

Strahlungsinduzierte Schädigung von Diamant und Zirkoniumdioxid

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 11, Geowissenschaften/Geographie
der Goethe-Universität
Frankfurt am Main

von
Katja Dorothee Bunk
aus Frankenthal

Frankfurt 2022
(D30)

vom Fachbereich 11 Geowissenschaften/Geographie der
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Jürgen Runge

Gutachter: Prof. Dr. Björn Winkler und Prof. Dr. Christina Trautmann

Datum der Disputation:

Abstract

Diamant hat besondere physikalische und optische Eigenschaften sowie eine starke Resistenz gegenüber Strahlenschädigung. Diese Eigenschaften ermöglichen eine vielfältige Anwendung von Diamant in Wissenschaft und Technik, wie zum Beispiel als Sensormaterial in Strahlungsdetektoren. Kubisches Zirconiumdioxid (ZrO_2) wird aufgrund seiner mechanisch und optisch ähnlichen Eigenschaften unter anderem an Stelle von Diamant eingesetzt. Es ist ebenfalls ein geeignetes Material für viele technische Anwendungen und wird durch seine Strahlenresistenz in Strahlungsumgebungen verwendet. Da beide Materialien in diesem Anwendungsbereich hoher energetischer Strahlung ausgesetzt sind, sind Reaktionen auf die Bestrahlung wie etwa strukturelle Veränderungen oder die Änderungen von Materialeigenschaften von großem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Morphologie, Struktur und physikalischen Eigenschaften von Diamant und Yttriumoxid-stabilisiertem kubischem ZrO_2 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen und Fluenzen von $5.3(8) \times 10^{14} - 2.4(4) \times 10^{15}$ Ionen/cm² und mit 1.6 GeV Au-Ionen und Fluenzen von $1.0(3) \times 10^{13}$ Ionen/cm² untersucht. Die durch die Bestrahlung verursachten Veränderungen der Oberflächen und der bestrahlten Volumina wurden mit diversen komplementären analytischen Methoden charakterisiert, bewertet und für die verschiedenen Materialien und Ionenenergien verglichen.

Mittels Röntgenfluoreszenzmessungen wurde die Verteilung und Menge an implantiertem Au semi-quantitativ ermittelt. Die Oberflächen der Proben wurden mit optischer Mikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenreflektometrie und Elektronenrückstreuung untersucht. Strukturelle Veränderungen wurden mit Raman-Spektroskopie analysiert. Der elektrische Widerstand, die Dichte, die Härte sowie das Ätzverhalten der bestrahlten Proben wurden ermittelt und geben Auskunft über die Änderung physikalischer Eigenschaften der Materialien.

Diamant und kubisches ZrO_2 reagieren sehr unterschiedlich auf die Bestrahlung mit Au-Ionen gleicher Energien und Fluenzen. Die Diamantproben zeigen nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen deutliche Veränderungen und Schädigungen der Oberfläche sowie des bestrahlten Volumens. Es wird eine Änderung der Struktur, der Dichte, der Härte, des elektrischen Widerstands sowie des Ätzverhaltens der Proben beobachtet, was auf die Amorphisierung von Diamant zurückgeführt wird. Kubisches ZrO_2 ist deutlich strahlungsresistenter gegenüber der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen. Es werden keine signifikanten strukturellen Änderungen im getesteten Fluenzbereich beobachtet.

Die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten zeigen nur geringe Schädigungen und keine deutliche Änderung der Struktur oder der physikalischen Eigenschaften. Die kubischen ZrO_2 Proben sind als Folge der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen zerbrochen, was auf hohe interne Spannung durch Defektbildung zurückgeführt wird.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Abbildungsverzeichnis	XII
Tabellenverzeichnis	XIII
Hinweise	XV
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen	3
2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie	3
2.2 Wechselwirkung energetischer Ionen mit Materie	4
2.2.1 Elektronisches Bremsvermögen	5
2.2.2 Nukleares Bremsvermögen	6
2.3 Diamant	7
2.3.1 Kohlenstoff	7
2.3.2 Struktur und Eigenschaften von Diamant	7
2.3.3 Diamanttypen und Synthese	8
2.3.4 Strahlenschädigung und Eigenschaftsänderung von Diamant und ionen- bestrahlten Materialien	10
2.4 Zirconiumdioxid	14
2.4.1 Struktur und Eigenschaften von Zirconiumdioxid	14
2.4.2 Strahlenschädigung von Zirconiumdioxid	16
3 Experimente	19
3.1 Proben	19
3.1.1 Diamant	19
3.1.2 Zirconiumdioxid	19
3.2 Ionenbestrahlung	21
3.2.1 Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	21
3.2.2 Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	23
3.3 Analytische Methoden und Rechnungen	25
3.3.1 Stopping and Range of Ions in Matter Rechnungen	25
3.3.2 Lichtmikroskopie	25
3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie	25
3.3.4 Rasterkraftmikroskopie	26
3.3.5 Raman-Spektroskopie	27
3.3.6 Dichtefunktionaltheorie Rechnungen	28
3.3.7 Röntgenfluoreszenzanalyse	29

3.3.8	Röntgenreflektometrie	31
3.3.9	Elektronenrückstreubeugung	32
3.3.10	Elektrischer Widerstand	33
3.3.11	Nanoindentierung	34
3.3.12	Ätzversuche	35
4	Ergebnisse Diamant	37
4.1	Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlter Diamant	37
4.1.1	Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen	37
4.1.2	Lichtmikroskopie	39
4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	41
4.1.4	Rasterkraftmikroskopie	42
4.1.5	Raman-Spektroskopie	44
4.1.6	Röntgenfluoreszenzanalyse	48
4.1.7	Röntgenreflektometrie	53
4.1.8	Elektronenrückstreubeugung	57
4.1.9	Elektrischer Widerstand	57
4.1.10	Nanoindentierung	58
4.1.11	Ätzversuche	62
4.2	Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlter Diamant	69
4.2.1	Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen	69
4.2.2	Lichtmikroskopie	70
4.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	71
4.2.4	Rasterkraftmikroskopie	71
4.2.5	Raman-Spektroskopie	72
4.2.6	Ätzversuche	76
5	Ergebnisse Zirconiumdioxid	79
5.1	Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahltes ZrO_2	79
5.1.1	Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen	79
5.1.2	Lichtmikroskopie	81
5.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	81
5.1.4	Röntgenfluoreszenzanalyse	82
5.1.5	Raman-Spektroskopie	86
5.1.6	Nanoindentierung	89
5.2	Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahltes ZrO_2	91
5.2.1	Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen	91
5.2.2	Lichtmikroskopie	92
5.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	93
5.2.4	Raman-Spektroskopie	94
6	Diskussion	95
6.1	Diamant	95
6.2	Zirconiumdioxid	104
6.3	Vergleich von Diamant und Zirconiumdioxid	107
7	Zusammenfassung und Ausblick	109
A	Abbildungen	113

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	VII
B Tabellen	131
Literatur	134
Danksagung	149
Erklärung	151
Curriculum Vitae	153

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bremsvermögen von Au-Ionen in Diamant	5
2.2	Kristallstruktur von Diamant	8
2.3	Klassifizierung von Diamanten nach Unreinheiten und Farbe	9
2.4	Kristallstruktur von kubischem ZrO_2	15
2.5	Schema der Bildung von Sauerstoffleerstellen in Yttriumoxid-stabilisiertem kubischen ZrO_2	15
2.6	Zirconiumdioxid-Yttriumoxid-Phasendiagramm	16
3.1	Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Diamantproben	20
3.2	Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Yttriumoxid-stabilisierten kubischen ZrO_2 Probe	20
3.3	Schematischer Aufbau des 3 MV Tandetron Beschleunigers	21
3.4	Probenhalter und Probenanordnung für die 14 MeV Au-Ionen Bestrahlung	22
3.5	Schematischer Aufbau des UNILAC an der GSI	23
3.6	Probenhalter und Probenanordnung für die Bestrahlung an der GSI	24
3.7	Nanosurf Easyscan 2 Rasterkraftmikroskop	27
3.8	Messaufbau an der BAMline des BESSY II Synchrotrons	30
3.9	Messaufbau an der mySpot Beamline des BESSY II Synchrotrons	30
3.10	Messaufbau für XRR Messungen an PETRA III	32
3.11	Widerstandsmessung an den Diamantproben	33
3.12	Nanoindenter NanoTest Vantage	34
4.1	Totale Anzahl von Leerstellen in Diamant nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	38
4.2	Leerstellendichte und dpa von Diamant nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	38
4.3	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Diamant Einkristallproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	39
4.4	Lichtmikroskopische Aufnahmen der polykristallinen Diamantproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	40
4.5	3D Topographie der Diamant Einkristallproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	40
4.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe SC CVD nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	41
4.7	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe TM 100 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	41
4.8	Rasterkraftmikroskopische Messung an der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD	42
4.9	Oberflächenausdehnung und Dichte der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	43

4.10	Rasterkraftmikroskopische Messungen an pristiner und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlter Diamantprobe SC Ib	43
4.11	Raman-Spektren der pristinen Diamantproben	45
4.12	Raman-Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC Ib	46
4.13	Berechnete Phononen-Zustandsdichte für Diamant	46
4.14	Gefittete Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD	47
4.15	Peak Positionen der gefitteten Raman-Spektren als Funktion der Fluenz	47
4.16	Röntgenfluoreszenzspektren der Diamantprobe SC CVD	48
4.17	Röntgenfluoreszenz Intensitäten von Au der Diamantprobe SC CVD	49
4.18	Röntgenfluoreszenzspektren der Diamantprobe SC CVD	49
4.19	Röntgenfluoreszenz Intensitäten von Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ der Diamantprobe SC CVD	50
4.20	Röntgenfluoreszenz Intensitäten von Zn, Cu und Pb der Diamantproben SC CVD	50
4.21	Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD	51
4.22	Röntgenfluoreszenzspektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC Ib	52
4.23	Röntgenfluoreszenz Signal von Au und Winkelintensitätsprofil der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC Ib	52
4.24	Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die pristine Diamantprobe SC Ib.	53
4.25	Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die Diamantproben SC Ib und SC CVD	54
4.26	Schematische Zeichnung der mittels Röntgenreflektometrie gemessenen Schichten für die mit niedriger Fluenz bestrahlten Proben SC Ib und SC CVD	56
4.27	Schematische Zeichnung der mittels Röntgenreflektometrie gemessenen Schichten für die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben SC Ib und SC CVD	56
4.28	Elektronenrückstreubeugungsaufnahmen der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC Ib	57
4.29	Spezifischer Widerstand der bestrahlten Diamantproben als Funktion der Dichteänderung	58
4.30	Belastungs-/Entlastungskurven der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben aus Nanoindentierungsmessungen	59
4.31	Härten der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	60
4.32	Relative Härte der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	60
4.33	Korrelation der relativen Dichte und der relativen Härte der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	61
4.34	Pristine Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 1	62
4.35	Ätzspuren auf der pristinen Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 4	63
4.36	Pristine Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 5	63
4.37	Aufnahmen der pristinen Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 6	64
4.38	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der pristinen Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 6	64
4.39	Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 1	65

4.40 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 1	65
4.41 Mikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 2 und 3	66
4.42 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 2 und 3	66
4.43 Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 4	67
4.44 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 5	67
4.45 Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 5	67
4.46 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 5	68
4.47 Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 6	68
4.48 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 6	68
4.49 Anzahl erzeugter Leerstellen in Diamant durch die Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	69
4.50 Leerstellendichte und dpa von Diamant nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	70
4.51 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Diamantproben nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	70
4.52 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD	71
4.53 Rasterkraftmikroskopische Messung an der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD P4	71
4.54 Raman-Spektren der pristinen und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD	72
4.55 Raman-Spektren der pristinen und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe TM 100	72
4.56 Raman-Spektren der pristinen und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe EP Poly	73
4.57 Tiefenaufgelöste Raman-Spektren der pristinen und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC CVD	74
4.58 Tiefenaufgelöste und vergrößerte Diamantlinie der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC CVD	74
4.59 Tiefenaufgelöste Raman-Spektren der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC CVD	75
4.60 Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD vor und nach Ätzversuch Nr. 1	76
4.61 Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 1	76
4.62 Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 2	77
4.63 Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 3	77

4.64	Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 4	77
4.65	Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 5	78
4.66	Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 6	78
5.1	Bremsvermögen von Au-Ionen in ZrO_2	80
5.2	Leerstellendichte und dpa von ZrO_2 nach 14 MeV Au-Ionen Bestrahlung . . .	80
5.3	Lichtmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben	81
5.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der YSZ Probe nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	82
5.5	Röntgenfluoreszenzspektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe	82
5.6	Röntgenfluoreszenz Intensitäten von Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ der YSZ Probe . .	83
5.7	Röntgenfluoreszenz Intensitäten von Au der YSZ Probe	83
5.8	Röntgenfluoreszenzspektren von YSZ	84
5.9	Röntgenfluoreszenzspektren für bestrahlten YSZ	84
5.10	Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe	85
5.11	Raman-Spektren von pristinem YSZ	87
5.12	Raman-Spektrum und Phononen-Zustandsdichte von YSZ	87
5.13	Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen und niedriger Fluenz bestrahlten YSZ Probe	88
5.14	Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlten YSZ Probe	88
5.15	Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlten YSZ Probe	89
5.16	Belastungs-/Entlastungskurven der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben aus Nanoindentierungsmessungen	89
5.17	Härten der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben aus Nanoindentierungsmessungen	90
5.18	Relative Härten der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben	90
5.19	Leerstellendichte und dpa von ZrO_2 nach 1.6 GeV Au-Ionen Bestrahlung . . .	91
5.20	Lichtmikroskopische Aufnahme der YSZ Einkristallproben auf den Haltern nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	92
5.21	Lichtmikroskopische Aufnahme der YSZ Einkristallproben P3 nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	92
5.22	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3	93
5.23	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3	93
5.24	Raman-Spektren der pristinen und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4	94
5.25	Untergrund subtrahierte Raman-Spektren der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4	94

A.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Diamant Einkristallproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	113
A.2	Lichtmikroskopische Aufnahmen der polykristallinen Diamantproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	114
A.3	3D Topographie der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben SC Ib P1 und SC CVD P1	114
A.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe SC Ib P2 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	115
A.5	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe EP Poly P2 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen	115
A.6	Rasterkraftmikroskopische Messungen an der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC CVD	116
A.7	Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben SC CVD, TM 100 und EP Poly	117
A.8	Gefittete Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben SC Ib und SC CVD	118
A.9	Gefittete Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben TM 100 und EP Poly	119
A.10	Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD in logarithmischer Darstellung	120
A.11	Simuliertes Röntgenfluoreszenzspektrum einer Probe bestehend aus 50 % Au und 50 % Pb	120
A.12	Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z der Proben SC Ib und SC CVD	121
A.13	Variation des kritischen Wellenvektors q_c für die Anpassung der Röntgenreflektometrie Daten zur Ermittlung des Fehlers von q_c	122
A.14	Variation des Rauheit R_A für die Anpassung der Röntgenreflektometrie Daten zur Ermittlung des Fehlers von R_A	123
A.15	Variation des Schichtdicke t für die Anpassung der Röntgenreflektometrie Daten zur Ermittlung des Fehlers von t	124
A.16	Pristine Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 2	125
A.17	Pristine Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 3	125
A.18	Pristine Einkristallprobe SC CVD nach Ätzversuch Nr. 4	125
A.19	Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe in logarithmischer Darstellung	126
A.20	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Diamantproben nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	126
A.21	Raman-Spektrum und Phononen-Zustandsdichte von YSZ	127
A.22	Raman-Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen und niedriger Fluenz bestrahlten YSZ Probe.	127
A.23	Lichtmikroskopische Aufnahme der YSZ Einkristallproben P4 nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen	128
A.24	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4	128
A.25	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4	128
A.26	Raman-Spektren der pristinen und mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3	129

A.27 Untergrund subtrahierte Raman-Spektren der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3	129
---	-----

Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter der Bestrahlung bei Volumenzunahme von bestrahltem Diamant in der Literatur	11
2.2	Parameter der Bestrahlung bei Raman-Spektroskopischen Untersuchungen von bestrahltem Diamant in der Literatur	11
2.3	Parameter der Bestrahlung bei Härteänderung von ionenbestrahlten Materialien in der Literatur	13
2.4	Parameter der Bestrahlung von kubisch stabilisiertem ZrO_2 in der Literatur .	17
3.1	Herstellerangaben der Eigenschaften der Diamantproben	19
4.1	Parameter der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	37
4.2	Oberflächenrauheit der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben ermittelt mit Rasterkraftmikroskopie	44
4.3	Ermittelte Röntgenreflektometrie Parameter der pristinen Einkristall Diamantproben	53
4.4	Ermittelte Röntgenreflektometrie Parameter der bestrahlten Einkristall Diamantproben	55
4.5	Gemessene elektrische Widerstände der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	57
4.6	Versuchsreihe für das Ätzen der Diamantproben	62
4.7	Parameter der mit 1.6 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	69
4.8	Position und FWHM der Diamantlinie der pristinen und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	73
4.9	Position und FWHM der zusätzlich auftretenden Banden nach der Bestrahlung von Diamant mit 1.6 GeV Au-Ionen	73
5.1	Parameter der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten ZrO_2 Proben	79
5.2	Parameter der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten ZrO_2 Proben	91
B.1	Höhenunterschied der bestrahlten Bereiche im Vergleich zu den pristinen Bereichen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	131
B.2	Dichten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	131
B.3	Peak Positionen der gefitteten Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	132
B.4	FWHM der gefitteten Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	132
B.5	Härten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben	133
B.6	Härten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben	133

Hinweise

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2018 bis April 2022 im Institut für Geowissenschaften (Facheinheit Mineralogie, Abteilung Kristallographie) des Fachbereichs Geowissenschaften/Geographie der Goethe-Universität Frankfurt am Main in einer Kooperation mit dem GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt angefertigt. Betreut wurde die Arbeit von Prof. Dr. Björn Winkler (Goethe-Universität, Frankfurt) und Prof. Dr. Christina Trautmann (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt).

Alle Beschriftungen in Abbildungen sind in englischer Sprache gegeben. Für die Trennung von Dezimalstellen wird ein Punkt verwendet. Fehlerangaben werden in Klammern angegeben und beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

KAPITEL 1

Einleitung und Motivation

In der vorliegenden Arbeit wurden die Änderungen der Morphologie, Struktur und physikalischen Eigenschaften von Diamant und Yttriumoxid-stabilisiertem kubischem ZrO_2 als Folge von Ionenbestrahlung untersucht.

Diamant besitzt herausragende physikalische und optische Eigenschaften [1, 2], die in zahlreichen Anwendungen in Wissenschaft und Technik genutzt werden [3–6]. Zu diesen Eigenschaften zählen unter anderem die hohe thermische Leitfähigkeit, der hohe spezifische Widerstand, die große Bandlücke und die herausragende Härte [1, 7]. Diamant ist ein strahlhartes Material [8]. Dies ist auf die starken kovalenten Bindungen zurückzuführen, die sich aus der geringen Größe der Kohlenstoffatome und ihrer sp^3 -Hybridisierung in Diamant ergeben [2]. Diese starken kovalenten Bindungen führen zu einer hohen Verschiebungsschwellenenergie [8]. Aufgrund der Strahlhartigkeit eignet sich Diamant als Material für Sensoren in Strahlungsdetektoren [9–11].

Zirconiumdioxid (ZrO_2) ist aufgrund seiner physikalischen und optischen Eigenschaften ebenfalls ein wichtiges Material für technische Anwendungen [12]. Der Zusatz von Oxiden wie beispielsweise Yttriumoxid (Y_2O_3) zu reinem ZrO_2 verbessert wesentlich die thermomechanischen Eigenschaften des Materials und sorgt für eine Stabilisierung der kubischen Phase bei niedriger Temperatur [13]. Aufgrund seiner mechanisch und optisch ähnlichen Eigenschaften wird kubisches ZrO_2 vielseitig als Ersatz für Diamant eingesetzt. Es kommt in der Schmuckindustrie sowie für Fenster, Linsen, Prismen und Laserelemente zum Einsatz [13, 14]. Des Weiteren ist kubisch stabilisiertes ZrO_2 korrosionsbeständig, hat eine sehr hohe Festigkeit, eine hohe Härte und Bruchzähigkeit sowie einen hohen Brechungsindex [15]. Aufgrund dieser Eigenschaften sowie der besonderen Strahlhartigkeit [16–18] des Materials ist es interessant für den Einsatz in Strahlungsumgebungen, wie z. B. als inerte Matrix für die Transmutation oder Speicherung von Aktiniden aus Kernkraftwerken [19–22]. Kernbrennstoff-Matritzen sind starker radioaktiver Strahlung durch Neutronen sowie schweren Spaltfragmente ausgesetzt [16].

Für die Anwendung in Strahlungsumgebungen ist die Kenntnis von Änderungen der Struktur und der mikrostrukturellen Eigenschaften und die damit möglicherweise verbundenen Modifikationen von Materialeigenschaften von Diamant und kubisch stabilisiertem ZrO_2 daher von großem Interesse.

Die Bestrahlungsexperimente wurden mit 14 MeV Au^{6+} -Ionen und verschiedenen Fluenzen von $5.3 \times 10^{14} - 2.4 \times 10^{15}$ Ionen/cm² und mit 1.6 GeV Au-Ionen und Fluenzen von 1×10^{13} Ionen/cm² an identischen synthetischen Diamant und Yttriumoxid-stabilisierten kubischen ZrO_2 Proben durchgeführt. Um den Einfluss von Mikrostruktur und Dotierung zu untersuchen, wurden Diamant Einkristallproben, welche entweder mittels des Hochdruck-Hochtemperatur Verfahrens oder durch chemische Gasphasenabscheidung synthetisiert wurden, sowie polykristalline Proben mit teilweise hohem Bor-Gehalt untersucht. Die Bestrah-

lung mit unterschiedlichen Energien ermöglicht den Vergleich von strahlungsinduzierten Änderungen, da unterschiedlich energetische Ionen unterschiedlich stark mit dem Zielmaterial wechselwirken und unterschiedlich große Volumen betreffen.

Unbestrahlte (pristine) und bestrahlte Proben wurden mit einer Vielzahl von analytischen Methoden untersucht. Die Veränderungen der Morphologie der Proben wurden mittels optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Rasterkraftmikroskopie wurde angewandt, um sowohl die Topographie der bestrahlten Proben als auch die Rauheit der Oberflächen zu prüfen. Strukturelle Veränderungen der Proben wurden mit Raman-Spektroskopie untersucht. Die Methode liefert Informationen über Bindungen und kann zum Nachweis strahlungsinduzierter Modifikationen eines Kristallgitters genutzt werden. Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine hochempfindliche Technik zur Messung der elementaren Zusammensetzung von Materialien und wurde durchgeführt, um die Menge an Au-Ionen in den bestrahlten Proben zu messen und mit der Menge an deponierten Au-Ionen aus den Bestrahlungsexperimenten zu vergleichen. Röntgenreflektometrie Messungen mit Synchrotronstrahlung erlaubt die Charakterisierung von Oberflächen und oberflächennahen Bereichen eines Materials hinsichtlich der Schichtung, Schichtdicke und Dichte, sowie der Oberflächen- und Schichtraugigkeit. Mittels Elektronenrückstreubeugung wurde ebenfalls die oberflächennahe Struktur der Proben untersucht. Um festzustellen wie sich die Ionenbestrahlung auf die physikalischen Eigenschaften der Proben auswirkt, wurden Messungen zur Bestimmung des elektrischen Widerstands sowie der Härte mittels Nanoindentierung an den pristinen und bestrahlten Proben durchgeführt. Des Weiteren wurde mittels Nassätzen die Änderung des Ätzverhaltens der Proben nach der Bestrahlung ermittelt.

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung und Bewertung von strahleninduzierten Änderungen von Diamant und Yttriumoxid-stabilisiertem kubischem ZrO_2 durch die Bestrahlung mit 14 MeV oder 1.6 GeV Au-Ionen und der Vergleich der Schädigung durch die Ionen unterschiedlicher Energie. Des Weiteren erfolgt ein Vergleich der strahlungsinduzierten Änderungen der verschiedenen Materialien.

KAPITEL 2

Grundlagen

2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

In der klassischen Elektrodynamik wird Licht jeder Wellenlänge als elektromagnetische Strahlung klassifiziert, eine kontinuierliche, sinusförmige Welle aus gekoppelten elektrischen und magnetischen Feldern. Die Maxwell-Gleichungen beschreiben die Entstehung elektromagnetischer Wellen akkurat [23]. Die beschreibenden Parameter einer elektromagnetischen Welle stehen in Beziehung zueinander durch folgenden Ausdruck:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

$\bar{\nu}$: Wellenzahl, ν : Frequenz, λ : Wellenlänge, c : Lichtgeschwindigkeit, n : Brechungsindex des passierten Mediums

Elektromagnetische Strahlung zeigt unter bestimmten experimentellen Bedingungen Eigenschaften, die mit dem klassischen Elektromagnetismus nicht mehr zu erklären sind. In einem quantentheoretischen Ansatz werden die Teilcheneigenschaften der Quanten des elektromagnetischen Feldes (Photonen) betrachtet. Elektromagnetische Strahlung besitzt daher neben dem Wellen- auch Teilchencharakter. Das Verhältnis von Energie E und Frequenz ν eines Photons (Gl. 2.2) wird durch das Plancksche Wirkungsquantum h (6.626×10^{-34} J s) gegeben. Diese Verknüpfung bildet die Basis des Wellen-Teilchen-Dualismus [23].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

Photonen besitzen einen Impuls p (Gl. 2.3) proportional zur ihrer Frequenz. Atome können elektromagnetische Strahlung absorbieren oder aus einem angeregten Zustand heraus emittieren. Dabei findet Energieübertragung zwischen dem Atom und dem Photon statt [24].

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2.3)$$

Für quantenmechanische Betrachtungen wird anstelle der Wellenlänge λ die Kreiswellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ und anstelle der Frequenz ν die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ verwendet. Die Ausbreitungsrichtung einer Welle im dreidimensionalen Raum wird durch den Wellenvektor \vec{k} (Gl. 2.4) dargestellt. Aus $h/2\pi$ ergibt sich das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar [23].

$$k = |\vec{k}| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.4)$$

In der quantenmechanischen Darstellung ergibt sich der Impuls zu:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (2.5)$$

Analog zu elektromagnetischen Wellen sind elastische Wellen in einem Festkörper quantisiert (Phononen), diese beschreiben die Anregungen der Gitterschwingungen eines Festkörpers [25]. Der Zusammenhang zwischen Energie bzw. Kreisfrequenz und Impuls bzw. Kreiswellenzahl der Gitterschwingungen wird als Phononen-Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$ bezeichnet [26]. Die Betrachtung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie mittels verschiedener analytischer Messmethoden liefert unter anderem Informationen über atomare, strukturelle und chemische Eigenschaften verschiedenster Materialien. Die Art der Wechselwirkung ist dabei abhängig von der Frequenz der Strahlung.

2.2 Wechselwirkung energetischer Ionen mit Materie

Alle elektrisch geladenen Teilchen verlieren beim Durchgang durch Materie Energie. Im Folgenden werden Ionen betrachtet, da ihre Wechselwirkung mit Materie Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist.

Wenn schnelle Ionen ein Material treffen verlieren sie durch Stoßprozesse mit Teilchen des Zielmaterials Energie. Der durchschnittliche Verlust kinetischer Energie E pro zurückgelegter Wegstrecke x in einem Material wird durch das sogenannte Bremsvermögen [engl.: Stopping Power, $S(E)$] beschrieben (Gl. 2.6), welches üblicherweise in keV nm^{-1} angegeben wird [27, 28].

$$S(E) = - \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (2.6)$$

Die Ionen werden durch den Energieverlust abgebremst und nach vollständigem Energieverlust im Material gestoppt. Die Tiefe, in der das Ion gestoppt wird, wird als Eindringtiefe R bezeichnet. Diese gibt die Gesamtreichweite der Ionen im Material. Eine Integration des inversen Energieverlusts entlang des Ionenweges zwischen der ursprünglichen Energie des Ions E_0 und der Nullenergie ergibt die Gesamtreichweite des Ions [29]:

$$R = \int_0^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (2.7)$$

Der Energieverlust und die damit einhergehende Abbremsung der eindringenden Ionen wird durch zwei Hauptmechanismen verursacht. Für hohe spezifische Energien dominieren

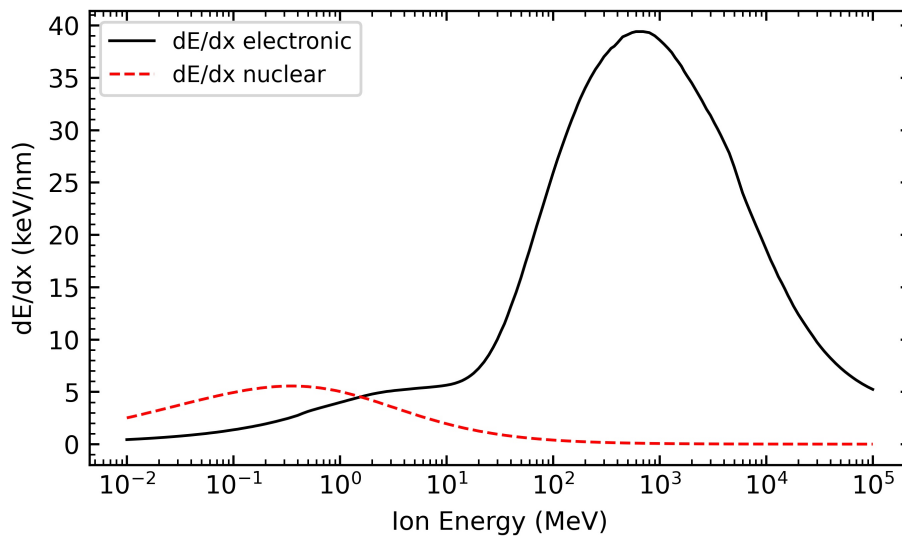


Abbildung 2.1: Nukleares (rot) und elektronisches (schwarz) Bremsvermögen dE/dx von Au-Ionen in Kohlenstoff (Dichte von 3.5 g cm^{-3}), berechnet mit SRIM-2013 [31] (siehe Kapitel 3.3.1) als Funktion der Ionenenergie.

unelastischen Wechselwirkungen der Ionen mit den Elektronen. Es findet hauptsächlich Energieübertragung an die Elektronen des Zielmaterials statt. Dieser Prozess wird als elektronisches Bremsvermögen $S_e(E)$ bezeichnet. Für niedrigere Energien findet Energieübertragung hauptsächlich über elastische Stöße zwischen Ionen und den Atomen des Materials statt. Dieser Prozess wird als nukleares Bremsvermögen $S_n(E)$ bezeichnet. Einige hundert Nanometer bevor die Ionen gestoppt werden, liegen dem Energieverlust hauptsächlich elastische Stöße mit den Zielatomen zugrunde [27, 30].

Den totale Energieverlust bildet die Summe von elektronischem und nuklearem Bremsvermögen (Gl. 2.8). Welcher der beiden Prozesse dominiert, hängt von der Geschwindigkeit bzw. der Energie der Ionen ab und ist beispielhaft für das Stoppen von Au-Ionen in Kohlenstoff mit der Dichte von Diamant ($3.5(1) \text{ g cm}^{-3}$) in Abb. 2.1 dargestellt.

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E) \quad (2.8)$$

Der elektronische und nukleare Energieverlust, Eindringtiefen der Ionen, sowie strahlungsinduzierte Schadensparameter wie die Defektdichte und displacements per atom (dpa) können mit dem Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) Programmpaket simuliert werden (siehe Kapitel 3.3.1) [32]. Die Defektdichte oder Leerstellendichte gibt die Anzahl an erzeugten Leerstellen im Material durch die Bestrahlung in Leerstellen/cm³ [33]. Die dpa gibt die durchschnittliche Anzahl von Verschiebungen, die jedes Atom bei einer bestimmten Fluenz erfährt. Die dpa ermöglicht daher einen Vergleich der erzeugten Schäden unabhängig von Material und Art der Bestrahlung [33, 34].

2.2.1 Elektronisches Bremsvermögen

Schwere Ionen mit spezifischen Energien um $\approx 1 \text{ MeV/u}$ (Energie pro Nukleon) werden hauptsächlich über elektronischen Energieverlust abgebremst [29]. Durch unelastische Stöße wird die kinetische Energie des Projektils auf die Elektronen des Zielmaterials übertragen. Dabei findet eine Ionisierung und Anregung der Atome statt [29]. In der dadurch angestoßenen Elektronenkaskade werden weitere Atome des Materials angeregt und ionisiert. Aufgrund

der hohen Masse der schweren Ionen im Vergleich zu der Masse der Elektronen findet die Abbremsung der Ionen durch viele Kollisionen mit geringer Energieübertragung über eine lange Strecke statt. Da die Impulsübertragung eines binären Kollisionsprozesses zwischen einem Projektil und einem Elektron durch die kleine Elektronenmasse begrenzt ist, wird das Ion nicht von seiner Bahn gelenkt. Der Weg der Ionen ist daher in etwa eine gerade Linie [29]. Im Allgemeinen wird die Energieübertragung durch die Bethe-Bloch-Gleichung beschrieben (Gl. 2.9) [29, 35]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi e^4 Z_{p,eff}^2 Z_t N_t}{m_e \nu_p^2} \left[\ln\left(\frac{2m_e \nu_p^2}{I_t}\right) - \ln(1 - \beta) - \beta^2 \right] \quad (2.9)$$

mit $Z_{p,eff}$: effektiver Ladungszustand des Ions, ν_p^2 : Geschwindigkeit des Ions, Z_t : Ordnungszahl des Zielmaterials, e : Ladung eines Elektrons, N_t : Dichte des Zielmaterials, m_e : Elektronenmasse, I_t : effektives Ionisationspotential des Zielmaterials und β : Verhältnis der Ionengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit.

Für sehr hohe Geschwindigkeiten des Ions wird der Formel ein relativistischer Korrekturfaktor β hinzugefügt. Die Gleichung zeigt, dass dE/dx hauptsächlich von der Geschwindigkeit ν_p des Ions abhängt, dass der Energieverlust mit zunehmender Masse Z_t und Dichte N_t des Zielmaterials ansteigt und dass der Energieverlust mit dem Ladungszustand des Ions $Z_{p,eff}$ zunimmt. Für eine Maximierung von strahlungsinduzierten Schäden in einem Material werden daher Ionen mit hohem Z verwendet.

In vielen Materialien führt die Bestrahlung mit schweren Teilchen zu Ionenspuren (engl.: Ion tracks). Dabei handelt es sich um zylindrische Bereiche aus geschädigtem Material mit Durchmessern von wenigen Nanometern. Das ionisierende Ion überträgt seine Energie gemäß einer radialen Verteilung von etwa $1/r^2$. Wobei r der radiale Abstand von der Ionenbahn ist [36].

Das elektronische Bremsvermögen ist der Hauptmechanismus um die kinetische Energie auf das Gitter zu übertragen. Diese Übertragung findet auf einer sehr kleinen Zeitskala in der Größenordnung von $10^{-17} - 10^{-16}$ s statt. Bei der Anregung von Elektronen aus tieferen Schalen können Auger-Elektronen erzeugt werden (δ -Elektronen) [36]. Durch die, durch Ionisierung von Zielatomen angestoßene Elektronenkaskade, werden weitere Atome des Materials angeregt und ionisiert ($10^{-15} - 10^{-14}$ s). Im Anschluss ($10^{-13} - 10^{-12}$ s) findet eine Energieübertragung auf das Atomgitter statt und Phononen-Moden werden angeregt (electron-phonon coupling). Dadurch kommt es zur Bildung von Defekten oder Amorphisierung [29, 36]. Es ist noch Gegenstand der Forschung wie die Energieübertragung auf das Gitter und die damit einhergehende Bildung von Ionenspuren erfolgt. Das Coulomb-Explosionsmodell, sowie das inelastic thermal spike model sind zwei Ansätze, die versuchen diese Prozesse zu erklären [37].

2.2.2 Nukleares Bremsvermögen

Im Energiebereich um ≈ 0.1 MeV/u sind nukleare Stoßprozesse der dominierende Prozess für das Abbremsen von Ionen [29]. Wenn die auf die Atome des Zielmaterials übertragene Energie größer ist als die Schwellenenergie für atomare Verschiebungen T_d (engl.: atomic displacement energy), werden die Atome aus ihren Gitterpositionen entfernt. T_d ist definiert als die Mindestenergie, die auf ein Atom in einem idealen Gitter übertragen werden muss, um es dauerhaft von seinem Gitterplatz zu entfernen und damit einen stabilen Defekt zu erzeugen. T_d ist von der Struktur und Zusammensetzung des Zielmaterials abhängig [33, 38]. Wenn die kinetische Energie der verschobenen Atome hoch genug ist, können diese wiederum

mit anderen Atomen des Materials interagieren, was in einer Kollisionskaskade resultiert. Die Ausdehnung der Kollisionskaskade ist abhängig von der Energie und Masse der Ionen [28, 29].

Nukleare Kollisionen erzeugen typischerweise Defekte im Kristallgitter, wie Zwischengitteratome, Leerstellen und Frenkel-Defekte. Bei Frenkel-Defekten handelt es sich um Defekt-Paare im Kristallgitter. Sie entstehen, wenn ein Ion oder Atom von seinem ursprünglichen Gitterplatz entfernt wird und einen Zwischengitterplatz im Kristallgitter einnimmt. Dadurch entsteht jeweils eine Leerstelle und ein Zwischengitteratom [39].

Nach vollständiger Energieabgabe stoppen die Ionen im Material. Die Verteilung der implantierten Ionen ist durch einen maximalen Konzentrationspeak charakterisiert, welcher allgemein am besten mit einer Pearson IV Verteilung beschrieben wird [40]. Da Energieverlust ein statistisches Phänomen ist, handelt es sich sowohl bei dem Bremsvermögen als auch der Reichweite der Ionen um mittlere Werte über eine Vielzahl von Atomen. Die resultierende Abweichungen in der Reichweite der Ionen, wird als Range Stragglng bezeichnet [27, 30].

2.3 Diamant

2.3.1 Kohlenstoff

Diamant ist eine feste Form des Elements Kohlenstoff. Kohlenstoff ist das 6. Element im Periodensystem der Elemente und steht in der 4. Hauptgruppe. Mit einem Atomradius von 0.77 \AA besitzt es einen der kleinsten Atomradien aller Elemente. Die große Anzahl und Vielfalt der durch Kohlenstoff gebildeten Allotrope ist einzigartig. Ihre Eigenschaften sind vielfältig und stark von der Kristallstruktur abhängig [2].

Im Grundzustand hat Kohlenstoff die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$, wobei sich alle sechs Elektronen in ihrem niedrigsten möglichen Energieniveau befinden. Kohlenstoff wäre aufgrund der zwei Valenzelektronen ($2p$ -Orbitale) in diesem Zustand zweiwertig. Die Mehrheit der stabilen Kohlenstoffverbindungen ist jedoch vierwertig. Dies setzt das Vorhandensein von vier Valenzelektronen, jedes in einem eigenen Orbital und mit ungekoppeltem Spin, voraus. Die Zunahme der Valenzelektronen ist auf die Bildung hybrider Atomorbitale zurückzuführen: Die Anordnung der Elektronen der L-Schale ändert sich, indem eines der $2s$ -Elektronen in das höhere $2p$ -Orbital gehoben wird. Die neu gebildeten Hybridorbitale werden als sp^3 bezeichnet, da sie aus einem s -Orbital und drei p -Orbitalen bestehen. Der Valenzzustand wird auf vier angehoben ($1s^2 2[sp^3]^4$). Die erforderliche Energie, um das Kohlenstoffatom in diesen Valenzzustand zu bringen, beträgt 230 kJ mol^{-1} [2]. Die Hybridorbitale werden mittels freigesetzter Bindungsenergie beim Bindungsprozess mit anderen Atomen gebildet. Die sp^3 -Orbitale haben alle die gleiche Form und bilden ein regelmäßiges Tetraeder mit Winkeln von 109° zueinander. Zusammen mit der geringen Größe des Kohlenstoffatoms führt die sp^3 -Hybridisierung von Kohlenstoff zu starken kovalenten Bindungen [2].

2.3.2 Struktur und Eigenschaften von Diamant

Kohlenstoff, der in einem kubischen Gitter kristallisiert, bildet Diamant in der sogenannten Diamantstruktur aus (Abb. 2.2). Die Raumgruppe von Diamant ist $Fd\bar{3}m$ und es befinden sich acht Atome in der Elementarzelle. Das Diamantgitter kann als ein Paar ineinander gesetzter kubisch-flächenzentrierter (fcc) Gitter beschrieben werden, welche in jede Richtung um $1/4 a$ zueinander versetzt sind. Der Gitterparameter a von Diamant beträgt 3.567 \AA . Die

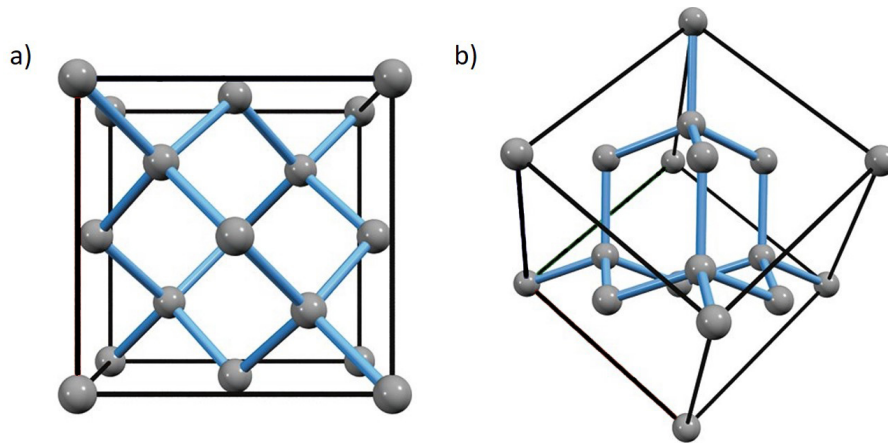


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Diamant (a) entlang Blickrichtung $[001]$ und (b) entlang Blickrichtung $[111]$, verändert nach [41].

C-C Bindung hat eine Bindungslänge von 1.54 \AA und eine Bindungsenergie von 370 kJ mol^{-1} [2].

Diamant ist für seine außergewöhnlichen physikalischen und optischen Eigenschaften bekannt. Es ist das härteste natürliche Material [42, 43] mit einer Mohshärte von 10 [7], hat einen hohen Brechungsindex (2.417) [1], eine hohe Dichte von 3.5 g cm^{-3} [2] sowie ein hohes Kompressionsmodul ($4.42(2) \times 10^{12} \text{ N m}^{-3}$) [44]. Mit einer elektronischen Bandlücke von 5.40 eV [1] ist Diamant transparent und Nichtleiter. Aufgrund der starken kovalenten Bindungen ist Diamant trotzdem ein hervorragender Wärmeleiter ($2200(200) \text{ W m}^{-1} \text{ K}$) [45]. Des Weiteren resultiert aus den starken kovalenten Bindungen eine hohe Schwellenenergie für atomare Verschiebungen T_d . Diamant ist daher ein strahlenhartes Material [8].

Die optischen Eigenschaften sind von großem Interesse bei der Untersuchung, Charakterisierung und Anwendung von Diamant. Die herausragenden physikalischen Eigenschaften machen das Material unter anderem für optische Anwendungen attraktiv.

2.3.3 Diamanttypen und Synthese

Die meisten natürlichen Diamanten bilden sich unter hohen Drücken und Temperaturen im Erdmantel. Sogenannte lithosphärische Diamanten kristallisieren im subkontinentalen lithosphärischen Mantel, in Tiefen von etwa 100 bis 200 km und Temperaturen um $1160(100) \text{ }^\circ\text{C}$, aus [46]. Sie werden aufgrund der Zusammensetzung ihrer Silikat- oder Sulfideinschlüsse in eklogitisch oder peridotitisch eingeteilt [46]. Sublithosphärische Diamanten, sogenannte supertiefe Diamanten kristallisieren vorwiegend in der Mantelübergangszone (410 bis 660 km) [46, 47] bei Temperaturen, die zwischen $100 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ höher liegen als bei lithosphärischen Diamanten [48]. Diamant entsteht des Weiteren unter anderem als Folge von Hochdruckmetamorphose [49] oder extraterrestrisch [50]. Weiterführende Informationen zu der Entstehung und dem Transport von natürlichen Diamanten finden sich in der Literatur [51–53]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit synthetischen Diamantproben gearbeitet.

Natürliche und synthetische Diamanten werden nach ihrem Gehalt und der Art ihrer chemischen Verunreinigungen klassifiziert. Reiner Diamant ist farblos. Durch das Vorhandensein von atomaren oder molekularen Unreinheiten oder Defekten werden Farbzentren gebildet. Es wird im Wesentlichen zwischen vier Diamanttypen unterschieden: Typ Ia, Ib, IIa und IIb. Ihre Klassifizierung nach Grad der Verunreinigung und die daraus resultierende Farbe sind

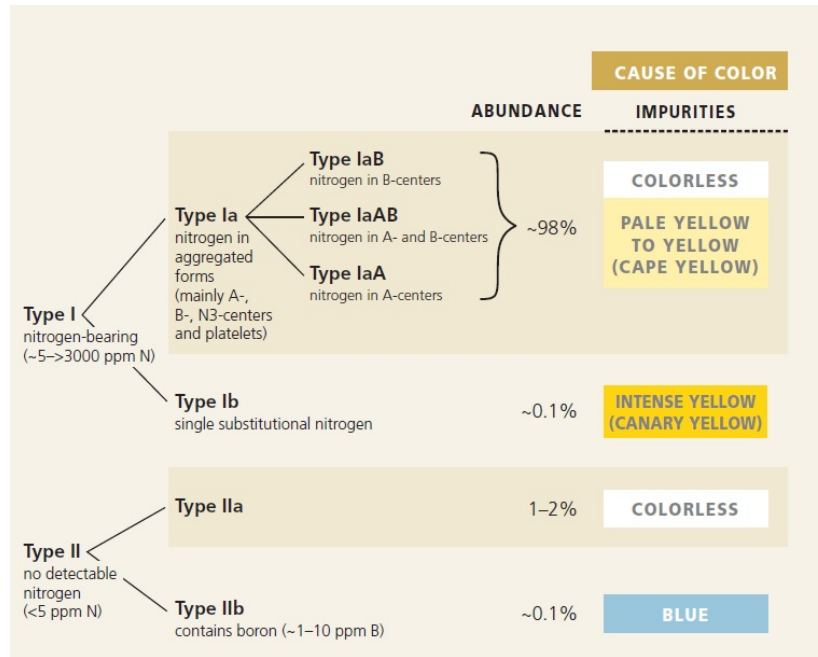


Abbildung 2.3: Klassifizierung von Diamanten nach Unreinheiten und Farbe, verändert nach [54].

in Abb. 2.3 dargestellt [54]. Stickstoff ist die häufigste elementare Verunreinigung in Diamant und führt zu einer gelben Verfärbung. Stickstoffhaltige Diamanten werden als Typs I klassifiziert, Diamanten ohne nachweisbaren Stickstoff (< 5 ppm) werden als Typ II eingestuft. Typ I Diamanten werden weiter nach ihrer Anordnung der Stickstoffatome, also der Art des Farbzenters in der Kristallstruktur unterteilt [55]. Typ Ib Diamanten beinhalten einzelne substituierte Stickstoffatome. Diamanten, die Stickstoff in komplexeren Aggregaten enthalten, werden als Typ Ia klassifiziert. Stickstoffverunreinigungen, die als Paar auftreten, werden als A-Zentrum klassifiziert. Diese können sich zu hoch-aggregierten B-Zentren wandeln, welche aus vier Stickstoffatomen und einer Gitterleerstelle bestehen. Diamanten vom Typ Ia werden weiter – abhängig von der relativen Häufigkeit von A- und B-Zentren – in IaB, IaAB oder IaA unterteilt (siehe Abb. 2.3). Eine weitere Art von Stickstoffaggregat sind N3-Zentren, die aus drei Stickstoffatomen bestehen. Stickstoff kann auch als wenige Atomschichten dicke Defektstruktur auftreten (engl.: platelets) [54]. Typ II Diamanten sind oft farblos oder braun. Eine ihrer Untergruppen, Typ IIb Diamanten, zeichnen sich durch Bor Verunreinigungen aus. Bor führt zu einer blauen Färbung und macht Diamant elektrisch leitfähig, was Typ IIb Diamanten zu Halbleitern macht [54].

Synthetische Diamanten haben gegenüber natürlichen Diamanten Vorteile im Einsatz in technischen Anwendungen. Durch die Kontrolle der Bildungsbedingungen synthetischer Diamanten kann ein Material mit Eigenschaften geschaffen werden, welches genau auf Endanwendungen zugeschnitten ist [56]. Die Synthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition, CVD) erfolgt durch die Reaktion flüchtiger Verbindungen (im Falle von Diamant meistens eine Mischung aus Wasserstoff (H) und Methan (CH₄) [57]) mit einem Substrat. Die Anregung des Gasgemisches unter kontrollierten Umgebungsbedingungen (Druck, Gasdurchflussrate, Temperatur usw.), die das Diamantwachstum begünstigen, führt zu einer Abscheidung des gewünschten Materials [57].

Die Synthese mittels des Hochdruck-Hochtemperatur Verfahrens (engl.: high pressure, high temperature, HPHT) wird in geheizten Hochdruck-Apparaten durchgeführt, in wel-

chen optimale Bildungsbedingungen für das Diamantwachstum geschaffen werden. Kohlenstoff wird zusammen mit metallischen Katalysemitteln eingebracht welche die Druck- und Temperaturbedingungen für die Diamantsynthese senken [58]. HPHT Diamanten beinhalten oft eine gewisse Menge an Stickstoff, welcher, wenn er während der Bildung von Diamant vorhanden ist, leicht in das Kristallgitter eingebaut wird. Mögliche Stickstoffquellen sind Stickstoffverunreinigungen im Katalysemittel, im Kohlenstoff Ausgangsmaterial sowie atmosphärischer Stickstoff in Leerräumen oder Poren in den Komponenten der Probenkammer [59].

2.3.4 Strahlenschädigung und Eigenschaftsänderung von Diamant und ionenbestrahlten Materialien

Zahlreiche Studien haben die Auswirkungen von Ionenbestrahlung auf Diamant als Funktion von Ionenart, Ionenenergie und Fluenz untersucht [60–86]. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten liegt auf strukturellen Veränderungen von Diamant durch die Bestrahlung und sie wurden, im Gegensatz zu dieser Arbeit, hauptsächlich mit niedrigen Ionenenergien oder leichten Ionen durchgeführt.

Ionenbestrahlung von Diamant führt zum Aufbrechen von sp^3 -Bindungen und zur Bildung von sp^2 -Bindungen, wodurch das Gitter teilweise graphitisiert wird [63]. Es ist bekannt, dass nach Überschreiten einer kritischen Schadensschwelle (engl.: critical threshold of damage, D_c) das Diamantgitter irreversibel graphitisiert wird [67, 72, 75]. Diese Schadensschwelle ist abhängig von der Dichte an Defekten im bestrahlten Diamant (Defektdichte). Die Defektdichte ist abhängig von den Bestrahlungsbedingungen wie Ionenart, Fluenz und Ionenenergie. Daher existiert für jede Bestrahlungsbedingung eine kritische Implantationsdosis (engl.: critical implantation dose), welche der Fluenz entspricht, bei der, bei gegebenen Bestrahlungsbedingungen, das Diamantgitter irreversibel graphitisiert wird [67].

Für Defektdichten von über $1 \times 10^{22} - 9 \times 10^{22}$ Leerstellen/cm³ kann mittels thermischen Glühens das graphitisierte Diamantgitter nicht mehr zu Diamant wiederhergestellt werden. Thermisches Glühen nach der Bestrahlung mit Dosen unterhalb des kritischen Schwellenwerts führt zu einer Rekristallisation von Diamant [67, 75].

Volumenänderung von Diamant durch Bestrahlung

Die Erzeugung von Frenkel-Paaren durch die Bestrahlung führt zu einer Volumenvergrößerung der bestrahlten Schicht und damit zur Verringerung der Dichte des Materials [75, 76]. Die Volumenzunahme des Materials geht mit einer Ausdehnung der Probenoberfläche einher. Die Volumenzunahme von Diamant durch Bestrahlung ist ein bekanntes Phänomen und wurde für verschiedene Implantationsbedingungen beobachtet, darunter die in Tab. 2.1 angeführten.

Es wurde von Fairchild et al. [75] vorgeschlagen, dass bei Erreichen von D_c die Spannung in Diamant dessen Zugfestigkeit übersteigt und das Material dadurch in eine amorphe Phase übergeht. Eine Reduzierung der Dichte von Diamant von $3.5(1) \text{ g cm}^{-3}$ [2] auf $3.0(1) \text{ g cm}^{-3}$ ist ein Hinweis auf das Erreichen von D_c [75]. Weiterer Schaden im Material verringert die Dichte weiter, bis diese bei $2.2(1) \text{ g cm}^{-3}$ gesättigt ist. Fairchild et al. [75] kommen zu dem Schluss, dass die Schadensproduktion in Diamant von der lokalen Dichte und Zugspannung abhängt und nicht nur von der Konzentration von Leerstellen.

Strukturänderung von Diamant durch Bestrahlung

Mehrere Arbeiten haben Bestrahlungsexperimente an Diamant durchgeführt und die Änderung der Struktur des Gitters mittels Raman-Spektroskopie untersucht (Tab. 2.2). Praver et

al. [68] beobachten nach der Bestrahlung mit 3.5 MeV He^+ Ionen das Auftreten von sp^3 -gebundenem amorphen Kohlenstoff mittels Raman-Spektroskopie. Sie zeigen, dass das gemessene Raman-Spektrum in guter Übereinstimmung mit der Phononen-Zustandsdichte von Diamant ist. Khomich et al. [87] haben Bestrahlungsexperimente mit Neutronen durchgeführt und diskutieren ebenfalls, dass strahlungsinduzierte Defekte zur Lockerung der Auswahlregeln führen und die Phononen-Zustandsdichte teilweise durch Raman-Spektroskopie beprobt werden kann.

Orwa et al. [64], Khmelnsky et al. [78] und Agulló-Rueda et al. [85] beobachten mit zunehmendem Schaden eine Verschiebung der Diamantlinie bei $1334(2) \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen, eine Verbreiterung der Mode, sowie das Auftreten von Peaks bei $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$. Orwa et al. [64] messen in dem hochgeschädigten Bereich, in einer Tiefe von etwa $5.5 \mu\text{m}$ keine scharfe Diamantlinie mehr. Arbeiten an neutronenbestrahltem Diamant beobachten ebenfalls eine Verschiebung der Diamantlinie zu kleineren Wellenzahlen sowie das Auftreten der genannten Maxima [82, 87]. Poklonskaya et al. [82] beobachten ab einer Schadensdichte von etwa 2×10^{22} Leerstellen/ cm^3 ebenfalls eine deutlich verbreiterte Diamantlinie ohne scharfe Komponente.

Tabelle 2.1: Parameter der Bestrahlung bei Volumenzunahme von bestrahltem Diamant in der Literatur.

Energie	Ionen	Max. Fluenz [Ionen/ cm^2]	Max. Reichweite [μm]	Ref.
30–450 keV	$\text{He}^+ - \text{I}^+$	2×10^{17}	0.2	[60]
24/350 keV	He^+	2.5×10^{17}	0.8	[81]
60 keV	B_2^-	3×10^{17}	0.5	[71]
500 keV	He	5×10^{16}	-	[75]
1.8 MeV	He	5×10^{17}	3	[73]
2 MeV	H	5×10^{17}	25	[73]
3 MeV	H	5×10^{17}	50	[73]
17 MeV	F	7.6×10^{17}	0.2	[60]
10–40 MeV	Au / Br	5×10^{14}	-	[83]

Tabelle 2.2: Parameter der Bestrahlung bei Raman-Spektroskopischen Untersuchungen von bestrahltem Diamant in der Literatur.

Energie	Ionen	Max. Fluenz [Ionen/ cm^2]	Max. Defektdichte [Leerstellen/ cm^2]	Max. Reichweite [μm]	Ref.
24–350 keV	He^+	5×10^{16}	3×10^{22}	-	[78]
3 MeV	He^{2+}	1×10^{17}	-	5.8	[64]
3.5 MeV	He^+	1×10^{17}	1×10^{23}	7	[68]
9 MeV	$^{11}\text{B}^{3+}$	4×10^{16}	3×10^{23}	5	[85]
130 MeV	Xe	6.5×10^{14}	-	8.3	[82]
112 MeV	Kr	8×10^{14}	-	9	[82]

Röntgenfluoreszenzanalyse an Diamant und ionenbestrahlten Materialien

Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: X-ray fluorescence, XRF) mit Synchrotronstrahlung wurde in verschiedenen Arbeiten durchgeführt, um Verunreinigungen wie Co, Fe und Ni in synthetischen Diamanten zu ermitteln [88–90]. Die detektierten Konzentrationen befanden sich im Bereich von ≈ 0.1 –500 ppm, je nach Art der Probe und Verunreinigung. Die Technik wurden nie angewandt, um die Menge von Ionen in Diamant nach der Bestrahlung zu bestimmen.

XRF Messungen an ionenbestrahlten Materialien wurden in früheren Arbeiten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (engl.: grazing incidence X-ray fluorescence, GIXRF) oder streifender Emissions-Röntgenfluoreszenz (engl.: grazing emission X-ray fluorescence, GEXRF) durchgeführt [91–93]. Dabei wird die einfallende oder emittierte Röntgenstrahlung unter streifenden Winkeln nahe dem kritischen Winkel für externe Totalreflexion beobachtet. Mit dieser Experimentanordnung werden verschiedene Tiefenbereiche innerhalb der Probe abgetastet [94]. Kayser et al. [91] und Hönicke et al. [92] bestimmten damit die Tiefenverteilung der Ionen von Al-implantierten Siliziumwafern, die mit Energien im Bereich von 1 – 50 keV (maximale Reichweite der Ionen: ≈ 150 nm) bestrahlt wurden. Sie fanden heraus, dass die aus den Experimenten ermittelten Ioneneindringtiefen gut mit den mit SRIM berechneten Ionenreichweiten übereinstimmen. Hönicke et al. [92] merken an, dass die Technik nicht einfach auf hochenergetisch bestrahlte Materialien angewendet werden kann, da die Reichweite der Ionen und damit die zu messenden Tiefen größer sind.

Änderung des elektrischen Widerstands von Diamant durch Bestrahlung

Diamant ist mit einem elektrischen Widerstand von 10^{20} Ω cm ein Nichtleiter [2]. Die Änderung des elektrischen Widerstands von neutronenbestrahlten Diamanten wurde von Vance et al. [95] als Funktion der relativen Dichteänderung untersucht. Sie beobachten eine Abnahme des elektrischen Widerstands der Diamantproben ab einer Dichtereduktion von $\Delta\rho/\rho_0 > 15\%$. Messungen an Proben mit $\Delta\rho/\rho_0 = 45\%$ ergaben Widerstände zwischen 0.01–1 Ω cm. Es gibt keine Arbeiten, in denen die Änderung des elektrischen Widerstands von ionenbestrahlten Diamanten untersucht wurde.

Härte von Diamant und Härteänderung von ionenbestrahlten Materialien

Diamant ist das härteste Material mit einer Mohs-Härte von 10 [7] und Indentationshärten, welche von 60–6000 GPa reichen [43], je nach Art des für die Härtemessungen genutzten Indenters und der Probe. Chaudhri [43] diskutiert die große Variation der Indentationshärten für Diamant. In der Arbeit wird, durch die Berechnung einer maximal zu erwartenden elastischen Härte, angegeben dass eine Vickers-Härte [96] größer als 232 GPa, wie von verschiedenen Autoren gemessen [97, 98], sehr unwahrscheinlich ist.

Mehrere Arbeiten diskutieren [99–102], dass die Indentationshärte von Diamant mit einem Vickers-Indenter (gleichseitige Pyramidenform) oder einem Berkovich-Indenter (dreiseitige Pyramidenform) [103] nicht exakt messbar ist, da die aus diesen Spitzen resultierenden Eindrücke nicht deutlich erkennbar oder unregelmäßig geformt sind. Zusätzlich sind Vickers-Indenter für die Messung von Diamant nicht geeignet, da sie beim Prüfen von Diamanten häufig brechen [43]. Chaudhri [43] schlägt vor, dass für das Messen von Diamant am besten ein Knoop-Indenter (rhombische Form) [100] aus hochreinen Diamanten vom Typ IIa oder ultrafeiner nano-polykristalliner Diamant verwendet werden sollten. Sumiya et al. [102] haben die Härte mit einem Knoop-Indenter gemessen und einen Wert von 130 GPa für ultrafeinen polykristallinen Nano-Diamant (Korngröße ≈ 10 nm) ermittelt.

Mehrere Arbeiten haben Nanoindentierung an verschiedenen Materialien durchgeführt um die Härteänderung durch Ionenbestrahlung zu ermitteln, darunter die in Tab. 2.3 angeführten.

Die Härteänderung durch Bestrahlung wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst und kann nicht ohne weiteres für unterschiedliche Ionenarten und -energien sowie unterschiedliche Zielmaterialien verglichen werden. Darüber hinaus spielt die Art des Indenters eine entscheidende Rolle bei der Untersuchung von Härtewerten. In der Literatur sind keine Daten zu Nanoindentierungsmessungen an ionenbestrahltem Diamant zu finden.

Tabelle 2.3: Parameter der Bestrahlung bei Härteänderung von ionenbestrahlten Materialien in der Literatur.

Energie	Ionen	Zielmaterial	Max. Fluenz [Ionen/cm ²]	Ref.
40 keV	B ⁺	SiC	2×10^{17}	[104]
80 keV	N ₂ ⁺	SiC	2×10^{18}	[104]
0.5–1.8 MeV	H ⁺	Wolfram	-	[105]
2 MeV	W ⁺	Wolfram	1×10^{15}	[105]
4 MeV	Au ₂ ⁺	SiC	2×10^{16}	[106]
4 MeV	Xe ⁺	SiC	2×10^{16}	[106]
74 MeV	Kr	Ti ₃ (Si,Al)C ₂	1×10^{15}	[107]
92 MeV	Xe	Ti ₃ (Si,Al)C ₂	1×10^{15}	[107]
2.6 GeV	²³⁸ U	Graphit	1×10^{13}	[108]

Die in Tab. 2.3 gelisteten Arbeiten beobachteten überwiegend eine Zunahme der Härte der Materialien nach der Bestrahlung, abhängig von der angewendeten Fluenz. Im Falle des mit 2.6 GeV ²³⁸U bestrahlten Graphit beobachtete Manika et al. [108] eine Zunahme der Härte bis zu 500 %. Sie kamen zu dem Schluss, dass dies auf die Umwandlung von Graphit in Glaskohlenstoff (engl.: glassy carbon) zurückzuführen ist. Glaskohlenstoff ist eine *sp*² Form von Kohlenstoff und weist aufgrund seiner Struktur hohe Festigkeitseigenschaften auf [109]. Die Experimente wurden mit einem Berkovich-Diamantenindenter durchgeführt.

Im Gegensatz zu den anderen Studien beobachten Kerbiriou et al. [106] eine Abnahme der Härte von maximal 47 % und 44 % nach der Bestrahlung von SiC bei Raumtemperatur mit 4 MeV Au²⁺ und 4 MeV Xe⁺ Ionen. Die Reichweite der Ionen in SiC betragen jeweils 0.98 µm bzw. 0.61 µm. Sie beobachten, dass die Härte für Bestrahlungsdosen unter ≈ 0.15 dpa zunimmt und für die Bestrahlung mit höheren Fluenzen, welche maximal ≈ 1.5 dpa entsprechen, abnimmt. Sie schließen daraus, dass die Abnahme der Härte mit der Amorphisierung von SiC zusammenhängt. Die Experimente wurden mit einem Berkovich-Diamant-Indenter durchgeführt.

Ätzverhalten von Diamant

Ätzverfahren werden in Trocken- und Nassätzen unterteilt und zur Entfernung oder Oberflächenglättung von Materialien eingesetzt. Nassätzen wird mit flüssigen Chemikalien durchgeführt, während die Materialabtragung bei Trockenätzen mittels Teilchenbeschuss oder dem Einsatz plasmaaktiverter Gase erfolgt [110]. Das Ätzen von Diamant ist, ohne Aktivierung, nur bei erhöhten Temperaturen möglich da dieser dann nicht mehr chemisch inert ist. Diamant kann sowohl durch Reduktion zu Kohlenwasserstoff mittels wasserstoffhaltigen Verbindungen, als auch durch Oxidation zu CO und CO₂ geätzt werden. Im Vergleich zu Reduktionsprozessen ist Oxidation bei niedrigeren Temperaturen möglich [111]. Oxidation von Diamant wurden für

verschiedenen Ätzverfahren beobachtet, darunter Gasphasenätzen mit Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf, Plasmaätzen mit Sauerstoff und Nassätzen [112–116], wobei Nassätzen mit flüssigem KNO_3 bei Temperaturen oberhalb von 798 K eine gängige Methode zum Ätzen von Diamant ist [111].

Einkristalldiamant zeigt die schnellsten Oxidationsraten für die $\{111\}$ Flächen und die langsamsten für $\{100\}$ Flächen, wobei Aktivierungsenergien von 172 kJ mol^{-1} – 260 kJ mol^{-1} benötigt werden. Die Rate wird von der Bindungsstärke der C-C Bindung in Diamant limitiert, da maximal eine C-C Bindung aufgebrochen werden kann. Das Ätzen ist daher irreversible und findet Schicht für Schicht an den Flächen statt, was zu einer Aufräumung der Oberfläche führt. Das Vorhandensein von Defekte im Kristallgitter, wie Versetzungen, Stapelfehler und Korngrenzen führt zu Ätzgruben auf den geätzten Flächen. Deren Bildung wird daher mit Defektekstrukturen im geätzten Kristall in Verbindung gebracht [111].

De Theije et al. [114] haben sowohl $\{100\}$ als auch $\{111\}$ Diamantflächen mit flüssigem KNO_3 bei Temperaturen von 873 K – 1173 K geätzt und beobachten eine Bildung von quadratischen Ätzkuhlen mit sehr geraden Seiten für geätzte $\{100\}$ Flächen und dreieckige Gruben für geätzte $\{111\}$ Flächen. Khokhryakov et al. [115] beobachten ebenfalls dreieckigen Ätzkuhlen nach dem Ätzen von $\{111\}$ Diamantflächen mit KNO_3 . Die Bildung der Ätzgruben führen sie auf freigelegten oberflächennahen Versetzungsfehlern in der Diamantstruktur zurück.

Yao et al. [116] haben Ätzversuche an Diamant $\{100\}$ Flächen mit flüssigem $\text{KCl} + \text{KOH}$ für 5 Stunden bei 1373 K durchgeführt und die Rate der Materialabtragung an der Oberfläche bestimmt. Die Probendicke war nach dem Ätzen um 10 % verringert, woraus eine Ätzrate von $2 \mu\text{m h}^{-1}$ für die $\{100\}$ Flächen errechnet wurde. Neben einer Glättung der Probenoberflächen durch das Ätzen beobachten sie ebenfalls die Bildung von pyramidenförmigen Ätzkuhlen, deren Bildung sie auf das Vorhandensein von Kristalldefekten entlang der $[001]$ -Richtung zurückführen.

Es wurde beobachtet, dass andere Kohlenstoffverbindungen, wie amorpher Kohlenstoff und Graphit durch Plasmaätzen mit Sauerstoff [117] sowie durch Wasserstoffätzen [113] schneller entfernt werden können als Diamant. Ätzen wird daher unter Anderem angewandt um Diamant von graphitischen Verunreinigungen zu reinigen [113]. Es gibt in der Literatur keine Arbeiten, die die Auswirkungen von Nassätzen mittels KNO_3 an ionenbestrahlten Diamanten untersuchen.

2.4 Zirconiumdioxid

2.4.1 Struktur und Eigenschaften von Zirconiumdioxid

Reines Zirconiumdioxid (ZrO_2) existiert in drei verschiedenen Kristallstrukturen. Bei Raumtemperatur liegt es in einer monoklinen Kristallstruktur vor. Bei etwa 1447 K findet eine Phasentransformation in tetragonales ZrO_2 statt. Kubisches ZrO_2 ist ab Temperaturen über 2650 K stabil und besitzt einen Schmelzpunkt von 2950 K [13].

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich mit kubischem ZrO_2 gearbeitet, weshalb hier nur auf die Struktur und Eigenschaften von kubischem ZrO_2 eingegangen wird. Kubisches ZrO_2 kristallisiert in der idealen Fluoritstruktur (Abb. 2.4) in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit dem Gitterparameter $a = 5.1 \text{ \AA}$ [118]. Die Zr-Kationen sind oktaedrisch koordiniert, befinden sich an den Ecken der Elementarzelle, sowie auf halber $[110]$ Richtung und bilden ein flächenzentriertes kubisches (fcc) Gitter. Die O-Anionen besetzen die tetraedrischen Zwischengitterplätze des fcc-Gitters sind. Die Zr-O-Abstände betragen $\approx 2.2 \text{ \AA}$ [118].

Unter Zugabe von Stabilisatoren kann die kubische Struktur von ZrO_2 auch bei Raumbedingungen stabilisiert werden. Bei dem für die Synthese zugefügten Stabilisator handelt

es sich um niedervalente Kationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} oder Y^{3+} [16], wobei eine Stabilisierung mit Y^{3+} die gängigste Methode ist. Die Y^{3+} Ionen ersetzen die Zr^{4+} Ionen in der Kristallstruktur [119]. Aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeiten der Ionen kommt es zu einem Auftreten von Sauerstoffleerstellen (Punktdefekte) [13]. Im Fall von Yttriumoxid-stabilisiertem kubischem Zirconiumdioxid (engl.: Yttria stabilised cubic zirconia, YSZ) kommt es zu Leerstellen, da vier O^{2-} Ionen in der Struktur von drei O^{2-} Ionen ersetzt werden [120] (Abb 2.5). Die Sauerstoffleerstellen nehmen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung von kubischem ZrO_2 ein [14], da sie eine Umwandlung in die monokline Phase verhindern [119]. Das Zirconiumdioxid-Yttriumoxid-Phasendiagramm ist in Abb. 2.6 dargestellt. Ab einem $\text{YO}_{1.5}$ Gehalt von 15 mol% (≈ 8 mol% Y_2O_3) ist die kubische Phase von ZrO_2 bei Raumtemperatur stabil [121]. Die Synthese von kubischem ZrO_2 erfolgt üblicherweise mittels des Skull-Schmelzverfahrens [14, 122].

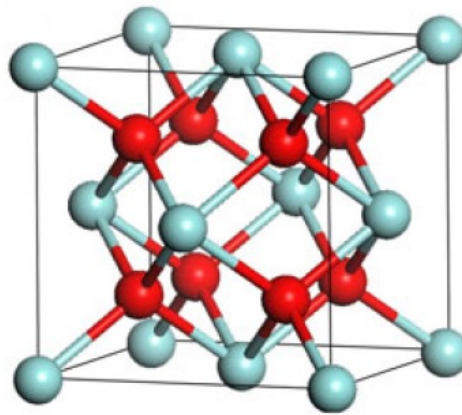


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von kubischem ZrO_2 (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), mit Zr-Kationen (blau) und O-Anionen (rot) [13].

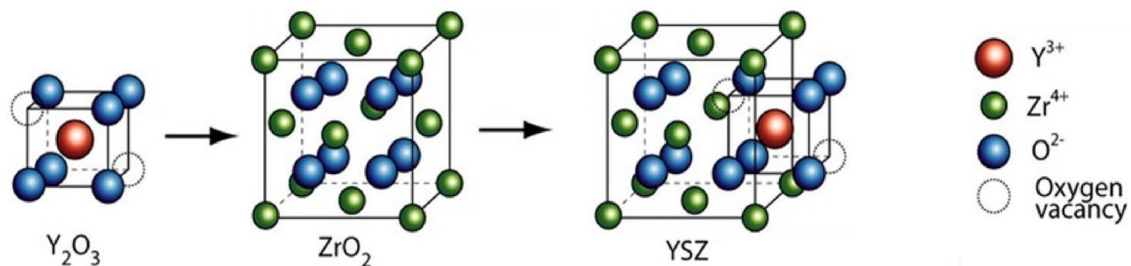


Abbildung 2.5: Schema der Bildung von Sauerstoffleerstellen in ZrO_2 nach der Zugabe von Y_2O_3 zur Stabilisierung der kubischen Phase, aus [120].

Die physikalischen und optischen Eigenschaften von synthetischem kubischem ZrO_2 variieren abhängig von der Art und Menge des zur Synthese verwendeten Stabilisators [14]. Mit einer Härte von 8 – 8.5 auf der Mohshärte-Skala ist kubisches ZrO_2 relativ hart. Es besitzt einen relativ hohen Brechungsindex von 2.15 – 2.18, hat eine Dichte von $5.6 - 6.0 \text{ g cm}^{-3}$ [15], ist chemisch extrem inert [14] und hat eine Bandlücke von 3.8 eV [123].

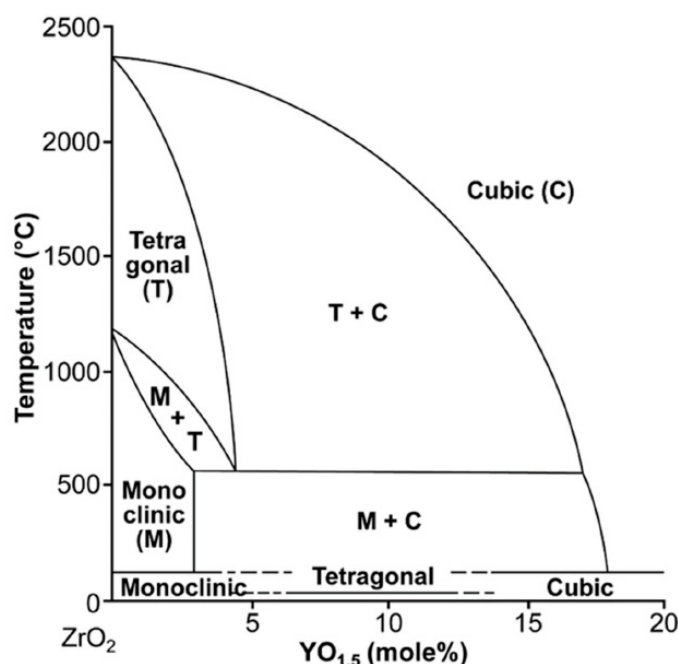


Abbildung 2.6: Zirkoniumdioxid-Yttriumoxid-Phasendiagramm, verändert von [124], aus [121].

2.4.2 Strahlenschädigung von Zirkoniumdioxid

Die Auswirkungen von Ionenstrahlung auf die verschiedenen Modifikationen von ZrO₂ wurden vielseitig untersucht. Da in dieser Arbeit ausschließlich Yttriumoxid-stabilisiertes kubisches ZrO₂ untersucht wurden, wird im Folgenden nur auf Bestrahlungsexperimente von kubisch stabilisiertem ZrO₂ eingegangen. Die Reaktion von kubischem ZrO₂ auf Ionenbestrahlung wurde für eine große Vielfalt von Bestrahlungsparametern durchgeführt, darunter die in Tab. 2.4 aufgeführten.

In keiner der in Tab. 2.4 angeführten Arbeiten, welche einen großen Bereich von Ionenenergien und dpa Werte bis zu 100 abdecken [125], wird eine Amorphisierung oder eine wesentliche Änderung der Struktur von kubischem ZrO₂ beobachtet. Mittels einer Vielzahl von analytischen Methoden wurden strukturelle und mikrostrukturelle Änderungen des Materials untersucht, darunter Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy, SEM), Mikro- und Nanoindentierung sowie Raman-Spektroskopie.

In den meisten dieser Studien wurden die bestrahlten ZrO₂ Proben mittels Rutherford Backscattering Spectroscopy und Ion-channeling (RBS/C) untersucht [16, 17, 22, 125–130]. Dabei wurde unter anderem die Störung der Zr⁴⁺ und O²⁻ Untergitter als Funktion der Bestrahlungsfluenzen bestimmt und die Tiefenverteilung der Schädigung untersucht. Die Arbeiten zeigen eine Akkumulation des Schadens in der maximalen Reichweite der Ionen, wobei die meisten Studien mit niedrigenergetischen Ionen durchgeführt wurden, welche geringere Reichweiten in ZrO₂ haben. Gentils et al. [129] zeigen, dass konstante Werte für Defektkonzentrationen in beiden Untergitter (Zr⁴⁺ und O²⁻) auch für Ionen mit Reichweiten von > 500 nm messbar sind.

Tabelle 2.4: Parameter der Bestrahlung von kubisch stabilisiertem ZrO_2 in der Literatur.

Energie	Ionen	Max. Fluenz [Ionen/cm ²]	Ref.
30 – 450 keV	$\text{He}^+ - \text{I}^+$	2×10^{17}	[22]
60 keV	Xe^{2+}	2×10^{16}	[131]
150 keV	Ar^+	1×10^{15}	[132]
240 keV	Xe^+	1×10^{17}	[17]
370 keV	Xe^{2+}	1×10^{16}	[133]
400 keV	Kr^{2+}	1×10^{17}	[134, 135]
400 keV	Xe^{2+}	3×10^{16}	[127, 128]
1.5 MeV	Xe^+	2×10^{16}	[131]
4 MeV	Au	5×10^{15}	[125]
72 MeV	I^+	5×10^{15}	[16, 126]
80 MeV	Ag^{6+}	1×10^{14}	[134, 135]
70 – 931 MeV	$^{20}\text{Ne} - ^{208}\text{Pb}$	1×10^{14}	[129]
944 MeV	Pb^{53+}	1×10^{13}	[130]
940 MeV	Pb	4×10^{13}	[136, 137]
145 MeV – 2.6 GeV	$^{13}\text{C} - ^{238}\text{U}$	1×10^{15}	[138]

Defektbildung in Zirconiumdioxid

Thomé et al. [22] zeigen, dass die Schadensakkumulation für die Bestrahlung mit den meisten Ionen in verschiedenen Stufen abläuft, die im Wesentlichen von der Anzahl der dpa abhängig sind. Ihre Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit früheren RBS/C-Experimenten an bestrahltem ZrO_2 [126–128]. Thomé et al. [22] beobachten eine erste Schadensstufe bis ≈ 2 dpa, welche mit der Bildung von kleinen isolierten Defektstrukturen einhergeht. Moll et al. [125] kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Sie beobachten bei niedrigen Fluenzen und dpa Werten bis ≈ 5 einen regelmäßigen Anstieg des Schadens und der Spannung im kubischen ZrO_2 . Thomé et al. [22] beobachten für Schäden mit dpa zwischen 2 und 5 eine Bildung von ausgedehnten Gitterfehlern. Für dpa Werte über 5 beobachten sie eine zunehmende Dichte von Gitterfehlern. Moll et al. [125] beobachten für dpa Werte zwischen 5 und 20 einen Anstieg des Schadens sowie eine Abnahme der Spannung im Material. Dieser Schaden ist auf eine Bildung von Versetzungsschleifen (engl.: dislocation loops) zurückzuführen, die sich mit steigender Defektdichte zu einem Netzwerk von Versetzungsfehlern zusammenschließen. Für höhere Schäden (> 20 dpa) beobachten sie eine Reorganisation der Versetzungen in schwach geschädigten Regionen mit Abmessungen von ≈ 100 nm. Dies führen sie auf eine Reduzierung der freien Energie des Systems zurück.

Garrido et al. [130] haben Bestrahlungsexperimente von kubischem ZrO_2 mit 944 MeV Pb^{53+} -Ionen durchgeführt. Die Ionen haben eine Eindringtiefe von 29 μm und ein elektronisches Bremsvermögen von 44 keV/nm. Sie beobachten mittels TEM Ionenspuren bei niedrigen Fluenzen ($\approx 10^{11}$ Ionen/cm²) innerhalb des gesamten bestrahlten Volumens. Des Weiteren sehen sie hohle Tracks nahe der Oberfläche (bis ≈ 100 nm) der bestrahlten Proben in denen sich kein Material mehr befindet. Mittels AFM messen sie kleine Hügel an der Stelle wo einzelne Ionen auf das Material getroffen sind. Bei höheren Fluenzen ($\approx 10^{13}$ Ionen/cm²) kommt es zu einer Überlappung der Spuren und einer Änderung der Mikrostruktur des Materials. Garrido

et al. [130] beobachten dann mittels RBS/C und XRD die Bildung von Mikrodomänen mit einer mittlere Länge von ≈ 60 nm.

Härte und Härteänderung von Zirconiumdioxid durch Bestrahlung

Bekale et al. [136] haben Bestrahlungsexperimente mit 940 MeV Pb-Ionen an polykristallinem kubischen ZrO_2 durchgeführt. Die Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von jeweils 44.5 keV/nm und 0.1 keV/nm und eine Eindringtiefe von 28 μm . Zur Messung der Härte wurde Nanoindentierung mit einem Berkovich-Indenter durchgeführt. Für die pristinen Proben beobachten sie eine Nanohärte von 12–16 GPa und eine Zunahme der Härte mit steigender Fluenz für die bestrahlten Proben von $\approx 2(1)$ GPa. Die Zunahme ist stärker für Proben mit kleinerer Korngröße. Sickafus et al. [133] haben Nanoindentierung an mit 370 keV Xe^{2+} -Ionen bestrahlten ZrO_2 Einkristallen durchgeführt. Für pristines kubisches ZrO_2 erhalten sie eine Nanohärte von 21(1) GPa. Sie beobachten ebenfalls einen Anstieg der Härte von $\approx 2(1)$ GPa für Fluenzen bis 1×10^{16} Ionen/ cm^2 .

Kurpaska et al. [132] haben Bestrahlungsexperimenten mit 150 keV Ar^+ -Ionen an Yttriumoxid-stabilisiertem Zirconiumdioxid durchgeführt. Die Reichweite der Ionen betrug 200 nm. Die Härtemessungen wurden mit Berkovitch-förmigen Diamant- und cBN-Indentern durchgeführt. Für pristines YSZ messen sie eine Härte von 9.2(2) GPa. Für die Proben die mit maximaler Fluenz bestrahlt wurden (1×10^{15} Ionen/ cm^2), welche 1.2 dpa entspricht, messen sie einen Härteanstieg von 5(1) GPa. Sie führen die Zunahme der Härte auf steigende Spannung im Material durch eingebrachte Defekte zurück.

Strukturänderung von Zirconiumdioxid durch Bestrahlung

Sattonnay et al. [137] haben die Spannung in mit 940 MeV Pb-Ionen bestrahlten polykristallinem YSZ Proben mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction, XRD) und der $\sin^2\psi$ Methode ermittelt. Bei dieser Methode zur Spannungsmessung wird die Verschiebung eines Beugungspeaks für verschiedene ψ -Winkel ermittelt [139]. Sie messen eine zunehmende Spannung im Material mit steigender Fluenz. Die XRD Daten zeigen ebenfalls, dass der Gitterparameter mit steigender Fluenz größer wird. Dies weist auf eine Volumenzunahme des Materials als Folge von Defektbildung hin, welche zur Zunahme von Spannung in den Proben führte. Trotz der Schädigung wird eine erhöhte Bruchzähigkeit des Materials mit zunehmender Fluenz ermittelt. Bekale et al. [136] schlussfolgern, dass die erhöhte Bruchzähigkeit eine Folge der erhöhten Spannung in oberflächennahen Bereichen der Probe ist.

Kalita et al. [134] haben an mit 80 MeV Ag^{6+} Ionen bestrahlten polykristallinen YSZ Proben unter anderem Raman-Spektroskopie durchgeführt. Das elektronische Bremsvermögen der Ionen liegt bei 19.9 keV/nm, die Reichweite der Ionen bei 7.2 μm . Sie beobachten eine Verbreiterung sowie eine zunehmende Asymmetrie der F_{2g} Mode von YSZ. Dies ist auf eine Zunahme der strukturellen Unordnung und/oder eine Abnahme der Kristallinität der Proben durch Bestrahlung zurückzuführen.

KAPITEL 3

Experimente

3.1 Proben

3.1.1 Diamant

Die Experimente wurden an synthetischen Diamant Einkristallen und polykristallinen Proben durchgeführt (Abb. 3.1). Diese wurden bei Element Six erworben [140]. Die Proben wurden entweder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder durch das Hochdruck-Hochtemperatur (HPHT) Verfahren synthetisiert [56]. Die Eigenschaften der verschiedenen Proben sind in Tab. 3.1 aufgeführt. Alle Proben haben polierte Oberflächen, mit Ausnahme der Proben EP Poly [Abb. 3.1 (d)]. Die vom Hersteller angegebenen Rauheiten sind in Tab. 3.1 gelistet. Die Proben EP Poly ist mit Bor dotiert und hat nach Herstellerangaben einen spezifischen Widerstand von $0.02(3)$ – $0.18(3)$ Ω cm [140]. Bei den Oberflächen der Einkristallproben handelt es sich um $\{100\}$ -Flächen.

Tabelle 3.1: Herstellerangaben der Eigenschaften der für die Experimente benutzten Diamantproben.

Proben-name	Abmessung (mm)	B Gehalt (ppm)	N Gehalt (ppm)	Rauheit (nm)	Synthese	Proben Typ
SC CVD	$3 \times 3 \times 0.3$	< 0.05	< 1	< 30	CVD	Einkristall IIa
SC Ib	$3 \times 3 \times 0.3$	< 0.1	< 200	< 30	HPHT	Einkristall Ib
TM 100	$10 \times 10 \times 0.5$	< 0.0005	< 0.05	< 50	CVD	polykristallin
EP Poly	$5 \times 5 \times 0.45$	1100-4500	< 0.05	≈ 50000	CVD	polykristallin

3.1.2 Zirconiumdioxid

Die synthetischen kubischen Zirconiumdioxid Proben wurden bei Korth Kristalle erworben [141]. Sie sind mit Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiert und enthalten laut Herstellerangaben ≈ 9 Mol-% Yttrium. Die Proben haben eine Abmessung von $5 \times 5 \times 0.5$ mm³ und polierte Oberflächen. Ein Aufnahme einer Probe ist in Abb. 3.2 gezeigt.

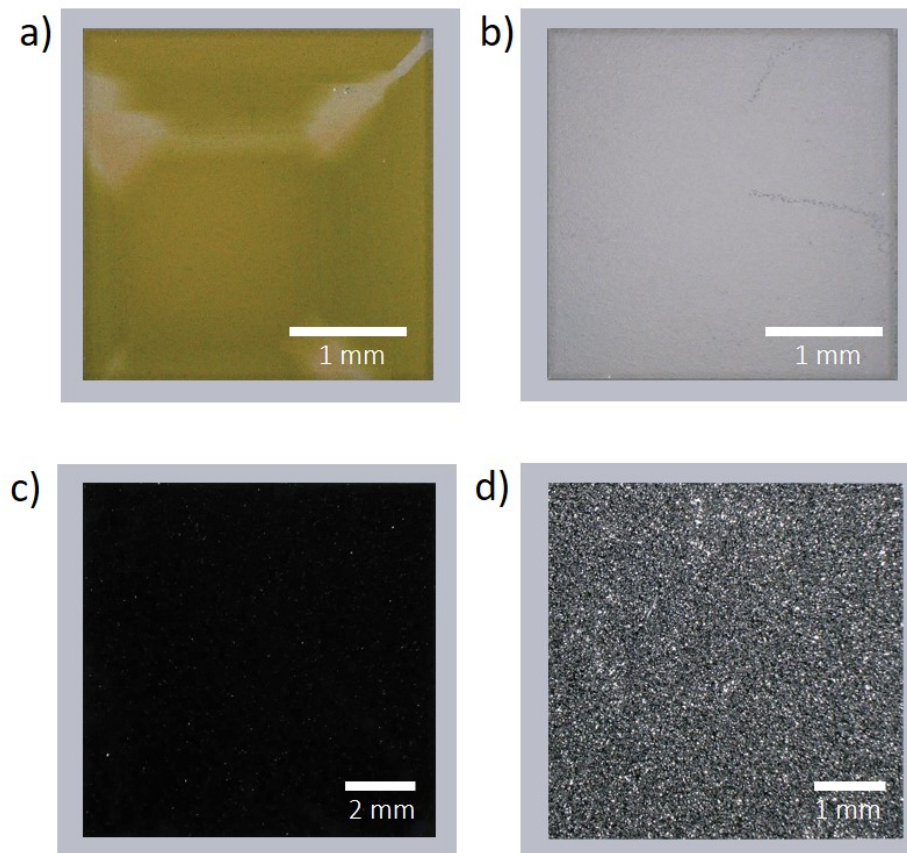


Abbildung 3.1: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der Diamant Einkristallproben (a) SC Ib und (b) SC CVD und der polykristallinen Proben (c) TM 100 und (d) EP Poly. Die unregelmäßige Farbe der Probe SC Ib weist auf eine inhomogene Stickstoffverteilung in der Probe hin.

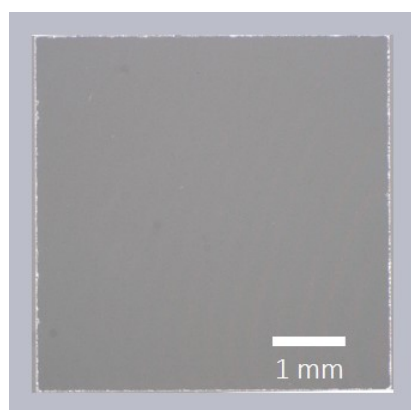


Abbildung 3.2: Auflichtmikroskopische Aufnahme einer Yttriumoxid-stabilisierten kubischen ZrO_2 Probe.

3.2 Ionenbestrahlung

3.2.1 Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen

Am Ion Implantation Laboratory des Instituts für Physik an der Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasilien wurden Ionen-Bestrahlungsexperimente durchgeführt. Das Institut verfügt über einen 3 MV Tandetron Beschleuniger mit einer zweistufigen Ionenbeschleunigung. Sechs verschiedene Beamlines ermöglichen Ionenimplantation sowie Ionenstrahlanalyse mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS), Partikel-induzierte Röntgenemission (engl.: Particle-Induced X-ray Emission, PIXE) und nuklearer Reaktionsanalyse. Ein schematischer Aufbau des Beschleunigers ist in Abb. 3.3 dargestellt.

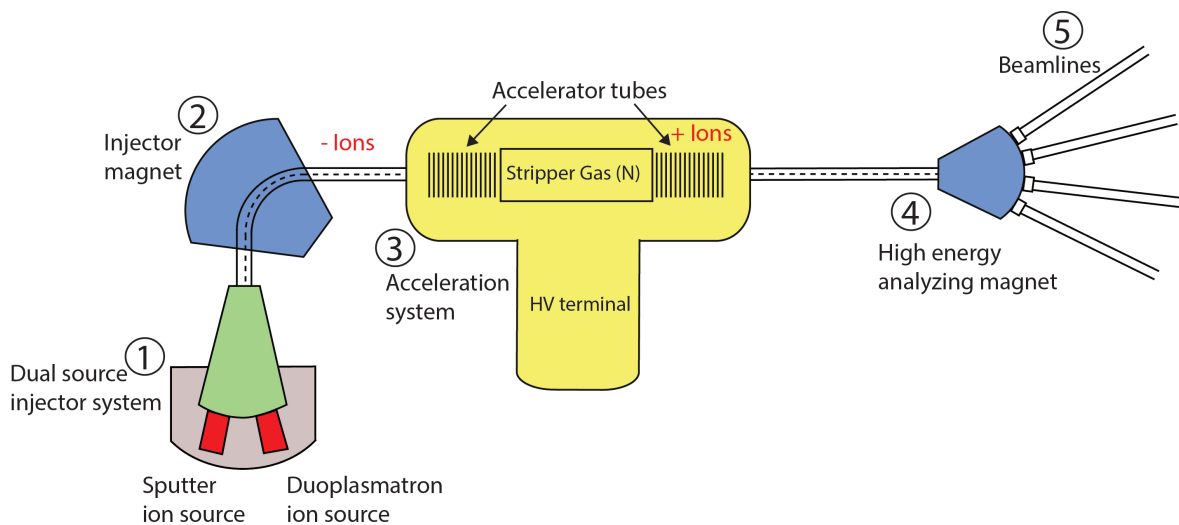


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des 3 MV Tandetron Beschleunigers am Ion Implantation Laboratory der UFRGS, verändert nach [142].

Das Beschleunigersystem verfügt über ein Dual-Source-Injektorsystem [(1) in Abb. 3.3] bestehend aus einer Duoplasmatron Ionenequelle sowie einer Sputter-Ionenquelle [143, 144]. Die Au-Ionen wurden mit der Sputter-Ionenquelle erzeugt. Bei diesem Prozess der Ionenerzeugung wird Cäsiumdampf erzeugt und zwischen eine gekühlte Kathode und eine erhitzte ionisierende Oberfläche geleitet. Ein Teil des Cäsiums kondensiert auf der Vorderseite der Kathode und ein Teil wird durch die heiße Oberfläche ionisiert. Das ionisierte Cäsium beschleunigt als Folge einer anliegenden Potentialdifferenz in Richtung der Kathode (Sputtertarget), welche aus dem für den Ionenstrahl gewünschten Element besteht, und schlägt dabei Partikel heraus. Beim Durchgang durch die kalte, kondensierte Schicht von Cäsium werden Elektronen aufgenommen und negative Ionen von der Kathodenoberfläche beschleunigt [144].

Nach der Ionenerzeugung wird der Strahl auf etwa 100 keV vorbeschleunigt, anschließend findet eine Massenseparation mittels eines Magneten statt [(2) in Abb. 3.3], welcher die Ionen ablenkt und in das Beschleunigerrohr injiziert. Das Beschleunigungssystem [(3) in Abb. 3.3] befindet sich in einem Drucktank welcher mit einem Isoliergas (SF_6) gefüllt ist, um Entladung zu verhindern. In der Mitte des Rohres ist eine positive Hochspannung (3 MV) angelegt und die negativen Ionen werden durch das elektrostatische Feld in Richtung dieser beschleunigt. In die Mitte des Beschleunigungsrohres wird Stickstoff (N) injiziert. Gas-Stripping findet statt, indem die Ionen mit dem N kollidieren und ihnen dabei Elektronen entzogen werden. Der nun aus positiven Ionen unterschiedlicher Ladungszustände bestehende Strahl wird weiter

beschleunigt. Nach Verlassen des Beschleunigerrohrs werden die Ionen mittels eines magnetischen Feldes nach ihrer Ladung separiert [(4) in Abb. 3.3] und in die gewünschte Beamline geleitet [(5) in Abb. 3.3] [143].

Die Proben wurden an dem 3 MV-Tandetron-Beschleuniger mit 14 MeV Au^{6+} -Ionen bestrahlt. Der Ionenstrahl hatte einen Durchmesser von wenigen Millimetern und wurde über eine $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große Fläche gerastert. Die verschiedenen Diamantproben (SC Ib, SC CVD, TM 100, EP Poly) und YSZ Proben wurden gleichzeitig bestrahlt. Während der Bestrahlung wurden die Proben hinter einer 2 mm dicken Stahlmaske mit runden Löchern von 2 mm Durchmesser platziert (Abb. 3.4). Dies führte zu einem 2 mm großen bestrahlten Spots auf jeder Probe, umgeben von pristinem Material. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich von pristinem und bestrahltem Material.

Der Probenhalter wurde mittels Klammern in der Probenkammer angebracht [Abb. 3.4 (c)]. Um Gitterführungseffekte (engl.: channelling) zu vermeiden, wurde der Probenhalter mittels eines zusätzlichen Klebestreifens um wenige Grad geneigt eingebaut. Vor Beginn der Bestrahlung wurde in der Probenkammer ein Vakuum von $< 10^{-6}$ mbar erzeugt. Die Optimierung der Ionen Injektion erfolgte durch Anpassen des Kathoden-Stroms und der Spannung am Au-Filament. Die Spannung der Magneten wurden für die Massenselektion der entsprechenden Ionen eingestellt.

Die Bestrahlung wurde mit einem Fluss von 10^{13} Ionen/ cm^2 durchgeführt. Ein Set von Proben, bestehend aus jeweils einem Probentyp Diamanten und einer Probe YSZ wurden nach dem Erreichen einer Fluenz von $5.3(8) \times 10^{14}$ Ionen/ cm^2 vom Probenhalter entfernt. Zwei weitere Sets von Proben wurden mit einer maximalen Fluenz von $2.4(4) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2 bestrahlt. Die Maske wurde zwischen den verschiedenen Bestrahlungseinheiten etwas verschoben, was zu verschiedenen stark bestrahlten Bereichen auf den Proben mit unterschiedlichen Fluenzen führte ($5.3(8) \times 10^{14}$, $1.8(3) \times 10^{15}$, $2.4(4) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2). Die Bestrahlung erfolgte unter senkrechtem Strahleinfall und bei Umgebungstemperatur.

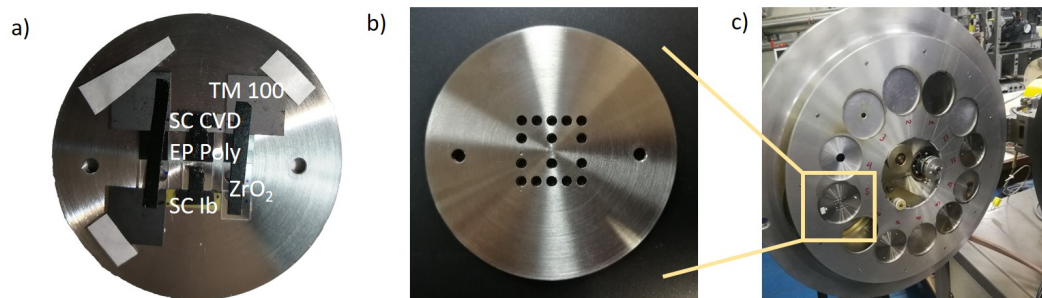


Abbildung 3.4: Probenhalter für die Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen (a) Rückseite mit Anordnung der Proben (b) Vorderseite mit Löchern und (c) Fixierung des Probenhalters in der Probenkammer

3.2.2 Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen

Weitere Bestrahlungsexperimente wurden am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in Darmstadt durchgeführt. Die Anlage an der GSI besteht aus zwei miteinander verbundenen Beschleunigereinheiten, dem Linearbeschleuniger (engl.: Universal Linear Accelerator, UNILAC) der als Injektor für den Ringbeschleuniger SIS18 dient. Im UNILAC können sämtliche Ionen bis $^{238}\text{U}^{29+}$ auf Energien bis zu 11.4 MeV/u beschleunigt werden.

Der UNILAC besteht aus verschiedenen Ionenquellen, einer Bunching-Sektion, einer Stripper-Sektion und einem Alvarez-Beschleuniger und ist schematisch in Abb. 3.5 dargestellt. Die zur Bestrahlung genutzten Au-Ionen werden zunächst mit einer Penning Ionization Gauge (PIG) Ionenquelle [(1) in Abb. 3.5] erzeugt. Nach der Extraktion wird der Ionenstrahl gebündelt und entlang eines 9 m langen Radio-Frequency-Quadrupole (RFQ) auf 120 keV/u vorbeschleunigt. Der gebündelte Strahl wird entlang von Inter-Digital (IH)-Hohlräumen auf etwa 5% Lichtgeschwindigkeit (1.4 MeV/u) weiter beschleunigt [(2) in Abb. 3.5]. Anschließend wird der Ladungszustand der Ionen mittels Gas-Stripping erhöht [(3) in Abb. 3.5]. Die Ionen liegen dann in unterschiedlichen Ladungszuständen vor. Mittels eines Magnetfeldes werden Ionen mit einer bestimmten Ladung q selektiert. Die Beschleunigung auf die Endenergie von (11.4 MeV/u) erfolgt entlang der Post-Stripper-Strecke, die fünf Alvarez-Hohlräume umfasst [(4) in Abb. 3.5]. Materialwissenschaftliche Experimente mit den im UNILAC beschleunigten Ionen werden entweder an Beamlines des M-Zweigs oder der X0-Beamline durchgeführt [(5) in Abb. 3.5]. Der Ionenstrahl kann durch einen Transferkanal in das SIS18 Schwerionensynchrotron geleitet werden, wo die Ionen auf Energien bis zu 1000 MeV/u beschleunigt werden [145–147].

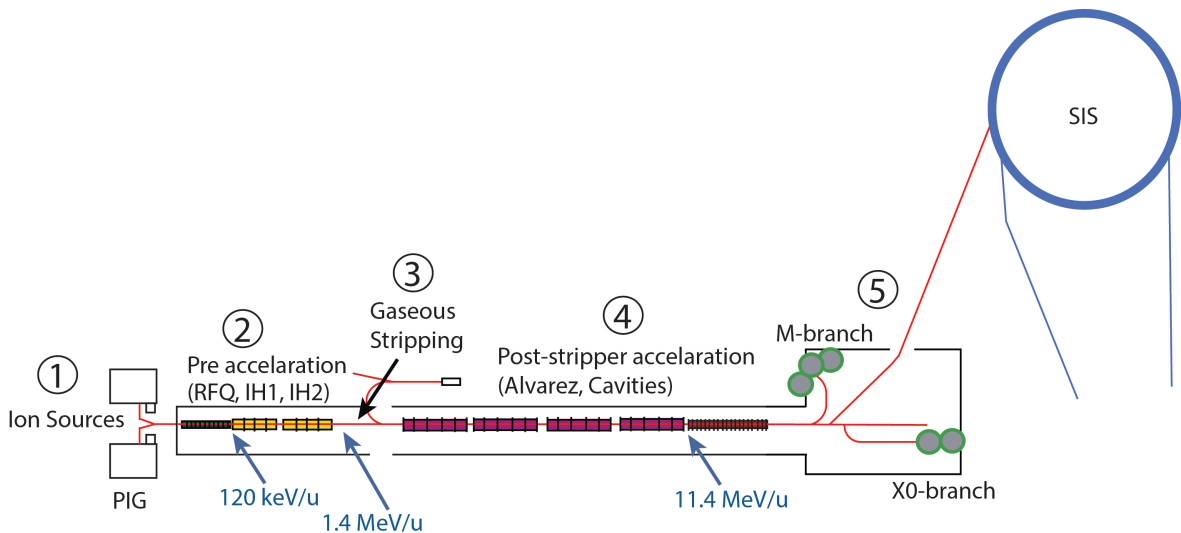


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des UNILAC an der GSI, verändert nach [147].

Die Bestrahlungsexperimente an den Proben dieser Arbeit wurden an der UNILAC X0-Beamline durchgeführt. Die Ladung der Ionen ist definiert, befindet sich aber unterhalb des Gleichgewichts Ladungszustands Z_{eff} . Ein Dreifoliendekektor (secondary electron monitor, SETRAM) der zur Überwachung des Strahlstroms vor den Proben eingebaut ist, stellt Gleichgewichtsladung ein. Nach passieren des Detektors ist der Ladungszustand nicht mehr eindeutig definiert sondern es liegt eine Verteilung vor.

Die Bestrahlung fand mit 8.6 MeV/u Au-Ionen statt. Da die Ionen den Dreifoliendek-
tektor passieren ist ihre Energie um 0.3 MeV/u verringert wenn sie die Proben erreichen.
Die verschiedenen Diamantproben (SC Ib, SC CVD, TM 100, EP Poly) und YSZ Proben
wurden daher mit einer totalen kinetischen Energie von 1.6 GeV (8.3 MeV/u) und Fluenzen
von $1.0(3) \times 10^{13}$ Ionen/cm² bestrahlt. Die Proben wurden auf Haltern platziert und teil-
weise abgedeckt, um einen pristinen Bereich auf den Proben zu erhalten (Abb. 3.6). In zwei
Strahlzeiten wurden insgesamt zwei Sets von Proben bestrahlt. Das erste Set wurde auf dem
Halter platziert und mittels Aluminium teilweise abgedeckt [Abb. 3.6 (a)]. Das zweite Set von
Proben wurden mit Masken mit runden Löchern mit einem Durchmesser von 2 mm versehen
[Abb. 3.6 (b)].

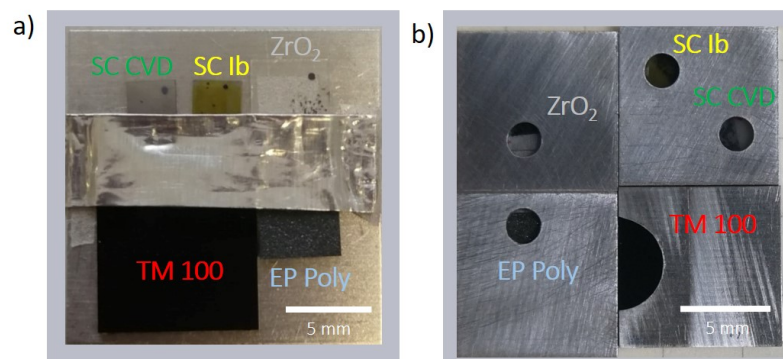


Abbildung 3.6: Probenhalter mit Diamant und YSZ Proben für die Bestrahlung am UNILAC (GSI). Die Proben wurden (a) mit einem Streifen Aluminium abgedeckt oder (b) hinter Masken mit 2 mm runden Löchern befestigt.

3.3 Analytische Methoden und Rechnungen

3.3.1 Stopping and Range of Ions in Matter Rechnungen

Das Programmpaket Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) ermöglicht die Berechnung des elektronischen und nuklearen Bremsvermögens von Ionen in einem definierten Zielmaterial, woraus sich unter anderem die Eindringtiefe der Ionen ergibt [27, 30].

SRIM wird des Weiteren genutzt, um strahlungsinduzierte Schadensparameter zu berechnen. Das Programm gibt die Anzahl an erzeugten Defekten in Leerstellen/Å/Ion an, wobei Leerstellen erzeugt durch primär auftreffende Partikel sowie durch Kollisionskaskaden berücksichtigt werden [148]. Für die Berechnungen der Defekte im Material muss die Art und Energie des einfallenden Ions, die Art und Dichte des Zielmaterials und die Verschiebungsschwellenenergie T_d angegeben werden [34]. Zusammen mit der akkumulierten Fluenz kann die Defektdichte berechnet werden, welche in Leerstellen/cm³ angegeben wird [33]. Durch Division der kritischen Defektdichte D_c durch die Anzahl an erzeugten Defekte in der gewünschten Tiefe kann die kritische Implantationsdosis für Graphitisierung von Diamant ermittelt werden [67].

SRIM-Berechnungen überschätzen typischerweise die Leerstellenkonzentration da das Modell nicht die Rekombination von Frenkel-Paaren in der Kollisionskaskade berücksichtigt [149]. Die errechneten Werte für Defektdichten sind daher mit systematischen Fehlern behaftet. Auch die Sättigung von Defekten wird generell nicht berücksichtigt [62, 75]. Die räumliche Verteilung von Leerstellen aus den SRIM-Berechnungen kann verwendet werden, um die displacements per atom (dpa) zu ermitteln [34].

Berechnungen der Energieverluste, der Ionenreichweiten und der Defektkonzentrationen der Au-Ionen wurden mit SRIM, Version 2013 durchgeführt [31, 150]. Die Berechnungen von Defektkonzentrationen wurde im 'Quick Kinchin and Pease mode' mit einer Schwellenverschiebungsenergie von 37.5 eV [151] und einer Dichte von 3.5 g cm⁻³ für Diamant durchgeführt. Für ZrO₂ wurden die Berechnungen mit Schwellenverschiebungsenergien von 80 eV für Zr und 120 eV für O [152] und einer Dichte von 5.9 g cm⁻³ durchgeführt.

3.3.2 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopie wurden mit einem Keyence VHX-6000 Digitalmikroskop durchgeführt. Das Mikroskop ermöglicht Aufsicht- und Durchlichtmikroskopie. Mittels der Depth from Defocus (Tiefenschärfe durch Defokussierung) Funktion kann die Topographie von Probenoberflächen ermittelt werden. Dabei werden Informationen der Unschärfe zweidimensionaler Bilder zur Berechnung dreidimensionaler Bilder genutzt [153].

Proben können sowohl mit koaxialer (Hellfeld) Beleuchtung als auch mit seitlicher Ringbeleuchtung (Dunkelfeld) betrachtet werden. Die Betrachtung von stark reflektierenden Objekten mit glatten Oberflächen im Dunkelfeld führt in der Regel zu dunklen Bildern, da der größte Teil des Lichts von der Linse weg reflektiert wird. Bei koaxialer Beleuchtung verläuft das Licht entlang der gleichen Richtung wie der optische Pfad des Objektivs. Es wird ein Halbspiegel verwendet, um die optischen Achsen von Beleuchtung und Objektiv anzupassen. Diese Art der Beleuchtung resultiert in helleren Bildern [154].

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (engl.: Scanning Elektron Microscopy, SEM) erlaubt die Untersuchung und Charakterisierung von heterogenen organischen und anorganischen Materialien. Im SEM wird eine Abbildung der untersuchten Probe durch Abrastern der Probe mit einem

Strahl aus fokussierten und beschleunigten Elektronen erzeugt. Es findet eine Wechselwirkung zwischen dem Primärelektronenstrahl und der Probe statt, wobei je nach Wechselwirkungsmechanismus mit aufsteigender Eindringtiefe Auger-, Sekundär- und Rückstreuelektronen (engl.: backscattered electrons, BSE) erzeugt werden. Zusätzlich entsteht charakteristische Röntgenstrahlung. Durch die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe verlieren die Elektronen durch Streuprozesse und Absorption Energie innerhalb eines Wechselwirkungsvolumens (Anregungsbirne). Das Wechselwirkungsvolumen erstreckt sich von einigen nm bis zu mehrere μm und ist abhängig von der Energie der Primärelektronen, der Ordnungszahl und der Dichte des untersuchten Materials. Rückstreu- und Sekundärelektronen sind die wichtigsten Signale die zur Abbildung im Elektronenmikroskop genutzt werden [155, 156].

Sekundärelektronen entstehen wenn der Primärelektronenstrahl inelastisch an den Elektronen der Proben gestreut wird. Sie haben geringe Energien ($E < 50\text{ eV}$) und stammen daher aus den obersten Nanometern der untersuchten Probe [156]. Durch Detektieren der Sekundärelektronenintensität wird die Topographie der Materialoberfläche abgebildet.

BSE sind hochenergetische Elektronen ($E \geq 50\text{ eV}$), welche die Probe nach elastischen Streuprozessen innerhalb des Probenmaterials verlassen. Die Analyse von BSE lässt auf die chemische Zusammensetzung und Materialunterschiede schließen. Ihre Intensität ist hauptsächlich von der Ordnungszahl des untersuchten Materials abhängig, wobei and schwere Elementen mehr Elektronen gestreut werden, sodass diese Bereiche im SEM hell erscheinen während Bereiche mit leichteren Elementen im SEM dunkler erscheinen. Ebenso beeinflusst die Topographie der gemessenen Probe und die Kristallorientierung den Kontrast der aufgenommenen Bilder. Die Informationstiefe von Rückstreuelektronen beträgt typischerweise einige 100 nm [155, 156].

SEM Messungen wurden an einem Phenom ProX SEM der Firma Phenom World durchgeführt. Ein Ceriumhexaborid (CeB_6) Kristall dient als Glühfilament. Das SEM ist mit einem Detektor für Rückstreuelektronen ausgestattet. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV gearbeitet. Alle bestrahlten Diamant- und YSZ Proben wurden mittels SEM untersucht.

3.3.4 Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic force microscopy, AFM) ermöglicht die direkte Abbildung von Oberflächen mittels mechanischen Abtastens der gemessenen Proben und der Messung von atomaren Kräften. Dies geschieht indem eine an einer Feder, dem sogenannten Cantilever, angebrachte Spitze über die Probe geführt wird. Abhängig von der Oberflächenstruktur der Probe wird der Cantilever ausgelenkt. Die Auslenkung wird gemessen und ist ein Grad für die atomaren Kräfte, welche zwischen Spitze und Probenoberfläche wirken. So wird eine Abbildung der Probenoberfläche geschaffen. Die mögliche laterale Auflösung liegt je nach Spitze im Bereich von 0.1 bis 10 nm. Somit können einzelne Atome abgebildet werden [157, 158].

AFM-Messungen wurden im Nicht-Kontakt-Modus (engl.: dynamic force mode) mit einem Nanosurf Easyscan 2 AFM [Abb. 3.7 (a)] durchgeführt. Der Cantilever wird dabei mittels eines Piezoelements nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Eine Änderung der Schwingungsamplitude des Cantilevers tritt auf, wenn die Spitze mit der Oberfläche interagiert. Diese Frequenzverschiebung ist maßgebend für die atomaren Wechselwirkungen. Ein Laserstrahl wird auf den Cantilever fokussiert und die Auslenkung des reflektierten Laserstrahls bei Verbiegung des Cantilevers gemessen. Der Laser wird so ausgerichtet, dass die Reflexion je nach Auslenkung unterschiedliche Bereiche einer Photodiode trifft. Die Auslenkung des reflektierten Strahls zeigt damit die Auslenkung des Cantilevers an [158].

AFM Messungen wurden an den Proben SC Ib, SC CVD und TM 100 durchgeführt. Die Probe EP Poly ist aufgrund der rauen Oberflächen nicht für AFM Messungen geeignet. Die Übergangsbereiche zwischen pristinen und mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten Bereichen der Proben [Abb. 3.7 (b)] wurden gemessen und der Höhenunterschied erfasst. Des Weiteren wurden die Rauheiten der Oberflächen ermittelt. Dafür wurden Übersichtsmessungen mit einer Scangröße von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ durchgeführt. Anschließend wurden aus diesen Messungen Bereiche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ausgewählt und erneut gemessen. Somit konnten ungestörte Bereiche der Probe ausgewählt werden. Aus beiden Messungen wurden Rauheitswerte der Oberflächen bestimmt. Die Messungen wurden entlang 256-Linien mit einer Scanzeit von 1 s pro Linie durchgeführt. Die Datenanalyse wurde mittels des Programms Gwyddion [159] durchgeführt. Zur Bestimmung der Rauheiten diente das quadratische Mittel der Rauheit, R_q , welches gegeben ist durch:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (3.1)$$

mit N : Anzahl der Datenpunkte entlang der Auswertungslänge, r : gemessene Höhenabweichung von der mittleren Höhe.

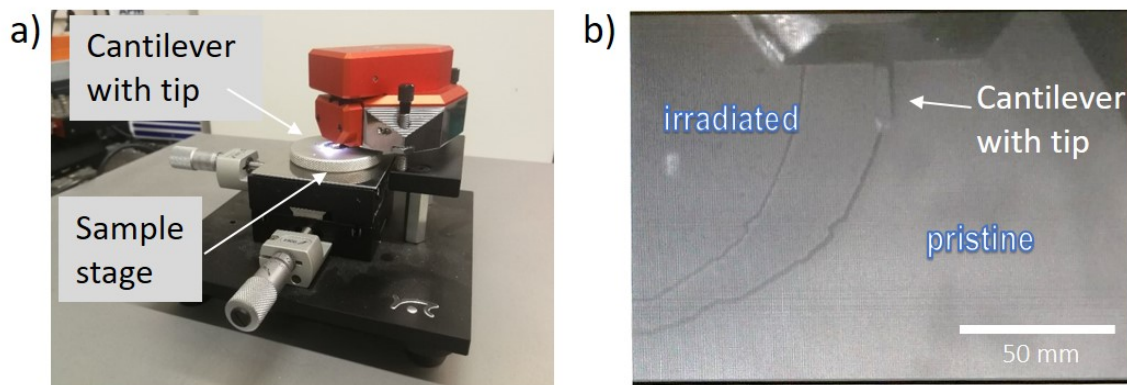


Abbildung 3.7: Das (a) Nanosurf Easyscan 2 AFM und (b) bestrahlte Diamantprobe in der AFM Kamera (b). Die bestrahlten und pristinen Bereiche sind gut in der AFM Kamera zu unterscheiden.

3.3.5 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine der gebräuchlichsten Techniken der Schwingungsspektroskopie und eignet sich zur zerstörungsfreien Untersuchung von Molekülen und Festkörpern. Das elektromagnetische Feld einfallender monochromatischer Strahlung induziert im angeregten Material nichtresonante oszillierende Dipole, welche elektromagnetische Strahlung entsprechend ihrer Schwingungsfrequenz aussenden [160]. Die Induktion eines Dipolmoments ist Folge der Polarisierbarkeit α eines Atoms, also der Fähigkeit einer Elektronenwolke, durch ein externes elektrisches Feld, aus ihrer normalen Form verzerrt zu werden [161].

Der Streuprozess der Photonen wird von elastischer Rayleigh-Streuung (Strahlung der Kreisfrequenz ω_0), welche ohne Energieänderung gestreut wird, dominiert. In diesem Fall ändert sich die Polarisierbarkeit α mit der Zeit nicht [160]. Eine geringe Menge der einfallenden Strahlung wird inelastisch am Kristallgitter gestreut. Es findet eine periodische

Veränderung der Polarisierbarkeit statt und die Frequenz der Streustrahlung wird verändert. Die sogenannte Raman-Streuung ist ein Streuprozess an den optischen Phononen. Das einfallende Photon wird durch den Übergang in einen virtuellen Zustand des Atoms absorbiert und ein neues Photon durch einen Übergang aus diesem virtuellen Zustand erzeugt und gestreut. Es gibt zwei Arten von Raman-Streuung, welche abhängig davon auftritt, in welchem Schwingungszustand sich das Atom ursprünglich befand. Streuung an Atomen, die sich anfangs im Grundzustand befinden, führt zu Stokes-Raman-Streuung ($\omega_s < \omega_0$), während Streuung an Atomen, die sich anfangs im angeregten Zustand befinden, zu Anti-Stokes-Raman-Streuung ($\omega_{as} > \omega_0$) führt [24, 160].

Die Intensität der Raman-gestreuten Photonen hängt von der einfallenden Intensität (I_0), der Anzahl der streuenden Atome in einem gegebenen Zustand (N), der Frequenz des anregenden Lasers (ν), der Polarisierbarkeit der Atome und der Schwingungsamplitude (Q) ab (Gl. 3.2) [24].

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (3.2)$$

Da der für optische Messungen durch sichtbares Licht verwendete Phononenwellenvektor viel kleiner ist als die Dimension der Brillouin-Zone, wird nur $\vec{k} = 0$ in der Phononen Dispersionskurve beprobt [26].

Raman-Spektroskopie wurde am Deutschen GeoForschungsZentrum Potsdam mit einem HORIBA Jobin Y von LabRAM HR800 VIS mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 532$ nm durchgeführt. Zusätzliche Messungen wurden mit einem Setup an der Goethe Universität Frankfurt, detailliert beschrieben in [162], durchgeführt. Der Aufbau beinhaltet einen OX-XIUS SA Laser-Boxx LMX532 Laser ($\lambda = 532$ nm), einen Princeton Instruments ACTON SpectraPro 2300i Spektrographen sowie eine Pixis256E CCD-Kamera. Raman-Spektroskopie wurde an allen bestrahlten Diamanten (SC Ib, SC CVD, TM100 und EP Poly) und YSZ Proben durchgeführt. Zum Fitten der Spektren wurde die Software Fityk verwendet [163].

3.3.6 Dichtefunktionaltheorie Rechnungen

In der vorliegenden Arbeit wird eine theoretisch berechnete Phononen-Zustandsdichte (engl.: phonon density of states, pDOS) gezeigt und diskutiert. Die zugrundeliegenden Dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen (DFT) [164] wurden von Prof. Dr. B. Winkler unter Verwendung der Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Austauschkorrelationsfunktion [165] und des Plane-Wave/Pseudopotential-Ansatz implementiert im Simulationspaket CASTEP [166] durchgeführt. Es wurden 'on the fly' normerhaltende oder ultraweiche Pseudopotentiale mit Deskriptoren in der CASTEP-Datenbank erzeugt. Ebenen Wellen wurden bis zu einer kinetischen Energiegrenze von 990 eV bzw. 630 eV für normerhaltende bzw. ultraweiche Pseudopotentiale angewandt. Die Genauigkeit der Pseudopotentiale ist gut belegt [167]. Ein Monkhorst-Pack [168] Gitter mit einem Abstand von $<0.023 \text{ \AA}^{-1}$ zwischen den Gitterpunkten wurde für die Brillouin-Zonen-Integrationen verwendet. Die Konvergenzkriterien bestanden aus einer Energieänderung von $<5 \times 10^{-6} \text{ eV Atom}^{-1}$, einer maximale Kraft von $<0.008 \text{ eV/\AA}$ und einer maximalen Komponente des Spannungstensors von $<0.02 \text{ GPa}$. Mittels Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT) wurden Phononenfrequenzen berechnet. Die Raman-Intensitäten wurden mittels DFPT und dem "2n + 1" Theoremansatz errechnet [169].

3.3.7 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: X-ray fluorescence, XRF) ist eine hochempfindliche Technik zur zerstörungsfreien Messung von Elementkonzentrationen. Sie basiert auf der Detektion charakteristischer Röntgenstrahlen, die von den Atomen einer Probe nach Anregung mit hochenergetischen Röntgenstrahlen emittiert werden. Messungen können semiquantitative oder quantitative Informationen liefern, da die detektierte Fluoreszenzintensität direkt mit den Konzentrationen der Elemente im angeregten Material zusammenhängt [170]. Die Verwendung von Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle ermöglicht nicht nur die genaue Einstellbarkeit der Energie, sondern auch eine Elementanalyse mit außergewöhnlicher Empfindlichkeit und räumlicher Auflösung aufgrund eines mikrofokussierten Röntgenstrahls und des hohen Flusses [94, 171].

Bei Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Winkel (engl.: grazing emission X-ray fluorescence, GEXRF) wird die angeregte Röntgenfluoreszenz bei Emissionswinkeln nahe dem kritischen Winkel für externe Totalreflektion beobachtet [94]. Die Technik wird unter anderem für Dünnschichtanalysen [172], die Kontrolle von Oberflächenkontaminationen [171, 173] und die Charakterisierung von Nanopartikeln [174] verwendet. Durch GEXRF Messungen an ionenimplantierten Materialien kann die Tiefenverteilung der Ionen rekonstruiert werden [91, 92].

Zur Messung der Menge und Verteilung der implantierten Au-Ionen wurden XRF Messungen an der BAMline am BESSY II Synchrotron (Helmholtz-Zentrum Berlin) [175] durchgeführt. Die Messungen wurden bei Anregungsenergien von 20 keV für die Diamantproben und 17.5 keV für die YSZ Proben durchgeführt. Die Anregungsenergie wurde für die YSZ Proben niedriger gewählt, um die *K* Fluoreszenzlinie (Elektronenbindungsenergie = 18 keV) von Zirconium nicht anzuregen. Der primäre Röntgenstrahl und der Detektor befanden sich senkrecht zur Probenoberfläche (Abb. 3.8). Der Strahl wurde auf 1 mm fokussiert und die Proben mit einer Schrittweite von 1 mm und einer Analysezeit von 60 s pro Spot abgetastet. Messungen wurden an einer pristinen sowie einer mit hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Diamantprobe SC CVD durchgeführt. Die bestrahlte YSZ Probe wurde mit einer Zeit von 20 s pro Spot gemessen. Die Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die Detektion der emittierten Röntgenfluoreszenz erfolgte mit einem 4-Kanal-Silizium-Drift-Detektor (SSD) in Rückstreugeometrie (Abb. 3.8). In jedem gemessenen Spot wurde ein vollständiges XRF-Spektrum aufgenommen. Die Datenauswertung erfolgte mit der PyMca-Software [176]. Aus den gemessenen Au Fluoreszenzlinien resultieren Maps, welche die Verteilung von Au in den Proben darstellen. Aus den gemessenen Intensitäten wurden die Au-Gehalte in den Proben ermittelt.

Weitere Röntgenfluoreszenzmessungen wurden an der mySpot Beamline am BESSY II Synchrotron [177] durchgeführt. GEXRF Messungen wurden mit einem Einfallswinkel des Röntgenstrahls von 90° bezüglich der Probenoberfläche durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Anregungsenergie von 18 keV für die Diamantprobe SC Ib bei einer Strahlgröße von 200 µm durchgeführt. Die emittierte Fluoreszenz wurde unter streifenden Austrittswinkeln mit einem 7-Kanal-Si(Li)-Detektor gemessen (Abb. 3.9).

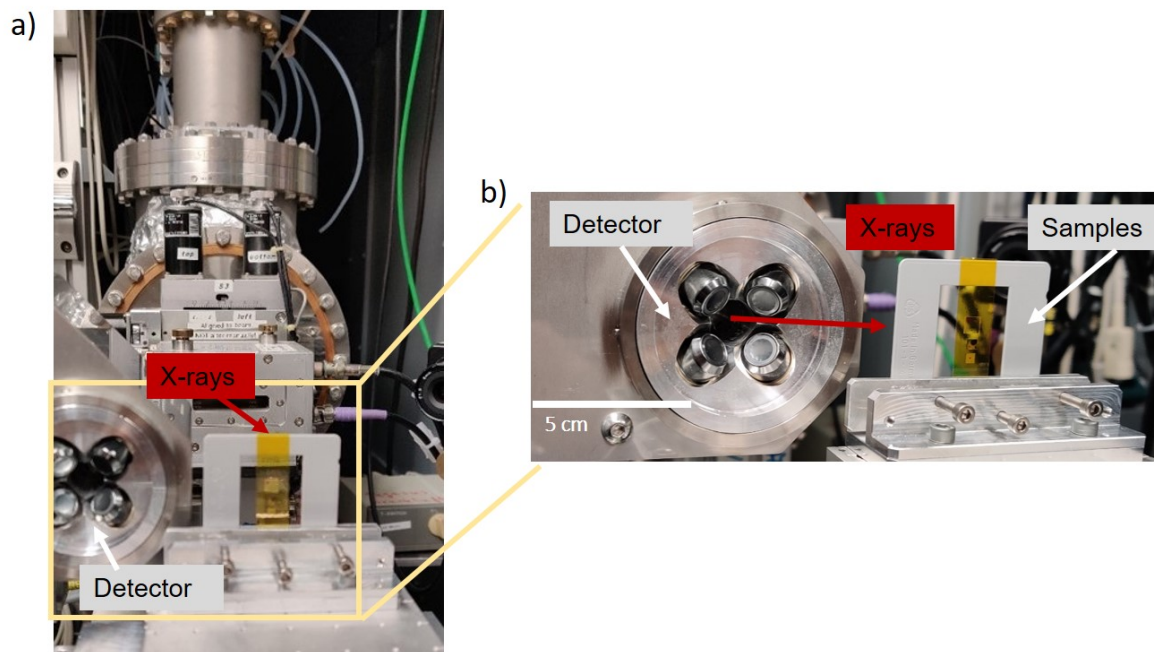


Abbildung 3.8: Messaufbau an der BAMline des BESSY II Synchrotrons. (a) Übersicht des Aufbaus mit dem Detektor nicht in Messgeometrie und (b) Nahaufnahme des Probenhalters und des Detektors.

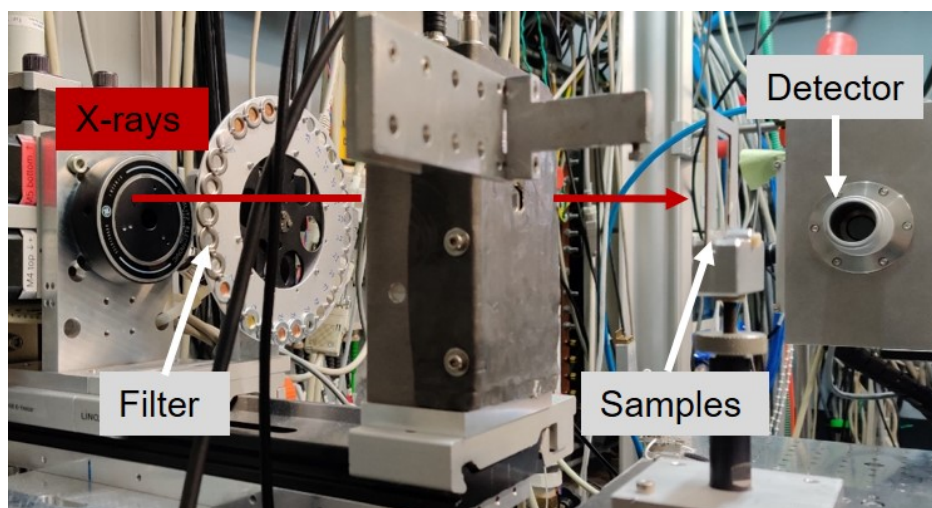


Abbildung 3.9: Messaufbau an der mySpot Beamline des BESSY II Synchrotrons für GEXRF Messungen. Der Detektor steht im Winkel von 90° zum primären Röntgenstrahl.

3.3.8 Röntgenreflektometrie

Röntgenreflektometrie (engl.: X-ray reflectivity, XRR) ist eine oberflächensensitive Analysetechnik, die unter anderem zur Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Schichten genutzt wird. XRR beprobt die Elektronendichte senkrecht zur Oberfläche des untersuchten Materials. Dabei werden Informationen über Oberflächenrauigkeit, Schichtdicken und -rauigkeiten, sowie Dichten des Materials gewonnen [178].

Der Brechungsindex von Röntgenstrahlen ist für alle Materialien etwas geringer als 1, daher unterliegen Röntgenstrahlen Totalreflexion für Einfallswinkel kleiner als dem kritischen Winkel für Totalreflexion θ_c . Die Röntgenstrahlen werden unter flachen Einfallswinkeln an einer Proben reflektiert und die Intensität der gerichteten reflektierten Röntgenstrahlen gemessen, wobei das Reflexionsvermögen mit der Probentiefe rasch abnimmt [179]. Für geschichtete Strukturen treten Interferenzen zwischen den von verschiedenen Schichten reflektierten Röntgenstrahlen auf, die als „Kiessig-Fringes“ bezeichnet werden. Es wurde von Kiessig [180] gezeigt, dass die Reflexion und Transmission von Röntgenstrahlen durch die Fresnel-Gleichung beschrieben werden kann. Die Reflexion von Röntgenstrahlung kann daher in kinematischer Näherung genauso wie die Reflexion von sichtbarem Licht behandelt werden. Der kritische Winkel θ_c für Totalreflexion ist gegeben durch [179]:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta(\lambda)} \quad (3.3)$$

mit der wellenlängenabhängigen Dispersion $\delta(\lambda)$:

$$\delta(\lambda) = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho \frac{\sum_k [f_k^0(\lambda) + f_k'(\lambda)]}{\sum_k M_k} \quad (3.4)$$

mit r_e : Elektronenradius (2.818×10^{-15} m), λ : Röntgenwellenlänge, ρ : Dichte, M_k : Atommasse, f_k^0 : nichtresonanter Term des atomaren Streufaktors und f_k' : Dispersionskorrektur.

Der entsprechende kritische Wellenvektor q_c ist gegeben durch:

$$q_c = 3.75 \cdot 10^{-2} \sqrt{\rho_e} \quad (3.5)$$

Gleichung (3.4) zeigt, dass δ und somit θ_c abhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, der Dichte und der Zusammensetzung des Materials ist, während q_c direkt mit der Elektronendichte ρ_e des Materials zusammenhängt. Für Spiegelreflexion sind der Einfallswinkel θ_i und der Austrittswinkel θ_f gleich. Die Impulsübertragung $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ findet dann entlang der Flächennormalen (z Richtung) statt. In Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen λ beträgt die Impulsübertragung:

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_i \quad (3.6)$$

XRR Messungen wurden von Dr. Florian Bertram¹ an PETRA III/DESY P08 High Resolution Diffraction Beamline durchgeführt. Die Beamline verfügt über ein hochpräzises 6-Kreis-Diffraktometer [Abb. 3.10 (a)]. Die reflektierte Röntgenstrahlung wurde mit einem

¹Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Photon Science, 22607 Hamburg, Deutschland. Aufgrund der COVID-19 Pandemie wurden die Messungen von dem Beamline Scientist vor Ort durchgeführt.

PILATUS 100K Detektor gemessen. Ziel der Messungen war es, die Oberfläche und oberflächennahe Bereiche der bestrahlten Diamanten zu charakterisieren. Die Messungen wurden mit einer Photonenenergie von 10 keV durchgeführt. Der kritische Winkel für Totalreflexion (Gl. 3.3) für Diamant bei 10 keV ist 0.22° . Der Strahl hatte eine Größe von $2.5 \times 30 \mu\text{m}^2$ ($h \times v$), was in einem Footprint auf der Probe von $0.7 \times 0.03 \text{mm}^2$ resultiert. Die reflektierte Intensität wurde als Funktion des streifenden Einfallswinkels gemessen.

XRR Messungen wurden an den Einkristalldiamanten Ib und CVD durchgeführt. Es wurden sowohl Proben welche mit niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/ cm^2) als auch Proben, die mit hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/ cm^2) bestrahlt wurden, gemessen. Es wurden die pristinen und bestrahlten Bereiche der Proben gemessen. Die Auswertung der XRR-Daten erfolgte mit der Software REFLEX [181] unter Verwendung des Matrixformalismus [179] und eines Nelder-Mead (NM) Simplex-Optimierungsalgorithmus [182]. Die freien Parameter für die Anpassung waren der kritische Wellenvektor q_c , Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten σ , sowie die Schichtdicken t .

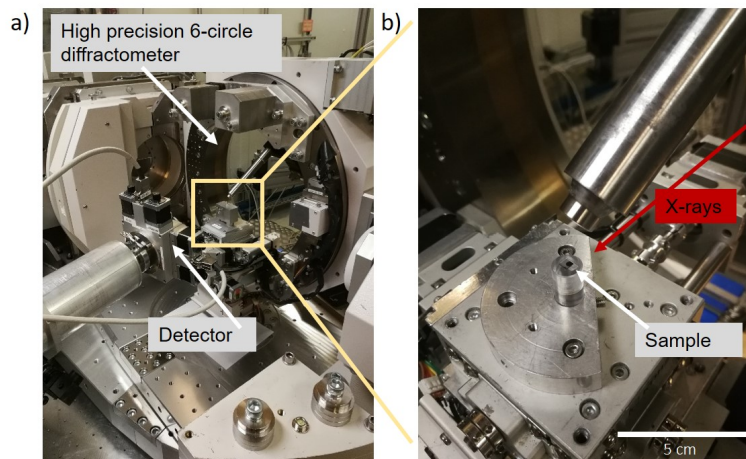


Abbildung 3.10: Messaufbau für XRR Messungen an PETRA III/DESY-Beamline P08: (a) 6-Kreis-Diffraktometer und Detektor, (b) Nahaufnahme des Probenhalters mit Diamantprobe (SC CVD) auf dem Halter. (Der eingebaute Detektor in (a) ist nicht der PILATUS 100K Detektor, der für die eigentlichen Messungen genutzt wurde.)

3.3.9 Elektronenrückstreubeugung

Elektronenrückstreubeugung (engl.: Electron backscatter diffraction, EBSD) wird üblicherweise an einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt, welches mit einem EBSD Detektor ausgestattet ist [183]. Ein Primärelektronenstrahl trifft die Probe, welche in einem Winkel von etwa 70° bezüglich des Strahls gekippt ist. Die auftreffenden Elektronen werden inelastisch an den Atomen der Probe in alle Richtungen gestreut, und das beprobte Volumen wirkt daher selbst als Elektronenquelle. Die gestreuten Elektronen wechselwirken mit den kristallographischen Ebenen innerhalb des Kristallgitters und bei Erfüllung der Bragg-Bedingung werden sie entlang der Kristallebenen kohärent aus der Probe herausgebeugt [184].

Mittels eines Phosphorschirms wird das so entstehende Beugungsbild aufgenommen [184]. Durch die einfallende Elektronenstrahlung wird Phosphor angeregt und elektromagnetische Strahlung reemittiert (Phosphoreszenz) [185], die dann mit einer CCD (charge-coupled device) Kamera abgebildet wird [184]. Die aufgenommenen Pattern zeigen sogenannte Kikuchi Bänder, welche jeweils einer beugenden Schar von Kristallebenen der gemessenen Struktur entsprechen. Die Dicke der Kikuchi Bänder ist abhängig von der Wellenlänge der Elektro-

nen und den Gitterabständen der Struktur. Das entstehende Beugungsbild enthält daher die Winkelbeziehung zwischen den Kristallebenen und Informationen zur Kristallsymmetrie- und orientierung [184].

EBSD Messungen wurden an einem Carl Zeiss GeminiSEM 450 Feldemission-Rasterelektronenmikroskop bei Oxfords Instruments GmbH, Wiesbaden, durchgeführt. Der pristine, mit mittlerer und hoher Fluenz bestrahlte Bereich der Einkristallprobe SC Ib wurde gemessen. Das Gerät ist mit einem Oxford Instruments CMOS EBSD Symmetrie EBSD Detektor ausgestattet. Die Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einem Strahlstrom von 500 pA bei einem Arbeitsabstand von 14 mm durchgeführt. Die Probe war um 70° bezüglich des Elektronenstrahls gekippt. Elektronenrückstreumuster wurden mit einer Belichtungszeit von 29 ms aufgenommen. Die Datenerfassung und Indizierung erfolgte mit dem Programm AZtec 5.0. [186].

3.3.10 Elektrischer Widerstand

Die Messungen des elektrischen Widerstands wurden unter Anwendung der Vierpunktmethode [187] durchgeführt. Die Methode eignet sich zur Bestimmung des spezifischen Widerstands einer dünnen Schicht. Dafür werden an der Probenoberfläche vier Messspitzen in einer Reihe angebracht. Über die äußeren Spitzen wird ein konstanter Stromfluss (I) angelegt, über die beiden inneren wird der Potentialunterschied, also die Spannung (U), gemessen, welche proportional zum Widerstand (R) ist (Ohmsches Gesetz). Durch das Trennen der Leitungen für Messstrom und Spannungsabfall ist die Methode unabhängig von Übergangswiderständen, welche das Ergebnis verfälschen würden [187].

Die Messungen wurden mit einem digitalen Multimeter DMM7510 von Keithley durchgeführt. Die bestrahlten Bereiche der Einkristallproben Ib und CVD sowie der polykristallinen Probe TM 100 wurden gemessen. Es wurden sowohl Messungen an den mit geringer Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) bestrahlten Proben als auch an den mit hoher Fluenz bestrahlten Proben (2.4×10^{15} Ionen/cm²) durchgeführt. Für die Messungen wurden Kupferelektroden an den Proben angebracht (Abb. 3.11). Zur Verbindung der Elektroden mit den bestrahlten Bereichen wurde leitfähiger Silberlack verwendet [Abb. 3.11 (a)]. Die Bor-dotierte und elektrisch leitfähige pristine Diamantprobe EP Poly wurde ebenfalls gemessen [Abb. 3.11 (b)] und das Ergebnis mit den Herstellerangaben für den Widerstand verglichen. Diese Messung erlaubt eine Aussage über die Genauigkeit des Messverfahrens.

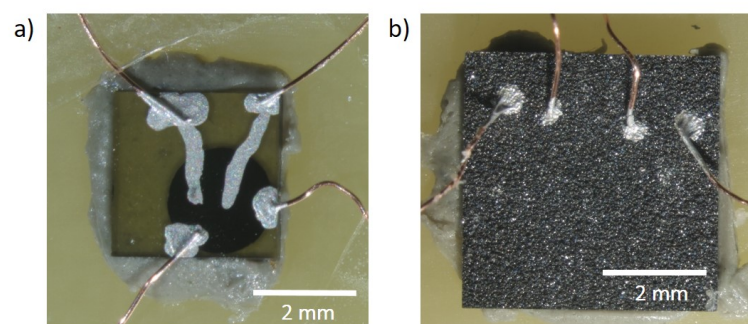


Abbildung 3.11: Elektrodenanordnung für die Widerstandsmessung an der (a) Einkristallprobe SC Ib (mit niedriger Fluenz bestrahlt) und (b) pristinen Probe EP Poly. Die Elektroden sind mit leitfähigem Silberlack an den Proben angebracht.

3.3.11 Nanoindentierung

Nanoindentierung ermöglicht die quantitative Messung physikalischer Eigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul von Materialien [188]. Während eines Penetrationstests werden Kraft-Eindringtiefe-Kurve gemessen [189]. Dafür wird ein Indenter mit stetig steigender Kraft in die Oberfläche der Probe gedrückt. Kraft und Eindringtiefe werden dabei gleichzeitig gemessen. Nachdem die maximale Kraft erreicht ist wird sie, unter Messung der Penetrationstiefe, stetig zurückgenommen [190]. Die maximale Eindringtiefe für eine bestimmte Kraft gibt, zusammen mit der Steigung der Entlastungskurve, die Härte der untersuchten Probe [190].

Die Messungen findet in der Größenordnung von Nanometern statt, während konventionelle Härtemessungen (z. B. Vickers- oder Rockwellhärten) im Bereich von Mikro- oder Millimetern testen. Während bei solchen Härtemessverfahren die Größe des Eindrucks in der Probe direkt gemessen wird, wird bei der Nanoindentierung die Größe des Eindrucks über die Eindringtiefe des Indenters in die Probe gemessen. Aus der bekannten Geometrie des Indenters wird der Kontaktbereich indirekt vermessen und daraus die Härte berechnet. Ein übliches Verfahren zur Messung der Eindringtiefe des Indenters bei Nanoindentierung ist der Einsatz von Plattenkondensatoren. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an den Kondensator wird Kraft erzeugt und die Platte, an welcher der Indenter befestigt ist, in die Probe gedrückt. Die Verschiebung der Platte bewirkt eine Kapazitätsänderung des Kondensators aus der die Kraft- und Eindringtiefen ermittelt werden [190].

Die Härtemessungen wurden mit der Nanoindentierungsplattform eines NanoTest Vantage von Micromaterials durchgeführt (Abb. 3.12). Mit einem an das Instrument angeschlossenen optischen Mikroskop wurde der Bereich für die Eindrücke ausgewählt.

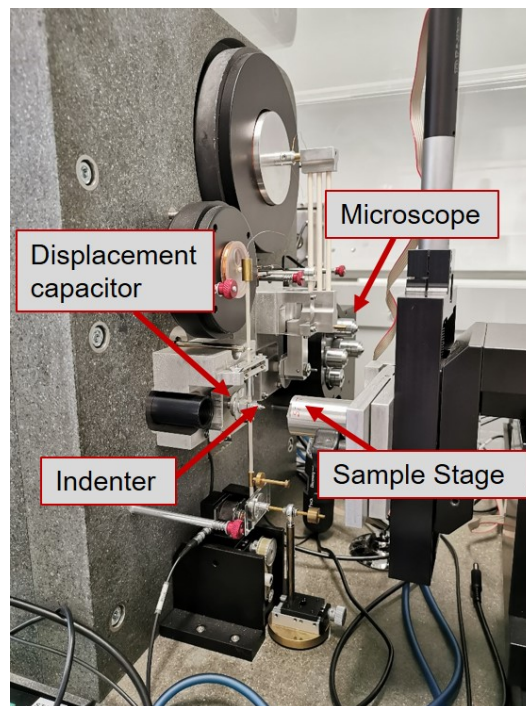


Abbildung 3.12: Nanoindenter NanoTest Vantage

Die Messungen wurden mit einem tiefenkontrollierten Verfahren durchgeführt, bei welchem die maximale Eindringtiefe des Indenters definiert wird. Eine Eindringtiefe von 200 nm wurde gewählt, um den Einfluss des pristinen Diamanten unterhalb der Ioneneindringtiefe von $1.7\ \mu\text{m}$ (siehe Kapitel 4.1.1) zu vermeiden. Als Indenter wurde eine sphärokonische Dia-

mantspitze mit einem Durchmesser von $3.125\ \mu\text{m}$ verwendet, die mit einer Flächenfunktion unter Verwendung eines Quarzglas-Standards kalibriert wurde. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Indenters wird nur der runde Teil verwendet und es ist kein Unterschied zu Messungen mit einem kugelförmigen Indenter zu erwarten. Die Belastungs- und Entlastungsgeschwindigkeit betragen jeweils $1\ \text{mN s}^{-1}$ und $3\ \text{mN s}^{-1}$. An der Oberfläche wurden in jedem Bereich 18 Eindrücke in Abständen von $30\ \mu\text{m}$ gemacht. Nanoindentierung wurden an den Einkristallproben (SC CVD und SC Ib), der polykristallinen Probe (TM 100) sowie den YSZ Proben durchgeführt. Pristine und bestrahlte Bereiche mit unterschiedlichen Fluenzen ($5.3(3) \times 10^{14}$, $1.8(3) \times 10^{15}$, $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2) wurden getestet.

Die Eindrücke wurden nach der Oliver-Pharr-Methode [191, 192] ausgewertet. Die Kontakttiefe h_c errechnet sich aus Gl. 3.7, wobei h_{max} die gemessenen maximalen Verschiebung ist. Unter der Annahme, dass die Anhäufung von Material an der Kontaktstelle von Indenter und Probe vernachlässigbar ist, errechnet sich die Eindringtiefe des Indenters h_s (Gl. 3.8) aus der maximalen Kraft P_{max} , der elastischen Entlastungssteifigkeit $S = dP/dh$ und der Konstante ϵ , welche von der Geometrie des Indenters abhängt [192].

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (3.7)$$

wobei

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (3.8)$$

Aus h_c wird die Fläche A (Gl. 3.9) des Abdrucks errechnet. Die Flächenfunktion F beschreibt die Fläche des Indenters und muss sorgfältig in unabhängigen Messungen kalibriert werden, sodass Abweichungen von nicht idealen Indenter Geometrien berücksichtigt werden [192].

$$A = F(h_c) \quad (3.9)$$

Die Härte H ergibt sich dann aus [192]:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3.10)$$

3.3.12 Ätzversuche

Ätzversuche wurden durchgeführt, um die Oberflächenbeständigkeit der Proben vor und nach der Bestrahlung zu untersuchen. Nassätzen ist ein Prozess, bei dem flüssige Chemikalien oder Ätzmittel zum Entfernen von Material verwendet werden [110].

Für das Nassätzen von pristinem und bestrahltem Diamant wurde Kaliumnitrat (KNO_3) verwendet. KNO_3 liegt bei Raumbedingungen in fester Form vor. Die Proben wurden mit dem festen KNO_3 in geschlossenen Korundtiegeln platziert und der Ätzvorgang durch Heizen der Tiegel im Ofen durchgeführt. Die bestrahlten Proben wurden dabei mittels Platinfolie teilweise abgedeckt. Platin ist beständig gegen KNO_3 [193]. Der Schmelzpunkt von KNO_3 liegt bei $607\ \text{K}$ [194]. Die Oxidationstemperatur von Diamant liegt bei etwa $1070\ \text{K}$, wobei diese von der Kristallorientierung abhängt [195]. Die Versuche wurden daher bei Temperaturen von $773\ \text{K}$ und $973\ \text{K}$ und variierenden Ätzdauern ($1\ \text{h} - 15\ \text{h}$) durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurden die Proben mit destilliertem Wasser von überschüssigem KNO_3 gereinigt und anschließend mikroskopisch und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

KAPITEL 4

Ergebnisse Diamant

4.1 Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlter Diamant

4.1.1 Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen

Die verschiedenen mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben sind in Tab. 4.1 gelistet. Die Proben wurden entweder ausschließlich mit niedriger Fluenz (P1 Proben) oder mit drei verschiedenen Fluenzen (P2 Proben) bestrahlt. Die Bezeichnung von niedriger, mittlere und hoher Fluenz im laufenden Text beziehen sich auf die Fluenzen, welche in der Tabelle gegeben sind. Das Bremsvermögen sowie die Eindringtiefe von 14 MeV Au-Ionen in Diamant wurden mittels SRIM Rechnungen ermittelt. Das elektronische und nukleare Bremsvermögen an den Probenoberflächen sowie die Eindringtiefe der Ionen in Diamant sind ebenfalls in Tab. 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Parameter der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben: Fluenzen, elektronisches Bremsvermögen (S_e), nukleares Bremsvermögen (S_n) und die Eindringtiefe aus SRIM Rechnungen.

Probe	Nr.	Fluenz [Ionen/cm ²]	S_e [keV/nm]	S_n [keV/nm]	Eindringtiefe [μ m]	Bezeichnung
SC CVD						
SC Ib	P1	$5.3(8) \times 10^{14}$	6.1	1.6	1.7	Niedrige Fluenz
TM 100						
EP Poly						
SC CVD	P2	$5.3(8) \times 10^{14}$	6.1	1.6	1.7	Niedrige Fluenz
SC Ib		$1.8(3) \times 10^{15}$				Mittlere Fluenz
TM 100		$2.4(4) \times 10^{15}$				Hohe Fluenz
EP Poly						

Die Berechnung der erzeugten Leerstellen als Funktion der Ioneneindringtiefe in Diamant ist in Abb. 4.1 gegeben. Mittels der kritischen Defektdichte ($D_c = 1-9 \times 10^{22}$ Leerstellen/cm³) [67, 75] wurde die kritische Implantationsdosis berechnet. Diese beläuft sich bei den gegebenen Bestrahlungsbedingungen auf $3(3) \times 10^{14}$ Ionen/cm².

Die Leerstellendichte als Funktion der Proben tiefe für die drei Fluenzen ist in Abb. 4.2 (a) gegeben. Wie bereits dargelegt geben die Berechnungen nur eine grobe Schätzung des Schadens. Die Maximalwerte sind 8.6×10^{22} , 2.9×10^{23} und 3.9×10^{23} Leerstellen/cm³ für die drei Fluenzen (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²). Die dpa sind in Abb. 4.2 (b) angegeben, die Maximalwerte liegen bei 0.4, 1.3 und 1.8 für die drei Fluenzen in einer Tiefe von $1.7 \mu\text{m}$.

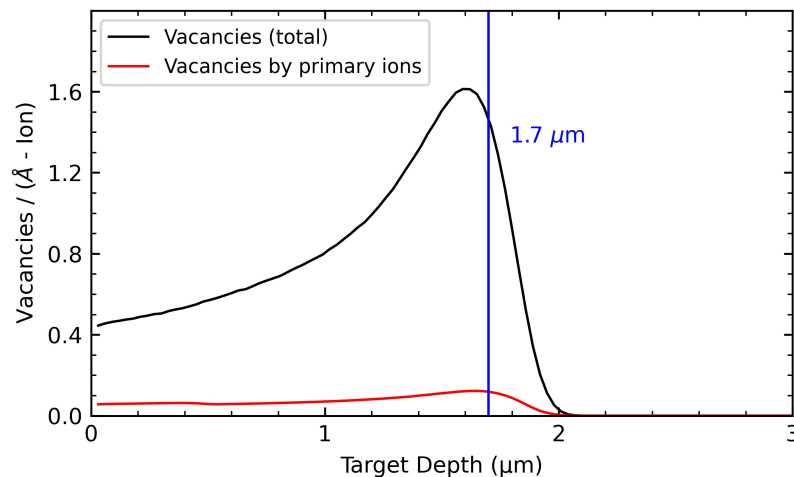


Abbildung 4.1: Totale Anzahl erzeugter Leerstellen (schwarz) und Anzahl erzeugter Leerstellen durch primäre Ionen (rot) für Diamant nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen, berechnet mit SRIM-2013 [31].

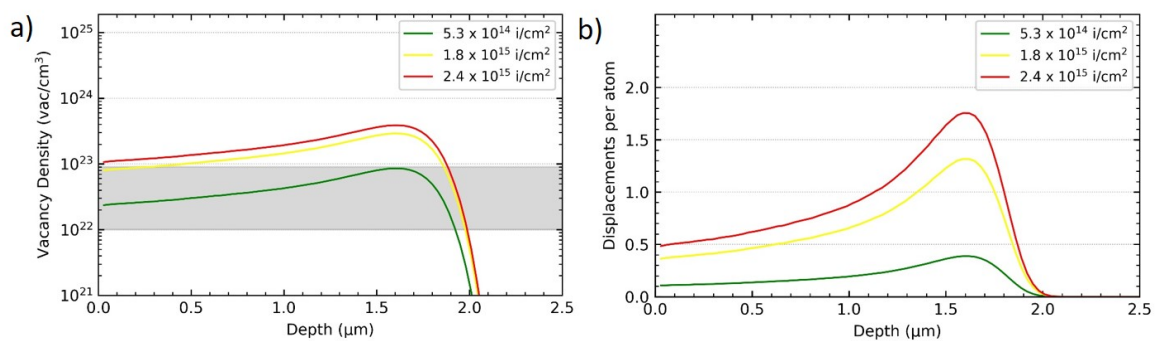


Abbildung 4.2: Die (a) Leerstellendichte und (b) dpa als Funktion der Proben tiefe von Diamant nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen und Fluenzen von 5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm², berechnet mit SRIM-2013 [31]. Der horizontale schattierte Bereich in (a) zeigt die kritische Defektdichte D_c , oberhalb der eine irreversible Graphitisierung auftritt [75].

4.1.2 Lichtmikroskopie

Um optische Veränderungen durch die Bestrahlung festzustellen, wurden die Proben mikroskopisch untersucht. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Einkristallproben, welche mit drei Fluenzen bestrahlt wurden, sind in Abb. 4.3 für Probe SC Ib P2 [(a) und (c)] und Probe SC CVD P2 [(b) und (d)] gezeigt. Die Aufnahmen wurden mittels Auflichtmikroskopie mit Ringlicht [Abb. 4.3 (a) und (b)] und koaxialem Licht [Abb. 4.3 (c) und (d)] gemacht. Die Aufnahmen zeigen, dass die ehemals transparenten Einkristallproben in den bestrahlten Bereichen dunkel sind. Es ist eine deutliche Abgrenzung von pristinem zu bestrahltem Bereichen zu erkennen. Die mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlten Bereiche sind lichtmikroskopisch mit koaxialem Licht eindeutig voneinander zu unterscheiden und in Abb. 4.3 (d) mit I, II und III markiert.

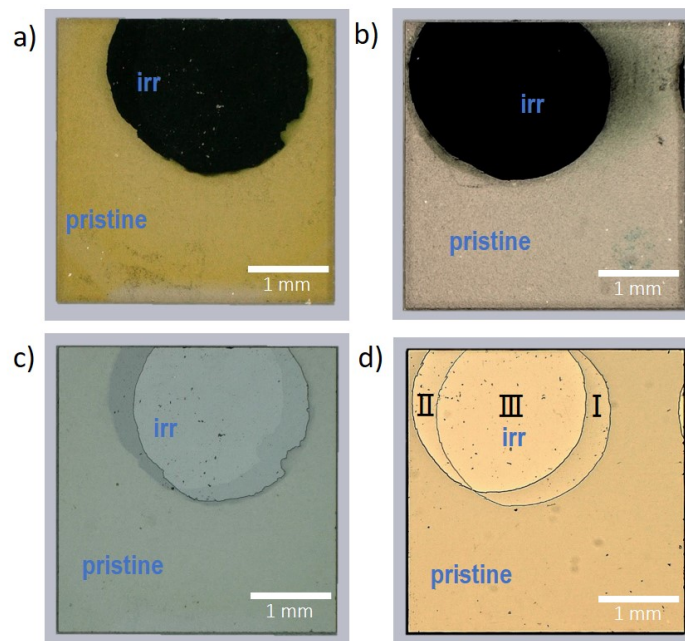


Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Einkristallproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen. Die Aufnahmen wurden für (a) und (c) Probe SC Ib P2, sowie (b) und (d) Probe SC CVD P2 im Auflichtmodus mit Ringlicht [(a) und (b)] und koaxialem Licht [(c) und (d)] gemacht. Die Bereiche auf den Proben, die mit unterschiedlicher Fluenzen bestrahlt wurden (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²), sind jeweils mit I, II bzw. III in (d) gekennzeichnet.

Die polykristallinen Proben zeigen ebenfalls Oberflächenveränderungen (Abb. 4.4). Diese sind für Probe TM 100 P2 unter koaxialem Licht lichtmikroskopisch deutlich erkennbar [Abb. 4.4 (c)]. Für Probe EP Poly P2 [Abb. 4.4 (b) und (d)] ist der Schaden lichtmikroskopisch weniger deutlich zu erkennen. Die Diamantproben, die ausschließlich mit niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) bestrahlt wurden, zeigen ebenfalls eine eindeutige Abgrenzung zwischen bestrahltem und pristinem Bereich. Mikroskopische Aufnahmen dieser Einkristall und polykristallinen Proben sind jeweils im Anhang in Abb. A.1 und Abb. A.2 gezeigt.

Rekonstruktionen der Topographie der Proben mittels der Depth from Defocus Technologie sind für die mit drei Fluenzen bestrahlten Proben SC Ib P2 und SC CVD P2 in Abb. 4.5 (a) und (b) gezeigt. 3D-Aufnahmen der Proben, die ausschließlich mit niedriger Fluenz bestrahlt wurden, sind im Anhang in Abb. A.3 (a) und (b) jeweils für die Proben SC Ib P1 und SC CVD P1 gezeigt. Die bestrahlten Bereiche der Proben zeigen eine deutliche

Ausdehnung der Oberfläche. Die genaue Höhe der Volumenausdehnung wurde nicht quantitativ mit dem Keyence Mikroskop ermittelt, da genaue Daten aus AFM Messungen vorliegen. Die Maßstäbe in Abb. 4.5 und Abb. A.3 sind daher von AFM Messungen übernommen.

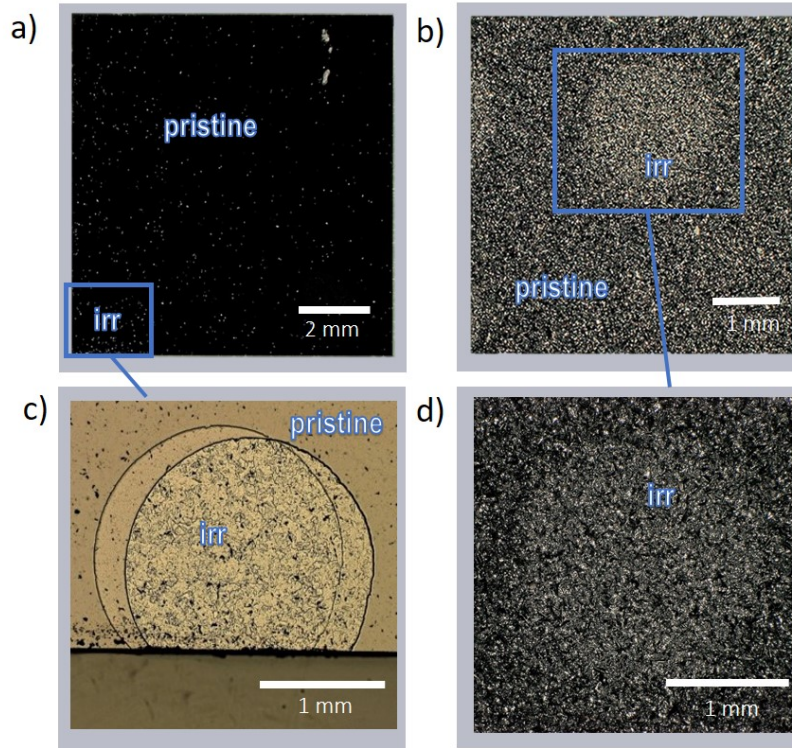


Abbildung 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der polykristallinen Diamantproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen. Die Bilder wurden für (a) und (c) Probe TM 100 und (b) und (d) Probe EP Poly mittels Auflichtmikroskopie aufgenommen. Die vergrößerten Bereiche [(c) und (d)] sind jeweils in (a) and (b) angedeutet.

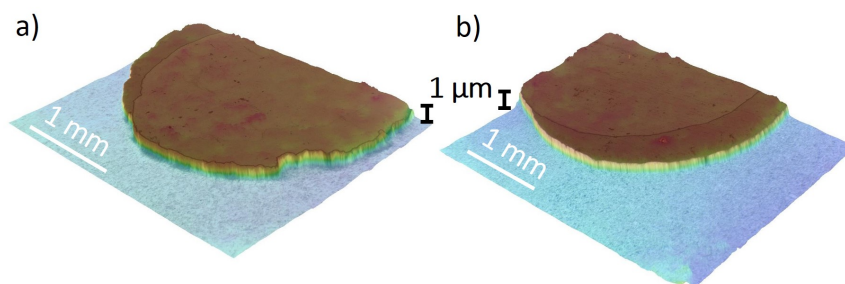


Abbildung 4.5: 3D Topographie der (a) Probe SC Ib P2 und (b) SC CVD P2, rekonstruiert mittels der Depth from Defocus Technologie. Die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Bereiche der Proben sind deutlich gegenüber den pristine Bereichen erhöht. Die vertikalen Maßstäbe wurden von den AFM-Messungen übernommen.

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die bestrahlten Diamantproben wurden mittels SEM untersucht. In Abb. 4.6 (a) ist eine Übersichtsaufnahme der Probe SC CVD P2 gezeigt. Der pristine und bestrahlte Bereich sind deutlich voneinander zu unterscheiden. Abb. 4.6 (b) und (c) zeigen SEM Aufnahmen der Übergangsbereiche zwischen den pristine und mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten Bereichen. Es ist ein deutlicher Intensitätsunterschied zu beobachten. Dies ist auch der Fall für die polykristalline Probe TM 100 (Abb. 4.7). SEM Aufnahmen der Übergangsbereiche der Proben SC Ib und EP Poly sind im Anhang in Abb. A.4 und Abb. A.5 gezeigt. Für Probe SC Ib ist ebenfalls ein deutlicher Kontrastunterschied im SEM zu erkennen. Die polykristalline Probe EP Poly zeigt keine Unterschiede zwischen den pristine und bestrahlten Bereichen im Rückstreuelektronenbild.

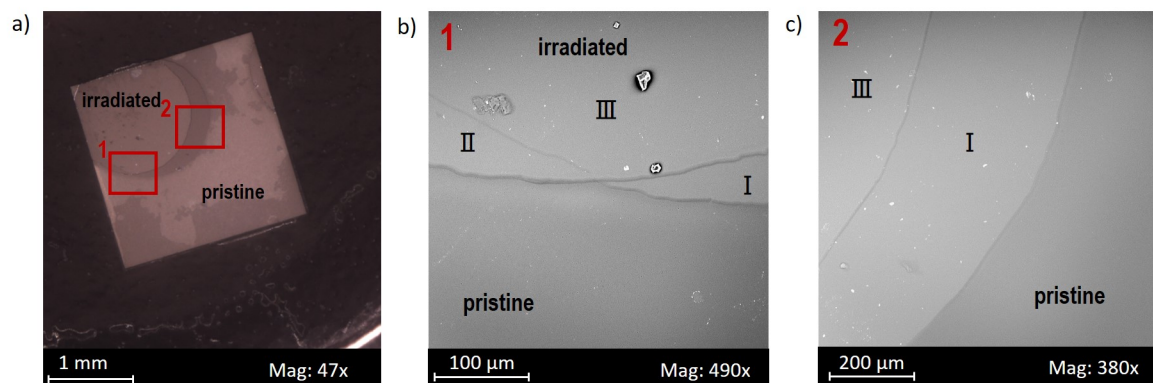


Abbildung 4.6: SEM Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC CVD P2. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen, an welchen Stellen der Probe die Aufnahmen (b) und (c) gemacht wurden. Die mit unterschiedlicher Fluenzen (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche sind jeweils mit I und II und III gekennzeichnet.

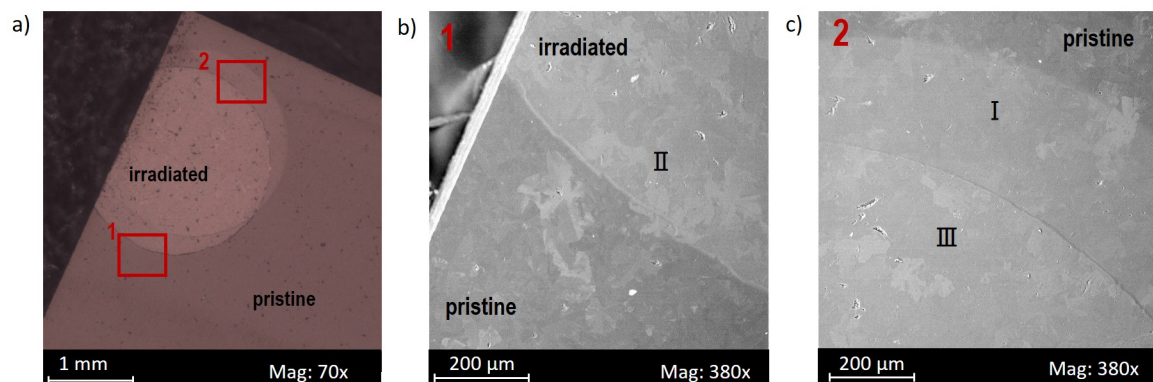


Abbildung 4.7: SEM Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe TM 100 P2. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen, an welchen Stellen der Probe die Aufnahmen (b) und (c) gemacht wurden. Die mit unterschiedlicher Fluenzen (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche sind jeweils mit I und II und III gekennzeichnet.

4.1.4 Rasterkraftmikroskopie

Volumenzunahme

Der Höhenunterschied zwischen pristinen und bestrahlten Bereichen der verschiedenen Diamantproben wurde mittels AFM gemessen, um den Betrag der Volumenzunahme im Material durch die Bestrahlung zu ermitteln. Dafür wurden die Stufenhöhen zwischen den pristinen und bestrahlten Bereichen gemessen (Abb. 4.8). Die Stufenhöhen als Funktion der niedrigen, mittleren und hohen Fluenz (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) sind in Abb. 4.9 (a) dargestellt. Die gemessenen Werte sind im Anhang in Tab. B.1 angegeben. Für alle Proben ist ein Volumenzunahme mit steigender Fluenz zu beobachten.

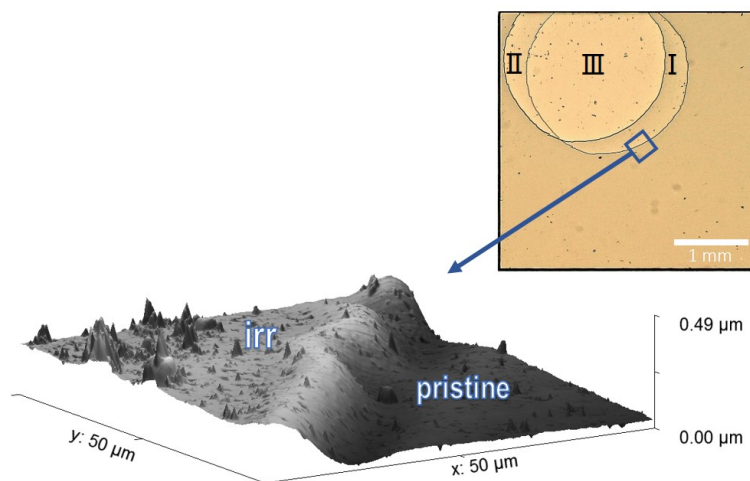


Abbildung 4.8: AFM Messung am Übergang von pristinem zu bestrahltem Bereich (5.3×10^{14} Ionen/cm²) an der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD P2. Die Lage des beprobten Bereichs ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme (oben rechts) angedeutet. Die mit unterschiedlicher Fluenzen (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche sind jeweils mit I und II und III gekennzeichnet.

Aus der Volumenzunahme wurden Dichten für die bestrahlten Bereiche berechnet. Diese sind in Abb. 4.9 (b) als Funktion der Fluenz dargestellt. Die Dichte wurde unter der Annahme einer gleichmäßigen Ausdehnung im zylindrischen bestrahlten Volumen berechnet, wobei die seitliche Abmessung dem Durchmesser der verwendeten Maske entspricht und die Höhe des Zylinders durch die Reichweite der Au-Ionen in Diamant aus SRIM-Rechnungen abgeleitet wurde. Die ermittelten Werte sind im Anhang in Tab. B.2 gegeben. Die Dichte nimmt mit steigender Fluenz ab. Die kritische Dichte für Amorphisierung sowie die Sättigungsdichte von Fairchild et al. [75] sind ebenfalls in Abb. 4.9 (b) dargestellt.

Innerhalb des experimentellen Fehlers ist die Volumenzunahme der drei Proben und die daraus resultierende Dichte gleich und unabhängig von der Art der Probe. Die Oberfläche der polykristallinen Probe EP Poly konnte aufgrund ihrer Rauheit nicht mittels AFM charakterisiert werden.

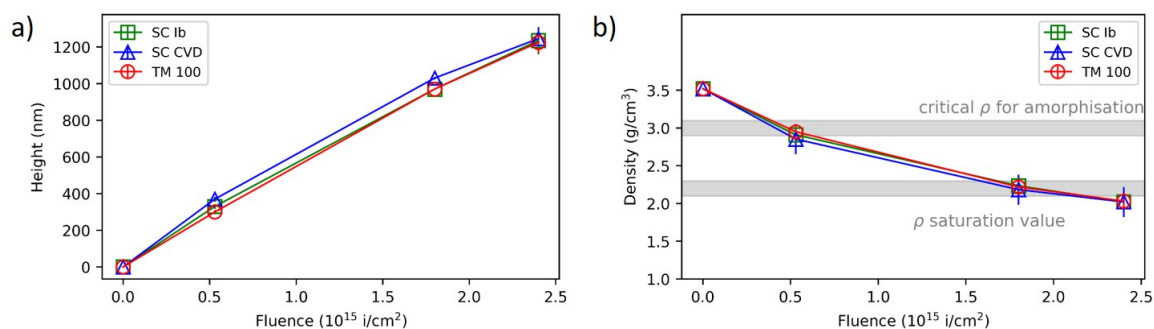


Abbildung 4.9: Der (a) gemessene Betrag der Oberflächenausdehnung und (b) errechnete Dichte als Funktion der Fluenz der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben. Der Wert für die kritische Dichte für Amorphisierung und die Sättigungsdichte von Fairchild et al. [75] sind in (b) angegeben. Die Fehler sind kleiner als die Datenpunkte in (a).

Rauheit

Mittels AFM wurden des Weiteren die Rauheit der Diamantproben gemessen. Die AFM-Scans an einem pristinen und einem bestrahlten Einkristall Diamanten SC Ib sind jeweils in Abb. 4.10 (a) und (b) gegeben. Die Scans für Probe SC CVD sind im Anhang in Abb. A.6 dargestellt. Die AFM-Scans an den bestrahlten Oberflächen geben keinen Hinweis auf eine Kontamination. Es wurden keine unerwarteten Merkmale gefunden, was darauf schließen lässt, dass keine Verunreinigungen während des Bestrahlungsprozesses aufgetreten sind.

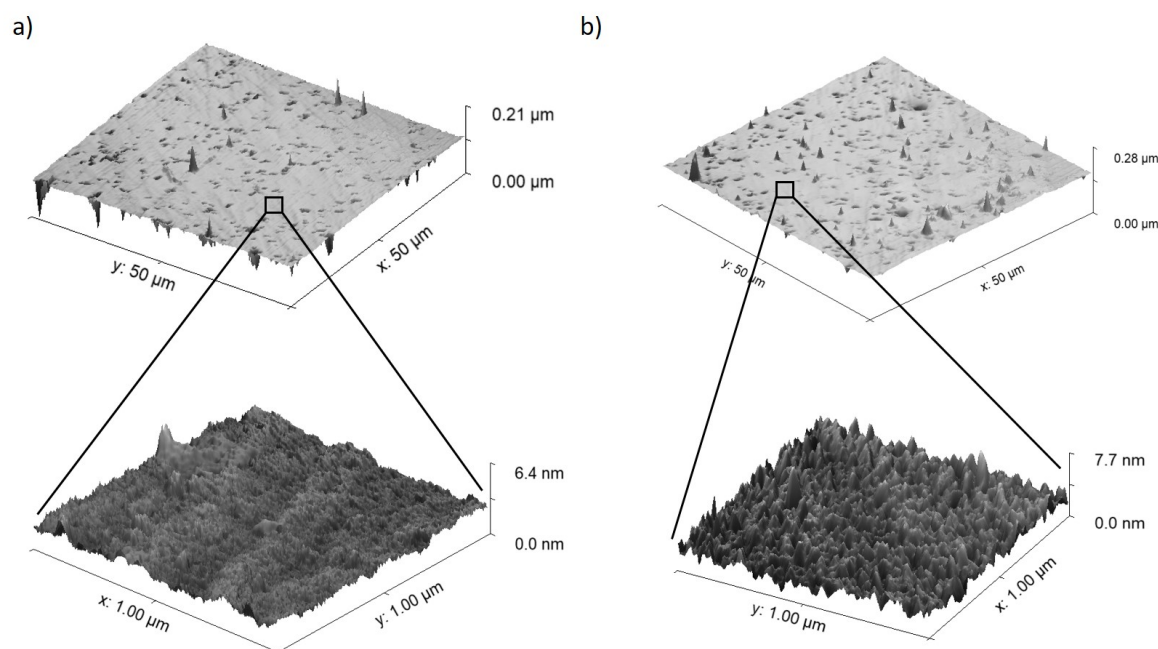


Abbildung 4.10: AFM Messungen an der (a) pristinen und (b) mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC Ib (2.4×10^{15} Ionen/cm²). Es wurden Bereiche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (obere Scans) und Bereiche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (untere Scans) gemessen.

Die ermittelten Oberflächenrauheiten der Proben sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Innerhalb des experimentellen Fehlers haben die pristinen Proben die gleiche Oberflächenrauheit von 4 – 5 nm für die Scans über $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Die bestrahlten Proben SC Ib und SC CVD zeigen eine Zunahme der Oberflächenrauheit gegenüber den pristinen Proben. Für die mit niedriger Fluenz bestrahlten Proben liegt diese gemittelt für beide Proben bei $\approx 14(5)$ nm. Die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben haben eine Oberflächenrauigkeit von $\approx 8(5)$ nm für die Scans über $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Es ist eine leichte Abnahme der Rauheit mit steigender Fluenz zu beobachten, diese ist im Rahmen der Fehler jedoch nicht signifikant. Für die Scans über die kleinen Flächen von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ wurden sehr glatte Bereiche aus den Übersichtsscans ausgewählt (Abb. 4.10). Die Ergebnisse der Scans sind daher nicht repräsentativ für die ganze Probe. Es wird ebenfalls ein leichter Anstieg der Oberflächenrauheit für die bestrahlten Proben beobachtet. Dieser ist jedoch im Rahmen der Fehler nicht aussagekräftig. Die Werte aus den Scans über $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ liefern robustere Daten.

Tabelle 4.2: Oberflächenrauheit der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben (niedrige Fluenz: 5.3×10^{14} Ionen/ cm^2 und hohe Fluenz: 2.4×10^{15} Ionen/ cm^2) ermittelt mit AFM. Die Messungen wurden an Bereiche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ und $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ durchgeführt. Die Herstellerangaben für die Rauheit der Proben beträgt < 30 nm.

Probe	Bereich [μm^2]	Rauheit σ [nm]		
		Pristin	Niedrige Fluenz	Hohe Fluenz
SC Ib	50×50	5(1)	15(5)	9(5)
SC Ib	1×1	0.5(5)	0.9(4)	0.7(3)
SC CVD	50×50	4(2)	12(5)	7(5)
SC CVD	1×1	0.5(5)	0.4(4)	0.7(3)

4.1.5 Raman-Spektroskopie

Pristine Diamanten

Raman-Spektroskopie wurde an den pristinen Bereichen der verschiedenen Diamantproben durchgeführt, und die entsprechenden Spektren sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die Spektren wurden im Bereich von 100 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} gemessen. Raman-Spektroskopie an Diamant wurde schon vielfach durchgeführt [196–198] und die hier gemessenen Spektren der pristinen Proben weisen keine ungewöhnlichen Merkmale auf. Die schmale Diamantmode erster Ordnung mit einer Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum, FWHM) von $7(1) \text{ cm}^{-1}$ bei $1334(2) \text{ cm}^{-1}$ mit F_{2g} -Symmetrie ist für alle pristinen Proben zu beobachten. Für die Probe SC Ib ist dies die einzige beobachtete Mode im untersuchten Spektralbereich.

Im Spektrum des Einkristalls SC CVD gibt es ein sehr schwaches breites Maximum bei $1432(2) \text{ cm}^{-1}$, das wahrscheinlich auf Wasserstoff enthaltende Defekte im Gitter oder an der Oberfläche zurückzuführen ist. In den polykristallinen Proben TM 100 und EP Poly ist die sogenannte G-Mode [199], zentriert bei $1543(2) \text{ cm}^{-1}$, mit einer Halbwertsbreite von $81(1) \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Diese lässt sich auf graphitisches Material auf Korngrenzen zurückführen [198]. Dies ist auch der Ursprung der breiten (FWHM von $83(2) \text{ cm}^{-1}$), gaußförmigen D-Mode [199], bei $1337(2) \text{ cm}^{-1}$.

Das Raman-Spektrum der pristinen polykristallinen Probe EP Poly ist typisch für das von Bor-dotiertem Diamant [200]. Bei niedrigen Wellenzahlen ist ein hoher Untergrund charakteristisch, welcher mit zunehmender Wellenzahl abnimmt. Das Spektrum enthält mehrere

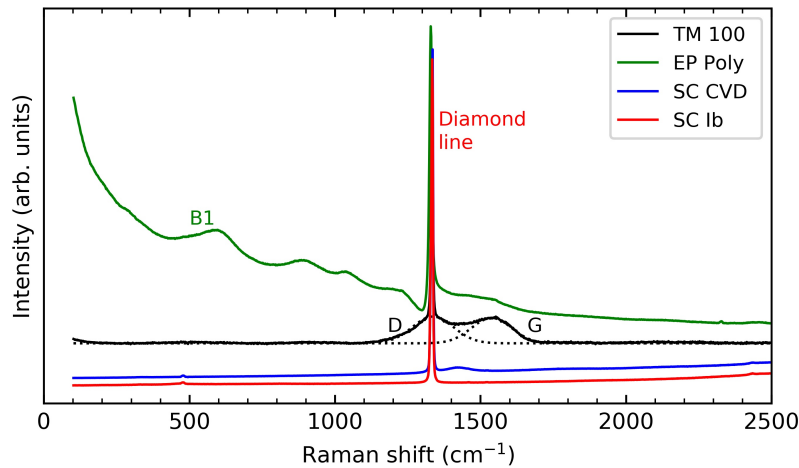


Abbildung 4.11: Raman-Spektren der pristinen Diamant Einkristallproben SC Ib und SC CVD, sowie der polykristallinen Probe TM 100 und der Bor-dotierten polykristallinen Probe EP Poly. Die gestrichelten Linien sind zwei angepasste Gauß-Funktionen zur Bestimmung der Position und FWHM der D- und G-Moden.

schwache und breite Maxima, wie etwa bei 500 cm^{-1} (B1 in Abb. 4.11). Die zusätzlichen Maxima in den Bor-dotierten Proben sind auf lokale Störungen der translatorischen Symmetrie zurückzuführen, da Defekte in der Kristallstruktur zu einer Aufhebung der Auswahlregeln für Raman-Spektroskopie führen. In solchen Fällen kann Raman-Streuung für Phononen auftreten, die in einem geordneten idealen Gitter unzugänglich wären. Dies tritt sehr wahrscheinlich bei jenen Frequenzen auf, bei denen die Phononen-Zustandsdichte (pDOS) von Diamant Maxima aufweist [200].

Bestrahlte Diamanten

Die mit verschiedenen Fluenzen (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche der unterschiedlichen Diamantproben zeigen sehr ähnlich Raman-Spektren. Diese sind für die bestrahlten Bereiche der Diamantprobe SC Ib sind in Abb. 4.12 zusammen mit dem Spektrum der pristinen Probe dargestellt. Die Spektren der bestrahlten Diamantproben SC CVD, TM 100 und EP Poly sind für alle Fluenzen im Anhang in Abb. A.7 dargestellt.

In allen Spektren sind drei breite Maxima bei $\approx 380\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1250\text{ cm}^{-1}$ und $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Diese sind als I, II und III in Abb. 4.12 und Abb. A.7 gekennzeichnet. Schwächere spektrale Merkmale, wie etwa Moden, welche auf Grund der Bor-Dotierung in der pristinen Probe EP Poly beobachtet wurden (Abb. 4.11), treten nach der Bestrahlung nicht mehr auf oder sind nicht mehr zu erkennen.

Es wurde in anderen Arbeiten diskutiert (z. B. Khomich et al. [87]), dass strahlungsinduzierte Defekte zu einer Aufhebung der Auswahlregeln führen und dadurch die pDOS durch Raman-Spektroskopie teilweise untersucht werden kann. Abb. 4.13 zeigt eine mittels DFPT berechnete theoretische pDOS für Diamant zusammen mit dem Raman-Spektrum des mit hoher Fluenz bestrahlten Bereichs von Probe SC Ib.

Für eine quantitative Beschreibung der Veränderung der Spektren wurden die Maxima I und II im Bereich von 1000 bis 1700 cm^{-1} mit Gauß-Funktionen gefittet. Dies geschah unter der Annahme, dass die zugrundeliegenden spektralen Merkmale aufgrund der Verteilung lokaler atomarer Anordnungen einer Häufigkeitsverteilung unterliegen. Die Anpassungen sind in Abb. 4.14 für ein Spektrum der bestrahlten Probe SC CVD dargestellt. Ein Spektrum

der pristinen Probe SC CVD (schwarze Linie) ist als Referenz ebenfalls in Abb. 4.14 dargestellt. Die Anpassungen sind für die Einkristallproben und die polykristallinen Proben für alle Fluenzen im Anhang in Abb. A.8 und Abb. A.9 gezeigt.

Die Peakpositionen der an die Maxima II und III angepassten Gauß-Funktionen für alle Proben sind als Funktion der Fluenz in Abb. 4.15 gegeben. Die Werte sind im Anhang in Tab. B.3 gegeben. Für alle Proben verschieben sich die Positionen der Gauß-Funktionen für die verschiedenen Fluenzen nur leicht. Lediglich die Funktion bei $\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$ zeigt für alle Proben signifikante Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen mit zunehmender Fluenz. Die FWHM der Gauß-Funktionen sind im Anhang in Tab. B.4 gegeben. Die drei Funktion von Maximum II wurden mit der gleichen FWHM von $90(2) \text{ cm}^{-1}$ gefittet. Die FWHM der Funktionen mit denen das Maximum III gefittet wurden variieren für die verschiedenen Proben und Fluenzen. Es ist kein eindeutiger Trend zu beobachten.

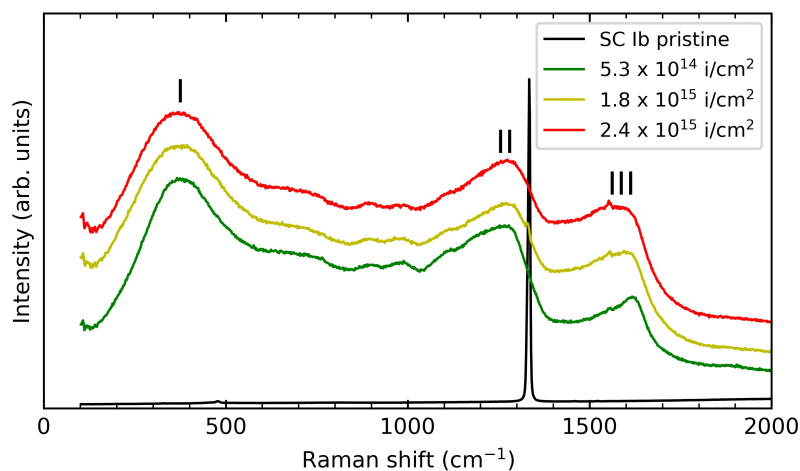


Abbildung 4.12: Raman-Spektren der pristinen (schwarz) und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten (farbig) Einkristallprobe Probe SC Ib. Die Spektren sind für bessere Sichtbarkeit auf der y-Achse verschoben.

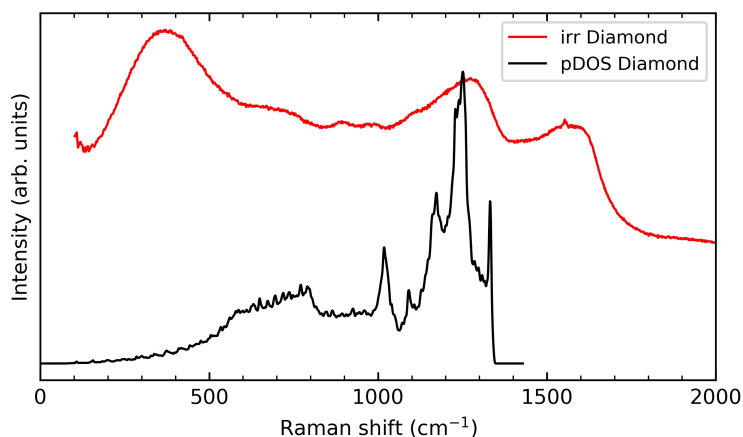


Abbildung 4.13: DFPT berechnete Phononen-Zustandsdichte (pDOS) für Diamant zusammen mit einem Raman-Spektrum einer mit hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) und 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC Ib.

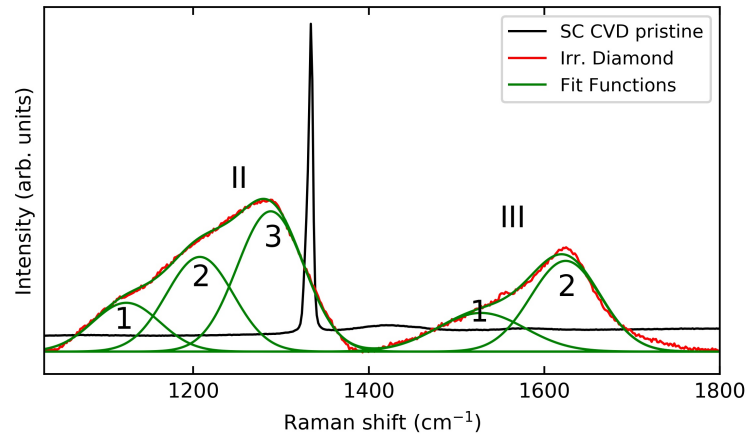


Abbildung 4.14: Raman-Spektren von pristinem und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahltem SC CVD Diamant (Fluenz: 5.3×10^{14} Ionen/cm²). Die breiten Maxima II und III wurden jeweils mit drei und zwei Gauß-Funktionen gefittet.

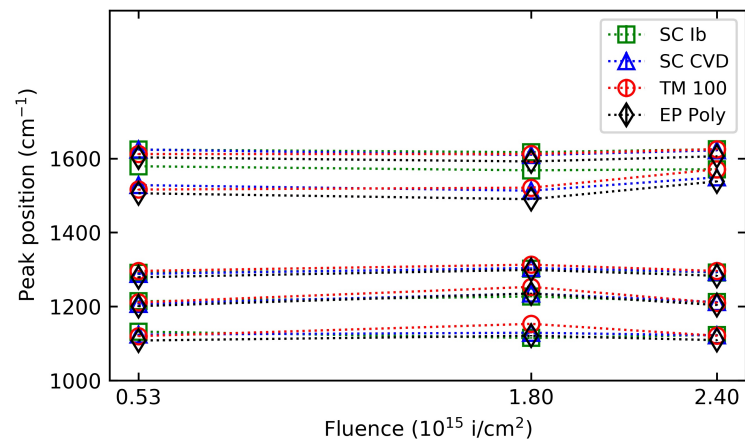


Abbildung 4.15: Peak Positionen der mittels Gauß-Funktionen gefitteten Maxima II und II der Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben als Funktion der Fluenz. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Datenpunkte.

4.1.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzmessungen an der BAMline

XRF Messungen an der BAMline des BESSY II Synchrotrons (Helmholtz-Zentrum Berlin) wurden an einer pristinen und einer mit hoher Fluenz bestrahlten Diamantprobe des Typs SC CVD mit einer Anregungsenergie von 20 keV durchgeführt. XRF Spektren der pristinen sowie der bestrahlten Probe sind in Abb. 4.16 gezeigt. In der Abbildung sind die Linien markiert die im Spektrum der bestrahlten Probe zusätzlich auftreten. Dabei handelt es sich um XRF Linien von Zn, Cu, Pb und Au.

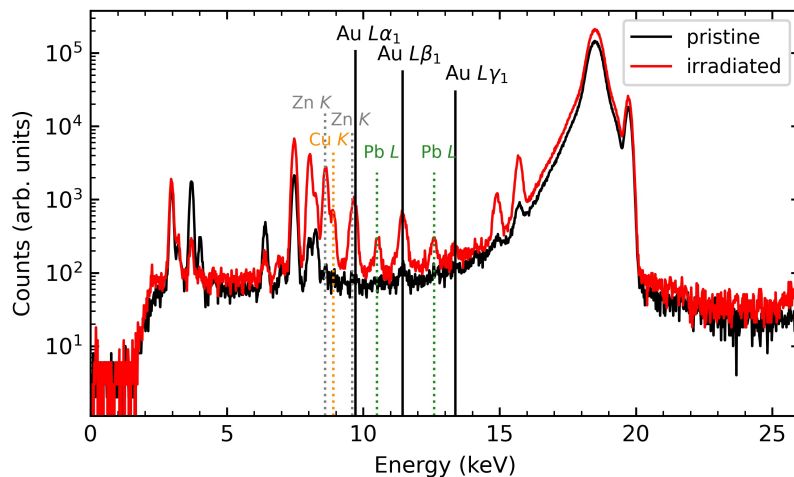


Abbildung 4.16: Röntgenfluoreszenzspektren der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Diamantprobe SC CVD. Die für die bestrahlte Proben zusätzlich auftretenden XRF Linien sind eingezeichnet.

Die untersuchten Proben sind in Abb. 4.17 (a) und (b) gezeigt. Die Proben wurden für die Messung zusammen auf Kaptonfolie befestigt. Ein Mapping der Röntgenfluoreszenz wurde an beiden Proben durchgeführt, woraus die entsprechende Intensitäts-Röntgenfluoreszenzmap für Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ in Abb. 4.17 (c) resultiert. Die schwarzen Linien in Abb. 4.17 deuten die Position der beiden Proben in der Map an. Die Map zeigt deutlich erhöhte Au-Intensitäten [dunkelroter Bereich in Abb. 4.17 (c)], während die pristinen Probe und der pristinen Bereich der bestrahlten Proben vergleichsweise niedrige Intensitäten für Au zeigen. Es wurden Spektren an verschiedenen Bereichen der Map aufgenommen. Diese Bereiche sind in Abb. 4.17 (c) mit grauen Kreuzen gekennzeichnet. Die Spektren sind in Abb. 4.18 dargestellt. Das Spektrum mit der Nummer 1 wurde in einem Bereich gemessen, an dem sich ausschließlich Kaptonfolie und keine Proben befindet. Es wird von dem Bereich daher kein Signal erwartet. Die Spektren Nummer 2 und 3 stammen von der pristinen Probe bzw. dem pristinen Bereiche der bestrahlten Probe und das Spektrum Nummer 4 stammt vom bestrahlten Bereich der Probe.

Deutliche Linien für Au $L\alpha_1 = 9.7$ keV, Au $L\beta_1 = 11.4$ keV und Au $L\gamma_1 = 13.4$ keV werden nur für das Spektrum beobachtet, das am bestrahlten Teil der Probe gemessen wurde (Spektrum 4 in Abb. 4.18). Zwei zusätzliche Peaks werden für den Spektralbereich beobachtet, welche den Pb $L\alpha_1 = 10.6$ keV und Pb $L\beta_1 = 12.6$ keV Linien zugeordnet werden können [201]. Leichte Peaks sind für Au $L\beta_1$ und Pb $L\alpha_1$ auch in Spektrum 3 und für Au $L\beta_1$ auch in Spektrum 2, zu beobachten.

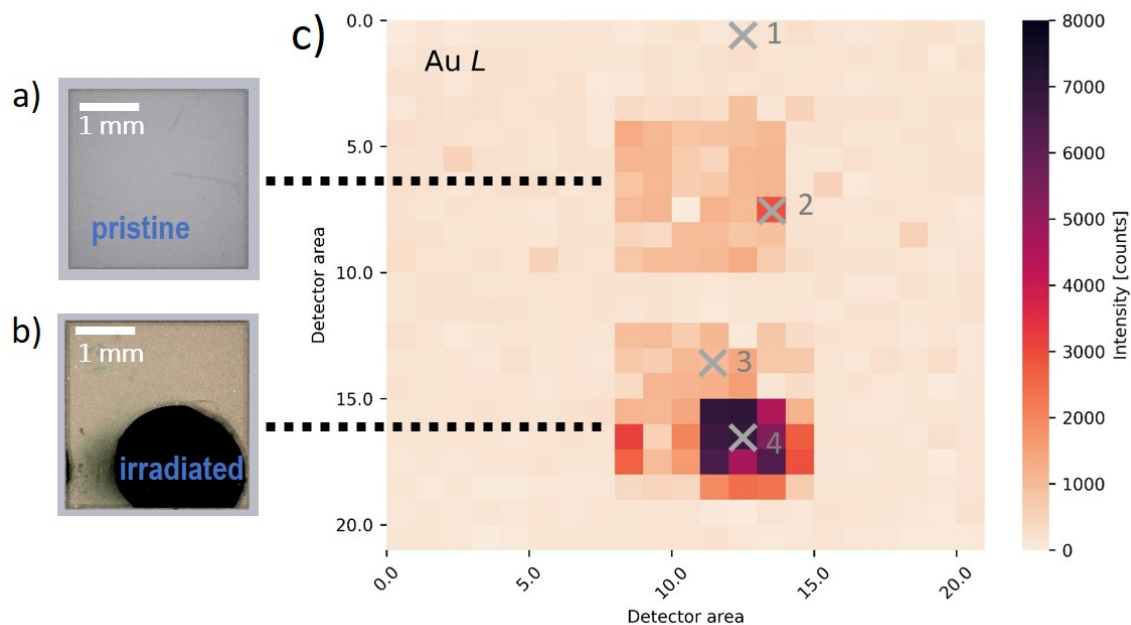


Abbildung 4.17: Die gemessene (a) pristine und (b) mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlte Diamantprobe SC CVD P2. Die Proben befanden sich während der Messungen auf Kaptonfolie befestigt auf einem Halter. In (c) ist die XRF Intensität der Au $L\alpha_1$ und $L\beta_1$ Linien beider Proben dargestellt. Die schwarzen Linien deuten die Position der beiden Proben in der Map an. Die grauen Kreuze in (c) zeigen an welchen Stellen die Spektren in Fig. 4.18 genommen wurden.

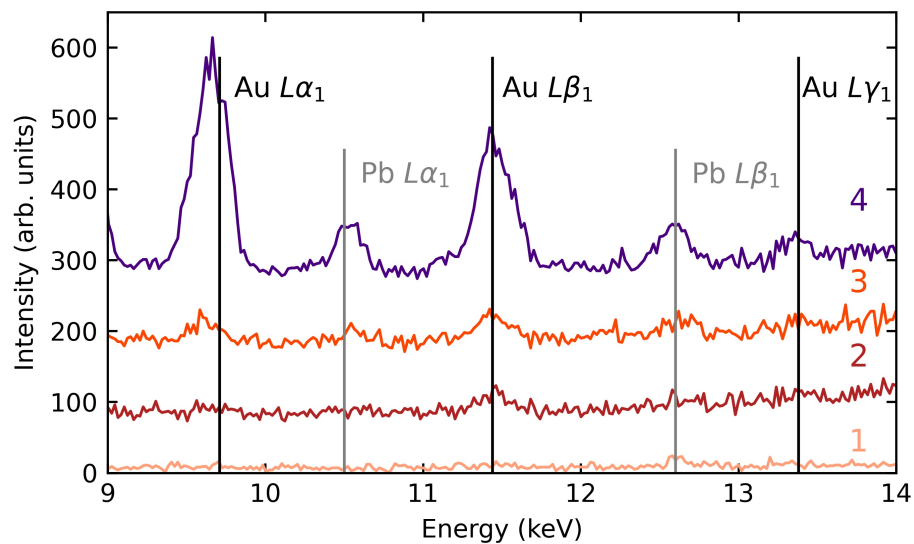


Abbildung 4.18: Röntgenfluoreszenzspektren von (1) Hintergrund (Kaptonfolie), (2) pristiner Probe, (3) pristiner Bereich der bestrahlten Probe und (4) bestrahlter Bereich der Probe SC CVD. Die grauen Kreuze in Abb. 4.17 zeigen an welcher Stelle der Map die Spektren genommen wurden.

In Abb. 4.19 (a) und (b) sind die gemessenen Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ Intensitäten für die pristine und bestrahlte Probe gegeben. Die Maps zeigen eine deutlich erhöhte Intensität für Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ in dem bestrahlten Bereich, welche sich vom Hintergrund und dem pristinen Material abhebt. In Abb. 4.20 sind die gemessenen Intensitäten der Zn K , Cu K und Pb L Linien gezeigt. Ein erhöhter Gehalt dieser Elemente wurde für die gesamten bestrahlte Probe gemessen und ist nicht auf den bestrahlten Bereich konzentriert.

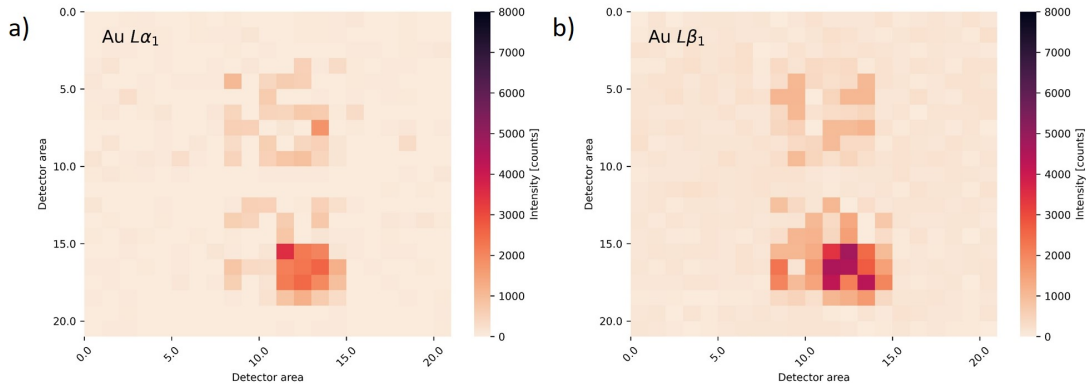


Abbildung 4.19: Gemessene (a) Au $L\alpha_1$ und (b) Au $L\beta_1$ Röntgenfluoreszenz Intensitäten für die pristine und mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlte Probe SC CVD.

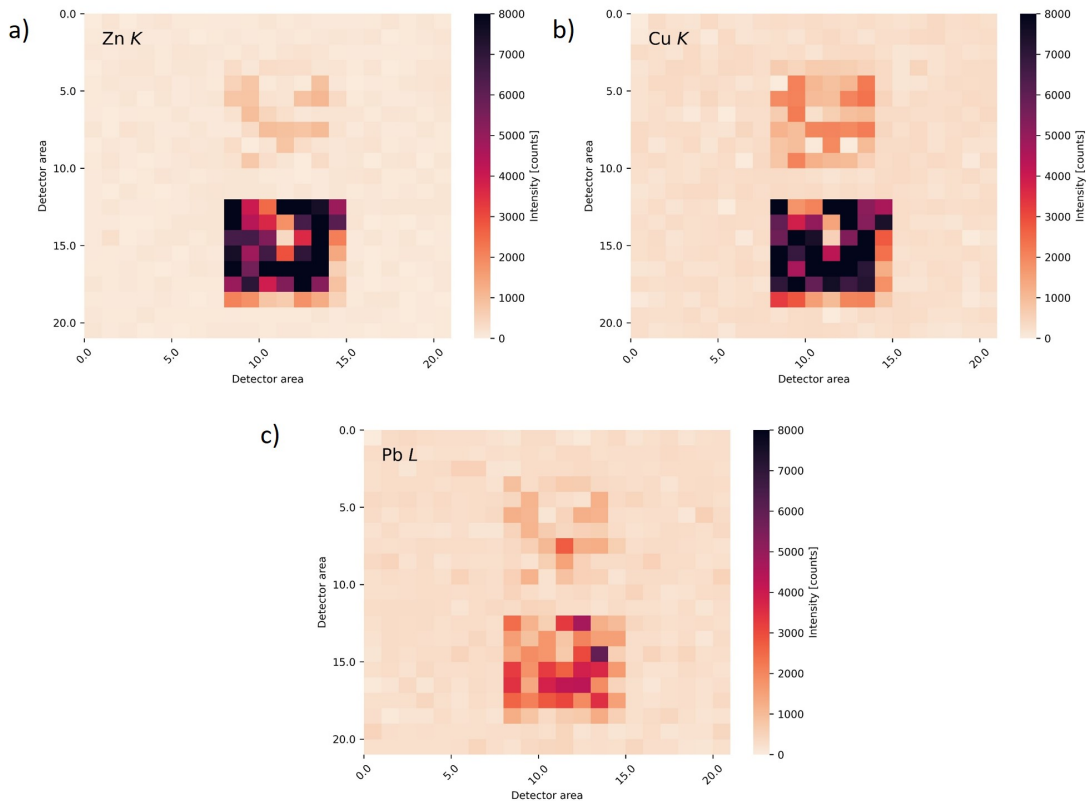


Abbildung 4.20: Gemessene (a) Zn K und (b) Cu K und (c) Pb L Röntgenfluoreszenz Intensitäten für die pristine und mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlte Probe SC CVD.

Ein mittels der Software PyMca gefittetes XRF Spektrum ist in Abb. 4.21 und in logarithmischer Darstellung im Anhang in Abb. A.10 dargestellt. Es handelt sich um gemittelte Spektren der Map in Abb. 4.17. Die Au-Signale sind mit durchgezogenen blauen und grünen Linie, die restlichen detektierten Elemente mit gestrichelten Linien, dargestellt. Für eine exakte Bestimmung der einzelnen Übergänge siehe [202].

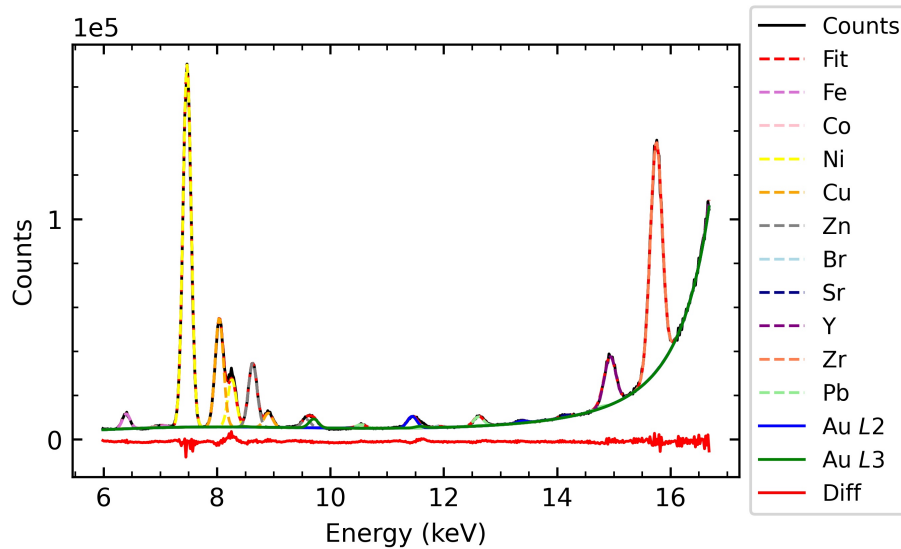


Abbildung 4.21: Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD. Die Differenzkurve der Messpunkte und des Fits ist in rot dargestellt.

Aus der detektierten Au $L\beta_1$ -Intensität [Abb. 4.19 (b)] wurde die Au-Menge in der bestrahlten Probe berechnet. Standardmessungen wurden mit einem Pb-Standard durchgeführt. Blei ($Z = 82$) kann aufgrund seiner dem Gold ($Z = 79$) sehr ähnlichen Ordnungszahl und daher ähnlicher XRF Eigenschaften als Standardmaterial verwendet werden. Um dies zu demonstrieren, wurde von Martin Radtke¹ das Röntgenfluoreszenzspektrum einer Probe bestehend aus 50 % Au und 50 % Pb simuliert. Das Spektrum ist im Anhang in Abb. A.11 gezeigt. Die Intensitäten der $L\alpha_1$ und $L\beta_1$ Linien sind für Au und Pb sehr ähnlich. Der leichte Intensitätsunterschied wurde bei der Berechnung der Elementkonzentrationen berücksichtigt.

Um das Hintergrundsignal zu subtrahieren, wurde das mittlere Au $L\beta_1$ -Signal der pristin Proben von der maximalen Intensität des bestrahlten Bereichs abgezogen. Anschließend wurde die gemessene Intensität in die gemessene Intensität pro Sekunde umgerechnet (counts/s). Für den gemessenen Bleistandard wurde bei gleicher Energie (20 keV) ebenfalls die Intensität der Pb $L\beta_1$ Linie pro Sekunde ermittelt. Daraufhin wurde das Verhältnis der beiden Intensitäten ermittelt. Der Bleigehalt im Standard ist bekannt, zusammen mit der Atommasse von Blei kann die Anzahl von Pb Atome/cm² ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass Pb und Au sich ähnlich verhalten und unter Einbezug eines Korrekturfaktors von 1.18 aufgrund des leichten Intensitätsunterschiedes von Pb und Au (Abb. A.11), können aus den Pb Atome/cm² im Standard und dem Verhältnis der Intensitäten von Au und Pb die Au Atome/cm² in der Probe ermittelt werden. Der Au-Anteil in der Probe wurde gemittelt für den gesamten bestrahlten Bereich bestimmt. Es wurde eine Gesamtmenge von $0.4(1) \times 10^{14}$ Atome/cm² in der bestrahlten Probe berechnet.

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BESSY) Berlin, Germany

Grazing Emission Röntgenfluoreszenzmessungen an der mySpot Beamline

Grazing Emission Röntgenfluoreszenzmessungen (GEXRF) wurden an der mySpot Beamline am BESSY II Synchrotron (Helmholtz-Zentrum Berlin) [177] durchgeführt. In Abb. 4.22 sind Spektren der pristinen und bestrahlten Diamantprobe SC Ib dargestellt. Die Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ Linien sind in der Abbildung angedeutet und es ist deutlich, dass eine erhöhte Menge Au in der bestrahlten Probe gemessen wurde. Die Au $L\alpha_1$ Linie ist mit der Zn K Linie überlagert. Ein wenig intensiver Au $L\beta_1$ Peak ist auch in dem Spektrum der pristinen Probe zu beobachten. In Abb. 4.23 (a) ist das gemessene Au $L\beta_1$ Signal auf der Detektorfläche und in Abb. 4.23 (b) ist das über die gesamte Detektorfläche integrierte Winkelintensitätsprofil des Signals dargestellt. Da für die Messung keine genaue Bestimmung des Nullpunkts möglich war, d.h. die Position der Oberfläche der Probe nicht exakt bestimmt werden konnte, ist die Intensität als Funktion der Detektorpixel und nicht als Funktion des Emissionswinkels gegeben. Für jede Au Linie wurden zwei Intensitätsmaxima gemessen.

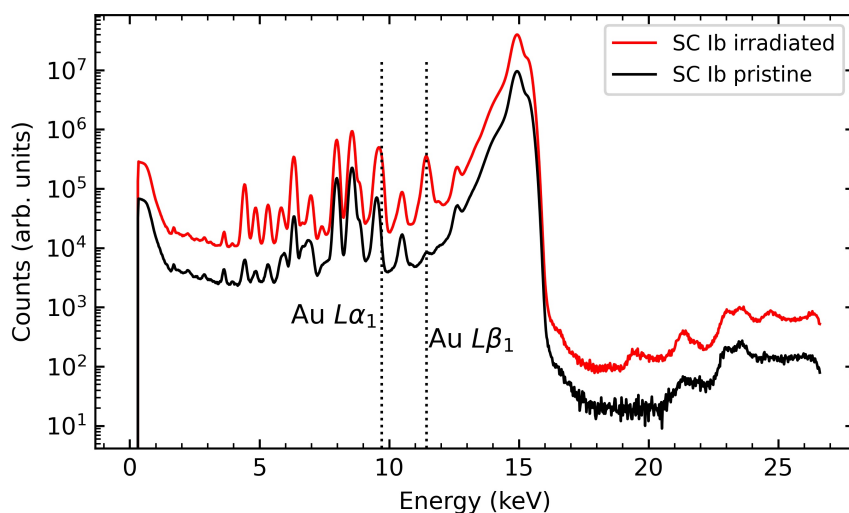


Abbildung 4.22: Röntgenfluoreszenzspektren der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Diamantprobe SC Ib aus GEXRF Messungen.

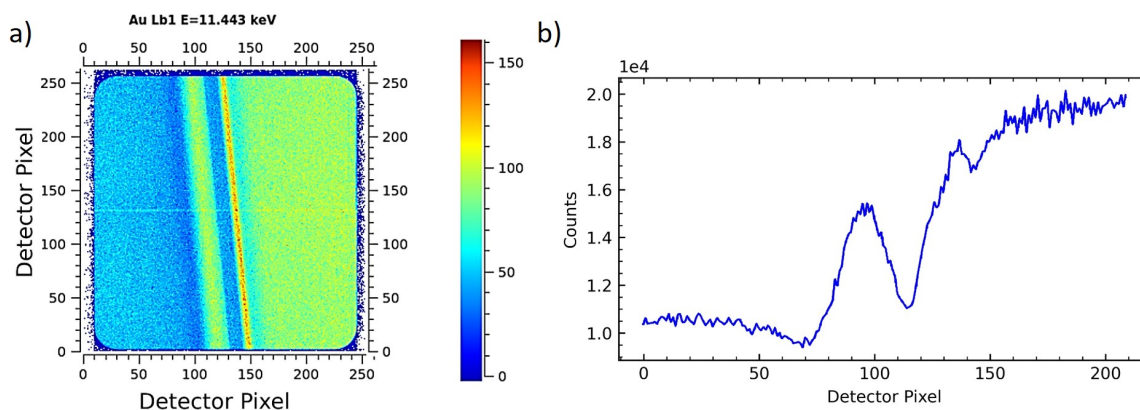


Abbildung 4.23: Gemessenes (a) XRF Au $L\beta_1$ Signal und (b) Winkelintensitätsprofil für die mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Probe SC Ib aus GEXRF Messungen.

4.1.7 Röntgenreflektometrie

Pristine Diamanten

Das absolute Reflexionsvermögen von pristinem Diamant wurde an den pristinigen Bereichen der mit niedriger und mit hoher Fluenz bestrahlten Diamant Einkristallen SC Ib (P1 und P2) und SC CVD (P1 und P2) gemessen. Das Reflexionsvermögen des pristinigen Bereichs der mit niedriger Fluenz bestrahlten Probe SC Ib ist als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z in Abb. 4.24 gegeben, wobei $q_z = 4\pi \sin \theta / \lambda$, mit $\lambda = 0.12$ nm. Die Ergebnisse der Modellanpassung sind zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt. Das gemessene Reflexionsvermögen und die Modellanpassung sind für die pristinigen Bereiche der mit hoher Fluenz bestrahlten Probe SC Ib und für die pristinigen Bereiche der mit niedriger und hoher Fluenz bestrahlten Proben SC CVD im Anhang in Abb. A.12 gezeigt.

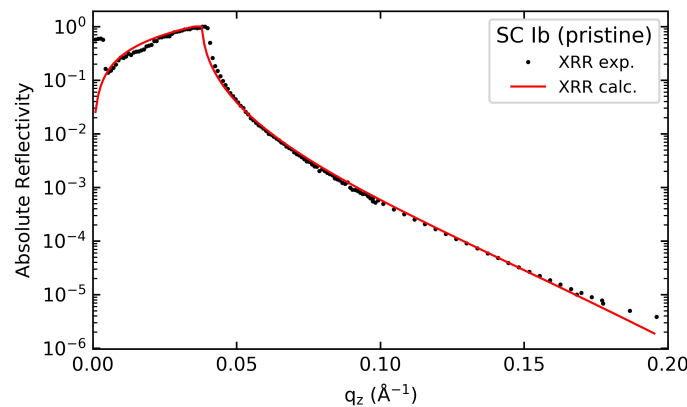


Abbildung 4.24: Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die experimentellen und berechneten Daten der pristinigen Diamantprobe SC Ib bei einer Photonenenergie von 10 keV. Die durch die Anpassung erhaltenen Parameter sind in Tab. 4.3 angegeben.

Die Wellenvektorabhängigkeiten der experimentell bestimmten XRR Intensitäten der pristinigen Diamanten zeigen eine stetige Abnahme der Reflektivität für Winkel größer als dem Winkel für Totalreflexion $\theta_c = 0.22^\circ$ für 10 keV. Die aus der Anpassung ermittelten Ergebnisse für Rauheit und Elektronendichte sind in Tab. 4.3 gelistet. Die Daten sind jeweils Mittelwerte der beiden Messungen. Die Modelle beschreiben den beobachteten Abfall der Intensitäten über fünf Größenordnungen sehr gut. Für die pristinigen Proben ergeben die Anpassungen die erwartete Elektronendichte von Diamant ($\approx 1.1(1) e^- \text{Å}^{-3}$), was einer Massendichte von $3.5(2) \text{ g cm}^{-3}$ entspricht.

Tabelle 4.3: Ermittelte XRR Parameter der pristinigen Einkristall Diamantproben.

Probe	Rauheit σ [nm]	Elektronendichte ρ_e [$e^- \text{Å}^{-3}$]
SC Ib	1.1(2)	1.03(5)
SC CVD	1.1(2)	1.08(5)

Bestrahlte Diamanten

Es wurden ebenfalls die bestrahlten Bereiche der mit niedriger Fluenz und der mit hoher Fluenz bestrahlten Diamantproben SC Ib (P1 und P2) und SC CVD (P1 und P2) gemessen. Die gewonnenen XRR-Daten zeigen gut definierte Kiessig-Fringes [180] (Abb. 4.25). Die experimentellen Daten lassen sich sowohl für die mit niedriger Fluenz als auch die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben zufriedenstellend mit einem Modell beschreiben, das die Bildung mehrerer Schichten an den Oberflächen ergibt. Es werde entweder zwei (mit niedrig Fluenz bestrahlte Proben) oder drei (mit hoher Fluenz bestrahlte Proben) Schichten auf Diamant gebildet. Die Dicken der Schichten, ihre Elektronendichten und Rauheiten wurden anhand einer numerischen Anpassung ermittelt und sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

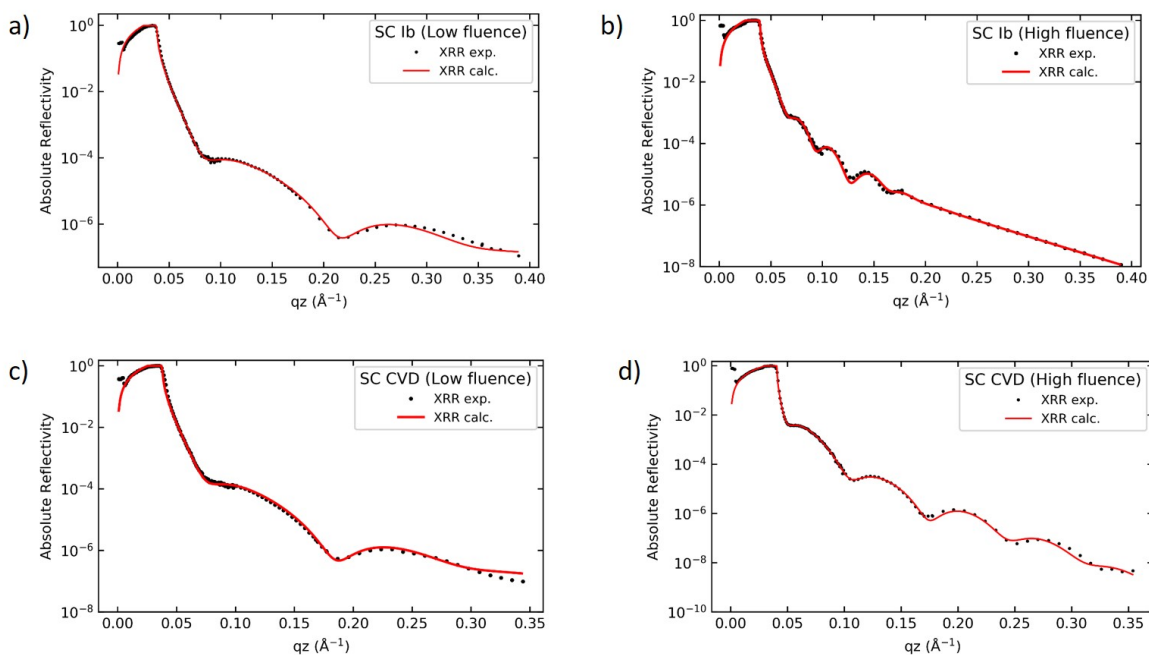


Abbildung 4.25: Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die experimentellen und berechneten Daten der Diamantprobe SC Ib und SC CVD bei einer Photonenenergie von 10 keV. Die Proben wurden mit (a) und (c) niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) und (b) und (d) hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlt. Die durch die Anpassung erhaltenen Parameter sind in Tab. 4.4 angegeben.

Die XRR-Daten der Diamanten, die mit niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) bestrahlt wurden, können durch ein Modell beschrieben werden, das eine Ångström-dicke Schicht direkt an der Oberfläche zeigt, welche oberhalb einer 4 – 5 nm dicken Schicht liegt (Abb. 4.26). Darunter befindet sich Material mit der Elektronendichte von Diamant. Nach der numerischen Anpassung hat die Oberflächenschicht eine Elektronendichte von $0.16(5) e^{-\text{Å}^{-3}}$. Die Schicht darunter (Schicht 1) hat eine Elektronendichte von $0.82(5) e^{-\text{Å}^{-3}}$. Die unabhängige Anpassung der XRR-Daten beider Proben (SC Ib P1 und SC CVD P1) geben ähnliche Parameter für Schichtdicke, Rauheit und Elektronendichte der ermittelten Schichten (Tab. 4.4). Das bedeutet, dass die Oberflächenmodifikation durch Ionenbestrahlung unabhängig davon ist, ob ein Einkristalldiamant mittels HPHT oder durch CVD synthetisiert wurde.

Die Streuintensitäten der mit hoher Fluenz bestrahlte Proben (2.4×10^{15} Ionen/cm²) werden erfolgreich mit einem Modell beschrieben, das aus drei Schichten oberhalb vom pristinem Diamant (Abb. 4.27) besteht. Auch hier wird die Oberfläche mit einer sehr dünnen

Tabelle 4.4: Ermittelte XRR Parameter der Einkristalldiamanten SC Ib und SC CVD bestrahlt mit 5.3×10^{14} Ionen/cm² (niedrige Fluenz) und 2.4×10^{15} Ionen/cm² (hohe Fluenz).

Probe	Schicht	Rauheit σ [nm]	Schichtdicke t [nm]	Elektronendichte ρ_e [$e^-/\text{\AA}^3$]
SC Ib (Niedrige Fluenz)	Oberfläche	0	0.1(2)	0.16(5)
	Schicht 1	1.8(1)	4.2(2)	0.82(5)
	Diamant	0.7(1)		1.03(5)
SC CVD (Niedrige Fluenz)	Oberfläche	0	0.3(2)	0.14(5)
	Schicht 1	1.9(1)	4.8(2)	0.82(5)
	Diamant	0.8(1)		1.08(5)
SC Ib (Hohe Fluenz)	Oberfläche	0.4(1)	3.9(2)	0.16(5)
	Schicht 2	1.5(1)	13.3(2)	0.41(5)
	Schicht 1	1.7(1)	7.8(2)	1.03(5)
SC CVD (Hohe Fluenz)	Diamant	1.6(1)		1.08(5)
	Oberfläche	0.8(1)	1.2(2)	0.16(5)
	Schicht 2	3.0(1)	7.5(2)	0.73(5)
SC CVD (Hohe Fluenz)	Schicht 1	0.6(1)	1.5(2)	0.97(5)
	Diamant	1.2(1)		1.20(5)

Schicht mit einer Elektronendichte von $0.16(5) e^- \text{\AA}^{-3}$ modelliert. Die beiden darunter liegenden Schichten zeigen eine zunehmende Elektronendichte mit $\approx 0.6(2) e^- \text{\AA}^{-3}$ (Schicht 2) und $\approx 1.0(1) e^- \text{\AA}^{-3}$ (Schicht 1).

Die Modelle der mit niedriger Fluenz bestrahlten Proben mit einer Schicht und einer Oberflächenschicht wurden mit 8 Parametern angepasst. Die Modelle der mit hoher Fluenz bestrahlten Proben mit zwei Schichten und einer Oberflächenschicht wurden mit 11 Parametern angepasst. Die angepassten Parameter waren der Impulsübertragungsvektor q_c , die Rauheit σ , sowie die Schichtdicke t der einzelnen Schichten. Die numerische Anpassung ist robust in dem Sinne, dass jedes Modell mit einem Parameter weniger zu einer wesentlich schlechteren Beschreibung der experimentellen Daten führt. Die numerischen Fehler sind in Tab. 4.4 gegeben. Die Fehler wurden für die angepassten Parameter (Impulsübertragungsvektor q_c , Rauheit σ und Schichtdicke t) ermittelt. Dafür wurden die Parameter für die Anpassung variiert und ermittelt, ab welcher Abweichung die Anpassung signifikant schlechter wird. Die Anpassungen mit variierenden Parametern sind für q_c , σ und t jeweils im Anhang in Abb. A.13, Abb. A.14 und Abb. A.15 gezeigt.

Die beiden Parametersätze, die durch die Anpassung der XRR-Daten für die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben SC CVD und SC Ib erhalten wurden, unterscheiden sich untereinander stärker als die Parametersätze für die mit niedriger Fluenz bestrahlten Proben. Dies zeigt deutlich, dass sich die durch die Bestrahlung mit hoher Fluenz induzierten Veränderungen von denen bei niedriger Fluenz unterscheiden (Tab. 4.4).

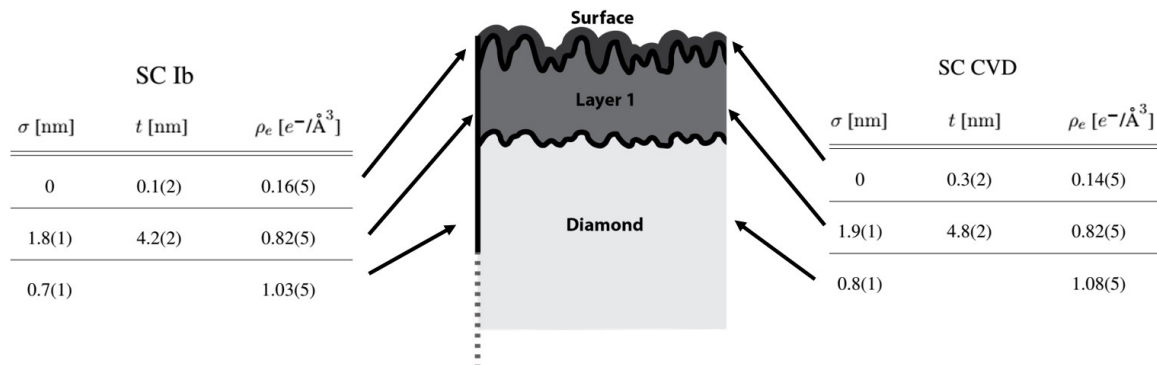


Abbildung 4.26: Schematische Zeichnung der Schichten, welche für die mit niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) bestrahlten Proben SC Ib und SC CVD modelliert wurden. Die Parameter aus der Anpassung sind angegeben: σ = Rauheit, t = Schichtdicke, ρ_e = Elektrodendichte.

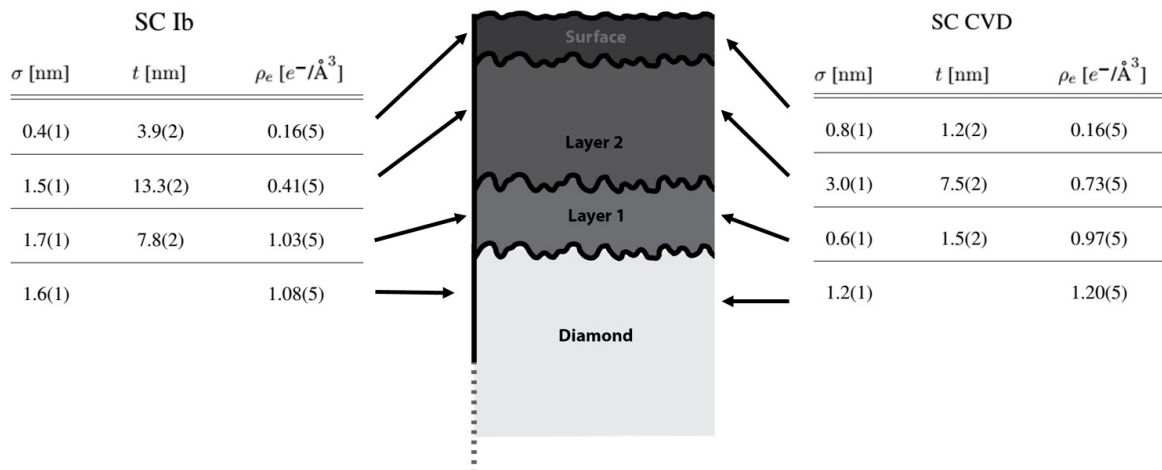


Abbildung 4.27: Schematische Zeichnung der Schichten, welche für die mit hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Proben SC Ib und SC CVD modelliert wurden. Die Parameter aus der Anpassung sind angegeben: σ = Rauheit, t = Schichtdicke, ρ_e = Elektrodendichte.

4.1.8 Elektronenrückstreubeugung

EBSD-Messungen wurden an den pristinen und bestrahlten Bereichen der Probe SC Ib P2 durchgeführt (Abb. 4.28). Die Pattern wurden erfolgreich auf der Grundlage der Kristallstruktur von Diamant (Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$ (Int. Tab. 227), Gitterparameter $a = 3.57 \text{ \AA}$) unter Verwendung von 11 Kikuchi-Bändern, einer Hough-Raum-Auflösung von 95 und 41 Reflektoren beschrieben. Die mittlere Winkelabweichung (engl.: mean angular deviation, MAD) zwischen den detektierten Bändern und dem theoretischen Modell für den pristinen, den mit mittlerer Fluenz bestrahlten und den mit hoher Fluenz bestrahlten Bereich wurde mit 0.17° (a), 0.23° (b) bzw. 0.36° (c) ermittelt. Die scharfen und gut definierten Banden für die pristine Probe sind ein Indiz für die hohe Qualität der Probe. Mit zunehmender Bestrahlung werden die Kikuchi-Muster zunehmend unscharf. Die Informationstiefe der zurückgestreuten, gebeugten Elektronen beträgt einige zehn nm. Die Messungen zeigen also eine Verschlechterung der Kristallinität der Oberfläche.

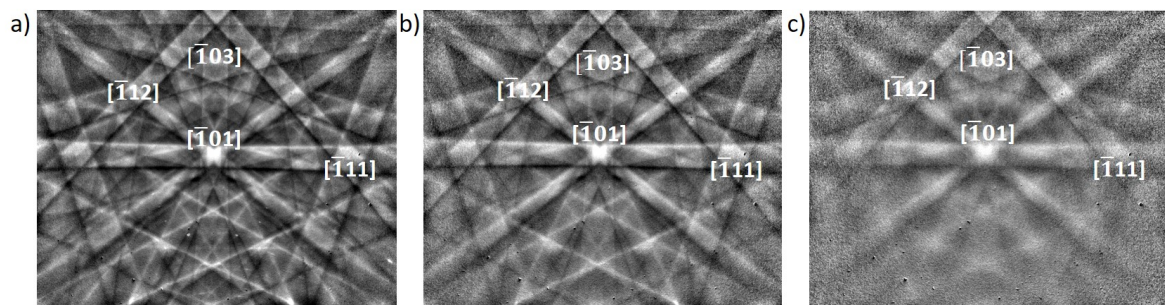


Abbildung 4.28: EBSD Aufnahmen der Diamantprobe SC Ib P2 für den (a) pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Bereich mit einer Fluenz von (b) 1.8×10^{15} Ionen/cm², und (c) von 2.4×10^{15} Ionen/cm².

4.1.9 Elektrischer Widerstand

Elektrische Widerstandsmessungen wurden unter Verwendung der Vierpunktmethode an den mit niedriger und hoher Fluenz bestrahlten Diamantproben SC Ib, SC CVD und TM 100 durchgeführt. Die ermittelten Werte sind in Tab. 4.5 gegeben. Aufgrund des hohen spezifischen Widerstands von Diamant von $10^{20} \Omega \text{ cm}$ [2] konnte dieser nicht für die pristinen Proben gemessen werden. Für die mit niedriger Fluenz bestrahlten Proben weichen die Werte um mehrere Größenordnungen voneinander ab. Für die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben sind die ermittelten spezifischen Widerstände im Rahmen der Fehler gleich. Es ist eine Abnahme des Widerstands mit zunehmender Fluenz zu beobachten.

Tabelle 4.5: Elektrische Widerstände für die Proben SC Ib, SC CVD und TM 100 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen (niedrige Fluenz: 5.3×10^{14} Ionen/cm², hohe Fluenz: 2.4×10^{15} Ionen/cm²).

Probe	Elektrischer Widerstand [$\Omega \text{ cm}$]	
	Niedrige Fluenz	Hohe Fluenz
SC Ib	57(7)	0.6(2)
SC CVD	84(3)	0.5(2)
TM 100	$3(1) \times 10^5$	0.5(2)

Die Werte sind als Funktion von $\Delta\rho/\rho_0$ in Abb. 4.29 dargestellt. $\Delta\rho/\rho_0$ ist die relative Dichteabnahme, welche aus der Volumenzunahme der Proben ermittelt wurde (siehe Abschnitt 4.1.4). Der elektrische Widerstand nimmt mit abnehmender Dichte der Proben ab. Vance et al. [95] haben den spezifischen elektrischen Widerstand von neutronenbestrahlten Einkristall Diamanten als Funktion der relativen Dichtereduktion $\Delta\rho/\rho_0$ gemessen. Ihre Ergebnisse sind als graue Kreise in Abb. 4.29 gegeben. Der spezifische elektrische Widerstand der Bor-dotierten pristinen Probe EP Poly ist ebenfalls ermittelt worden und in guter Übereinstimmung mit den Spezifikationen des Herstellers Element Six ($0.02(3)$ – $0.18(3)$ Ω cm). Beide Werte sind in Abb. 4.29 dargestellt.

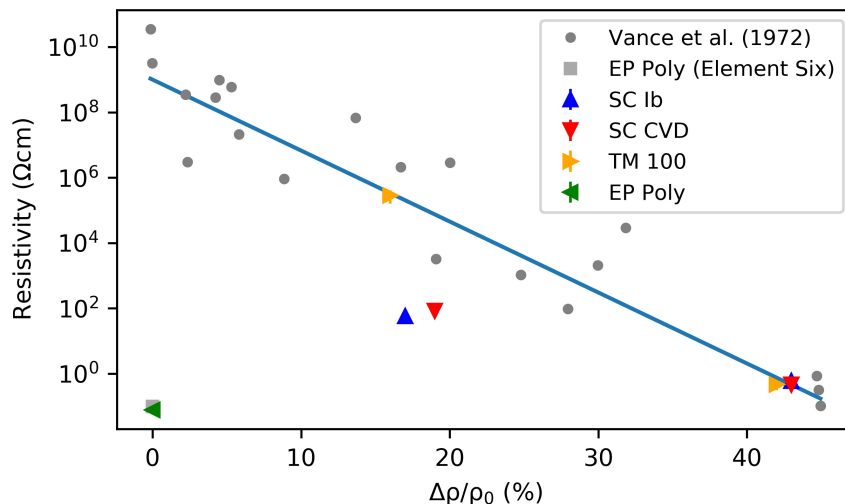


Abbildung 4.29: Spezifischer Widerstand der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben als Funktion der Dichteänderung. Daten von Vance et al. [95] für neutronenbestrahlte Einkristall Diamanten (graue Kreise) sind zusammen mit Daten für die ionenbestrahlte Diamanten vom Typ SC Ib, SC CVD und TM 100 gezeigt. Der gemessene spezifische Widerstand der pristinen Probe EP Poly ist ebenfalls zusammen mit den Herstellerangaben für den spezifischen Widerstand von Element Six (graues Quadrat) angegeben. Der spezifische Widerstand nimmt exponentiell mit der relativen Dichteänderung ab (Gerade). Die Fehlerbalken liegen innerhalb der Datenpunkte.

4.1.10 Nanoindentierung

Die mittels Nanoindentierung gemessenen Belastungs- und Entlastungskurven für die Einkristallproben (SC CVD, SC Ib) und die polykristalline Probe (TM 100) sind in Abb. 4.30 gezeigt. Die aus den Messungen ermittelte Härte ist als Funktion der Fluenz und dpa in Abb. 4.31 dargestellt. Für die pristinen Proben wurde eine Härte von $52(4)$ GPa gemessen. Eine Abnahme der Härte mit steigender Fluenz ist eindeutig für alle Diamantproben zu erkennen. Für die mit hoher Fluenz bestrahlten Bereiche der Diamantproben wurden eine Härte von $32(1)$ GPa ermittelt. Die für die Härten ermittelten Werte sind für die pristinen und bestrahlten Diamantproben im Anhang in Tab. B.5 gegeben.

Die relative Härteänderung der Proben ist als Funktion der Fluenz und der dpa in Abb. 4.32 dargestellt. Zwischen dem pristinem und dem mit niedriger Fluenz bestrahlten Bereich (5.3×10^{14} Ionen/cm²) nimmt die Härte ab, die Werte sind innerhalb des Fehlers jedoch nur für die polykristalline Probe TM 100 signifikant. Für die mit hoher Fluenz bestrahlten Bereiche (2.4×10^{15} Ionen/cm²) sinkt die Härte auf etwa 60% – 70% der Härte

der pristinen Probe. Innerhalb der Fehler ist kein signifikanter Härteunterschied zwischen den Bereiche mit Fluenzen von 1.8×10^{15} Ionen/cm² und 2.4×10^{15} Ionen/cm² festzustellen. Die relative Härteabnahme wurden mit der aus Volumenänderungen der Proben gewonnenen Dichtänderungen (Tab. B.2) korreliert. Es ist eine starke Korrelation von Dichte- und Härteabnahme für die Diamantproben zu beobachten (Abb. 4.33).

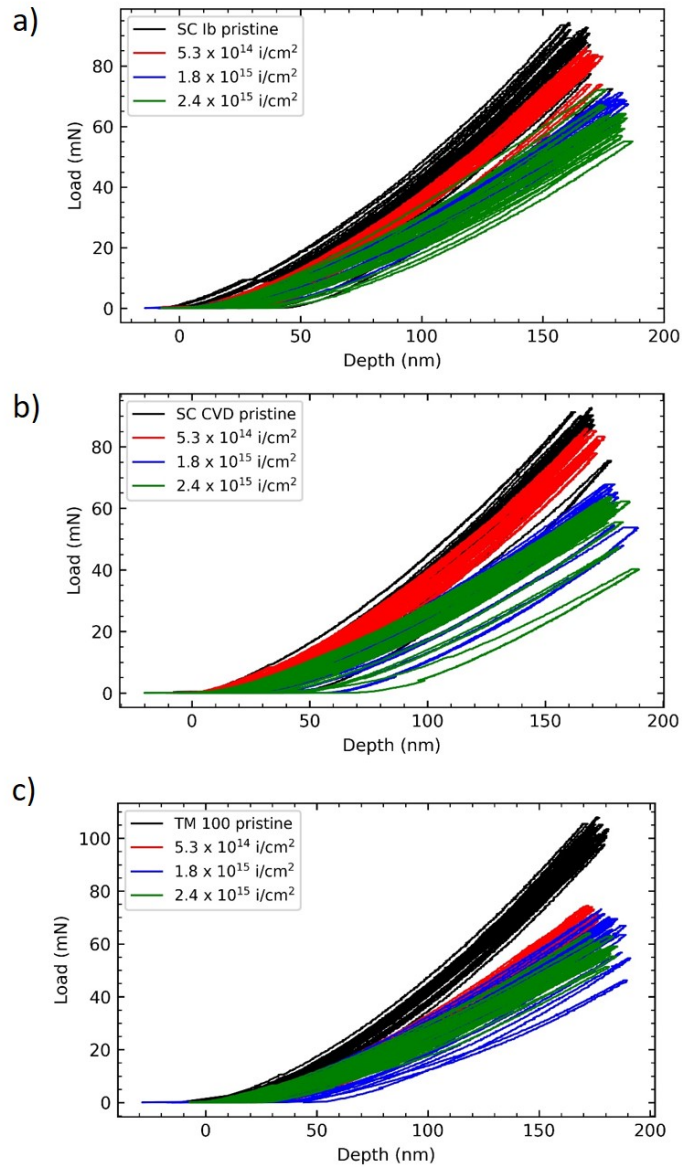


Abbildung 4.30: Belastungs-/Entlastungskurven aus Nanoindentierungsmessungen für die pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben (a) SC Ib (b) SC CVD und (c) TM 100. Es wurden jeweils 18 Messungen an den pristinen und bestrahlten Bereichen der Proben durchgeführt.

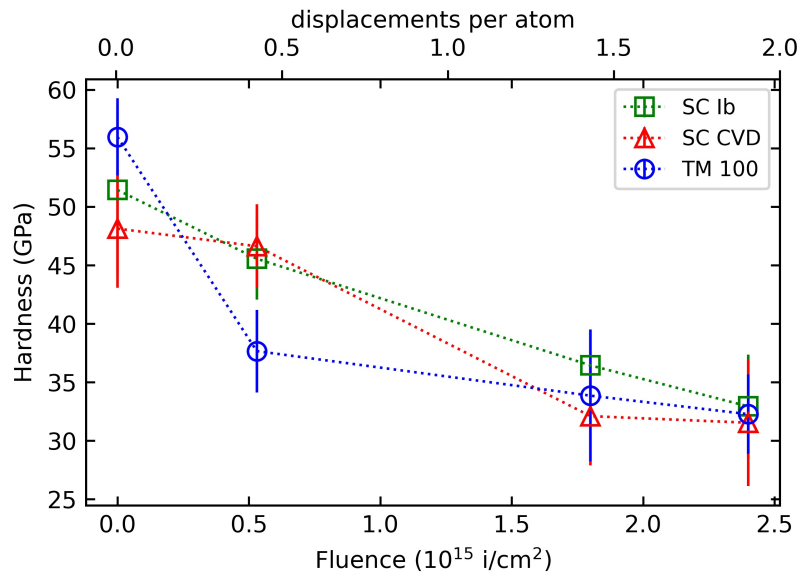


Abbildung 4.31: Härten der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamant Einkristallproben SC CVD und SC Ib und der polykristallinen Probe TM 100 als Funktion der Fluenz und der dpa, ermittelt mit Nanoindentierung. Die Härte nimmt linear mit der Fluenz ab (fit).

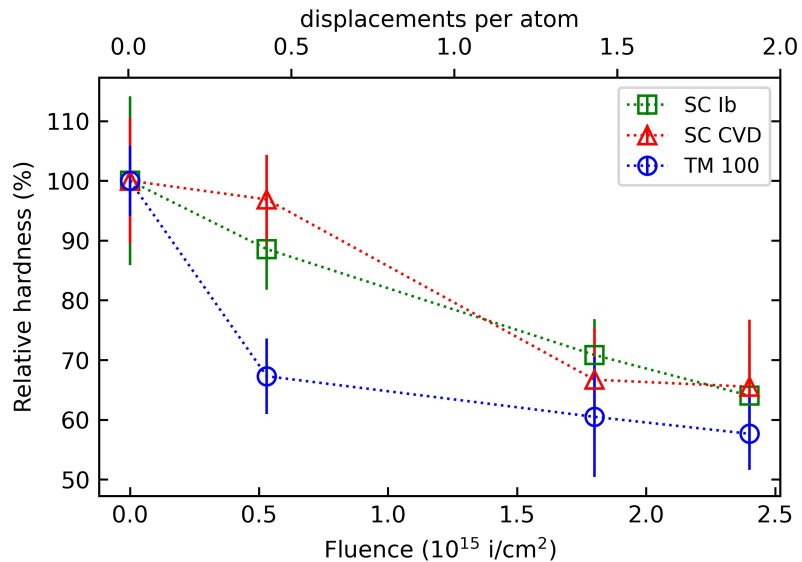


Abbildung 4.32: Relative Härten der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamant Einkristallproben SC CVD und SC Ib und der polykristallinen Probe TM 100 als Funktion der Fluenz und der dpa.

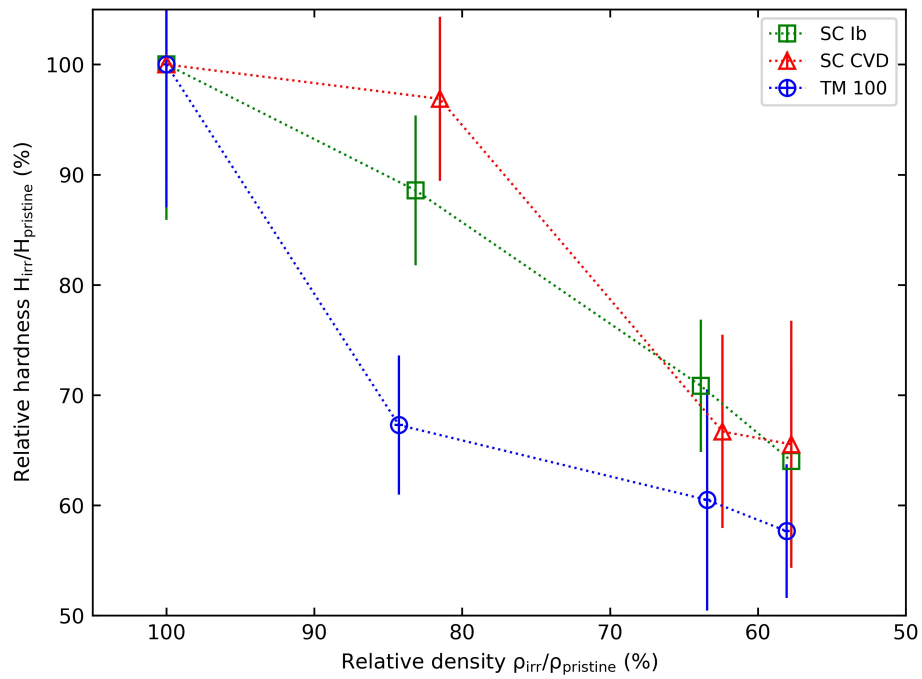


Abbildung 4.33: Korrelation der relativen Dichte und der relativen Härte der Einkristallproben SC CVD und SC Ib und der polykristallinen Probe TM 100 für die pristinen und mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten Proben. Die Fehler liegen innerhalb der Datenpunkte für die Dichten.

4.1.11 Ätzversuche

Pristiner Diamant

Die Ätzversuche wurde an einer pristine Probe des Typs SC CVD durchgeführt. Die Probe wurde mit dem beim Raumtemperatur festen KNO_3 in einem geschlossenen Korundtiegel im Ofen platziert und bei den in Tab. 4.6 angegebenen Temperaturen und Ätzdauern nacheinander an der geätzt. Nach jedem Versuch wurde die Probe lichtmikroskopisch und im SEM untersucht.

Tabelle 4.6: Versuchsreihe für das Ätzen der pristinen, der mit 14 MeV und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben.

Versuch Nr.	Zeit [h]	Temperatur [K]	Gesamtzeit [h]
1	4	773	4
2	4	773	8
3	4	773	12
4	15	773	27
5	1	973	28
6	2	973	30

Nach einmaligem Ätzen (Versuch Nr. 1) ist die Probe im Vergleich zu einer ungeätzten pristine Probe im Mikroskop weniger transparent und erscheint weißlich [Abb. 4.34 (a)]. In Abb. 4.34 (b) und (c) sind SEM Aufnahmen der geätzten Diamantprobe gezeigt. An der Oberfläche der Probe sind 10 – mehrere 100 μm lange Ätzspuren zu erkennen. Nach weiterem Ätzen bei gleicher Temperatur (Versuch Nr. 2, 3, 4 in Tab. 4.6) ist keine weitere deutliche Veränderung der Probenoberfläche zu beobachten. Es kommt zu einer Zunahme von Ätzspuren auf der Probenoberfläche. SEM Aufnahmen der Proben nach den Versuchen Nr. 2, 3 und 4 sind im Anhang in Abb. A.16, Abb. A.17 und Abb. A.18 dargestellt. Aufnahmen der erzeugten Ätzspuren auf der Probenoberfläche nach Versuch Nr. 4 sind in Abb. 4.35 dargestellt.

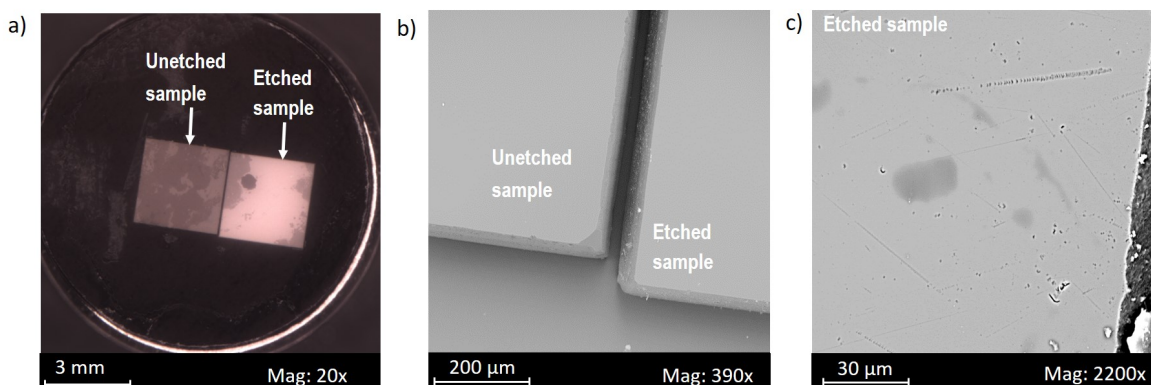


Abbildung 4.34: Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 1 in Tab. 4.6). In (a) zusammen mit einer ungeätzten Vergleichsprobe und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop.

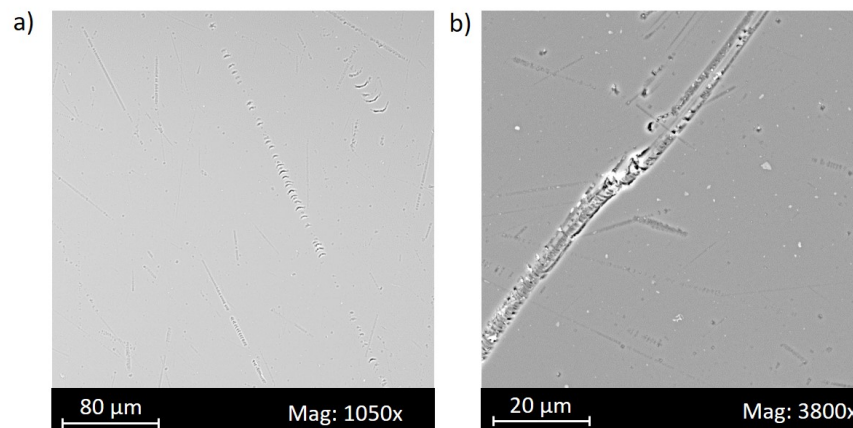


Abbildung 4.35: Ätzspuren auf der Einkristallprobe SC CVD nach Versuch Nr. 4 (Tab. 4.6).

Nach Versuch Nr. 5 (Tab. 4.6) ist eine Veränderung der Probenoberfläche zu erkennen [Abb. 4.36 (a)]. Diese ist deutlich weißlich und erscheint rau. Im SEM ist eine Bildung von rauten- bis quadratförmigen Vertiefungen mit einem Durchmesser von maximal $\approx 10 \mu\text{m}$ zu beobachten [Abb. 4.36 (b) und (c)]. Nach weiteren 2 Stunden Ätzen bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6) ist die Oberfläche der Diamantprobe deutlich verändert und von Ätzfiguren überzogen. Diese sind bereits mikroskopisch gut zu erkennen (Abb. 4.37). SEM Aufnahmen der Probe sind in Abb. 4.38 zu sehen. Die Probe ist in einigen Bereichen lückenlos von Ätzfiguren überzogen [Abb. 4.38 (a) und (b)]. Diese sind nicht mehr deutlich quadratisch oder rautenförmig sondern gehen ineinander über oder überlappen. Die ehemalige Form ist an den Vertiefungen (schwarze Striche in den SEM Aufnahmen) noch zu erkennen. Die Figuren sind mit Durchmessern von maximal $\approx 30 \mu\text{m}$ deutlich größer als nach Versuch Nr. 5. In manchen Bereichen der Probe sind weniger Ätzfiguren zu beobachten [Abb. 4.38 (c) und (d)] und die einzelnen Ätzfiguren sind noch deutlich auszumachen. An diesen Stellen der Probe ist wahrscheinlich weniger KNO_3 zum Ätzen zur Verfügung gewesen. Stellenweise sind Stufen in den Ätzfiguren zu erkennen [Abb. 4.38 (c) und (d)]. Es fällt des Weiteren auf, dass die Ätzfiguren in Linien angeordnet sind [Abb. 4.38 (d)], ähnliche der Ätzspuren, die in den vorherigen Versuche beobachtet wurden. Die Dicke der Probe wurde nach dem Ätzversuch Nr. 6 (Tab. 4.6) gemessen. Es wurde eine Abtragung von $\approx 13(1) \mu\text{m}$ ermittelt.

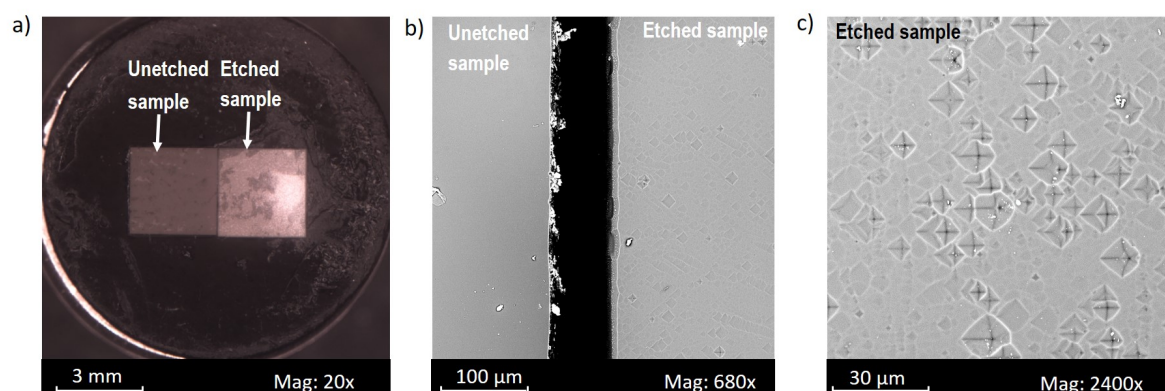


Abbildung 4.36: Einkristallprobe SC CVD nach weiterem Ätzen mit KNO_3 für 1 Stunde bei 973 K (Versuch Nr. 5 in Tab. 4.6). In (a) zusammen mit einer ungeätzten Vergleichsprobe und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop.

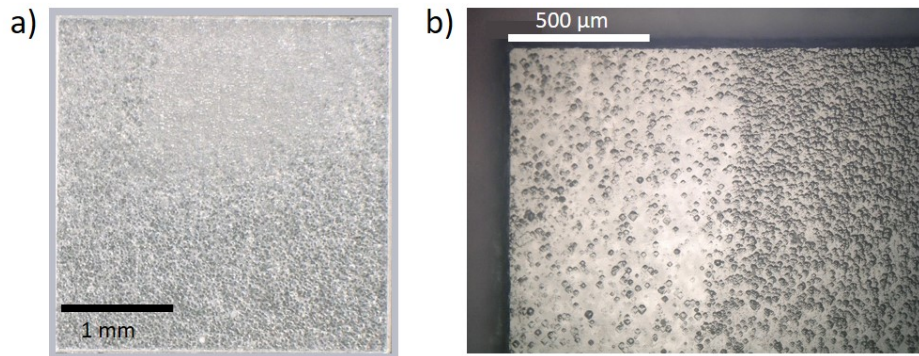


Abbildung 4.37: Mikroskopische Aufnahmen der Einkristallprobe SC CVD nach weiterem Ätzen mit KNO_3 für 2 Stunden bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6).

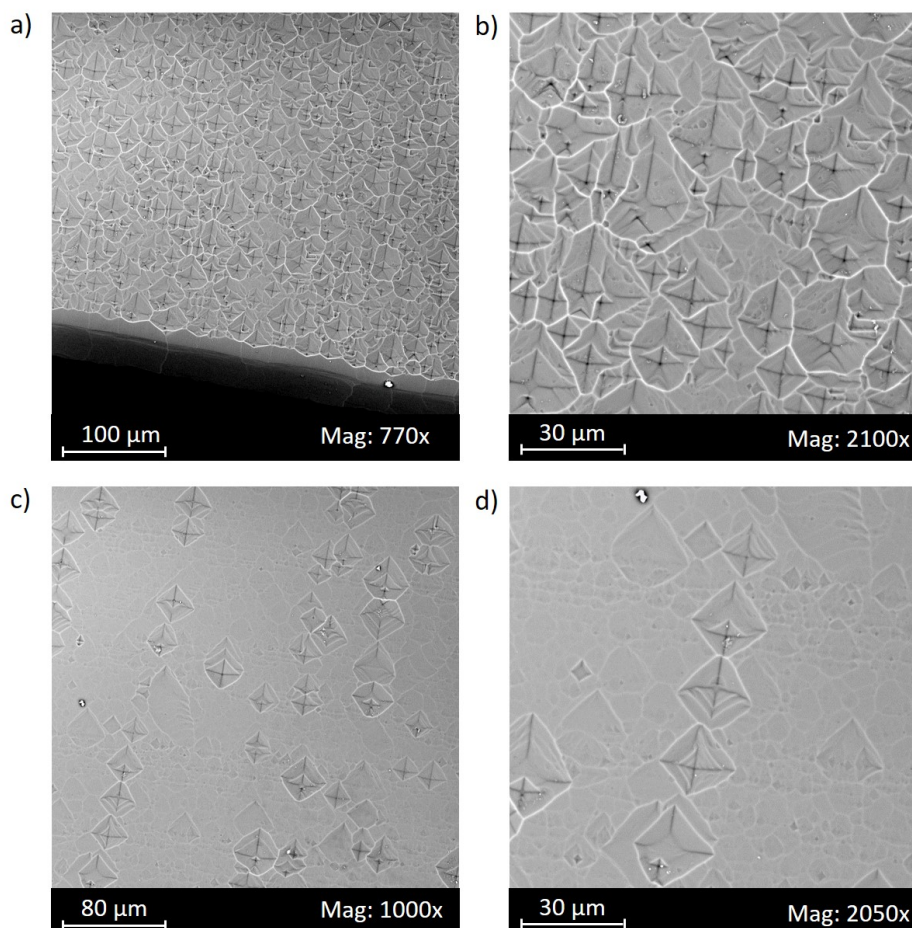


Abbildung 4.38: SEM Aufnahmen der Einkristallprobe SC CVD nach weiterem Ätzen mit KNO_3 für 2 Stunden bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6).

Bestrahlter Diamant

An der bestrahlten Probe SC CVD P2 wurden ebenfalls die in Tab. 4.6 dargestellte Versuchsreihe durchgeführt. Die Probe wurde für die Versuche halb mit Platinfolie abgedeckt [Abb. 4.60 (a)]. Nach dem Ätzen ist der abgedeckte Bereich von dem nicht abgedeckten Bereich der Probe mikroskopisch unterscheidbar [Abb. 4.60 (b)]. Im Laufe der Versuchsreihe fällt auf, dass das flüssige KNO_3 unter die Folie gelaufen ist und der abgedeckte Bereich ebenfalls geätzt wurde.

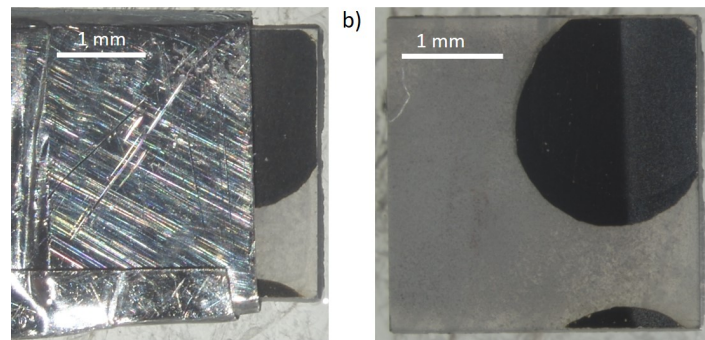


Abbildung 4.39: Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD (a) vor dem Ätzen mit KNO_3 und teilweise mit Platinfolie abgedeckt und (b) nach dem Ätzen für 4 Stunde bei 773 K (Versuch Nr. 1 in Tab. 4.6).

Im SEM ist nach Versuch Nr. 1 eine Veränderung des bestrahlten Bereichs erkennbar (Abb. 4.40). An den Rändern der Probe, im Grenzbereich zwischen pristinem und bestrahltem Bereich und stellenweise mittig im bestrahlten Bereich ist eine Ablösung des Materials zu beobachten. Eine deutliche mikroskopische Veränderung der Probenoberfläche ist nach Versuch Nr. 2 [Abb. 4.41 (a)] und Nr. 3 [Abb. 4.41 (b)] zu erkennen. Eine Verfärbung der Probe ist zu beobachten. Das Ablösen des bestrahlten Materials von der Proben ist im SEM nach Versuch Nr. 2 [Abb. 4.42 (a)] und Versuch Nr. 3 [Abb. 4.42 (b) und (c)] deutlich.

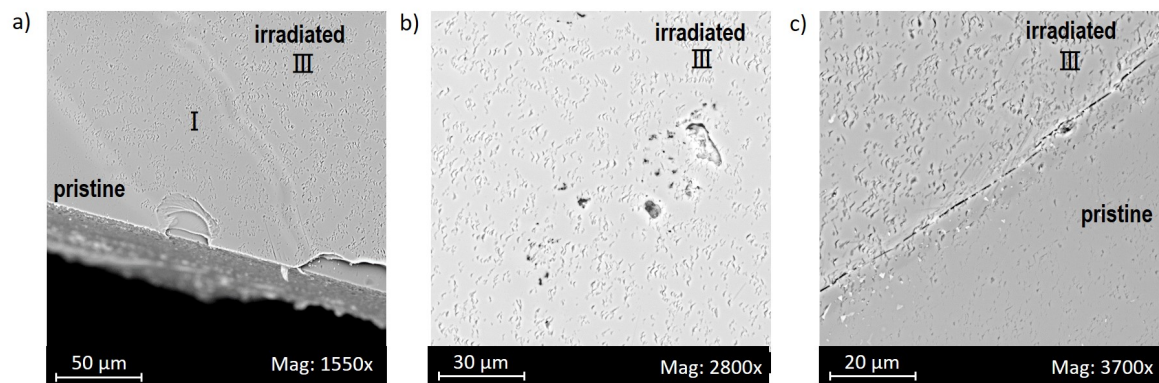


Abbildung 4.40: SEM Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen für 4 Stunde bei 773 K (Versuch Nr. 1 in Tab. 4.6). Die mit unterschiedlicher Fluenz bestrahlten Bereiche sind mit I und III gekennzeichnet (5.3×10^{14} , und 2.4×10^{15} Ionen/ cm^2).

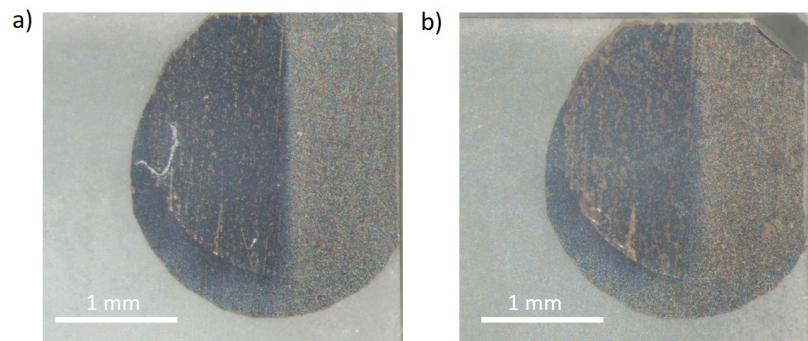


Abbildung 4.41: Mikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD (a) nach Versuch Nr. 2 und (b) nach Versuch Nr. 3 (Tab. 4.6).

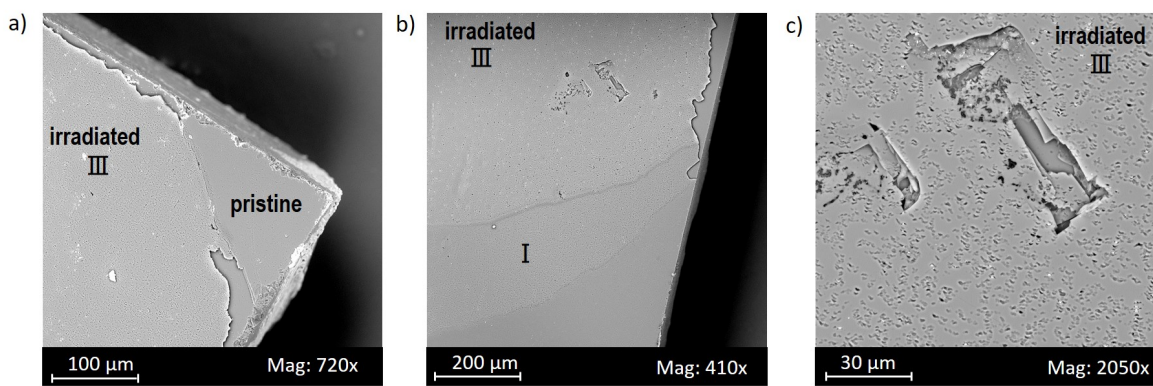


Abbildung 4.42: SEM Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD (a) nach Versuch Nr. 2 und (b) und (c) nach Versuch Nr. 3 (Tab. 4.6). Die mit unterschiedlicher Fluenz bestrahlten Bereiche sind mit I und III gekennzeichnet (5.3×10^{14} , und 2.4×10^{15} Ionen/cm²).

Nach Versuch Nr. 4 (15 Stunden Ätzen bei 773 K) ist der mit hoher Fluenz bestrahlte Bereich fast komplett von der Probe gelöst [Abb. 4.43 (a) und (b)]. Das Material ist in dem mit niedriger Fluenz bestrahlten Bereich noch vorhanden, aber auch hier ist eine beginnende Ablösung deutlich. Eine 3D Aufnahme der Probe [Abb. 4.43 (c)] zeigt eine Vertiefung an den Stellen, an denen das bestrahlte Material gelöst wurde. Im SEM ist die Ablösung des mit hoher Fluenz bestrahlten Bereichs ebenfalls deutlich zu erkennen [Abb. 4.44 (a)]. Der mit niedriger Fluenz bestrahlte Bereich zeigt eine Bildung von großen Löchern im Material die auf eine beginnende Ablösung hinweisen [Abb. 4.44 (b) und (c)]. Nach Versuch Nr. 5 (1 Stunden Ätzen bei 973 K) ist kein Material mehr im bestrahlten Bereich vorhanden (Abb. 4.45). An der Probenoberfläche befinden sich sowohl im bestrahlten als auch im pristinen Bereich Ätzfiguren (Abb. 4.46). Diese sind maximal 20 μm groß. Nach weiteren 2 Stunden Ätzen bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6) ist eine Zunahme der Ätzfiguren auf den Probenoberfläche zu erkennen (Abb. 4.47). Die Verteilung der Figuren ist unregelmäßig auf der Probenoberfläche. Dies liegt wahrscheinlich an einer unregelmäßigen Bedeckung der Probenoberfläche mit KNO₃ während des Versuchs. Die Ätzfiguren unterscheiden sich nicht für den pristinen und bestrahlten Bereich und sind maximal 50 μm groß (Abb. 4.48).

Die Dicke des bestrahlten und pristinen Bereichs wurde nach Ätzversuch Nr. 6 (Tab. 4.6) gemessen und eine Abtragung von 10(3) μm für den pristinen Bereich ermittelt. Der bestrahlte Bereich hat eine Höhendifferenz zu ungeätzttem pristinen Diamant von 17(1) μm

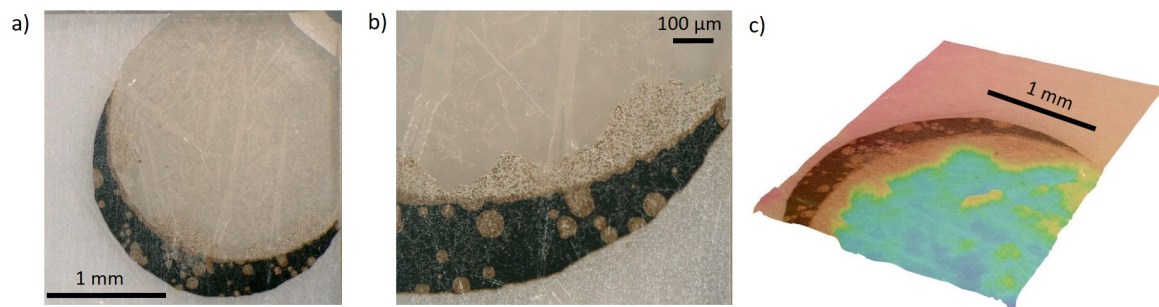


Abbildung 4.43: (a) und (b) Mikroskopische Aufnahmen und (c) 3D Aufnahme der Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen für 15 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 4 in Tab. 4.6). Der vertikale Maßstab in (c) konnte nicht zuverlässig ermittelt werden.

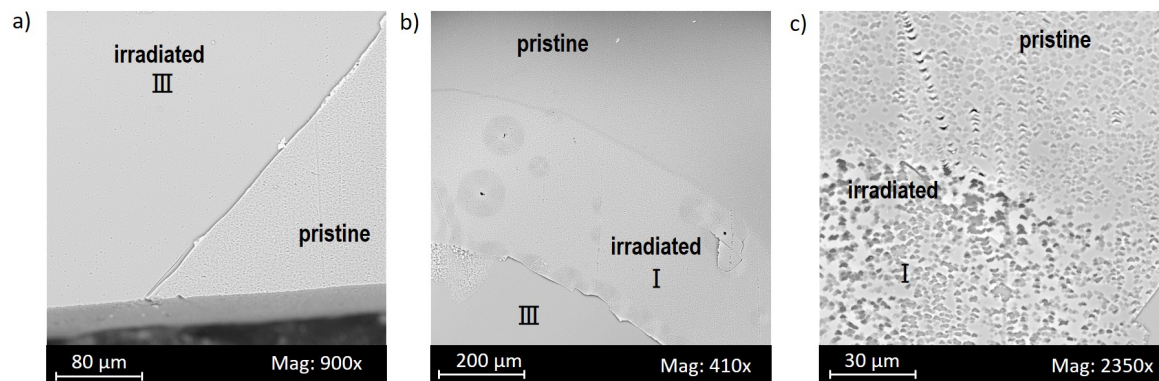


Abbildung 4.44: SEM Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach weiteren 15 Stunden Ätzen bei 773 K (Versuch Nr. 4 in Tab. 4.6). Die mit unterschiedlicher Fluenz bestrahlten Bereiche sind mit I und III gekennzeichnet (5.3×10^{14} , und 2.4×10^{15} Ionen/cm²).

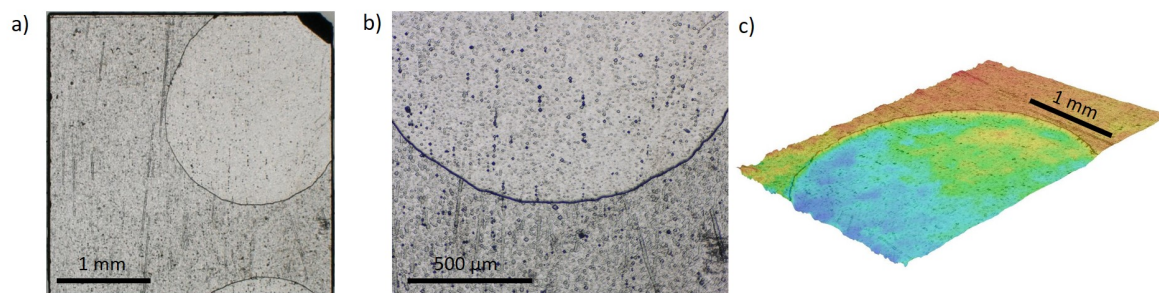


Abbildung 4.45: (a) und (b) Mikroskopische Aufnahmen und (c) 3D Aufnahme der Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen für 1 Stunde bei 973 K (Versuch Nr. 5 in Tab. 4.6). Der vertikale Maßstab in (c) konnte nicht zuverlässig ermittelt werden.

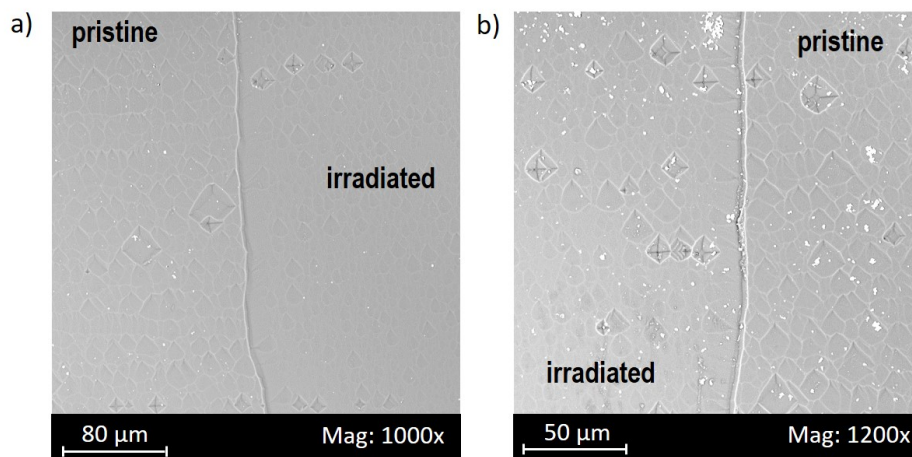


Abbildung 4.46: SEM Aufnahmen des pristine und bestrahlten Bereichs der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach 1 Stunde Ätzen bei 973 K (Versuch Nr. 5 in Tab. 4.6). Bei den weißen Rückständen auf der Probe handelt es sich um KNO_3 .

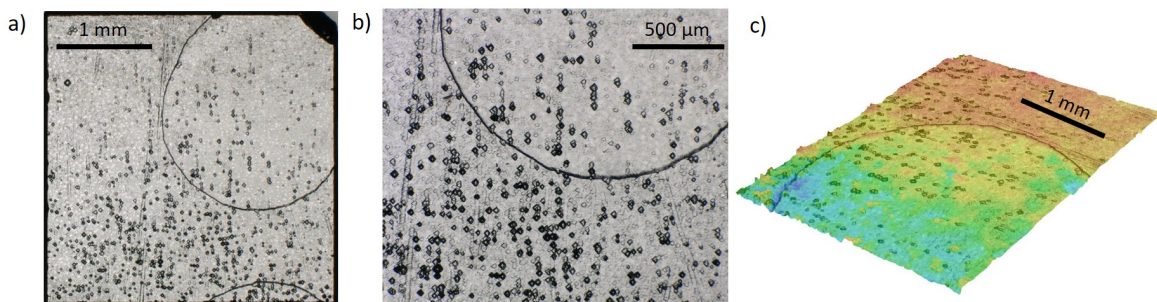


Abbildung 4.47: (a) und (b) Mikroskopische Aufnahmen und (c) 3D Aufnahme der Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen für 2 Stunde bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6). Der vertikale Maßstab in (c) konnte nicht zuverlässig ermittelt werden.

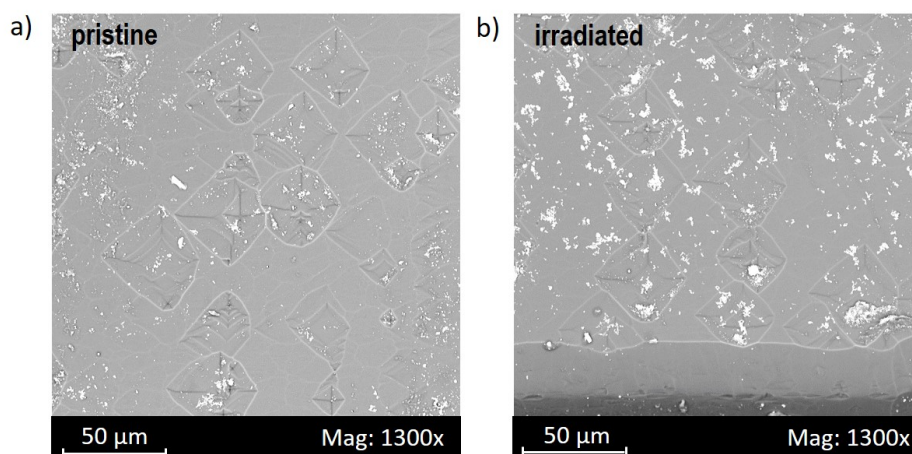


Abbildung 4.48: SEM Aufnahmen des (a) pristine und (b) bestrahlten Bereichs der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Einkristallprobe SC CVD nach weiteren 2 Stunden Ätzen bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6). Bei den weißen Rückständen auf der Probe handelt es sich um KNO_3 .

4.2 Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlter Diamant

4.2.1 Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen

Die verschiedenen mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben sind in Tab. 4.7 zusammen mit den Parametern der Bestrahlung aufgelistet. Das mittels SRIM ermittelte Bremsvermögen, sowie die Eindringtiefe der Au-Ionen in Diamant sind ebenfalls in Tab. 4.7 gegeben. Die Anzahl der erzeugten Leerstellen sind in Abb. 4.49 gegeben. Mittels der kritischen Defektdichte ($D_c=1-9 \times 10^{22}$ Leerstellen/cm³) [67, 75] wurde daraus die kritische Implantationsdosis berechnet. Diese beläuft sich bei den gegebenen Bestrahlungsbedingungen auf $4(4) \times 10^{14}$ Ionen/cm². Abb. 4.50 (a) gibt die Leerstellendichte als Funktion der Probentiefe für die Fluenz von 1×10^{13} Ionen/cm². Der Maximalwert ist 1.1×10^{21} Leerstellen/cm³. Die dpa sind in Abb. 4.50 (b) angegeben, der Maximalwerte liegt bei 0.023.

Tabelle 4.7: Parameter der mit 1.6 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben: Fluenzen, elektronisches Bremsvermögen (S_e), nukleares Bremsvermögen (S_n) und die Eindringtiefe aus SRIM Rechnungen.

Probe	Nr.	Fluenz [Ionen/cm ²]	S_e [keV/nm]	S_n [keV/nm]	Eindringtiefe [μm]
SC CVD					
SC Ib	P3	$1.0(3) \times 10^{13}$	35.8	0.04	48
TM 100					
EP Poly					
SC CVD					
SC Ib	P4	$1.0(3) \times 10^{13}$	35.8	0.04	48
TM 100					
EP Poly					

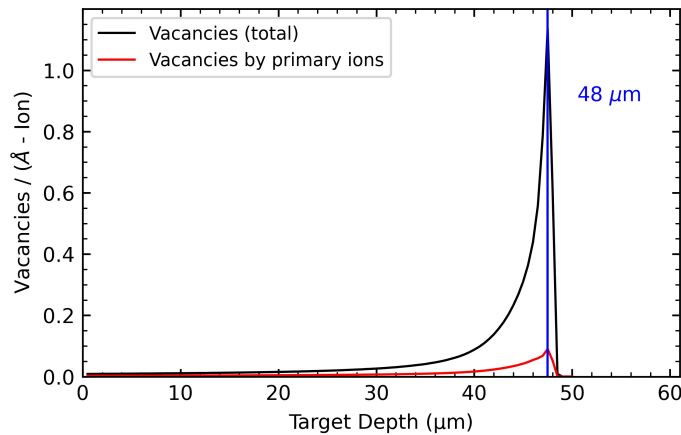


Abbildung 4.49: Anzahl der erzeugten Leerstellen in Diamant nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen, berechnet mit SRIM-2013 [31].

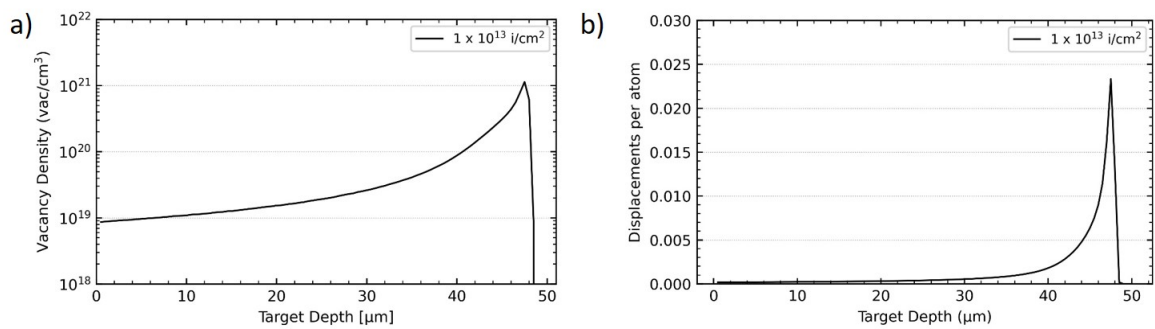


Abbildung 4.50: Die (a) Leerstellendichte und (b) dpa als Funktion der Probentiefe von Diamant nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen und einer Fluenz von 1×10^{13} Ionen/cm², berechnet mit SRIM-2013 [31].

4.2.2 Lichtmikroskopie

Nach der Bestrahlung wurden die Proben lichtmikroskopisch untersucht, um optische Veränderungen festzustellen. Aufnahmen der Einkristallproben und der polykristallinen Proben, welche mit Aluminium Masken mit Löchern mit einem Durchmesser von 2 mm abgedeckt wurden (P3 Proben) sind in Abb. 4.51 dargestellt. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Einkristallproben und der polykristallinen Proben, die teilweise mit Aluminium abgedeckt wurden (P4 Proben), sind im Anhang in Abb. A.20 dargestellt.

Die Einkristallproben zeigen eine deutliche Abgrenzung von pristinen zu bestrahlten Bereich [Abb. 4.51 (a) und (b)], da die ehemals transparenten Proben in den bestrahlten Bereichen dunkel sind. Für die polykristallinen Proben ist keine deutliche optische Veränderung erkennbar [Abb. 4.51 (c) und (d)]. Die Abgrenzung von pristinem zu bestrahltem Bereich der polykristallinen Proben ist in Abb. 4.51 mit einem weißen Kreisen und in Abb. A.20 mit weißen Linien angedeutet.

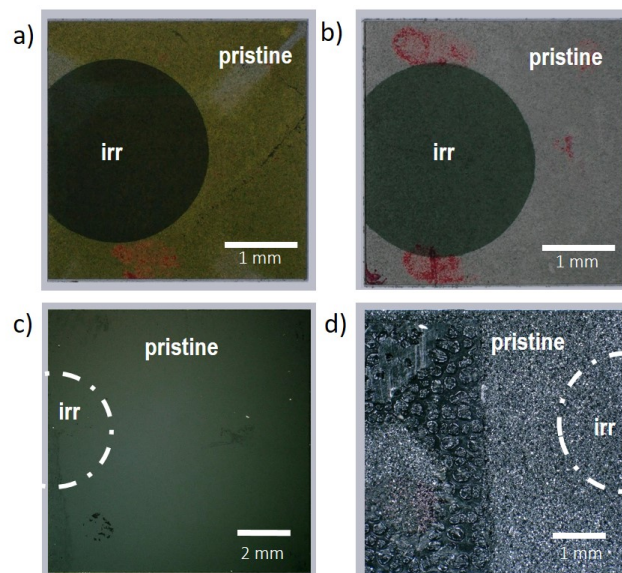


Abbildung 4.51: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Einkristallproben (a) SC Ib, (b) SC CVD und der polykristallinen Proben (c) TM 100 und (d) EP Poly nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen.

4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die bestrahlten Diamantprobe SC CVD P4 wurden mittels SEM untersucht. Eine Übersichtsaufnahme der Probe ist in Abb. 4.52 (a) gezeigt. In Abb. 4.52 (b) und (c) handelt es sich um SEM Aufnahmen des Randbereiches zwischen dem pristinen und dem bestrahlten Bereich. Die Bereiche sind in Abb. 4.52 (a) mit roten Kreuzen angedeutet. Es ist im SEM kein Unterschied zwischen den pristinen und den mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Bereichen der Diamantprobe zu erkennen.

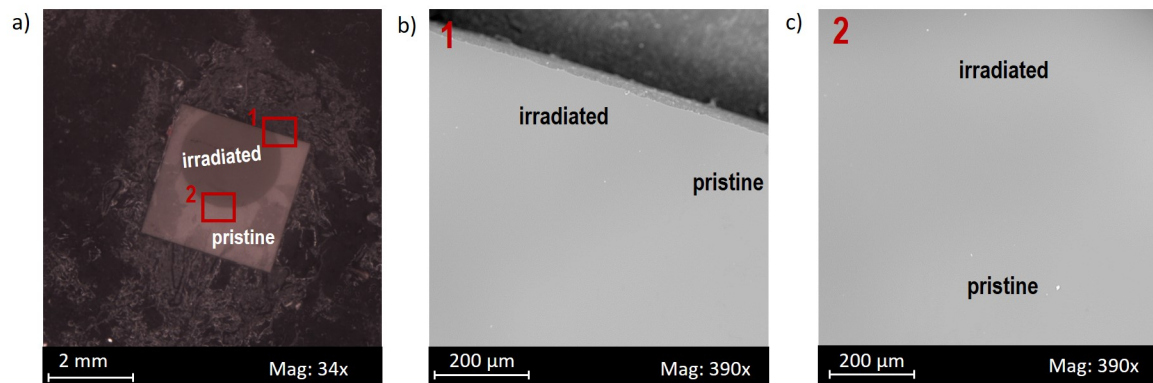


Abbildung 4.52: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

4.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Um eine Veränderungen der Probenoberfläche zu untersuchen wurde der Übergangsbereich zwischen dem bestrahlten und pristinen Bereich der Probe SC Ib P4 mittels AFM gemessen (Abb. 4.53). Es ist keine Oberflächenausdehnung des bestrahlten Bereichs oder ein Unterschied der Oberflächenbeschaffenheit zwischen dem pristinen und bestrahlten Bereich festzustellen.

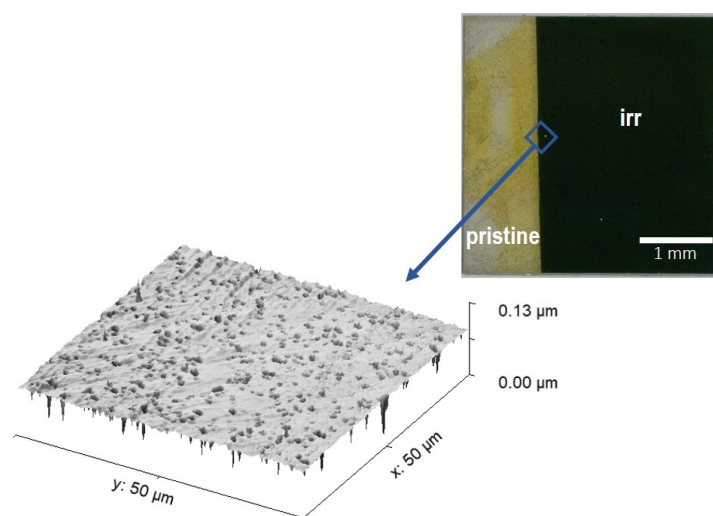


Abbildung 4.53: AFM Messung am Übergang von pristinem zu bestrahltem Bereich (1×10^{13} Ionen/cm²) an der Einkristallprobe SC CVD P4. Die Lage des beprobten Bereichs ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme (oben rechts) angedeutet.

4.2.5 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben SC CVD, EP Poly und TM 100 sind in Abb. 4.54, Abb. 4.55 und Abb. 4.56 gezeigt. Es ist jeweils auch ein Spektrum einer pristinen Probe zum Vergleich dargestellt (schwarz). Die Spektren wurden gefittet und die ermittelten Positionen und die FWHM der Diamantlinien sind in Tab. 4.8 für die pristinen und bestrahlten Proben angegeben. Im Rahmen der Fehler ist keine Änderung der Position oder der FWHM zu beobachten. Für die bestrahlten Proben sind zusätzlich Banden zu beobachten. Deren Positionen und FWHM sind in Tab. 4.9 gelistet.

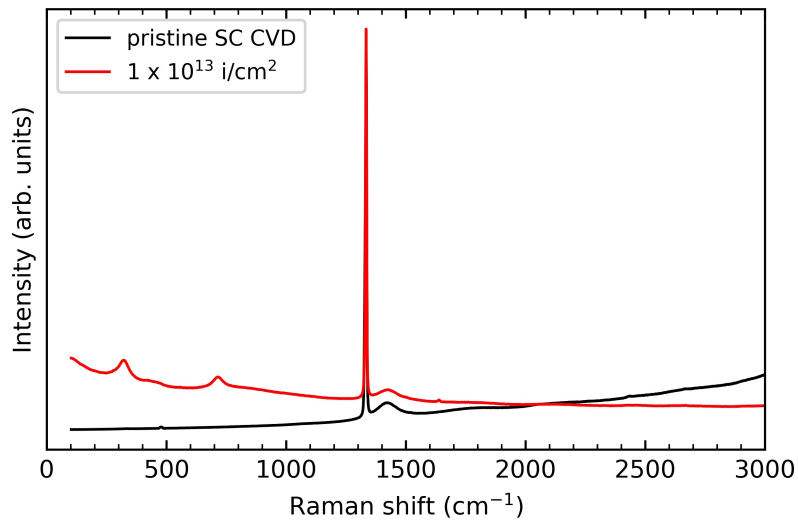


Abbildung 4.54: Raman-Spektren der pristinen (schwarz) und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten (rot) Einkristallprobe Probe SC CVD.

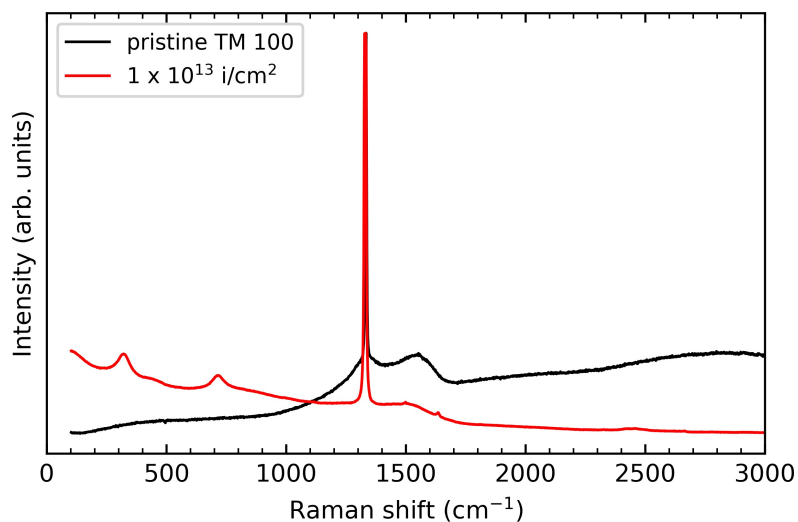


Abbildung 4.55: Raman-Spektren der pristinen (schwarz) und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten (rot) Probe TM 100.

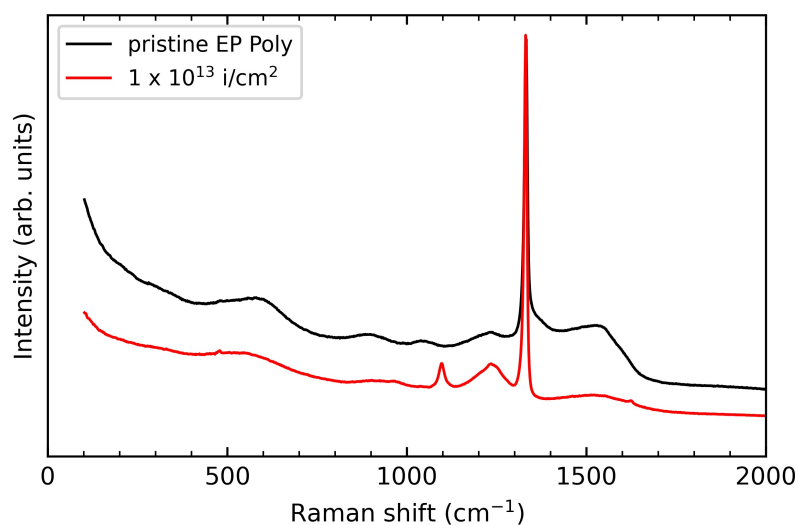


Abbildung 4.56: Raman-Spektren der pristine (schwarz) und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten (rot) Probe EP Poly.

Tabelle 4.8: Position und FWHM der Diamantlinie der pristine und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten (1×10^{13} Ionen/cm²) Diamantproben SC CVD, EP Poly und TM 100.

Probe	Pristine		Bestrahlt	
	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]
SC CVD	1333(2)	4(2)	1334(2)	6(2)
EP Poly	1331(2)	6(2)	1331(2)	5(2)
TM 100	1331(2)	4(2)	1330(2)	5(2)

Tabelle 4.9: Position und FWHM der zusätzlich auftretenden Banden nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen mit einer Fluenz von 1×10^{13} Ionen/cm² für die Diamantproben SC CVD, EP Poly und TM 100.

Probe	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]
SC CVD	321(2)	59(2)
	714(2)	52(2)
TM 100	323(2)	58(2)
	717(2)	66(2)
EP Poly	1097(2)	22(2)

Für die Probe SC CVD wurden tiefenaufgelöste Raman-Messungen durchgeführt, um zu überprüfen ob eine Veränderung der Spektren in der Eindringtiefe der Ionen auftritt. Die Spektren für die pristine Probe SC CVD bis in eine Tiefe von $70\ \mu\text{m}$ sind in Abb. 4.57 gezeigt. Die Daten sind normiert und Untergrund-subtrahiert. Die Diamantlinie aller Spektren ist in Abb. 4.58 vergrößert dargestellt. Es ist keine signifikante Veränderung der Position oder der FWHM der Diamantlinie für die verschiedenen Tiefen festzustellen. Eine vergrößerte Ansicht der Banden im vorderen Bereich des Spektren ist in Abb. 4.59 gezeigt. Die Spektren unterscheiden sich für die verschiedenen Tiefen nicht voneinander.

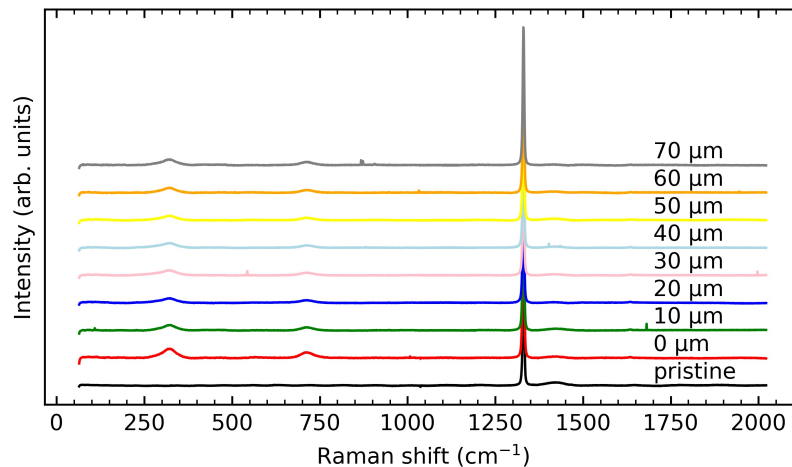


Abbildung 4.57: Raman-Spektren der pristine (schwarz) und der mit 1.6 GeV Au-Ionen (1×10^{13} Ionen/cm²) bestrahlten Einkristallprobe Probe SC CVD (tiefenaufgelöst). Die Reichweite der Au-Ionen beträgt $48\ \mu\text{m}$.

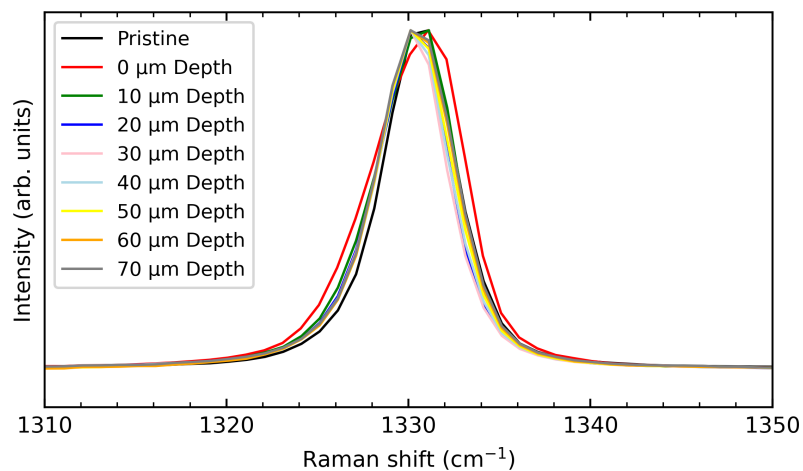


Abbildung 4.58: Diamantlinie der pristine und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten (1×10^{13} Ionen/cm²) Einkristallprobe Probe SC CVD (tiefenaufgelöst).

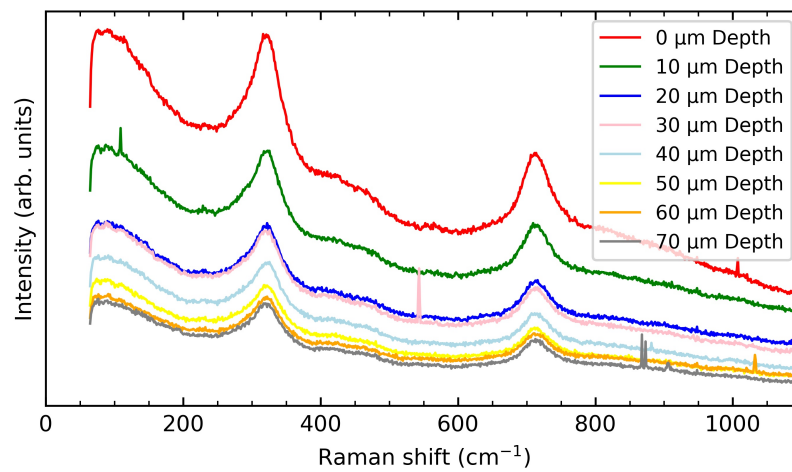


Abbildung 4.59: Bereich bis 1200 cm⁻¹ der Raman-Spektren der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten (1×10^{13} Ionen/cm²) Einkristallprobe Probe SC CVD (tiefenaufgelöst).

4.2.6 Ätzversuche

Die in Tab. 4.6 dargestellte Ätzversuchsreihe wurde ebenfalls an einer mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD durchgeführt. Die Probe wurde für jeden Ätzversuch halb mit Platinfolie abgedeckt [Abb. 4.60 (a)]. Nach dem Ätzen sind der abgedeckte und nicht abgedeckte Bereich nicht voneinander zu unterscheiden [Abb. 4.60 (b)]. Im Laufe der Versuchsreihe ist zu beobachten, dass, wie für die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe, der abgedeckte Bereich ebenfalls geätzt wurde. Das Abdecken mit Platinfolie hat sich daher als nicht praktikabel erwiesen.

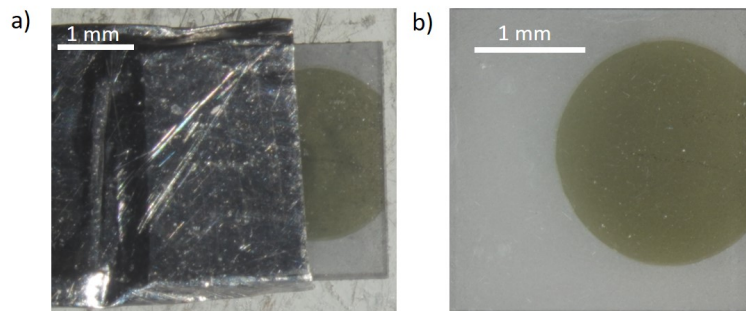


Abbildung 4.60: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD (a) vor dem Ätzen mit KNO_3 (teilweise mit Platinfolie abgedeckt) und (b) nach dem Ätzen für 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 1 in Tab. 4.6).

Nach einmaligem Ätzen (Versuch Nr. 1) bei 773 K zeigt die Oberfläche der Probe leichte Ätzspuren im pristinen und bestrahlten Bereich (Abb. 4.61). Diese sind 10 bis mehrere 100 μm lang und in den SEM Aufnahmen in Abb. 4.34 (b) und (c) zu erkennen. Mit weiterem Ätzen bei gleicher Temperatur (Versuch Nr. 2, 3, 4 in Tab. 4.6) ist eine mikroskopische Veränderung der Probenoberfläche zu erkennen. Dies ist auf die Zunahme der Ätzspuren auf der Oberfläche zurückzuführen. Mikroskopische Aufnahmen und SEM Aufnahmen der Proben nach den Versuchen Nr. 2, 3 und 4 sind in Abb. 4.62, Abb. 4.63 und Abb. 4.64 dargestellt. Die Ätzspuren sind mehrere 100 μm lang und mittels SEM Aufnahmen deutlich auf den Probenoberflächen zu sehen. Nach Versuch Nr. 4 sind die Ätzspuren auch im Mikroskop eindeutig auf der Probenoberfläche zu erkennen [Abb. 4.64 (a)]. Die Ätzspuren betreffen den pristinen und bestrahlten Bereich der Probe gleichmäßig.

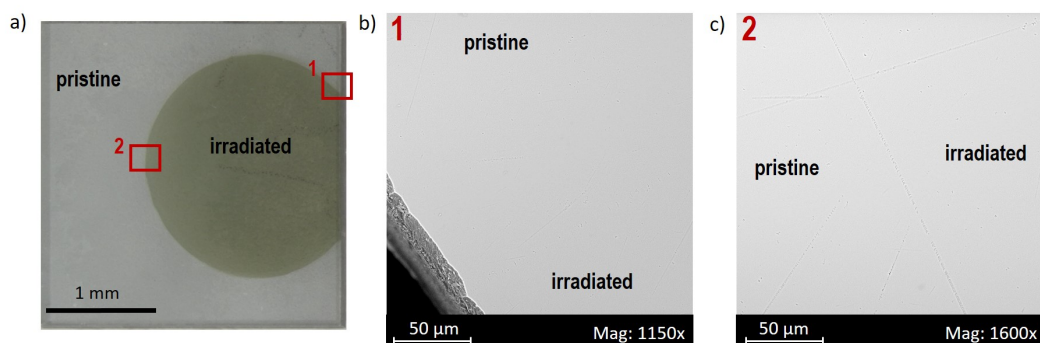


Abbildung 4.61: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 1 in Tab. 4.6), im (a) Mikroskop und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

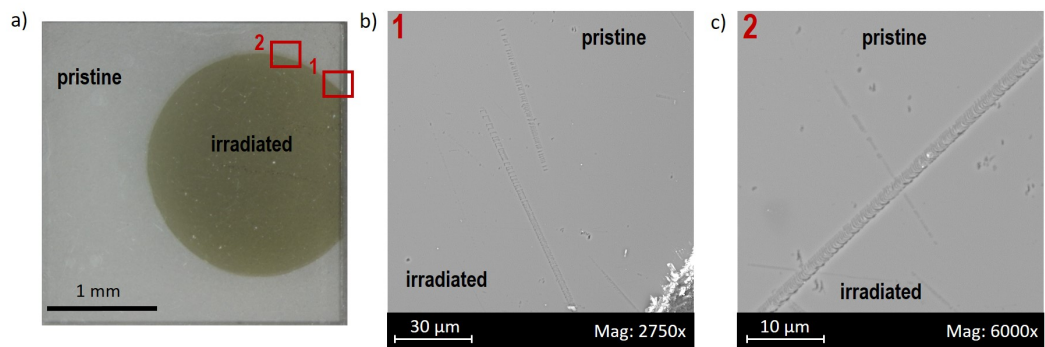


Abbildung 4.62: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für weitere 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 2 in Tab. 4.6), im (a) Mikroskop und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

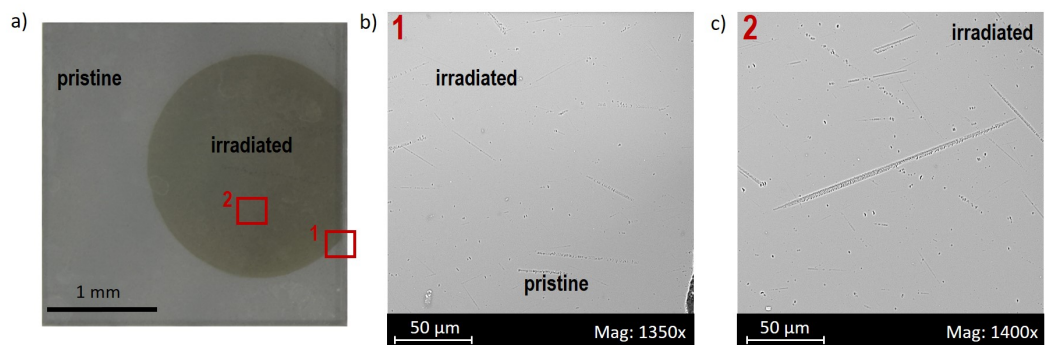


Abbildung 4.63: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für weitere 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 3 in Tab. 4.6), im (a) Mikroskop und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

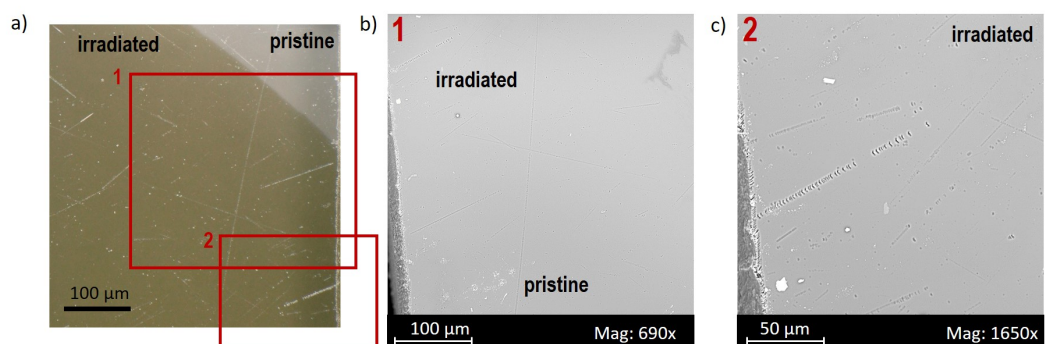


Abbildung 4.64: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für weitere 15 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 4 in Tab. 4.6), im (a) Mikroskop und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

Nach dem Ätzen bei höheren Temperaturen von 973 K (Versuch Nr. 5 in Tab. 4.6) ist die Probe makroskopisch deutlich verändert. Die Oberfläche ist weißlich und aufgeraut [Abb. 4.64 (a)]. Im SEM sind quadratische bis rautenförmige Ätzfiguren zu erkennen (Abb. 4.64). Diese treten gleichmäßig im pristinen und bestrahlten Bereich der Probe auf und haben einen Durchmesser von $\approx 10\ \mu\text{m}$. Mit weiterem Ätzen (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6) werden mehr Ätzfiguren auf der Probenoberfläche gebildet, welche Durchmesser von maximal $\approx 50\ \mu\text{m}$ besitzen. In den SEM Aufnahmen für den bestrahlten und pristinen Bereich [Abb. 4.66 (a) und (b)] ist deutlich, dass sich die Ätzfiguren nicht für die verschiedenen Bereich der Probe unterscheiden.

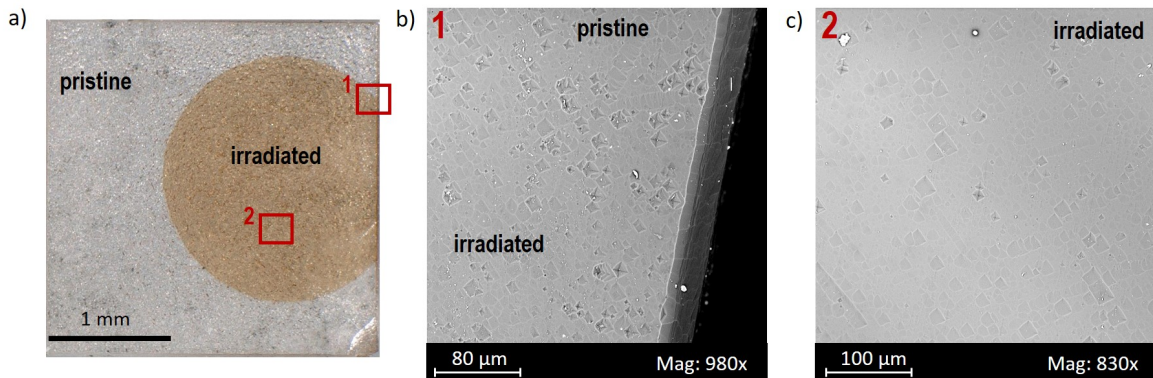


Abbildung 4.65: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für 1 Stunde bei 973 K (Versuch Nr. 5 in Tab. 4.6), im (a) Mikroskop und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

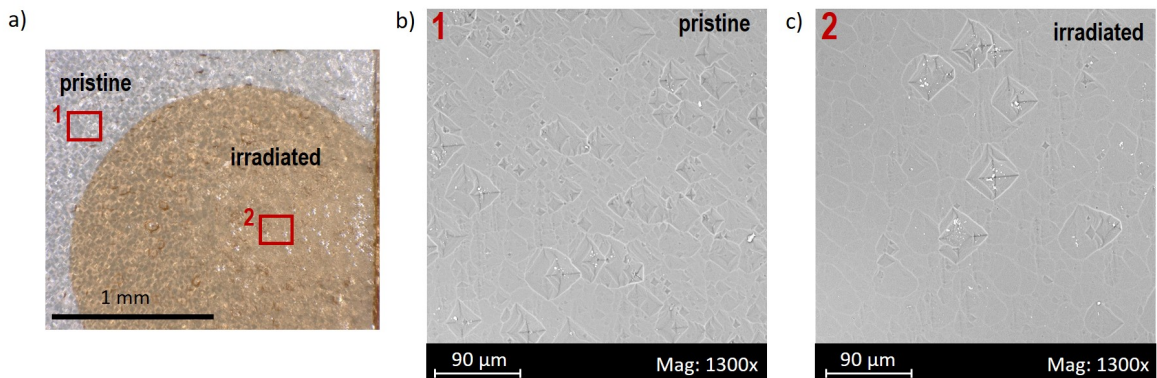


Abbildung 4.66: Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlte Einkristallprobe SC CVD nach dem Ätzen mit KNO_3 für weitere 2 Stunden bei 973 K (Versuch Nr. 6 in Tab. 4.6), im (a) Mikroskop und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen die Stellen der Aufnahmen in (b) und (c) an.

KAPITEL 5

Ergebnisse Zirconiumdioxid

5.1 Mit 14 MeV Au-Ionen bestrahltes ZrO₂

5.1.1 Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen

Die verschiedenen mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben sind in Tab. 5.1 aufgelistet. Für jeden Probentyp sind zwei Proben gelistet an denen analytischen Untersuchungen durchgeführt wurden. Diese wurden jeweils entweder ausschließlich mit niedriger Fluenz (P1 Proben) oder mit drei verschiedenen Fluenzen (P2 Proben) bestrahlt. Die Bezeichnung von niedriger, mittlere und hoher Fluenz im laufenden Text beziehen sich auf die Fluenzen, welche in der Tabelle gegeben sind.

Mittels SRIM Rechnungen wurde das elektronische und nukleare Bremsvermögen von Au-Ionen in ZrO₂ ermittelt (Abb. 5.1). Das elektronische und nukleare Bremsvermögen der 14 MeV Au-Ionen an der Probenoberfläche sowie die Eindringtiefe der Ionen in ZrO₂ sind ebenfalls in Tab. 5.1 gegeben. Abb. 5.2 (a) zeigt die Leerstellendichte, Abb. 5.2 (b) die dpa als Funktion der Probentiefe für die drei verschiedenen Fluenzen. Die Maximalwerte für die Leerstellendichten sind 4.3×10^{22} , 1.5×10^{23} und 2.0×10^{23} Leerstellen/cm³, die Maximalwerte der dpa liegen bei 0.9, 3.0 und 4.0 für die drei verschiedenen Fluenzen (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²).

Tabelle 5.1: Parameter der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten ZrO₂ Proben: Fluenzen, elektronisches Bremsvermögen (S_e), nukleares Bremsvermögen (S_n) und die Eindringtiefe aus SRIM Rechnungen.

Probe	Nr.	Fluenz (Ionen/cm ²)	S_e (keV/nm)	S_n (keV/nm)	Eindringtiefe (μ m)	Bezeichnung
YSZ	P1	$5.3(8) \times 10^{14}$	4.6	1.9	2.0	Niedrige Fluenz
		$5.3(8) \times 10^{14}$				Niedrige Fluenz
YSZ	P2	$1.8(3) \times 10^{15}$	4.6	1.9	2.0	Mittlere Fluenz
		$2.4(4) \times 10^{15}$				Hohe Fluenz

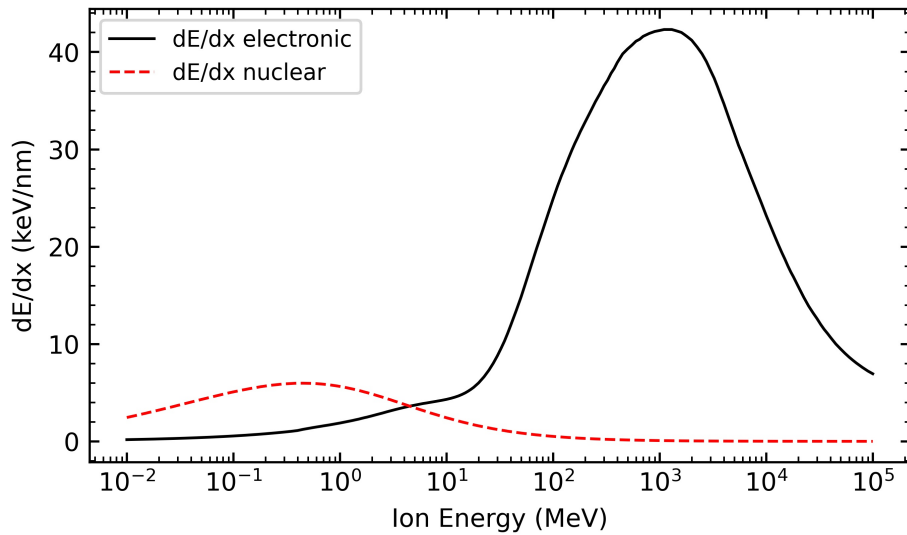


Abbildung 5.1: Nukleares (rot) und elektronisches (schwarz) Bremsvermögen dE/dx von Au-Ionen in ZrO_2 (Dichte von 5.9 g cm^{-3}) als Funktion der Ionenenergie, berechnet mit SRIM-2013 [31].

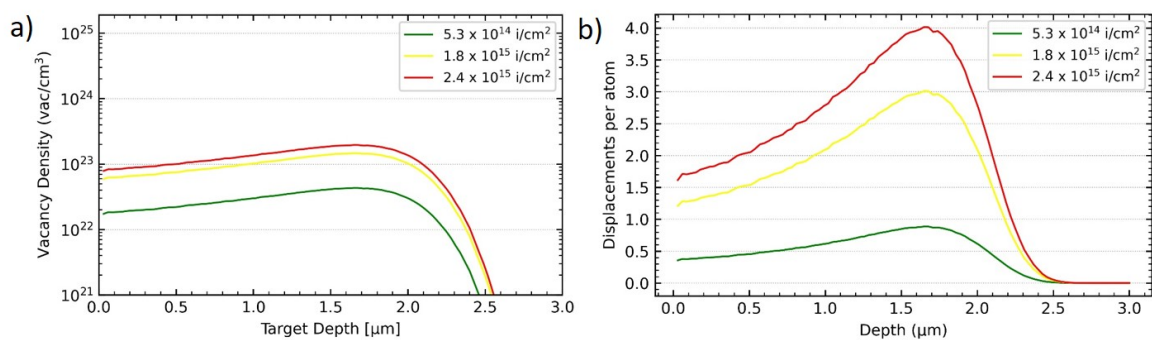


Abbildung 5.2: Die (a) Leerstellendichte und (b) dpa als Funktion der Probentiefe für kubisches ZrO_2 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen für die drei verschiedenen Fluenzen, berechnet mit SRIM-2013 [31].

5.1.2 Lichtmikroskopie

Die YSZ Proben wurden nach der Bestrahlung mikroskopisch untersucht. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe, welche mit der Fluenz von 5.3×10^{14} Ionen/cm² bestrahlt wurden sind in Abb. 5.3 (a) und (c) gezeigt. Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Probe, welche mit drei Fluenzen bestrahlt wurde (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²), sind in Abb. 5.3 (b) und (d) zu sehen. Die roten Punkte markieren die Rückseiten der Proben, da deren Vorder- und Rückseite nicht voneinander zu unterscheiden sind. Makroskopisch ist eine Veränderung der Proben durch die Bestrahlung nur schwer festzustellen und der bestrahlte Bereich der Proben nicht von dem pristinen zu unterscheiden.

Mikroskopische Aufnahmen mit Ringbeleuchtung zeigen ebenfalls keine optischen Veränderungen [Abb. 5.3 (a) und (b)]. Aufnahmen unter koaxialem Licht zeigen eine deutliche Abgrenzung von bestrahlten zu pristinem Bereich [Abb. 5.3 (c) und (d)]. Die unterschiedlich stark bestrahlten Bereiche der Probe in Abb. 5.3 (d) sind angedeutet (I, II und III) aber optisch nicht voneinander zu unterscheiden.

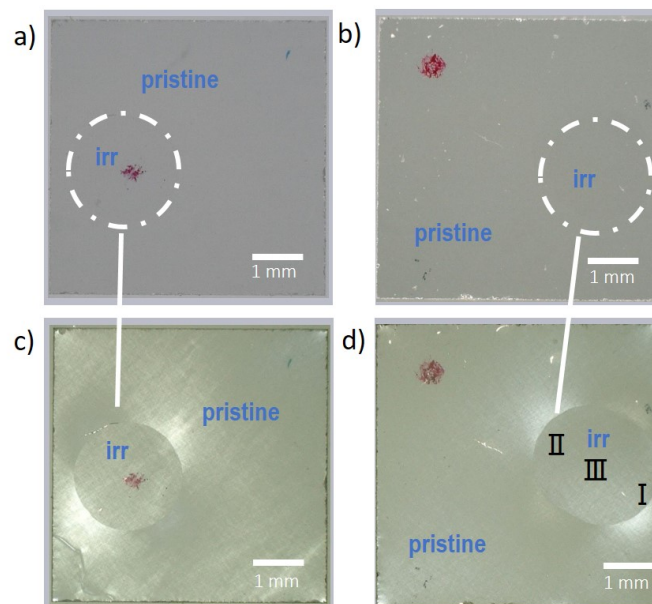


Abbildung 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen der YSZ Einkristallproben nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen. Die Aufnahmen wurden für die (a) und (c) mit niedriger Fluenz bestrahlte Probe P1 und (b) und (d) mit hoher Fluenz bestrahlte Probe P2 im Auflichtmodus gemacht. Die Stahlmaske wurde während der Bestrahlung einmal verschoben. Dadurch gibt es in (d) drei unterschiedliche Bereiche, welche mit unterschiedlicher Fluenz bestrahlt wurden (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²), diese sind jeweils mit I, II bzw. III gekennzeichnet. Die roten Punkte auf den Proben markieren jeweils die Rückseiten der Proben.

5.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die bestrahlten YSZ Probe wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Eine Übersichtsaufnahme der Probe ist in Abb. 5.4 (a) gezeigt. Der bestrahlte Bereich ist mit einem weißen Kreis angedeutet, da er in der SEM Kamera nicht vom pristinen Bereich der Probe zu unterscheiden ist. In Abb. 4.6 (b) und (c) sind SEM Aufnahmen der Randbereiche zwischen dem pristinen und dem bestrahlten Bereich dargestellt. Es ist kein Unterschied zwischen den pristinen und bestrahlten Bereichen der YSZ Probe zu erkennen.

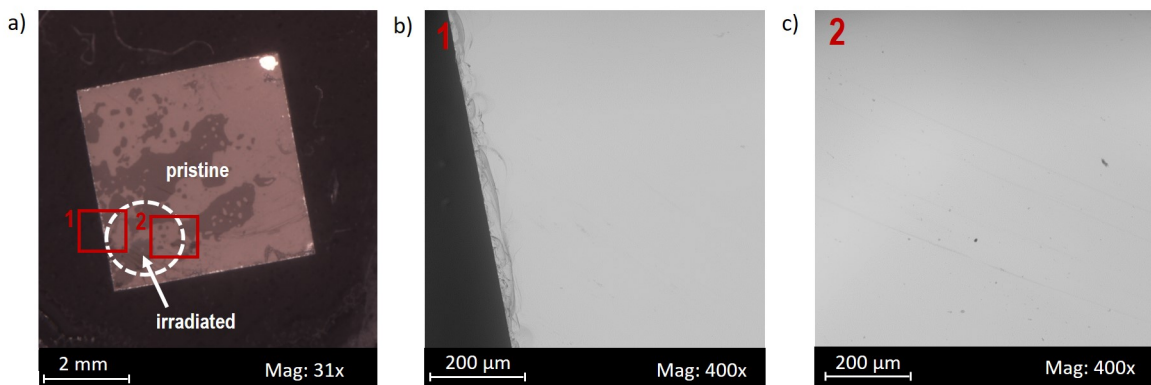


Abbildung 5.4: SEM Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen an welchen Stellen der Probe die Aufnahmen (b) und (c) gemacht werden. Der bestrahlte Bereich ist mit dem weißen gestrichelten Kreis in (a) angedeutet.

5.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

XRF Messungen wurden an der BAMline des BESSY II Synchrotrons (Helmholtz-Zentrum Berlin) an dem bestrahlten und pristinen Bereich der YSZ Probe P2 mit einer Anregungsenergie von 17.5 keV durchgeführt. Ein XRF Spektrum des pristinen sowie des bestrahlten Bereichs ist in Abb. 5.5 gezeigt. Der bestrahlte Bereich weist im Vergleich zu dem pristinen Bereich keine zusätzlichen Peaks auf. Die Positionen der Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ Linien sind in Abb. 5.5 mit schwarzen Linien hervorgehoben, im Spektrum sind die Peaks jedoch nicht eindeutig zu erkennen.

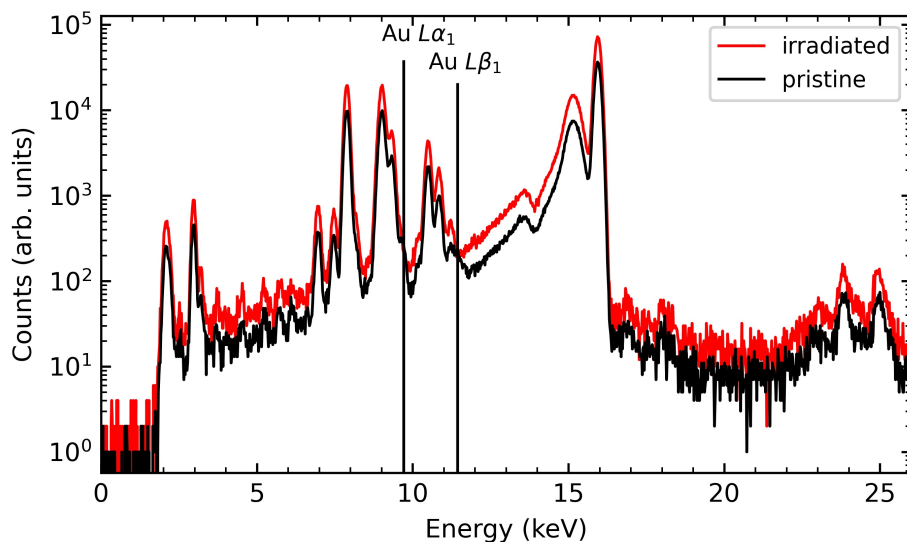


Abbildung 5.5: XRF Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe.

Eine Aufnahme der gemessene Probe ist zusammen mit der korrespondierenden Map für die Fluoreszenz Intensitäten der Au $L\alpha_1 = 9.7$ keV und Au $L\beta_1 = 11.4$ keV Linien in Abb. 5.6 dargestellt. In Abb. 5.7 (a) und (b) sind die Intensitäten der emittierten Röntgenfluoreszenz

jeweils einzeln für Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitäten für Au im bestrahlten Bereich deutlich höher liegen als für den pristine Bereich der Probe. Die weißen Kreuze in der Map [Abb. 5.7 (b)] zeigen an welchen Stellen der Map einzelne Spektren gemessen wurden. Diese sind in Abb. 5.8 dargestellt.

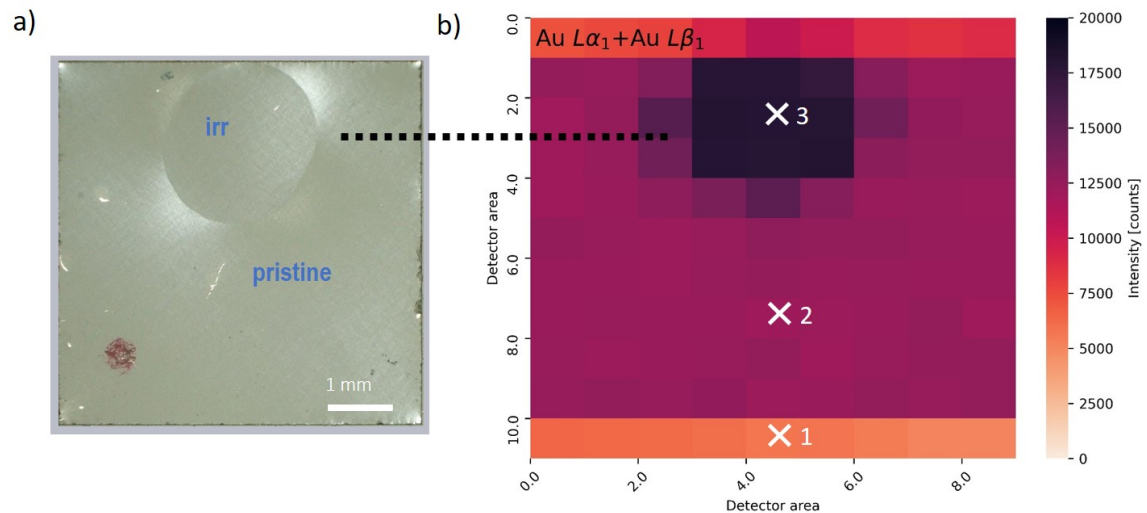


Abbildung 5.6: Die (a) gemessene YSZ P2 Probe und (b) korrespondierende XRF Intensitäts Map der Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ Linien. Die schwarze Linie deuten die Position des bestrahlten Bereichs auf der Probe, sowie in der Map an. Die Kreuze in der Map zeigen, an welchen Stellen die einzelnen Spektren in Abb. 5.8 genommen wurden.

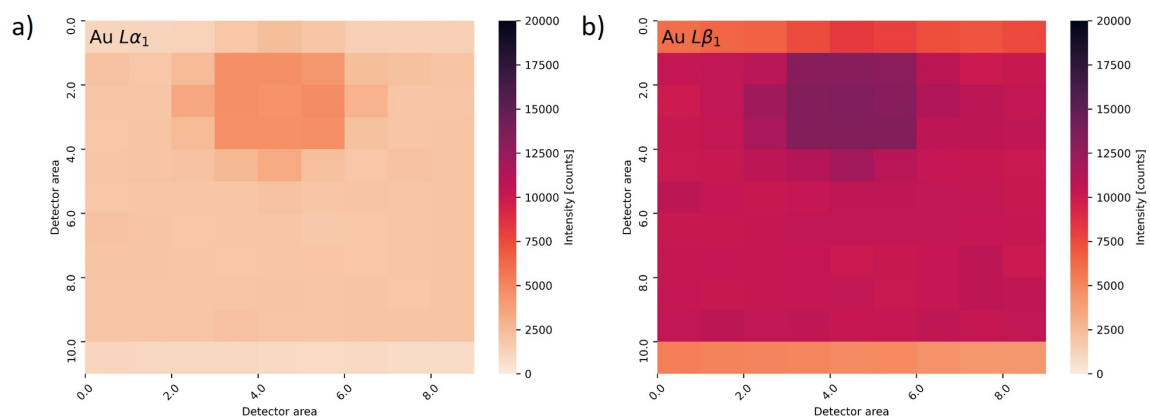


Abbildung 5.7: XRF Intensitäten für (a) Au $L\alpha_1$ und (b) Au $L\beta_1$.

Spektrum 1 stammt vom Rand der Probe im pristine Bereich, Spektrum 2 stammt aus dem pristine mittleren Bereich der Probe. Spektrum 3 wurden in der Mitte des bestrahlten Bereichs genommen, an welchem in der Map die höchste Konzentration an Au gemessen wurde. Das Spektrum des bestrahlten Bereichs (Spektrum 3 in Abb. 5.8) zeigt schwache Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$ Linien. Diese sind in den Spektren 1 und 2 des pristine Bereichs der Probe nicht zu erkennen. Das Differenzspektrum der Spektren 3 und 2 (schwarz) zeigt die Au Linien deutlicher. Für bessere Sichtbarkeit ist das Differenzspektrum einzeln in Abb. 5.9 dargestellt. Die Spektren zeigen hauptsächlich Linien für Hf. Da die Übergänge Hf $L\beta_{15} = 9.34$ keV und Hf $L\beta_2 = 9.35$ keV nah beieinander liegen und nicht eindeutig zu benennen sind,

ist der Übergang lediglich als Hf $L3$ Übergang deklariert. Das gleiche gilt für die Übergänge Hf $L\gamma_2 = 10.83$ keV und Hf $L\gamma_3 = 10.89$ keV, sowie Hf $L\gamma'_4 = 11.23$ keV und Hf $L\gamma_4 = 11.24$ keV welche in Abb. 5.8 als Hf $L1$ Übergänge deklariert sind. Bei dem Übergang Hf $L2$, bei 10.51 keV handelt es sich um den Hf γ_1 Übergang.

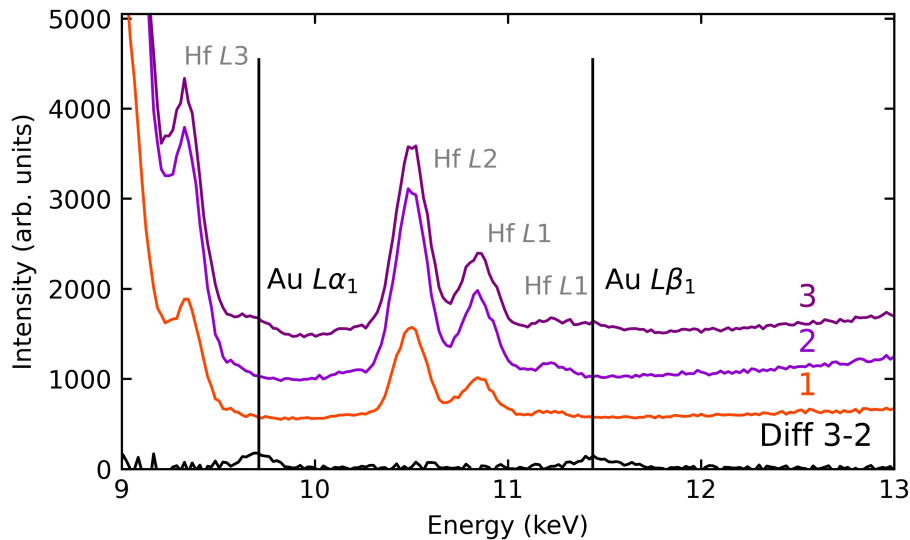


Abbildung 5.8: Gemessene XRF Spektren von YSZ P2, von dem (1) pristinem Randbereich der Probe, (2) pristinem mittleren Bereich der Probe und (3) der Mitte des bestrahlten Bereichs [weiße Kreuze in Abb. 5.6 (b)], sowie ein Differenzspektrum der Spektren 3 und 2 (schwarz). Die Positionen der Au Linien sind mit schwarzen Linien angedeutet.

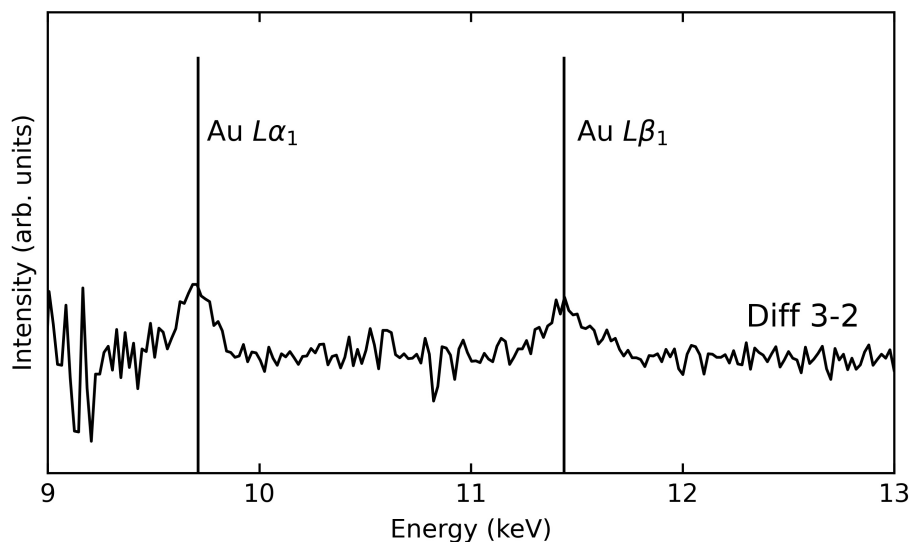


Abbildung 5.9: Vergrößertes Differenzspektrum der Spektren 3 und 2 aus Abb. 5.8.

Ein mittels der Software PyMca gefittetes Spektrum ist in Abb. 5.10 dargestellt. Es handelt sich um ein gemitteltes Spektrum der Map in Abb. 5.6 (b). Die Au Linien sind nur ansatzweise in einer logarithmischen Darstellung der Daten zu erkennen (blaue und grüne Linien). Diese ist im Anhang in Abb. A.19 dargestellt. Die Hf Übergänge sind auch hier lediglich als Übergänge in die jeweilige *L* Schale deklariert. Für eine exakte Bestimmung der einzelnen Hf Übergänge siehe [202].

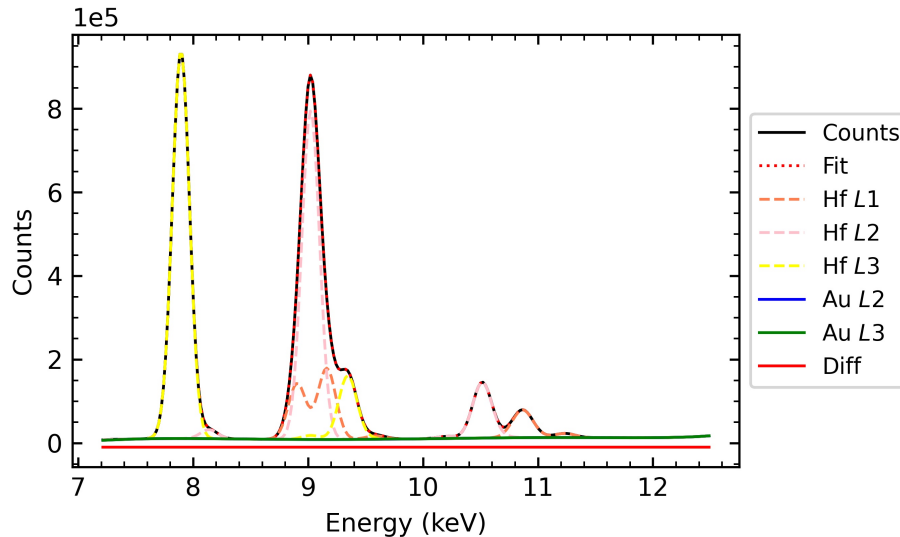


Abbildung 5.10: Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe. Die Differenzkurve der Messpunkte und des Fits ist in rot dargestellt.

Um das Hintergrund Signal zu subtrahieren wurde das mittlere Au $L\alpha_1$ -Signal der pristin Proben von der maximalen Intensität des bestrahlten Bereichs abgezogen. Anschließend wurde die gemessene Intensität pro Sekunde ermittelt (counts/s). Für den gemessenen Bleistandard wurde bei gleicher Energie (17.5 keV) ebenfalls die Intensität der Pb $L\alpha_1$ Linie pro Sekunde ermittelt. Daraufhin wurde das Verhältnis der beiden Intensitäten ermittelt. Der Bleigehalt im Standard ist bekannt, zusammen mit der Atommasse von Blei können die Pb Atome/cm² ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass Pb und Au sich ähnlich verhalten und unter Einbezug eines Korrekturfaktors von 1.2, aufgrund des leichten Intensitätsunterschiedes von Pb und Au (Abb. A.11) können aus den Pb Atome/cm² im Standard und dem Verhältnis der Intensitäten von Au und Pb die Au Atome/cm² in der Probe ermittelt werden. Der Au-Anteil in der Probe wurde für den gesamten bestrahlten Bereich gemittelt bestimmt. Es wurde eine Gesamtmenge von $0.4(1) \times 10^{14}$ Atome/cm² in der bestrahlten Probe berechnet.

5.1.5 Raman-Spektroskopie

Pristines YSZ

Das Raman-Spektrum einer pristinen YSZ Probe ist in Abb. 5.11 zusammen mit dem Spektrum von YSZ von Hemberger et al. [119] gezeigt. Die dominante Mode bei $613(1) \text{ cm}^{-1}$ mit F_{2g} -Symmetrie resultiert aus der Zr-O₁ Streckschwingung. Hemberger et al. [119] zeigen, dass die Frequenz der Schwingung abhängig vom Y₂O₃ Gehalt in YSZ ist. Sie haben die Position der Bande für YSZ Proben mit unterschiedlichem Gehalt von Y₂O₃ gemessen. Es wird gezeigt, dass mit steigendem Gehalt von Y₂O₃ eine Verschiebung der Mode zu niedrigeren Wellenzahlen stattfindet. Diese Verschiebung ist hauptsächlich auf eine Erhöhung der Ionenbindungsstärke der Zr-O-Bindung zurückzuführen. Mehr Y₂O₃ führt zu einer größeren Anzahl von O²⁻ Leerstellen, wodurch vermehrt siebenfach koordiniertes Zr auftritt. Der Wechsel von achtfacher zu siebenfacher Koordination führt zu einer höheren Bindungsstärke zwischen dem Zr-Ion und den 7 verbleibenden O-Ionen [119]. Hemberger et al. [119] geben eine Formel zur Berechnung des Y₂O₃ Gehalts x in wt% aus der Position der Raman-Bande y in cm^{-1} :

$$x = 13.66 \cdot \left(\frac{40.69}{y - 602.36} \right)^{0.1976} \quad (5.1)$$

Das Raman-Spektrum von pristinem YSZ ist in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum von Hemberger et al. [119] für YSZ mit einem Y₂O₃ Gehalt von 17 wt% (Abb. 5.11). Sie geben für die F_{2g} -Mode eine Position von 613 cm^{-1} . In der vorliegenden Arbeit liegt die gefittete Bandenposition für die F_{2g} -Mode bei $618(2) \text{ cm}^{-1}$ und ist damit leicht gegenüber der von Hemberger et al. [119] verschoben. Der aus Gl. 5.1 resultierende Gehalt von Y₂O₃ nach beträgt $14.8(3) \text{ wt}\%$, was $\approx 9 \text{ mol}\%$ entspricht. Dieser Gehalt entspricht den Angaben des Herstellers [141].

Im Vergleich zu dem Spektrum von Hemberger et al. [119] ist die Mode bei $\approx 618(2) \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 5.11) verbreitert. Bei der Probe von Hemberger et al. [119] handelt es sich um polykristallines YSZ. Im Bereich von $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ treten in dem Spektrum von Hemberger et al. [119] breite Banden auf, welche möglicherweise auf eine nicht vollständige Umwandlung von YSZ aus der tetragonalen Phase zurückzuführen sind. Breite Banden sind bei gleichen Wellenzahlen für das tetragonale Hochtemperatur (1328 K) Spektrum von ZrO₂ von Feinberg et al. [203] zu beobachten.

Mittels Neutronendiffraktion [204] wurde gezeigt, dass die Sauerstoffionen um eine Leerstelle leicht kollabieren und damit eine strukturelle Unordnung im Sauerstoffuntergitter erzeugen. Feinberg et al. [203] folgern, dass die Verbreiterung der Raman-Moden ein direkter Beweis für die strukturelle Unordnung im ZrO₂ Sauerstoff Untergitter ist, da ein Aufbruch von Auswahlregeln für Raman-Spektroskopie stattfindet [205].

In Abb. 5.12 ist ein Raman-Spektrum der pristinen YSZ Probe zusammen mit einer Phononen-Zustandsdichte (pDOS) von YSZ mit 17 wt% Y₂O₃ von Cousland et al. [206] gezeigt. Dabei wurde die Frequenz der mit DFT-GGA (DFT generalized gradient approximation) berechneten pDOS um 4% auf der x -Achse verschoben, da DFT-GGA Rechnungen typischerweise zu kleine Phononenfrequenzen geben [207, 208]. Die unskalierte pDOS ist zusammen mit einem Raman-Spektrum einer pristinen YSZ Probe im Anhang in Abb. A.21 gezeigt. Die Maxima in der pDOS fallen mit Maxima in dem Raman-Spektrum der pristinen Probe zusammen, was zeigt dass die pDOS mittels Raman-Spektroskopie teilweise beprobt wird.

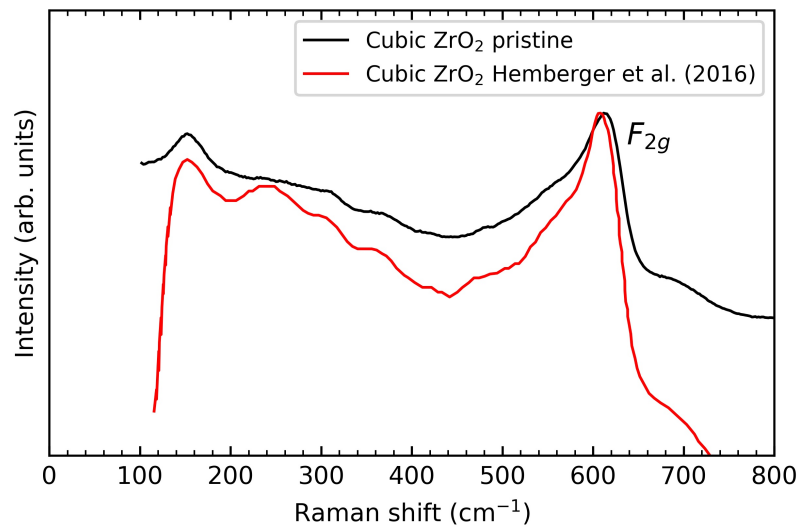


Abbildung 5.11: Raman-Spektrum von pristinem YSZ (schwarz) zusammen mit einem Referenzspektrum von YSZ mit 17 wt% Y₂O₃ (rot) aus [119].

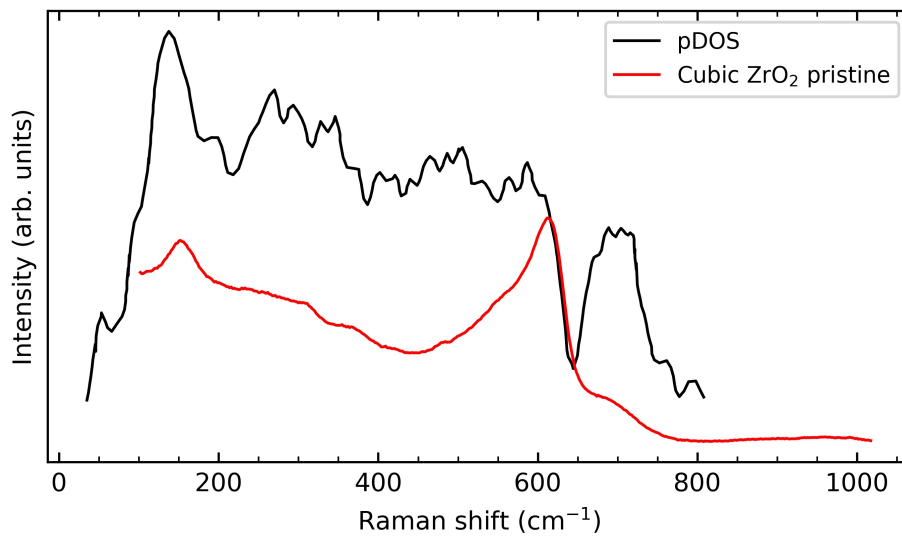


Abbildung 5.12: Raman-Spektren von pristinem YSZ zusammen mit der um 4% verschobenen Phononen-Zustandsdichte für YSZ mit ≈ 10 mol% Y₂O₃ aus [206].

Bestrahtetes YSZ

Da die Abgrenzung der bestrahlten Bereiche für die YSZ Probe P2 optisch nicht zu erkennen ist, wurden ausschließlich die mit niedriger Fluenz bestrahlte Probe, sowie die Mitte der mit hoher Fluenz bestrahlte Probe mit Raman-Spektroskopie untersucht. Raman-Spektren der mit niedriger Fluenz sowie der mit hoher Fluenz bestrahlten Probe sind in Abb. 5.13 und Abb. 5.14 gezeigt. Durch die Bestrahlung kann keine Verschiebung und keine Änderung der FWHM der Banden beobachtet werden. In Abb. 5.15 ist ein Raman-Spektren einer mit hoher Fluenz bestrahlten Probe bis Wellenzahlen über 4000 cm^{-1} gezeigt. Es ist für die bestrahlte Probe ein deutlicher höherer Untergrund zu beobachten. Dies ist ebenfalls für die mit niedriger Fluenz bestrahlte Probe P1 im Anhang in Abb. A.22 zu sehen.

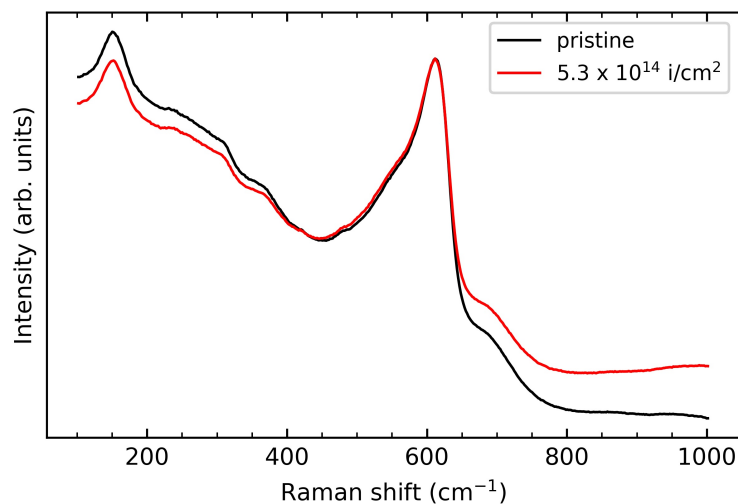


Abbildung 5.13: Raman-Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen und niedriger Fluenz bestrahlten YSZ Probe.

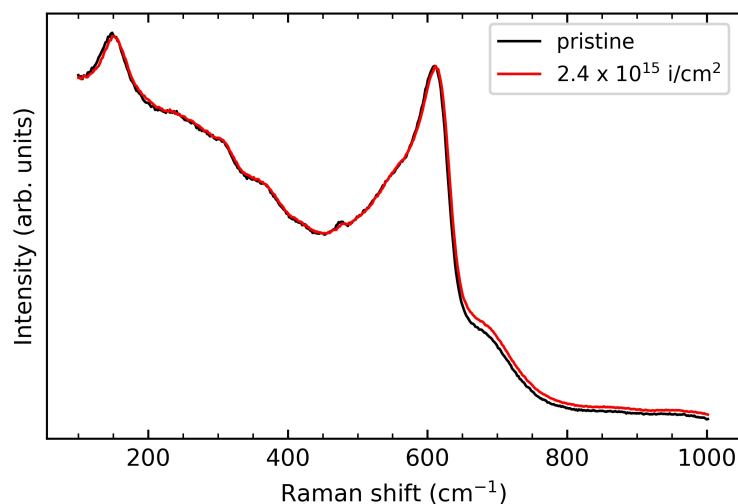


Abbildung 5.14: Raman-Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlten YSZ Probe.

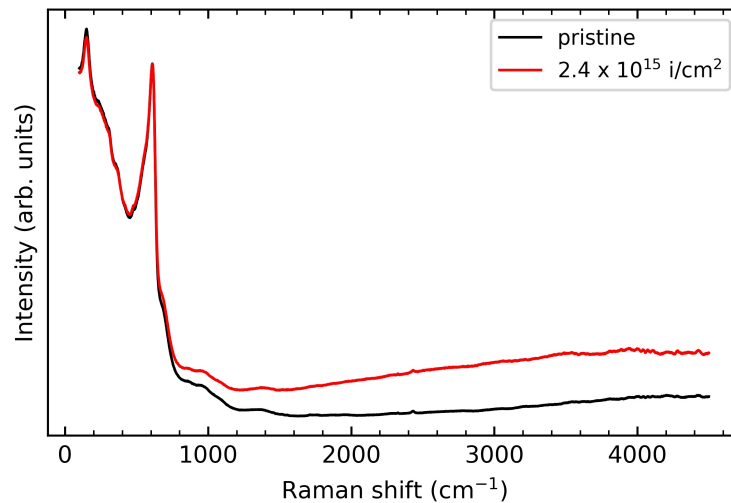


Abbildung 5.15: Raman-Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlten YSZ Probe.

5.1.6 Nanoindentierung

Mittels Nanoindentierung wurde die pristinen und bestrahlten Bereiche der mit niedriger Fluenz ($5.3(3) \times 10^{14}$ Ionen/cm²) und der mit hoher Fluenz ($2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/cm) bestrahlten YSZ Proben gemessen. Die gemessenen Belastungs- und Entlastungskurven sind in Abb. 5.16 (a) und (b) dargestellt.

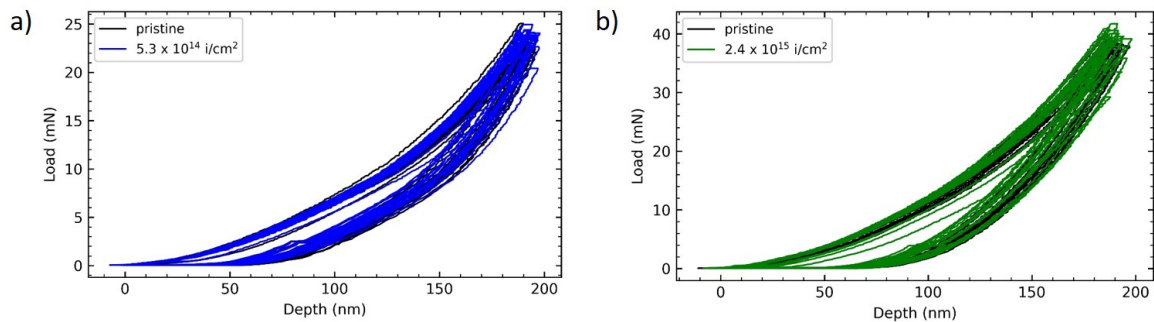


Abbildung 5.16: Mittels Nanoindentierung gemessene Belastungs-/Entlastungskurven der YSZ Proben. Die Messungen wurden für die pristinen und die mit 14 MeV Au-Ionen und (a) niedriger Fluenz und (b) hoher Fluenz bestrahlten YSZ Probe durchgeführt.

Die aus den Messungen ermittelten Härten sind in Abb. 5.17 dargestellt und die Werte im Anhang in Tab. B.6 angegeben. Es ist eine leichte Zunahme der Härte mit steigender Fluenz zu beobachten, diese ist im Rahmen der Fehler nicht aussagekräftig. Die relative Änderung der Härte als Funktion der Fluenz ist in Abb. 5.18 für die mit niedriger Fluenz und die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben dargestellt. Die Härten zeigen Zunahmen von $\approx 4\%$, allerdings sind die Werte mit großen Fehlern belastet.

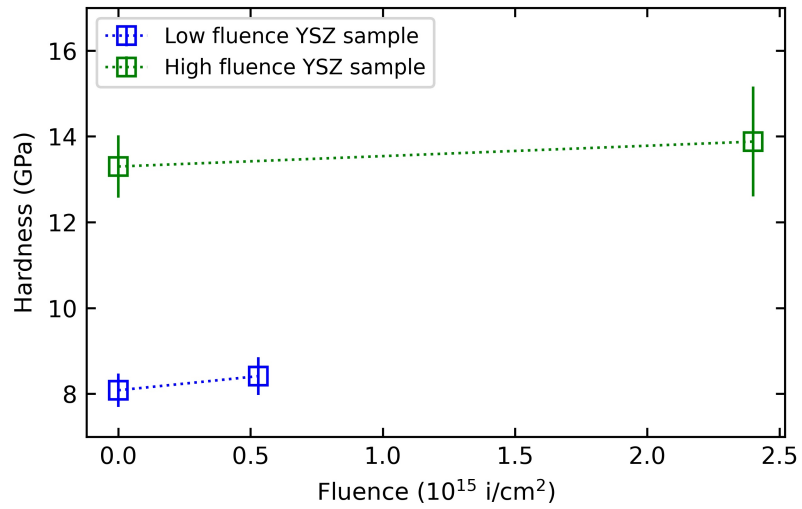


Abbildung 5.17: Härte der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben als Funktion der Fluenz, ermittelt mit Nanoindentierung.

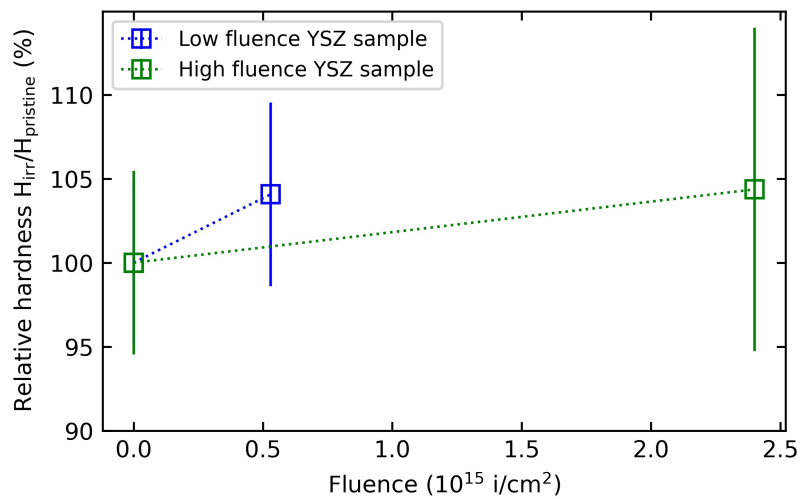


Abbildung 5.18: Relative Härte $H_{irr}/H_{pristine}$ der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben.

5.2 Mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahltes ZrO₂

5.2.1 Bestrahlte Proben und SRIM Rechnungen

Die verschiedenen mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Das mittels SRIM errechneten Bremsvermögen sowie die Eindringtiefe der Au-Ionen in ZrO₂ sind ebenfalls in Tab. 5.2 gegeben. Abb. 5.19 (a) gibt die Leerstellendichte, Abb. 5.19 (b) die dpa als Funktion der Probentiefe für die Fluenz von 1×10^{13} Ionen/cm². Der Maximalwert der Leerstellendichte liegt bei 6.3×10^{20} Leerstellen/cm³, die maximalen dpa liegen bei 0.012.

Tabelle 5.2: Parameter der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten ZrO₂ Proben: Fluenz, elektronisches Bremsvermögen (S_e), nukleares Bremsvermögen (S_n) und die Eindringtiefe aus SRIM Rechnungen.

Probe	Nr.	Fluenz [Ionen/cm ²]	S_e [keV/nm]	S_n [keV/nm]	Eindringtiefe [μm]
YSZ	P3	$1.0(3) \times 10^{13}$	42.0	0.05	45
YSZ	P4				

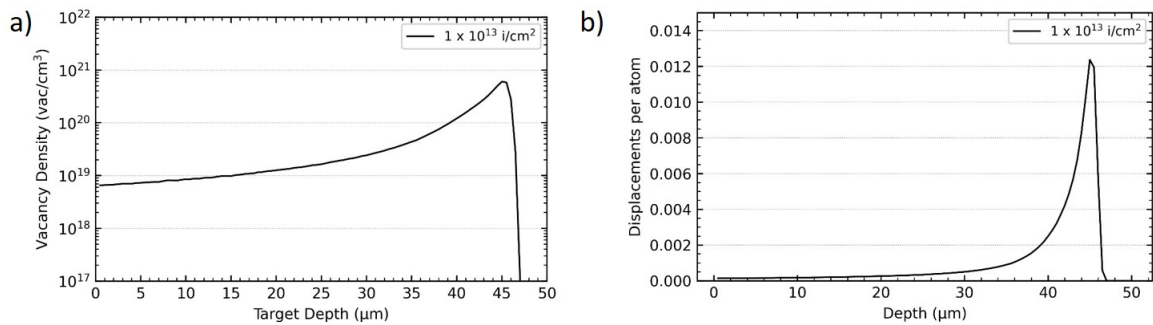


Abbildung 5.19: Die (a) Leerstellendichte und (b) dpa als Funktion der Probentiefe für kubisches ZrO₂ nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV und einer Fluenz von 1×10^{13} Ionen/cm², berechnet mit SRIM-2013 [31].

5.2.2 Lichtmikroskopie

Aufnahmen der YSZ Proben nach der Bestrahlung auf dem Halter sind in Abb. 5.20 (a) und (b) jeweils für Probe P3 und P4 gezeigt. Die Proben sind während der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen gebrochen. Die bestrahlten Bereiche sind mit weißen Umrandungen angedeutet [Quadrat in Abb. 5.20 (a) und Kreis in Abb. 5.20 (b)]. Bei der YSZ P4 Probe in Abb. 5.20 (b) fehlt ein Stück der Probe, welches während der Bestrahlung oder beim Transport der Probe vom Halter gefallen ist. Die pristine Bereiche der Proben sind intakt und weisen keine Brüche auf. Für weitere Untersuchungen wurden bestrahlte Bruchstücke von dem Rest der Proben gelöst. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben auf dem Halter und der gelösten Bruchstücke sind in Abb. 5.21 für YSZ P3 und im Anhang in Abb. A.23 für YSZ P4 gezeigt. In (a) ist jeweils angedeutet, an welcher Stelle der Proben die Bruchstücke gelöst wurden (rote gestrichelte Linie), die Bruchstücke sind jeweils in Abb. 5.21 (b) und Abb. A.23 (b) zu sehen. Die Probenstücke sind auf der Rückseite mit einem roten Punkt markiert, um die pristine und bestrahlten Seiten voneinander zu unterscheiden.

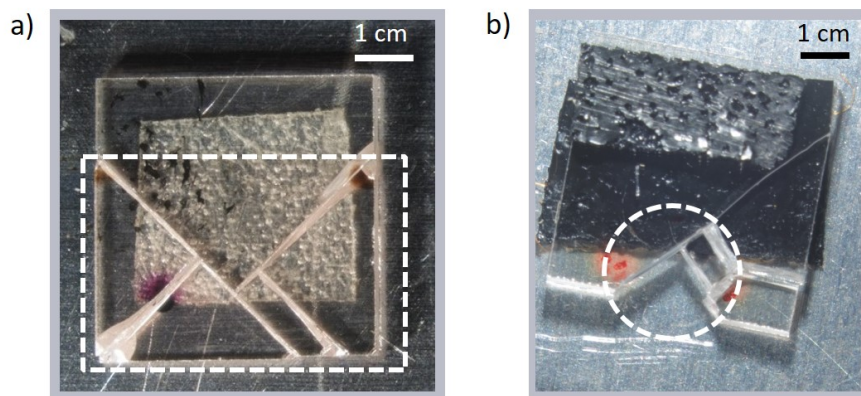


Abbildung 5.20: Lichtmikroskopische Aufnahme der YSZ Einkristallproben (a) P3 und (b) P4 auf dem Halter nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen und jeweils einer Fluenz von $1.0(3) \times 10^{13}$ Ionen/cm². Die Proben wurden während der Bestrahlung mit (a) einer quadratischen Maske und (b) einer runden Maske abgedeckt. Die bestrahlten Bereiche sind mit weißen Linien angedeutet.

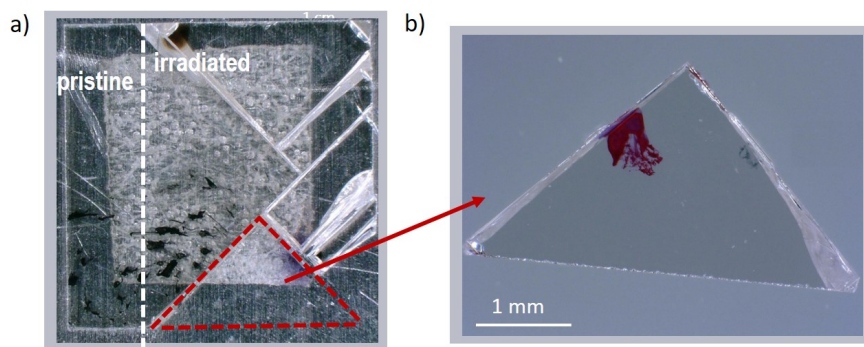


Abbildung 5.21: Lichtmikroskopische Aufnahme (a) der YSZ Einkristallproben P3 nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen und (b) des gelösten Bruchstücks. Die Grenze von pristine und bestrahltem Bereich ist mit einem weißen Kreis in (a) angedeutet. Die ehemalige Position des gelösten Bruchstücks ist in rot in (a) eingezeichnet.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Bruchstücke der YSZ Proben P3 und P4 [Abb. 5.21 (b) und Abb. A.23 (b)] wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Da es sich um Teilstücke des bestrahlten Bereichs der Proben handelt, ist die Möglichkeit gegeben, die Proben seitlich zu betrachten und den von den Ionen durchdrungenen Bereich zu untersuchen.

In Abb. 5.22 ist das Bruchstück der Probe P3 im SEM zu sehen. Die pristine Seite der Probe ist mittels eines Kohlenstoff-Aufklebers auf dem Halter befestigt. Die Ecke des Bruchstücks wurde mittels SEM gemessen [Abb. 5.22 (b)]. In Abb. 5.23 (a) und (b) ist die Kante jeweils mit einer Vergrößerung von 3300 \times und 9400 \times zu sehen. Die bestrahlte Seite der Probe zeigt eine einige 10 μm dicke alterierte Struktur, die sich deutlich von der pristinen Seite der Probe unterscheidet. Die Dicke der Schicht ist in der Größenordnung der Eindringtiefe der Ionen von 48 μm , kann jedoch nicht exakt bestimmt werden, da die Kante der Probe nicht frontal betrachtet werden konnte. SEM Aufnahmen der YSZ Probe P4 sind im Anhang in Abb. A.24 und Abb. A.25 zu sehen. Auch bei dieser Probe unterscheidet sich die Bruchkante der bestrahlten Seite von der pristinen Seite der Probe.

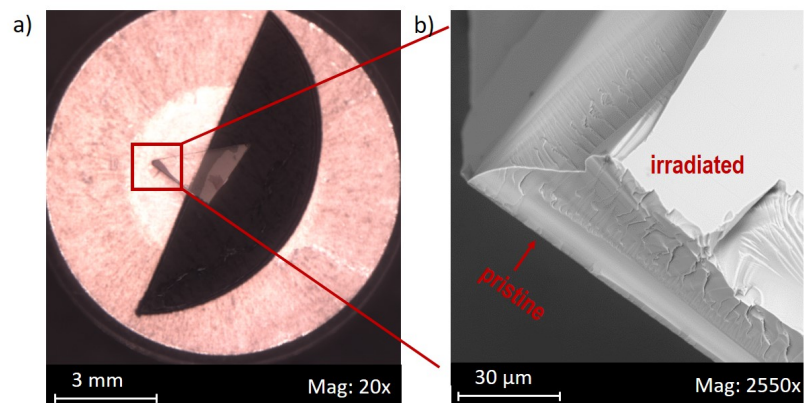


Abbildung 5.22: Bruchstück der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3 (a) in der SEM Kamera und (b) SEM Aufnahme des Randbereichs der Probe mit einer Vergrößerung von 2250 \times . Die bestrahlte und pristine Seiten der Probe ist jeweils gekennzeichnet.

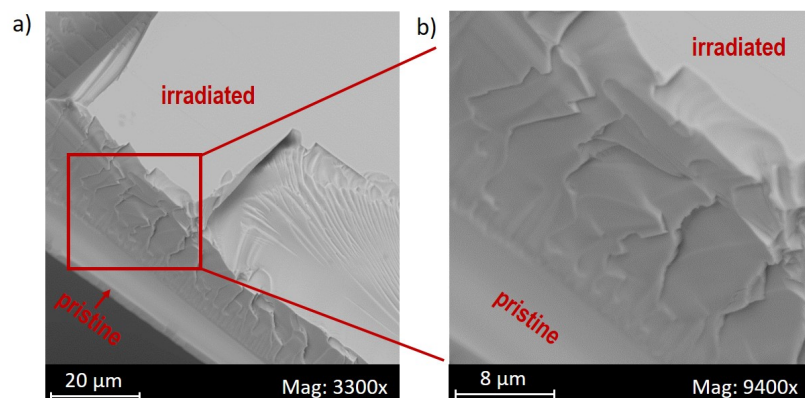


Abbildung 5.23: SEM Aufnahmen des Randbereiches des Bruchstücks der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3 (a) mit einer Vergrößerung von 3300 \times und (b) mit einer Vergrößerung von 9400 \times . Die bestrahlte und pristine Seite der Probe ist jeweils gekennzeichnet.

5.2.4 Raman-Spektroskopie

An den Bruchstücke der YSZ Proben P3 und P4 [Abb. 5.21 (b) und Abb. A.23 (b)] wurde Raman-Spektroskopie durchgeführt. Um den gesamten bestrahlten Bereich (Eindringtiefe der Ionen: $45\ \mu\text{m}$) zu messen, wurden tiefenaufgelöste Messungen durchgeführt. Dafür wurde der Raman-Laser in $10\ \mu\text{m}$ Schritten in die Probe fokussiert. Die tiefenaufgelösten Spektren der Proben sind in Abb. 5.24 und im Anhang in Abb. A.26 gezeigt. Untergrund-subtrahierte und normierte Spektren sind in Abb. 5.25 und im Anhang in Abb. A.27 dargestellt. Es ist keine Verschiebung der Moden zu beobachten (rote Linien in Abb. 5.25 und Abb. A.27) und im Rahmen des Fehlers keine Änderung der FWHM.

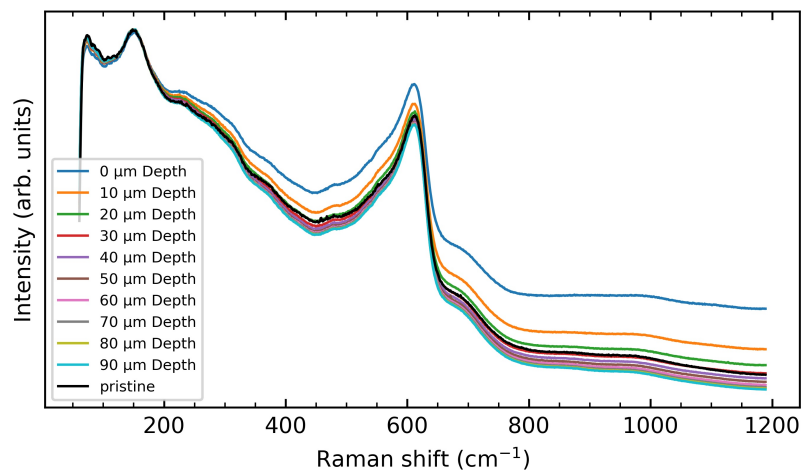


Abbildung 5.24: Raman-Spektren der pristine und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4 (tiefenaufgelöst). Die Reichweite der Au-Ionen beträgt $45\ \mu\text{m}$.

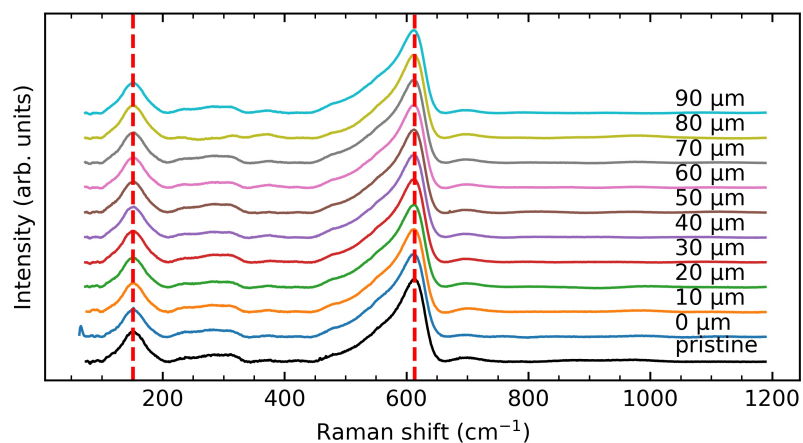


Abbildung 5.25: Untergrund subtrahierte Raman-Spektren der pristine und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4 (tiefenaufgelöst).

KAPITEL 6

Diskussion

6.1 Diamant

Mikroskopie und SRIM Rechnungen

Die Umwandlung der transparenten Diamant Einkristallproben zu dunklen Proben durch die Bestrahlung mit Au-Ionen ist ein erster Beweis für die erwartete Bildung von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff [63]. Eine farbliche Veränderung ist sowohl für die mit 14 MeV, als auch für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten zu erkennen (Abb. 4.3, Abb. 4.51), wobei die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten weniger stark abgedunkelt sind. Die polykristallinen Proben zeigen keine farbliche Veränderung, da sie bereits vor der Bestrahlung dunkel sind (Abb. 4.4, Abb. 4.51).

SRIM-Berechnungen zufolge liegt die kritische Implantationsdosis für Graphitisierung der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten bei $3(3) \times 10^{14}$ Ionen/cm². Diese wurde mit den eingebrachten Fluenzen von $5.3(8) \times 10^{14}$, $1.8(3) \times 10^{15}$ und $2.4(4) \times 10^{15}$ Ionen/cm² überschritten. Der Schwellenwert für Graphitisierung D_c ($1 \times 10^{22} - 9 \times 10^{22}$ Leerstellen/cm³) [75] wurde für die 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten für alle Fluenzen und den gesamten bestrahlten Bereich von der Oberflächen bis zur Tiefe von $\approx 1.7 \mu\text{m}$ in der die Au-Ionen gestoppt wurden erreicht oder überschritten (Abb. 4.2). Es ist daher davon auszugehen, dass das gesamte bestrahlte Volumen Schädigungen aufweist.

Für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten beträgt die kritische Implantationsdosis für Graphitisierung $4(4) \times 10^{14}$ Ionen/cm². Mit der eingebrachten Fluenz von $1.0(3) \times 10^{13}$ Ionen/cm² wurde sie daher nicht erreicht. Mittels SRIM wurde ebenfalls der Maximalwert der Leerstellenkonzentration errechnet, welcher in einer Tiefe von $48 \mu\text{m}$ in der die Ionen stoppen 1.1×10^{21} Leerstellen/cm³ und für die ersten $10 \mu\text{m}$ weniger als 1×10^{20} Leerstellen/cm³ beträgt (Abb. 4.50). Es ist davon auszugehen, dass die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten in der Tiefe der maximalen Reichweite der Ionen nicht vollständig graphitisiert und oberhalb der Tiefe mit maximaler Schädigung nicht oder nicht stark geschädigt sind.

Änderung von Volumen und Dichte

Für die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Bereiche der Diamanten wurde eine Volumenzunahme beobachtet, die zu einer Ausdehnung der Probenoberfläche führte. Diese Ausdehnung der Oberfläche wurden mittels AFM ermittelt (Abb. 4.8). Die Volumenzunahme ist auf das Vorhandensein von Defekten durch die Bestrahlung zurückzuführen und geht mit einer Verringerung der Dichte einher. Die aus der Volumenzunahme errechneten Dichten liegen für die mit niedriger Fluenz bestrahlten Diamanten nahe und für die mit höherer Fluenz bestrahlten

Proben deutlich unter dem Wert für die kritische Dichte von $3.0(1) \text{ g cm}^{-3}$ für Amorphisierung von Fairchild et al. [75].

Die ermittelten Dichten für die mit hoher Fluenz bestrahlten Bereiche der Proben liegen bei $2.0(1) \text{ g cm}^{-3}$. Der Sättigungswert der Dichte von 2.1 g cm^{-3} [75] wurde wahrscheinlich erreicht (Abb. 4.9) und eine weitere Abnahme der Dichte mit steigender Fluenz ist nicht zu erwarten. Die Annahme kann allerdings aufgrund fehlender Datenpunkte bei höheren Fluenzen nicht verifiziert werden.

Die Korrelation von Volumenzunahme und errechneten Defektdichten ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Studien. Bosia et al. [76] erhalten bei ihren Bestrahlungsexperimenten von Diamant (500 keV He) eine Leerstellendichte aus SRIM Rechnungen von $\approx 1 \times 10^{23}$ Leerstellen/cm³, was einer Massendichte von 2.2 g cm^{-3} entspricht. In der vorliegenden Arbeit wird eine Massendichte von $2.2(1) \text{ g cm}^{-3}$ für eine Defektdichte von $1\text{--}3 \times 10^{23}$ Leerstellen/cm³ beobachtet. Der Wert für die Dichte ist über das gesamte bestrahlte Volumen mit einer Dicke von $1.7 \mu\text{m}$ gemittelt.

Für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten konnte keine Oberflächenausdehnung mittels AFM ermittelt werden (Abb. 4.53). Da es zu keiner deutlichen Volumenzunahme gekommen ist liegt an der geringeren Anzahl von Defekten.

Änderung des elektrischer Widerstands

Für die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben wurde der spezifische elektrische Widerstand gemessen und mit den errechneten Dichten korreliert. Der spezifische Widerstand nimmt exponentiell mit der relativen Dichteänderung ab (Abb. 4.29). Vance et al. [95] zeigen eine starke Korrelation zwischen dem spezifischen elektrischen Widerstand von neutronenbestrahlten Diamanten und der relativen Dichteabnahme der Proben. Sie beobachteten eine Abnahme des spezifischen Widerstands über mehrere Größenordnungen mit abnehmender Dichte. Für eine Dichteabnahme von 45 % wird ein durchschnittlicher spezifischer Widerstand von $0.3 \Omega \text{ cm}$ ermittelt. Die Messungen der mit 14 MeV Au-Ionen und hoher Fluenz bestrahlten Proben zeigen einen spezifischen Widerstand von $0.5(2) \Omega \text{ cm}$, bei einer Dichtereduktion von 43 %. Die Daten sind daher in guter Übereinstimmung mit den Daten von Vance et al. [95] und unterstützen die aus der Volumenzunahme errechneten Werte der Dichten.

Raman-Spektroskopie

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben deutlich von den Spektren, die für die pristinen Proben beobachtet wurden. Die Spektren der pristinen Diamantproben weisen keine unerwarteten oder ungewöhnlichen Merkmale auf und entsprechen den Raman-Spektren von Diamant in der Literatur [196–198, 200]. Die Spektren der mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten Diamanten ähneln den Spektren nach der Bestrahlung mit MeV-Alpha-Partikeln [64], He-Ionen mit Energien von 3.5 MeV [68], He-Ionen mit $24\text{--}350 \text{ keV}$ [78], 130 MeV Xe und 112 MeV Kr-Ionen [82], 9 MeV B-Ionen [85], sowie mit schnellen Neutronen [82, 87].

Es wurden drei breite Maxima in den von $200\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Raman-Spektren beobachtet, von denen die beiden Maxima im Bereich von $1000\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ mit Gauß-Funktionen gefittet wurden. Eine Zerlegung des Maximums bei $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ (Maximum III in Abb. 4.14) in zwei Komponenten ergibt eine Komponente mit einer Wellenzahl von $1490(2)\text{--}1579(2) \text{ cm}^{-1}$ sowie eine Komponente mit einer Wellenzahl von $1603(2)\text{--}1625(2) \text{ cm}^{-1}$. Die Breite der Maxima ist mit FWHM von jeweils $104(2)\text{--}174(2) \text{ cm}^{-1}$ und $74(2)\text{--}120(2) \text{ cm}^{-1}$ relativ groß. Es ist eine Verschiebung dieser beiden Komponenten zu höheren Wellenzahlen mit steigendem Schaden für die einzelnen Proben zu beobachten. Ausnahmen bilden die erste Komponente

des Maximums III von Probe SC Ib, sowie die zweite Komponente des Maximums III von Probe SC CVD, welche eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen mit steigender Fluenz zeigen.

Orwa et al. [64] beobachten einen Peak mit einer Raman-Verschiebung zwischen 1616–1636 cm^{-1} sowie einen Peak bei etwa 1480–1496 cm^{-1} wobei sich die Peaks mit zunehmender Schädigung zu kleineren Wellenzahlen verschieben. Sie diskutieren, dass aufgrund theoretischer Berechnungen der pDOS oberhalb von 1400 cm^{-1} kein sp^3 -gebundener Kohlenstoff erwartet wird. Der Peak um 1490 cm^{-1} liegt, wie der in der vorliegenden Arbeit beobachtete Peak bei 1490(2)–1579(2) cm^{-1} , zwischen den Vibrationen für einfach gebundenen Kohlenstoff der Diamantlinie (1332 cm^{-1}) und graphitischen Doppelbindungen (1580 cm^{-1}). Der Peak rührt daher von Defekten, welche aus Kohlenstoff Doppel- und Einfachbindungen bestehen. Dem Peak um 1616–1636 cm^{-1} wird das Auftreten von C=C-Doppelbindungen zugeschrieben [64]. Dieser Peak hat oberhalb einer Schadensschwelle von etwa 10^{22} Leerstellen/ cm^3 eine FWHM von 55 cm^{-1} . C=C-Doppelbindungen sind vermutlich auch der Ursprung der hier beschriebenen Peaks bei 1603(2)–1625(2) cm^{-1} mit FWHM von 74–120 cm^{-1} . Die Breite des Peaks lässt darauf schließen, dass dieser eher von große Defektstrukturen als von exakt definierte lokale Defekte herrührt.

Der in dieser Arbeit mit Raman-Spektroskopie beprobte Bereich entspricht etwa der Tiefe des Strahlenschadens von 1.7 μm , was Defektdichten von $1 \times 10^{22} - 4 \times 10^{23}$ Leerstellen/ cm^3 entspricht (für alle Fluenzen). Damit sind die variierenden FWHM und Positionen der beiden Komponenten von Maximum III zu erklären (Tab.B.3 und Tab.B.4).

Die Zerlegung des breiten Maximums bei $\approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ (Maximum II in Abb. 4.14) in drei Komponenten ergibt eine Komponente mit einer Wellenzahl von 1280–1290 cm^{-1} und einer FWHM von 90 cm^{-1} . Orwa et al. [64] zeigen einen nahezu linearen Anstieg der FWHM der Diamantlinie mit der Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen. Dies wurde ebenfalls von Agulló-Rueda et al. [85] beobachtet, welche einen Peak bei 1296 cm^{-1} mit einem FWHM von $\approx 90 \text{ cm}^{-1}$ beobachten. Ab einer Defektdichte von $\approx 1 \times 10^{22}$ Leerstellen/ cm^3 sehen Orwa et al. [64] keine scharfe Diamantlinie mehr. Dies ist in Übereinstimmung mit den Daten von Poklonskaya et al. [82], welche ab einer Schadensdichte von $\approx 2 \times 10^{22}$ Leerstellen/ cm^3 ebenfalls nur noch eine deutlich verbreiterte Diamantlinie ohne scharfe Komponente beobachten. Agulló-Rueda et al. [85] korrelieren die Verschiebung von 1333 cm^{-1} zu 1296 cm^{-1} mit $\approx 1.1 \times 10^{23}$ Leerstellen/ cm^3 . Die in dieser Arbeit beobachteten Raman-Spektren zeigen ebenfalls keine scharfe Diamantlinie (Defektdichten von $\approx 1 \times 10^{22} - 4 \times 10^{23}$ Leerstellen/ cm^3). Bei der Komponente im Bereich von 1280–1290 cm^{-1} Wellenzahlen handelt es sich sehr wahrscheinlich um die verbreiterte und zu kleineren Wellenzahlen verschobene Diamantlinie erster Ordnung.

Die zweite und dritte Komponente des Maximums II (Abb. 4.14) befinden sich im Bereich von $\approx 1200 \text{ cm}^{-1} - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Durch Rechnungen und Experimente kamen Praver et al. [68] zu dem Schluss, dass dieses spektrale Merkmal auf sp^3 -gebundenen amorphen Kohlenstoff zurückzuführen ist, d. h. auf einen schwer geschädigten Diamanten mit signifikanter Nahordnung. Es wurde von Khomich et al. [87] diskutiert, dass strahlungsinduzierte Defekte zu einer Lockerung der Auswahlregeln von Raman-Spektroskopie führen. Die Daten der vorliegenden Arbeiten zeigen eine Übereinstimmung zwischen Maxima in der DFT-berechneten pDOS und dem experimentell bestimmten Raman-Spektrum (Abb. 4.13). Dies ist auch der Fall für die dritte Komponente des Maximums II bei $\approx 1120 \text{ cm}^{-1}$, die ebenfalls mit einem Maximum in der pDOS zusammenfällt.

Der Ursprung des sowohl in dieser Arbeit, als auch in der Literatur [78, 82, 85, 87], beobachteten Maximums bei $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$ kann nicht direkt mit einem Maximum der Phononen-Zustandsdichte in Verbindung gebracht werden.

Mittels Raman-Spektroskopie wird ein vergleichsweise großes Probenvolumen untersucht. Das Raman-Signal ist eine Überlagerung der Streubeiträge bis zu einer Tiefe von $\approx 1.7 \mu\text{m}$. Es ist kein Signal einer scharfen Diamantlinie des ungestörten Diamanten unterhalb des bestrahlten Volumens zu beobachten, da die Phononen eine nahezu lichtundurchlässige Schicht durchqueren müssten um den Detektor zu erreichen. Die Messungen zeigen eine deutliche Störung und Amorphisierung der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben. Zwischen den verschiedenen untersuchten Diamantproben (SC CVD, SC Ib, TM 100 und EP Poly) ist keine starke unterschiedliche Reaktion auf die Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen gleicher Fluenz zu beobachten.

Die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten zeigen zusätzliche Peaks bei $\approx 322 \text{ cm}^{-1}$ und $\approx 713 \text{ cm}^{-1}$. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Schwingungsseitenbanden (vibrational sidebands) von 3H Lumineszenz [209]. Das 3H-Zentrum wird mit strukturellen Schäden durch die Bestrahlung von Diamant assoziiert und wurde sowohl für Neutronen-, Protonen und Ionenbestrahlung beobachtet [209–212]. Steeds et al. [211] schließen aus Photolumineszenzmikroskopischen Messungen, dass 3H Lumineszenz von einzelnen, isolierten split self-interstitials (Eigenzwischen-gitteratomen) herrührt. Bei sogenannte split oder dumbbell-interstitials teilen sich zwei Atome den selben Gitterplatz [213].

Xu et al. [209] beobachten für He^+ bestrahlten Diamant mittels Raman-Spektroskopie mit einer Anregungswellenlänge von 514 nm unter anderem Peaks bei 541 nm und 553 nm. Diese assoziieren sie mit one-phonon lines (OPL) von 3H Defekten aufgrund von schwingungselektronischen (vibrational-electronic) Wechselwirkungen. Sie schließen, dass das Auftreten der beiden Peaks mit lokalen Vibrationen zusammenhängt. Die in der vorliegenden Arbeit beobachten Peaks für die Probe SC CVD und TM 100 (322 cm^{-1} , 713 cm^{-1}) liegen nach der entsprechenden Umrechnung bei Wellenlängen von 541 nm und 553 nm und sind daher sehr wahrscheinlich auf die gleichen Prozesse zurückzuführen. Für die Bor dotierte Probe EP Poly wurden diese zusätzlichen Peaks nicht beobachtet. Dies passt zu Beobachtungen von Steeds et al. [211], die keine 3H Lumineszenz für Bor dotierte Proben beobachten. Für die bestrahlte Probe EP Poly wurde ein zusätzlicher Peak bei 1097 cm^{-1} gemessen. An dieser Stelle weist die pDOS von Diamant ein Maximum auf (Abb. 4.13). Strahlungsinduzierte Defekten im Kristallgitter könnte verantwortlich dafür sein, dass dieses Maximum in der pDOS beprobt wird. Alencar et al. [214] beobachten dies nach der Bestrahlung von CaF_2 mit 2.2 GeV Au-Ionen.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Mittels XRF wurde die Verteilung von Au und der Au-Anteil einer mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD bestimmt. Hierfür wurden die XRF Signale einer Probe als Map aufgenommen. Der bestrahlte Bereich der Probe ist durch eine hohe Au Intensität hervorgehoben (Abb. 4.17) und damit mittels XRF eindeutig vom pristinen Bereich der Probe zu unterscheiden.

Das XRF Spektrum des bestrahlten Bereichs zeigt neben den zusätzlichen Peaks für die Au $L\alpha_1$, Au $L\beta_1$ und Au $L\gamma_1$ Linien auch Linien für Zn, Cu und Pb (Abb. 4.16). Das durchgeführte XRF Mapping zeigt eine erhöhte Intensität dieser Elemente für die gesamte bestrahlte Probe und nicht ausschließlich für den bestrahlten Bereich (Abb. 4.20). Die für die verschiedenen Elemente sehr ähnliche Verteilung der Intensitäten auf der Probe lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um eine Verunreinigung der Probenoberfläche handelt.

XRF Spektren wurden an verschiedenen Stellen der Proben genommen. In zwei Spektren welche von der pristinen Probe sowie dem pristinen Bereich der bestrahlten Probe stammen, ist ein sehr schwach intensiver Peak für die Au $L\beta_1$ Linie zu beobachten (Abb. 4.18). Dies

zeigt, dass eine geringe Menge Au schon in der pristinen Diamantprobe vorhanden war.

Das Spektrum des bestrahlten Bereichs zeigt die Au $L\alpha_1$ Linie bei 9.7 keV, die Au $L\beta_1$ Linie bei 11.4 keV sowie Linien von Pb $L\alpha_1$ und Pb $L\beta_1$ durch die Verunreinigung. Für den bestrahlten Bereich wurde eine Gesamtmenge von $0.4(1) \times 10^{14}$ Au Atomen/cm² ermittelt. Die Menge ist zwei Größenordnung kleiner als die Fluenz von $\approx 2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/cm² was einer Menge an Au Ionen von 79(8) ppm Au im bestrahlten Volumen entspricht. Die Messungen zeigen, dass die implantierte Menge an Au semi-quantitativ in den bestrahlten Proben bestimmt werden kann.

Mittels GEXRF wurde ebenfalls das Au in einer Diamantprobe SC Ib gemessen. Das XRF Spektrum der bestrahlten Probe zeigt deutliche Peaks für Au $L\alpha_1$ und Au $L\beta_1$. Ein schwach intensiver Au $L\beta_1$ Peak ist auch für die pristine Probe zu beobachten (Abb. 4.22). Das bedeutet, dass sich auch in dieser Probe eine geringe Anfangsmenge Au befunden hat.

Die zwei Maxima (Abb. 4.23), welche für alle Au Linien für die Diamantprobe SC Ib mittels GEXRF gemessen wurden, entsprechen nicht dem erwarteten Signal von einem Maximum. Kayser et al. [91], Kayser et al. [93] und Hönicke et al. [92], welche niederenergetisch ionenbestrahlte Proben mittels GEXRF bzw. GIXRF untersucht haben sehen ein Maximum aus welchem die Tiefe und Ausdehnung der implantierten Schicht von Ionen bestimmt wurde. Im Allgemeinen ist es nicht trivial aus den gemessenen winkelabhängigen XRF Daten das Tiefenprofil der implantierten Ionen zu ermitteln. Hönicke et al. [92] haben angemerkt, dass die Technik mit steigender Reichweite der Ionen im untersuchten Material schwieriger anwendbar ist, da ein größerer Tiefenbereich beprobt wird.

Das Auftreten von zwei Au Maxima ist möglicherweise dem Messaufbau zuzuschreiben. Der experimentelle Aufbau ist an der mySpot Beamline von BESSY II noch nicht etabliert und die Datenauswertung für die komplexen Signale der Probe noch nicht ausgereift genug, um aus den mittels GEXRF gewonnene Daten der 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten ein Tiefenprofil der Ionen zu ermitteln.

Änderung der Oberfläche und Rauheit

Mittels XRR wurden die Oberfläche der pristinen und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten untersucht. Die Daten der pristinen Proben zeigen eine stetige Abnahme der Reflektivität und die erwartete Elektronendichte für Diamant (Abb. 4.24).

XRR Messungen an den bestrahlten Proben zeigen Kiessig-Fringes (Abb. 4.25). Die Modellierung der Daten zeigt eine Bildung mehrerer Schichten mit geringerer Dichte als Diamant an den Oberflächen der Proben. Bei den mit niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) bestrahlten Proben ergibt die Modellierung zwei Schichten mit einer Dicke von insgesamt ≈ 4 –5 nm. Die Anpassung der mit hoher Fluenz (2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche ergibt drei Schichten an der Oberfläche mit einer Gesamtdicke von ≈ 10 –20 nm. Die Anpassungen der Daten zeigen, dass die Dicke der durch Bestrahlung gebildeten Schichten an der Oberfläche abhängig von der Fluenz sind.

Die deutlich reduzierten Dichten der Schichten weisen auf eine Amorphisierung der ersten 5–20 nm der Proben hin. Die Dichte der Schichten nimmt mit steigender Probentiefe zu, was impliziert, dass der erzeugte Schaden nahe der Oberfläche sein Maximum hat. Das darunter liegende Material hat eine Dichte sehr nahe der von Diamant und ist dementsprechend deutlich weniger geschädigt. Eine Bildung von Schichten unterschiedlicher Dichte an der Oberfläche wurde erstmalig für ein ionenbestrahltes Material festgestellt.

Die Oberflächenrauheit wurde zusätzlich mittels AFM gemessen. Bei den beiden Einkristallproben SC CVD und SC Ib verursachte die Bestrahlung eine merkliche Oberflächenaufrattung. Die vorhandenen Daten zeigen, dass höhere Fluenzen zu etwas weniger Ober-

flächenaufrauung führen, aber es sind zu wenig Datenpunkte vorhanden, um eine finale Aussage zu treffen, ob bestrahlungsbedingt eine Glättung stattfindet.

Ein Vergleich der Rauheit aus AFM (beprobte Fläche: $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) und XRR-Messungen ($0.7 \times 0.03 \text{ mm}^2$) ergibt ähnliche Werte in der Größenordnung von 1–5 nm für die pristinen Proben (Tab. 4.2, Tab. 4.3). Für die bestrahlten Proben zeigen die AFM-Daten einen Rauheitsanstieg um den Faktor $\approx 2 - 3$ (Tab. 4.2, Tab. 4.4). Die Rauheitswerte aus AFM Messungen unterstützen die XRR-Daten, welche implizieren, dass die bestrahlten Oberflächen und der Bereich unmittelbar unter den Oberflächen stark verändert sind. Ein direkter Vergleich der XRR und AFM-Daten ist jedoch nicht möglich, da die XRR-Daten mit einem komplexen Schichtmodell angepasst wurden, das hinsichtlich der Oberflächentopologie nicht einfach zu interpretieren ist.

Die Ergebnisse aus der Analyse der XRR-Daten wird durch EBSD Beobachtungen unterstützt. Die EBSD Pattern zeigen eine signifikante Abnahme der Qualität mit steigender Fluenz (Abb. 4.28). Winkelmann [215] schließt, dass mittels EBSD-Untersuchungen von Silizium mit einer Primärstrahlenergie von 20 keV die ersten ≈ 10 er nm untersucht werden. Mit EBSD kann nicht unterschieden werden, ob der Schaden im untersuchten Volumen homogen ist oder ob eine Schichtstruktur mit mehr Schädigung an der direkten Oberfläche als in tieferen Bereichen der Probe vorliegt.

Markwitz et al. [216] und Stachura et al. [217], welche die Veränderung von Al-Au-Multischichten sowie Titanoxid-Nanoschichten durch Bestrahlung untersucht haben, beobachten ebenfalls eine deutliche Abnahme der Dichte der oberflächennahen Schichten, sowie eine Zunahme der Schichtdicken mittels XRR. Stachura et al. [217] schließen auf eine Amorphisierung der Oberfläche. Die von Markwitz et al. [216] und Stachura et al. [217] beschriebenen Schichten wurden jedoch im Gegensatz zu den modifizierten Schichten in der vorliegenden Arbeit vor der Bestrahlung auf Substraten abgeschieden. Des Weiteren muss angemerkt werden, dass die Reichweite der Ionen in der vorliegenden Arbeit deutlich höher ist, während die Ionen in der Arbeit von Stachura et al. [217] in den an der Oberfläche abgeschiedenen Schichten stoppen.

SEM Aufnahmen zeigen für die 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten einen deutlichen Kontrastunterschied zwischen den pristinen und bestrahlten Bereichen (Abb. 4.6). Die bestrahlten Bereiche sind im Rückstreuelektronenbild deutlich heller. Da nur Kohlenstoff vorliegt ist dieser Kontrastunterschied nicht auf Materialunterschiede zurückzuführen. Es werden einige 100 nm des Materials beprobt und damit ausschließlich die durch Volumenzunahme ausgedehnten Oberflächen der Proben. Die Kontrastunterschiede sind daher auf die veränderte Topographie und erhöhte Rauheit der Proben zurückzuführen. Für die Probe EP Poly, die nicht poliert ist und eine Rauheit von $50 \mu\text{m}$ besitzt, ist kein Unterschied im SEM zwischen bestrahltem und pristinem Bereich zu beobachten (Abb. A.5). Das unterstützt die Annahme, dass der gemessene Intensitätsunterschied auf eine Änderung der Topographie der polierten Proben zurückzuführen ist.

Die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten zeigen im Rückstreuelektronenbild keinen Kontrastunterschied zwischen dem pristinen und bestrahlten Bereich (Abb. 4.52). Auch hier sind keine Kontrastunterschiede aufgrund von Materialunterschieden zu erwarten. Die Messungen zeigen, dass keine oberflächennahen Änderungen durch die Bestrahlung mit schweren Ionen vorliegen. An den mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten wurden keine XRR Messungen durchgeführt. Es kann daher nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass eine Bildung von oberflächennahen Schichten stattfand. Allerdings deuten AFM und SEM Messungen und die Ergebnisse der Ätzversuche nicht auf signifikante Änderungen an den Oberflächen der Proben hin.

Änderung der Härte

Die Härte der pristinen sowie der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben wurde mittels Nanoindentierung mit einem sphärokonischen Indenter bestimmt. Es wird eine Abnahme der Härte mit steigender Fluenz für alle Proben beobachtet (Abb. 4.31). In der Literatur sind keine Daten zu Nanoindentierung an Diamant mit einem sphärokonischen Indenter zu finden. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Härtewerte sind niedriger als die mit einem Berkovich-Eindringkörper gemessenen Härtewerte, die von 150 – 300 GPa [43] reichen. Allerdings kann, wie bereits erwähnt, die Härte von Diamant nicht exakt mit einem Berkovich-Indenter bestimmt werden [43]. Durch die Verwendung eines sphärokonischen Indenter wird ein regelmäßig geformter Indenter verwendet, was verlässlichere Daten liefert.

Sumiya et al. [102] haben für polykristallinen Nanodiamanten mit einem Knoop-Indenter eine Härte von 130 GPa gemessen, was deutlich über den in dieser Arbeit ermittelten Härtewerten von pristinem Diamant (52(4) GPa) liegt. Sie erwähnen allerdings, dass die Härte, Festigkeit und Hitzebeständigkeit von nano-polykristallinem Diamant die von herkömmlichem Einkristalldiamant übertreffen [218]. Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden an mehreren Diamantproben durchgeführt und führten bei verschiedenen Proben zu ähnlichen Ergebnissen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Messungen verlässlich sind. Die Diskrepanz in den ermittelten Härten für die verschiedenen pristinen Diamantproben könnten auf Ungenauigkeiten während der Messungen zurückgeführt werden. Dabei kann es sich um Kalibrierungsfehler des Geräts, das Auftreten von thermischen Drift, also eine Änderung des Kraft- oder Tiefensignals, aufgrund von thermischer Ausdehnung oder Kontraktion der Probe oder eine Neigung der Probe durch die Präparation handeln.

Da es sich um drei verschiedene Proben handelt (HPTP synthetisierter Einkristall Diamant, CVD synthetisierter Einkristall Diamant und polykristalliner Diamant) könnte die Variationen in der absoluten Härte zwischen den verschiedenen Proben auch von der Beschaffenheit der Proben selbst rühren. Es bleibt des Weiteren anzumerken, dass das Messen von Diamant mit einer Diamantspitze ebenfalls eine Fehlerquelle darstellen könnte, da eine elastische Verformung der Spitze möglich ist. Die Annahme eines festen Eindringkörpers führt dann zu Fehlern in den ermittelten Härten.

Für die mit niedriger Fluenz bestrahlten Bereiche der Proben wird eine relative Härteabnahme von 33(6) % für die polykristalline Probe TM 100 und eine Abnahme von jeweils 12(5) % und 3(11) % für die Einkristallproben SC Ib bzw. SC CVD beobachtet. Die relative Abnahme der Härte als Funktion der Fluenz beläuft sich für die mit hohen Fluenzen bestrahlten Bereiche auf 38(3)% (Abb. 4.32).

Die Daten sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Kerbiriou et al. [106], die eine Abnahme der Härte von SiC nach der Bestrahlung mit Au- bzw. Xe-Ionen von 47 % bzw. 44 % beobachten. Die maximale Schädigung in der Arbeit von Kerbiriou et al. [106] entspricht ≈ 1.5 dpa. In der vorliegenden Arbeit wird für dpa Werte von 1.3 – 1.8 eine Härteabnahme von 30 – 40 % beobachtet. Eine Ausnahme bildet die polykristalline Probe TM 100, welche bereits bei niedriger Fluenz (dpa von 0.4) eine Härteabnahme von 33(6) % zeigt.

Da die Eindringtiefe des Indenters von 200 nm deutlich unter der Eindringtiefe der Au-Ionen liegt (1.7 μm) kann davon ausgegangen werden, dass nur das bestrahlte Material gemessen wurde und der darunter liegende pristine Diamant die Messungen nicht beeinflusst. Es ist keine endgültige Aussage möglich, ob die, im Vergleich zu den Einkristallproben, starke Abnahme der Härte der polykristallinen Probe für niedrige Schädigung auf die Mikrostruktur zurückzuführen ist. Um auszuschließen, dass es sich um einen Ausreißer bei der Messung handelt, müssten weitere Datenpunkte erhoben werden.

Die Abnahme der Härte wurde mit der Abnahme der Dichte aus der Volumenzunahme verglichen. Es besteht eine starke Korrelation von Dichte- und Härteabnahme für die

verschiedenen Diamantproben (Abb. 4.33). Eine Abnahme der Härte von 38(3)% geht mit einer Dichteabnahme von 42(1)% auf etwa $2.0\text{--}2.2\text{ g cm}^{-3}$ einher. Dies entspricht einer Defektdichte von $1\text{--}2 \times 10^{23}$ Leerstellen/ cm^3 und 1.8 dpa. Kerbiriou et al. [106] schließen, dass die Abnahme der Härte mit einer Amorphisierung des Materials zusammenhängt. Da eine Amorphisierung der Diamantproben in der vorliegenden Arbeit mittels Raman-Spektroskopie bestätigt und eine deutliche Veränderung der Oberfläche der Proben mittels XRR und EBSD festgestellt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die verringerte Härte der Proben auf die Amorphisierung zurückzuführen ist.

Ätzverhalten

Die Ätzversuche mit KNO_3 wurden an den $\{100\}$ Flächen einer pristinen, einer mit 14 MeV Au-Ionen und einer mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe entweder mit 773 K oder 973 K, bei verschiedenen Ätzdauern durchgeführt (Tab. 4.6). Bei der niedrigen Ätztemperatur von 773 K wurde eine Bildung von Ätzspuren auf der Oberfläche der pristinen Diamantprobe beobachtet (Abb. 4.35). Die Anzahl sowie die Länge der Spuren nehmen mit steigender Ätzdauer zu, aber auch bei einer Ätzdauer von insgesamt 27 Stunden wird keine Bildung von Ätzfiguren beobachtet. Dies passt zu Beobachtungen in der Literatur, die die Bildung von Ätzfiguren erst oberhalb von 798 K beschreiben [111].

Das Ätzen bei höherer Temperatur von 973 K führte schon bei geringeren Ätzdauern (1 h) zu einer Bildung von quadratischen bis rautenförmigen Vertiefungen an der Probenoberfläche (Abb. 4.36). Diese Ätzfiguren nehmen in ihrer Anzahl mit steigender Ätzdauer zu, bis es zu einer Überlappung der Figuren kommt (Abb. 4.38). Die Größe und Gestalt der beobachteten Ätzfiguren ähnelt deutlich denen, die De Theije et al. [114] nach dem Ätzen von Diamant $\{100\}$ Flächen mit KNO_3 bei 1023 K beobachten. Nach 3 Stunden Ätzen bei 973 K wurde eine um 13(1) μm verringerte Probendicke ermittelt. Dies resultiert in einer Ätzrate von $\approx 4(1)\text{ }\mu\text{m h}^{-1}$. Der Wert enthält keine Korrektur für eine eventuelle Abtragung der Oberfläche bei Ätzversuchen mit niedriger Temperatur. Die SEM Aufnahmen lassen allerdings nicht darauf schließen, dass während dieser Versuche viel Material von der Oberfläche abgetragen wurde.

Ätzversuche an der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe verursachen bei niedrigen Temperaturen (773 K) die Bildung von Ätzspuren an der Oberfläche sowohl im bestrahlten, als auch im pristinen Bereich der Probe. Bei höheren Temperaturen (973 K) treten Ätzfiguren auf, die in der Anzahl und Größe denen von geätzttem pristinem Diamant gleichen. Die Spuren und Figuren betreffen den bestrahlten und pristinen Bereich gleichermaßen. Für die Probe wurden nach 3 Stunden Ätzen bei 973 K eine um 14(1) μm verringerte Probendicke ermittelt, was einer Ätzrate von $\approx 5(1)\text{ }\mu\text{m h}^{-1}$ entspricht. SRIM Rechnungen, AFM und SEM Messungen zeigen keine oberflächennahen Änderungen der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben. Dies wird durch das beobachtete Ätzverhalten bestätigt, welches sich nicht von pristinem Diamant unterscheidet. Die durch die Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen verursachten Defekte haben daher nicht zu einem veränderten Ätzverhalten des Materials geführt.

Der pristine Bereich der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe zeigt die gleiche Reaktion auf das Ätzen mit KNO_3 wie die pristine Probe. Es wird eine Abtragung von 10(3) μm gemessen, was in einer Ätzrate von 3(1) $\mu\text{m h}^{-1}$ resultiert. Der Wert könnte etwas niedriger sein, da Teile der Probe während des Ätzens abgedeckt waren. Diese wurden zwar ebenfalls geätzt, da KNO_3 unter die Abdeckung gelaufen ist, vermutlich war dennoch weniger KNO_3 zum Ätzen verfügbar.

Yao et al. [116] haben Ätzversuche an Diamant $\{100\}$ Flächen mit geschmolzenem KCL + KOH für 5 Stunden bei 1373 K durchgeführt und eine Ätzrate von 2 $\mu\text{m h}^{-1}$ beobachtet. Die

in der vorliegenden Arbeit beobachteten Ätzraten für pristinen Diamant sind daher plausibel, können aber nicht uneingeschränkt mit denen von Yao et al. [116] verglichen werden, da mit anderen chemischen Verbindungen und bei anderen Temperaturen geätzt wurde.

Das Ätzen des Bereichs, der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlt wurde, zeigt eine unterschiedliche Reaktion als pristiner Diamant auf das Ätzen mit KNO_3 . Bereits bei niedrigen Ätztemperaturen (773 K) ist eine Ablösung des Materials zu beobachten. Mit steigender Ätzdauer wird immer mehr Material gelöst, bis, nach einer Gesamtätzdauer von 27 h, eine vollständige Auflösung des mit hoher Fluenz bestrahlten Bereichs beobachtet wird. Der mit niedriger Fluenz bestrahlte Bereich zeigt ebenfalls eine deutliche Veränderung der Oberfläche in Form von Löchern, das meiste Material ist aber noch vorhanden (Fig. 4.43). Nach dem anschließenden Ätzvorgang bei erhöhter Temperatur (973 K) ist kein Material mehr im bestrahlten Bereich vorhanden (Fig. 4.45). Es kommt in dem bestrahlten Bereich nicht zu der Bildung von Ätzspuren oder Ätzfiguren. 3D Aufnahmen der Proben zeigen, dass sich nach dem Wegätzen des bestrahlten Materials eine Vertiefung an der Probenoberfläche befindet (Fig. 4.45). Bei weiterem Ätzen, bei Temperaturen von 973 K, werden in diesem Bereich ebenfalls Ätzfiguren gebildet (Fig. 4.47). Unterhalb des bestrahlten Bereichs wird pristiner Diamant erwartet. Das Vorhandensein von Ätzfiguren, die sich in Form und Größe nicht von denen von pristinem Diamant unterscheiden, bestätigt diese Erwartung.

Für den bestrahlten Bereich wurde nach der Versuchreihe eine um $17(1) \mu\text{m}$ verringerte Probendicke ermittelt. Dies ergibt nach dem Ätzen eine Höhendifferenz von bestrahltem zu pristinem Bereich von $7(2) \mu\text{m}$. Die Eindringtiefe der Au-Ionen betrug $1.7 \mu\text{m}$ und eine Schicht etwa dieser Dicke wurde durch die Bestrahlung beschädigt. Die Höhendifferenz zwischen pristinem und bestrahltem Bereich sollte daher etwa diesem Wert entsprechen. Der pristiner Bereich der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe zeigt eine geringere Ätzrate als die pristiner Probe, was auf die Platinabdeckung zurückgeführt wurde. Der Höhenvergleich der pristinen Diamantprobe zu dem bestrahlten Diamant ergibt eine Differenz von $3(1) \mu\text{m}$, was ein deutlich plausiblerer Wert darstellt. Es ist zu erwarten, dass bei weiteren Ätzversuchen ohne Abdeckung der Probe, eine ähnliche Höhendifferenz von pristinem zu bestrahltem Bereich gemessen würde.

Dass der mit hoher Fluenz bestrahlte Bereich, im Vergleich zu dem mit niedriger Fluenz, schneller gelöst wurde, liegt an der geringeren Dichte des Materials, die mit einer höheren Anzahl an Defekten einhergeht. Es wurde beobachtet, dass andere Kohlenstoffverbindungen als Diamant durch Plasmaätzen mit Sauerstoff oder durch Wasserstoffätzen schneller entfernt werden können [113, 117]. Dies ist in Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit beobachteten Ätzverhalten von deutlich gestörtem und amorphisiertem Diamant, der weniger Resistent gegen das Ätzen mit KNO_3 ist als pristiner Diamant.

6.2 Zirkoniumdioxid

Mikroskopie und SRIM Rechnungen

Die Bestrahlung der YSZ Proben mit 14 MeV Au-Ionen führte zu keiner makroskopischen Veränderung der Proben. Es kann keine farbliche Veränderungen oder Änderungen der Oberflächenstruktur beobachtet werden. Erst bei mikroskopischer Betrachtung ist eine Abgrenzung von bestrahltem und pristinem Bereich zu erkennen (Abb. 5.3). Der bestrahlte Bereich zeigt unter koaxialer Beleuchtung eine veränderte Lichtbrechung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im bestrahlten Bereich das senkrecht einfallende Licht nicht ausschließlich spekulär reflektiert wird. Die, durch die Bestrahlung entstandenen Defekte im Material, fungieren als interne Streuzentren für das sichtbare Licht. Es findet Vielfachstreuung statt und die einfallende Strahlung wird sowohl gerichtet als auch diffus gestreut. Diese gemischte Reflexion äußert sich deutlich durch die hellen Bereiche, welche jeweils nur an zwei gegenüberliegenden Seiten des bestrahlten Bereichs auftreten. Mittels SEM ist keine Veränderung der Proben durch die Bestrahlung zu beobachten (Abb. 5.4).

Die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben sind während der Bestrahlung gebrochen (Abb. 5.20). Bekale et al. [136] und Sattonnay et al. [137] haben ähnliche Bestrahlungsexperimente mit 940 MeV Pb-Ionen (Fluenzen von 5×10^{11} Ionen/cm² bis 4×10^{13} Ionen/cm²) in polykristallinem YSZ durchgeführt und die Spannung in den bestrahlten Proben mittels Röntgendiffraktometrie und der $\sin^2\psi$ Methode ermittelt. Die Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von jeweils 44.5 keV/nm und 0.1 keV/nm und eine Eindringtiefe von 28 μm . Sattonnay et al. [137] stellen mit steigender Fluenz eine zunehmende Spannung im Material fest und beobachten eine Vergrößerung des Gitterparameters. Sie beschreiben den Ursprung der Spannung in der bestrahlten Schicht als eine Kombination von hydrostatischer Spannung, verursacht durch die Volumenzunahme des Materials und biaxialer Spannung, die durch den Einfluss des pristinen Materials entsteht.

Die 1.6 GeV Au-Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von jeweils 41.8 keV/nm und 0.05 keV/nm, sehr ähnlich der Ionen in den Arbeiten von Sattonnay et al. [137] und Bekale et al. [136]. Die Reichweite der Ionen ist mit 48 μm jedoch deutlich höher als die der 940 MeV Pb-Ionen (28 μm). Es kann mangels entsprechender Messungen keine Aussage über eine Volumenzunahme der YSZ Proben getroffen werden. Es ist allerdings davon auszugehen, dass auch bei der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen ein Volumenzunahme stattgefunden hat, welche zu Spannung in den Proben geführt hat. Die deutlich höhere Eindringtiefe der Ionen der vorliegenden Arbeit hat dabei zur Ausdehnung einer vergleichsweise dickeren Schicht geführt. Trautmann et al. [219] zeigen, dass die Volumenzunahme von SiO₂ durch Ionenbestrahlung mit steigender Ionenreichweite zunimmt. Die, durch die Volumenzunahme, resultierende Spannung in den YSZ Proben hat wahrscheinlich zu einer Überschreitung der Bruchfestigkeit des Materials geführt.

Zwei Bruchstücke wurden jeweils mittels SEM untersucht. Die Bruchkante ist unterschiedlich beschaffen, je nachdem ob es sich um die bestrahlte oder pristine Seite der Probe handelt (Abb. 5.23). Bis in die Tiefe in der die 1.6 GeV Au-Ionen stoppen (48 μm) ist die Bruchkante uneben und splittrig. Die pristine Seite der Proben haben eine glatte Abbruchkante. Das unterschiedliche Bruchverhalten könnte auf die Volumenzunahme der bestrahlten Schicht vor dem Bruch zurückzuführen sein.

Thomé et al. [22] (Bestrahlung mit 30–450 keV He⁺ - I⁺-Ionen mit Fluenzen bis 2×10^{17} Ionen/cm²) und Moll et al. [125] (Bestrahlung mit 4 MeV Au-Ionen mit Fluenzen bis 5×10^{15} Ionen/cm²) beschreiben ein Stufenmodell für die Schadensakkumulation in YSZ, welches im Wesentlichen von der Anzahl der dpa abhängt. Für niedrige dpa Werte unter ≈ 2 –5 wird eine Bildung von isolierten Defektstrukturen beobachtet. Erst bei Schäden über ≈ 2 –20

werden ausgedehnte Defektstrukturen beobachtet. Moll et al. [125] beobachten des Weiteren in der ersten Schadenstufe (< 5 dpa) einen regelmäßigen Anstieg der Spannung, welche mit steigender Dichte an Defekten (> 5 dpa) wieder abnimmt. Garrido et al. [130] beobachten für mit 944 MeV Pb-Ionen und Fluenzen bis $\approx 10^{13}$ Ionen/cm² bestrahltes YSZ erst eine Entstehung von Ionenspuren und bei steigender Fluenz eine Änderung der Mikrostruktur durch den Zusammenschluss der Ionenspuren zu mikrometergroßen Schadensbereichen.

Mittels SRIM wurde eine maximale Leerstellendichte von 6.3×10^{20} Leerstellen/cm³ für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben errechnet. Dies entspricht 0.012 dpa. Durch die vergleichsweise geringe Anzahl an dpa kommt es nicht zu ausgedehnten Gitterfehlern. Das Brechen von YSZ durch die Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen macht deutlich, dass eine vergleichsweise geringe Konzentration von Defekten zu einer deutlichen Volumenausdehnung der Proben führt. Diese Defekte sind dabei hauptsächlich auf elastische Stoßprozesse und die gleichzeitige Bildung von Ionenspuren zurückzuführen. Der entscheidende Faktor ist dann die erzeugte Spannung im Material, welche abhängig von der Eindringtiefe der Ionen und auch der Geometrie der Proben ist. Es bleibt offen, bei welcher Fluenz die Proben gebrochen sind, da diese erst nach der Bestrahlung mit 10^{13} Ionen/cm² begutachtet werden konnten.

Die 14 MeV Au-Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von jeweils 4.6 keV/nm und 1.9 keV/nm und eine Eindringtiefe von 2 μ m in kubischem ZrO₂. Die maximalen Leerstellendichten betragen 4×10^{22} Leerstellen/cm³ sowie 2×10^{23} Leerstellen/cm³ für die mit niedriger Fluenz und die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben. Dies entspricht dpa Werten von jeweils ≈ 0.9 und 4.

Nach Einordnung in die beschriebenen Stufenmodelle von Thomé et al. [22] und Moll et al. [125] nach dpa Werten befinden sich die Proben in der ersten Stufe der Schadensakkumulation, in der vor allem kleine isolierte Defektstrukturen vorliegen. Während Thomé et al. [22] einen Übergang in die zweite Schadensstufe bei ≈ 2 dpa angeben, beschreiben Moll et al. [125] diesen Übergang erst bei ≈ 5 dpa. Es ist zwischen denen mit verschiedenen Fluenzen bestrahlten Proben im Mikroskop kein Unterschied erkennbar. Es ist dennoch nicht eindeutig festzustellen, ob in der mit hoher Fluenz bestrahlten Probe im Vergleich zu der mit niedriger Fluenz bestrahlten Probe bereits eine deutliche Ausdehnung von Gitterfehlern vorliegt.

Änderung der Härte

Die ermittelten Härtewerte für pristinen YSZ variieren von 9(2)–21(1) GPa [132, 133, 136]. Die Messungen wurden an unterschiedlich beschaffenen Proben (Einkristall und polykristalline Proben) und mit unterschiedlichen Indentern durchgeführt. Daher sind Härten aus Nanoindentierung von 8–14 GPa für pristines YSZ der vorliegenden Arbeit plausibel.

Bekale et al. [136] haben die Nanohärte und Bruchfestigkeit von polykristallinem YSZ nach der Bestrahlung mit 940 MeV Pb-Ionen getestet. Sickafus et al. [133] haben Nanoindentierung an mit 370 keV Xe²⁺-Ionen bestrahlten ZrO₂ Einkristallen durchgeführt. Kurpaska et al. [132] haben Bestrahlungsexperimenten mit 150 keV Ar⁺-Ionen an Yttriumoxid-stabilisiertem Zirconiumdioxid durchgeführt. Für Fluenzen zwischen 4×10^{13} und 5×10^{14} Ionen/cm² wird in den Arbeiten ein Zunahme der Härte von $\approx 2(1)$ GPa beobachtet. Kurpaska et al. [132] beobachten für die maximaler Fluenz (1×10^{15} Ionen/cm²), welche 1.2 dpa entspricht, einen Härteanstieg von 5(1) GPa. Sie führen die deutliche Zunahme der Härte mit steigender Fluenz auf steigende Spannung im Material durch eingebrachte Defekte zurück.

In der vorliegenden Arbeit kann nur eine sehr geringe Änderung der Härte für die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben nachgewiesen werden. Für die mit niedriger Fluenz (5.3×10^{14} Ionen/cm²) bestrahlten Probe mit dpa von maximal 0.9, ist eine Zunahme der Härte von $\approx 4\%$ zu beobachten. Für die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben

$(2.4 \times 10^{15} \text{ Ionen/cm}^2)$ ist kein deutlicher Anstieg der Härte zu beobachten. Die Fehler der Messungen sind allerdings zu groß, um eine endgültige Aussage treffen zu können.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben zeigen weder für die mit niedriger noch die mit hoher Fluenz bestrahlten Proben einen Unterschied zu den Spektren der pristinen Proben (Abb. 5.13 und Abb. 5.14). Es ist ausschließlich ein deutlich erhöhter Untergrund für hohe Wellenzahlen zu beobachten (Abb. 5.15 und Abb. A.22). Dies ist auf die Vielfachstreuung im Material zurückzuführen, die bereits für das sichtbare Licht im Mikroskop beobachtet wurde. Auch für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben ist keine Veränderungen oder Verschiebung der Moden zu beobachten. Ein erhöhtes Untergrundsignal zeigen alle tiefenaufgelösten Spektren der Proben P3. Dieses ist im Vergleich zu dem Untergrund bei den mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben nicht auf den hohen Wellenzahlenbereich konzentriert und lässt sich auf ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zurückführen.

Kalita et al. [134] haben YSZ nach der Bestrahlung mit 80 MeV untersucht. Sie messen eine geringe Verschiebung der F_{2g} Mode zu kleineren Wellenzahlen und eine zunehmende Asymmetrie der Mode. Das nukleare Bremsvermögen der Ag-Ionen beträgt 0.1 keV/nm und liegt damit deutlich unter dem nuklearen Bremsvermögen der 14 MeV Au-Ionen (1.9 keV/nm). Da die Defektbildung im Material hauptsächlich auf nukleare Stoßprozesse zurückzuführen ist, wäre ein ähnliches Verhalten der Mode auch für die Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben erwartbar. Es ist möglich, dass das mittels Raman-Spektroskopie angeregte Volumen zu groß war, um das Signal des gestörten Bereichs in 1.7 μm Tiefe aus dem Signal des pristinen YSZ hervorzuheben. Die Raman-Daten zeigen dennoch deutlich, dass keine Strukturänderung oder signifikante Schädigung des Gitter von YSZ durch die Bestrahlung mit 14 MeV oder 1.6 GeV Au-Ionen im getesteten Fluenzbereich auftritt.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Mittels XRF Messungen wurde der Au-Anteil in einer mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe bestimmt. Neben den wenig intensiven Au Signalen wurden in der bestrahlten Probe im Vergleich zu der pristinen Probe keine zusätzlichen Peaks beobachtet (Abb. 5.5). Der bestrahlte Bereich ist eindeutig vom pristinen Bereich der Probe zu unterscheiden, da er durch eine hohe Au Intensität hervorgehoben ist (Abb. 5.6). Die Spektren sind von Hf dominiert. Hf_4^+ Ionen haben in etwa die gleiche Größe (0.83 Å) wie Zr_4^+ Ionen (0.84 Å) [220] und es ist bekannt, dass eine vollständige Mischkristallbildung zwischen ZrO_2 und HfO_2 sowohl in der tetragonalen als auch in der kubische Phase möglich ist [221]. Das mittels XRF gemessene Hf ist daher auf eine Substitution von Hf^{4+} anstelle von Zr^{4+} in den Proben zurückzuführen. Eine Verunreinigung von YSZ Proben mit $\approx 1\text{--}2 \text{ mol\% HfO}_2$ ist nicht unüblich [22, 125, 126].

Für den bestrahlten Bereich wurde eine Gesamtmenge von $0.4(1) \times 10^{14} \text{ Au Atomen/cm}^2$ ermittelt. Die Menge ist zwei Größenordnung kleiner als die experimentelle Fluenz von $\approx 2.4(3) \times 10^{15} \text{ Ionen/cm}^2$ was einer Menge von 440(12) ppm Au im bestrahlten Volumen entspricht. Die Messungen zeigen, dass die implantierte Menge an Au semi-quantitativ im bestrahlten YSZ bestimmt werden kann.

6.3 Vergleich von Diamant und Zirconiumdioxid

Die Diamant und YSZ Proben wurden simultan in den Ionenbeschleunigern bestrahlt. Der Vergleich der Ergebnisse von XRF Messungen von Diamant und YSZ zeigt, dass für die verschiedenen Proben die Verteilung von Au mittels XRF Messungen visualisiert werden kann und die bestrahlten Bereiche eindeutig von den pristinen abgrenzbar sind. Die semi-quantitative Ermittlung der Menge des implantierten Au ist robust, da für beide Proben die gleiche Menge Au ermittelt wurde. Das Fehlen von Peaks für Zn, Cu und Pb in der YSZ Probe bestätigt die Annahme, dass es sich bei diesen Elementen, welche für die Diamant Proben gemessen wurden, um Verunreinigungen auf der Diamantprobe handelt. Wäre das Vorhandensein dieser Elemente auf die Messungen an der XRF Beamline oder auf einen unreinen Strahl bei der Ionenimplantation zurückzuführen, würden diese Elemente auch für YSZ gemessen werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit machen deutlich, dass die Proben trotz ihrer ähnlichen Struktur und Eigenschaften deutlich unterschiedlich auf die Bestrahlung mit 14 MeV und 1.6 GeV Au-Ionen reagieren. Die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben zeigen eine deutliche Änderung der Morphologie, Struktur und physikalischen Eigenschaften durch die Bestrahlung. Besonders bemerkenswert ist die deutliche Veränderung der Oberfläche. Die 14 MeV Au-Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von jeweils 6.1 keV/nm und 1.6 keV/nm in Diamant. Die Bildung von Defekten und die damit einhergehende Volumenzunahme der Proben ist hauptsächlich auf das nukleare Abbremsen der Ionen in $\approx 1.7 \mu\text{m}$ Tiefe der Proben zurückzuführen. Dabei steigen in allen Fällen die Schäden mit wachsender Fluenz. Für die YSZ Proben kann mit den in dieser Arbeit angewendeten analytischen Methoden keine signifikante Änderung beobachtet werden. Die 14 MeV Au-Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von jeweils 4.16 keV/nm und 1.9 keV/nm in ZrO_2 . YSZ ist daher in diesem Energie- und Fluenzbereich deutlich strahlungsresistenter als Diamant.

Während die Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen zu einem Brechen der YSZ Proben führt, was auf die Bildung von Ionenspuren durch elektronische Bremsvorgänge der Ionen im Material zurückzuführen ist, werden die Diamantproben von den 1.6 GeV Au-Ionen kaum geschädigt. Die 1.6 GeV Au-Ionen haben ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von 35.5 keV/nm und 0.04 keV/nm in Diamant sowie ein elektronisches und nukleares Bremsvermögen von 42.0 keV/nm und 0.05 keV/nm in ZrO_2 . Bei den sehr hohen Energien der 1.6 GeV Au-Ionen dominieren durch den elektronischen Energieverlust verursachte Prozesse (Ionisation und elektronische Anregung), die nicht zu einer beobachtbaren Schädigung in Diamant führen. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass in Diamant keine Bildung von Ionenspuren stattfindet [222] und die Strahlenschädigung des Materials durch nukleare Energieverluste dominiert ist. Die Bildung von Ionenspuren ist in Materialien mit einer einfachen Kristallstruktur generell schwieriger. Möglicherweise findet kein oder nur ineffizientes electron-phono-coupling statt oder die Rekristallisationsprozesse sind deutlich effektiver für Diamant [222, 223].

KAPITEL 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Änderungen der Morphologie, Struktur und physikalischen Eigenschaften von Diamant und Yttriumoxid-stabilisiertem kubischem ZrO_2 (YSZ) als Folge von Ionenbestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen und Fluenzen von $5.3(8) \times 10^{14} - 2.4(4) \times 10^{15}$ Ionen/cm² und 1.6 GeV Au-Ionen und Fluenzen von $1.0(3) \times 10^{13}$ Ionen/cm² untersucht. Aufgrund der hohen Ordnungszahl von Au sind die in den Proben deponierten Energien im Vergleich zu einer Vielzahl anderer Arbeiten, die Strahlenschäden in Diamant untersuchten, hoch. Die Bestrahlungen in diesen Arbeiten wurden überwiegend mit leichteren Ionen (wie F, C, N, und He) oder vergleichsweise geringen Energien durchgeführt.

Durch die Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen und mit 1.6 GeV Au-Ionen wird eine Bildung von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff in Diamant beobachtet, dessen Anteil abhängig von den erzeugten Defekten im Material ist. Da Defektbildung hauptsächlich auf nukleares Bremsvermögen der Ionen in den Proben zurückzuführen ist, welches bei geringeren Ionenenergien höher ist, ist die Anzahl an Defekten in Diamant nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen deutlich höher (maximal 3.9×10^{23} Leerstellen/cm³) als nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen (maximal 1.1×10^{21} Leerstellen/cm³). Die Bestrahlung der YSZ Proben mit 14 MeV Au-Ionen führte zu keiner makroskopischen Veränderung der Proben. Unter koaxialer Beleuchtung im Mikroskop wurde Vielfachstreuung beobachtet, was auf Defekte im Material zurückzuführen ist. Die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben sind während der Bestrahlung, aufgrund von internen Spannungen, zerbrochen.

Durch die Bildung von Defekten findet eine Volumenzunahme statt, die nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen zu einer Ausdehnung der Probenoberflächen führte. Die aus der Volumenänderung ermittelten Dichten liegen für die Diamanten nahe oder unter dem Wert der kritische Dichte, bei der eine Amorphisierung von Diamant erwartet wird. Für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten wird keine Volumenzunahme beobachtet, was an der geringeren Anzahl von Defekte im Material liegt.

Messungen des elektrischen Widerstands an den mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben wurde erstmalig für ionenbestrahlten Diamant durchgeführt und zeigt, dass der spezifische Widerstand der bestrahlten Diamanten exponentiell mit steigender Fluenz abnimmt. Dieser Effekt wird der Dichteänderung zugeschrieben und die Daten unterstützen die aus der Volumenausdehnung errechneten Werte der Dichten.

Die Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben zeigen deutliche Unterschiede zu den Spektren von pristinem Diamant. Eine Veränderung der Gitterdynamik von Diamant, das Auftreten von amorphem sp^3 -Kohlenstoff und strukturelle Modifikationen, wie die Bildung von C=C-Doppelbindungen, wird beobachtet. Die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten zeigen, neben den für die pristinigen Proben beobachteten spektralen Merkmalen, nach der Bestrahlung Schwingungsseitenbanden von 3H Lumineszenz. Eine

Ausnahme bildete die Bor dotierte Probe. Für diese wird nach der Bestrahlung ein Peak beobachtet, der mit einem Maximum in der pDOS von Diamant zusammenfällt, welche durch Aufbrechen von Auswahlregeln beprobt wurde.

Die Raman-Spektren der mit 14 MeV und mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben zeigen keinen Unterschied zu den Spektren der pristinen Proben. Es wurde lediglich für die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Proben ein erhöhter Untergrund für hohe Wellenzahlen beobachtet, was auf Vielfachstreuung im Material zurückgeführt wird. Die Raman-Daten für YSZ zeigen, dass keine Strukturänderung oder signifikante Schädigung des Gitter von YSZ durch die Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen oder 1.6 GeV Au-Ionen im getesteten Fluenzbereich auftritt.

Die Menge und räumliche Verteilung von Au in Diamant und YSZ wurde nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen erstmalig mittels Synchrotron XRF Messungen ermittelt. Die räumliche Verteilung der Au-Ionen konnte erfasst werden und die Menge an implantierten Au in den Proben konnte mittels XRF Messungen semi-quantitativ bestimmt werden.

Mittels XRR wurde die Bildung von mehreren Schichten mit deutlich reduzierten Dichten gegenüber Diamant an den Oberflächen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben beobachtet. Ebenso wurde eine erhöhte Oberflächenrauheit ermittelt. Die geringen Dichten der Schichten lassen auf eine Amorphisierung der ersten nm der Proben schließen, was möglicherweise mit elektronischen Bremsvorgängen der Ionen zusammenhängt. Daten aus EBSD Messungen zeigen eine Oberflächenschädigung der Diamantproben und unterstützen die Resultate aus XRR Messungen. Eine Schichtbildung an der Oberfläche wurde erstmals für ein ionenbestrahltes Material festgestellt. AFM Messungen zeigen ebenfalls eine Oberflächenaufrauung der bestrahlten Proben. SEM Aufnahmen, an den mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten, bestätigen eine veränderte Topographie und eine Veränderung der oberflächennahen Bereiche der Proben. Daten aus XRR, EBSD, AFM und SEM Messungen, sowie die Beobachtung eines verändertes Ätzverhalten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamant zeigen komplexe Schäden an den Oberflächen sowie den Bereichen unmittelbar darunter.

Für die mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben konnte keine Veränderung der Oberfläche mittels AFM, SEM oder durch Ätzen festgestellt werden, ebenso konnte keine Änderung der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben mittels SEM beobachtet werden. Die Bruchstücke der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben zeigen ein unterschiedliches Bruchverhalten für die bestrahlten Seiten im Vergleich zu den pristinen.

Nanoindentierung an Diamant wurden erstmalig mit einem sphärokonischen Indenter durchgeführt. Für die pristinen Diamantproben wurde eine Härte von 52(4) GPa ermittelt. Für die mit Fluenzen von 2.4×10^{15} Ionen/cm² bestrahlten Diamanten wurde eine Härte von 32(1) GPa ermittelt, was einer Härteabnahme von 38(3)% entspricht. Es besteht eine Korrelation von Dichte- und Härteabnahme für die Diamantproben, was auf die Amorphisierung der Proben durch die Bestrahlung zurückgeführt wurde. Die Härteänderung von Diamant durch Ionenbestrahlung wurden erstmalig ermittelt. Für die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben konnte eine sehr geringe Zunahme der Härte von etwa $\approx 4\%$ ermittelt werden.

Anhand der gewonnenen Daten wurde festgestellt, dass die verschiedenen Diamantproben keine unterschiedliche Reaktion auf die Bestrahlung mit Au-Ionen gleicher Energie zeigen und die strahlungsinduzierten Änderungen unabhängig von Dotierung und Mikrostruktur der Proben sind. Aufgrund der starken Rauheit der Proben EP Poly ($\approx 50 \mu\text{m}$), konnten an diesem Typ von Probe keine oberflächensensitiven Messungen wie AFM oder Nanoindentierung durchgeführt werden. Daher konnten die Dichte und Härte der Proben nicht ermittelt werden. Die Raman-Spektren zeigen keinen Unterschied der Proben im Vergleich zu den anderen Diamantproben. Es ist daher davon auszugehen, dass die unterschiedliche Mikrostruktur

der verschiedenen Proben keinen Einfluss auf Änderungen durch Ionenbestrahlung hat. Ohne Daten kann jedoch keine Aussage über die Änderung der physikalischen Eigenschaften als Folge der Bestrahlung für die mit Bor dotierten polykristallinen Probe EP Poly getroffen werden.

Diamant und YSZ reagieren unterschiedlich auf die Bestrahlung mit 14 MeV und 1.6 GeV Au-Ionen. Die mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben zeigen eine deutliche Änderung der Morphologie, Struktur und physikalischen Eigenschaften durch die Bestrahlung. Dies ist nicht der Fall für YSZ, welches in diesem Energie- und Fluenzbereich deutlich strahlungsresistenter ist. Die Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen führte nur zu einer geringen Änderungen in Diamant, aufgrund des deutlich geringen nuklearen Bremsvermögens. Da keine Bildung von Ionenspuren stattfindet ist keine Schädigung durch elektronische Bremsvorgänge zu beobachten. Die YSZ Proben sind, durch die Bildung von Defekten aufgrund von elektronischen Bremsvorgängen und der damit einhergehender Volumenzunahme, durch die Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen zerbrochen. Es konnte keine signifikante strukturelle Änderung für YSZ festgestellt werden.

Diese Arbeit liefert ein verbessertes Verständnis der Ionenbestrahlungsinduzierten Veränderungen von Diamant und YSZ und der entsprechenden Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften. Es gibt dennoch einige offene Fragen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erörtert werden konnten.

Unter anderem sollten zukünftige Experimente Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen beinhalten, um den Übergang zwischen kristallinen und amorphen Materialien im bestrahlten Volumen exakt zu ermitteln. Somit könnten Aussagen über lokale Änderungen der Kristallstruktur durch den Einfluss von Defekten für errechnete Schadensparameter getroffen werden. Die erstmalig beobachtete Bildung einer Schichtung an den Oberflächen der Diamantproben sollten für verschiedene Strahlungsbedingungen und Proben untersucht werden, um die Ursache und Auswirkungen dieses Effekts genauer zu erklären. Mit einer Variation von Bestrahlungsenergien und Fluenzen könnten die experimentellen Bedingungen, für die Schädigungen und vor allem Änderungen von physikalischen Eigenschaften des untersuchten Materials auftreten, exakt eingegrenzt werden.

ANHANG A

Abbildungen

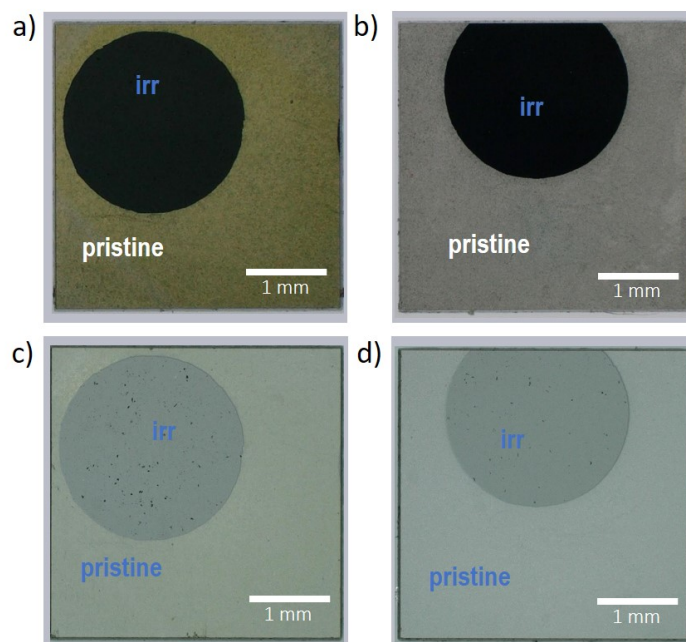


Abbildung A.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Einkristallproben SC Ib P1 und SC CVD P1 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen und einer Fluenz von 5.3×10^{14} Ionen/cm². Die Aufnahmen wurden für (a) und (c) Probe SC Ib P1, sowie (b) und (d) Probe SC CVD P1 im Aufsichtmodus mit Ringlicht [(a) und (b)] und koaxialem Licht [(c) und (d)] gemacht.

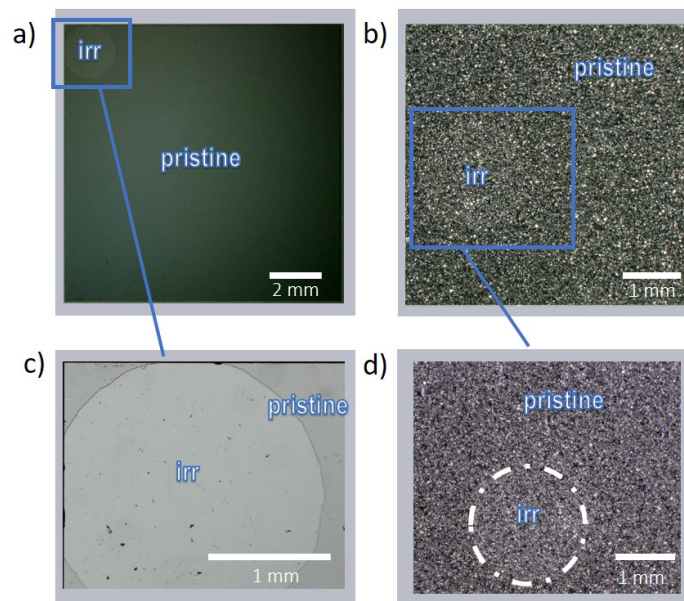


Abbildung A.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der polykristallinen Proben TM 100 P1 und EP Poly P1 nach der Bestrahlung mit 14 MeV Au-Ionen und einer Fluenz von 5.3×10^{14} Ionen/cm². Die Bilder wurden für (a) und (c) Probe TM 100 und (b) und (d) Probe EP Poly mittels Auflichtmikroskopie aufgenommen. Die vergrößerten Bereiche [(c) und (d)] sind jeweils in (a) und (b) angedeutet.

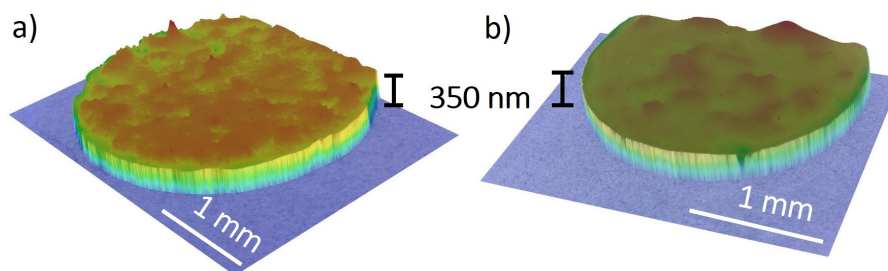


Abbildung A.3: 3D Topographie der Proben (a) SC Ib P1 und (b) SC CVD P1 bestrahlt mit 14 MeV Au-Ionen und einer Fluenz von $5.3(3) \times 10^{14}$ Ionen/cm². Die bestrahlten Bereiche der Proben weisen einen deutlichen Höhenunterschied im Vergleich zu den pristine Bereichen der Probe auf. Die 3D Topographie wurden mittels der Depth from Defocus Technologie rekonstruiert, der vertikale Maßstab wurde von AFM-Messungen übernommen.

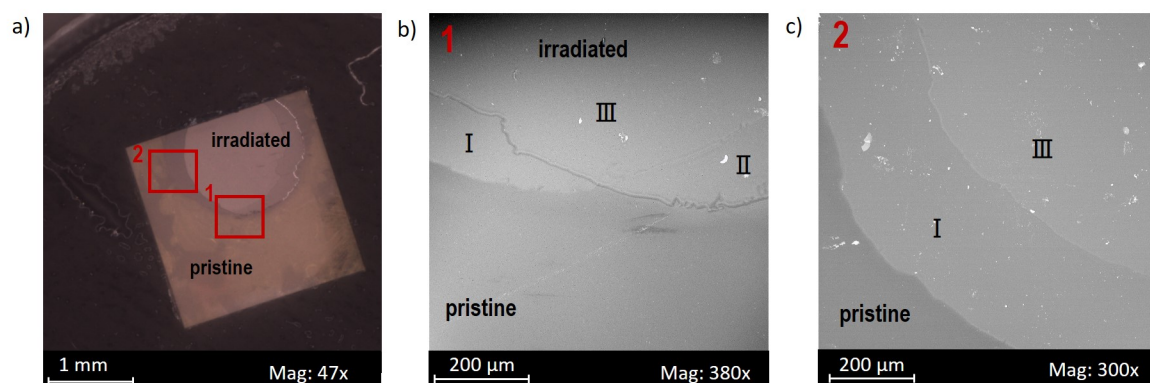


Abbildung A.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe SC Ib P2. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen, an welchen Stellen der Probe die Aufnahmen (b) und (c) gemacht werden. Die mit unterschiedlicher Fluенze (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche sind jeweils mit I und II und III gekennzeichnet.

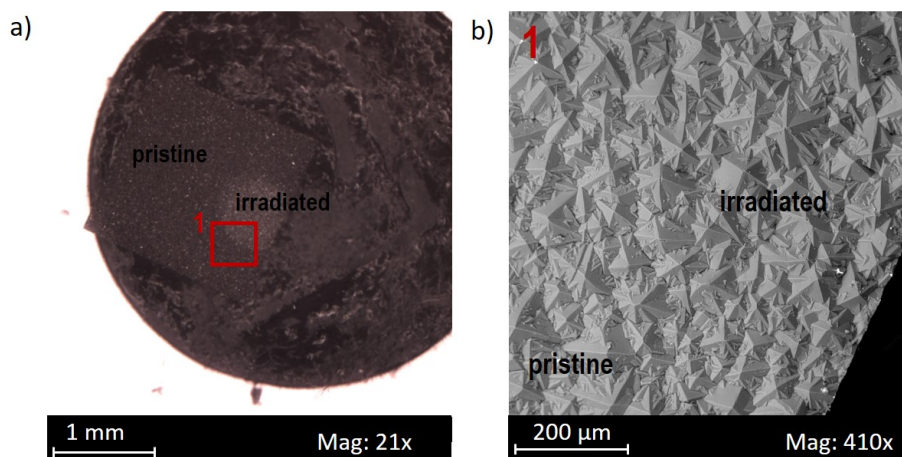


Abbildung A.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Probe EP Poly P2. Die roten Quadrate im Übersichtsbild (a) zeigen, an welchen Stellen der Probe die Aufnahmen (b) und (c) gemacht werden. Die mit unterschiedlicher Fluенze (5.3×10^{14} , 1.8×10^{15} und 2.4×10^{15} Ionen/cm²) bestrahlten Bereiche sind jeweils mit I und II und III gekennzeichnet.

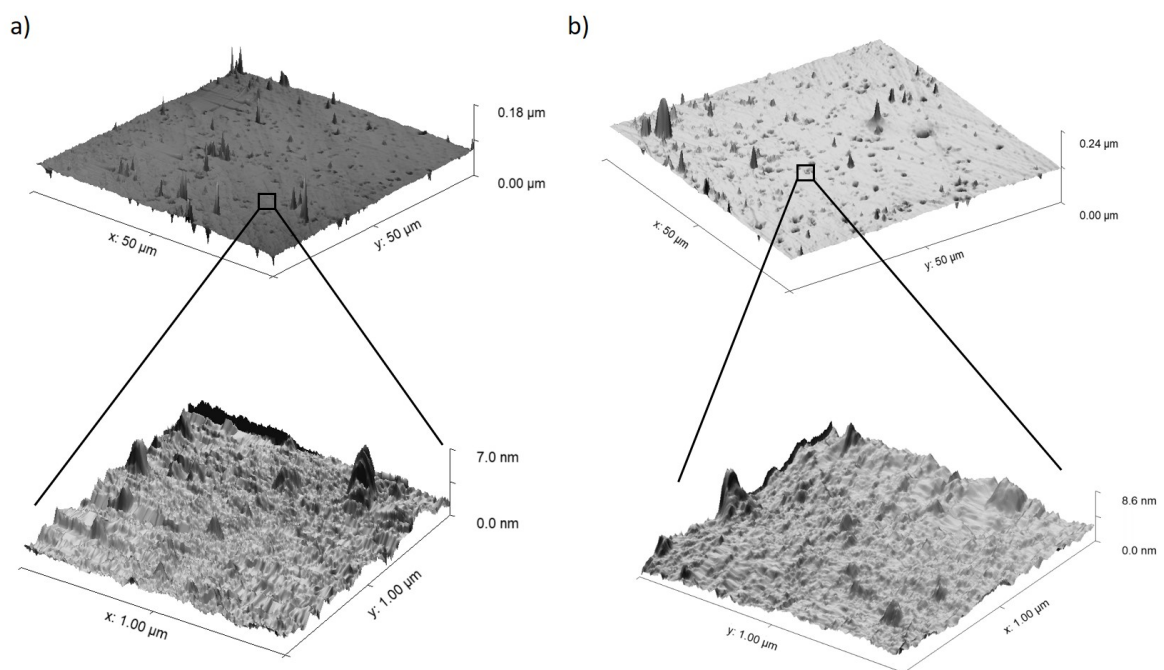


Abbildung A.6: AFM Messungen an (a) pristiner und (b) mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlter Diamantprobe SC CVD (2.4×10^{15} Ionen/cm²). Es wurden Bereiche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (obere Scans) und Bereiche von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (untere Scans) gemessen.

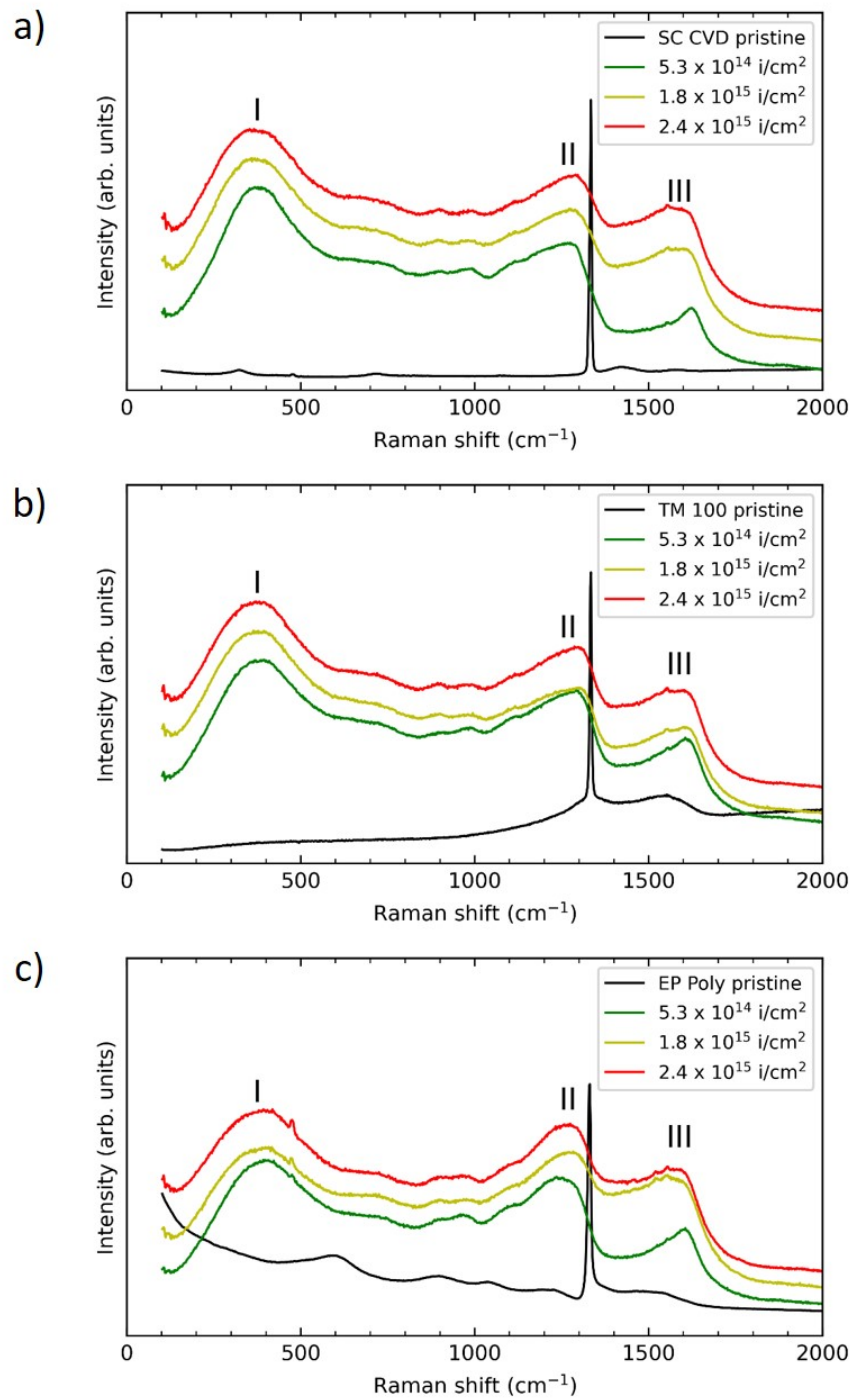


Abbildung A.7: Raman-Spektren der pristine (schwarz) und der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten (farbig) Einkristallproben (a) SC CVD, (b) TM 100 und (c) EP Poly. Die Spektren der bestrahlten Bereiche sind für bessere Sichtbarkeit auf der y -Achse verschoben.

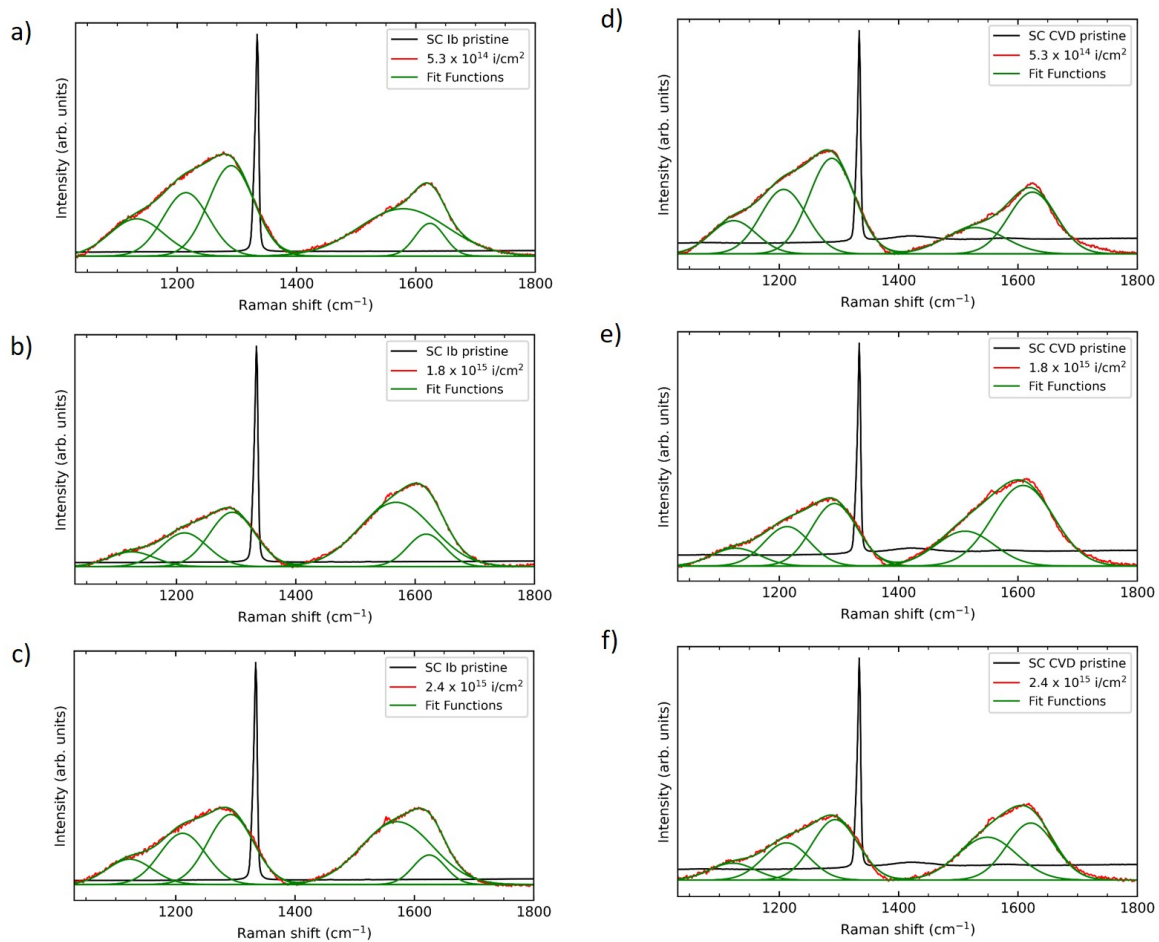


Abbildung A.8: Raman-Spektren von pristinen (schwarze Linien) und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten (rote Linien) Einkristall Diamantproben. Die breiten Maxima der bestrahlten Bereiche wurden für Probe (a) – (c) SC Ib und (d) – (f) SC CVD für die Fluenzen (a) und (d) 5.3×10^{14} Ionen/cm², (b) und (e) 1.8×10^{15} Ionen/cm² und (c) und (f) 2.4×10^{15} Ionen/cm² jeweils mit drei und zwei Gauß-Kurven gefittet.

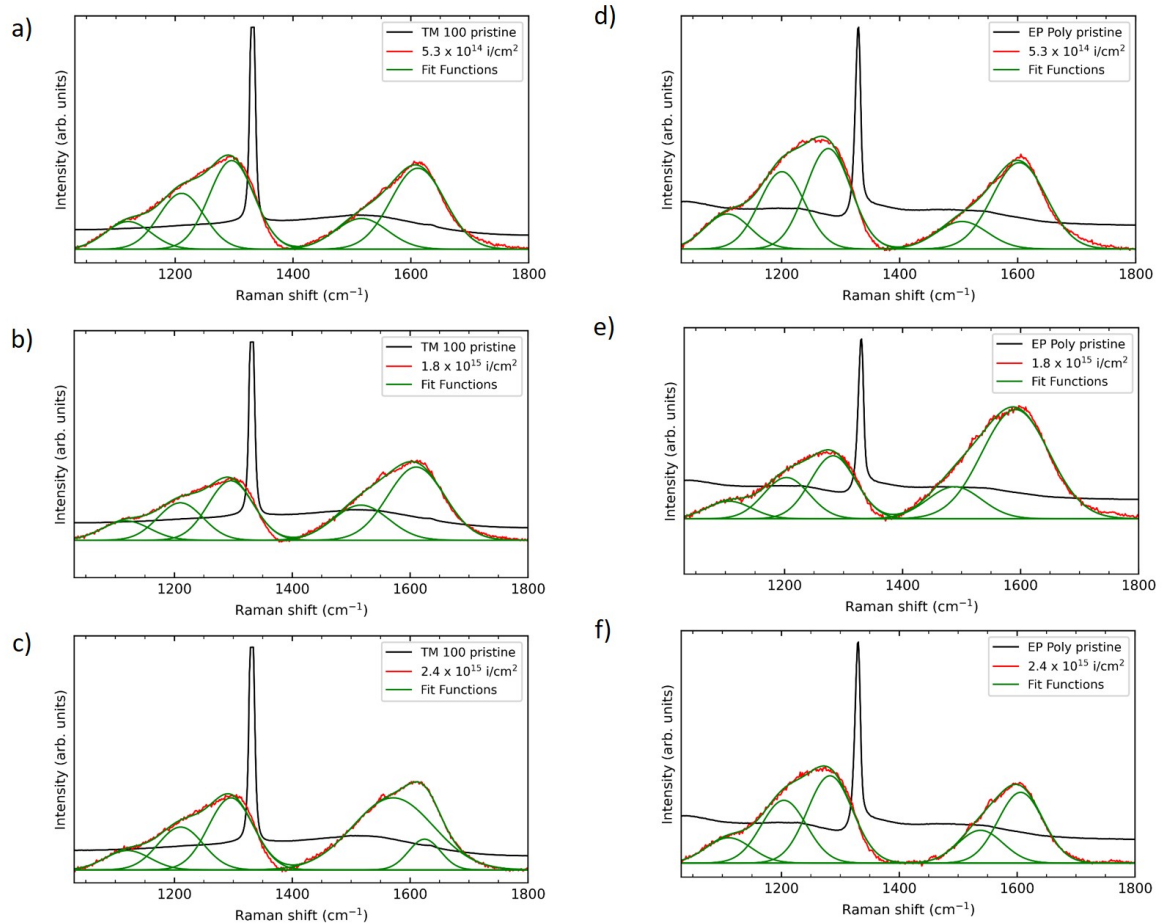


Abbildung A.9: Raman-Spektren von pristinen (schwarze Linien) und mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten (rote Linien) polykristallinen Diamantproben. Die breiten Maxima der bestrahlten Bereiche wurden für Probe (a) – (c) TM 100 und (d) – (f) EP Poly für die Fluenzen (a) und (d) 5.3×10^{14} Ionen/cm², (b) und (e) 1.8×10^{15} Ionen/cm² und (c) und (f) 2.4×10^{15} Ionen/cm² jeweils mit drei und zwei Gauß-Kurven gefittet.

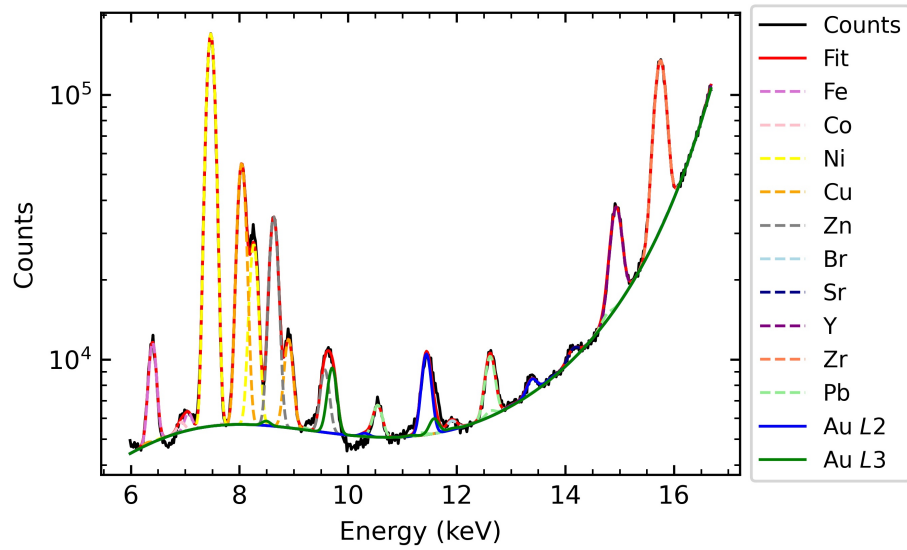


Abbildung A.10: Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantprobe SC CVD in logarithmischer Darstellung.

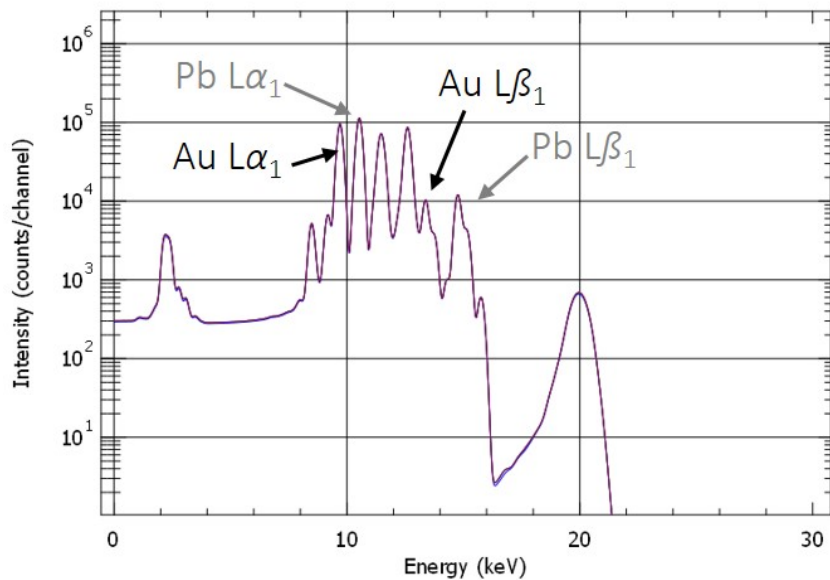


Abbildung A.11: Simuliertes Röntgenfluoreszenzspektrum einer Probe bestehend aus 50% Au und 50% Pb.

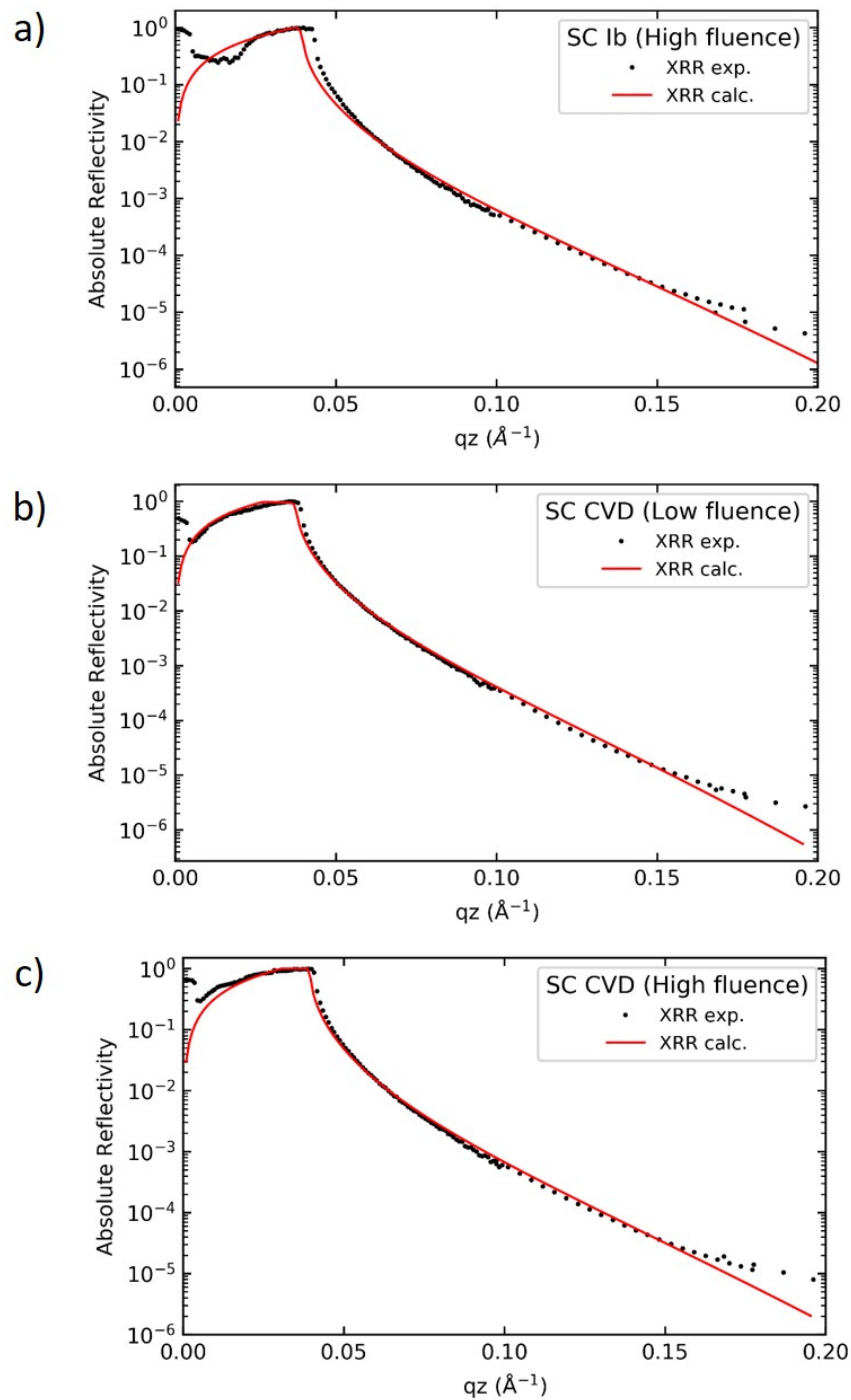


Abbildung A.12: Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die experimentellen und berechneten XRR Daten der pristine Bereiche der bestrahlten Proben (a) SC Ib (hohe Fluenz), sowie (b) SC CVD (niedrige Fluenz) und (c) SC CVD (hohe Fluenz) bei einer Photonenenergie von 10 keV.

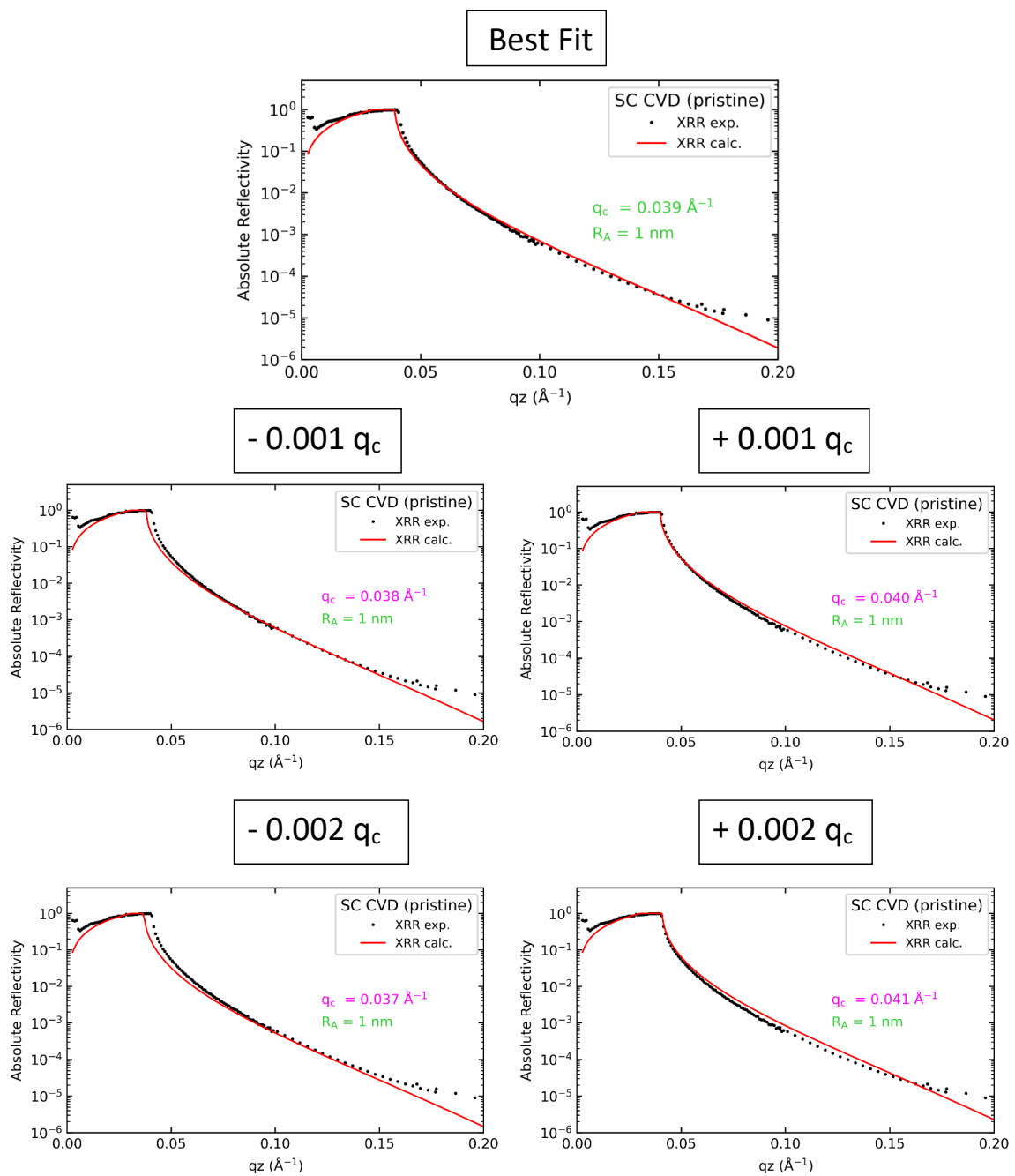


Abbildung A.13: Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die experimentellen und berechneten XRR Spektren. Der gefittete kritische Wellenvektor q_c wurde exemplarisch für die pristine Probe SC CVD um ± 0.001 und 0.002 variiert, um den Fehler des Parameters zu bestimmen. Die Anpassung ist für eine Abweichung von $q_c = \pm 0.002$ deutlich schlechter.

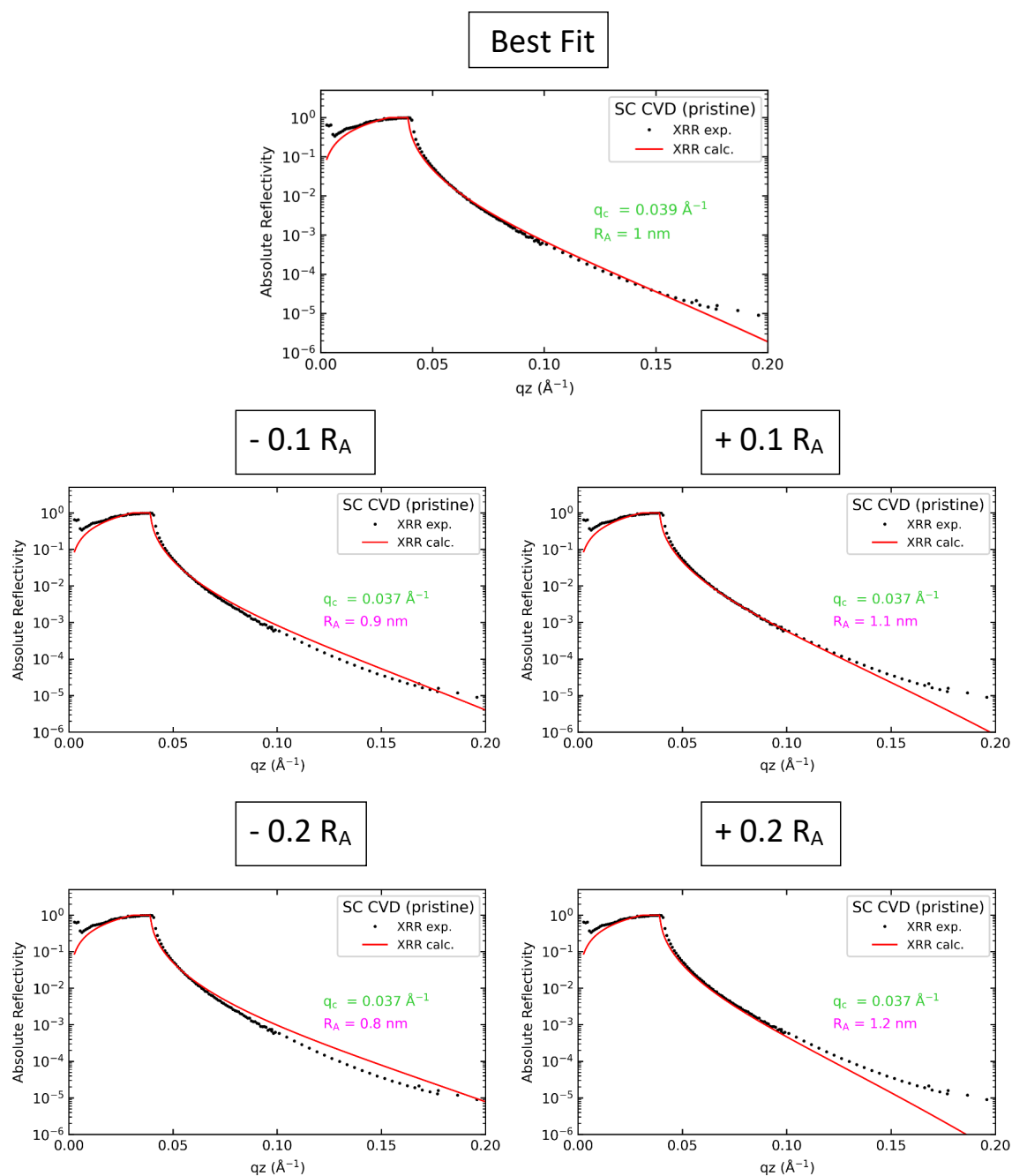


Abbildung A.14: Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die experimentellen und berechneten XRR Spektren. Die gefittete Rauheit R_A wurde exemplarisch für die pristine Probe SC CVD um ± 0.1 und 0.2 variiert, um den Fehler des Parameters zu bestimmen. Die Anpassung ist für eine Abweichung von $R_A = \pm 0.2$ deutlich schlechter.

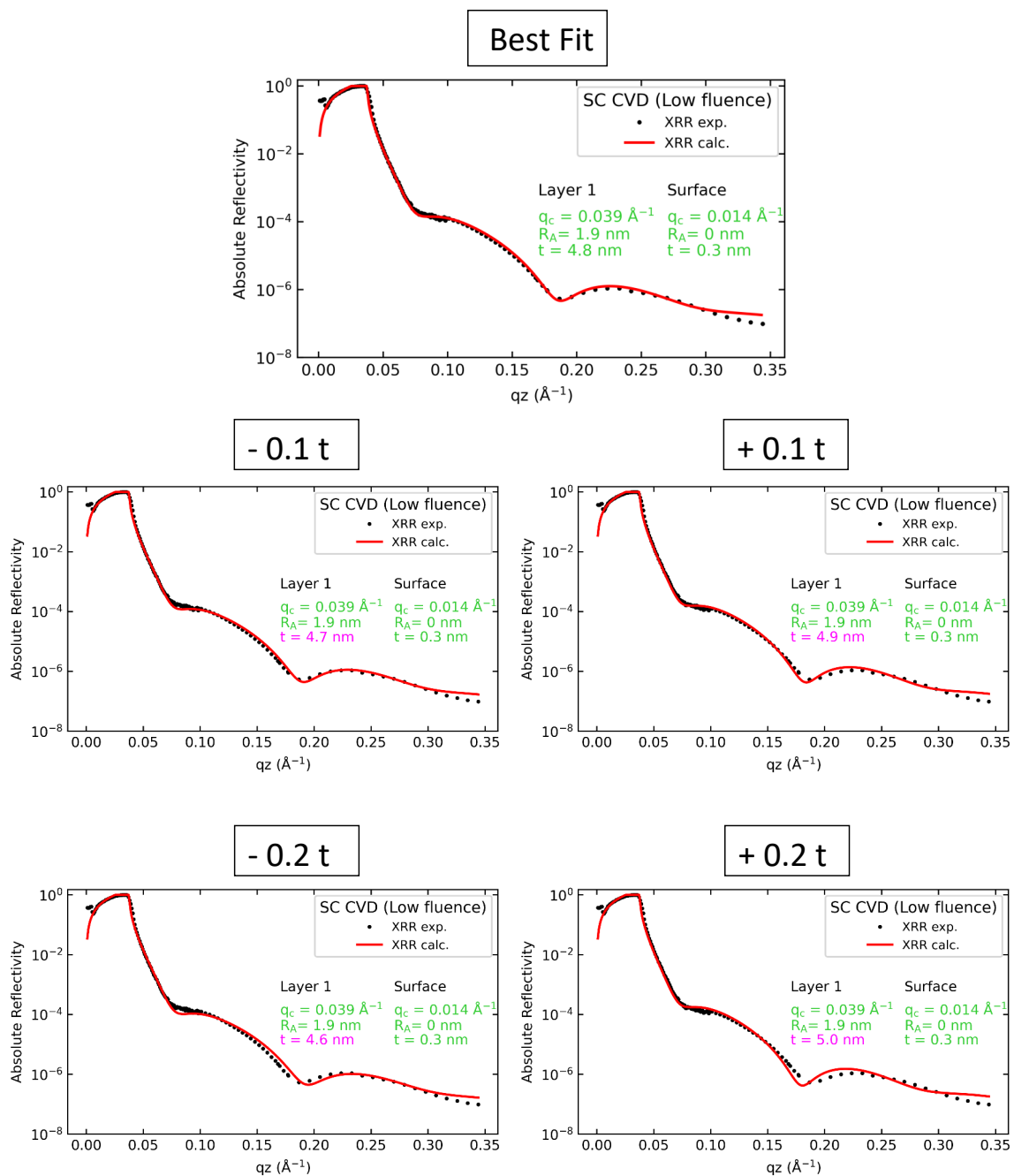


Abbildung A.15: Intensität als Funktion des Impulsübertragungsvektors q_z für die experimentellen und berechneten XRR Spektren. Die gefittete Schichtdicke t wurde exemplarisch für die mit niedrigerer Fluenz bestrahlte Probe SC CVD um ± 0.1 und 0.2 variiert, um den Fehler des Parameters zu bestimmen. Die Anpassung ist für eine Abweichung von $t = \pm 0.2$ deutlich schlechter.

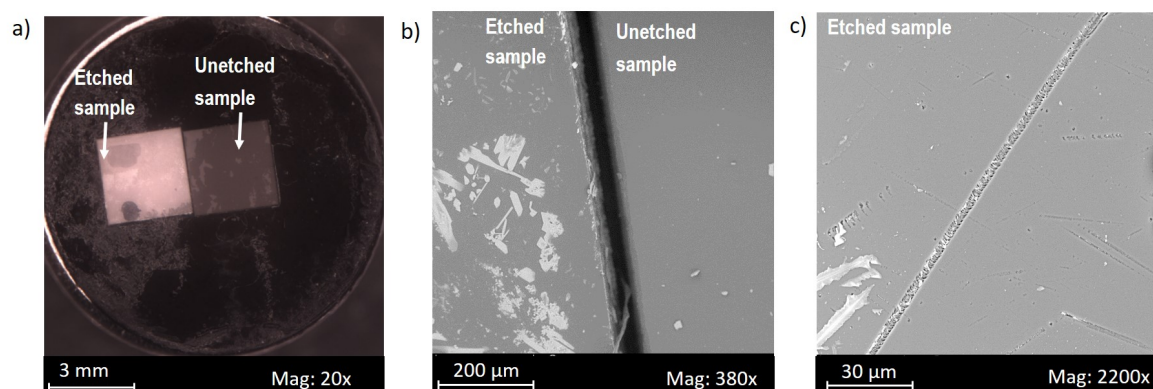


Abbildung A.16: Einkristallprobe SC CVD nach weiterem Ätzen mit KNO_3 für 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 2 in Tab. 4.6). In (a) zusammen mit einer ungeätzten Vergleichsprobe und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop.

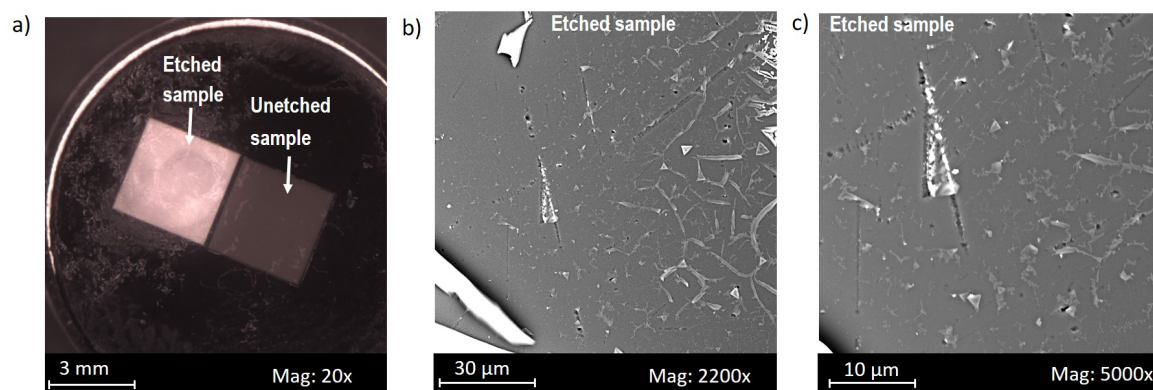


Abbildung A.17: Einkristallprobe SC CVD nach weiterem Ätzen mit KNO_3 für 4 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 3 in Tab. 4.6). In (a) zusammen mit einer ungeätzten Vergleichsprobe und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop.

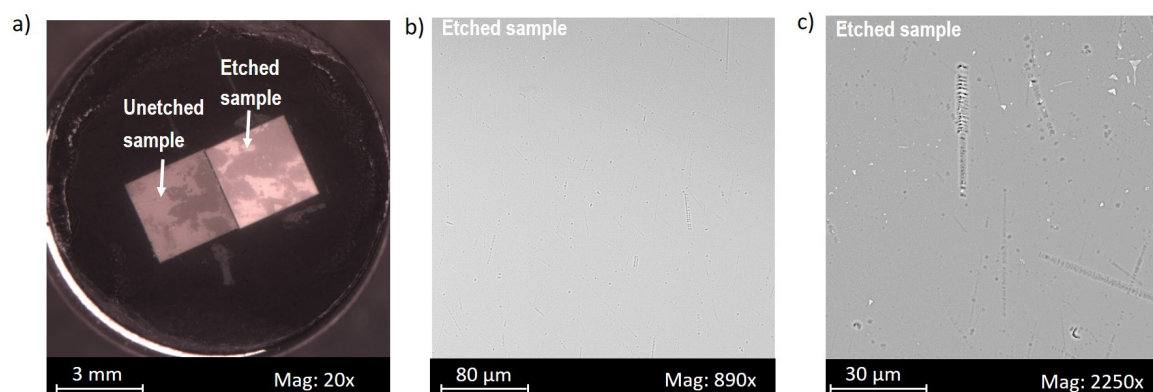


Abbildung A.18: Einkristallprobe SC CVD nach weiterem Ätzen mit KNO_3 für 15 Stunden bei 773 K (Versuch Nr. 4 in Tab. 4.6). In (a) zusammen mit einer ungeätzten Vergleichsprobe und (b) und (c) im Rasterelektronenmikroskop.

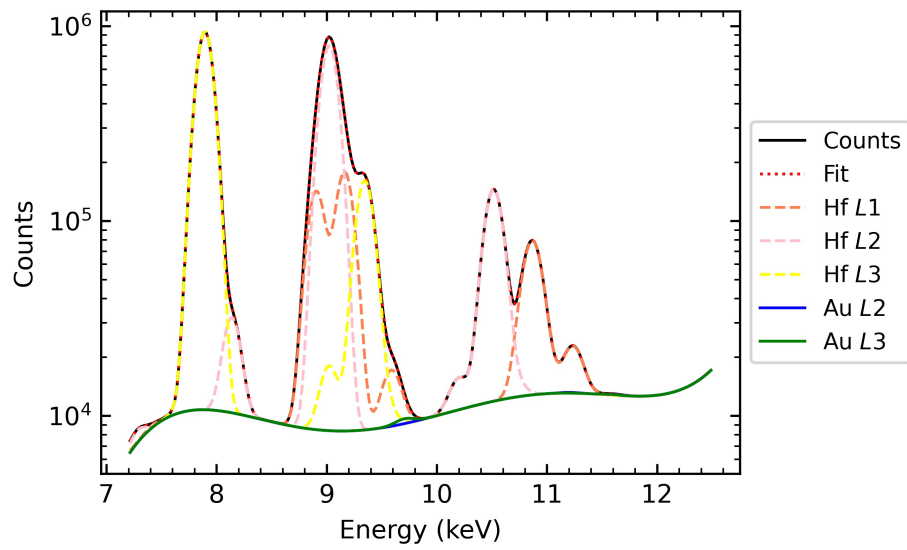


Abbildung A.19: Gefittetes Röntgenfluoreszenzspektrum der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe in logarithmischer Darstellung.

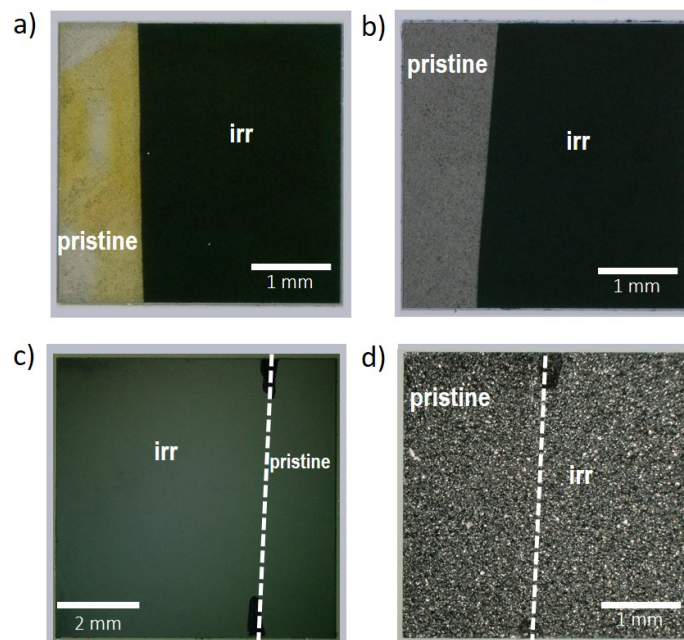


Abbildung A.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der (a) und (b) Einkristallproben und (c) und (d) polykristallinen Proben nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen.

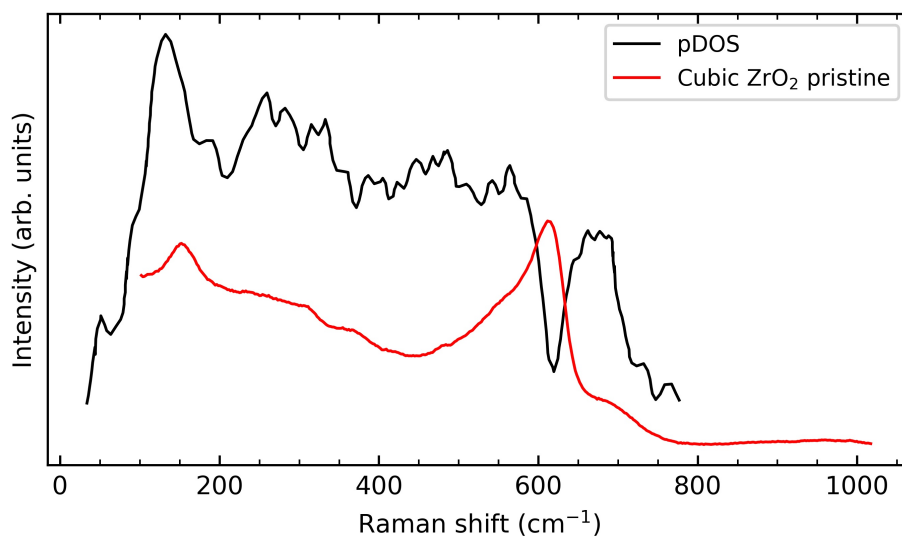


Abbildung A.21: Raman-Spektrum von pristinem YSZ zusammen mit der Phononen-Zustandsdichte für YSZ mit ≈ 10 mol% Y₂O₃, aus [206].

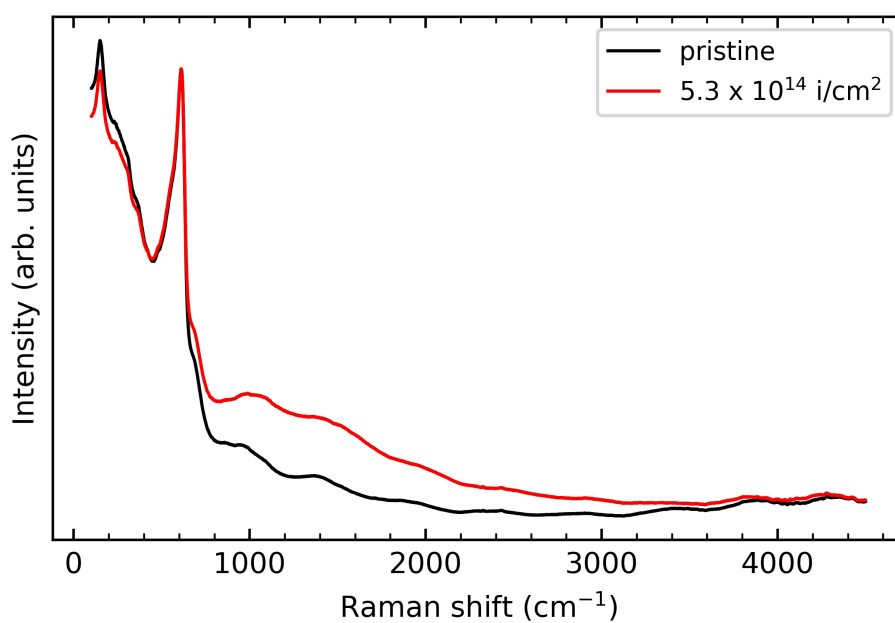


Abbildung A.22: Raman-Spektren der pristinen und der mit 14 MeV Au-Ionen und niedriger Fluenz bestrahlten YSZ Probe.

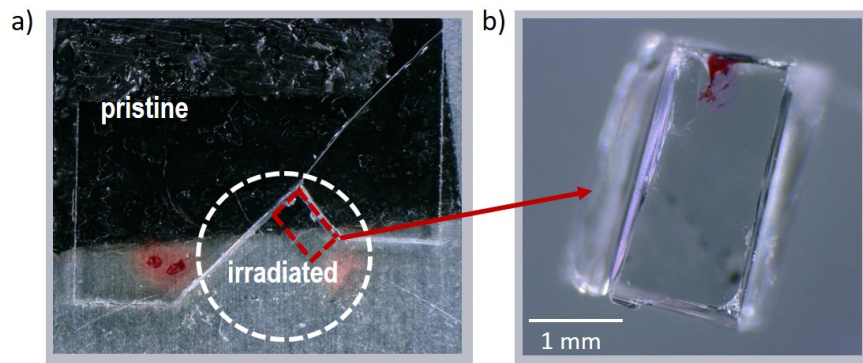


Abbildung A.23: Lichtmikroskopische Aufnahme (a) der YSZ Einkristallproben P4 nach der Bestrahlung mit 1.6 GeV Au-Ionen und (b) des gelösten Bruchstücks. Die Grenze von pristinem und bestrahltem Bereich ist mit einem weißen Kreis in (a) angedeutet. Die ehemalige Position des gelösten Bruchstücks in ist in rot in (a) eingezeichnet.

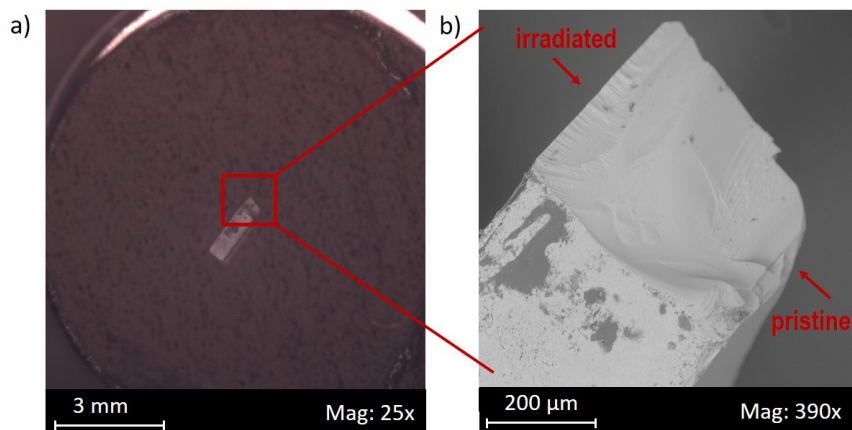


Abbildung A.24: Bruchstück der bestrahlten YSZ Probe P4 (a) in der SEM Kamera und (b) SEM Aufnahme der Probe mit einer Vergrößerung von 390x. Die bestrahlte (1.6 GeV Au-Ionen) und pristine Seiten der Proben sind jeweils gekennzeichnet.

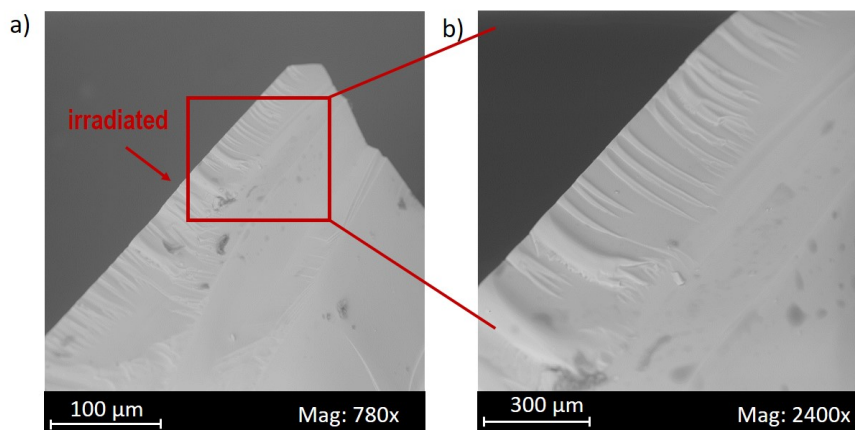


Abbildung A.25: SEM Aufnahmen des Randbereiches des Bruchstücks der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P4 (a) mit einer Vergrößerung von 780x und (b) mit einer Vergrößerung von 2400x.

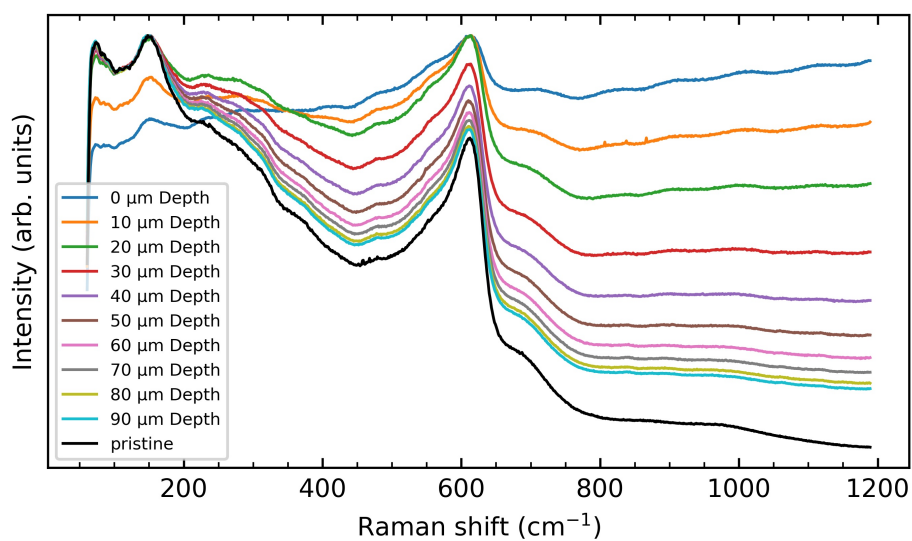


Abbildung A.26: Raman-Spektren der pristine und mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3 (tiefenaufgelöst). Die Reichweite der Au-Ionen beträgt 45 μm .

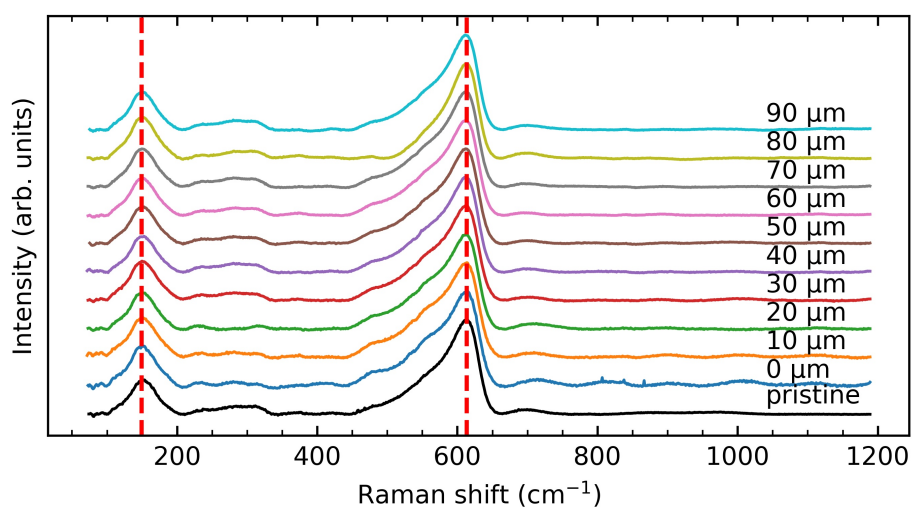


Abbildung A.27: Untergrund subtrahierte Raman-Spektren des pristine und der mit 1.6 GeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Probe P3 (tiefenaufgelöst).

ANHANG B

Tabellen

Tabelle B.1: Höhenunterschied der bestrahlten Bereiche im Vergleich zu den pristinen Bereichen der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben für niedrige, mittlere und hohe Fluenz ($5.3(3) \times 10^{14}$, $1.8(3) \times 10^{15}$, $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/cm²).

Probe	Stufenhöhe [nm]		
	Niedrige Fluenz	Mittlere Fluenz	Hohe Fluenz
SC CVD	370(13)	1030(6)	1245(60)
SC Ib	330(13)	970(3)	1235(75)
TM 100	300(12)	970(5)	1125(60)

Tabelle B.2: Dichten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben für niedrige, mittlere und hohe Fluenz ($5.3(3) \times 10^{14}$, $1.8(3) \times 10^{15}$, $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/cm²). Die Dichte wurde unter der Annahme einer gleichmäßigen Ausdehnung im zylindrischen bestrahlten Volumen berechnet, wobei die seitliche Abmessung dem Durchmesser der verwendeten Maske entspricht und die Höhe des Zylinders durch die Reichweite der Au-Ionen in Diamant abgeleitet wurde (SRIM-Rechnungen).

Probe	Dichte [g cm ⁻³]		
	Niedrige Fluenz	Mittlere Fluenz	Hohe Fluenz
SC CVD	2.9(1)	2.2(1)	2.0(1)
SC Ib	2.9(1)	2.2(1)	2.0(1)
TM 100	3.0(1)	2.2(1)	2.0(1)

Tabelle B.3: Peakpositionen in cm^{-1} der mit Gauß-Funktionen gefittet Maxima II und III der Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten. (Niedrige Fluenz: $5.3(3) \times 10^{14}$ Ionen/ cm^2 , Mittlere Fluenz: $1.8(3) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2 , Hohe Fluenz: $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2)

		Maximum II			Maximum III	
SC Ib	Niedrige Fluenz	1132(2)	1214(2)	1291(2)	1579(2)	1624(2)
	Mittlere Fluenz	1125(2)	1213(2)	1293(2)	1568(2)	1617(2)
	Hohe Fluenz	1123(2)	1212(2)	1292(2)	1571(2)	1625(2)
SC CVD	Niedrige Fluenz	1124(2)	1207(2)	1288(2)	1528(2)	1624(2)
	Mittlere Fluenz	1127(2)	1213(2)	1292(2)	1513(2)	1609(2)
	Hohe Fluenz	1122(2)	1212(2)	1293(2)	1549(2)	1622(2)
EP Poly	Niedrige Fluenz	1108(2)	1201(2)	1279(2)	1506(2)	1603(2)
	Mittlere Fluenz	1106(2)	1203(2)	1282(2)	1490(2)	1592(2)
	Hohe Fluenz	1109(2)	1204(2)	1283(2)	1538(2)	1606(2)
TM 100	Niedrige Fluenz	1120(2)	1211(2)	1296(2)	1516(2)	1612(2)
	Mittlere Fluenz	1117(2)	1210(2)	1295(2)	1521(2)	1612(2)
	Hohe Fluenz	1121(2)	1210(2)	1296(2)	1571(2)	1625(2)

Tabelle B.4: FWHM in cm^{-1} der mit Gauß-Funktionen gefitteten Maxima II und III der Raman-Spektren der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamanten. (Niedrige Fluenz: $5.3(3) \times 10^{14}$ Ionen/ cm^2 , Mittlere Fluenz: $1.8(3) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2 , Hohe Fluenz: $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/ cm^2)

		Maximum II			Maximum III	
SC Ib	Niedrige Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	174(2)	85(2)
	Mittlere Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	144(2)	74(2)
	Hohe Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	141(2)	73(2)
SC CVD	Niedrige Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	118(2)	94(2)
	Mittlere Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	116(2)	120(2)
	Hohe Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	115(2)	120(2)
EP Poly	Niedrige Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	100(2)	106(2)
	Mittlere Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	106(2)	132(2)
	Hohe Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	106(2)	134(2)
TM 100	Niedrige Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	104(2)	107(2)
	Mittlere Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	115(2)	111(2)
	Hohe Fluenz	90(2)	90(2)	90(2)	161(2)	112(2)

Tabelle B.5: Härten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten Diamantproben für niedrige, mittlere und hohe Fluenz ($5.3(3) \times 10^{14}$, $1.8(3) \times 10^{15}$, $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/cm²), ermittelt mittels Nanoindentierung.

Probe	Härte [GPa]			
	pristine	Niedrige Fluenz	Mittlere Fluenz	Hohe Fluenz
SC CVD	48(5)	46(4)	32(4)	32(5)
SC Ib	51(7)	46(3)	36(3)	33(4)
TM 100	56(3)	38(4)	34(6)	32(3)

Tabelle B.6: Härten der mit 14 MeV Au-Ionen bestrahlten YSZ Proben für niedrige und hohe Fluenz ($5.3(3) \times 10^{14}$, $2.4(3) \times 10^{15}$ Ionen/cm²), ermittelt mittels Nanoindentierung.

Probe	Härte [GPa]		
	pristine	Niedrige Fluenz	Hohe Fluenz
YSZ P1	8.1(4)	8.4(4)	-
YSZ P2	13.2(7)	-	13(1)

Literatur

- [1] A. M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] H. O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, 2012.
- [3] R. Sussmann. *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications. Wiley, 2009.
- [4] R. Balmer, I. Friel, S. Woollard, C. Wort, G. Scarsbrook, S. Coe, H. El-Hajj, A. Kaiser, A. Denisenko, E. Kohn et al. „Unlocking diamond’s potential as an electronic material“. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366.1863 (2008), S. 251–265.
- [5] M. Kasu, K. Ueda, Y. Yamauchi, A. Tallaire und T. Makimoto. „Diamond-based RF power transistors: Fundamentals and applications“. *Diamond and Related Materials* 16.4-7 (2007), S. 1010–1015.
- [6] J. Park, V. Quaiserová-Mocko, B. A. Patel, M. Novotný, A. Liu, X. Bian, J. J. Galligan und G. M. Swain. „Diamond microelectrodes for in vitro electroanalytical measurements: current status and remaining challenges“. *Analyst* 133.1 (2008), S. 17–24.
- [7] G. Will und P. G. Perkins. „A scientific approach to hardness: the hardness of diamond and cubic boron nitride“. *Materials Letters* 40.1 (1999), S. 1–4.
- [8] B. Campbell, W. Choudhury, A. Mainwood, M. Newton und G. Davies. „Lattice damage caused by the irradiation of diamond“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 476.3 (2002), S. 680–685.
- [9] E. Bossini und N. Minafra. „Diamond detectors for timing measurements in High Energy Physics“. *Frontiers in Physics* 8 (2020), S. 248.
- [10] R. Tapper. „Diamond detectors in particle physics“. *Reports on Progress in Physics* 63.8 (2000), S. 1273.
- [11] E. Berdermann. „Advanced diamond particle detectors“. *Nuclear Physics News* 19.2 (2009), S. 25–31.
- [12] G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso und M. Parrinello. „Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia“. *Physical Review B* 59.2 (1999), S. 797.
- [13] Y. Han und J. Zhu. „Surface science studies on the zirconia-based model catalysts“. *Topics in Catalysis* 56.15-17 (2013), S. 1525–1541.
- [14] E. Lomonova und V. Osiko. „Growth of Zirconia Crystals by Skull-Melting Technique“. *Crystal Growth Technology*. Wiley Online Library, 2003, S. 461.

- [15] K. Nassau. *Cubic zirconia, the latest diamond imitation and skull melting*. Lapidary Journal Inc. San Diego CA, 1977.
- [16] K. E. Sickafus, T. Hartmann, K. Yasuda, J. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R. Verrall et al. „Radiation damage effects in zirconia“. *Journal of Nuclear Materials* 274.1-2 (1999), S. 66–77.
- [17] E. L. Fleischer, M. G. Norton, M. A. Zaleski, W. Hertl, C. B. Carter und J. W. Mayer. „Microstructure of hardened and softened zirconia after xenon implantation“. *Journal of Materials Research* 6.9 (1991), S. 1905–1912.
- [18] S. Dey, J. W. Drazin, Y. Wang, J. A. Valdez, T. G. Holesinger, B. P. Uberuaga und R. H. Castro. „Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from Yttria Stabilized Zirconia“. *Scientific Reports* 5.1 (2015), S. 1–9.
- [19] K. Sickafus, R. Hanrahan, K. McClellan, J. Mitchell, C. Wetteland, D. Butt, Chodak, K. Ramsey, T. Blair, K. Chidester, H. Matzke, K. Yasuda, R. Verrall und N. Yu. „Burn and bury option for plutonium“. *Bulletin of the American Ceramic Society* 78 (1999).
- [20] W. L. Gong, W. Lutze und R. C. Ewing. „Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste“. *Journal of Nuclear Materials* 277.2-3 (2000), S. 239–249.
- [21] I. Cohen und B. E. Schaner. „A metallographic and X-ray study of the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system“. *Journal of Nuclear Materials* 9.1 (1963), S. 18–52.
- [22] L. Thomé, J. Fradin, J. Jagielski, A. Gentils, S. E. Enescu und F. S. Garrido. „Radiation damage in ion-irradiated yttria-stabilized cubic zirconia single crystals“. *The European Physical Journal-Applied Physics* 24.1 (2003), S. 37–48.
- [23] M. Basler, P. Tipler, R. Dohmen, G. Mosca, C. Heinisch, A. Schleitzer, M. Zillgitt, J. Wagner und C. Kommer. *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [24] P. Larkin. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2017.
- [25] D. F. Edwards. *Raman scattering in crystals*. Techn. Ber. Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1988.
- [26] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, 2009.
- [27] J. Lindhard, M. Scharff und H. E. Schiøtt. *Range concepts and heavy ion ranges*. Munksgaard Copenhagen, 1963.
- [28] P. Sigmund. *Stopping of heavy ions: a theoretical approach*. Bd. 204. Springer Science & Business Media, 2004.
- [29] R. Spohr und K. Bethge. *Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications*. Vieweg+Teubner Verlag, 1990.
- [30] J. F. Ziegler. „The electronic and nuclear stopping of energetic ions“. *Applied Physics Letters* 31.8 (1977), S. 544–546.
- [31] J. F. Ziegler. „SRIM & TRIM“. <http://www.srim.org/> (2013).
- [32] J. F. Ziegler und J. P. Biersack. „The stopping and range of ions in matter“. *Treatise on heavy-ion science*. Springer, 1985, S. 93–129.
- [33] K. Nordlund, S. J. Zinkle, A. E. Sand, F. Granberg, R. S. Averback, R. E. Stoller, T. Suzudo, L. Malerba, F. Banhart, W. J. Weber et al. „Primary radiation damage: A review of current understanding and models“. *Journal of Nuclear Materials* 512 (2018), S. 450–479.

- [34] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath und F. A. Garner. „On the use of SRIM for computing radiation damage exposure“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 310 (2013), S. 75–80.
- [35] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker und R. M. Walker. *Nuclear tracks in solids: principles and applications*. Univ of California Press, 1975.
- [36] D. Fink. *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2004.
- [37] E. Bringa und R. Johnson. „Coulomb explosion and thermal spikes“. *Physical Review Letters* 88.16 (2002), S. 165501.
- [38] P. Jung, R. Chaplin, H. Fenzl, K. Reichelt und P. Wombacher. „Anisotropy of the threshold energy for production of frenkel pairs in copper and platinum“. *Physical Review B* 8.2 (1973), S. 553.
- [39] K. Kopitzki und P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Bd. 7. Springer, 2017.
- [40] K. Suzuki, R. Sudo, Y. Tada, M. Tomotani, T. Feudel und W. Fichtner. „Comprehensive analytical expression for dose dependent ion-implanted impurity concentration profiles“. *Solid-State Electronics* 42.9 (1998), S. 1671–1678.
- [41] F. Hoffmann. *Faszination Kristalle und Symmetrie: Einführung in die Kristallographie*. Springer-Verlag, 2016.
- [42] M. M. Chaudhri und Y. Y. Lim. „Harder than diamond? Just fiction“. *Nature Materials* 4.1 (2005), S. 4–4.
- [43] M. M. Chaudhri. „Indentation hardness of diamond single crystals, nanopolycrystal, and nanotwinned diamonds: A critical review“. *Diamond and Related Materials* 109 (2020), S. 108076.
- [44] M. Grimsditch und A. Ramdas. „Brillouin scattering in diamond“. *Physical Review B* 11.8 (1975), S. 3139.
- [45] R. Heiderhoff, P. Koschinski, M. Maywald, L. J. Balk und P. K. Bachmann. „Correlation of the electrical, thermal, and optical properties of CVD diamond films by scanning microscopy techniques“. *Diamond and Related Materials* 4.5-6 (1995), S. 645–651.
- [46] T. Stachel und J. W. Harris. „Formation of diamond in the Earth’s mantle“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.36 (2009), S. 364206.
- [47] B. Harte. „Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones“. *Mineralogical Magazine* 74.2 (2010), S. 189–215.
- [48] C. Anzolini, R. J. Angel, M. Merlini, M. Derzsi, K. Tokár, S. Milani, M. Y. Krebs, F. E. Brenker, F. Nestola und J. W. Harris. „Depth of formation of CaSiO₃-walstromite included in super-deep diamonds“. *Lithos* 265 (2016), S. 138–147.
- [49] K. De Corte, A. Korsakov, W. R. Taylor, P. Cartigny, M. Ader und P. De Paepe. „Diamond growth during ultrahigh-pressure metamorphism of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan“. *Island Arc* 9.3 (2000), S. 428–438.
- [50] M. K. Weisberg, T. J. McCoy, A. N. Krot et al. „Systematics and evaluation of meteorite classification“. *Meteorites and the Early Solar System II* 19 (2006).
- [51] F. R. Boyd und H. O. Meyer. *Kimberlites, Diatremes, and Diamonds: their geology, petrology, and geochemistry*. Bd. 1. American Geophysical Union, 1979.

- [52] S. B. Shirey, P. Cartigny, D. J. Frost, S. Keshav, F. Nestola, P. Nimis, D. G. Pearson, N. V. Sobolev und M. J. Walter. „Diamonds and the geology of mantle carbon“. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75.1 (2013), S. 355–421.
- [53] S. Shirey, K. Smit, D. Pearson, M. Walter, S. Aulbach, F. Brenker, H. Bureau, A. Burnham, P. Cartigny, T. Chacko et al. „Diamonds and the mantle geodynamics of carbon“. *Deep Carbon. Past to present* (2019), S. 89–128.
- [54] R. Tappert und M. C. Tappert. „The Colors of Diamonds“. *Diamonds in Nature*. Springer, 2011, S. 43–68.
- [55] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup und L. C. Hollenberg. „The nitrogen-vacancy colour centre in diamond“. *Physics Reports* 528.1 (2013), S. 1–45.
- [56] R. Balmer, J. Brandon, S. Clewes, H. Dhillon, J. Dodson, I. Friel, P. Inglis, T. Madgwick, M. Markham, T. Mollart et al. „Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.36 (2009), S. 364221.
- [57] M. Schwander und K. Partes. „A review of diamond synthesis by CVD processes“. *Diamond and Related Materials* 20.9 (2011), S. 1287–1301.
- [58] A. Merlen, P. Toulemonde, S. Le Floch, G. Montagnac, T. Hammouda, O. Marty und A. San Miguel. „High pressure–high temperature synthesis of diamond from single-wall pristine and iodine doped carbon nanotube bundles“. *Carbon* 47.7 (2009), S. 1643–1651.
- [59] H. Sumiya und S. Satoh. „High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal“. *Diamond and Related Materials* 5.11 (1996), S. 1359–1365.
- [60] J. Prins, T. Derry und J. Sellschop. „Volume expansion of diamond during ion implantation“. *Physical Review B* 34.12 (1986), S. 8870.
- [61] M. S. Wong, F. G. Karioris, L. Cartz und E. R. Vance. „X-Ray diffraction of ion-irradiated diamond, silicon and germanium“. *Radiation effects* 104.1-4 (1987), S. 99–107.
- [62] J. F. Prins. „Ion-implanted structures and doped layers in diamond“. *Materials Science Reports* 7.7-8 (1992), S. 275–364.
- [63] M. Dresselhaus, R. Kalish und E. Wieser. *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*. Wiley Online Library, 1993.
- [64] J. O. Orwa, K. W. Nugent, D. N. Jamieson und S. Prawer. „Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond“. *Physical Review B* 62.9 (2000), S. 5461.
- [65] R. Kalish und S. Prawer. „Graphitization of diamond by ion impact: Fundamentals and applications“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 106.1-4 (1995), S. 492–499.
- [66] S. Prawer und R. Kalish. „Ion-beam-induced transformation of diamond“. *Physical Review B* 51.22 (1995), S. 15711.
- [67] C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brener, V. Richter, M. Shaanan und R. Kalish. „Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond“. *Applied Physics Letters* 67.9 (1995), S. 1194–1196.
- [68] S. Prawer, K. W. Nugent und D. N. Jamieson. „The Raman spectrum of amorphous diamond“. *Diamond and Related Materials* 7.1 (1998), S. 106–110.

- [69] R. Kalish. „Doping diamond by ion-implantation“. *Semiconductors and Semimetals*. Bd. 76. Elsevier, 2003, S. 145–181.
- [70] R. Brunetto, G. A. Baratta und G. Strazzulla. „Amorphization of diamond by ion irradiation: a Raman study“. *Journal of Physics Conference Series*. Bd. 6. 2005, S. 120–125.
- [71] H. Amekura und N. Kishimoto. „Effects of high-fluence ion implantation on colorless diamond self-standing films“. *Journal of Applied Physics* 104.6 (2008), S. 063509.
- [72] D. Hickey, K. Jones und R. Elliman. „Amorphization and graphitization of single-crystal diamond—A transmission electron microscopy study“. *Diamond and Related Materials* 18.11 (2009), S. 1353–1359.
- [73] F. Bosia, S. Calusi, L. Giuntini, S. Lagomarsino, A. L. Giudice, M. Massi, P. Olivero, F. Picollo, S. Sciortino, A. Sordini et al. „Finite element analysis of ion-implanted diamond surface swelling“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.19 (2010), S. 2991–2995.
- [74] F. Bosia, N. Argiolas, M. Bazzan, P. Olivero, F. Picollo, A. Sordini, M. Vannoni und E. Vittone. „Modification of the structure of diamond with MeV ion implantation“. *Diamond and Related Materials* 20.5-6 (2011), S. 774–778.
- [75] B. A. Fairchild, S. Rubanov, D. W. Lau, M. Robinson, I. Suarez-Martinez, N. Marks, A. D. Greentree, D. McCulloch und S. Prawer. „Mechanism for the amorphisation of diamond“. *Advanced Materials* 24.15 (2012), S. 2024–2029.
- [76] F. Bosia, N. Argiolas, M. Bazzan, B. A. Fairchild, A. D. Greentree, D. Lau, P. Olivero, F. Picollo, S. Rubanov und S. Prawer. „Direct measurement and modelling of internal strains in ion-implanted diamond“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.38 (2013), S. 385403.
- [77] S.-S. Chen, H.-C. Chen, W.-C. Wang, C.-Y. Lee, I.-N. Lin, J. Guo und C.-L. Chang. „Effects of high energy Au-ion irradiation on the microstructure of diamond films“. *Journal of Applied Physics* 113.11 (2013), S. 113704.
- [78] R. A. Khmel'nitsky, V. A. Dravin, A. A. Tal, M. I. Latushko, A. A. Khomich, A. V. Khomich, A. S. Trushin, A. A. Alekseev und S. A. Terentiev. „Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 304 (2013), S. 5–10.
- [79] J. Schwartz, S. Aloni, D. F. Ogletree, M. Tomut, M. Bender, D. Severin, C. Trautmann, I. W. Rangelow und T. Schenkel. „Local formation of nitrogen-vacancy centers in diamond by swift heavy ions“. *Journal of Applied Physics* 116.21 (2014), S. 214107.
- [80] G. García, M. Díaz-Híjar, V. Tormo-Márquez, I. Preda, O. Peña-Rodríguez und J. Olivares. „Structural damage on single-crystal diamond by swift heavy ion irradiation“. *Diamond and Related Materials* 58 (2015), S. 226–229.
- [81] R. A. Khmel'nitsky, V. A. Dravin, A. A. Tal, E. V. Zavedeev, A. A. Khomich, A. V. Khomich, A. A. Alekseev und S. A. Terentiev. „Damage accumulation in diamond during ion implantation“. *Journal of Materials Research* 30.9 (2015), S. 1583.
- [82] O. Poklonskaya, S. Vyrko, A. Khomich, A. Averin, A. Khomich, R. Khmel'nitsky und N. Poklonskaya. „Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons“. *Journal of Applied Spectroscopy* 81.6 (2015), S. 969–977.

- [83] G. García, I. Preda, M. Díaz-Híjar, V. Tormo-Márquez, O. Peña-Rodríguez, J. Olivares, F. Bosia, N. M. Pugno, F. Picollo, L. Giuntini et al. „Micro and nano-patterning of single-crystal diamond by swift heavy ion irradiation“. *Diamond and Related Materials* 69 (2016), S. 1–7.
- [84] F. Agulló-Rueda, N. Gordillo, M. D. Ynsa, A. Maira, J. Cañas und M. A. Ramos. „Lattice damage in 9-MeV-carbon irradiated diamond and its recovery after annealing“. *Carbon* 123 (2017), S. 334–343.
- [85] F. Agulló-Rueda, M. D. Ynsa, N. Gordillo, A. Maira, D. Moreno-Cerrada und M. A. Ramos. „Micro-Raman spectroscopy of near-surface damage in diamond irradiated with 9-MeV boron ions“. *Diamond and Related Materials* 72 (2017), S. 94–98.
- [86] V. Anikin, A. Borisov, V. Kazakov, A. Kudrin, E. Mashkova, A. Morkovkin, M. Ovchinnikov und E. Pitirimova. „Effect of High-Fluence Ion Irradiation on the Structure and Electrical Properties of Polycrystalline Diamond“. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 12.4 (2018), S. 801–806.
- [87] A. A. Khomich, R. A. Khmelnsky und A. V. Khomich. „Probing the Nanostructure of Neutron-Irradiated Diamond Using Raman Spectroscopy“. *Nanomaterials* 10.6 (2020), S. 1166.
- [88] X. Jia, S. Hayakawa, W. Li, Y. Gohshi und M. Wakatsuki. „Cobalt impurities in synthetic diamond“. *Diamond and Related Materials* 8.10 (1999), S. 1895–1899.
- [89] S. Hayakawa, X.-P. Jia, M. Wakatsuki, Y. Gohshi und T. Hirokawa. „Analysis of trace Co in synthetic diamonds using synchrotron radiation excited X-ray fluorescence analysis“. *Journal of Crystal Growth* 210.1-3 (2000), S. 388–394.
- [90] Y. Meng, M. Newville, S. Sutton, J. Rakovan und H.-K. Mao. „Fe and Ni impurities in synthetic diamond“. *American Mineralogist* 88.10 (2003), S. 1555–1559.
- [91] Y. Kayser, D. Banaś, W. Cao, J.-C. Dousse, J. Hoszowska, P. Jagodziński, M. Kavčič, A. Kubala-Kukuś, S. Nowak, M. Pajek et al. „Depth profiling of dopants implanted in Si using the synchrotron radiation based high-resolution grazing emission technique“. *X-Ray Spectrometry* 41.2 (2012), S. 98–104.
- [92] P. Hönicke, B. Kayser Y. Beckhoff, M. Müller, J.-C. Dousse, J. Hoszowska und S. H. Nowak. „Characterization of ultra-shallow aluminum implants in silicon by grazing incidence and grazing emission X-ray fluorescence spectroscopy“. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27.9 (2012), S. 1432–1438.
- [93] Y. Kayser, P. Hönicke, D. Banaś, J.-C. Dousse, J. Hoszowska, P. Jagodziński, A. Kubala-Kukuś, S. H. Nowak und M. Pajek. „Depth profiling of low energy ion implantations in Si and Ge by means of micro-focused grazing emission X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray fluorescence“. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30.5 (2015), S. 1086–1099.
- [94] J. Baumann, Y. Kayser und B. Kanngießer. „Grazing Emission X-Ray Fluorescence: Novel Concepts and Applications for Nano-Analytics“. *physica status solidi (b)* 258.3 (2021), S. 2000471.
- [95] E. R. Vance, H. J. Milledge und A. T. Collins. „The effect of heavy neutron irradiation on the electrical resistivity of diamond“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5.5 (1972), S. L40–L42.
- [96] R. L. Smith und G. Sandly. „An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness“. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 102.1 (1922), S. 623–641.

- [97] E. O. Bernhardt. „Über die Mikrohärtigkeit der Feststoffe im Grenzbereich des Kick'schen Ähnlichkeitssatzes“. *International Journal of Materials Research* 33.3 (1941), S. 135–144.
- [98] C. Brookes. „Plastic deformation and anisotropy in the hardness of diamond“. *Nature* 228.5272 (1970), S. 660–661.
- [99] C. Brookes. „Indentation Hardness of Diamond and other Crystals“. *Industrial Diamond Review* 33.394 (1973), S. 338–341.
- [100] F. Knoop, C. G. Peters und W. B. Emerson. „A sensitive pyramidal-diamond tool for indentation measurements“. *Journal of Research of the National Bureau of standards* 23.1 (1939), S. 39.
- [101] S. Dub, P. Lytvyn, V. Strelchuk, A. Nikolenko, Y. Stubrov, I. Petrusha, T. Taniguchi und S. Ivakhnenko. „Vickers hardness of diamond and cBN single crystals: AFM approach“. *Crystals* 7.12 (2017), S. 369.
- [102] H. Sumiya und Y. Ishida. „Real hardness of high-purity ultra-fine nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT“. *Diamond and Related Materials* 100 (2019), S. 107560.
- [103] E. Berkovich. „Three-faceted diamond pyramid for studying microhardness by indentation“. *Zavodskaya Laboratoria* 13.3 (1950), S. 345–347.
- [104] S. Roberts und T. F. Page. „The effects of N²⁺ and B⁺ ion implantation on the hardness behaviour and near-surface structure of SiC“. *Journal of Materials Science* 21.2 (1986), S. 457–468.
- [105] D. Armstrong, P. Edmondson und S. Roberts. „Effects of sequential tungsten and helium ion implantation on nano-indentation hardness of tungsten“. *Applied Physics Letters* 102.25 (2013), S. 251901.
- [106] X. Kerbirou, J.-M. Costantini, M. Sauzay, S. Sorieul, L. Thomé, J. Jagielski und J.-J. Grob. „Amorphization and dynamic annealing of hexagonal SiC upon heavy-ion irradiation: Effects on swelling and mechanical properties“. *Journal of Applied Physics* 105.7 (2009), S. 073513.
- [107] X. M. Liu, M. Le Flem, J. L. Béchade und I. Monnet. „Nanoindentation investigation of heavy ion irradiated Ti₃(Si,Al)C₂“. *Journal of Nuclear Materials* 401.1-3 (2010), S. 149–153.
- [108] I. Manika, J. Maniks, R. Zabels, J. Gabrusenoks, M. Krause, M. Tomut und K. Schwartz. „Nanoindentation and raman spectroscopic study of graphite irradiated with swift ²³⁸U ions“. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 20.4-7 (2012), S. 548–552.
- [109] G. M. Jenkins und K. Kawamura. „Structure of glassy carbon“. *Nature* 231.5299 (1971), S. 175–176.
- [110] B. Bhushan. *Encyclopedia of nanotechnology*. 544.1. Springer Netherlands, 2012.
- [111] A. Neves und M. Nazaré. *Properties, Growth and Applications of Diamond*. Institution of Electrical Engineers, 2001.
- [112] M. Seal. „Structure in diamonds as revealed by etching“. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 50.1-2 (1965), S. 105–123.
- [113] N. Uchida, T. Kurita, K. Uematsu und K. Saito. „Hydrogen post-etching effect on CVD diamond film“. *Journal of Materials Science Letters* 9.3 (1990), S. 251–252.

- [114] F. K. De Theije, O. Roy, N. J. Van Der Laag und W. J. P. Van Enkevort. „Oxidative etching of diamond“. *Diamond and Related Materials* 9.3-6 (2000), S. 929–934.
- [115] A. F. Khokhryakov und Y. N. Palyanov. „Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method“. *Journal of Crystal Growth* 293.2 (2006), S. 469–474.
- [116] Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Yamada, A. Chayahara und Y. Mokuno. „Fast removal of surface damage layer from single crystal diamond by using chemical etching in molten KCl + KOH solution“. *Diamond and Related Materials* 63 (2016), S. 86–90.
- [117] A. Joshi und R. Nimmagadda. „Erosion of diamond films and graphite in oxygen plasma“. *Journal of Materials Research* 6.7 (1991), S. 1484–1490.
- [118] R. Grau-Crespo, N. C. Hernandez, J. F. Sanz und N. H. de Leeuw. „Theoretical investigation of the deposition of Cu, Ag, and Au atoms on the ZrO₂ (111) surface“. *The Journal of Physical Chemistry C* 111.28 (2007), S. 10448–10454.
- [119] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold und K. G. Nickel. „Quantification of yttria in stabilized zirconia by Raman spectroscopy“. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 13.1 (2016), S. 116–124.
- [120] J. Molina-Reyes, H. Tiznado, G. Soto, M. Vargas-Bautista, D. Dominguez, E. Murillo, D. Sweeney und J. Read. „Physical and electrical characterization of yttrium-stabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition“. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29.18 (2018), S. 15349–15357.
- [121] H. Scott. „Phase relationships in the zirconia-yttria system“. *Journal of Materials Science* 10.9 (1975), S. 1527–1535.
- [122] V. V. Osiko, M. A. Borik und E. E. Lomonova. „Synthesis of refractory materials by skull melting technique“. *Springer Handbook of Crystal Growth*. Springer, 2010, S. 433–477.
- [123] F. Zandiehnam, R. Murray und W. Ching. „Electronic structures of three phases of zirconium oxide“. *Physica B+C* 150.1-2 (1988), S. 19–24.
- [124] H.-K. Kim. „Effect of a rapid-cooling protocol on the optical and mechanical properties of dental monolithic zirconia containing 3–5 mol% Y₂O₃“. *Materials* 13.8 (2020), S. 1923.
- [125] S. Moll, L. Thomé, G. Sattonnay, A. Debelle, F. Garrido, L. Vincent und J. Jagielski. „Multistep damage evolution process in cubic zirconia irradiated with MeV ions“. *Journal of Applied Physics* 106.7 (2009), S. 073509.
- [126] K. E. Sickafus, H. Matzke, K. Yasuda, P. Chodak III, R. A. Verrall, P. G. Lucuta, H. R. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht und N. P. Baker. „Radiation damage effects in cubic-stabilized zirconia irradiated with 72 MeV I⁺ ions“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 141.1-4 (1998), S. 358–365.
- [127] N. Yu, K. E. Sickafus, P. Kodali und M. Nastasi. „In situ observation of defect growth beyond the irradiated region in yttria-stabilized zirconia induced by 400 keV xenon ion-beam at -90 and 30° C“. *Journal of Nuclear Materials* 244.3 (1997), S. 266–272.
- [128] K. Yasuda, M. Nastasi, K. E. Sickafus, C. J. Maggiore und N. Yu. „Ion beam channeling study on the damage accumulation in yttria-stabilized cubic zirconia“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 136 (1998), S. 499–504.

- [129] A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, L. Nowicki, S. Klaumünzer, F. Garrido und M. Beauvy. „Damage production in cubic zirconia irradiated with swift heavy ions“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 218 (2004), S. 457–460.
- [130] F. Garrido, S. Moll, G. Sattonnay, L. Thomé und L. Vincent. „Radiation tolerance of fluorite-structured oxides subjected to swift heavy ion irradiation“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 267.8-9 (2009), S. 1451–1455.
- [131] C. Degueldre und J.-M. Paratte. „Basic properties of a zirconia-based fuel material for light water reactors“. *Nuclear Technology* 123.1 (1998), S. 21–29.
- [132] L. Kurpaska, J. Jagielski und K. Nowakowska-Langier. „Nanoindentation study of irradiation and temperature effects in yttria-stabilized zirconia“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 379 (2016), S. 112–115.
- [133] K. E. Sickafus, C. J. Wetteland, N. P. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi und N. Bordes. „A comparison between the irradiation damage response of spinel and zirconia due to Xe ion bombardment“. *Materials Science and Engineering: A* 253.1-2 (1998), S. 78–85.
- [134] P. Kalita, S. Ghosh, G. Sattonnay, U. B. Singh, V. Grover, R. Shukla, S. Amirthapandian, R. Meena, A. Tyagi und D. K. Avasthi. „Role of temperature in the radiation stability of yttria stabilized zirconia under swift heavy ion irradiation: A study from the perspective of nuclear reactor applications“. *Journal of Applied Physics* 122.2 (2017), S. 025902.
- [135] P. Kalita, S. Ghosh, G. Sattonnay, U. B. Singh, I. Monnet und D. K. Avasthi. „Radiation response of nano-crystalline cubic Zirconia: Comparison between nuclear energy loss and electronic energy loss regimes“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 435 (2018), S. 19–24.
- [136] V. M. Bekale, G. Sattonnay, C. Legros, A. M. Huntz, S. Poissonnet und L. Thomé. „Mechanical properties of cubic zirconia irradiated with swift heavy ions“. *Journal of Nuclear Materials* 384.1 (2009), S. 70–76.
- [137] G. Sattonnay, M. Lahrichi, M. Herbst-Ghysel, F. Garrido und L. Thomé. „Stress field induced by swift heavy ion irradiation in cubic yttria stabilized zirconia“. *Journal of Applied Physics* 101.10 (2007), S. 103516.
- [138] J.-M. Costantini, C. Trautmann, L. Thome, J. Jagielski und F. Beuneu. „Swift heavy ion-induced swelling and damage in yttria-stabilized zirconia“. *Journal of Applied Physics* 101.7 (2007), S. 073501.
- [139] I. C. Noyan und J. B. Cohen. *Residual stress: measurement by diffraction and interpretation*. Springer, 2013.
- [140] Element Six. *Synthetic Industrial Diamonds*. URL: <https://www.e6.com/de/>. (Aufgerufen: 01.08.2021).
- [141] Korth Kristalle. *Zirkondioxid*. URL: <https://www.korth.de/material/detail/Zirkondioxid>. (Aufgerufen: 05.10.2021).
- [142] Jožef Stefan Institute, Slovenia. *Tandetron Beschleuniger*. URL: <http://www.rcp.ijs.si/mic/general/accelerator.php>. (Aufgerufen: 02.05.2020).

- [143] S. Campisano, J. Gyulai, J. Kilner und P. Hemment. *High Energy and High Dose Ion Implantation*. Elsevier Science, 1992.
- [144] B. Wolf. *Handbook of Ion Sources*. Taylor & Francis, 1995.
- [145] GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung. *UNILAC Overview*. URL: <https://www.gsi.de/work/beschleunigerbetrieb/beschleuniger/unilac/unilac>. (Aufgerufen: 10.10.2021).
- [146] GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung. *High Current Ion Sources*. URL: https://www.gsi.de/work/beschleunigerbetrieb/beschleuniger/ionenquellen/sources/ion_sources. (Aufgerufen: 10.10.2021).
- [147] L. Groening, S. Mickat, A. Adonin, M. Baschke, X. Du, C. E. Düllmann, H. Hänel, R. Hollinger, E. Jäger, M. Maier et al. „Upgrade of the universal linear accelerator UNILAC for FAIR“. *Proc. IPAC'16* (2016), S. 880–882.
- [148] J. F. Ziegler, J. Biersack und M. Ziegler. „SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter Textbook“. *SRIM Co., Print-on-demand textbook obtainable via http://www.srim.org/SRIM% 5.03* (2008), S. 2009.
- [149] A. Johannes, H. Holland-Moritz und C. Ronning. „Ion beam irradiation of nanostructures: sputtering, dopant incorporation, and dynamic annealing“. *Semiconductor Science and Technology* 30.3 (2015), S. 033001.
- [150] W. J. Weber und Y. Zhang. „Predicting damage production in monoatomic and multi-elemental targets using stopping and range of ions in matter code: Challenges and recommendations“. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 23.4 (2019), S. 100757.
- [151] J. Koike, D. M. Parkin und T. E. Mitchell. „Displacement threshold energy for type IIa diamond“. *Applied Physics Letters* 60.12 (1992), S. 1450–1452.
- [152] J.-M. Costantini und F. Beuneu. „Threshold displacement energy in yttria-stabilized zirconia“. *physica status solidi c* 4.3 (2007), S. 1258–1263.
- [153] Keyence. *3D-Darstellung im digitalen Mikroskop*. URL: https://www.keyence.de/ss/products/microscope/glossary/cat4/3d_display/. (Aufgerufen: 02.10.2021).
- [154] Keyence. *Microscope lighting techniques*. URL: https://www.keyence.com/ss/products/microscope/glossary/cat5/coaxial_illumination/. (Aufgerufen: 02.10.2021).
- [155] P. Toer, L. Reimer, D. MacAdam, W. Samuels, P. Hawkes, A. Schawlow, K. Shimoda, A. Siegman, T. Tamir und H. Lotasch. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 1998.
- [156] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott und D. C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [157] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic force microscope“. *Physical Review Letters* 56.9 (1986), S. 930.
- [158] D. P. Woodruff. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press, 2016.
- [159] D. Nečas und P. Klapetek. „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis“. *Central European Journal of Physics* 10 (1 2012), S. 181–188.
- [160] W. Kiefer. „Raman-Spektroskopie“. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Springer, 1995, S. 117–147.

- [161] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, 2006.
- [162] L. Bayarjargal, C.-J. Fruhner, N. Schrodtr und B. Winkler. „CaCO₃ phase diagram studied with Raman spectroscopy at pressures up to 50 GPa and high temperatures and DFT modeling“. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 281 (2018), S. 31–45.
- [163] Fityk. *Curve fitting and data analysis*. URL: <https://fityk.nieto.pl/>. (2021).
- [164] P. Hohenberg und W. Kohn. „Inhomogeneous Electron Gas“. *Physical Review* 136 (1964), B864–B871.
- [165] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof. „Generalized Gradient Approximation Made Simple“. *Physical Review Letters* 77 (1996), S. 3865–3868.
- [166] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson und M. C. Payne. „First principles methods using CASTEP“. *Z. Kristallogr.* 220 (2005), S. 567–570.
- [167] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, P. Blaha, S. Blügel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso et al. „Reproducibility in density functional theory calculations of solids“. *Science* 351.6280 (2016).
- [168] H. J. Monkhorst und J. D. Pack. „Special points for Brillouin-zone integrations“. *Physical Review B* 13 (1976), S. 5188–5192.
- [169] K. Miwa. „Prediction of Raman spectra with ultrasoft pseudopotentials“. *Physical Review B* 84 (2011), S. 094304.
- [170] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell und H. Wolff. *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [171] J. Szlachetko, D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, M. Pajek, W. Cao, J.-C. Dousse, J. Hozowska, Y. Kayser, M. Szlachetko, M. Kavčič et al. „Application of the high-resolution grazing-emission x-ray fluorescence method for impurities control in semiconductor nanotechnology“. *Journal of Applied Physics* 105.8 (2009), S. 086101.
- [172] Y. Kayser, J. Szlachetko, D. Banaś, W. Cao, J.-C. Dousse, J. Hozowska, A. Kubala-Kukuś und M. Pajek. „High-energy-resolution grazing emission X-ray fluorescence applied to the characterization of thin Al films on Si“. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 88 (2013), S. 136–149.
- [173] A. Kubala-Kukuś, D. Banaś, W. Cao, J.-C. Dousse, J. Hozowska, Y. Kayser, M. Pajek, M. Salomé, J. Susini, J. Szlachetko et al. „Observation of ultralow-level Al impurities on a silicon surface by high-resolution grazing emission x-ray fluorescence excited by synchrotron radiation“. *Physical Review B* 80.11 (2009), S. 113305.
- [174] Y. Kayser, J. Sá und J. Szlachetko. „Nanoparticle characterization by means of scanning free grazing emission X-ray fluorescence“. *Nanoscale* 7.20 (2015), S. 9320–9330.
- [175] H. Riesemeier, K. Ecker, W. Görner, B. R. Müller, M. Radtke und M. Krumrey. „Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II“. *X-Ray Spectrometry: An International Journal* 34.2 (2005), S. 160–163.
- [176] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter und J. Susini. „A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra“. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62.1 (2007), S. 63–68.
- [177] I. Zizak. „The mySpot beamline at BESSY II“. *Journal of large-scale research facilities JLSRF* 2 (2016), S. 102.

- [178] M. Yasaka et al. „X-ray thin-film measurement techniques“. *The Rigaku Journal* 26.2 (2010), S. 1–9.
- [179] J. Daillant und A. Gibaud. *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*. Bd. 770. Springer, 2008.
- [180] H. Kiessig. „Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten“. *Annalen der Physik* 402.7 (1931), S. 769–788.
- [181] G. Vignaud und A. Gibaud. „REFLEX: a program for the analysis of specular X-ray and neutron reflectivity data“. *Journal of Applied Crystallography* 52.1 (2019), S. 201–213.
- [182] J. A. Nelder und R. Mead. „A simplex method for function minimization“. *The Computer Journal* 7.4 (1965), S. 308–313.
- [183] R. A. Schwarzer, D. P. Field, B. L. Adams, M. Kumar und A. J. Schwartz. „Present state of electron backscatter diffraction and prospective developments“. *Electron backscatter diffraction in materials science*. Springer, 2009, S. 1–20.
- [184] B. L. Adams, S. R. Kalidindi und D. T. Fullwood. „Electron backscatter diffraction microscopy and basic stereology“. *Microstructure sensitive design for performance optimization*. Elsevier Inc (2013), S. 341–371.
- [185] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, 2015.
- [186] Oxford Instruments. *AZtec Manual*. 2021.
- [187] H. Topsoe. „Geometric factors in four point resistivity measurement“. *Bulletin* 472.13 (1968), S. 63.
- [188] S. Pathak und S. R. Kalidindi. „Spherical nanoindentation stress–strain curves“. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 91 (2015), S. 1–36.
- [189] J. Hay. „Introduction to instrumented indentation testing“. *Experimental techniques* 33.6 (2009), S. 66–72.
- [190] A. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Mechanical Engineering Series. Springer New York, 2011.
- [191] W. C. Oliver und G. M. Pharr. „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“. *Journal of Materials Research* 7.6 (1992), S. 1564–1583.
- [192] W. C. Oliver und G. M. Pharr. „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology“. *Journal of Materials Research* 19.1 (2004), S. 3–20.
- [193] P. Köllensperger, W. Karl, M. Ahmad, W. Pike und M Green. „Patterning of platinum (Pt) thin films by chemical wet etching in Aqua Regia“. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 22.6 (2012), S. 067001.
- [194] S. E. Babb Jr, P. E. Chaney und B. B. Owens. „Melting Properties of KNO_3 under Pressure“. *The Journal of Chemical Physics* 41.7 (1964), S. 2210–2211.
- [195] C. Q. Sun, H Xie, W Zhang, H Ye und P Hing. „Preferential oxidation of diamond {111}“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 33.17 (2000), S. 2196.
- [196] S. Solin und A. Ramdas. „Raman spectrum of diamond“. *Physical Review B* 1.4 (1970), S. 1687.
- [197] D. S. Knight und W. B. White. „Characterization of diamond films by Raman spectroscopy“. *Journal of Materials Research* 4.2 (1989), S. 385–393.

- [198] A. C. Ferrari und J. Robertson. „Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond“. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362.1824 (2004), S. 2477–2512.
- [199] A. C. Ferrari und J. Robertson. „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon“. *Physical review B* 61.20 (2000), S. 14095.
- [200] V. Mortet, A. Taylor, Z. V. Živcová, D. Machon, O. Frank, P. Hubík, D. Trémouilles und L Kavan. „Analysis of heavily boron-doped diamond Raman spectrum“. *Diamond and Related Materials* 88 (2018), S. 163–166.
- [201] A. C. Thompson, D. Vaughan et al. *X-ray Data Booklet*. Bd. 8. 4. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, CA, 2001.
- [202] J. A. Bearden. „X-ray wavelengths“. *Reviews of Modern Physics* 39.1 (1967), S. 78.
- [203] A. Feinberg und C. H. Perry. „Structural disorder and phase transitions in ZrO_2 - Y_2O_3 system“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 42.6 (1981), S. 513–518.
- [204] D. Steele und B. Fender. „The structure of cubic $ZrO_2:YO_{1.5}$ solid solutions by neutron scattering“. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7.1 (1974), S. 1.
- [205] T. Hirata, E. Asari und M. Kitajima. „Infrared and Raman spectroscopic studies of ZrO_2 polymorphs doped with Y_2O_3 or CeO_2 “. *Journal of Solid State Chemistry* 110.2 (1994), S. 201–207.
- [206] G. P. Cousland, R. A. Mole, M. M. Elcombe, X. Cui, A. E. Smith, C. M. Stampfl und A. P. Stampfl. „Investigation of the vibrational properties of cubic yttria-stabilized zirconia: A combined experimental and theoretical study“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75.3 (2014), S. 351–357.
- [207] A. Bosak, I. Fischer, M. Krisch, V. Brazhkin, T. Dyuzheva, B. Winkler, D. Wilson, D. Weidner, K. Refson und V. Milman. „Lattice dynamics of stishovite from powder inelastic X-ray scattering“. *Geophysical Research Letters* 36.19 (2009).
- [208] B. Wehinger, A. Bosak, A. Chumakov, A. Mirone, B. Winkler, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. Brazhkin, T. Dyuzheva und M. Krisch. „Lattice dynamics of coesite“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.27 (2013), S. 275401.
- [209] Y. Xu, H. Naramoto, K. Narumi, K. Miyashita, T. Kamiya und T. Sakai. „Strong anti-Stokes luminescence from H^+ -irradiated diamond“. *Applied Physics Letters* 83.10 (2003), S. 1968–1970.
- [210] J. Walker. „Optical absorption and luminescence in diamond“. *Reports on Progress in Physics* 42.10 (1979), S. 1605.
- [211] J. Steeds, T. Davis, S. Charles, J. Hayes und J. Butler. „3H luminescence in electron-irradiated diamond samples and its relationship to self-interstitials“. *Diamond and Related Materials* 8.10 (1999), S. 1847–1852.
- [212] C. Manfredotti, S. Calusi, A. Giudice, L. Giuntini, M. Massi, P. Olivero und A. Re. „Luminescence centers in proton irradiated single crystal CVD diamond“. *Diamond and Related Materials* 19.7-9 (2010), S. 854–860.
- [213] W. Schilling. „Self-interstitial atoms in metals“. *Journal of Nuclear Materials* 69 (1978), S. 465–489.
- [214] I. Alencar, J. Ruiz-Fuertes, K. Schwartz, C. Trautmann, L. Bayarjargal, E. Haussühl und B. Winkler. „Irradiation effects in CaF_2 probed by Raman scattering“. *Journal of Raman spectroscopy* 47.8 (2016), S. 978–983.

- [215] A. Winkelmann. „Principles of depth-resolved Kikuchi pattern simulation for electron backscatter diffraction“. *Journal of microscopy* 239.1 (2010), S. 32–45.
- [216] A. Markwitz, F. Prokert, M. Waldschmidt und G. Demortier. „X-ray reflectivity investigation of near-surface density changes induced in Al–Au multilayers by high-current ion beam bombardment“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 143.3 (1998), S. 422–426.
- [217] R. Stachura, A. Kubala-Kukuś, D. Banaś, I. Stabrawa, K. Szary, P. Jagodziński, G. Aquilanti, I. B. Mihalić, M. Pajek, J. Semaniak et al. „Application of Synchrotron Radiation Based X-ray Reflectometry in Analysis of TiO₂ Nanolayers, Unmodified and Irradiated with Xe^{q+} Ions“. *Acta Physica Polonica, A*. 137.1 (2020).
- [218] H. Sumiya. „Novel Development of High-Pressure Synthetic Diamonds Ultra-Hard Nano-Polycrystalline Diamonds“. *SEI Technical Review* 74 (2012), S. 15–23.
- [219] C. Trautmann, J. M. Costantini, A. Meftah, K. Schwartz, J. P. Stoquert und M. Toulemonde. „Swelling of SiO₂ quartz induced by energetic heavy ions“. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 504 (1997).
- [220] R. D. Shannon. „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 32.5 (1976), S. 751–767.
- [221] R. Ruh, H. Garrett, R. Domagala und N. Tallan. „The System Zirconia-Hafnia“. *Journal of the American Ceramic Society* 51.1 (1968), S. 23–28.
- [222] D. Schwen und E. M. Bringa. „Atomistic simulations of swift ion tracks in diamond and graphite“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 256.1 (2007), S. 187–192.
- [223] M. Lang, F. Djurabekova, N. Medvedev, M. Toulemonde und C. Trautmann. „Fundamental Phenomena and Applications of Swift Heavy Ion Irradiations“. *Comprehensive Nuclear Materials* (2020), S. 485–516.

Danksagung

Die Anfertigung dieser Dissertation ist mit der Unterstützung vieler Menschen erfolgt. Mein Dank gilt vor allem:

- Björn für die Betreuung, die fortwährende Unterstützung, seinen Anspruch, die bestmögliche Ausbildung zu gewährleisten und für die Herausforderungen, an denen ich wachsen konnte.
- Christina für die Betreuung, das Teilen von Erfahrungen und Ideen, ihren Rat und Unterstützung.
- der Helmholtz Graduate School for Hadron and Ion Research für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes sowie die zusätzliche Förderung und das Ermöglichen einer strukturierten Promotionsausbildung.
- allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Kristallographie der Goethe Universität, die mich mit wissenschaftlichen Diskussionen, Hilfe und Rat unterstützt haben. Ebenso gilt mein Dank den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Materialforschung des GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, mit denen ich im Laufe dieses Projektes zusammenarbeiten konnte.
- allen Co-Autoren der im Zuge dieser Dissertation entstandenen Publikationen und den Mitgliedern des Ion Implantation Laboratory der Federal University of Rio Grande do Sul, des Deutschen GeoForschungsZentrums Potsdam, der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin, des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg, die meine wissenschaftliche Arbeit unterstützt haben.
- Wolfgang, für die gute Reisebegleitung in Brasilien, allen wissenschaftlichen und persönlichen Rat und nicht zuletzt für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- meinen Freunden, meiner Familie und vor allem meinen Eltern für die grenzenlose Unterstützung.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, an denen Inhalte anderer Werke im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, mit Quellen- bzw. Herkunftsangaben kenntlich gemacht habe. Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Frankfurt am Main, den 11.04.2022

(Katja Dorothee Bunk)

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Katja Dorothee Bunk
Geburtsdatum: 18. November 1992
Geburtsort: Frankenthal
Staatsangehörigkeit: Deutsch



Ausbildung

10/2018–4/2022

Doktorandin, Geowissenschaften/Mineralogie, Kristallographie
Goethe-Universität Frankfurt, Deutschland

Titel: Strahlungsinduzierte Schädigung von Diamant und Zirconiumdioxid

Betreuer: Prof. B. Winkler & Prof. C. Trautmann

02/2016–09/2018

Master of Science, Geowissenschaften/Mineralogie
Goethe-Universität Frankfurt, Deutschland

Masterarbeit: Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von Pb_2SnO_4 hinsichtlich einer Anwendung als Elektronenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien

Betreuer: Prof. B. Winkler & AR Dr. E. Haussühl

10/2012–02/2016

Bachelor of Science, Geowissenschaften
Goethe-Universität Frankfurt, Deutschland

Bachelorarbeit: Structural transformation of Molybdenum Carbide - Graphite composites induced by irradiation with Au-ions

Betreuer: Prof. B. Winkler & Dr. M. Tomut

08/2003–03/2012

Allgemeine Hochschulreife

Integrierte Gesamtschule Ernst Bloch, Ludwigshafen, Deutschland

Weiterbildungen

2018–2021

Helmholtz Graduate School for Hadron and Ion Research (HGS-HIRe for FAIR)

2021

Circular Economy – Sustainable Materials Management
coursera.org, online

2020

Python Data Science
edX.org, online

19. – 23. August 2019

CASTEP Training Workshop
Department of Materials, Oxford University

11. – 13. März 2018

Crystal Structure refinement with JANA2006, Short Course
Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Auszeichnung

2020

Stiftung Girsch Excellence Award
In Anerkennung herausragender Leistungen im Promotionsprojekt

Publikationen

2021

K. Bunk, I. Alencar, W. Morgenroth, F. Bertram, C. Schmidt, D. Zimmer, P. Gruszka, M. Hanefeld, L. Bayarjarga, C. Trautmann, and B. Winkler, 2021, Surface and subsurface damage in 14 MeV Au ion-irradiated diamond. *Journal of Applied Physics* **130**:105303

2020

D. Spahr, M. Stekiel, D. Zimmer, L. Bayarjargal, K. Bunk, W. Morgenroth, V. Milman, K. Refson, D. Jochym, P. J. P. Byrne and B. Winkler, 2020, Pressure-induced Pb–Pb bonding and phase transition in Pb_2SnO_4 . *Acta Crystallographica Section B*. **6**:979-991

2016

E. Quaranta, A. Bertarelli, K. Bunk, F. Carra, J. Guardia Valenzuela, P. D. Hermes, C. Hubert, P. Nocera, C. Porth, S. Redaelli, A. Rossi, N. Simos, M. Tomut, Radiation-induced effects on LHC collimator materials under extreme beam conditions. CERN-ACC-2016-0063

Konferenzbeiträge

2021

K. Bunk, I. Alencar, W. Morgenroth, F. Bertram, C. Schmidt, D. Zimmer, P. Gruszka, L. Bayarjargal, C. Trautmann, and B. Winkler. Surface and subsurface modifications of ion-irradiated diamonds. *31st International Conference on Diamond and Carbon Materials, online* (Poster)

K. Bunk, I. Alencar, W. Morgenroth, F. Bertram, C. Schmidt, D. Zimmer, P. Gruszka, L. Bayarjargal, C. Trautmann, and B. Winkler. Surface modifications of ion-irradiated diamonds. *29. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie – DGK, online* (Vortrag)

K. Bunk, W. Morgenroth, I. Alencar, F. Bertram, C. Schmidt, P. Gruszka, L. Bayarjargal, C. Trautmann, and B. Winkler. Surface modifications of ion-irradiated diamonds. *Ion Beams in Materials Engineering and Characterizations, online* (Vortrag)

2020

K. Bunk, I. Alencar, W. Morgenroth, C. Trautmann, and B. Winkler. Radiation induced defects in diamonds. *Joint Polish-German Crystallographic Meeting 2020, Wroclaw/Poland* (Poster)

K. Bunk, I. Alencar, W. Morgenroth, M. Hanefeld, C. Trautmann, and B. Winkler. Ion-irradiation induced swelling and structural changes of diamonds. *APPA R&D Collaboration Meeting 2020, Darmstadt/Deutschland* (Poster)