.22 wird zusätzlich die atomare He-Linie beobachtet, die auf die Anregung des He in sehr großen Hohlräumen zurückgeführt wird (siehe Kap. 3.6.1.).

C) Temperaturabhängigkeit der Dipolmode

In Fig. 4.23 sind die EELS-Spektren eines auf $C_{He} = 13 \text{ at.}\%$ implantierten, 1000 Å-dicken Al-Films als Funktion der Temperatur T gezeigt. Die Temperaturschritte betrugen 25°C und die Temperaturzeit jeweils 20 min. Messungen an Proben anderer He-Konzentration (8 at.%, 11 at.%, 16.3 at.%) und mit Temperaturschritten von 10°C zeigen bezüglich des Blasenoberflächenplasmons ein prinzipiell ähnliches Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit des He 1S-2P-Übergangs ist bereits in Kap. 4.1.3. ausführlich diskutiert worden.

Für das Blasenoberflächenplasmon sind die folgenden Beobachtungen charakteristisch (vergleiche Fig. 4.23 und Fig. 4.13):

1. Im Temperaturbereich der geringen Abnahme der He 1S-2P-Übergangsenergie steigt die Anregungsenergie der Dipolmode leicht an (zwischen Raumtemperatur und 200°C um etwa 200 meV). Die bei der Auswertung des He-Übergangs beobachteten Stufen werden bei der Dipolmode nicht gefunden.

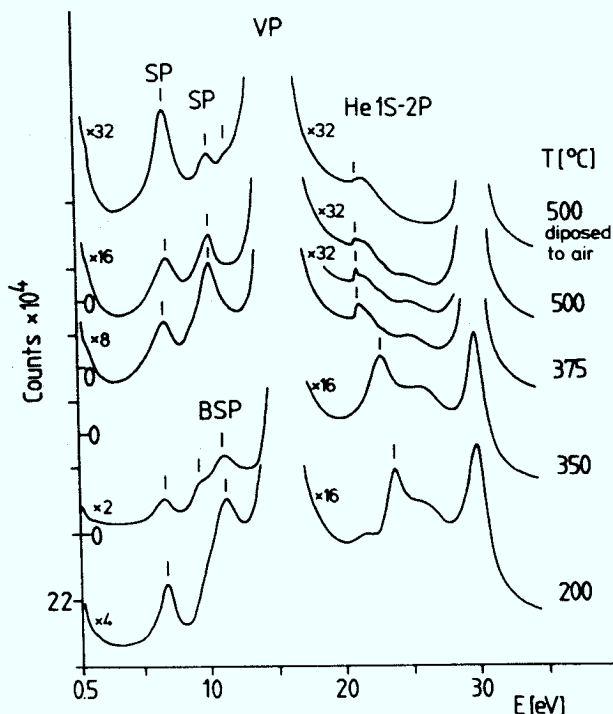


Fig. 4.23 EELS-Spektren einer auf $C_{He} = 13 \text{ at.}\%$ implantierten, 1000 Å-dicken Al-Schicht für verschiedene Temperaturen.

2. Im Temperaturbereich der starken Abnahme der He 1S-2P-Übergangsenergie ($T \geq 250^\circ\text{C}$) steigt $\hbar\omega_{l=1}$ ebenfalls nur um zusätzlich etwa 200 meV, allerdings wächst jetzt auf der niederenergetischen Flanke der Dipolmode ein zusätzlicher Peak heraus (siehe die 350°C -Kurve in Fig. 4.23, die Maxima sind bei 11.0 und 9.2 eV). Dieser zusätzliche Peak muß wieder auf die Anregung höherer Moden zurückgeführt werden.
3. Bei der Temperaturerhöhung von 350°C auf 375°C wird zusätzlich der atomare He 1S-2P-Übergang bei 21.23 eV beobachtet. Die Doppelstruktur des BSP verändert sich zu einem Peak bei 10.3 eV. Bei weiterer Temperung bis 500°C bleibt der Peak energetisch unverändert, während seine Intensität abnimmt.

Das Auftreten der atomaren He 1S-2P-Linie in den EELS-Spektren wurde auf He geringer Dichte (geringem Druck) in den Proben zurückgeführt (siehe Kap. 4.1.3.). Es wurde angenommen, daß sich dieses He in den bei hoher Temperatur mittels TEM beobachteten großen, facettierten Hohlräumen befindet, die z. T. einen Durchmesser bis zu 1000 Å besitzen. Dieses wird durch das Auftreten des 10.3 eV-Peaks zusätzlich bestätigt.

Durch die Facettierung dieser großen Hohlräume werden in der Probe ebene, innere Oberflächen gebildet. Die Kantenlänge dieser inneren Oberflächen beträgt bis zu 500 Å (siehe TEM-Aufnahme Fig. 3.7, rechts oben). Die Anregungsenergie eines Oberflächenplasmons auf einer oxydfreien, ebenen Al-Oberfläche beträgt nach dem Modell des freien Elektronengases $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p/\sqrt{2} = 10.6 \text{ eV}$ und wurde experimentell bei 10.2 eV beobachtet /4.30/. Der 10.3 eV-Peak in unserem Temperexperiment muß also der Anregung von Oberflächenplasmonen auf ebenen, inneren Oberflächen der Hohlräume zugeschrieben werden. Da die Anregungsenergie nach $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p/\sqrt{1 + \epsilon_m}$ mit der Dielektrizitätskonstanten des angrenzenden Mediums ϵ_m (in unserem Fall ϵ_{He}) verknüpft ist, muß $\epsilon_{\text{He}} \approx 1.0$ sein.

Das bedeutet, daß sich das He in diesen Hohlräumen wie oben angenommen unter geringer Dichte (geringem Druck) befindet. Die Abnahme der Intensität des 10.3 eV-Peaks mit zunehmender Temperung kann auf die Oxydation einiger Hohlräume zurückgeführt werden, wodurch die Anregungsenergie des Oberflächenplasmons dieser oxydierten Hohlräume dann mit dem 7 eV-Peak (verursacht durch das Oberflächenplasmon auf den oxydierten, äußeren Probenoberflächen) zusammenfällt. Der 7 eV-Peak wird relativ zum 10.3 eV-Peak intensiver. Besonders deutlich wird dieser Effekt, nachdem die bis 500°C getemperte Schicht etwa für 30 min an Luft gebracht wurde.

Nachfolgend wird noch das Verhalten der Dipolmode während der Temperung bei konstanter Temperatur als Funktion der Temperzeit untersucht. In Fig. 4.24 sind die EELS-Spektren und die Zeitabhängigkeit der He 1S-2P-Übergangsenergie und der Anregungsenergie der Dipolmode für $T = 180^\circ\text{C}$ gezeigt. Die Messung bei $T = 130^\circ\text{C}$ liefert bezüglich der Dipolmode qualitativ das gleiche Verhalten.

Das Zeitverhalten des He-Übergangs wurde bereits in Kap. 4.1.3. diskutiert, wobei im wesentlichen die He-Dichte in den Blasen innerhalb der ersten 50 min abnimmt. Innerhalb dieser Zeit steigt die Anregungsenergie der Dipolmode um etwa 300 meV an und bleibt dann unverändert. Bei $T = 130^\circ\text{C}$ beträgt der Anstieg etwa 200 meV. In diesem Experiment wird also im Gegensatz zur Dosisabhängigkeit des vorhergehenden Kapitels eine Zunahme der Anregungsenergie $\hbar\omega_{l=1}$ beobachtet, obwohl in beiden Experimenten die He-Dichte in den Blasen abnimmt.

Zur Interpretation der Zeitabhängigkeit der Dipolmode wurde $\hbar\omega_{l=1}$ mit der Theorie des effektiven Mediums berechnet, wobei $C_{\text{He}} = \text{const.}$ angenommen wurde. Das bedeutet,

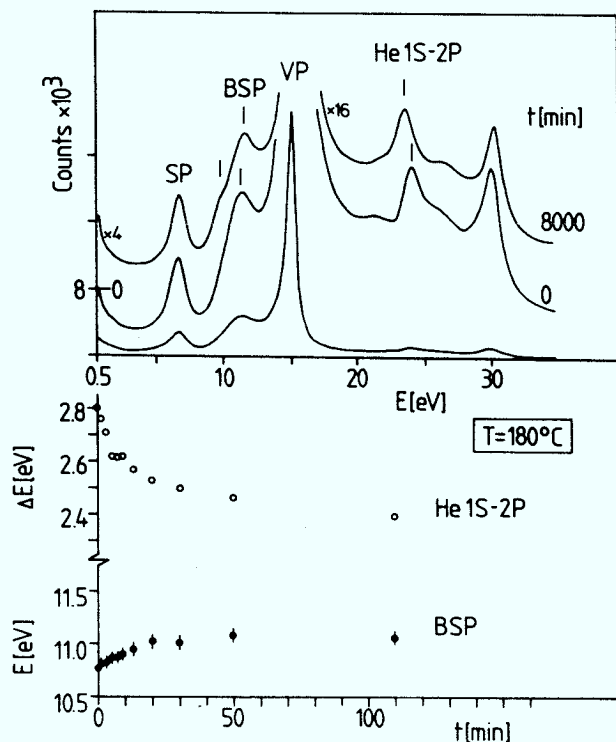


Fig. 4.24 Oben: EELS-Spektrum einer auf $C_{\text{He}} = 13 \text{ at.}\%$ implantierten 1000 Å-dicken Al-Schicht als Funktion der Temperzeit t . $T = 180^\circ\text{C} = \text{const.}$ Unten: Energien des He 1S-2P-Übergangs und der Dipolmode des Blasenoberflächenplasmons (BSP) als Funktion der Temperzeit.

daß während des Temperns, wie auch experimentell beobachtet, kein He aus der Probe entweicht. Die He-Dichte in den Blasen wurde wieder aus der Energieverschiebung des He-Übergangs ΔE bestimmt.

Die Rechnungen ergeben für das Temperexperiment bei $T = 180^\circ \text{C}$ eine Energiezunahme der Dipolmode zwischen $t = 0$ und $t = 50 \text{ min}$ von 50 meV (40 meV für $T = 130^\circ \text{C}$). Damit liefert die Theorie des effektiven Mediums also eine qualitativ richtige Erklärung des Experiments, wobei hier der Einfluß der mit der Temperzeit abnehmenden He-Dichte in den Blasen gegenüber der Zunahme des Füllfaktors dominiert. Die quantitative Abweichung ist allerdings nicht verstanden.

4.2. He-Blasen in Nickel

Im folgenden wird über Messungen an Ni-He-Systemen berichtet. In Nickel können stabile Blasenpopulationen über einen großen Dosisbereich erzeugt werden /1.7/3.5/, und aufgrund der höheren Festigkeit gegenüber Al werden in den Blasen höhere He-Drücke erwartet. Allerdings ist die Auswertung der EELS-Spektren wegen der komplexen elektronischen Struktur des Ni schwierig.

In Fig. 4.25 ist die Energieverlustfunktion von unbestrahltem Ni bis 80 eV gezeigt. Der Energiebereich des erwarteten He 1S-2P-Übergangs (21 bis etwa 25 eV) wird durch zwei starke Interbandübergänge bei 19.7 eV und 27.9 eV (Peak I) begrenzt.

In Fig. 4.26 ist das EELS-Spektrum einer mit $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ bestrahlten Ni-Schicht bis 40 eV für $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$ gezeigt. Auf der niederenergetischen Flanke des Ni-Interbandübergangs I wird bei der bestrahlten Probe ein starker Anstieg der Intensität beobachtet, der auf den druckverschobenen He 1S-2P-Übergang zurückgeführt werden muß.

Für die Auswertung des He-Übergangs muß der Ni-Interbandübergang I abgetrennt werden. In Fig. 4.27 sind die EELS-Spektren einer mit $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ (Hochdosisprobe) und $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ (Niedrigdosisprobe) bestrahlten, 500 Å-dicken Ni-Schicht im Energiebereich $19 \text{ eV} \leq E \leq 32 \text{ eV}$ mit dem der unbestrahlten Ni-Probe verglichen.

In diesem Energiebereich wurde ein linearer Untergrund abgetrennt[†]. Beim unbestrahlten Ni wird in diesem Energie-

[†]Die Abtrennung des gesamten Spektrums des unbestrahlten Nickels von den Spektren der bestrahlten Proben ist nicht möglich, da die Dicke nach der Bestrahlung abnimmt (vermutlich durch Zerstäubung).

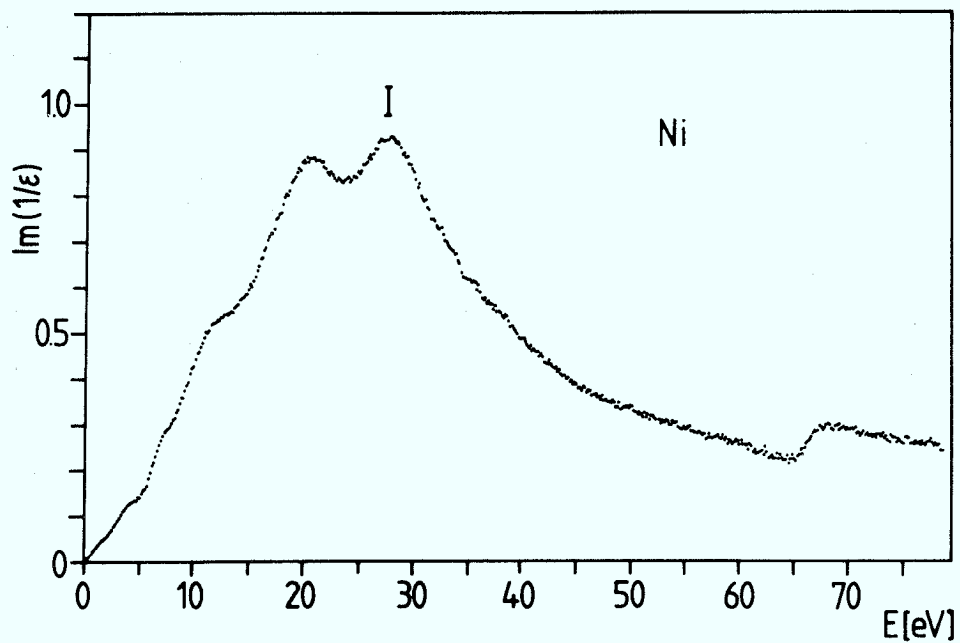


Fig. 4.25 Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega))$ von unbestrahltem Nickel.

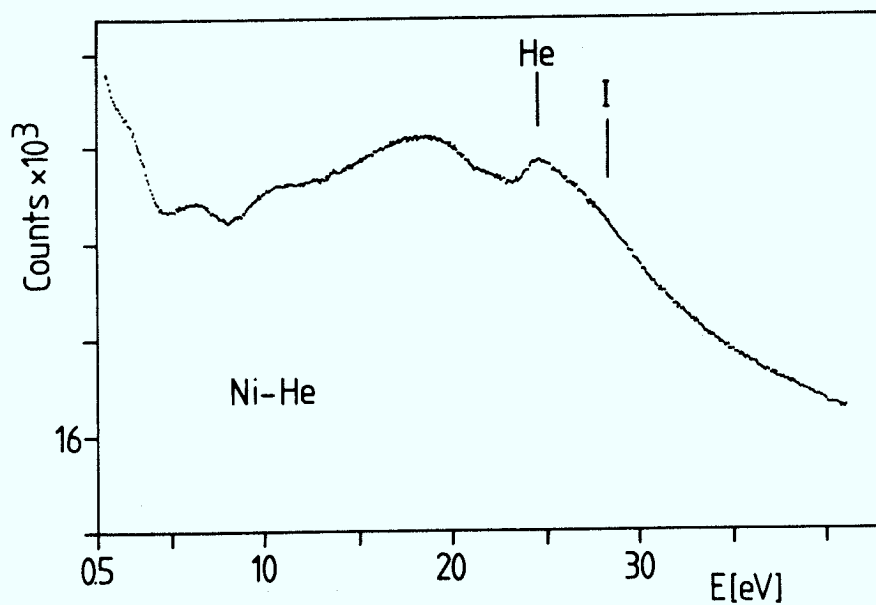


Fig. 4.26 EELS-Spektrum einer mit $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ bestrahlten, 500 Å-dicken Nickelschicht in Vorwärtsrichtung ($q = 0 \text{ Å}^{-1}$). Der mit zunehmender Energie abfallende starke Untergrund wird durch die Winkelverteilungsfunktion $F(E, \theta)$ verursacht (siehe Glg. (2.5)).

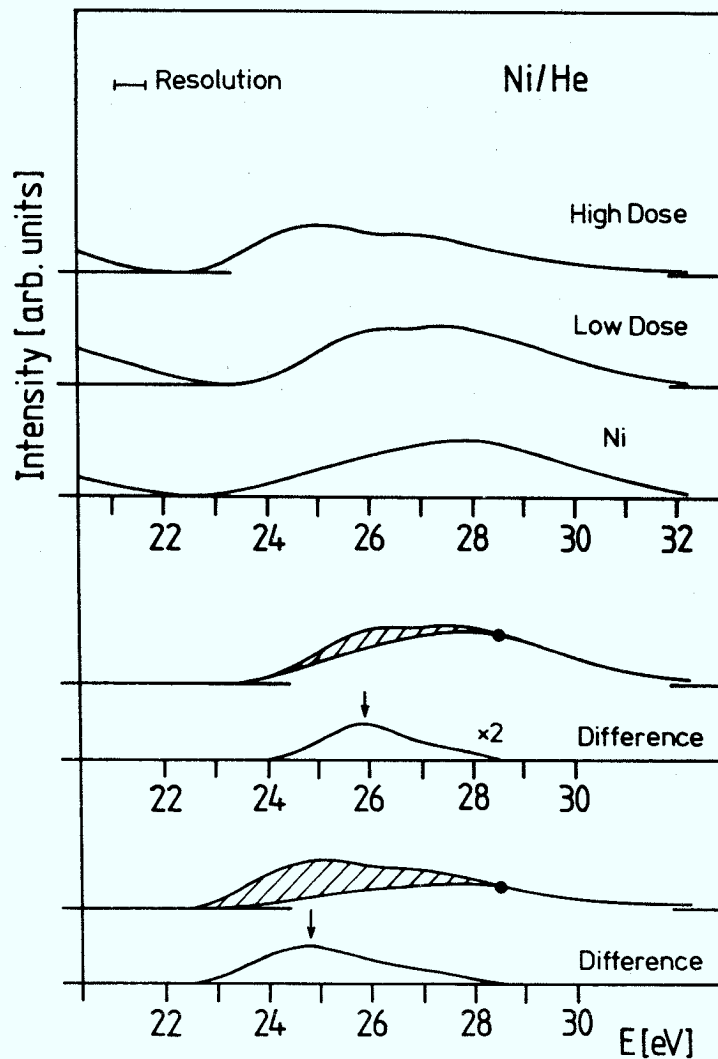


Fig. 4.27 Oben: EELS-Spektren im Energiebereich zwischen 19 und 32 eV von bestrahlten und unbestrahlten Ni-Schichten. High dose entspricht $\phi = 10 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$, Low dose entspricht $\phi = 1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$. Es wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Unten: Abtrennung des Ni-Interbandübergangs I (siehe Text).

bereich nur der Interbandübergang I bei 27.9 eV gefunden. In den bestrahlten Proben beobachtet man eine Doppelstruktur. Für die Abtrennung des Ni-Peaks von der Doppelstruktur wurde angenommen, daß der Beitrag des He-Übergangs zur Gesamtintensität für $E > 28.5 \text{ eV}$ (abfallende Flanke) vernachlässigbar ist. In diesem Energiebereich wird Peak I angepaßt (siehe Fig. 4.27, unten). Als Differenz erhält man für die Hochdosisprobe einen Peak mit dem Maximum bei $(24.9 \pm 0.1) \text{ eV}$. Für die Niedrigdosisprobe liegt das Maximum bei 25.9 eV, wobei ein großer Fehler von $\pm 0.5 \text{ eV}$ zugelassen werden muß.

Die Energieverschiebung des He-Übergangs in der Hochdosisprobe von $\Delta E = (3.7 \pm 0.1) \text{ eV}$ entspricht nach Glg. (4.5) einer He-Dichte in den Blasen von $n = (0.16 \pm 0.03) \text{ \AA}^{-3}$. In der Niedrigdosisprobe mit $\Delta E \approx 4.7 \text{ eV}$ beträgt die He-Dichte in den Blasen $n \approx 0.20 \text{ \AA}^{-3}$. Dabei ist zu bemerken, daß aus dem Vergleich der experimentellen Resultate für den Proportionalitätsfaktor zwischen ΔE und n der vorhergehenden Kapitel an Al-He-Systemen mit den theoretischen Modellen, die elektronischen Eigenschaften des He in den Blasen nicht oder nur geringfügig von der umgebenden Metallmatrix abhängig sind. Das bedeutet, daß die Systeme He und Metall elektronisch weitgehend 'entkoppelt' sind.

Daher sollte die Anwendung der Glg. (4.5) auch für die hier betrachteten He-Blasen in Ni zulässig sein. Die bestimmte Maximaldichte des He in den Blasen entspricht der zweifachen Dichte der umgebenden Ni-Matrix ($n_{\text{Ni}} \approx 0.09 \text{ \AA}^{-3}$) und der zehnfachen Dichte von flüssigem He bei $T = 4.2 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$.

Der He-Druck in den Blasen wird mit der Zustandsgleichung (4.4) berechnet. Für die Hochdosisprobe ergibt sich damit ein He-Druck in den Blasen von 200 Kbar. Mit der freien Oberflächenenergie von Ni ($\gamma \approx 2 \text{ N/m}$) und $\mu_b \approx 16 \text{ N/m}$ /4.31/ berechnet sich für den mittleren Blasenradius, $r = 6.3 \text{ \AA}$, der Hochdosisprobe aus Kap. 3.6.2. der Grenzdruck für das Ausstoßen von Versetzungsringen zu

$$p_L = (2\gamma + \mu_b)/r = 300 \text{ Kbar.}$$

Das bedeutet, daß auch in Ni der He-Druck in den Blasen in der Nähe der Stabilitätsgrenze des Metalls ist. Dieses ist eine unabhängige Bestätigung unseres Modells für die Blasenbildung.

Für die Niedrigdosisprobe konnte mittels TEM in Kap. 3.6.2. nur die obere Grenze des Blasenradius ($r < 5 \text{ \AA}$) gemessen werden. Mit dem He-Druck in den Blasen der Niedrigdosisprobe nach der Zustandsgleichung (4.4) von $p \approx 500 \text{ Kbar}$ erhält man einen Blasenradius $r = 2.9 \text{ \AA}$ (Glg. (4.2)), was weit unter dem Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops liegt.

Der He-Druck in den Blasen der Niedrigdosisprobe ist nahe dem theoretischen Schwellendruck für die Emission von Einzelzwischengitteratomen in Ni ($p_I \approx 10^3 \text{ Kbar}$ /4.31/).

Bei den in diesem Experiment bestimmten He-Drücken sollte sich das Helium in den Blasen der Ni-He-Systeme im festen Zustand befinden, was man durch einen Vergleich des Phasendiagramms für He in Fig. 4.3 erkennt. Ein direkter experimenteller Nachweis des festen Zustandes des He in Blasen ist bisher noch nicht gelungen.

5. Wichtigste Ergebnisse

Heliumblasen in Aluminium und Nickel wurden mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und verstärkte Protonenrückstreuung (PES) untersucht.

Um den Zusammenhang zwischen der Energieverschiebung ΔE des He 1^1S_0 - 2^1P_1 -Übergangs und der He-Dichte n in den Blasen zu bestimmen, wurden vier experimentelle Verfahren vorgestellt. Folgende Ergebnisse sind hervorzuheben:

1. Die Energieverschiebung ΔE ist proportional zur He-Dichte n , und alle experimentellen Verfahren lieferten innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Proportionalitätsfaktor. Zusammenfassend liefern die Experimente

$$\Delta E = (24 \pm 5) \cdot n \quad \text{\AA}^3 \text{eV}.$$

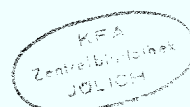
2. Die maximale He-Dichte n_{max} wird in kleinen Blasen, also in Proben geringer He-Konzentration gefunden. In Al-He-Schichten ist $n_{\text{max}} = (0.14 \pm 0.03) \text{\AA}^{-3}$, in Ni-He-Schichten $0.20 \text{\AA}^{-3}$.

Damit ist die He-Dichte in den Blasen mehr als zweimal so groß wie die Dichte der umgebenden Metallmatrix. Die maximale He-Dichte in den Blasen in Ni entspricht der zehnfachen Dichte von flüssigem He (4.2 K, 1 bar).

3. Der He-Druck in den Blasen (Durchmesser $\approx 20 \text{\AA}$) der bei Raumtemperatur implantierten Al- und Ni-Schichten entspricht oder ist nahe dem Grenzdruck für das Ausstoßen von Zwischengitter-Versetzungsringen p_L , also an der Grenze der Materialfestigkeit des Metalls.
4. Nach dem Tempern bis zu hohen Temperaturen ($T \geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$) geht der He-Druck in den Blasen in den Al-He-Schichten von p_L zum thermischen Gleichgewichtsdruck $p_E = 2\gamma/r$ über.

Durch Anwendung einer Zustandsgleichung für extrem dichtes Helium konnten die He-Drücke in den Blasen bestimmt werden:

1. In Al-He-Schichten wird ein maximaler He-Druck in den Blasen von 130 Kbar bestimmt.
2. In Ni-He-Schichten wird ein maximaler He-Druck in den Blasen von 500 Kbar bestimmt, der nahe dem Schwellendruck für die Emission von Ni-Einzelzwischengitteratomen ist. Unter diesen Bedingungen sollte das Helium in den Blasen bei Raumtemperatur im festen Zustand sein.



Die Anwendung des Zusammenhanges zwischen ΔE und n auf die Dosis- und Temperaturabhängigkeit des He 1S-2P-Übergangs in Al-He-Schichten lieferte folgende wichtige Ergebnisse:

1. Die Blasenkonzentration nimmt für He-Konzentrationen $3 \text{ at.}\% \leq C_{\text{He}} \leq 6 \text{ at.}\%$ sehr wenig zu. Bei etwa $6 \text{ at.}\%$ ist die Blasenbildung abgeschlossen und für $C_{\text{He}} > 6 \text{ at.}\%$ nimmt die Anzahl der Blasen in den Proben stark ab. Die starke Abnahme der Blasenkonzentration deutet auf Blasenwanderung mit nachfolgender Koagulation hin.
2. Die Temperaturabhängigkeit des He 1S-2P-Übergangs läßt sich in zwei Temperaturbereiche unterteilen.

Im Bereich $20^\circ \text{C} \leq T \leq 200^\circ \text{C}$ nimmt die He-Dichte in den Blasen nur wenig ab. Die Abnahme erfolgt in Stufen. Das Wachstum der Blasen kann in diesem Temperaturbereich durch athermische Prozesse, d. h. das Ausstoßen von Zwischengitter-Versetzungsringen, erklärt werden.

Im Bereich $T > 200^\circ \text{C}$ nimmt die He-Dichte in den Blasen stark ab. Die Blasen wachsen hier durch Absorption thermischer Leerstellen. Der verzögerte Einsatz der thermischen Relaxation (behinderte thermische Relaxation) für Al gegenüber früheren Messungen /4.24/ erklärt sich durch die Existenz eines Systems von Zwischengitter-Versetzungsringen.

Bei der Anwendung von $\Delta E(n)$ für die Interpretation der Blasenoberflächenplasmonen sind folgende Ergebnisse hervorzuheben:

1. Höhere Eigenmoden des Blasenoberflächenplasmons ($l > 1$) konnten erstmals experimentell nachgewiesen werden.
2. Das systematische Studium der Dipolmode in Al-He-Proben unterschiedlicher He-Konzentration zeigt, daß neben der He-Dichte in den Blasen das Blasenwachstum mit steigender He-Konzentration auf die Anregungsenergie von Blasenoberflächenplasmonen einen starken Einfluß hat. Die Experimente können durch das Modell für ein 'effektives Medium' gut beschrieben werden. Quantitative Abweichungen für sehr kleine Blasen deuten auf den Einfluß zusätzlicher Effekte hin.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1.1/ J. von den Driesch, P. Jung, High Temperatures - High Pressures, 12, 635 (1980)
- /1.2/ J. H. Evans, J. Nucl. Mat. 68, 129 (1977)
- /1.3/ J. R. Cost, K. Y. Chen, J. Nucl. Mat. 67, 265 (1977)
- /1.4/ H. Trinkaus, H. Ullmaier, J. Nucl. Mat. 85 + 86, 923 (1979)
- /1.5/ H. Trinkaus, H. Ullmaier, Phil. Mag. A 39, 563 (1979)
- /1.6/ siehe z. B. Proceedings of the First Topical Meeting on Fusion Reactor Materials in J. Nucl. Mat. 85 + 86 (1979)
- /1.7/ W. Jäger, J. Roth, J. Nucl. Mat. 93 + 94, 756 (1980)
- /1.8/ K. Ohtaka, A. A. Lucas, Phys. Rev. B 18, 4643, (1978)
- /1.9/ S. E. Donnelly, J. C. Rife, J. M. Gilles, A. A. Lucas, J. Nucl. Mat. 93 + 94, 767 (1980)
- /1.10/ R. Manzke, M. Campagna, Solid State Commun. 39, 313 (1981)
- /1.11/ J. C. Rife, S. E. Donnelly, A. A. Lucas, J. M. Gilles, J. J. Ritsko, Phys. Rev. Lett. 46, 1220 (1981)
- /1.12/ R. Manzke, W. Jäger, H. Trinkaus, G. Crecelius, R. Zeller, J. Fink, angenommen bei Solid State Commun. (1982)
- /1.13/ W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, G. Crecelius, R. Zeller, J. Fink, H. L. Bay, angenommen bei J. Nucl. Mat. (1982)
- /1.14/ R. Manzke, G. Crecelius, J. Fink, H. Trinkaus, W. Jäger, angenommen bei J. Physics F: Metal Physics (1982)

- /2.1/ H. Raether, Springer Tracts in Modern Physics 38, 85 (1965)
- /2.2/ J. Geiger, Elektronen und Festkörper, Sammlung Vieweg Bd. 128, Braunschweig (1968)
- /2.3/ J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, Springer Tracts in Modern Physics 54 57 (1970)
- /2.4/ S. E. Schnatterly, Solid State Physics 34, 275 (197)
- /2.5/ H. Raether, Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 88 (1980)
- /2.6/ J. Geiger, Z. Physik 175, 530 (1963)
- /2.7/ J. Geiger, Z. Physik 177, 138 (1964)
- /2.8/ H. Fröhlich, H. Pelzer, Proc. Phys. Soc. (Lond.) A 68, 525 (1955)
- /2.9/ J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. (Lond.) A 68, 411 und 976 (1955)
- /2.10/ R. H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957)
- /2.11/ M. Creuzburg, Z. Phys. 196, 433 (1966)
- /2.12/ M. Natta, Solid State Commun. 7, 823 (1969)
- /2.13/ J. C. Ashley, T. L. Ferrell, Phys. Rev. B 14, 3277 (1976)
- /2.14/ M. Schmeits, J. Phys. C: Solid State Phys. 14, 1203 (1981)
- /2.15/ A. A. Lucas, Phys. Rev. B 7, 3527 (1973)
- /2.16/ A. A. Lucas, A. Ronveaux, M. Schmeits, F. Delanaye, Phys. Rev. B 12, 5372 (1975)
- /2.17/ G. Mukhopadhyay, S. Lundqvist, Solid State Commun. 17, 949 (1975)
- /2.18/ K. Ohtaka, Phys. Letters 63 A, 298 (1977)
- /2.19/ K. Ohtaka, H. Miyazaki, A. A. Lucas, Phys. Rev. B 21, 467 (1980)
- /2.20/ V. V. Maksimenko, A. J. Simenev, A. A. Lushnikov, Phys. Status Solidi (b) 82, 685 (1977)
- /2.21/ A. C. Aers, B. V. Paranjape, A. D. Boardman, J. Phys. Chem. Solids 40, 319 (1979)

- /2.22/ H. Boersch, J. Geiger, B. Schroeder, Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. Phys. Tech., No. 1 - 15 (1976)
- /2.23/ W. C. Martin, J. Res. Nat. Bur. Stand. 64, 19 (1960)
- /2.24/ I. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. Roy. Soc. London 203, 385 (1904) und 205, 237 (1906)
- /2.25/ J. Wilks, The Properties of Liquid and Solid Helium, Clarendon Press, Oxford (1967)
- /2.26/ I. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York (1954)
- /2.27/ I. R. Brearley, D. A. Mac Innes, Journ. Nucl. Mat. 95, 239 (1980)
- /2.28/ D. A. Young, A. K. Mc Mahan, M. Ross, Phys. Rev. B 24, 5119 (1981)
- /2.29/ A. A. Maryott, F. Buckley, Nat. Bur. Standards Cir. 537, 29 (1953)
- /2.30/ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976)
-
- /3.1/ J. Lohff, Z. Phys. 171, 442 (1963)
- /3.2/ K. H. Steigerwald, Optik 5, 469 (1949)
- /3.3/ J. Fink, G. Crecelius, F. P. Johnen, R. Manzke, wird veröffentlicht
- /3.4/ H. L. Bay, wird veröffentlicht
- /3.5/ W. Jäger, J. Roth, Nucl. Instr. and Meth. 182/183, 975 (1981)
- /3.6/ J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174, 257 (1980)
- /3.7/ R. F. Egerton, Ultramicroscopy 3, 243, (1978)
- /3.8/ R. S. Blewer, Ion Beam Surface Layer Analysis (Plenum Press, New York), 185 (1976)
- /3.9/ S. E. Donnelly, J. C. Rife, J. M. Gilles, A. A. Lucas, IEEE Transactions on Nuclear Science, NS 28 (2), 1820 (1981)

- /4.1/ A. van Veen, L. M. Caspers, Hawell Symp. Inert Gases in Metals and Ionic Solids (Ed. S. F. Pugh, AERE Report 9733), 517 (1979)
- /4.2/ Siehe: Proc. Int. Conf. on Radiation-Induced Voids in Metals (Ed. J. W. Corbett and L. C. Ianniello), Albany, New York (1971)
- /4.3/ J. H. Evans, A. van Veen, L. M. Caspers, Scripta Met. 15, 323 (1981)
- /4.4/ W. Schilling, J. Nucl. Mat. 69 + 70, 465 (1978)
- /4.5/ K. W. Ingle, R. C. Perrin, H. R. Schober, J. Phys. F: Metal Phys. 11, 1161 (1981)
- /4.6/ G. W. Greenwood, A. J. E. Foreman, D. E. Rimmer, J. Nucl. Mat. 4, 305 (1959)
- /4.7/ H. Trinkaus, Private Mitteilung
- /4.8/ D. E. Beck, Mol. Phys. 14, 311 (1968) und 15, 332 (1968) und J. Chem. Phys. 50, 541 (1969)
- /4.9/ M. H. Wood, J. R. Matthews, H. R. Matthews, J. Nucl. Mat. 87, 167 (1969)
- /4.10/ J. A. Barker, D. Henderson, J. Chem. Educ. 45, 2 (1968)
- /4.11/ R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, Phys. Rev. B 21, 5137 (1980)
- /4.12/ J. M. Besson, J. P. Pinceaux, Science 206, 1073 (1979)
- /4.13/ R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, L. C. Schmidt, Rev. Sci. Instr. 51, 891 (1989)
- /4.14/ R. M. Mayer, L. M. Brown, U. Gösele, J. Nucl. Mat. 95, 44 (1980); K. Farrell, Rad. Effects 53, 175 (1980)
- /4.15/ C. M. Surko, G. I. Dick, F. Reif, W. C. Walker, Phys. Rev. Lett. 23, 842 (1969)
- /4.16/ R. Zeller, Private Mitteilung
- /4.17/ V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon Press, New York) (1978)
- /4.18/ P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
- /4.19/ W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)

- /4.20/ L. Hedin, B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064 (1971)
- /4.21/ K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi, R. H. Land, Phys. Rev. B 1, 1044 (1970)
- /4.22/ A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Gelatt, Jr., Phys. Rev. B 19, 6094 (1979)
- /4.23/ A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 2901 (1977)
- /4.24/ T. E. Volin, R. W. Balluffi, Phys. Stat. Solidi 25, 163 (1968)
- /4.25/ M. T. Robinson, F. W. Young, Jr.(eds.), Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, USERDA Conf. 751006 (1975)
- /4.26/ A. S. Barker, Jr., Phys. Rev. 7, 2507 (1973)
- /4.27/ L. Genzel, T. P. Martin, Surf. Sci. 34, 33 (1973)
- /4.28/ C. G. Granquist, O. Hunderi, Phys. Rev. 16, 3513 (1977)
- /4.29/ B. N. J. Persson, A. Liebsch, Private Mitteilung, die Berechnung erfolgte nach ihrer Theorie in Solid State Commun., angenommen 1982
- /4.30/ K. J. Krane, H. Raether, Phys. Rev. Lett. 37, 1355 (1976)
- /4.31/ H. Trinkaus, Proc. Yamada Conf. V on Point Defects and Defect Interaction in Metals, Tokio (1981)
- /4.32/ P. Henoc, L. Henry, J. de Physique 4, C1 (1970)

Diese Arbeit wurde am Institut Elektronische Eigenschaften des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. M. Campagna danke ich, daß er mir die anregende Mitarbeit in der Arbeitsgruppe Elektronen-Energie-verlustspektroskopie ermöglicht hat - für die stetige Unterstützung der Arbeit und zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. G. Crecelius, Herrn Dr. J. Fink, Herrn Dr. W. Jäger, Herrn Dr. H. Trinkaus, Herrn Dr. R. Zeller und Herrn Dr. K. Sturm für die sehr fruchtbare Zusammenarbeit in angenehmer Arbeitsatmosphäre und für zahlreiche wertvolle Anregungen, Ratschläge und Diskussionen.

Herrn Ing. F. P. Johnen, Herrn Dr. H. L. Bay (Institut für Plasmaphysik der KFA) und Herrn Dr. J. Roth (Institut für Plasmaphysik am MPI in Garching) danke ich für wertvolle experimentelle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Raether danke ich für die leihweise Überlassung des 50 KeV-Spektrometers des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt meiner Ehefrau Elke für die hervorragende Schreibarbeit, wodurch diese Arbeit ihre äußere Form erhielt, und ihr langjähriges unterstützendes Verständnis.

