

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

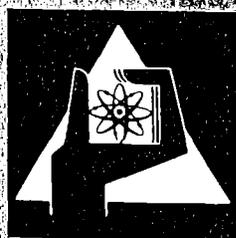
Dezember 1977

KFK 2562

Institut für Angewandte Kernphysik

**Änderung der supraleitenden Eigenschaften von  
Aluminium durch Selbstionenbeschuß bei tiefen  
Temperaturen**

P. Ziemann



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.  
KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 2562

Institut für Angewandte Kernphysik

Änderung der supraleitenden Eigenschaften von Aluminium durch Selbst-  
ionenbeschuß bei tiefen Temperaturen<sup>\*)</sup>

von

Paul Ziemann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe  
<sup>\*)</sup> von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (T.H.)  
genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt und diskutiert Experimente, in denen Aluminium-Filme bei tiefen Temperaturen ( $< 7$  K) mit Selbstopionen bestrahlt wurden. Dabei sollte untersucht werden, inwiefern in den Filmen vorhandener Sauerstoff den Grad der so erzeugten Gitterstörungen beeinflusst und welche Auswirkung diese Störungen dann auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  haben.

Die Herstellung der Al-Filme mit verschiedenem Sauerstoffgehalt erfolgte durch Aufdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur, der jeweilige Sauerstoffgehalt  $c_o$  wurde mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung von  $^4\text{He}^+$ -Ionen bestimmt. Für Filme mit  $c_o \leq 7$  At. % findet man einen linearen Zusammenhang zwischen der Übergangstemperatur  $T_{co}$  und  $c_o$  (Steigung  $0.04$  K/At. %). Dieser Zusammenhang wird mit Hilfe eines einfachen Modells der granularen Struktur diskutiert. Es ergibt sich daraus die Abschätzung, daß selbst für geringe Sauerstoffkonzentrationen ( $c_o \leq 7$  At. %) die Al-Körner in der granularen Struktur von einer etwa einmolekularen Oxidschicht umgeben sind.

Die Al-Filme verschiedenen Sauerstoffgehalts wurden mit  $500$  keV  $\text{Al}^{++}$ -Ionen und Fluenzen zwischen  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \lesssim \phi \lesssim 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Die zu dieser Energie gehörige projizierte Reichweite der Ionen ist wesentlich größer als die Filmdicke. Es handelte sich also um ein reines Durchschußexperiment. Insgesamt findet man eine starke Abhängigkeit der jeweils durch die Bestrahlung hervorgerufenen Änderungen des spezifischen Widerstands und der Übergangstemperatur von der Ausgangssauerstoffkonzentration  $c_o$ . Auch das Ausheilverhalten der bestrahlten Filme zeigt diese Abhängigkeit.

Aus den Ergebnissen läßt sich ein für hohe Fluenzen, in Filmen mit hohen Sauerstoffkonzentrationen maximal erreichbares  $T_c$  von  $3.49 \pm 0.05$  K angeben, ferner liefert die Extrapolation auf  $c_o = 0$  eine maximale  $T_c$ -Erhöhung von  $(\Delta T_c)_{\text{max}} = 0.22 \pm 0.11$  K.

Als Ursache für die starke  $c_o$ -Abhängigkeit des spezifischen Widerstands und  $T_c$  wird die Stabilisierung von bestrahlungs-induzierten Defekten in Form von "Defekt-Komplexen" durch den Sauerstoff angesehen. Dieser Mechanismus wird auch an Hand von Ausheilkurven diskutiert.

In Proben mit geringem Sauerstoffgehalt ( $c_o \leq 3.6$  At. %) tritt die Bildung von Defekt-Komplexen erst im Bereich hoher Fluenzen auf ( $\phi \gtrsim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). Für geringere Fluenzen dagegen zeigen sich noch zwei charakteristische Bereiche.

Im Fluenzbereich I ( $10^{13} \text{ cm}^{-2} \lesssim \phi \lesssim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) findet man einen steilen Anstieg des spezifischen Widerstands begleitet von einer  $T_c$ -Erhöhung von etwa 0.1 K, beides nahezu unabhängig von  $c_o$ . Dieser Effekt wird mit Hilfe eines Stoßkaskaden-Modells eingehend diskutiert. Die Interpretation der Ausheilkurven ergibt dann den Schluß, daß Frenkelpaare in reinem Al eine  $T_c$ -Erhöhung von 0.33 K/% F.P. bewirken.

Im Fluenzbereich II ( $10^{14} \text{ cm}^{-2} \lesssim \phi \lesssim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) beobachtet man eine  $T_c$ -Abnahme, die bei  $c_o = 3.6 \text{ At. \%}$  jedoch wieder verschwindet. Dieser Effekt wird durch bestrahlungsinduziertes Ausheilen von Störungen, die beim Aufdampfen des Films erzeugt wurden, erklärt.

In einem weiteren Tieftemperaturbestrahlungsexperiment wurden die Al-Filme im Gegensatz zum Durchschußexperiment mit Al-Ionen implantiert. Dabei ergibt sich qualitativ eine völlige Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Durchschußexperiments. Für die Sättigungswerte bei hohen Fluenzen von spezifischem Widerstand und  $T_c$  ist diese Übereinstimmung auch quantitativ, die Werte werden jedoch mit geringeren Fluenzen erreicht.

Dieses Implantationsexperiment widerlegt die in der Literatur zu findende Auffassung, daß die beobachteten  $T_c$ -Erhöhungen auf Rückstoßimplantation von Sauerstoff aus dem Oberflächenoxid zurückzuführen sind.

# Influence of Low Temperature Selfion Bombardement on the Superconducting Properties of Evaporated Aluminium Films

## Abstract

Evaporated Al-films were irradiated at low temperature ( $< 7$  K) with self-ions. The influence of oxygen present in the layers on the radiation damage and on the superconducting transition temperature  $T_c$  was investigated.

Al-films with different oxygen contents were prepared by evaporation at room temperature in an oxygen atmosphere. The oxygen content  $c_o$  in the layers was determined by Rutherford backscattering of  $^4\text{He}^+$ -ions.

A linear relationship between the transition temperature of the as evaporated layers  $T_{c0}$  and  $c_o$  was found in films with  $c_o \lesssim 7$  at. % (slope 0.04 K/at. %). This relationship is discussed within a simple model of the granular structure. Therefrom it is estimated that even for low oxygen concentrations the aluminium grains in a granular structure are surrounded by a monomolecular oxide layer.

The Al-films with different oxygen contents were irradiated with 500 keV Al-ions and fluences in the range of  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \lesssim \phi \lesssim 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . With this energy the ion's projected ranges appreciably exceeded the film thickness. A strong correlation of the radiation induced changes of resistivity and  $T_c$  with  $c_o$  was found. The annealing behaviour showed a strong dependence on  $c_o$ , too. From the results a maximum  $T_c$  of  $3.49 \pm 0.05$  K could be extrapolated for high irradiation fluences and high oxygen contents. From the extrapolation to  $c_o = 0$  a maximum increase of  $T_c$   $(\Delta T_c)_{\text{max}} = 0.22 \pm 0.11$  K was obtained.

The strong dependence of the resistivity and  $T_c$  on  $c_o$  is explained by the stabilisation of radiation induced defects by oxygen in form of defect-impurity complexes. The complex-formation is also discussed taking into account the results from the annealing curves.

In samples with low oxygen content the formation of defect-complexes occurred only in the range of high fluences ( $\phi \gtrsim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). For low fluences however, two characteristic areas were observed. In the fluence range I ( $10^{13} \text{ cm}^{-3} \lesssim \phi \lesssim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) a steep raise of the resistivity was found accompanied by a  $T_c$  increase of approximately 0.1 K both almost independently of  $c_o$ . This effect is discussed in detail within a collision-cascade model. Together with the interpretation of the annealing curves it can be concluded that in pure aluminium Frenkel pairs (F.P.) give a  $T_c$ -increase of 0.33 K/1 % F.P..

In the fluence range II ( $10^{14} \text{ cm}^{-2} \leq \phi \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) a  $T_c$  decrease was observed which vanishes at  $c_o = 3.6 \text{ at. \%}$ . This effect is explained by radiation induced annealing of disorder introduced into the layer during the evaporation.

In a second irradiation experiment at low temperature the Al-films were implanted with Al-ions. It was found a qualitatively total agreement with the experiments where the Al-ions penetrated the films and came to rest in the substrate. For the saturation values of the resistivity and  $T_c$  this agreement was quantitative, the saturation values however, were reached at lower fluences. The results of the implantation experiments refute the interpretation suggesting that the observed  $T_c$ -increases are due to recoil implantation of oxygen from the surface oxide.

Einleitung.....	1
1. Experimentelle Durchführung.....	3
1.1 Herstellung der Al-Filme.....	3
1.2 Rückstremessungen.....	4
1.3 Implantationsanlage.....	5
1.4 Experimentelle Einrichtungen für die Bestrahlung.....	
1.4.1 Implantationskryostat.....	6
1.4.2 Meßtank und Probenhalterung.....	6
1.4.3 Unterdrückung von Sekundärteilchen und Vakuumbedingungen..	8
1.4.4 Temperaturbestimmung und Stromspannungsmessungen.....	9
2. Ergebnisse der Messungen vor Bestrahlung.....	
2.1 Charakterisierung der Filme durch Rutherford-Rückstreuung.....	12
2.2 Spezifischer Widerstand und Restwiderstandsverhältnis der Ausgangsfilme.....	18
2.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	21
3. Ergebnisse und Diskussion der Bestrahlungsexperimente.....	
3.1 Durchschußexperimente.....	
3.1.1 Bestrahlungsbedingungen.....	26
3.1.2 Änderung des spezifischen Widerstands durch Bestrahlung..	26
3.1.3 Änderung der Übergangstemperatur durch Bestrahlung.....	33
3.1.4 Ausheilverhalten der bestrahlten Filme.....	39
3.1.5 Diskussion der Ergebnisse.....	42
3.2 Implantationsexperiment.....	56
3.2.1 Implantationsbedingungen.....	57
3.2.2 Änderung des spezifischen Widerstands durch Implantation..	58
3.2.3 Änderung der Übergangstemperatur durch die Implantation..	60
3.2.4 Diskussion der Implantationsergebnisse.....	63
Anhang I	
Eichkurve zur Bestimmung des Sauerstoffgehalt aus der Rutherford-Rückstreuung.....	68
Anhang II	
Size-Effekt-Korrektur.....	69
Anhang III	
Fehleranalyse.....	70
Anhang IV	
Diskussion eines Stabilitätskriteriums nach Nagel und Tauc..	75
Literaturverzeichnis.....	76

## Einleitung

Die Möglichkeit einer Erhöhung der Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  einfacher Metalle durch Erzeugung starker Gitterstörungen wurde bereits in einer Reihe von Experimenten aufgezeigt /1,2,3/. Dabei benützte man entweder die abschreckende Kondensation oder aber die Kaltverformung. Der Grad der Gitterstörung, welcher mit diesen beiden Techniken erreicht wird, ist jedoch stark verschieden und man wünscht sich deshalb ein Experiment, in welchem dieser Parameter über einen möglichst großen Bereich einstellbar ist. Eine solche Möglichkeit besteht in der Bestrahlung von Metallfilmen mit Selbstionen bei tiefen Temperaturen.

Aluminium scheint hier besonders interessant, weil dieses Metall beim Vergleich der Ergebnisse der abschreckenden Kondensation und der Kaltverformung folgendes Ausnahmeverhalten aufweist. Während alle anderen Metalle, die sich durch abschreckende Kondensation im  $T_c$  erhöhen ließen, diesen Effekt auch bei der Kaltverformung von Folien zeigten, beobachtete man mit dieser Technik für Aluminium keine Erhöhung größer als  $\Delta T_c = 0.1 \text{ K}$  /3/. Dies war bereits ein starker Hinweis darauf, daß die bei der abschreckenden Kondensation erzeugte Gitterstörung des Aluminiums durch den Einbau von Restgasen, insbesondere des Sauerstoffs, stabilisiert wurde. Seine starke Beeinflußbarkeit durch Einbau von Sauerstoff, zeigt Aluminium auch durch eine weitere spezielle Eigenschaft. Wird es durch Aufdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur hergestellt, so bildet sich eine granulare Struktur aus, d.h. Metallkörner umgeben von Oxid. Auch dieses granulare Aluminium besitzt bereits eine erhöhte Übergangstemperatur /4,5,6/.

Hauptziel des durchgeführten Bestrahlungsexperiments war es deshalb, den Einfluß des Sauerstoffs auf die Erzeugung und Stabilisierung von Gitterstörungen in Aluminium zu untersuchen, sowie deren Auswirkung auf die Übergangstemperatur.

Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Stabilisierung der bei Bestrahlung entstehenden Gitterstörung ist jedoch nicht auf Aluminium beschränkt, vielmehr von grundsätzlicher Bedeutung für jedes Experiment, in welchem aufgedampfte Filme mit Schwerionen hoher Fluenzen ( $> 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) bestrahlt werden und die Auswirkung auf  $T_c$  untersucht wird. Besonders stark ausgeprägt ist er, wie zu erwarten, bei den Übergangsmetallen wie Mo und V /7,8/.

Ein weiteres Ziel der Arbeiten war es, Durchstrahlungsexperimente (die Al-Teilchen durchdringen den Film und kommen erst im Substrat zur Ruhe) mit der Implantation von Selbstionen (die Al-Teilchen kommen im Film zur Ruhe) zu vergleichen. Ferner sollte das Implantationsexperiment einen direkten Vergleich mit Ergebnissen einer französischen Arbeitsgruppe ermöglichen /9,10/.

Diese Aufgabenstellung erforderte folgende Gliederung der experimentellen Durchführung:

Es wurden Al-Filme mit verschiedenem Sauerstoffgehalt durch Aufdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt (dies wird in Abschnitt 1.1 beschrieben) und ihr Sauerstoffgehalt  $c_o$  mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung bestimmt (Abschnitt 1.2 und 2.1). Zur weiteren Charakterisierung der Filme diente die Messung der spezifischen Widerstände bei 300 K und 4.2 K, sowie des Restwiderstandsverhältnisses und der Übergangstemperatur vor Bestrahlung  $T_{co}$  (Abschnitt 2.2 und 2.3). Die Filme mit verschiedener Sauerstoffkonzentration  $c_o$  wurden dann bei Temperaturen tiefer als 10 K mit Selbstionen der Energie 500 keV (Durchschuß) über einen möglichst großen Fluenzbereich bestrahlt. Meßgrößen waren dabei die Änderung des spezifischen Widerstands und der Übergangstemperatur als Funktion der Fluenz, sowie das Ausheilverhalten der bestrahlten Filme (Abschnitt 3.1). In einem weiteren Tieftemperaturbestrahlungsexperiment schließlich wurden Selbstionen in Filme mit verschiedenem Sauerstoffgehalt implantiert, die Meßgrößen waren dabei dieselben wie im Durchschußexperiment (Abschnitt 3.2).

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse beider Bestrahlungsexperimente findet sich in den Abschnitten 3.1 und 3.2.. Es sei jedoch schon hier darauf hingewiesen, daß Sauerstoff einen starken Einfluß auf den durch Bestrahlung erreichbaren Störgrad besitzt.

## 1. Experimentelle Durchführung

### 1.1 Herstellung der Al-Filme

Die Fragestellung der Arbeit erforderte Al-Filme deren Sauerstoffgehalt sich über einen Bereich erstrecken sollte, dessen Grenzen gegeben waren zum einen durch eine möglichst geringe Sauerstoffkonzentration der Filme und zum anderen durch Sauerstoffanteile, die ausreichten, um in der entstehenden granularen Struktur die maximal erreichbare Übergangstemperatur zur Supraleitung zu stabilisieren. Experimentell wurde dies durch Aufdampfen der Schichten mit Hilfe einer 2 kW Elektronenkanone realisiert, wobei für die möglichst sauerstofffreien Proben die damit erreichbaren sehr hohen Aufdampfraten ausgenutzt wurden und der gezielte Einbau von Sauerstoff durch Aufdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre bei geringen Raten erreicht wurde. Über ein Nadelventil konnte der Sauerstoffpartialdruck variiert und dadurch der Sauerstoffgehalt der Proben beeinflusst werden. Eine weitere Möglichkeit hierfür bestand natürlich in einer Veränderung der Aufdampfrate. Um eine möglichst hohe Tiefenhomogenität der Sauerstoffverteilung zu erreichen, erwies es sich als nötig, die Substrate zunächst abzudecken, bis sich bei vorgegebener Aufdampfrate ein Gleichgewicht zwischen der "Getterwirkung" des verdampfenden Aluminiums und dem Nachströmen von Sauerstoff eingestellt hatte.

Ausgangsmaterial war Aluminium der Reinheit 99.999 % (Koch-Light Laboratories LTD), das benützte Aufdampfboot bestand aus Tantal mit einer Bodenplatte aus Molybdän. Bei jedem Aufdampfprozeß wurden gleichzeitig 10 Filme hergestellt, um eine Reproduzierbarkeitsprüfung der Bestrahlungsergebnisse zu ermöglichen. Benützte Substrate waren zum einen amorpher Quarz für die zur Bestrahlung bestimmten Schichten und Kohlenstoff (Sigradur der Firma SIGRI Elektrographit GmbH) für die Proben, an denen Rückstreuungsmessungen zur Sauerstoffbestimmung vorgenommen wurden. Die Abmessungen beider Arten von Substraten, die vollständig bedampft wurden, betrug 5 mm x 50 mm x 1 mm, ihre Vorbehandlung bestand in einem Ausheizen auf etwa 800° C im Rezipienten bei Drücken der Größenordnung  $10^{-5}$  Torr. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen war jedoch stets Raumtemperatur (R.T.). Die Dicke der Filme, die ebenso wie die Aufdampfrate mit einem Schwingquartz kontrolliert wurde, erstreckte sich über einen Bereich von 1200 Å bis 2300 Å. Die Vakuumbedingungen und Aufdampfzeiten der benutzten Filme sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Nr.	c <sub>o</sub> At. %	P <sub>1</sub> Torr	P <sub>2</sub> Torr	P <sub>3</sub> Torr	Rate Å / sec	T <sub>s</sub>
1	≤ 0.5	1.3 · 10 <sup>-8</sup>	-	6 · 10 <sup>-7</sup>	350	R.T.
2	≤ 0.5	1.3 · 10 <sup>-8</sup>	4 · 10 <sup>-6</sup>	4 · 10 <sup>-6</sup>	150	R.T.
3	≤ 0.5	1 · 10 <sup>-8</sup>	7 · 10 <sup>-6</sup>	7.5 · 10 <sup>-6</sup>	110	R.T.
4	1.4	2.4 · 10 <sup>-9</sup>	6 · 10 <sup>-5</sup>	6 · 10 <sup>-5</sup>	100	R.T.
5	3.6	8 · 10 <sup>-7</sup>	6 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	45	R.T.
6	7	3.3 · 10 <sup>-8</sup>	8 · 10 <sup>-5</sup>	6 · 10 <sup>-5</sup>	15	R.T.
7	40	1.9 · 10 <sup>-8</sup>	9 · 10 <sup>-5</sup>	8.5 · 10 <sup>-5</sup>	20	R.T.

c<sub>o</sub> Sauerstoffkonzentration, bestimmt durch Rückstreuung (siehe 2.1);

P<sub>1</sub> Druck vor dem Aufdampfen;

P<sub>2</sub> Druck nach Sauerstoffeinlaß;

P<sub>3</sub> Druck während des Aufdampfens;

T<sub>s</sub> Substrattemperatur

## 1.2 Rückstremessungen

Der apparative Aufbau zur Rückstremessung an den Filmen und die dazu benützte Elektronik ist ausführlich beschrieben in /11/. Es werden deshalb nur die wichtigsten Parameter zusammengestellt.

Die Einfallsenergie, auf welche die <sup>4</sup>He<sup>+</sup>-Teilchen durch einen Beschleuniger vom Van-de-Graaff-Typ gebracht wurden, betrug 2 bzw. 2.3 MeV, ihre Einfallsrichtung war stets parallel zur Oberflächennormalen der Filme. Strahlquerschnitt und Strahldivergenz wird durch ein Blendensystem auf 1 mm<sup>2</sup> bzw. ≤ 0.02° festgelegt. Der Nachweis aller He-Teilchen, die unter einem Winkel von 165° rückgestreut werden, erfolgt durch einen Siliziumoberflächensperrschichtzähler, der von ihm erfaßte Raumwinkel beträgt 4.6 msterad. Die Energieauflösung des gesamten Nachweissystems liegt bei 20 keV.

Um bei implantierten Filmen Rückstremessungen sowohl an bestrahlten wie auch an nichtbestrahlten Stellen durchführen zu können, ist der Probenhalter in der Höhe verstellbar. Ferner ist er zur Unterdrückung von Sekundärelektronen von einem negativ vorgespannten Faraday-Becher umgeben. Die im Experiment benützten Ionenströme betragen etwa 15 nA, die gesamte integrierte Ladung pro Spektrum 20 µCb.

### 1.3 Implantationsanlage

Die Bestrahlungsversuche wurden mit Hilfe eines 350 kV Schwerionenbeschleunigers der Firma DANFYSIK durchgeführt. Seinen prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 1. Die Ionen werden in einer Ionenquelle vom Nielsen-Typ erzeugt und dann durch die Extraktionslinse auf 20 keV vorbeschleunigt. Dies ist gleichzeitig die Eintrittsenergie aller erzeugten Ionen in den 90°-Ablenkmagneten, der eine Massentrennung ermöglicht. Die Trennschärfe  $\Delta M/M$  beträgt 1 : 200. Intensität, Durchmesser und Position des Ionenstrahls kann nach dem Magneten mit einem "Scanner" gemessen und durch Linse I beeinflusst werden. Es folgt eine weitere Linse und die eigentliche Beschleunigungsstrecke, deren kontinuierlich einstellbare Hochspannung von einer Kaskade geliefert wird. Zur Optimierung der Strahlführung sehr nützlich sind die zwei weiteren Strahl-"Scanner".

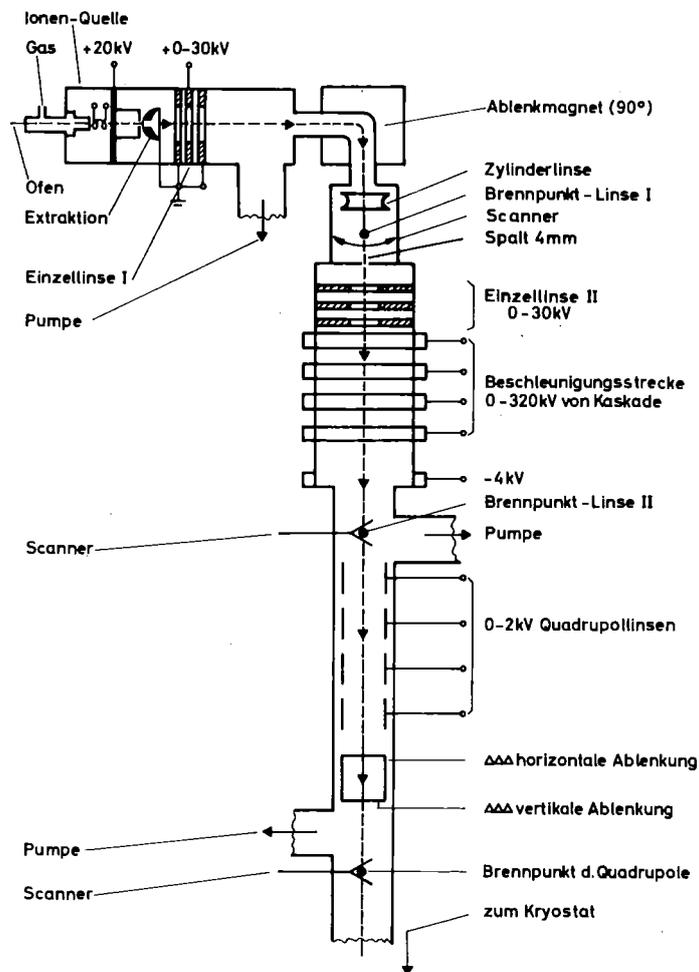


Abb. 1 Aufbau der Implantationsanlage

Um eine über die Probenfläche homogene Bestrahlung zu erreichen, wird der Ionenstrahl durch elektrostatische Ablenkplatten horizontal und vertikal mit einer Frequenz von etwa 1 kHz bewegt. Man erhält dadurch Bestrahlungsflächen bis zu 90 x 90 mm mit einer Abweichung der Homogenität von maximal  $\pm 1\%$  laut Hersteller. Das Vakuum der Anlage wird erzeugt von Turbomolekularpumpen, der Druck im Beschleunigerrohr während des Experiments liegt bei  $10^{-6}$  Torr.

#### 1.4 Experimentelle Einrichtungen für die Bestrahlung

##### 1.4.1 Implantationskryostat

Die Messung von  $T_c$ -Änderungen durch Bestrahlung erforderte natürlich eine Bestimmung der Übergangstemperatur vor Bestrahlung der Al-Filme und damit einen Implantationskryostaten, dessen tiefst erreichbare Temperatur bei etwa 1,20 K liegen muß. Erreicht wurde dies mit einem Kryostateneinsatz wie er in Abb. 2 dargestellt ist.<sup>+)</sup>  Wichtigste Konstruktionseigenart ist die Trennung von Helium-Vorratstank und dem eigentlichen Meßtank und ihre bestmögliche thermische Entkopplung. Dies wird erreicht durch eine möglichst große Länge des Verbindungsrohres (Strecke AB in Abb. 2), welches gleichzeitig Abpumpleitung ist. Als weitere Verbindungen bleiben noch die V2A-Kapillare, über welche mit Hilfe eines Nadelventils das Nachfüllen von flüssigem Helium in den Arbeitstank erfolgt und alle Meßdrähte (Konstantan  $\varnothing 0.2$  mm), die bereits am Vorratstank thermisch abgefangen werden. Die Glasperle am Tieftemperaturende der Abpumpleitung soll das Ausbreiten eines superfluiden Heliumfilms verhindern. Der gesamte Kryostateneinsatz ist senkrecht zur Ionenstrahlrichtung drehbar, so daß nach einmaligem Abkühlen mehrere Filme auf dem als Sechskant gearbeiteten Meßtank bestrahlt werden können.

##### 1.4.2 Meßtank und Probenhalterung

Abb. 3 zeigt eine Photographie des Meßtanks mit eingebauten Al-Filmen. Man erkennt die Lötstützpunkte, die zum weiteren thermischen Abfangen der Meßdrähte dienen, den Cu-Block, der die Temperaturfühler aufnimmt und die Halterung der Proben. Letztere erfolgt mit Hilfe eines Cu-Rähmchens, in welches die zwei Spannungsabnehmer fest eingeklebt sind und so die Meßgeometrie definieren. Als Material für diese Meßfühler wurde vergoldeter Federstahldraht gewählt, so daß

---

<sup>+)</sup>  Konstruiert und gebaut von Herrn Ing. Böttcher und Mitarbeiter, Werkstatt des phys. Instituts, Universität Karlsruhe

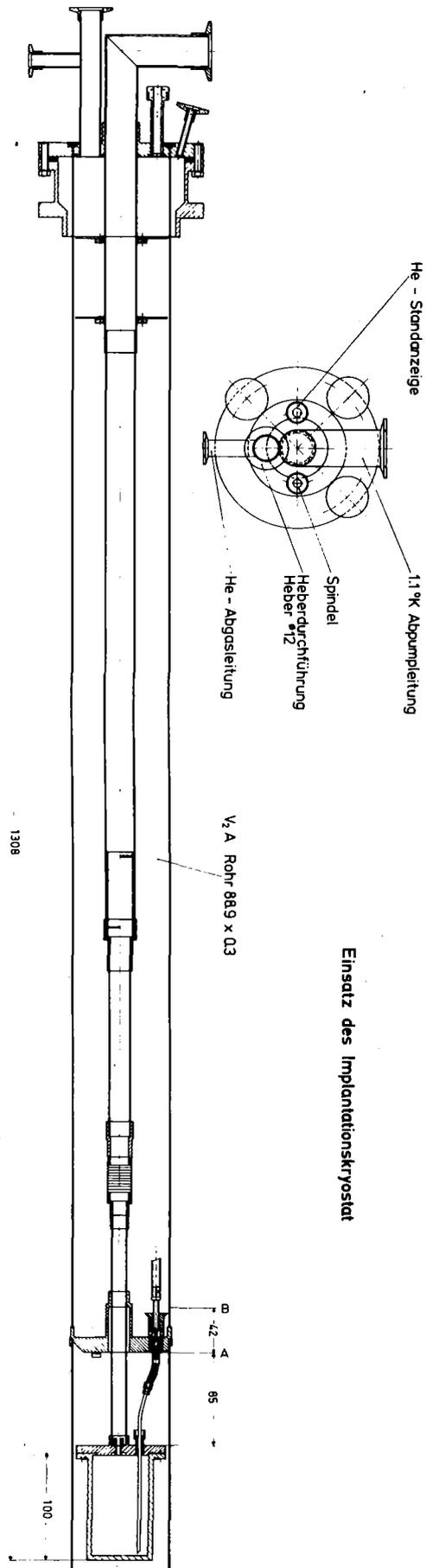


Abb. 2 Tieftemperatureinsatz des Implantationskryostaten

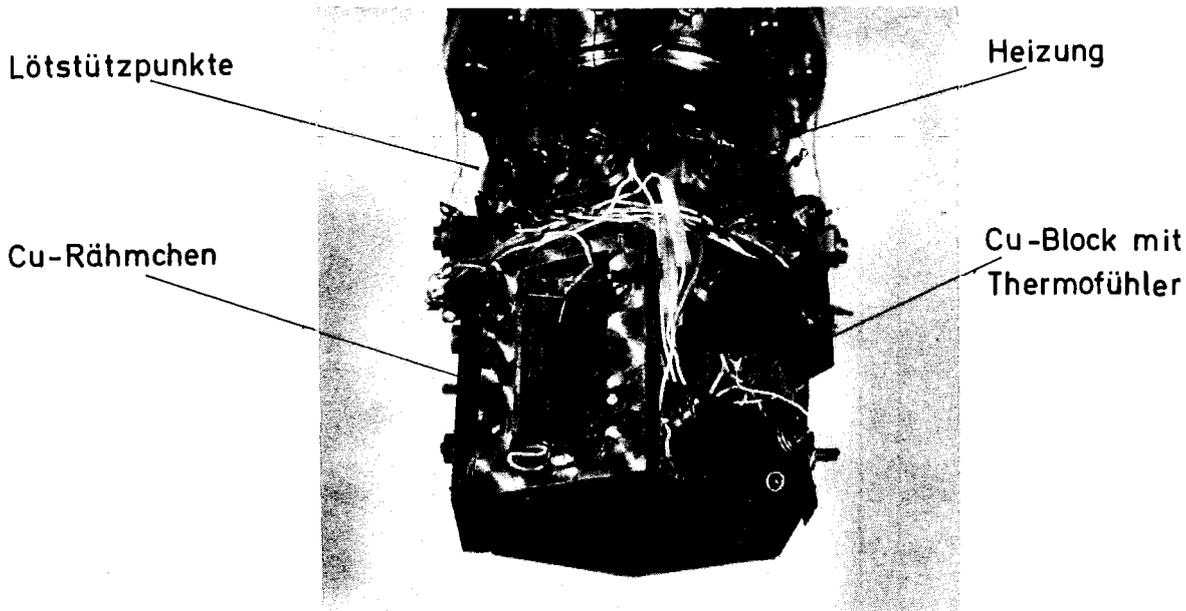


Abb. 3 Meßtank mit Proben

sie gleichzeitig das Andrücken der Schichten an den Meßtank übernehmen. Dabei erwies es sich für eine gute thermische Ankopplung als erforderlich, zwischen Substrat und Tank noch eine dünne (0.1 mm) Indium-Folie zu legen. Die Stromzuführung erfolgte über zwei gesonderte Indium-Kontakte auf dem Film.

Thermische Strahlung wurde vom Meßtank abgeschirmt zum einen durch einen Abschirmbecher mit beweglicher Blende, der am stickstoffgekühlten Teil des Kryostaten angekoppelt war und zum anderen durch den Abschirmbecher am Vorratstank des flüssigen Heliums (Abb. 2).

Temperaturen unterhalb von 4.2 K werden durch Abpumpen des flüssigen Heliums im Meßtank mit einer Rootspumpe (Leybold-Heraeus, Saugvermögen  $230 \text{ m}^3/\text{h}$ ) erhalten. Die tiefste, so erreichbare Temperatur betrug 1.07 K. Um auch eine Messung der Übergangstemperatur oberhalb 4.2 K zu ermöglichen und auch um die Schichten bis etwa 80 K innerhalb von 1 bis 2 Stunden tempern zu können, war um den oberen Teil des Tanks eine 10 Watt-Heizung gewickelt und aufgeklebt.

#### 1.4.3 Unterdrückung von Sekundärteilchen und Vakuumbedingungen

Bei der Bestrahlung der Schichten mit energiereichen Ionen werden insbesondere auch Sekundärelektronen und in weitaus geringerem Maße Sekundärionen (z.B.durch

Ionisierung adsorbierter Gase) erzeugt. Dieser Effekt führt zu einer groben Verfälschung der Fluenzmessung und muß also unterdrückt werden. Die Öffnungen des innersten Abschirmbechers wurden deshalb jeweils als 3er-Blende ausgebildet. Abb. 4 zeigt die Anordnung.

Blende 1 dient zur Strahlbegrenzung (quadratische Öffnung 7 mm x 7 mm). Sie ist über einen hohen Widerstand mit dem Erdpotential verbunden, sodaß sie durch den abfließenden Ionenstrom positiv vorgespannt ist, um Sekundärelektronen, die an ihr entstehen, zu unterdrücken (gewählt wurde 100 M $\Omega$ , d.h. bei Ionenströmen von 1  $\mu$ A beträgt die Vorspannung der Blende + 100 V). Eventuell auftretende, positive Sekundärionen, sollen zur Masse, d.h. zum Abschirmbecher als Mittelblende 2 abfließen. Die Unterdrückung der am bestrahlten Film erzeugten Sekundärelektronen wird von der negativ vorgespannten Blende 3 bewirkt, ihr Abstand zur Schicht beträgt rund 8 mm. Die Auswirkung dieser Vorspannung zeigt Abb. 5. Aufgetragen ist der an dem Al-Film auftretende Al<sup>+</sup>-Ionenstrom (250 kV) normiert auf den für hohe negative Vorspannung erreichbaren Wert  $I_s$  als Funktion der negativen Vorspannung an Blende 3.  $I_s$  wird bereits bei etwa - 150 V erreicht, in den Experimenten wurde stets eine Vorspannung von -250 V benützt.

Das Vakuum im Kryostaten wurde von einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, Saugvermögen 250 m<sup>3</sup>/h) hergestellt und betrug im warmen Zustand (R.T.) etwa  $2 \times 10^{-6}$  Torr, während des Bestrahleins bei Helium-Temperatur lag der Druck im Bereich von  $10^{-8}$  Torr. Um den Anteil adsorbierter Gase auf der Schicht möglichst gering zu halten, war darauf zu achten, daß der Meßtank mit Schicht zuletzt abgekühlt wurde.

#### 1.4.4 Temperaturbestimmung und Stromspannungsmessungen

Als Temperaturfühler im Bereich von Raumtemperatur bis 50 K diente ein kommerziell geeichter Platin-Widerstand (Firma VIVOD, Modell PS-3C). Für Messungen der Temperatur unterhalb von 50 K wurde ein bis 1.5 K ebenfalls kommerziell geeichter Germanium-Widerstand (Firma Cryocal, Inc.) benutzt; Werte für Temperaturen bis 1.0 K erhielt man mit Hilfe des vom Hersteller bestimmten Interpolationspolynoms. Die Widerstände der Sensoren wurden in der üblichen 4-Punkt-Anordnung bestimmt, wobei die Stromstärken, gespeist aus einer Konstantstromquelle, unterhalb 4 K 1  $\mu$ A und oberhalb 10  $\mu$ A betragen.

Ebenfalls in einer Anordnung mit getrennten Strom- und Spannungskontakten (vgl. 1.4.2) erfolgten die Messungen an den Al-Schichten. Der Strom wurde von einer weiteren Konstantstromquelle geliefert und betrug 400  $\mu$ A. Die

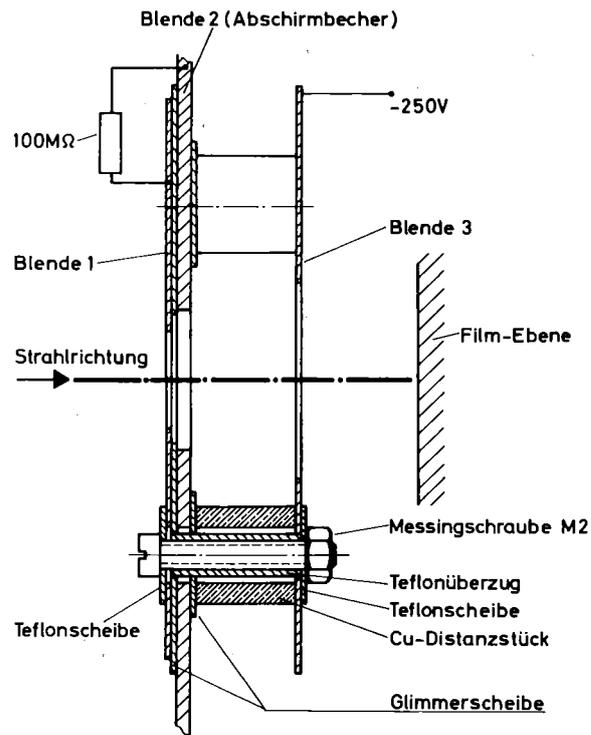


Abb. 4 Blendenanordnung zur Sekundärelektronenunterdrückung

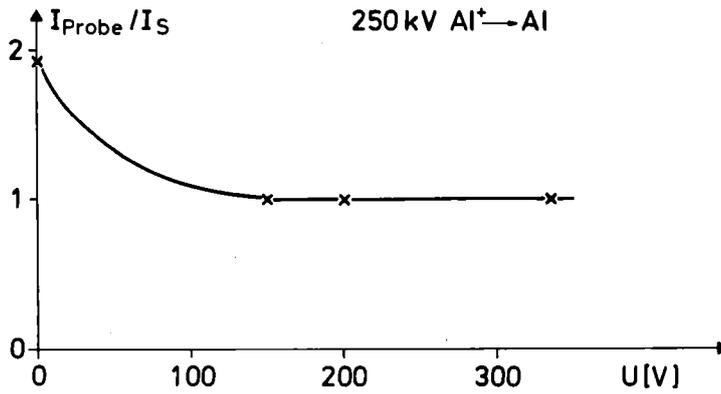


Abb. 5 Auswirkung der negativen Vorspannung  $U$  an Blende 3 (vgl. Abb. 4) auf den gemessenen Ionenstrom  $I$  ( $I_s$  ist der Ionenstrom, der für hohe neg. Vorspannungen gefunden wird).

Messung aller Spannungsabfälle erfolgte mit Hilfe von Digitalvoltmetern (Firma DANA) einer Auflösung von  $1 \mu\text{V}$ . Verfälschungen der Filmwerte durch z.B. Thermospannungen wurden durch Messung des jeweiligen Spannungsnullpunktes ( $I_{\text{Probe}} = 0$ ) vermieden. Eine Übersicht der benutzten Schaltung zeigt Abb. 6, in der auch die Umschaltmöglichkeiten zum Stromintegrator (Hersteller DANFYSIK, Modell 552), mit dessen Hilfe die Fluenzmessung vorgenommen wurde, eingezeichnet ist. Eine präzise Ladungsintegration ist natürlich nur dann gewährleistet, wenn der Isolationswiderstand der Schichten gegen Masse möglichst hoch liegt. Dieser Wert wurde vor jedem Bestrahlungsexperiment gemessen und betrug typisch  $10^9 \Omega$ . Die mit der beschriebenen Anordnung gemessenen Übergangskurven zur Supraleitung konnten überprüft werden durch Messungen in einem Kryostaten, bei dem die Filme in flüssiges Helium eingetaucht wurden, und dessen Temperaturfühler ebenfalls gegen einen weiteren Germaniumwiderstand geeicht war. Es ergaben sich dabei  $T_c$ -Werte (im folgenden stets definiert als diejenige Temperatur, zu der eine 50 %-ige Widerstandsabnahme gehört), die durchweg innerhalb der Halbwertsbreite des Übergangs (10 % bis 90 % des Widerstandes) übereinstimmten.

Die tatsächliche Temperatur der Filme während der Bestrahlung wurde mit Hilfe des Übergangs zur Supraleitung eines geeigneten, ebenfalls auf einem Quarzsubstrat aufgedampften Metallfilms bestimmt. Für eine Bestrahlungsleistung von 0.22 Watt, welche der maximal auftretenden Leistung in den Aluminiumexperimentenentsprach, fand man so eine Temperatur des Films während des Besusses von 6.8 K.

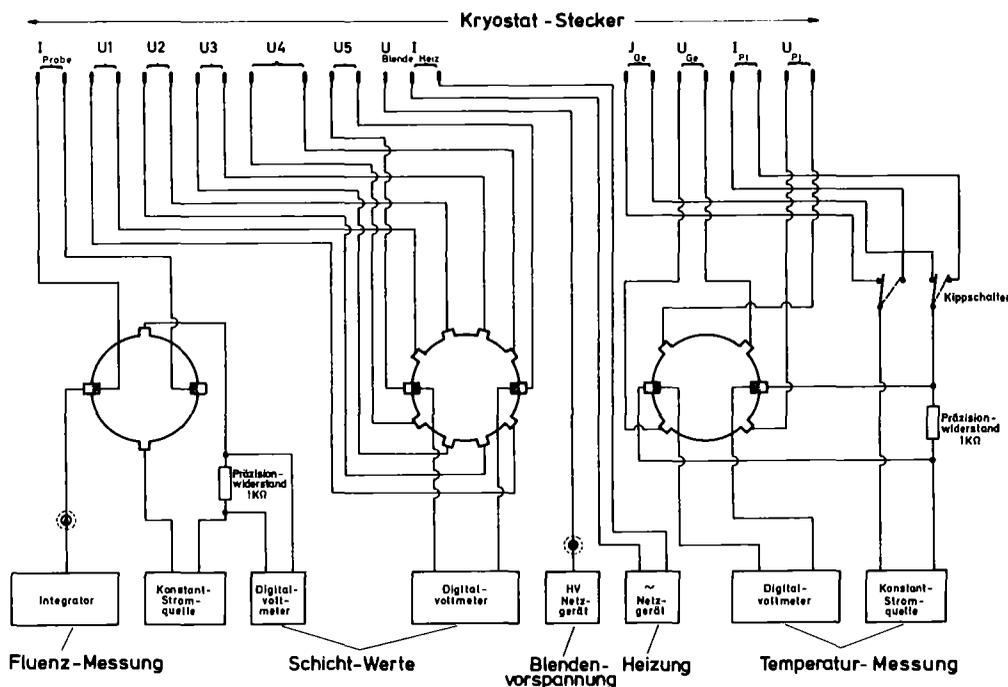


Abb. 6 Schaltplan des Kryostateneinsatzes

## 2. Ergebnisse der Messungen vor Bestrahlung

### 2.1 Charakterisierung der Filme durch Rutherford-Rückstreuung

Wie unter 1.1 beschrieben, wurden gleichzeitig mit den zur Bestrahlung bestimmten Filmen auf Quarz auch Schichten auf Kohlenstoffsubstraten aufgedampft. Rückstremessungen an ihnen dienten vor allem zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Proben. Welche Informationen jedoch allgemein aus solchen Messungen gewonnen werden können, soll anhand von Abb. 7 aufgezeigt werden.

Angenommen ist dabei zunächst eine homogene Tiefenverteilung der Atomsorten A und B auf einem Substrat geringer Ordnungszahl Z, sowie eine dünne Verunreinigungsschicht an der Filmoberfläche der Atomsorte C. Ein Teil der einfallenden 2 MeV  $^4\text{He}^+$ -Teilchen ( $E_0$ ) wird unmittelbar an der Schichtoberfläche zurückgestreut und mit den Energien  $K_A E_0$ ,  $K_B E_0$ ,  $K_C E_0$  im Detektor registriert (experimentelle Details in 1.2), je nachdem, an welcher Atomsorte das Streueignis stattfand.  $K_j$  ist der kinematische Faktor und im Laborsystem gegeben durch:

$$K_j = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_j^2 + M_1^2 \sin^2\theta}}{M_1 + M_j} \right]^2 \quad (2.1)$$

dabei bedeutet stets  $M_1$  Masse des Projektils;  $M_j$  Masse des streuenden Teilchens,  $\theta$  Streuwinkel im Laborsystem. (2.1) zeigt sofort, daß  $K_j$  bei vorgegebenem Streuwinkel und bekannter Projekttilmasse nur noch von der Masse des streuenden Teilchens abhängt. Dies bedeutet umgekehrt die Möglichkeit, aus den Energien  $K_j E_0$  die Massen  $M_j$  zu bestimmen, d.h., es lassen sich so z.B. Verunreinigungen identifizieren.

Die übrigen  $^4\text{He}^+$ -Teilchen laufen in den Film hinein, erleiden dabei Energieverluste, bis es zu einem Rückstreueignis mit elastischem Energieübertrag kommt und dann weiteren Energieverlust auf dem Weg aus der Schicht heraus, um schließlich mit der Energie  $E'$  im Detektor nachgewiesen zu werden. Benützt man die sogenannte Oberflächennäherung, d.h. konstante Energieverluste auf den Wegen in den Film und aus dem Film, so läßt sich dies sofort quantifizieren:

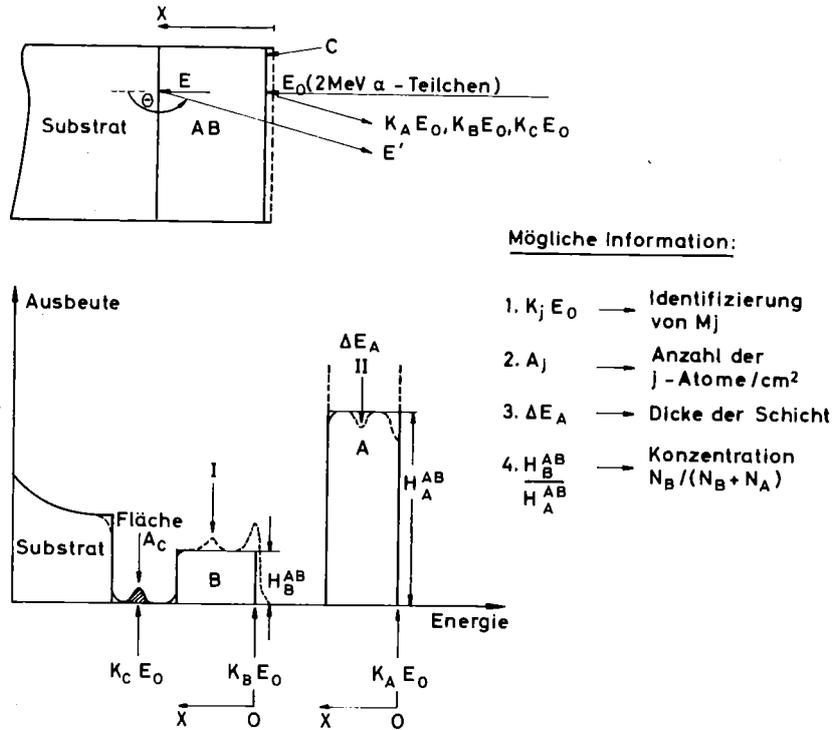


Abb. 7 Schematisiertes Rückstreuenspektrum

Energie vor der Rückstreuung in der Tiefe  $x$   $E = E_0 - x \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0}$  (2.2)

Energie nach der Rückstreuung  $\hat{E} = K_j E$

Energie im Detektor  $E' = K_j E - \frac{x}{|\cos\theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{K_j E_0}$  (2.3)

Mit den Definitionen  $\Delta E = K_j E_0 - E'$  und  $\Delta E = [S] \cdot x$  findet man aus (2.2) und (2.3) sofort für senkrechten Einfall der Teilchen:

$$[S] = K_j \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{K_j E_0} \quad (2.4)$$

Aus (2.2), (2.3), (2.4) erkennt man, daß bei bekannten Energieverlusten  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  jeder Energie  $E'$  eindeutig eine Tiefe  $x$  zugeordnet werden kann, in der das Streueignis stattfand, d.h. die Energieskala kann dann umgekehrt werden in eine Tiefenskala. Entsprechend erhält man z.B. aus  $\Delta E_A$  in Abb. 7 die Dicke des Films. Aus der Fläche  $A_c$  (Abb. 7) läßt sich ferner die Flächendichte der Verunreinigungsatome  $C$  bestimmen, also bei bekannter Dichte auch die Dicke der Schicht /12/. Die wichtigste Information jedoch erhält man aus dem Höhenverhältnis  $H_B^{AB}/H_A^{AB}$ , nämlich die Konzentration der  $B$ -Atome im  $AB$ -Film  $N_B/(N_A + N_B)$ . Die dazugehörige Auswertung wird noch näher beschrieben.

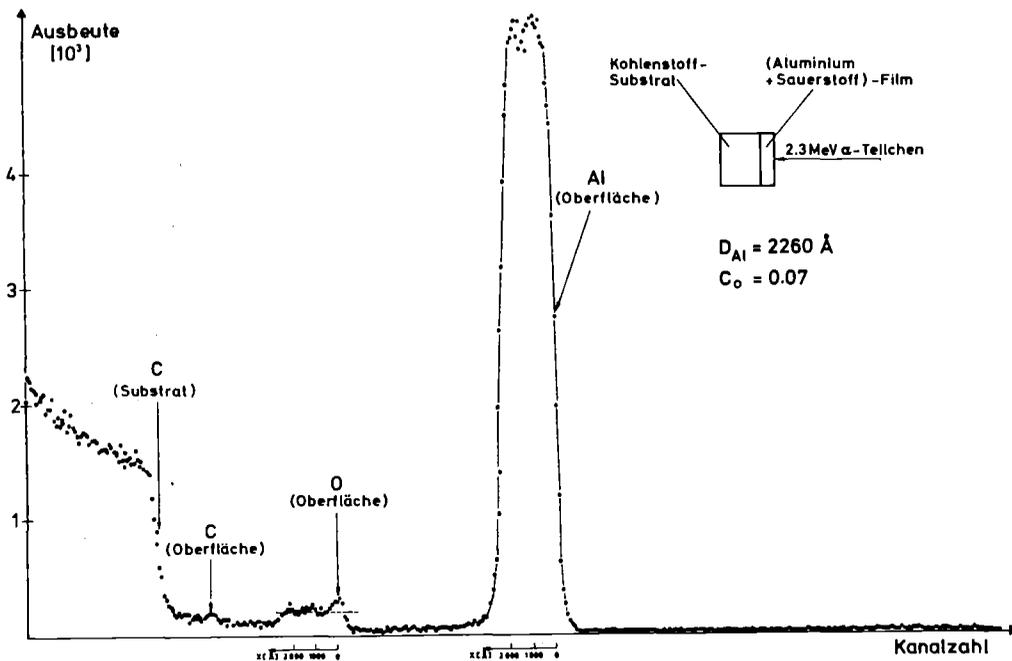


Abb. 8 Rückstreuungsspektrum eines Al-Films mit 7 At. % Sauerstoff

Abweichungen von den "idealen" rechteckigen Anteilen im Spektrum der Abb. 7 können aufgrund folgender Ursachen auftreten:

- Die Atomsorte B ist nicht völlig homogen über die Tiefe verteilt, in der Abbildung z.B. ein Überschuss gegenüber dem Mittelwert an der Stelle I. Dies führt automatisch im A-Spektrum zu einer Absenkung an der Stelle II.
- Eine dünne Oxidschicht (falls z.B. das B-Atom Sauerstoff ist), deren Sauerstoffgehalt höher liegt als der Mittelwert im Film, ergibt eine Überlagerung der Vorderkante im B-Spektrum mit einer Gaußkurve (Detektorauflösung) und eine entsprechende Absenkung an der Vorderkante des A-Spektrums.
- Ferner rundet natürlich die Faltung mit der Detektorauflösung und die Energieverschmierung der  $^4\text{He}^+$ -Teilchen mit wachsender Tiefe alle scharfen Kanten ab.

Im Vergleich zu Abb. 7 zeigt Abb. 8 ein gemessenes Spektrum eines Al-Films mit 7 At. % Sauerstoff. Man sieht, daß alle diskutierten Abweichungen vom "Ideal"-Spektrum auftreten. Abb. 9 zeigt eine Zusammenstellung der Rückstreu-

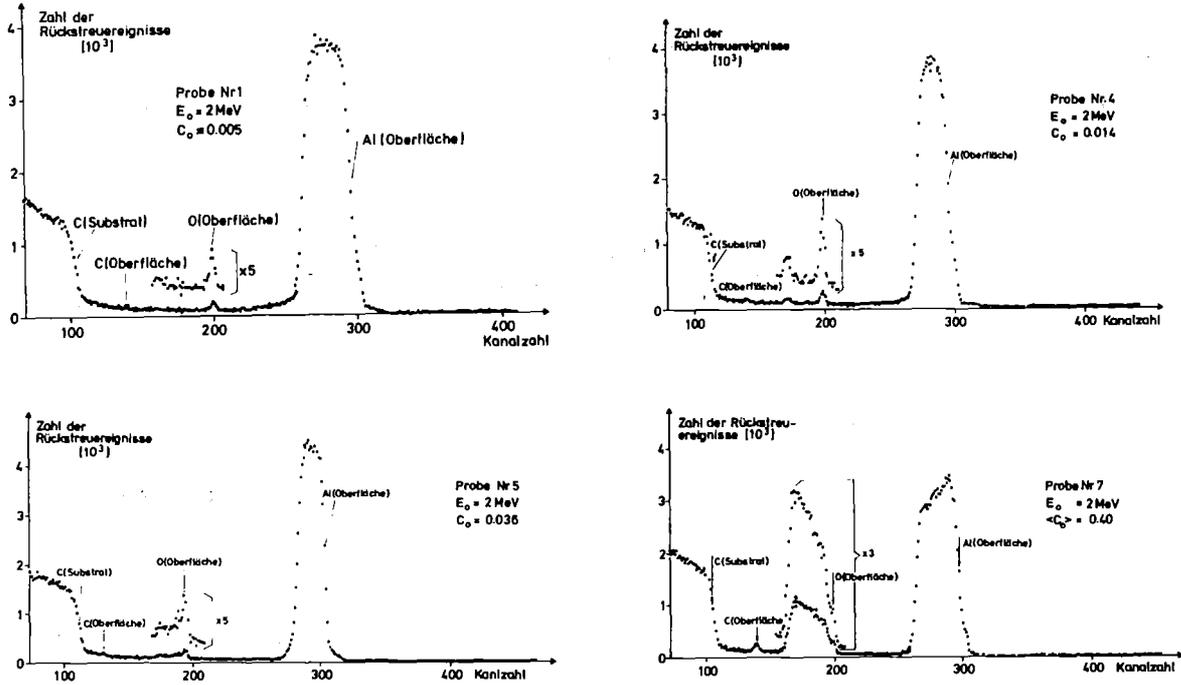


Abb. 9 Rückstreuenspektren der untersuchten Al-Filme mit verschiedenem Sauerstoffgehalt  $c$  (die Probennummerierung entspricht derjenigen in Tabelle I, die  $E_0$  beträgt stets 2 MeV).

spektren aller benutzten Sauerstoffkonzentrationen. Die Probennummerierung entspricht derjenigen in Tabelle I. Stets erhält man eine dünne Kohlenstoff-Verunreinigungsschicht an der Oberfläche der Größenordnung  $1 \times 10^{16} \text{ Atome/cm}^2$ . Ferner zeigt sich teilweise auch ein Oxid-Peak, der von der Grenzfläche Substrat-Film herrührt. Abweichungen von einer homogenen Tiefenverteilung des Sauerstoffs sind am stärksten bei der Probe mit einem Mittelwert von 40 At. % ausgeprägt. Man hat hier einen linearen Anstieg der Konzentration von 32 At. % an der Oberfläche bis auf 48 At. % an der Substratgrenzfläche. In den übrigen Filmen sind Abweichungen vom Mittelwert bis zu etwa 15 % vorhanden. Verunreinigungen hoher Massen sind innerhalb der Nachweisgrenze nicht zu finden.

Zur Konzentrationsbestimmung zusammengesetzter Filme (AB-Filme) mittels Rückstreuung benötigt man die Kenntnis des Gesamtbremsquerschnittes  $\epsilon^{AB} (\text{eV cm}^2)$  der Schicht. Üblicherweise setzt man dazu Additivität der Einzelbremsquerschnitte  $\epsilon^A, \epsilon^B$  gewichtet mit den Konzentrationen  $C_A = N_A^{AB}/N^{AB}$  bzw.  $C_B = N_B^{AB}/N^{AB}$  voraus (Bragg'sche Regel).

$$\epsilon^{AB}(E) = (1 - c_B) \epsilon^A(E) + c_B \epsilon^B(E) \quad (2.5)$$

Definiert man noch  $[\varepsilon] = [S]/N^{AB}$ , so findet man entsprechend Formel (2.4), je nachdem, ob an einem A- oder B-Atom im AB-Film zurückgestreut wurde:

$$\begin{aligned} [\varepsilon]_B^{AB} &= K_B \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{|\cos\theta|} \varepsilon^{AB}(K_B E_0) \\ [\varepsilon]_A^{AB} &= K_A \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{|\cos\theta|} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Aus (2.5) zusammen mit (2.6) ergeben sich dann schließlich die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} [\varepsilon]_B^{AB} &= K_B ((1 - C_B) \varepsilon^A(E_0) + C_B \varepsilon^B(E_0)) + \frac{1}{|\cos\theta|} ((1 - C_B) \varepsilon^A(K_B E_0) + C_B \varepsilon^B(K_B E_0)) \\ [\varepsilon]_A^{AB} &= K_A ((1 - C_B) \varepsilon^A(E_0) + C_B \varepsilon^B(E_0)) + \frac{1}{|\cos\theta|} ((1 - C_B) \varepsilon^A(K_A E_0) + C_B \varepsilon^B(K_A E_0)) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Weiter findet man den Zusammenhang /12/

$$Y = \frac{H_B^{AB}}{H_A^{AB}} = \frac{C_B}{(1 - C_B)} \cdot \frac{[\varepsilon]_A^{AB}}{[\varepsilon]_B^{AB}} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad (2.8)$$

Hierin bedeuten  $H_A^{AB}$ ,  $H_B^{AB}$  die Höhen des A- bzw. B-Anteils der Spektren (nach Korrektur des Untergrundes),  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  den Rutherfordwirkungsquerschnitt für A- bzw. B-Atome (eine einfache Abschätzung der auftretenden Stoßparameter für Großwinkelstreuung zeigt /13/, daß für 2 MeV  $^4\text{He}^+$ -Teilchen reine Coulomb-Wechselwirkung mit den Filmatomen angenommen werden darf). (2.8) zusammen mit (2.7) ermöglicht eine eindeutige Bestimmung von  $C_B$  aus den gemessenen Verhältnissen  $H_B^{AB}/H_A^{AB}$ .

Für den konkreten Fall des Sauerstoffs in Aluminium wurde (2.7), (2.8) in Schrittweiten von  $\Delta C_B = 0.005$  berechnet, eine graphische Darstellung des Ergebnisses findet sich in Anhang I.

Für den Bremsquerschnitt  $\epsilon^{Al}$  wurden die Werte aus /14/, für  $\epsilon^O$  die modifizierten Werte aus /15/ benützt. Um die Güte der stets benützten Oberflächennäherung zu testen, wurden computergenerierte Rückstreuenspektren verglichen /30/ mit solchen, gerechnet in Oberflächennäherung. Bei den ersteren wird die Energieabhängigkeit der Brems- und Wirkungsquerschnitte als Funktion der Tiefe berücksichtigt. Die Höhen der Spektren bei einer Tiefe von 5000 Å unterscheiden sich typischerweise um 5 ‰. Da sich in (2.8) die Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte kürzt, sind die Unterschiede in den Höhenverhältnissen  $H_B^{AB}/H_A^{AB}$  \*) noch geringer, der Fehler der Oberflächennäherung auf die Sauerstoffkonzentrationsbestimmung also vernachlässigbar bis zu Tiefen von rund 5000 Å. Zu einer Sauerstoffstufe, die sich vier Standardabweichungen über den Mittelwert des Untergrunds erhebt, gehört eine Sauerstoffkonzentration von etwa 0.5 At. %. Dies wird als Maß für die Sauerstoffnachweisgrenze angesehen.

Das Ergebnis der Berechnung von (2.8), wie es im Anhang I dargestellt ist, zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Y und  $C_B/(1-C_B)$ . Dies bedeutet, daß  $[\epsilon]_A^{AB}/[\epsilon]_B^{AB}$  sehr insensitiv bei Konzentrationsänderungen ist. Eine Unempfindlichkeit dieses Verhältnisses gegenüber Konzentrationen und Gültigkeit der Bragg'schen Regel wird ganz allgemein beobachtet /12/. Bei einer Abschätzung von relativen Fehlern genügt es deshalb (2.8) bei  $C_B$ -unabhängigem  $[\epsilon]_A^{AB}/[\epsilon]_B^{AB}$  zu differenzieren. Dies liefert:

$$\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)_{\max} = (1 - C_B) \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta Y}{Y}\right) ; \alpha = \frac{[\epsilon]_B^{AB}}{[\epsilon]_A^{AB}} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \quad (2.9)$$

Daraus ersieht man, daß die relative Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung mit steigendem Sauerstoffgehalt  $C_B$  wächst. Die Einzelbeiträge sind:

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\left(\frac{\Delta H_{Al}}{H_{Al}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H_o}{H_o}\right)^2} ; \quad \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \sqrt{\left(\frac{\Delta [\epsilon]_{Al}^{Al O}}{[\epsilon]_{Al}^{Al O}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta [\epsilon]_O^{Al O}}{[\epsilon]_O^{Al O}}\right)^2}$$

Für den 1. Term ergibt sich rein aus der Meßstatistik für geringe Sauerstoffkonzentrationen ein Fehler von etwa 4 %. Für den 2. Term erhält man rund 6%, wenn eine Unsicherheit der einzelnen Energieverlustwerte von 4 % zugrunde gelegt wird. Insgesamt wird deshalb ein maximaler Fehler der Konzentrationsbestimmung von etwa 10 % angenommen.

\*) Die Einzelhöhen müssen jeweils bei der gleichen Energie vor dem Rückstreuereignis genommen werden, die Tiefenskalen der einzelnen Anteile sind verschieden.

## 2.2 Spezifischer Widerstand und Restwiderstandsverhältnis der Ausgangsfilme

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  dünner Filme resultiert aus der Unsicherheit der Dickenbestimmung. Für die Aluminium-Schichten wurden deshalb zwei sehr unterschiedliche Methoden getestet und miteinander verglichen. Die erste (Methode I) ist ausführlich beschrieben in /16/ und beruht auf der Gültigkeit der Matthiessen'schen Regel auch für den Fall notwendiger Korrekturen aufgrund der Probengeometrie ("Size"-Effekt). Den Geometriefaktor  $G = L/B \cdot D$  (L Abstand zwischen den Spannungsabnehmern, B Breite, D Dicke des Films) erhält man dabei aus  $G = (\Delta R/\Delta T)/(\Delta \rho/\Delta T)$ . Hierin bedeutet  $(\Delta R/\Delta T)$  die Steigung des linearen Teils der temperaturabhängigen Widerstandskurve,  $(\Delta \rho/\Delta T)$  hat dieselbe Bedeutung für den spezifischen Widerstand.  $(\Delta R/\Delta T)$  wurde experimentell durch Anpassen einer Geraden nach der Methode kleinster Fehlerquadrate an  $R(T)$ -Punkte des Bereichs  $100 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  bestimmt,  $(\Delta \rho/\Delta T)$  für Aluminium aus /16/ entnommen.

Methode II mißt die Dicke  $D_{II}$  der Schichten mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung von  $2 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$ -Teilchen wie unter 2.1 beschrieben. Einen Vergleich der Ergebnisse beider Methoden zeigt Abb. 10. Für Proben mit einem Sauerstoffgehalt kleiner oder gleich 3.6 At. % läßt sich durch die Meßpunkte eine Gerade parallel zur Winkelhalbierenden anpassen. Extrapolation liefert dann eine Rückstreuungsdicke von  $350 \text{ \AA}$ , die dazugehörige Dicke  $D_I$  aus Methode I ist Null. Eine Erklärung hierfür liefert wiederum die Rückstreuung. Aus Abb. 9 ersieht man, daß in den Sauerstoffanteilen der Spektren zumeist zwei Oxid-Erhöhungen auftreten, die eine von der Oberflächenoxidschicht, die andere von einem Aluminiumoxid an der Grenzfläche Substrat/Film. Aus ihrer Fläche läßt sich die Gesamtdicke des Oxids zu  $270 \text{ \AA}$  abschätzen und dieser Wert liegt innerhalb der Fehlerbalken des Achsenabschnitts. Der Fehler wurde aus der Anpassung berechnet und ist zusammen mit der gemessenen Oxid-Dicke in Abb. 10 eingetragen. Eben dieses Oxid ist also für die Dickenunterschiede der beiden Methoden verantwortlich, da es mit der ersten nicht erfaßt wird. Die Abb. 10 zeigt aber auch, daß Filme mit 7 At. % Sauerstoff signifikant außerhalb der angepaßten Geraden liegen (eine genaue Fehleranalyse für  $D$  und  $\rho$  findet sich im Anhang III, typisch ergibt sich jedoch  $\Delta D_{II}/D_{II} = 0.07$  und  $\Delta D_I/D_I = 0.045$ ). Zwei mögliche Erklärungen hierfür bieten sich an:

- Bei einem Sauerstoffgehalt von 7 At. % kann die Matthiessen-Regel nicht mehr benützt werden, eine Anwendung von Methode I wäre nur mit einem neuen  $(\Delta \rho/\Delta T)$  möglich.

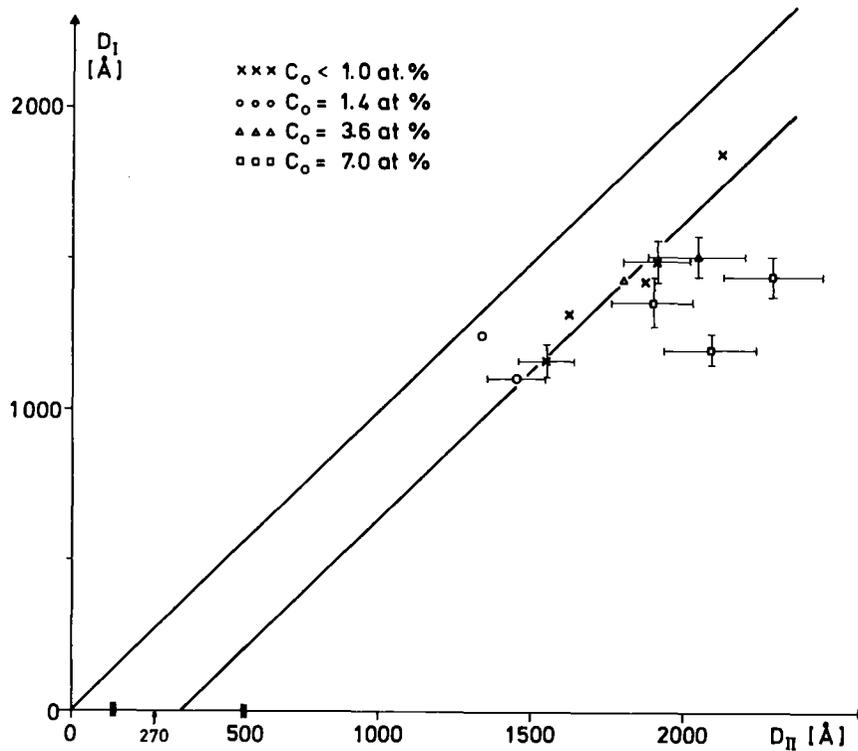


Abb. 10 Vergleich der Filmdicken, die mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt wurden.  $D_I$  Filmdicke bestimmt aus Temperaturabhängigkeit des Widerstands,  $D_{II}$  Filmdicke aus Rückstreuemessungen.

- 7 At. % Sauerstoff bewirken durch Oxidausscheidungen eine Labyrinthartige Struktur der Strompfade (in der Literatur häufig "percolation-region" genannt /17/). Die Zunahme ihrer Länge als Funktion des Sauerstoffgehalts ist die wesentliche Ursache der Widerstandszunahme in diesem Konzentrationsbereich. Das Oxid verringert zwar die effektive stromtragende Dicke, innerhalb der Strompfade gilt jedoch die Matthiessen-Regel.

Als Test dieser Annahmen wurde die Differenz der spezifischen Widerstände bei 300 K bzw. 4.2 K als Funktion des Sauerstoffgehalts gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 11. Für Proben mit  $c_O \lesssim 1.4 \text{ At. \%}$  mußte für  $\rho(4.2 \text{ K})$  eine "Size"-Effekt-Korrektur durchgeführt werden. Diese Werte sind mit  $\rho^*$  bezeichnet, ihre Berechnung wird im Anhang II beschrieben. In Abb. 11 sind ferner eingetragen die gewichteten Mittelwerte der einzelnen Methoden und ihre mittleren Fehler. Man findet  $2.61 \pm 0.03 \mu\Omega\text{cm}$  für Methode I und  $2.70 \pm 0.08 \mu\Omega\text{cm}$  für Methode II, d.h. beide Werte überlappen innerhalb ihrer Fehlerbalken und liegen sehr dicht bei dem Wert  $2.6548 \mu\Omega\text{cm}$ , der in

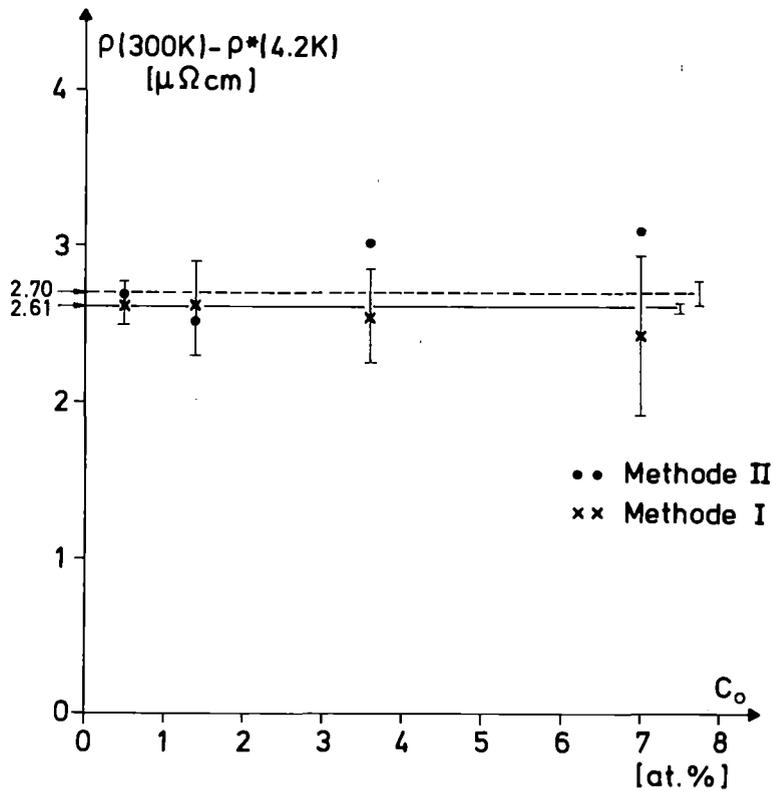


Abb. 11 Differenz der spezifischen Widerstände bei 300 K und 4.2 K als Funktion der Sauerstoffkonzentration.

/18/ für reine, massive Proben angegeben ist. Die Probe mit  $c_o = 7$  At. % zeigt nun aber in Abb. 11 keinesfalls ein Ausnahmeverhalten im Vergleich zu denjenigen geringerer Sauerstoffkonzentration. Da aber bei der Dickenbestimmung dieser Probe signifikante Abweichungen auftraten (vgl. Abb. 10), muß man folgern, daß sich auch für diese Probe zwar der Geometriefaktor  $G$  mit Methode I bestimmen läßt, die Umrechnung auf die Filmdicke  $D$  jedoch wegen der komplizierten Struktur der Strompfade nicht mehr mit der einfachen Formel  $G = \frac{L}{B \cdot D}$  möglich ist. Für Proben mit  $c_o \geq 7$  At. % wurde deshalb Methode II mit einer Oxiddicken-Korrektur benützt. Als Restwiderstandsverhältnis der Filme wird stets die Größe  $r = \frac{R(20^\circ\text{C})}{R(4.2\text{K})}$  bezeichnet.  $R(20^\circ\text{C})$  erhält man aus der angepaßten  $R(T)$ -Geraden.

## 2.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

### 2.3.1 Abhängigkeit der Größen $T_c$ und $r$ von der Sauerstoffkonzentration $c_o$

Die Ergebnisse aus 2.1 und 2.2 zusammen mit  $T_c$ -Messungen liefern die in Abb. 12 gezeigten Zusammenhänge zwischen  $T_c$  und  $c_o$  bzw.  $r$  und  $c_o$ . Für den ersten Zusammenhang ( $T_c(c_o)$ ) kann an die Meßpunkte mit  $c_o \leq 7$  At. % eine Gerade mit der Steigung 0.04 K/At. % angepaßt werden. Zu beachten ist in Abb. 12 die Skalenunterbrechung für  $c_o$ , der Punkt für  $c_o = 40$  At. % liegt 0.6 K unterhalb des aus der Geraden extrapolierten Wertes.

Das Restwiderstandsverhältnis reagiert sehr empfindlich bereits auf relativ geringe Sauerstoffkonzentrationen. Man erhält zunächst einen steilen Abfall vom höchsten erreichten Wert 11.3 und anschließend eine Sättigung nahe dem Wert 1. Die Schicht mit  $\langle c_o \rangle = 40$  At. % besaß einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands mit  $r = 0.92$ . In Tabelle II sind die wichtigsten Ausgangsparameter der zur Bestrahlung benützten Schichten zusammengestellt.

Tabelle II

Nr. wie Tab. I	$c_o$ At. %	$\rho(4.2 \text{ K})$ $\mu\Omega\text{cm}$	$\rho^*(4.2 \text{ K})$ $\mu\Omega\text{cm}$	$\rho(20^\circ \text{ C})$ $\mu\Omega\text{cm}$	$r$	$r^*$	$T_{co}$ K
1	$\leq 0.5$	$0.251 \pm 5.4 \%$	0.108	$2.743 \pm 1.1 \%$	$11.29 \pm 2.4 \%$	26.43	1.276
2	$\leq 0.5$	$0.379 \pm 1.2 \%$	0.199	$2.815 \pm 0.4 \%$	$7.43 \pm 0.8 \%$	14.21	1.255
3	1.4	$1.217 \pm 2.1 \%$	1.039	$3.630 \pm 2.2 \%$	$2.99 \pm 4 \%$	3.50	1.31
5	3.6	$2.806 \pm 1.1 \%$	2.806	$5.352 \pm 0.06\%$	$1.91 \pm 1 \%$	1.91	1.357
6	7.0	$9.303 \pm 4.1 \%$	9.303	$12.630 \pm 5.9 \%$	$1.36 \pm 2 \%$	1.36	1.531
7	40	3090	3090	2840	0.92	0.92	2.22

Außer bei Nr. 7 wurden alle Werte durch Mittelung über mehrere Proben ein- und desselben Aufdampfprozesses erhalten; Prozentangaben stellen die dabei auftretende Streuung um den Mittelwert dar. Die Übergangstemperaturen von Schichten eines Herstellungsganges stimmten stets innerhalb der Übergangsbreite (für Nr. 1 - 6 typisch 0.02 K, für Nr. 0.34 K) überein.

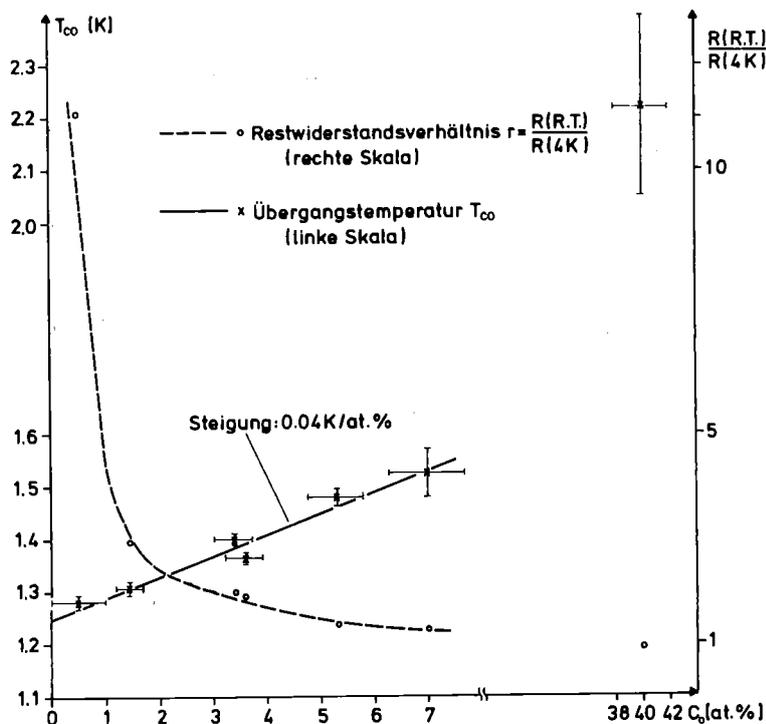


Abb. 12 Abhängigkeit der Übergangstemperatur  $T_{co}$  und des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  von der Sauerstoffkonzentration  $c_o$ .

### 2.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Auffallendstes Ergebnis in 2.3.1 ist wohl der lineare Zusammenhang zwischen  $T_{co}$  und  $c_o$  für  $c_o \leq 7$  At. %, deshalb wird im folgenden dieser Verlauf diskutiert und mit Messungen anderer Autoren verglichen.

Die Möglichkeit der  $T_c$ -Erhöhung in Aluminiumfilmen und ihre Abhängigkeit von den verschiedensten Parametern wurde experimentell bereits ausführlich untersucht /4/, /5/, /6/, /19/. Auch mehrere verschiedene theoretische Erklärungen dieser Erhöhung finden sich in der Literatur /20/, /21/, /22/. Ausgangspunkt für sauerstoffhaltige Schichten ist dabei stets die granulare Struktur, welche schematisch beschrieben wird durch einen mittleren Korn-Radius  $\langle S \rangle$ . Entsprechend liefert die Theorie Ausdrücke der Form  $\ln(T_{co}/T_{cb})$  als Funktion von  $\langle S \rangle$  ( $T_{cb}$  ist die Übergangstemperatur von reinem Al). Um damit die obigen Messungen vergleichen zu können, benötigt man also einen Zusammenhang zwischen  $c_o$  und  $\langle S \rangle$ . Folgendes einfache Modell wurde angenommen: ein kugelförmiges Al-Korn vom Radius  $\langle S \rangle$  umgeben von einer  $Al_2O_3$ -Schicht der Dicke  $\delta S$ . Daraus ergibt sich

$$c_o = \frac{N_o}{N_{Al} + N_o} = \frac{4\pi \langle S \rangle^2 \delta S \frac{3}{5} \cdot N_{Al_2O_3}}{\frac{4}{3}\pi \langle S \rangle^3 N_{Al} + 4\pi \langle S \rangle^2 \delta S \frac{2}{5} N_{Al_2O_3} + 4\pi \langle S \rangle^2 \delta S \frac{3}{5} \cdot N_{Al_2O_3}} \quad (2.10)$$

$$= \frac{0.6}{\frac{1}{3} \frac{N_{Al}}{N_{Al_2O_3}} \cdot \frac{\langle S \rangle}{\delta S} + 1} \quad (N \text{ bedeutet die jeweilige Anzahldichte})$$

Um diesen Zusammenhang zu testen, wurde  $\langle S \rangle / \delta S$  zum einen aus (2.10) berechnet und zum anderen aus der  $T_c$  von  $\langle S \rangle$  Kurve in /5/ entnommen und mit  $\delta S = 5 \text{ \AA}$  bestimmt. Die sogewonnenen Werte sind in Tabelle III zusammengestellt. Zusätzlich sind dort in der letzten Spalte noch diejenigen  $\delta S$ -Werte angegeben, die bei Benutzung von  $\langle S \rangle$  aus Spalte 2 zu einer genauen Übereinstimmung mit den Werten berechnet nach (2.10) führen.

Tabelle III

$c_o$ [At. %]	$\langle S \rangle$ aus /5/ [ $\text{\AA}$ ]	$\langle S \rangle / \delta S$ aus Spalte 2 mit $\delta S = 5 \text{ \AA}$	$\langle S \rangle / \delta S$ gem. (2.10)	$\delta S$ [ $\text{\AA}$ ]
1.4	100	20	43.2	2.3
3.6	74.5	14.9	16.2	4.6
7.0	43	8.6	7.8	5.5
40	13.5	2.7	0.52	27

Die so erhaltenen  $\delta S$ -Werte erscheinen insbesondere im Vergleich zur Dicke einer einmolekularen  $Al_2O_3$ -Schicht von rund  $3.6 \text{ \AA}$  recht vernünftig, lediglich für  $\langle c_o \rangle = 40 \text{ At. \%}$  liegt  $\delta S$  etwas zu hoch. (In /4/ wird für hohe Sauerstoffkonzentrationen  $\delta S \lesssim 20 \text{ \AA}$  abgeschätzt). Das eigentlich Neue in Tabelle III ist, daß auf Grund der im Vergleich zu /5/ zusätzlichen experimentellen Kenntnis des Sauerstoffgehalts  $c_o$  der Proben, mit (2.10) die Größe  $\delta S$  abgeschätzt werden kann. Es zeigt sich, daß selbst für geringe Sauerstoffkonzentrationen ( $c_o \leq 7 \text{ At. \%}$ )  $\delta S$  einer im Mittel einmolekularen Aluminiumoxidschicht entspricht.

Für den Fall großer Kornradien  $\langle S \rangle$  ergibt sich aus einer Theorie von Garland et al. /22/, die von Watton für granulare Filme modifiziert wurde /23/, der Zusammenhang

$$\ln\left(\frac{T_{co}}{T_{cb}}\right) = \gamma \langle S \rangle^{-1} \quad ; \quad \gamma \text{ ist eine Konstante, } T_{cb} \text{ der Wert} \quad (2.11)$$

für reines Aluminium.

Auch experimentell wurde ein Zusammenhang der Form  $\ln\left(\frac{T_c}{T_{cb}}\right) = \gamma \langle S \rangle^{-\alpha}$  und  $0.82 \leq \alpha \leq 1$  von Pettit et al. /4/ gefunden. Aus (2.10) erhält man für  $\langle S \rangle^{-1}$  den Ausdruck

$$\langle S \rangle^{-1} = \frac{B c_o}{0.6 - c_o} \quad ; \quad B = \frac{1}{3} \frac{N_{Al}}{N_{Al_2O_3}} \cdot \frac{1}{\delta S} \quad (2.12)$$

d.h. im Falle  $c_o \ll 0.6$  ist  $\langle S \rangle$  umgekehrt proportional zur Sauerstoffkonzentration  $c_o$ . Aus (2.11) folgt, falls  $\Delta T_c / T_{cb} \ll 1$  (im Experiment maximal 0.29 für  $c_o \leq 7$  At. %) für  $c_o \leq 7$  At. %)

$$\ln\left(\frac{T_{co}}{T_{cb}}\right) = \ln\left(\frac{\Delta T_c}{T_{cb}} + 1\right) \approx \frac{\Delta T_c}{T_{cb}} = \gamma \langle S \rangle^{-1} \quad (2.13)$$

Aus (2.12) und (2.13) ergibt sich schließlich

$$T_{co} = \hat{\gamma} \cdot c_o + T_{cb} \quad ; \quad \hat{\gamma} = \frac{T_{cb} B}{0.6} \cdot \gamma \quad (2.14)$$

also ein linearer Zusammenhang zwischen  $T_{co}$  und  $c_o$ , wie er im Experiment (vgl. Abb. 12) auch tatsächlich für  $c_o \leq 7$  At. % gefunden wurde. Umgekehrt kann aus (2.14) und der gemessenen Geradensteigung  $\hat{\gamma}$  von 0.04 K/At. % die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  in (2.11) bestimmt werden. Mit  $T_{cb} = 1.19$  K;  $\rho_{Al} = 2.7$  g/cm<sup>3</sup>;  $\rho_{Al_2O_3} = 3.9$  g/cm<sup>3</sup> /18/;  $\delta S = 4$  Å erhält man  $\gamma = 9.2$  Å. Bezeichnet jetzt  $\langle D \rangle$  den Korndurchmesser, also  $\langle D \rangle = 2 \langle S \rangle$ , so ergibt die Auftragung  $\ln\left(\frac{T_{co}}{T_{cb}}\right)$  über der Größe  $100 / \langle D \rangle$  eine Gerade mit der Steigung  $\frac{2 \cdot 9.2}{100}$  Å. Diese Gerade zusammen mit den Meßpunkten (Kreuze) zeigt Abb. 13.

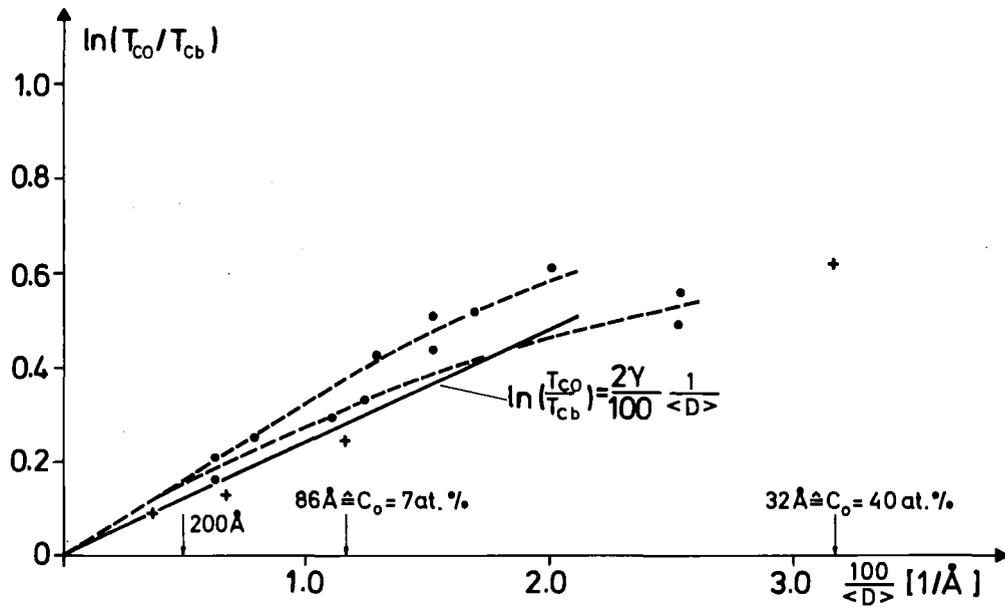


Abb. 13 Zusammenhang zwischen  $T_c$  und dem Korndurchmesser  $\langle D \rangle$  im granularen Al-Filmen (+ Meßpunkte umgerechnet mit Hilfe von /5/, die durchgezogene Gerade wurde aus den Beziehungen (2.12), (2.13), (2.14) gewonnen, die Punkte und gestrichelten Kurven sind die Ergebnisse von /4/).

Zum Vergleich mit den Messungen aus /4/ sind auch deren Meßpunkte (Punkte) und Kurven (gestrichelt) eingetragen. In Anbetracht des einfachen Modells (2.10), in dem z.B. Inhomogenitäten der Sauerstoffverteilung vernachlässigt sind, zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Der Vergleich mit den Messungen aus /4/ und /5/ zeigt auch, daß die zur Bestrahlung benützten Filme tatsächlich den gesamten interessanten Bereich von Al-Filmen überstreichen, von möglichst sauerstofffreien Schichten bis zu Proben, die bezüglich  $T_{co}$  und Korngröße das Maximum bzw. Minimum erreicht haben.

### 3. Ergebnisse und Diskussion der Bestrahlungsexperimente

#### 3.1 Durchschußexperimente

##### 3.1.1 Bestrahlungsbedingungen

Um die Auswirkung reiner Strahlenschädigung auf die Supraleitungseigenschaften untersuchen zu können, wurden die Aluminiumfilme verschiedenen Sauerstoffgehalts mit Selbstionen ( $\text{Al}^{++}$ ) der Energie 500 keV beschossen. Dieser hohe Wert der Energie wurde gewählt, um eine möglichst gute Tiefenhomogenität der Schädigung zu erreichen, da zu ihm eine mittlere projizierte Reichweite  $R_p$  gehört, die wesentlich größer als die benutzten Filmdicken ist. Eine einfache Abschätzung mit Hilfe von /24/ zeigt, daß die 500 keV  $\text{Al}^{++}$ -Ionen bei Filmdicken von 1500 Å bzw. 2000 Å mit Energien von etwa 380 keV bzw. 340 keV in das Quarzsubstrat eindringen und dort projizierte Reichweiten von 4474 Å bzw. 4034 Å besitzen. Die dazugehörigen Halbwertsbreiten der Reichweitenverteilung sind 916 Å und 864 Å. Damit ergibt sich für die Gesamtzahl der im Al-Film steckenbleibenden Ionen  $\tilde{\phi} = 5 \times 10^{-7} \cdot \phi$ .  $\phi$  ist die Bestrahlungsfluenz in Teilchen/cm<sup>2</sup>. Dieser Anteil ist vernachlässigbar. Es handelt sich also bei den obigen Bestrahlungsbedingungen um ein reines "Durchschuß"-Experiment.

Als Maß für die Tiefenverteilung der Schädigung wird diejenige Energie betrachtet, die vom Projektil bei der Tiefe  $x$  im Intervall  $dx$  in Form von elastischen Stößen mit Gitteratomen abgegeben wird. Dieser projizierte nukleare Energieverlust  $(dE/dx)_{n,p}$  wurde nach dem Verfahren von Fritzsche /25/ für den obigen Fall berechnet, das Ergebnis zeigt Abb. 14. Man sieht, daß für eine mittlere Dicke von 1500 Å noch recht gute Homogenität der Schädigung zu erwarten ist. Eingezeichnet ist auch die projizierte Reichweite ( $R_p$ ) und die Halbwertsbreite ( $\Delta R_p$ ) der Al-Ionen in Al nach /24/. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Bestrahlungsexperimente vorgestellt, ihre Diskussion erfolgt in 3.1.5.

##### 3.1.2 Änderung des spezifischen Widerstandes durch Bestrahlung

Der spezifische Widerstand von Metallen bei tiefen Temperaturen liefert ein hervorragendes Maß für die Gesamtschädigung der untersuchten Proben. Versteht man unter Schädigung jede Abweichung von der idealen einkristallinen Gitterstruktur, so sind die Hauptbeiträge zum Restwiderstand in polykristal-

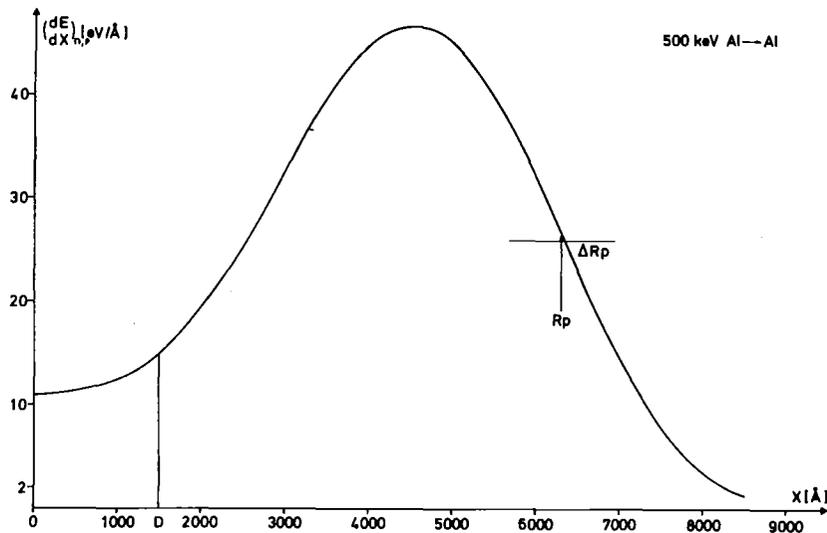


Abb. 14 Projizierter, nuklearer Energieverlust als Funktion der Eindringtiefe. Die Kurve wurde für den Fall 500 keV Al  $\rightarrow$  Al nach /25/ berechnet ( $R_p$  bzw.  $\Delta R_p$  bedeuten die projizierte Reichweite und Halbwertsbreite der 500 keV Al-Ionen in Al).

linen Filmen vor der Bestrahlung: Streuung der Elektronen an Korngrenzen und Verunreinigungen, je nach Dicke aber auch an den Schichtoberflächen (Size-Effekt). Alle Änderungen dieses Restwiderstands durch Bestrahlung werden dann entweder zusätzlich erzeugten Defekt-Konfigurationen zugeordnet (z.B. Einzeldefekt in Form von Frenkel-Paaren, Defekttagglomerate, verunreinigungsstabilisierte Defekt-Komplexe) oder aber bestrahlungsinduzierten Veränderungen der Korngrenzen und Umverteilung der Verunreinigungsatome. Ergebnisse von Schwerionenbestrahlungsexperimenten bei tiefen Temperaturen an einkristallinen /26/, /27/ und polykristallinen Metallfilmen /28/, /29/, zeigen, daß bereits bei geringen Fluenzen ( $\lesssim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) die Widerstandsänderung Sättigungscharakter aufweist. Andererseits ergaben sich in /31/ und /32/ auch für hohe ( $\gtrsim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) Fluenzen  $T_c$ -korrelierte Widerstandsänderungen. Deshalb wurde im vorliegenden Al-Experiment die Bestrahlungsfluenz in dem weiten Bereich  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \leq \phi \leq 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  variiert.

Um Information über Größe und Einzeldefektkonzentrationen eines Kaskadenvolumens zu erhalten, wurden für die möglichst verunreinigungsfreien Schichten die bestrahlungsbedingten Widerstandsänderungen im Fluenzbereich  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \leq \phi \leq 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (Fluenzbereich I) in kleinen Schrittweiten gemessen.

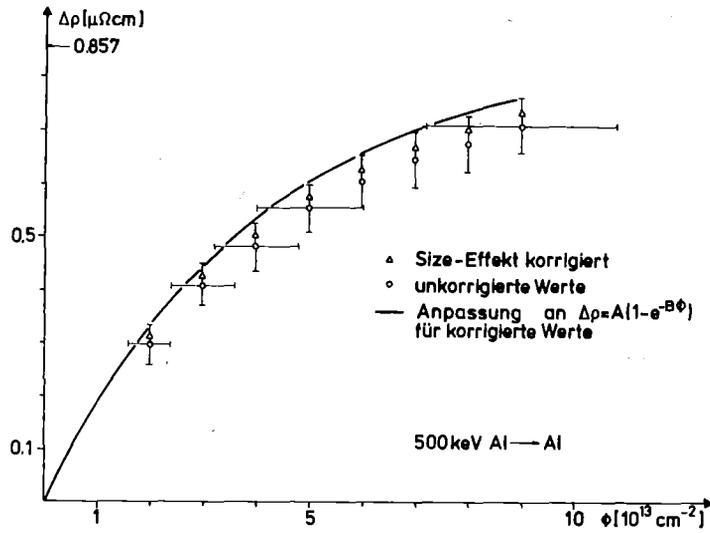


Abb. 15 Änderung des spezifischen Widerstands als Funktion der Fluenz im Fluenzbereich I. Der Sauerstoffgehalt der bestrahlten Schichten beträgt  $c_o \leq 0.5$  At. %.

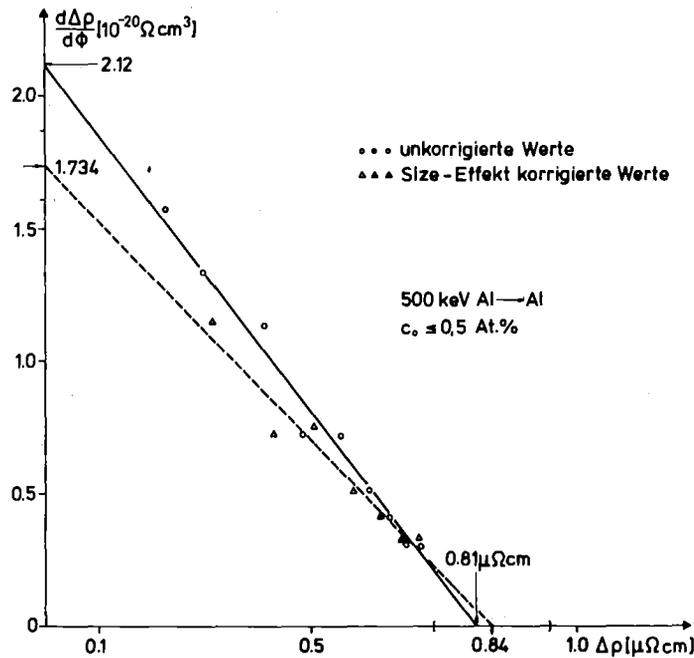


Abb. 16 Änderung der Größe  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})$  als Funktion von  $\Delta\rho$  in demselben Bestrahlungsexperiment wie Abb. 15.

Das Ergebnis ist in Abb. 15 in Form von  $\Delta\rho(\emptyset)$  und in Abb. 16 in Form von  $\frac{d\Delta\rho}{d\emptyset}$  ( $\Delta\rho$ ) dargestellt. In diesen und allen folgenden Bildern sind die auftretenden Widerstandsgrößen wie folgt definiert:  $\rho_0$  ist der spezifische Widerstand bei 4.2 K vor Bestrahlung, falls erforderlich, wird auch der dazugehörige Size-Effekt korrigierte Wert  $\rho_0^*$  gemäß Anhang II berechnet. Entsprechend sind  $\rho(\emptyset)$  bzw.  $\rho^*(\emptyset)$  die nach Beschuß der Fluenz  $\emptyset$  gemessenen Widerstandswerte.  $\Delta\rho$  folgt dann aus  $\Delta\rho = \rho(\emptyset) - \rho_0$ , der korrigierte Wert  $\Delta\rho^*$  aus  $\Delta\rho^* = \rho^*(\emptyset) - \rho_0^*$ .

In Abb. 15 ist an die Size-Effekt korrigierten Werte eine Sättigungskurve der Form  $\Delta\rho^* = A (1 - \exp(-B \emptyset))^+$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt. Als Sättigungswert erhält man so  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}} = 0.857 \mu\Omega\text{cm}$ . Anpassung der korrigierten Werte an eine Gerade in Abb. 16 liefert den Sättigungswert  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}} = 0.84 \pm 0.12 \mu\Omega\text{cm}$  und die Anfangssteigerung  $(\frac{d\Delta\rho}{d\emptyset})_{\Delta\rho \rightarrow 0} = (1.734 \pm 0.13) \times 10^{-20} \Omega\text{cm}^3$ . Die erhaltenen Sättigungswerte liegen sehr nahe den Werten, die für Neutronenbestrahlung massiver Proben /33/ (0.86  $\mu\Omega\text{cm}$ ) bzw. Beschuß von einkristallinen Al-Filmen mit 2 MeV  $\alpha$ -Teilchen /26/ (0.88  $\mu\Omega\text{cm}$ ) gefunden wurden. Die Werte aus /28/ für Bestrahlung von Al-Folien mit 250 keV Al-Ionen schwanken zwischen 0.84 und 0.72  $\mu\Omega\text{cm}$ .

Eine Messung mit kleinen Schrittweiten der Fluenz innerhalb des Fluenzbereichs I wurde nur für die Probe mit  $c_0 \leq 0.5 \text{ At. \%}$  durchgeführt, da sich zeigte, daß innerhalb dieses Bereichs für Proben mit  $c_0 \leq 3.6 \text{ At. \%}$ , die Ergebnisse der Bestrahlung nur geringfügig von der Sauerstoffkonzentration abhängen. Dies wird noch eingehender diskutiert werden.

Den Einfluß der Ausgangssauerstoffkonzentration  $c_0$  auf die bestrahlungsinduzierte Widerstandsänderung zeigt für Fluenzen bis zu  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Fluenzbereich II) Abb. 17, für die höheren Fluenzen (Fluenzbereich III) Abb. 18. Deutlich zu erkennen ist die wachsende Widerstandszunahme in beiden Bereichen mit größer werdender Fluenz bei festgehaltenem  $c_0$  und ein steigendes  $\Delta\rho$  bei fester Fluenz für höhere Sauerstoffkonzentrationen. Wichtig im Vergleich zu den  $T_c(\emptyset)$ -Kurven in 3.1.3 ist, daß man in Abb. 17 für Schichten mit  $c_0 \leq 3.6 \text{ At. \%}$  erneut ein sättigungsartiges Verhalten findet, mit  $c_0$ -abhängigen Sättigungswerten, die bei Fluenzen von etwa  $0.5 \times 10^{16}$  bis  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  erreicht werden. Dieses Sättigungsverhalten ist jedoch mit wachsendem  $c_0$  immer weniger

+) Diese analytische Form folgt aus der Tatsache, daß sich in Abb. 16 bei einer Auftragung der Größe  $(d\Delta\rho/d\emptyset)$  über  $\Delta\rho$  eine Gerade an die Messpunkte anpassen läßt.

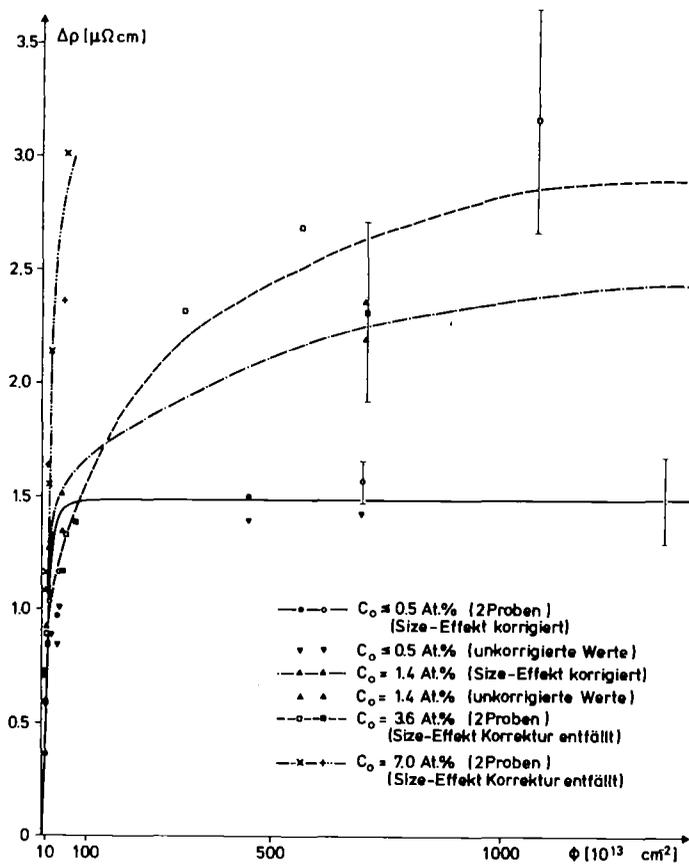


Abb. 17 Änderung des spezifischen Widerstands durch Bestrahlung als Funktion der Fluenz (Fluenzbereich II).

stark ausgeprägt, für  $c_o = 7$  At. % bereits überhaupt nicht mehr zu erkennen. Deutlich wird dies auch, wenn man versucht, Kurven der Form  $\Delta\rho = A(1 - e^{-B\phi})$  ( $A$ ,  $B$  sind Konstanten) an die Meßpunkte anzupassen. Eine solche Anpassung gelingt innerhalb der Meßfehler (vgl. Anhang III) lediglich für  $c_o \leq 0.5$  At. %, für höhere Sauerstoffgehalte liegen die aus der Anpassung gewonnenen Sättigungswerte signifikant tiefer als die Meßpunkte und die Differenz wächst mit steigendem  $c_o$ . Dies ist bereits ein Hinweis auf einen andersartigen Schädigungsmechanismus, der für sehr saubere Proben bei etwa  $\phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  auftritt, und dessen Einsatz mit wachsendem Sauerstoffgehalt zu tieferen Bestrahlungsfrequenzen verschoben wird. Die durchgezogenen Kurven für  $c_o \geq 1.4$  At. % in Abb. 17 sind nur als Orientierung gedacht, benutzt wurden die Anpassungen jedoch, um die Anfangssteigungen der einzelnen Kurven zu erhalten. Sie sind in Tabelle IV zusammengestellt. Die Werte für  $c_o \leq 3.6$  At. % überlappen innerhalb ihrer Anpassungsfehler, der Wert für  $c_o = 7$  At. % liegt geringfügig höher als die übrigen.

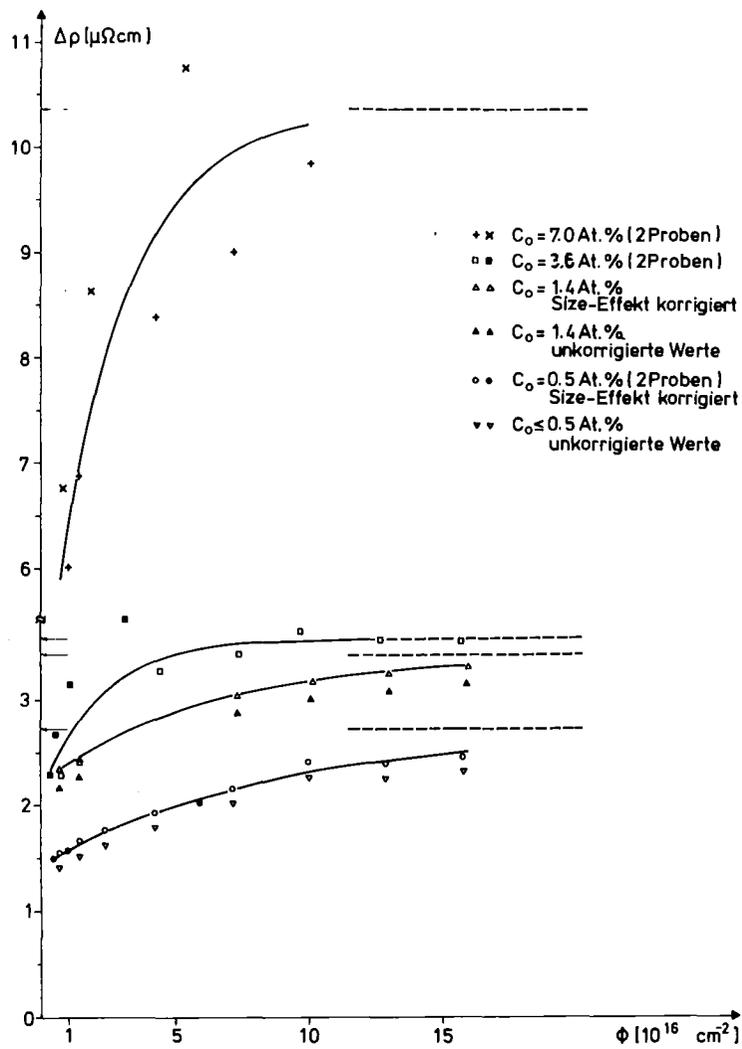


Abb. 18 Änderung des spezifischen Widerstands durch Bestrahlung als Funktion der Fluenz (Fluenzbereich III)

Tabelle IV

C <sub>o</sub> At. %	( $\frac{d\Delta\rho}{d\phi}$ ) bei $\phi = 0$	$\Omega\text{cm}^3$
0.5	(1.36 ± 0.32)	10 <sup>-20</sup>
1.4	(1.79 ± 1.0)	10 <sup>-20</sup>
3.6	(1.0 ± 0.4)	10 <sup>-20</sup>
7	(2.09 ± 0.3)	10 <sup>-20</sup>

Der dritte Fluenzbereich, in dem ein Sättigungsverhalten der Widerstandsänderung auftritt, wird in Abb. 18 deutlich. Erneut findet man Sättigungs-

werte, die mit wachsendem  $c_o$  ansteigen. Um sie auch quantitativ festzulegen, wurden Kurven der Form  $\Delta\rho = A - B e^{-E \cdot \phi +}$  ( $A, B, E$  sind Konstanten) an die Meßpunkte angepaßt. Sie sind in Abb. 18 eingezeichnet und ermöglichen auch eine Bestimmung der Steigung  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})$  bei  $\phi = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Tabelle V umfaßt die so gewonnenen Werte. Zu beachten ist die Unterbrechung der  $\Delta\rho$ -Skala in Abb. 18.

Tabelle V

$c_o$ At. %	$(\Delta\rho)^{\text{III Sätt}}$ $\mu\Omega\text{cm}$	$(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})$ bei $\phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ $\Omega\text{cm}^3$
< 0.5	2.733	$(1.31) \times 10^{-23}$
1.4	3.443	$(1.60) \times 10^{-23}$
3.6	3.592	$(4.18) \times 10^{-23}$
7.0	10.362	$(14.3) \times 10^{-23}$

Neben den zunehmenden Sättigungswerten mit steigendem Ausgangssauerstoffgehalt, ergibt sich auch eine starke Zunahme der Steigung bei  $\phi = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , d.h. am Anfang des betrachteten Fluenzbereiches.

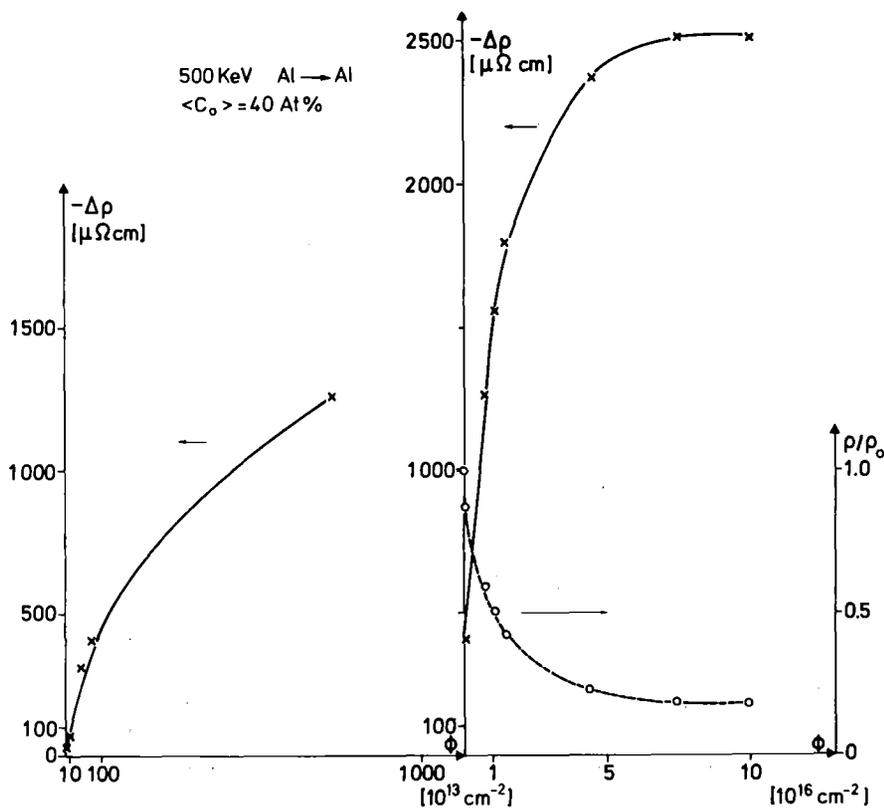


Abb. 19 Widerstandsabnahme durch Bestrahlung der Probe mit  $\langle c \rangle = 40 \text{ At. \%}$  ( $\rho_o$  ist der spezifische Widerstand bei 4.2 K vor der Bestrahlung).

+) Diese analytische Form wurde stets aus rein praktischen Gründen gewählt, sie ergibt sich nicht etwa aus theoretischen Ansätzen.

Ein völlig andersartiges Verhalten zeigt die Probe mit  $\langle c_o \rangle = 40$  At. %, deren negativer Temperaturkoeffizient des Widerstands ja ebenfalls bereits eine Ausnahme darstellte. Bei der Bestrahlung findet man jetzt eine Abnahme des spezifischen Widerstandes mit steigender Fluenz mit einem Sättigungsverhalten erst für Werte  $\Phi \gtrsim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Das Ergebnis ist in Abb. 19 in Form von  $-\Delta\rho(\Phi)$  dargestellt, getrennt für  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \lesssim \Phi \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und  $\Phi \gtrsim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Ferner ist zur Verdeutlichung auch das Verhältnis  $\rho(\Phi)/\rho_o$  eingezeichnet.

### 3.1.3 Änderung der Übergangstemperatur durch Bestrahlung

Als Maß für die Änderung der supraleitenden Eigenschaften durch Bestrahlung wurde die Größe  $\Delta T_c = T_c(\Phi) - T_{co}$  ( $T_{co}$  Ausgangs- $T_c$  der Proben gemäß Tab. II) bestimmt, da sie der Messung leicht zugänglich ist. Die Ergebnisse zeigt Abb. 20 in der Form  $\Delta T_c(\Phi)$  einmal für  $0.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \lesssim \Phi \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und für  $10^{16} \text{ cm}^{-2} \lesssim \Phi \leq 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Noch deutlicher als bei der Änderung des spezifischen Widerstands (Abb. 17 und 18) findet man hier drei Fluenzbereiche, in denen sich  $\Delta T_c$  charakteristisch verändert. Im ersten Bereich ( $\Phi \lesssim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) hat man ganz entsprechend dem steilen  $\Delta\rho(\Phi)$ -Verlauf einen sehr raschen  $\Delta T_c$ -Anstieg (Größenordnung  $1.3 \times 10^{-15} \text{ Kcm}^2$ , der für Proben mit  $c_o \leq 3.6$  At. % bei  $\Phi = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  in eine Sättigung geht, mit dazugehörigen  $(T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{I}}$ -Werten, die nur wenig von  $c_o$  abhängen und bei 0.11 K liegen. Für Proben mit  $c_o > 3.6$  At. % ist diese  $T_c$ -Sättigung im Bereich I nicht mehr erkennbar, da sie, wie sich zeigen wird, bereits von der Auswirkung neuer Prozesse überlagert wird.

Eine überraschendes Ergebnis zeigt sich im Fluenzbereich II ( $10^{14} \text{ cm}^{-2} \leq \Phi \leq 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). In diesem Bereich beobachtet man eine  $T_c$ -Abnahme, im Falle  $c_o \leq 0.5$  At. % sogar bis auf  $T_{co}$ . Für die anderen Sauerstoffkonzentrationen ist diese Abnahme geringer, für  $c_o = 3.6$  At. % findet man ein konstantes  $\Delta T_c$  und am Ende des Bereich II bereits wieder einen  $T_c$ -Anstieg. Für noch höhere  $c_o$ -Werte ergibt sich eine  $\Delta T_c$ -Zunahme über den gesamten Bereich II. Das beschriebene  $T_c$ -Verhalten der Filme im Bereich II korreliert also mit dem Verhalten des spezifischen Widerstands im selben Fluenzbereich im folgendem Sinne. Für diejenigen Proben, die im spezifischen Widerstand ein ausgeprägtes Sättigungsverhalten zeigen, findet man eine  $T_c$ -Abnahme bis auf einen konstanten Wert. Für den Film mit  $c_o = 3.6$  At. %, dessen spezifischer Widerstand nur noch ein sehr schwach ausgeprägtes Sättigungsverhalten zeigt, beobachtet man am Ende des Fluenzbereichs II auch bereits wieder einen  $T_c$ -An-

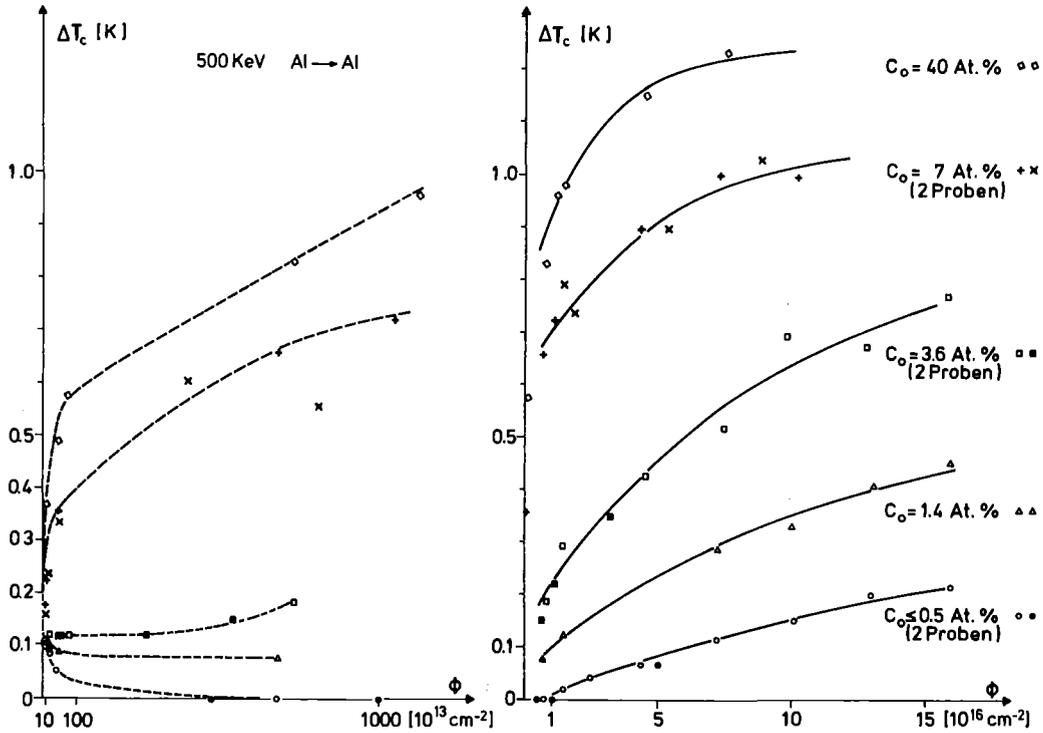


Abb. 20  $T_c$ -Änderung durch Bestrahlung als Funktion der Fluenz

stieg und schließlich zeigen die Filme mit noch höherem Sauerstoffgehalt, für die man überhaupt kein Sättigungsverhalten des spezifischen Widerstands in diesem Bereich mehr finden kann, auch einen kontinuierlichen Anstieg im  $T_c$ . Im Film mit  $\langle c_o \rangle = 40 \text{ At. \%}$  ist dieser  $T_c$ -Anstieg von einem starken Abfall des spezifischen Widerstands begleitet.

Die gestrichelten Kurven durch die Meßpunkte im linken Teil der Abb. 20 dienen lediglich der Orientierung, während die durchgezogenen Linien im rechten Teil, der den Fluenzbereich III darstellt ( $10^{16} \text{ cm}^{-2} \leq \Phi \leq 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ), Sättigungsfunktionen der Form  $\Delta T_c = A - B e^{-E \cdot \Phi}$  wiedergegeben, die nach der Methode kleinster Fehlerquadrate angepaßt wurden. Dies ermöglicht wiederum quantitative Aussagen über die Steigung bei  $\Phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und über die Sättigungswerte  $(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}}$ , die ja bei den verwendeten Fluenzen des Experiments noch nicht erreicht wurden. Diese Werte sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

$c_o$ At. %	$(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}}$ K	$(\frac{d\Delta T_c}{d\phi})$ bei $\phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ Kcm}^2$
<0.5	0.413	$1.93 \times 10^{-18}$
1.4	0.562	$4.12 \times 10^{-18}$
3.6	0.889	$7.38 \times 10^{-18}$
7.0	1.076	$7.63 \times 10^{-18}$
<40>	1.246	$12.7 \times 10^{-18}$

Man findet also auch im Fluenzbereich III eine Korrelation zwischen dem Verlauf von  $\Delta\rho$  und  $T_c$  (vgl. Abb. 18). Insbesondere zeigen Tab. V und Tab. VI quantitativ, daß auch die Steigungen bei  $\phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  korrelieren, nämlich zu einem steileren Anstieg von  $\Delta\rho$  mit der Fluenz auch ein steilerer Anstieg in  $\Delta T_c$  gehört (die Probe mit  $\langle c_o \rangle = 40$  At. % kann hier natürlich nicht verglichen werden).

Um eine Extrapolation auf  $c_o = 0$  zu ermöglichen, sind in Abb. 21 die Werte  $(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}}$  über der Ausgangssauerstoffkonzentration  $c_o$  aufgetragen, zusammen mit den jeweils erreichbaren  $T_c$ -Werten  $(T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = T_{c_o} + (\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}}$ . Auch hier findet man ein Sättigungsverhalten und entsprechend sind wieder Kurven der Form  $Y = A - B e^{-E \cdot c_o}$  angepaßt (der Punkt für  $c_o \leq 0.5$  At. % wurde dabei nicht berücksichtigt, da seine genaue Lage nicht bekannt ist). Als höchst erreichbare Änderung der Sprungtemperatur erhält man so:  $(\Delta T_c)_{\text{max}} = 1.226 \pm 0.029 \text{ K}$  mit einem dazugehörigen maximalen  $T_c$  von  $T_c^{\text{max}} = 3.493 \pm 0.049 \text{ K}$ . Extrapoliert man auf  $c_o = 0$ , so ergibt sich ein Wert von  $(\Delta T_c)_{c_o=0}^{\text{max}} = 0.22 \pm 0.11 \text{ K}$  und für die Anfangssteigung  $(\frac{d(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}}}{dc_o})_{c_o=0}$ , die als Maß für die  $T_c$ -Wirksamkeit des eingebauten Sauerstoffs bei  $^{60}\text{Co}$ -Bestrahlung mit hohen Fluenzen betrachtet werden kann, den Wert  $0.29 \text{ K}/(\text{At. \% Sauerstoff})$ . Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der Kurvenanpassung.

Abb. 21 zeigt also nochmals deutlich ein wichtiges Ergebnis: Mit wachsender Ausgangssauerstoffkonzentration der Al-Schichten steigt die Möglichkeit einer  $T_c$ -Erhöhung durch Tieftemperaturbestrahlung mit hohen Fluenzen, und dies, obwohl z.B. die Probe mit  $\langle c_o \rangle = 40$  At. % ein Ausgangs- $T_c$  besitzt, welches ein Maximum für granulare, bei Raumtemperatur hergestellte Filme darstellt.

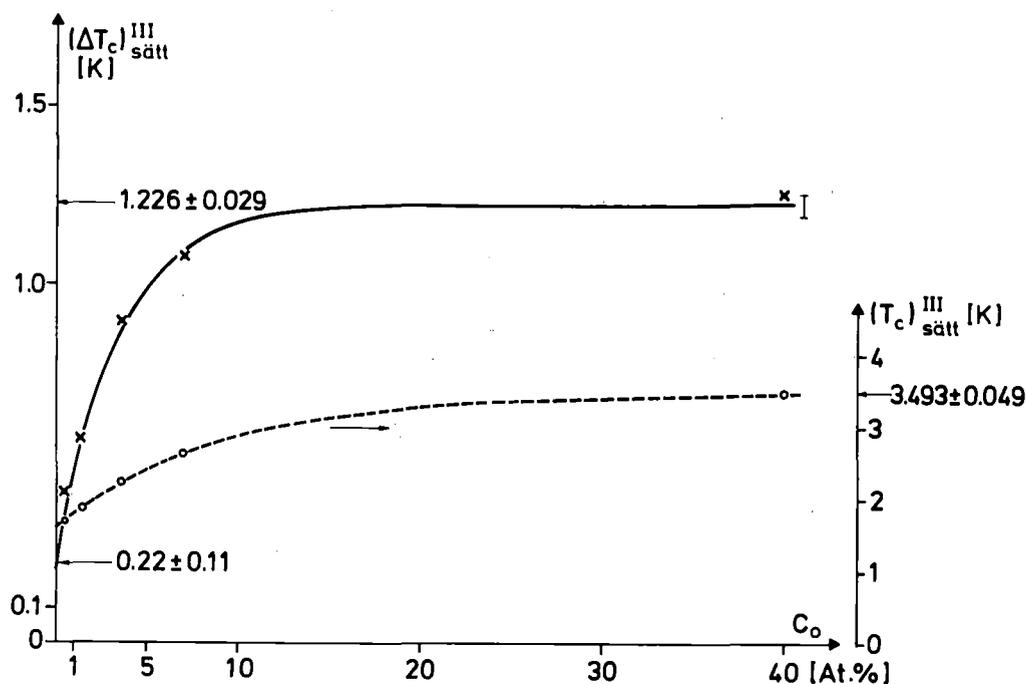


Abb. 21 Erreichte  $T_c$ -Sättigungswerte durch Bestrahlung mit hohen Fluenzen (Fluenzbereich III) als Funktion des Ausgangssauerstoffgehalts der Schichten.

Andererseits läßt der extrapolierte Wert für  $c_o = 0$  den Schluß zu, daß sauerstofffreie Filme auch mit hohen Fluenzen nur unwesentlich in der Übergangstemperatur erhöht werden können ( $(\Delta T_c)_{c_o=0}^{\text{max}}$  stimmt innerhalb der Extrapolationsfehler mit  $(\Delta T_c)_{\text{sätt}}^{\text{I}}$  überein, das ja bereits mit sehr geringen Fluenzen erreicht wird).

Aus den bereits beschriebenen Zusammenhängen zwischen den Änderungen der Übergangstemperatur bzw. des spezifischen Widerstands jeweils mit der Fluenz, läßt sich natürlich auch eine Beziehung  $\Delta T_c(\Delta \rho)$  angeben. Für den Vergleich mit der Theorie von Keck und Schmid /43/ geeigneter ist jedoch eine Auftragung  $T_c/T_{c_o}$  über  $\rho(\phi)$  ( $\rho(\phi)$  ist der spezifische Widerstand einer Probe nach Bestrahlung mit der Fluenz  $\phi$ ), wie sie in Abb. 22 dargestellt ist. Für die Filme mit  $c_o \leq 3.6$  At. % ist dabei nur der Fluenzbereich III berücksichtigt, für  $c_o = 7$  At. % alle drei Bereiche; zu beachten ist auch die Skalenunterbrechung der  $\rho$ -Achse.

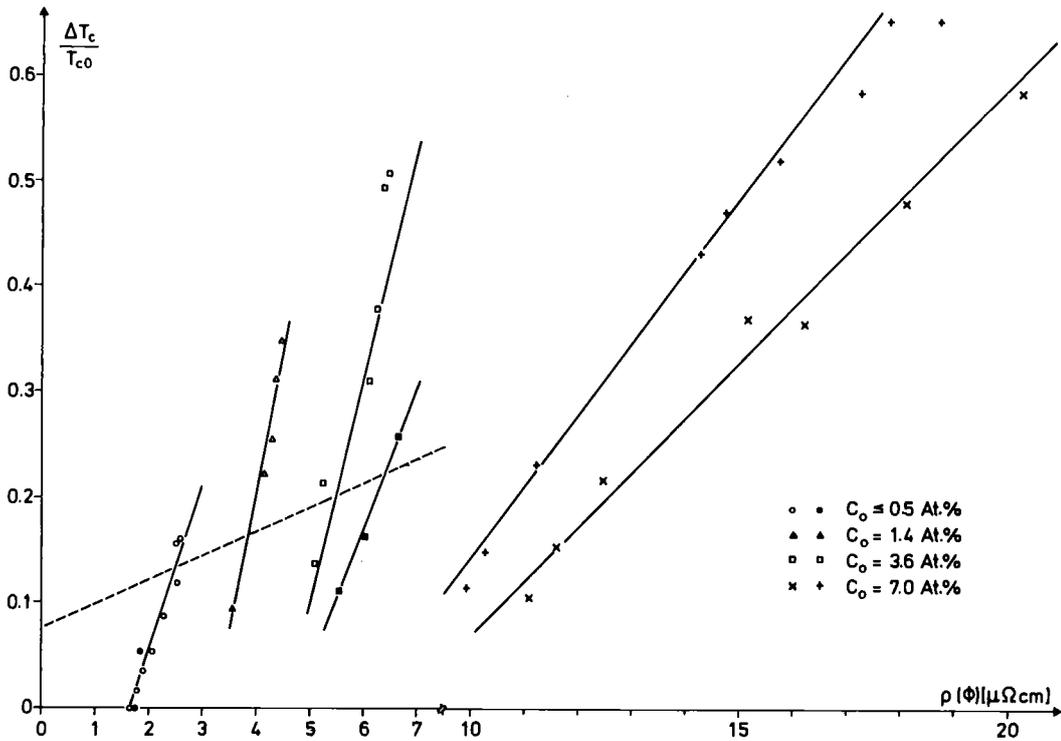


Abb. 22 Relative T -Änderung durch Bestrahlung als Funktion des spezifischen Widerstands  $\rho(\Phi)$ . (Die gestrichelte Gerade zeigt die rel. T -Änderung bezogen auf reines Al durch den Einbau von Sauerstoff beim Aufdampfen bei R.T.):

An die Meßpunkte der einzelnen Proben mit verschiedenen Ausgangssauerstoffgehalt lassen sich jeweils Geraden anpassen, deren Steigungen in Tabelle VII angegeben sind. Für  $c_0 = 3.6 \text{ At.}\%$  und  $7 \text{ At.}\%$  sind zwei Geraden eingezeichnet und die Differenz ihrer Steigungen ist wiederum ein Maß für die Streuung von Proben ein- und desselben Aufdampfvorgangs (vgl. Tab. II).

Tabelle VII

$c_0$ At. %	Steigung ( $1/\mu\Omega\text{cm}$ )
<0.5	0.159
1.4	0.269
3.6 (□)	0.263
3.6 (■)	0.134
7 (+)	0.064
7 (x)	0.052

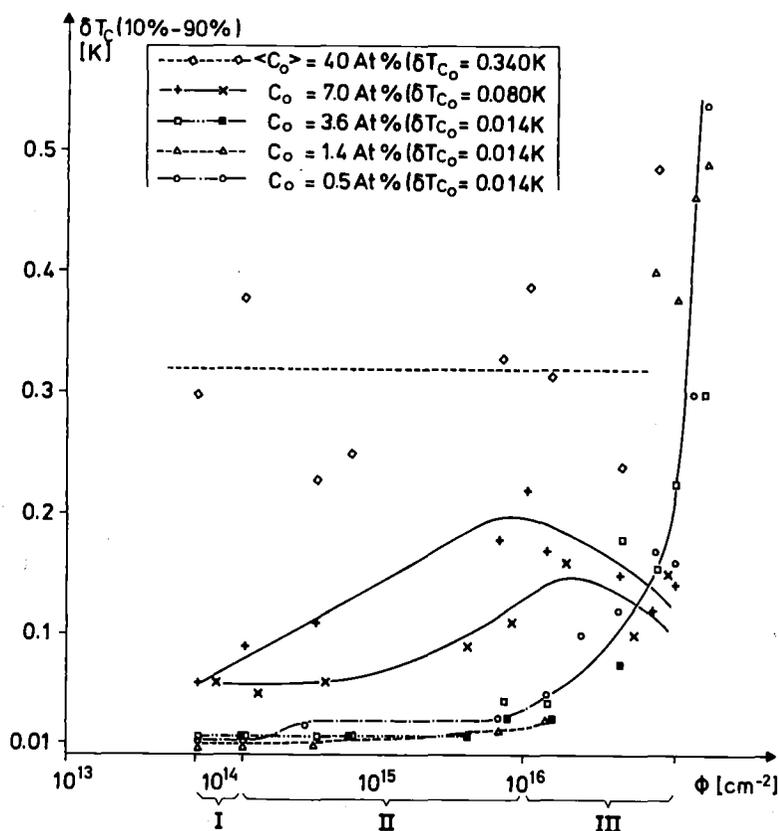


Abb. 23 Übergangsbreite der bestrahlten Filme als Funktion der Fluenz ( $\Phi$  in logarithmischem Maßstab,  $\delta T_{C_0}$  ist die Übergangsbreite vor der Bestrahlung).

Aus Tab. VII ersieht man, daß innerhalb der beschriebenen Streuung die Steigungen für Proben mit Sauerstoffgehalten  $c_o \leq 3.6 \text{ At. \%}$  übereinstimmen, für  $c_o = 7 \text{ At. \%}$  jedoch signifikant geringer sind. Zum Vergleich ist auch noch gestrichelt eine Gerade in Abb. 22 eingezeichnet, welche die durch den Einbau von Sauerstoff beim Aufdampfen bewirkte relative  $T_c$ -Zunahme gegenüber reinem, massivem Aluminium ( $T_c = 1.19 \text{ K}$ ) darstellt als Funktion des spezifischen Widerstands bei  $4.2 \text{ K}$  vor der Bestrahlung (für Proben mit  $c_o \leq 7 \text{ At. \%}$ ). Ihre Steigung beträgt  $0.023 (1/\mu\Omega\text{cm})$ . Diese im Vergleich zu den Bestrahlungsergebnissen (durchgezogene Geraden in Abb. 22) sehr viel geringere Steigung zeigt schon, daß in den Ausgangsproben Störungen vorliegen, die zwar große Beiträge zum spezifischen Widerstand liefern, jedoch nur wenig  $T_c$ -wirksam sind.

Die Probe mit  $\langle c_o \rangle = 40 \text{ At. \%}$ , welche durch die Bestrahlung eine Abnahme des spezifischen Widerstands erfährt bei gleichzeitigem  $T_c$ -Anstieg, ist in Abb. 22 wegen der hohen  $\rho$ -Werte nicht eingezeichnet. Man beobachtet zwar für sie nach einem anfänglichen steilen  $\Delta T_c / T_{C_0}$  Anstieg auch einen linearen Zusammenhang zwischen relativer  $T_c$ -Zunahme und spezifischem Widerstand im gemessenen

Bereich  $500 \leq \rho \text{ (}\mu\Omega\text{cm)} \leq 2700$ , aber wegen der  $\rho$ -Abnahme mit der jetzt negativen Steigung  $- 1.41 \times 10^{-4} \text{ (1/}\mu\Omega\text{cm)}$ . Dieses Verhalten resultiert aus einer Überlagerung von widerstandsabbauenden und widerstandsaufbauenden Bestrahlungsmechanismen, die noch eingehender diskutiert werden.

Als Maß für die Homogenität der erzeugten Störung ist in Abb. 23 die Übergangsbreite  $\delta T_c$  (10 % - 90 %) der Übergangskurve als Funktion der Bestrahlungsfluenz (logarithmisch) für die verschiedenen Proben gezeichnet. Dabei ist für Filme mit  $c_o \leq 3.6$  At. % wieder ein charakteristisches Verhalten innerhalb der drei Fluenzbereiche zu erkennen. Im Bereich I findet man sehr scharfe Übergänge von etwa 0.01 K. Im Bereich II beobachtet man eine Zunahme der Übergangsbreite, die umso kräftiger ist, je stärker die  $T_c$ -Abnahme in diesem Bereich ausfällt (vgl. Abb. 20). Im Bereich III schließlich erhält man für diese Proben eine starke Verbreiterung der Übergänge zur Supraleitung mit Werten bis zu 0.5 K. Die Filme  $c_o = 7$  At. % bzw.  $\langle c_o \rangle = 40$  At. %, die ja über alle drei Fluenzbereiche hinweg einen starken  $T_c$ -Anstieg zeigten, verhalten sich auch in ihren Übergangsbreiten entsprechend anders. Für  $c_o = 7$  At. % findet man kontinuierlich steigende  $\delta T_c$ -Werte bis zu etwa 0.2 K bei einer Fluenz von  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Für noch höhere Fluenzen aber beobachtet man sogar eine Abnahme bis zu etwa  $\delta T_c = 0.13$  K. Die Schicht mit  $\langle c_o \rangle = 40$  At. % läßt keinen eindeutigen Trend mehr in der Übergangsbreite erkennen, vielmehr hat man starke Schwankungen um einen Mittelwert von  $\delta T_c = 0.32$  K. Die Übergangsbreiten vor der Bestrahlung werden in der Abbildung jeweils in Klammern als  $\delta T_{c0}$  angegeben.

#### 3.1.4 Ausheilverfahren der bestrahlten Filme

Die Durchführung eines isochronen Ausheilverfahrens war wegen der langen Aufheiz- und Wiederabkühlzeiten apparativ nicht möglich, deshalb wurden Ausheilkurven durch folgendes vereinfachte Verfahren gewonnen, aus dem sich dann allerdings nur qualitative Schlüsse ziehen lassen. Zunächst wird vor Beschuß die Temperaturabhängigkeit des Filmwiderstandes im Bereich von Raumtemperatur bis 4.2 K gemessen und auf eine Länge entsprechend dem später bestrahlten Anteil der Schicht umgerechnet (Abkühlkurve). Nach der Bestrahlung mißt man ebenfalls wieder die Temperaturabhängigkeit des Widerstands vom beschossenen Teil des Films bei möglichst konstanten Aufheizraten<sup>+) (Temperaturkurve). Aus der Differenz von Temperaturkurve und Abkühlkurve</sup>

<sup>+) Die Aufheizraten betragen etwa 2.5 K/min für Temperaturen bis zu 30 K und 0.8 K/min für höhere Temperaturen).</sup>

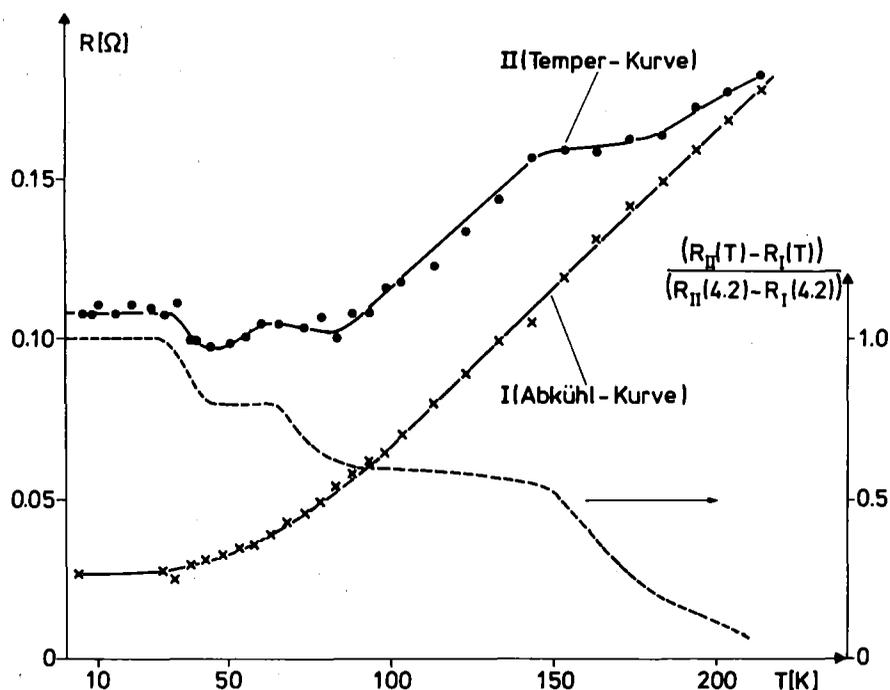


Abb. 24 Ausheilkurven für einen Al-Film mit  $c_0 \leq 0.5$  At. % nach Bestrahlung einer geringen Fluenz ( $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).

bei einer bestimmten Temperatur  $T$ , normiert auf die Differenz bei 4.2 K ergibt sich dann die Ausheilkurve. Abb. 24 zeigt die Ergebnisse für eine Probe mit  $c_0 \leq 0.5$  At. %, die mit einer sehr geringen Fluenz bestrahlt wurde ( $\phi = 7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , d.h. Fluenzbereich I). Gleichzeitig diente diese Messung durch Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren, von denen isochrone Ausheilverfahren an bestrahlten Al-Proben durchgeführt wurden, als Test der beschriebenen Methode. Abb. 24 zeigt drei deutlich ausgeprägte Ausheilstufen:

- Stufe I zwischen 30 und 50 K
- Stufe II zwischen 65 und 90 K
- Stufe III ab 150 K

Die Anzahl und Temperaturlage dieser Stufen stimmt sehr gut mit Ausheilmessungen an neutronenbestrahlten, massiven Aluminiumproben überein /34/. Dort findet man allerdings noch eine Unterstufe zu I bei 19 K, sowie zu III zwischen 150 K und 220 K, die in Abb. 24 nicht auftreten. Dies ist aber in Übereinstimmung mit Messungen von Lamoise et al. /10/ an Al-Filmen nach Implantation von Al-Ionen mit geringen Fluenzen ( $\phi = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).

Aus dem Vergleich mit elektronenbestrahlten Proben lassen sich nun den einzelnen Stufen bestimmte Fehlstellenreaktionen zuordnen, z.B. Stufe I die Rekombination eng benachbarter Frenkelpaare, Stufe III die freie Wanderung und Rekombination von Zwischengitteratomen mit Leerstellen. Eine genauere, zumindest qualitative Diskussion auch der nun folgenden Erholungskurven (Abb. 25) folgt im nächsten Abschnitt<sup>+</sup>).

In Übereinstimmung mit dem Austempeln der Strahlenschäden in diesem sehr sauberen Al-Film nach Beschuß geringer Bestrahlungsfluenzen, ist die Tatsache, daß nach dem Erwärmen auch die bestrahlungsinduzierte  $T_c$ -Erhöhung von  $\Delta T_c = 0.095$  K verschwindet, man findet bis auf 8 mK die ursprüngliche Übergangstemperatur.

In Abb. 25 sind Ausheilkurven von Proben mit verschiedenem Sauerstoffgehalt  $c$  dargestellt, die nach Beschuß mit hohen Bestrahlungsfluenzen ( $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) erhalten wurden.

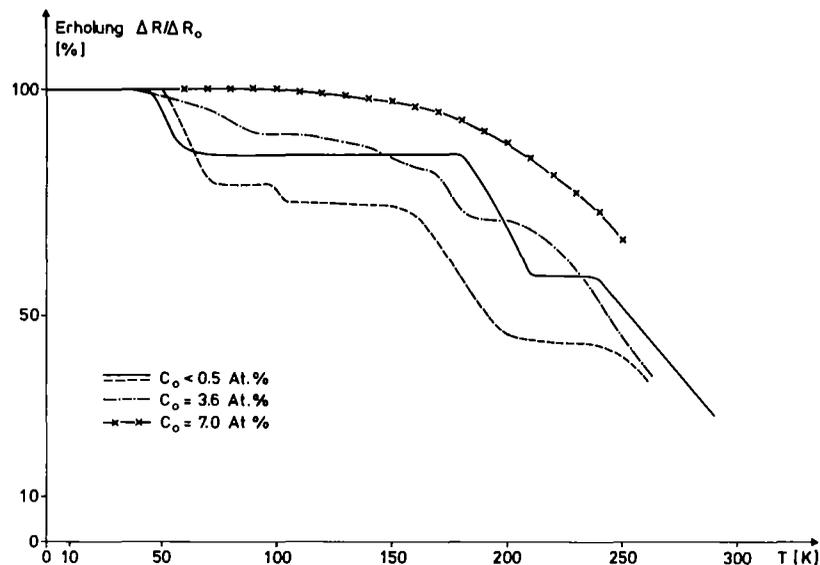


Abb. 25 Ausheilkurven von Proben mit verschiedenem Sauerstoffgehalt nach Beschuß mit hohen Fluenzen.

<sup>+</sup>) Die gute qualitative Übereinstimmung mit Messungen an massiven Proben läßt darauf schließen, daß die Schichtgeometrie, insbesondere die geringe Dicke der Filme, keinen Einfluß auf das Ausheilverhalten haben.

Die Filme mit  $c_o \leq 0.5$  At. % zeigen eine relativ schlechte quantitative Reproduzierbarkeit der Erholungskurven. Dies ist sicherlich auf die Verschiedenartigkeit der inneren Struktur der Schichten bei nahezu gleichem Sauerstoffgehalt zurückzuführen. So wird das Ausheilverhalten sicherlich empfindlich von Anzahl und Größe innerer Senken für Gitterfehler wie sie z.B. Korngrenzen darstellen, abhängen. Dennoch lassen sich im Vergleich zu Abb. 24 deutliche Änderungen wahrnehmen. Zum einen ist für hohe Fluenzen die Stufe II beinahe verschwunden (die geringe Stufe II der gestrichelten Kurve könnte von einem Effekt vorgetäuscht werden, welcher in der Fehleranalyse des Anhangs III diskutiert wird), während die Stufe III jetzt eine deutliche ausgeprägte Unterstufe aufweist.

Für  $c_o = 3.6$  At. % erhält man eine breite, ausgeschmierte Erholungsstufe im Bereich zwischen 50 und 100 K, danach einen geringen, stetigen Abfall bis zum Beginn der Stufe III, deren Unterstruktur bereits nicht mehr so stark ausgeprägt ist, wie für  $c_o \leq 0.5$  At. %. Dieser Trend zeigt sich dann drastisch für die Filme mit  $c_o = 7$  At. %. Hier findet man auch keine Stufe I mehr, vielmehr nur eine sehr geringe Erholung bis zum Beginn der nun völlig strukturlosen Stufe III.

Deutlich zu sehen ist auch, daß die Schädigung jetzt bei Raumtemperatur noch nicht völlig ausgeheilt ist (nur zu etwa 70 - 80 %). Dem entspricht nun auch eine immer noch um den Wert  $\Delta T_c = 0.16$  K erhöhte Übergangstemperatur für die Probe mit  $c_o = 3.6$  At. %. (Nach der höchsten Fluenz betrug  $\Delta T_c = 0.77$  K). Die entsprechenden Werte für den Film mit  $c_o = 7$  At. % sind  $\Delta T_c = 0.3$  K nach dem Tempern und  $\Delta T_c = 0.996$  K nach der höchsten Fluenz.

### 3.1.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente, wie sie in den letzten Abschnitten dargestellt wurden, legen selbst schon den Gang der nun folgenden Diskussion nahe. Es war ja gefunden worden, daß für Proben mit  $c_o \leq 3.6$  At. % sich deutlich drei Fluenzbereiche unterscheiden lassen, innerhalb denen  $T_c$  jeweils ein ganz charakteristisches Sättigungsverhalten zeigt, mit den entsprechenden Änderungen auch im spezifischen Widerstand, abhängig aber von der Ausgangs-sauerstoffkonzentration  $c_o$ . Erstes Ziel der Diskussion wird es sein, für diese einzelnen Fluenzbereiche qualitative Modelle von Bestrahlungsmechanismen zu finden, welche dieses Verhalten wiedergeben. Danach ist zu prüfen, ob diese Modelle auch für die Proben mit  $c_o \geq 7$  At. % anwendbar sind und ob

sie sich mit den gemessenen Ausheilkurven vereinbaren lassen. Weiter wird der Zusammenhang zwischen relativer  $T_c$ -Änderung und dem spezifischen Widerstand zu diskutieren sein, sowie die Widerstandsabnahme mit steigender Fluenz für die Schicht mit  $\langle c_o \rangle = 40 \text{ At. \%}$ .

Am Schluß dieses Kapitels soll noch der Versuch unternommen werden, Zusammenhänge aufzufinden zwischen dem Verhalten bestrahlter Al-Filme und dem von granularem Aluminium, von kaltgewalzten Al-Folien und abschreckend kondensierten Al-Filmen.

Fluenzbereich I ( $\emptyset \leq 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )

Zunächst wird also der Fluenzbereich I ( $\emptyset \leq 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) betrachtet. Wie sich zeigte (Abb. 17, Abb. 20) sind die Bestahlungsergebnisse in diesem Bereich für Proben mit  $c_o \leq 3.6 \text{ At. \%}$  nur wenig von der Sauerstoffkonzentration abhängig. Es genügt deshalb die Probe mit  $c_o \leq 0.5 \text{ At. \%}$  für diesen Fluenzbereich zu diskutieren. Zwei Messungen liefern die wesentlichen Informationen für  $c_o \leq 0.5 \text{ At. \%}$ , nämlich das Sättigungsverhalten des spezifischen Widerstands (Abb. 15 und Abb. 16) und die dazugehörigen Ausheilkurve (Abb. 24).

Um Aussagen über die durch Bestrahlung erzeugten Defektkonfigurationen zu erhalten, vergleicht man die Abbildung 24 mit Ausheilkurven von elektronenbestrahlten Proben. Dort findet man ebenfalls in denselben Temperaturbereichen die Stufen I und III /35/ und man ordnet ihnen Defektreaktionen in folgender Weise zu /34/. Stufe I entspricht der Rekombination eng benachbarter Frenkelpaare (F.P.). Der Stufe III wird die freie Wanderung und Rekombination von Zwischengitteratomen mit Leerstellen zugeordnet.

Diese Zuordnungen werden deshalb auch für die mit Selbstionen bestrahlten Al-Filme dieser Arbeit angenommen. Die beobachtete Stufe II, die in diesem Fluenzbereich auch für implantierte Al-Schichten gefunden wurde /10/, ebenso wie in neutronenbestrahlten, massiven Proben /34/, wird in /34/ ebenfalls der Rekombination von benachbarten F.P. aus Lagen, die nur bei verhältnismäßig hohen Stoßenergien entstehen können, zugeordnet. Als Hinweis dazu ist angegeben, daß die Stufe II auch im Bestahlungsexperiment mit Elektronen auftaucht, falls man zu höheren Einstrahlenergien übergeht. In /36/ werden jedoch auch Ergebnisse zitiert, die der Stufe II das Freisetzen von Zwischengitteratomen zuordnen, welche zuvor an Verunreinigungen eingefangen waren.

Aus den beschriebenen Vergleichen insbesondere mit elektronenbestrahlten Proben, schließt man also, daß auch im vorliegenden Bestrahlungsexperiment innerhalb des Fluenzbereichs I, für Filme mit  $c_0 \leq 0.5$  At. %, die Gitterschädigung im wesentlichen durch Einzeldefekte in Form von Frenkelpaaren hervorgerufen wird.

Wie bereits bemerkt gilt dies dann auch für Proben mit  $c_0 \leq 3.6$  At. %, die höheren Sauerstoffkonzentrationen werden noch diskutiert. Dennoch ist die Vorstellung, daß einzelne F.P. isoliert entstehen, bei Neutronen- und Selbstionenbeschuß sicher nicht gerechtfertigt im Gegensatz zur Elektronenbestrahlung. Dies wird deutlich, wenn man die beim Stoßprozeß auf ein Wirtsatom übertragenen Energien für die verschiedenen Bestrahlungsarten betrachtet und auch die mittleren freien Weglängen zwischen zwei Stößen. Für Elektronen einiger MeV findet man /13/ übertragene Energien, die nur wenig oberhalb der Verlagerungsschwelle  $E_d$  (etwa 25 eV) liegen, jedoch sehr große freie Weglängen (Größenordnung rund 0.1 cm für  $1 \text{ MeV } e^- \rightarrow M_2 = 50$ ). Bei Neutronenbeschuß findet man dagegen sehr hohe übertragene Energien bei ebenfalls sehr großen freien Weglängen ( $2 \text{ MeV } n \rightarrow M_2 = 50$  liefert etwa 160 keV und 5 cm). Für Schwerionenbeschuß schließlich hat man relative hohe übertragene Energien, aber geringe freie Weglängen (Größenordnung: Einige keV und  $10^{-6}$  cm). Die hohen übertragenen Energien in den zwei letztgenannten Bestrahlungsarten führen natürlich dazu, daß auch das primär verlagerte Wirtsatom nun seinerseits wieder Gitteratome verlagert usw., d.h. die Defekte werden in einer Verlagerungskaskade innerhalb eines begrenzten Volumens (Kaskadenvolumens) erzeugt. Die Multiplikation der Defekte durch eine solche Kaskade erklärt also sofort die sehr schnelle Sättigung des spezifischen Widerstands über der Fluenz. Diese Sättigung kommt dadurch zustande, daß innerhalb jeweils eines Kaskadenvolumens bereits die Sättigungskonzentration an F.P. erreicht ist, mit wachsender Fluenz also durch überlappen der Kaskadenvolumina das ungeschädigte Probenvolumen abnimmt /27/, /33/.

Quantifiziert man diese Vorstellung /27/, so erhält man folgende Ausdrücke für die Anzahl der F.P. pro Kaskade ( $N_F^C$ ) bzw. für das Kaskadenvolumen ( $V_0$ ), die es erlauben aus den Meßgrößen  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})_0$  und  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^I$  die F.P. Konzentration zu bestimmen.

$$N_F^C = \frac{N \cdot D}{\zeta \cdot \rho_F} \cdot \left(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}\right)_0 \quad (3.1)$$

und

$$V_0 = \frac{D}{(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^I} \cdot \left(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}\right)_0 \quad (3.2)$$

Dabei ist  $N$  die Teilchenzahldichte des Films,  $D$  seine Dicke,  $\rho_F$  der spezifische Widerstand eines F.P.,  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})_0$  die Anfangsschädigungsrate entnommen aus Abb. 16,  $(\Delta\rho)_{Sätt}^I$  der Sättigungswert des spezifischen Widerstands entnommen aus Abb. 15.  $\zeta$  ist ein Korrekturfaktor, der berücksichtigt, daß ein Teil der Defekte auch in Form von Clustern vorliegen kann und deshalb einen anderen Beitrag zum spezifischen Widerstand liefert als  $\rho_F$ .

Mit den gemessenen Werten erhält man aus (3.2) ein Kaskadenvolumen von  $V_0 = 2.9 \times 10^5 (\text{Å})^3$  und aus (3.1) mit  $\zeta = 1$  und  $\rho_F = 3.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$   $N_F^c = 45$  F.P., also eine Frenkelpaarkonzentration im Kaskadenvolumen von  $2.6 \times 10^{-3}$ . Zu dieser Zahl kommt man auch durch eine einfache Abschätzung. Nimmt man eine homogene Verteilung an, d.h.  $c_{F.P.} = (\Delta\rho)_{Sätt}^I / \rho_F$  ( $\rho_F = 3.4 \mu\Omega\text{cm}/1\%$  F.P., /37/) so ergibt sich  $c_{F.P.} = 0.25\%$  in Übereinstimmung mit der Annahme, die bei Herleitung von (3.1) gemacht wurde, daß nämlich in einzelnen Kaskadenvolumen die Sättigungskonzentration an F.P. bereits erreicht ist und diese sich beim Überlappen mit anderen Kaskadenvolumina nicht mehr ändert.

Die Zahl der F.P. pro Kaskade läßt sich auch noch auf eine ganz andere Art bestimmen, nämlich mit Hilfe des einfachen Kaskadenmodells von Kinchin und Pease /38/. Mit ihm erhält man die Zahl der F.P. pro Kaskade aus  $N^c = \langle E \rangle / 2 E_d \cdot \langle E \rangle^{+)}$  bedeutet dabei die mittlere übertragene Energie in einem elastischen Stoß,  $E_d$  die Verlagerungsenergie für ein Wirtsatom (in Aluminium  $E_d = 17 \text{ eV}$  /39/). Damit findet man für  $N^c$  86 F.P.. Durch Vergleich mit dem obigen Wert  $N_F^c = 45$  F.P. läßt sich so eine zumindest grobe Abschätzung für  $\zeta$  angeben,  $\zeta \lesssim 0.5$ .

Bereits am Anfang der Diskussion über die Mechanismen im Fluenzbereich I wurde darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse für Proben mit  $c_0 \leq 3.6 \text{ At. } \%$  nur wenig von der Sauerstoffkonzentration abhängen. Dies zeigt deutlich Abb. 17 bzw. Tabelle IV, aus der man ersieht, daß alle diese Proben dieselbe steile Anfangssteigung des spezifischen Widerstands über der Fluenz aufweisen, hervorgerufen durch den Kaskadeneffekt. Dies ist verständlich, da für die kleinen Fluenzen des Bereichs I und die geringen Sauerstoffkonzentrationen  $c_0 \lesssim 3.6 \text{ At. } \%$  die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung von einem Al-Atom in der Kaskade mit einem Sauerstoffatom oder auch die Wahrscheinlichkeit der Verlagerung eines O-Atoms sehr gering ist. Damit in Übereinstimmung ist auch, daß die  $T_c$ -Änderungen innerhalb dieses Fluenzbereichs für Proben mit  $c_0 \leq 3.6 \text{ At. } \%$  vom Sauerstoffgehalt praktisch nicht

+) Für den speziellen Fall von 500 keV Al  $\rightarrow$  Al ergibt sich für  $\langle E \rangle$  unter Benutzung eines Wechselwirkungspotentials  $V(r) \sim r^{-2}$  der Wert 2.9 keV.

abhängen (Schwankungen von rund 1/100 K).

Deshalb wird auch für diese Filme die oben beschriebene Defektstruktur angenommen und man kommt so zu der Aussage, daß für Al-Schichten geringen Sauerstoffgehalts ( $c_o \leq 3.6$  At. %) Frenkelpaare eine  $T_c$ -Erhöhung bewirken, die nahezu unabhängig ist vom Sauerstoffgehalt und zweitens die Größenordnung 0.33 K/% F.P. besitzt.

Die Größenordnung dieser  $T_c$ -Erhöhung läßt sich formal durch die Druckabhängigkeit von  $T_c$  in Al erklären. In Neutronen-Bestrahlungsexperimenten an Al wurde für die relative Längenänderung pro Prozent F.P. der Wert  $(\Delta l/l)/1\% \text{ F.P.} = 0.4 \times 10^{-2}$  gefunden /56/. Daraus läßt sich mit Hilfe des Kompressionsmoduls <sup>+) der zur Sättigungskonzentration von  $C^{\text{F.P.}} = 0.26\%$  gehörige Druck bestimmen. Aus der experimentell bekannten Druckabhängigkeit von  $T_c$  ( $-2.9 \times 10^{-5} \text{ K atm}^{-1}$ ) /57/) erhält man den Wert  $(\Delta T_c)^I = 0.07 \text{ K}$ , der recht nahe dem beobachteten Wert von etwa 0.11 K liegt.  $c_{\text{Sätt}}$</sup>

Fluenzbereich II ( $10^{14} \text{ cm}^{-2} \leq \phi \leq 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )

Für den Fluenzbereich II ( $10^{14} \leq \phi (\text{cm}^{-2}) \leq 10^{16}$ ) erhält man die wesentlichsten Informationen aus den Ergebnissen, die in Abb. 20 ( $\Delta T_c(\phi)$ ) und Abb. 17 ( $\Delta\rho(\phi)$ ) dargestellt sind. Am auffallendsten ist natürlich die  $T_c$ -Absenkung für Proben mit  $c_o \leq 3.6$  At. %, deren Stärke jedoch mit steigendem Sauerstoffgehalt abnimmt. Genau diese Tatsache widerlegt folgendes zunächst denkbare Modell eines  $T_c$ -absenkenden Mechanismus: Bei der Bestrahlung wächst mit wachsender Fluenz die Wahrscheinlichkeit der Verlagerung auch von Sauerstoffatomen, die beim Aufdampfen der Schicht als Oxid an Korngrenzen im Film eingebaut wurden. Diese verlagerten Sauerstoffatome könnten nun aufgrund ihres paramagnetischen Momentes paarbrechend und somit  $T_c$ -absenkend wirken. Danach erwartet man aber eine umso stärkere  $T_c$ -Abnahme, je höher die Ausgangssauerstoffkonzentration der Filme ist, im Widerspruch zum Experiment. Ferner sollte der beschriebene Mechanismus auch in anderen einfachen Metallen auftreten, wenn die Aufdampfbedingungen solcher Filme ebenfalls Sauerstoffverunreinigungen erwarten lassen. In Bestrahlungsexperimenten an aufgedampften In-Filmen wurde er jedoch nicht beobachtet /40/.

+) Der Kompressionsmodul wurde aus der Beziehung  $K = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$  berechnet mit elastischen Konstanten, die auf  $T = 0 \text{ K}$  extrapoliert sind /58/. Es ergab sich so  $K = 0.794 \times 10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}$ .

Muß auch dieses erste Modell verworfen werden, so legt doch der enge Zusammenhang zwischen  $T_c$ -Absenkung und  $\Delta\rho$ -Zunahme jeweils abhängig von  $c_o$  in diesem Fluenzbereich es nahe, die Vorstellung einer Sauerstoffumverteilung durch Bestrahlung beizubehalten. Im zweiten Modell wird demnach der  $T_c$ -absenkende Mechanismus wie folgt erklärt: Der Sauerstoff, der beim Aufdampfen der Schichten als Oxid in Korngrenzen eingebaut wird, stabilisiert Gitterstörungen, welche für die  $T_c$ -Erhöhung gegenüber dem Wert für massive Proben (1.19 K) verantwortlich sind. Durch die Umverteilung des Sauerstoffs bei der Bestrahlung können die Gitterstörungen instabil werden, d.h. man hat eine Art Ausheilprozeß mit der entsprechenden  $T_c$ -Abnahme. Tatsächlich findet man für die Proben mit  $c_o \leq 0.5$  At. % eine Erhöhung des Ausgangs- $T_c$  gegenüber 1.19 K von 0.093 K und eine  $T_c$ -Absenkung im Fluenzbereich II von 0.095 K. Diese Absenkung entspricht also genau der  $T_c$ -Erhöhung, die beim Aufdampfen stabilisiert werden kann. Diese kann durch Bestrahlung ausgeheilt werden, nicht jedoch die zuvor erzeugte Erhöhung durch Frenkel-Paare. Mit wachsender Sauerstoffkonzentration der Schicht nimmt aber die Möglichkeit durch Umverteilen einzelner Sauerstoffatome während des Bestrahleins, beim Aufdampfen stabilisierte Störungen auszuheilen, stark ab. Es ist deshalb nicht erstaunlich, daß die  $T_c$ -Abnahme aufgrund dieses strahlungsinduzierten Ausheilprozesses ebenfalls mit steigendem  $c_o$  abnimmt. Für die Schicht mit  $c_o = 3.6$  At. % beobachtet man bereits keine Absenkung mehr.

Auch der scheinbare Widerspruch zwischen einer Deutung als Ausheilprozeß und der dennoch vorliegenden Widerstandszunahme wird aufgehoben, bedenkt man, daß die durch Bestrahlung verlagerten Sauerstoffatome als einzelne Streuzentren Beiträge zum spezifischen Widerstand liefern, während vor der Bestrahlung die Korngrenze insgesamt die Streuung bewirkt. Bereits in 3.1.2 wurde angeführt, daß die Probe mit  $c_o = 3.6$  At. % nur noch ein sehr schwach ausgeprägtes Sättigungsverhalten des spezifischen Widerstands über der Fluenz im Bereich II aufweist. Dies ist in Übereinstimmung damit, daß für diese Probe am Ende des Fluenzbereichs II auch bereits wieder ein  $T_c$ -Anstieg beobachtet wird. Dies bedeutet das Einsetzen eines weiteren Mechanismus, der denjenigen des Bereichs II überdeckt. Seine Eigenschaften werden im nun folgenden Abschnitt diskutiert.

Fluenzbereich III ( $\phi \gtrsim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )

Im Fluenzbereich III ( $\phi \gtrsim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) findet sich der Haupteffekt der Bestrahlung mit den höchsten Zunahmen des spezifischen Widerstands und der

Übergangstemperatur für alle Ausgangssauerstoffkonzentrationen  $c_o$ . Für Proben mit  $c_o \lesssim 3.6$  At. % bedeuten die steigenden Sättigungswerte  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^{\text{III}}$  bei wachsendem  $c_o$ , daß in diesem Bereich jetzt auch Strahlenschäden von den Sauerstoffatomen stabilisiert werden, da ja die Widerstandsänderung aufgrund der Sauerstoffumverteilung bereits im Bereich II abgesättigt war. Eine solche stabile Konfiguration von Gitterdefekten und Sauerstoffatomen wird im folgenden stets "Defekt-Komplex" genannt. Eine wichtige Frage zur Klärung des Bestrahlungsmechanismus, der zur Bildung dieser Defekt-Komplexe führt, ist natürlich, warum er für die obigen Proben erst bei so hohen Fluenzen einsetzt. Eine Antwort wird in der folgenden Abschätzung gegeben.

Betrachtet man die Bestrahlung einer würfelförmigen Probe vom Volumen  $1 \text{ cm}^3$ , so liegt nach dem Fluenzbereich II eine Defektdynamik vor, in welcher einerseits die einzelnen Kaskadenvolumina bereits überlappen und innerhalb von ihnen die F.P.-Konzentration abgesättigt ist, andererseits aber auch Sauerstoffatome verlagert werden. Die F.P.-Konzentration wurde auf S.45 zu 0.25 % abgeschätzt, d.h. man hat etwa  $1.5 \times 10^{20}$  F.P. und für  $c_o = 2$  At. % etwa  $1.2 \times 10^{21}$  Sauerstoffatome im betrachteten Volumen. Setzt man nun für die Bildung eines Defekt-Komplexes voraus, daß sie nur gelingt, wenn ein Sauerstoffatom und eine Defektart (z.B. eine Leerstelle oder ein Zwischengitteratom) innerhalb eines bestimmten Volumens  $V_D$  gleichzeitig zur Ruhe kommen, so läßt sich die Bildungswahrscheinlichkeit abschätzen. Nimmt man für  $V_D$  etwa die Größenordnung von 8 Einheitszellen des Aluminium ( $8 \times 66 \text{ \AA}^3$ ), so ergeben sich pro  $\text{ccm}$   $1.9 \times 10^{21}$  solcher Volumina. Für die Wahrscheinlichkeit der Komplexbildung findet man also unter Voraussetzung einer statistischen Sauerstoffverteilung:

$$W = \frac{2 \times 1.5 \times 10^{20}}{1.9 \times 10^{21}} \times \frac{1.2 \times 10^{21}}{1.9 \times 10^{21}} = 0.1$$

Dies bedeutet aber, daß zum Erreichen der Sättigung bei der Komplexbildung eine etwa um den Faktor 10 größere Fluenz erforderlich ist als am Ende des Bereichs II, d.h. eine Größenordnung von  $10^{17}$  Teilchen/ $\text{cm}^2$ , in Übereinstimmung mit dem Experiment. Auf einen ähnlichen Mechanismus, wie der beschriebene, wurde auch aus den bestrahlungsbedingten  $T_c$ -Änderungen von sauerstoffverunreinigten Mo- bzw. V-Schichten geschlossen /7/, /8/.

In Abb. 28 sind die Steigungen  $\left(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}\right)_o$  bei  $\phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (vgl. Tabelle V) über der Sauerstoffkonzentration  $c_o$  aufgetragen. An die Meßpunkte läßt sich sehr gut eine Kurve der Form  $\left(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}\right)_o = A c_o^2 + B$  (A, B sind Konstanten) anpassen

(durchgezogene Kurve). Dies soll im Folgenden diskutiert werden. Die Widerstandszunahme pro einfallendes Projektil am Anfang des Bereichs III läßt sich, wenn man jedem Defekt-Komplex einen bestimmten Widerstandsbeitrag  $\rho_K$  zuordnet, folgendermaßen modellmäßig verstehen. Das einfallende Teilchen löst zum einen eine Kaskade mit hoher Defektdichte aus. Die Anzahl der entstehenden Komplexe ist dann proportional der Zahl dieser dynamischen Defekte und der Zahl ruhender Sauerstoffatome. Die Proportionalitätskonstante ist eben die Wahrscheinlichkeit, daß z.B. ein erzeugtes Zwischengitteratom innerhalb des Volumens  $V_D$  bei einem Sauerstoffatom zur Ruhe kommt. Eine weitere Möglichkeit, einen Komplex zu bilden, besteht natürlich auch darin, durch das Projektil ein Sauerstoffatom anzustoßen, welches dann ebenfalls innerhalb  $V_D$  bei einem Defekt zur Ruhe kommen muß. Auch hier hat man eine Proportionalität zur Zahl der Sauerstoffatome und zur Defektkonzentration mit der entsprechenden Bildungswahrscheinlichkeit als Konstanten. Diese Wahrscheinlichkeiten beider Prozesse werden abhängen vom Volumen  $V_D$ , aber auch von der Sauerstoffverteilung, die umso günstiger ist, je näher sie einer statistischen Verteilung kommt, weil dadurch das "wirksame" Probenvolumen für die Bildung von Defektkomplexen zunimmt. Da die Verteilung aber wiederum von der Sauerstoffkonzentration abhängt, hat man eine implizite  $c_o$ -Abhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit der Defekte. Für die Anfangssteigungen, aufgetragen jetzt über  $c_o$ , bedeutet das aber eine Abhängigkeit der Form  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}) \sim c_o^{\alpha+1}$ , falls die genannte implizite Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit von der Gestalt ist,  $W \sim c_o^\alpha$ ,  $\alpha > 0$ . Aus der Anpassung in Abb. 26 folgt also  $\alpha = 1$ .

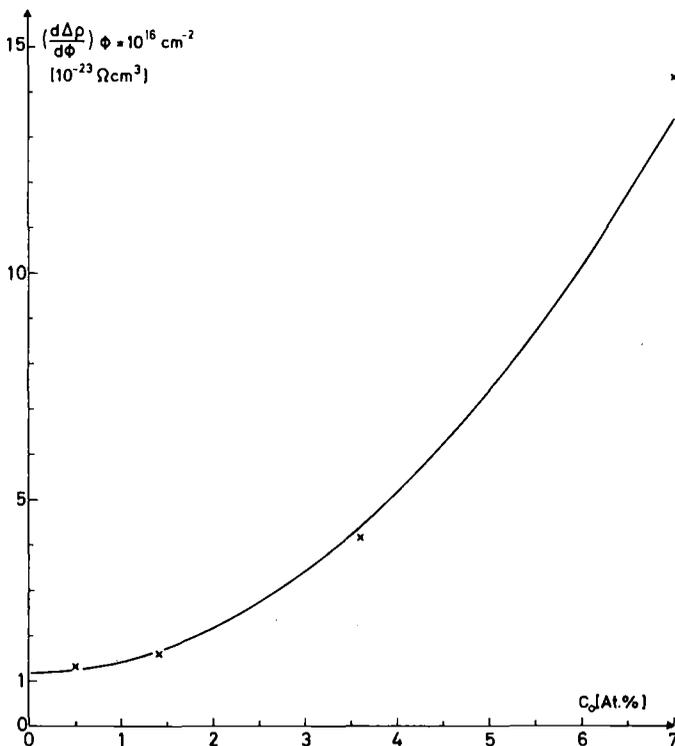


Abb. 26

Steigung des spezifischen Widerstands mit der Fluenz  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})$  bei  $\phi = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  als Funktion der Sauerstoffkonzentration  $c_o$ .

Bislang wurden in der gesamten Diskussion nur die Filme mit  $c_o \lesssim 3.6$  At. % betrachtet, da für sie eine Unterteilung der Bestrahlungsmechanismen in drei Fluenzbereiche möglich war. Die zuletzt beschriebene Vorstellung einer Bildung von Defektkomplexen legt jetzt natürlich eine Erklärung des Verhaltens von Filmen mit höheren Sauerstoffgehalten nahe. Für sie war ja eine Einteilung in die Fluenzbereiche nicht mehr erkennbar, vielmehr fand man starke Zunahmen in  $T_c$ , und für  $c_o = 7$  At. % auch im spezifischen Widerstand, unmittelbar vom Fluenzbereich I an. Ferner gab es bereits im Bereich II für  $c_o = 1.4$  und  $3.6$  At. % Hinweise, daß der Mechanismus des Bereichs III bereits eingesetzt hat. Daraus ergibt sich die folgende Aussage zur Erklärung des Verhaltens für Schichten mit  $c_o \geq 7$  At. %. Die hohe Anzahl der Sauerstoffatome ermöglicht den bestrahlungsbedingten Prozeß der Defekt-Komplex-Bildung bereits bei den geringen Fluenzen des Bereichs I, die dadurch mögliche starke Störung ist für die hohe  $T_c$ -Zunahme auch im Bereich dieser geringen Fluenzen verantwortlich.

Es bleibt die Frage, weshalb man für  $\langle c_o \rangle = 40$  At. % bei der Bestrahlung eine Widerstandsabnahme beobachtet. (vgl. Abb. 19). Zur Beantwortung muß man sich die Ausgangsstruktur dieses Filmes in Erinnerung rufen. Sie bestand in einer Anordnung kleiner Körner ( $\langle D \rangle$  etwa  $40 \text{ \AA}$ ), umgeben jeweils von einer relativ dicken Oxidhaut (Dicke rund 10 bis  $20 \text{ \AA}$ ). Der Hauptmechanismus der elektrischen Leitung ist deshalb das Tunneln von Elektronen durch diese Oxidbarrieren. Diese Vorstellung wird bekräftigt durch den negativen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes vor der Bestrahlung. Der Tunnelwiderstand ist nun aber äußerst empfindlich abhängig von der Barrierendicke. Wenn also während der Bestrahlung Sauerstoffatome aus der Barriere verlagert werden und ihre Dicke dadurch abnimmt, so führt dies eben zu einer sehr starken Widerstandsabnahme, welche durch die neu entstehenden Defekt-Komplex-Beiträge  $\rho_K$  nicht kompensiert wird. Man findet also die erstaunliche Situation einer Widerstandsabnahme trotz steigender Störung, wobei letztere wieder für die  $T_c$ -Zunahme verantwortlich ist. Das letzte Beispiel zeigt, wie empfindlich und komplex der spezifische Widerstand von Proben mit hohem Sauerstoffgehalt auf die Bestrahlung reagiert und gibt damit auch einen Hinweis zur Erklärung des überstarken  $\Delta\rho$ -Zuwachses für die Probe mit  $c_o = 7$  At. % im Vergleich zu den Filmen mit  $c_o \lesssim 3.6$  At. %. Eine solche Erklärung liefert die Rückstoßimplantation von Sauerstoffatomen aus dem Oberflächenoxid. In Filmen mit hohen Sauerstoffkonzentrationen  $c_o$  kann dieser zusätzlich implantierte Sauerstoff zu einer Erhöhung der Oxidbarrieren in einer Schicht nahe der Oberfläche führen,

verbunden mit einem starken Zuwachs des spezifischen Widerstands. Eine genauere Abschätzung des Effekts findet sich in Abschnitt 3.2.4. Bestärkt wird diese Vorstellung durch Rückstreu-Messungen an einer solchen Probe ( $c_o = 7$  At. %) vor und nach der Tieftemperaturbestrahlung mit Selbstionen, durchgeführt allerdings bei Raumtemperatur. Diese Messungen zeigen eine Zunahme des Sauerstoffgehalts in den ersten  $1000 \text{ \AA}$  des Films im Vergleich zu einem unbestrahlten Teil der selben Schicht.

Als nächster Punkt soll diskutiert werden, inwiefern die Ausheilkurven in Abb. 25 (Bestrahlung mit hohen Fluenzen) die obigen Vorstellungen unterstützen.

Für Proben mit Sauerstoffkonzentrationen  $c_o \leq 0.5$  At. % hat sich die Höhe der Ausheilstufe I nur geringfügig verringert im Vergleich zur Bestrahlung mit geringen Fluenzen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß wegen der geringen Sauerstoffkonzentration auch die Zahl der gebildeten Defekt-Komplexe klein ist, also nur wenige der ursprünglich nah-benachbarten F.P. mit Sauerstoffatomen eine Wechselwirkung eingegangen sind. Einen Hinweis aber, daß es eine solche Wechselwirkung nach Beschuß mit hohen Fluenzen gegeben hat, liefert das Verschwinden der Stufe II in Analogie zu Bestrahlungsversuchen mit Neutronen und Elektronen an verdünnten Al-Mn-Legierungen /41/. Auch dort wird das Verschwinden der Stufe II dem Einfang von Zwischengitteratomen an Mn-Atomen in einer Konfiguration hoher Aktivierungsenergie zugeschrieben.

Das Auftreten einer Unterstufe der Stufe III bei etwa 190 K, wird in einer weiteren Arbeit /42/ ebenfalls qualitativ bestätigt, da dort für Aluminium der Hauptanteil der Stufe III für geringe Defekt-Konzentrationen bei 250 K gefunden wurde, für hohe Defektkonzentrationen jedoch bei 200 K.

Für  $c_o = 3.6$  At. % findet man schon eine wesentlich geringere Höhe der Stufe I in Übereinstimmung mit der jetzt schon wesentlich höheren Anzahl an Defekt-Komplexen, die ja die ursprünglichen Einzeldefekte binden. Auch die Temperaturverschmierung der Stufe I bis hinauf zu etwa 100 K läßt sich dadurch erklären, daß es für die F.P. durch den Einfluß des Sauerstoffs jetzt viele Konfigurationen mit etwas unterschiedlichen, insbesondere höheren Aktivierungsenergien gibt.

Für  $c_o = 7$  At. % schließlich ist auch die Stufe I völlig verschwunden, d.h. die F.P. sind von den Sauerstoffatomen eingefangen worden in Form eben der Defekt-Komplexe, für die ein breites Spektrum von Konfigurationen existieren

muß mit jeweils verschiedenen, insgesamt jedoch sehr hohen Aktivierungsenergien. Dies folgert man aus der stark verschmierten, strukturlosen Ausheilstufe III und der hohen, noch verbleibenden Störung bei 250 K bzw. R.T.. Die Ausheilkurven liefern also ebenfalls eine qualitative Bestätigung der Vorstellung einer Bildung von Defekt-Komplexen.

Als weiteres wichtiges Ergebnis ist noch der Zusammenhang zwischen der relativen  $T_c$ -Zunahme und dem jeweiligen fluenz-abhängigen spezifischen Widerstand  $\rho(\phi)$  zu diskutieren (vgl. Abb. 22). Diese Auftragung ist besonders gut für einen Vergleich mit der Theorie von B. Keck und A. Schmid /43/ geeignet, denn diese liefert Ausdrücke, die es ermöglichen, eine relative  $T_c$ -Änderung für gestörte oder verunreinigte einfache Metalle als Funktion der Größe  $(q_D \cdot \ell)^{-1}$  zu berechnen. Dabei ist  $q_D$  der Debye-Wellenvektor (in Al  $q_D = 1.53 \text{ \AA}^{-1}$ ) und  $\ell$  die mittlere freie Weglänge für Elektronen. Wesentliche Prämisse in /43/ ist, daß sowohl das Phononenspektrum des gestörten Metalls als auch seine elektronische Zustandsdichte an der Fermikante unverändert im Vergleich zum ungestörten Metall bleibt, eine Änderung von  $T_c$  also durch die Änderung der Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung hervorgerufen wird, wobei letztere durch die Streuung an Störungen bewirkt wird. Für den speziellen Fall großer Werte  $q_D \cdot \ell$ , sowie  $\omega \ell / c_L$  bzw.  $\omega \ell / c_T$  viel größer als 1 ( $c_L$ ,  $c_T$  sind die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit des ungestörten Metalls,  $\omega$  die Phononenfrequenz) findet man dann /43/:

$$\frac{\Delta T_c}{T_{co}} = \frac{(12/\pi) (c_L/c_T)^2 - \left[ \left(\frac{8}{\pi}\right) - \left(\frac{\pi}{2}\right) \right]}{g_L^2 N_o q_D^2 / 4 P_o^2} \cdot \frac{1}{q_D \cdot \ell} \quad (3.3)$$

$$g_L = \frac{P_o^2}{3 m \rho_o^{1/2} c_L} \quad \text{und} \quad \lambda_o = \left[ \frac{N_o q_D^2}{4 P_o^2} \right] g_L^2 \quad (3.4)$$

Dabei bedeuten  $N_o$  die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante pro Spin und ccm,  $P_o$  den Fermi-Impuls der Elektronen,  $m$  ihre Masse,  $\rho_o$  die Massendichte. Der Index Null weist auf das ungestörte Metall hin.

Rechnet man die Größe  $\ell^{-1}$  mit Hilfe der Relation  $\rho \cdot \ell = A$  ( $A$  ist eine Konstante und in Anhang II für Al angegeben) auf den spezifischen Widerstand um, so liefert (3.3) also eine lineare Beziehung zwischen  $\Delta T_c / T_{co}$  und  $\rho$ , wie man sie im Experiment ja auch tatsächlich findet. Es bleibt zu prüfen, ob die Voraussetzungen für die Näherung (3.3) erfüllt sind.

Dazu folgende Abschätzung: Für Al findet man die Werte  $c_L = 6 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$  /44/,  $\ell$  variiert bei den untersuchten Proben zwischen etwa  $200 \text{ \AA}$  ( $c_o \leq 0.5 \text{ At. \%}$ ,  $\varnothing \approx 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) und  $30 \text{ \AA}$  ( $c_o = 7 \text{ At. \%}$ ,  $\varnothing = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). Nimmt man als typischen  $\omega$ -Wert  $3.8 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  (entspricht  $\hbar\omega = 25 \text{ meV}$ ), so findet man als untere Grenze für  $\omega\ell/c_L \approx 19 \gg 1$ . Auch die auftretenden  $(q_D \cdot \ell)^{-1}$ -Werte sind klein ( $0.003$  für  $\ell = 200 \text{ \AA}$ ,  $0.02$  für  $\ell = 30 \text{ \AA}$ ), sodaß (3.3) also eine brauchbare Näherung darstellen sollte. Aus (3.3) und (3.4) läßt sich jetzt natürlich die Steigung  $m$  der Geraden  $\Delta T_c/T_{c_o} = m \cdot \rho$  für Al berechnen. Man findet  $\lambda_o = 0.212$  und  $m = 0.09 \text{ [1/}\mu\Omega\text{cm]}$ . Der experimentell gefundene Mittelwert für die vier Geraden der Proben mit  $c_o \lesssim 3.6 \text{ At. \%}$  liegt bei  $0.21 \text{ [1/}\mu\Omega\text{cm]}$ , d.h. man hat eine befriedigende Übereinstimmung bis auf den Faktor 2.3, um den der theoretische Wert zu klein ist. Diese Übereinstimmung darf im Falle des Aluminium jedoch aus folgenden Gründen nicht überschätzt werden. In dem Modell von Keck und Schmid sind nur Normalprozesse bei der Streuung der Elektronen berücksichtigt, ferner ihre abstoßende Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt. In einem 3-wertigen Metall wie Al spielen aber Umklappprozesse bereits die entscheidende Rolle bei der Ankopplung des Elektronensystems an die transversalen Phononen im ungestörten Fall. Das bedeutet, daß die relative Änderung von  $\lambda$ , die im gestörten Metall durch die wachsende Ankopplung der transversalen Phononen in Normalprozessen bewirkt wird, im obigen Modell zu hoch ausfällt. Eine grobe Abschätzung zeigt,<sup>+</sup> daß Experiment und Theorie bei Berücksichtigung beider Effekte nur bis auf etwa einen Faktor 8 übereinstimmen. Das Modell von Keck und Schmid liefert also im Falle des Aluminiums zwar die Größenordnung der beobachteten relativen  $T_c$ -Änderung mit wachsendem Störgrad, eine Entscheidung jedoch, ob die Ursache hierfür nur in der Änderung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch Streuung an Störungen zu suchen ist, oder aber auch z.B. durch Änderung des Phononenspektrums bewirkt wird, kann mit ihm nicht getroffen werden. Es folgen jetzt noch einige Bemerkungen zu Einzelheiten der Abb. 22 ( $\frac{\Delta T_c}{T_c}(\rho)$ )

<sup>+</sup> Ausgangspunkt der Abschätzung ist die für kleine  $\lambda$  ausreichende  $T_c$ -Formel  $T_c = A e^{-\frac{1}{(\lambda_w - \mu^*)}}$  ( $\mu^*$  Coulomb-Pseudopotential). Aus ihr folgt  $\frac{\delta T_c}{T_c} = \frac{\delta \lambda}{(\lambda_w - \mu^*)^2}$ . Für den Anteil  $\delta \lambda$ , der nur durch den Mechanismus des Modells von Keck et al. bewirkt wird, erhält man /59/:  $\delta \lambda = B \cdot \lambda_r$ , wobei  $\lambda_r$  derjenige Wert des ungestörten Metalls ist, der in 1. Näherung nur von der Ankopplung an transversale Phononen in Normalprozessen herrührt. Man schätzt deshalb  $\lambda$ , zu  $\lambda_r = 0.5 \times \frac{2}{3} \times \lambda_w$ . Benützt man die Werte  $\lambda_w = 0.27$ ,  $\mu^* = 0.1$  und somit  $\lambda_r = 0.09$ , so findet man für  $\frac{\delta T_c}{T_c} = \frac{B \cdot \lambda_r}{(\lambda_w - \mu^*)^2} = 3.1 \times B$ . Im Modell von Keck et al. ist  $\lambda_r = \lambda_w - \mu^*$ , d.h.  $\frac{\delta T_c}{T_c} = \frac{B}{\lambda_r} = 11.1 \times B$ . Man hat deshalb in diesem Modell die Auswirkung der Störung um den Faktor 3.6 überschätzt und zusammen mit dem bereits angegebenen Unterschied um 2.3 folgt somit insgesamt ein Faktor von etwa 8.

Die geringere Steigung der Geraden für die Probe mit  $c_o = 7$  At. % erklärt sich wieder mit demselben Argument, welches schon bei der Diskussion der  $\Delta\rho(\phi)$ -Kurve eingebracht wurde, daß nämlich in Proben mit hohen Sauerstoffkonzentrationen  $c_o$  durch Rückstoßimplantation von Sauerstoff aus dem Oberflächenoxid und Anlagern an bereits vorhandene Oxidbarrieren an den Korngrenzen, Gebiete mit starken Beiträgen zum Widerstand entstehen können, deren " $T_c$ -Wirksamkeit" jedoch gering ist.

Daß die gefundenen Geraden nicht durch den Ursprung gehen, wie es (3.1) beschreibt, liegt an der Auftragung, in der die  $T_c$ -Änderung ja auf das Ausgangs- $T_c$  vor der Bestrahlung bezogen werden und dieser Ausgangszustand des Films ist bereits gestört. Ferner ist in der Abbildung gestrichelt eine Gerade eingezeichnet, welche die  $T_c$ -Änderung bezüglich 1.19 K wiedergibt für die Schichten vor der Bestrahlung. Auch für sie ergibt die Extrapolation  $\rho \rightarrow 0$  nicht  $\Delta T_c = 0$ . Dies ist typischen Dünnschichteigenschaften wie Einfluß der Oberflächenstörung, Wechselwirkung mit dem Substrat zuzuschreiben; sie machen obige Extrapolation unmöglich. Die Steigung der gestrichelten Geraden ist deutlich kleiner als diejenigen, gewonnen aus den Bestrahlungsergebnissen. Dies bedeutet aber nicht etwa, daß granulares Aluminium, wie man es ja beim Aufdampfen in einer Sauerstoffatmosphäre erhält, eine Sonderstellung<sup>+)</sup> bezüglich der  $T_c$ -Erhöhung einnimmt, sondern nur, daß die mit dieser Methode erzeugten Störungen weniger  $T_c$ -wirksam sind als die im Bestrahlungsexperiment erreichten Störungen.

Ein solcher Vergleich der Ergebnisse des Bestrahlungsexperiments mit Ergebnissen völlig anderer Methoden wird in dem nun folgenden, letzten Diskussionsabschnitt durchgeführt.

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits auf Experimente hingewiesen, die ebenfalls den Einfluß von Gitterstörungen auf die supraleitenden Eigenschaften des Aluminiums untersuchen. Die dafür benutzten Methoden waren zum einen die abschreckende Kondensation auf He-gekühlte Substrate /1/, /2/, zum anderen auch die Kaltverformung bei 4.2 K /3/. Die Ergebnisse dieser beiden Methoden, aber auch diejenigen an granularen Al-Filmen sollen jetzt mit den Bestrahlungsergebnissen verglichen und diskutiert werden.

---

+) Theorien, in denen die  $T_c$ -Erhöhung auf spezielle Eigenschaften der granularen Struktur zurückgeführt wird, die mit Gitterstörungen nichts zu tun haben, findet man z.B. in /20/ und /21/.

In /1/ zeigten die Al-Schichten, die ohne Zusatzmetall abschreckend kondensiert wurden ein  $T_c$  von 2.59 K. Dagegen findet man im Bestrahlungsexperiment aus der Extrapolation für  $c_o = 0$  nur eine geringe  $T_c$ -Erhöhung von  $\Delta T_c = 0.22$  K selbst bei hohen Bestrahlungsfluenzen (vgl. Abb. 21), und dieser extrapolierte Wert fällt sogar innerhalb der Anpassungsfehler mit der  $T_c$ -Erhöhung, welche bereits für sehr geringe Fluenzen erreicht wird, zusammen. Wichtig ist nun, daß auch der Sättigungswert des spezifischen Widerstandes für  $c_o \leq 0.5$  At. % bei der Bestrahlung etwa um den Faktor 10 geringer ist als bei der abschreckenden Kondensation. Vergleicht man dagegen die Temperkurven, so findet man in /1/ für Al eine breite, strukturlose Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur, ähnlich wie für die Probe mit  $c_o = 7$  At. % im Bestrahlungsexperiment (vgl. Abb. 25). Für diesen Film hat man auch Übereinstimmung in der Größenordnung des spezifischen Widerstandes nach Bestrahlung mit hohen Fluenzen, wie auch in der dadurch erzeugten Übergangstemperatur  $T_c$ . Setzt man nun voraus, daß die  $T_c$ -Erhöhungen in beiden Methoden von den erzeugten Gitterstörungen herrühren, so kommt man durch den Vergleich zu der Vermutung, den hohen Störgrad, der bei der abschreckenden Kondensation für Aluminium erreicht wird, ebenfalls der Stabilisierung mit eingebauten Verunreinigungen, insbesondere mit Sauerstoff, zuzuschreiben. Daß dieser Einbau von Restgasen bei Vakua von etwa  $10^{-7}$  Torr trotz der tiefen Temperaturen während des Experiments stattfinden kann, wurde in jüngster Zeit drastisch am Beispiel von abschreckend kondensiertem Mo aufgezeigt. /45/.

Auch aus den Ergebnissen der Kaltverformung wurde der stabilisierende Einfluß des Sauerstoffs gefolgert: So zeigen Al-Folien im Gegensatz zu anderen einfachen Metallen (z.B. Sn), deren  $T_c$  sich durch abschreckende Kondensation ebenfalls anheben läßt, keine entsprechende  $T_c$ -Erhöhung über 0.1 K, in guter Übereinstimmung mit dem Bestrahlungsexperiment, extrapoliert auf  $c_o = 0$ . Zur weiteren Bekräftigung für die Vorstellung mit Sauerstoff stabilisierter Störungen kann die Kaltverformung von abschreckend kondensierten Schichten herangezogen werden. Im Gegensatz z.B. zu In, wo bei diesen Versuchen eine starke Widerstandsabnahme beobachtet wurde begleitet von der entsprechenden  $T_c$ -Absenkung, trat eine solche Abnahme in Al-Schichten nicht auf, weil die Störungen eben durch Sauerstoff stabilisiert waren.

Die z.B. an In beobachtete Möglichkeit, durch Kaltverformung abschreckend kondensierter Filme Störungen abzubauen mit der entsprechenden  $T_c$ -Absenkung, erinnert natürlich qualitativ an das Verhalten der Al-Filme im Bestrahlungsexperiment im Fluenzbereich II für Proben mit  $c_o < 3.6$  At. %. Dadurch wird

die Auffassung nahegelegt, auch das Herstellen von granularen Al-Filmen nur als eine weitere Methode anzusehen, Gitterschäden zu erzeugen, im wesentlichen nur nahe den Oxidsausscheidungen in den Korngrenzen. Die  $T_c$ -Wirksamkeit ist deshalb auch geringer (0.04 K/At. % Sauerstoff im Vergleich dazu 0.21 K/At. % Sauerstoff beim Bestrahlen). Auch diese Methode besitzt dann ihren spezifischen Störgrad, der eben von den Korngrößen und somit vom Sauerstoffgehalt abhängt. Das Gleichgewicht dieser Störung kann nun ebenso wie im Fall des Kaltwalzens abschreckend kondensierter Filme, durch die Methode der Bestrahlung verändert werden.

Einem solchen unterschiedlichen Störungsgleichgewicht zwischen Bestrahlung und abschreckender Kondensation müßte dann auch der Unterschied zwischen den höchst erreichten  $T_c$ -Werten der beiden Methoden zugeschrieben werden. Dies ist zum einen 5.84 K beim Aufdampfen aus einem  $Al_2O_3$ -Boot /2/ und 3.49 K im Bestrahlungsexperiment. Der letztere Werte liegt dagegen sehr nahe dem  $T_c$ , welches man beim Herstellen granularer Filme bei abgesenkter Substrat-Temperatur maximal erhält ( $T_c = 3.74$  K für  $T_s = 125$  K /6/). Auch dies ist wieder ein Hinweis, daß beide Methoden ähnliche Störungen hervorrufen und die Annäherung mit kleiner werdender Korngröße wegen der dadurch immer homogenen Störung stets besser wird.

Insgesamt zeigt sich also, daß trotz der sehr starken Verschiedenartigkeit der Techniken aller vier Methoden, nämlich abschreckender Kondensation, Kaltverformung, Herstellung granularer Filme, Selbstionenbestrahlung, die dadurch bewirkte  $T_c$ -Erhöhung stets einer Sauerstoff-stabilisierten (allgemeiner Verunreinigungsstabilisierten) Gitterstörung zugeordnet werden kann. Unbeantwortet bleibt jedoch die Frage, weshalb in Al nicht auch ohne Verunreinigungen ein hoher Störgrad erreicht wird. Solche Fragen nach der Stabilität stark gestörter Substanzen sind auch für Elementmischungen wie z.B. metallische Gläser wichtig. Für die Beantwortung gibt es mehrere theoretische Ansätze, eine endgültige Klärung steht noch aus. Dennoch wird im Anhang IV einer dieser Ansätze für den Fall des Aluminiums eingehender diskutiert.

### 3.2 Implantationsexperiment

In Abschnitt 3.1 wurden als Hauptgegenstand der Arbeit die Ergebnisse des Durchschußexperiments ( $R_p \gg D$ ) vorgestellt und diskutiert. Im nächsten Abschnitt folgen noch Ergebnisse eines Implantationsexperiments ( $R_p < D$ ), welches für Proben mit  $c_o \leq 0.5$  At. und 7 At. % durchgeführt wurde. Die

Motivation dafür bestand einmal in den Fragen, ob die bei der Implantation zusätzlich eingebauten Al-Atome einen noch höheren Störgrad ermöglichen und eine dabei auftretende Dichteänderung andere  $T_c$ -Änderungen bewirkt, jeweils im Vergleich zum Durchschußexperiment. Insbesondere sollte auch durch direkten Vergleich eine Diskrepanz geklärt werden, die zu Bestrahlungsergebnissen einer französischen Arbeitsgruppe aufgetreten waren. Dort war gefunden worden, daß Al-Filme durch Implantation mit Selbstionen ein maximales  $T_c$  von 2.6 K erreichen /9/, im Gegensatz eben zum beschriebenen Bestrahlungsexperiment, in welchem für  $c_o \leq 0.5$  At. % eine extrapolierte, maximale  $T_c$ -Änderung von nur  $(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 0.413$  K auftrat (vgl. Tab. VI).

### 3.2.1 Implantationsbedingungen

Der Hauptunterschied zum Bestrahlungsexperiment bestand darin, daß mit Ionenenergien implantiert wurde, zu denen mittlere projizierte Reichweiten gehören, die jetzt kleiner als die Filmdicke sind. Es genügten deshalb auch einfach geladene Al-Ionen als Projektil. Zu jeder Einschußenergie gehört aber eine etwa gaußförmige Reichweitenverteilung der eingeschossenen Ionen, sodaß auch das Profil der Strahlenschädigung im Film stark inhomogen sein wird. Genau dies muß jedoch vermieden werden, wenn man die Schädigung durch einen mittleren spezifischen Widerstand kennzeichnen will. Experimentell geschieht das durch Einschuß mit verschiedenen Ionenenergien und Fluenzen, wobei diese Größen so gewählt werden, daß die Überlagerung der dazugehörigen Reichweitenverteilungskurven möglichst homogen ist. Die Optimierung erfolgte durch ein Rechenprogramm, beschrieben in /48/, einen experimentellen Test dieser Methode findet man in /11/.

Die im Experiment benützten Energien und Fluenzen sind in Tab. VIII zusammengestellt, dabei entspricht die Reihenfolge der Energien auch der Reihenfolge wie sie implantiert wurden. Für die kleinen Konzentrationen lagen die Ionenströme bei etwa 10 bis 100 nA, für die hohen bei 0.8  $\mu$ A. Das theoretische Ergebnis der Überlagerungen von Reichweitenprofilen zeigt Abb. 27 für Proben mit  $c_o \leq 0.5$  At. %. Deutlich zu sehen ist in dieser Abbildung, daß sich eine Inhomogenität nahe der Filmoberfläche nicht vermeiden läßt, zumal wegen des sehr geringen Sputterkoeffizienten bei Al-Selbstionenbeschuß (siehe Anhang III). Um den Effekt des Sputterns deutlich zu machen, ist in der Abbildung diejenige Schichtdicke mit  $s$  bezeichnet, die durch die höchste Fluenz zerstäubt wird. Der Einfluß der verbleibenden Inhomogenität an der Oberfläche auf den spezifischen Widerstand wird, wie ebenfalls im Anhang beschrieben korrigiert. Der

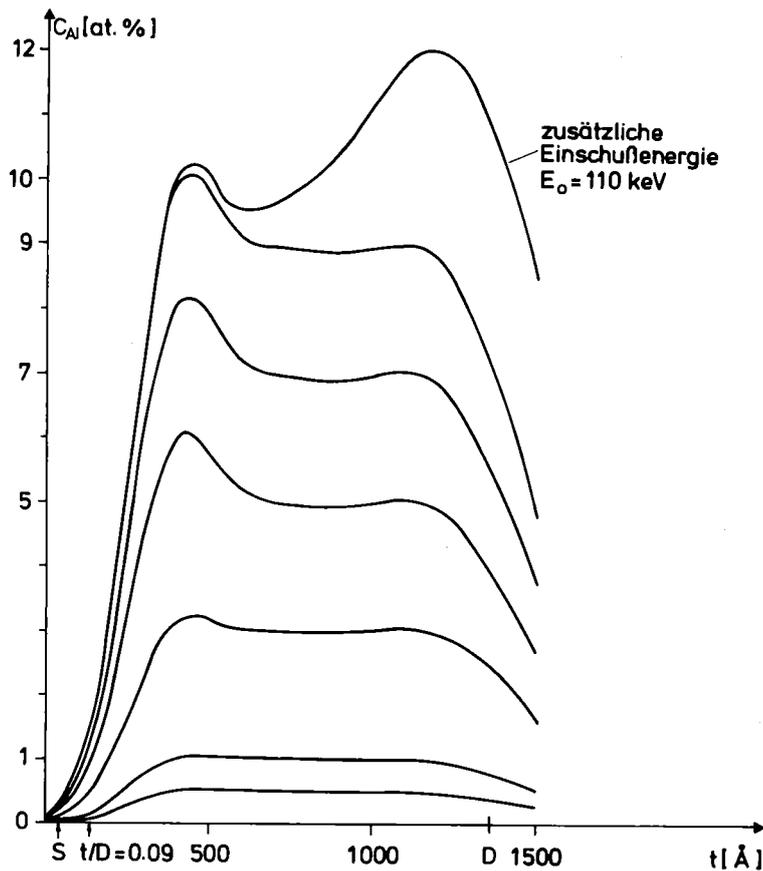


Abb. 27 Konzentration implantierter Al-Atome als Funktion der Tiefe. Die Profile wurden durch Überlagerung theoretischer Reichweiteverteilungen gewonnen. ( $s$  entspricht der nach der höchsten Fluenz durch Zerstäubung abgetragenen Schicht,  $D$  ist die Schichtdicke,  $t/D$  ein Parameter, der für die Korrektur des spezifischen Widerstands benützt wurde).

Einfluß dagegen nahe der Substratoberfläche konnte durch Beschuß einer weiteren höheren Ionenenergie getestet werden (in Abb. 27 durch die Kurve mit der höchsten Konzentration dargestellt,  $E_0 = 110$  keV).

### 3.2.2 Änderung des spezifischen Widerstands durch die Implantation

Zur Charakterisierung der Strahlenschädigung durch die Selbstionen-Implantation ist es nun nicht mehr sinnvoll, die Größe  $\Delta\rho$  (definiert wie im Durchschuß-Experiment) über der Fluenz  $\Phi$  aufzutragen, da ja verschiedene Einschußenergien benützt werden. In Abb. 28 wurde deshalb die Auftragung  $\Delta\rho$  gegen  $c_{Al}$  gewählt, wobei  $c_{Al}$  die Konzentration der implantierten Teilchen ist, wie man sie aus der Überlagerung der theoretischen Reichweitenprofile erhält (vgl. Abb. 27). Einen groben Vergleich zwischen  $\Phi$  des Durchschußexperiments und  $c_{Al}$  ergibt sich durch Addition der Fluenzwerte in Tab. VIII. So entspricht für  $c_0 \leq 0.5$  At. %

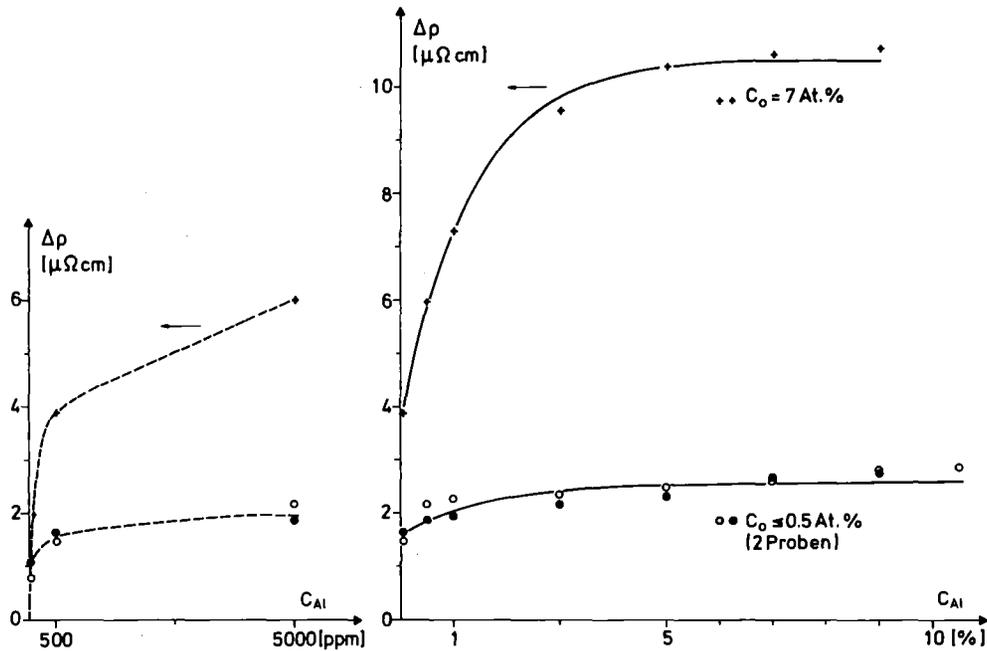


Abb. 28 Änderung des spezifischen Widerstands durch Implantation von Al-Ionen der Konzentration  $c_{Al}$ .

der Wert  $c_{Al} = 1\%$  einer gesamten Fluenz von  $7.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , für  $c_0 = 7 \text{ At.}\%$  gilt  $c_{Al} = 1\% \cong 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . In Abb. 28 sind die gestrichelten Kurven lediglich als Orientierung gedacht, während die durchgezogenen Kurven im Bereich höherer Konzentrationen wieder Anpassungen der Form  $\Delta\rho = A - B * \text{Exp}(-E * c_{Al})$  an die Meßpunkte darstellen. Als wichtigstes Ergebnis entnimmt man der Abbildung wieder die starke Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der Ausgangssauerstoffkonzentration  $c_0$  in qualitativer Übereinstimmung mit dem Durchschußexperiment. Aber auch in den weiteren Einzelheiten ist diese Übereinstimmung erhalten. So findet man für  $c_0 \leq 0.5 \text{ At.}\%$  wieder einen steilen Anstieg von  $\Delta\rho$  schon bei sehr kleinen Konzentrationen ( $c_{Al} \lesssim 100 \text{ ppm}$ ) entsprechend dem früheren Verhalten im Fluenzbereich I, und ein Sättigungsverhalten für hohe Konzentrationen entsprechend dem Bereich III. Als Sättigungswert in diesem letzten Bereich erhält man aus der Anpassung den Wert  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 2.60 \pm 0.12 \mu\Omega\text{cm}$ , in auch guter quantitativer Übereinstimmung mit dem Durchschußexperiment ( $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 2.733 \mu\Omega\text{cm}$ ). Als Steigung bei  $c_{Al} = 1\%$  ergibt sich  $(d\Delta\rho/dc_{Al}) = 0.334 \mu\Omega\text{cm}/\%$ .

Die Probe mit  $c_0 = 7 \text{ At.}\%$  zeigt von den kleinsten Fluenzen an über den ganzen Bereich einen starken Anstieg des spezifischen Widerstands, ebenfalls völlig analog zum Durchschußexperiment. Der Sättigungswert beträgt jetzt  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 10.55 \pm 0.15 \mu\Omega\text{cm}$  (beim Durchschuß  $(\Delta\rho)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 10.26 \mu\Omega\text{cm}$ ), die Steigung  $c_{Al} = 1\%$   $(d\Delta\rho/dc) = 2.41 \mu\Omega\text{cm}/\%$ .

Tabelle VIII

	$c_o \leq 0.5 \text{ At. } \%$		$c_o = 7 \text{ At. } \%$	
Konzentration	Fluenz ( $\text{cm}^{-2}$ )	Energie (keV)	Fluenz ( $\text{cm}^{-2}$ )	E(keV)
50 ppm	$1.1 \times 10^{13}$	50	$1.78 \times 10^{13}$	60
	$2.4 \times 10^{13}$	90	$2.87 \times 10^{13}$	110
500 ppm	$9.86 \times 10^{13}$	50	$1.23 \times 10^{14}$	60
	$2.17 \times 10^{14}$	90	$2.58 \times 10^{14}$	110
0.5 %	$5.74 \times 10^{14}$	30	$8.1 \times 10^{14}$	40
	$8.41 \times 10^{14}$	50	$1.24 \times 10^{15}$	70
	$2.18 \times 10^{15}$	90	$2.71 \times 10^{15}$	120
1 %	$6.38 \times 10^{14}$	30	$8.95 \times 10^{14}$	40
	$9.35 \times 10^{14}$	50	$1.38 \times 10^{15}$	70
	$2.43 \times 10^{15}$	90	$3.02 \times 10^{15}$	120
3 %	$2.55 \times 10^{15}$	30	$3.58 \times 10^{15}$	40
	$3.74 \times 10^{15}$	50	$3.52 \times 10^{15}$	70
	$9.7 \times 10^{15}$	90	$1.21 \times 10^{16}$	120

Alle folgenden Konzentrationen wurden in 2 %-Schritten ausgeführt.

Rechnet man die Steigungen wieder mit Hilfe der Tabelle VIII formal auf Fluenzen um, so findet man für  $c_o \leq 0.5 \text{ At. } \%$   $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}) = 4.2 \times 10^{-23} \Omega\text{cm}^3$  und für  $c_o = 7 \text{ At. } \%$   $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi}) = 23 \times 10^{-23} \Omega\text{cm}^3$ , d.h. Werte, die im Vergleich zum Durchschuß (vgl. Tabelle V) etwa um einen Faktor 2 bis 4 größer sind.

### 3.2.3 Änderung der Übergangstemperatur durch die Implantation

In Abb. 29 ist die im Implantationsexperiment erzielte Änderung der Übergangstemperatur  $T_c$  aufgetragen über der Konzentration  $c_{Al}$ , die ja bereits im letzten Abschnitt definiert wurde. Die durchgezogenen Kurven entsprechen wieder Anpassungen der Form  $T_c = A - B e^{-E \times c_{Al}}$ . Auch hier findet man ein völlig analoges Verhalten wie im Durchschußexperiment. So zeigen die Proben mit  $c_o \leq 0.5 \text{ At. } \%$  nach einem steilen  $T_c$ -Anstieg ( $\langle \Delta T_c \rangle = 0.08 \text{ K}$ ) im Be-

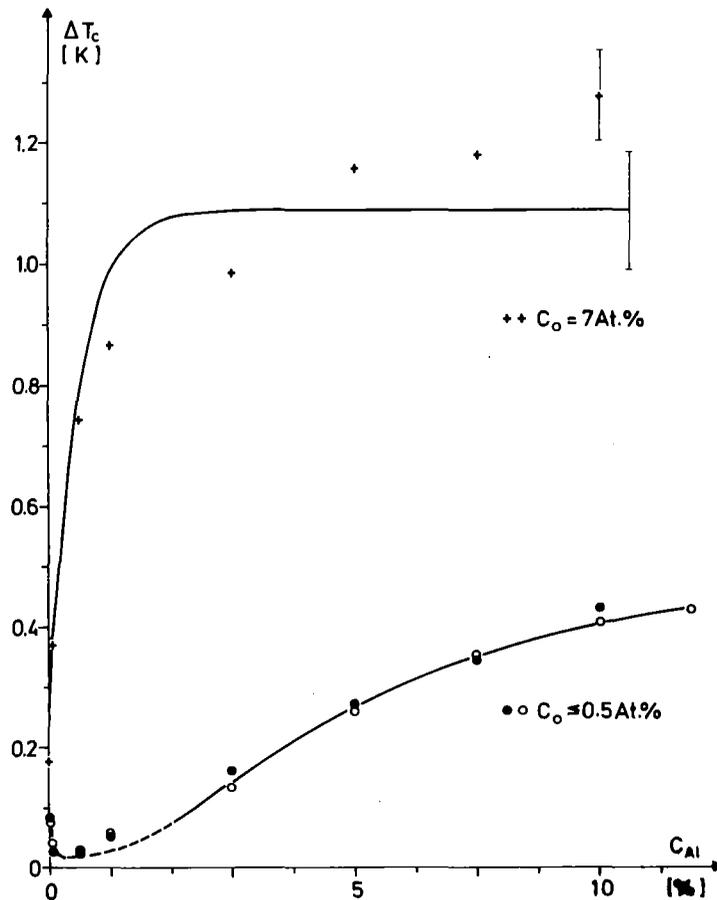


Abb. 29  $T_c$ -Änderung durch Implantation von Al-Ionen der Konzentration  $c_{Al}$ .

reich  $c_{Al} \lesssim 100$  ppm (entsprechend dem Bereich I beim Durchschuß) ebenfalls wieder eine  $T_c$ -Abnahme im Konzentrationsbereich bis zu etwa 0.5 % (entsprechend dem Bereich II) und für die hohen Konzentrationen dann einen erneuten  $T_c$ -Anstieg. Der Sättigungswert in diesem letzten Bereich beträgt jetzt 0.498 K, d.h. er liegt sehr nahe dem Wert, der im Durchschußexperiment nur aus der Anpassung einer Sättigungskurve extrapoliert werden konnte (0.413 K), im Experiment jedoch mit den dort benützten Fluenzen nicht erreicht wurde. Als Steigung bei  $c_{Al} = 1$  % ergibt sich  $\left(\frac{d\Delta T_c}{dc_{Al}}\right) = 0.128$  K/% und auf Fluenzen bezogen  $\left(\frac{d\Delta T_c}{d\phi}\right) = 1.6 \times 10^{17}$  K cm<sup>2</sup>.

Dem im Vergleich zum Durchschuß steileren Anstieg  $\frac{d\Delta\rho}{d\phi}$  entspricht jetzt also auch ein größerer Anstieg in  $\left(\frac{d\Delta T_c}{d\phi}\right)$ . Ebenfalls deutlich ist auch wieder die mögliche Zuordnung des Verhaltens des spezifischen Widerstands in den einzelnen Konzentrationsbereichen zum Verhalten der  $T_c$ -Änderung, genau wie im Durchschußexperiment.

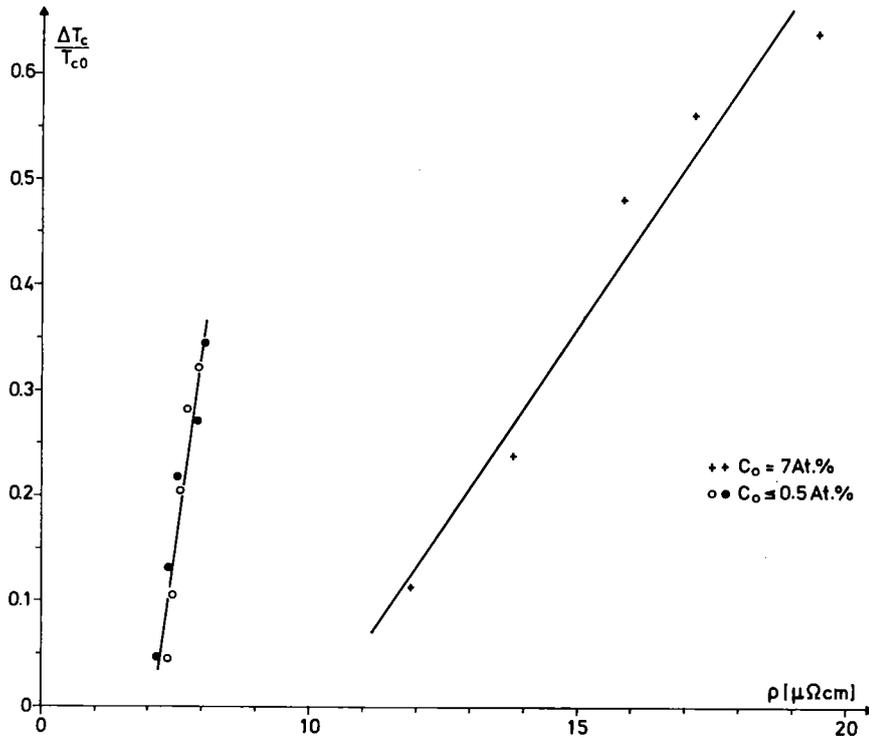


Abb. 30 Relative  $T_c$ -Änderung durch Implantation von Al-Selbstionen als Funktion des jeweiligen spezifischen Widerstands.

Die Proben mit  $c_o = 7$  At. % zeigen einen starken  $T_c$ -Anstieg bereits bei kleinen Konzentrationen und erreichen einen Sättigungswert<sup>+) von  $(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 1.09 \pm 0.10$  K (beim Durchschuß  $(\Delta T_c)_{\text{Sätt}}^{\text{III}} = 1.08$  K). Die Steigung bei  $c_{\text{Al}} = 1$  % beträgt  $0.222$  K/% oder formal auf Fluenzen umgerechnet  $21.1 \times 10^{-18}$  K  $\text{cm}^2$  (beim Durchschuß  $7.6 \times 10^{-18}$  K  $\text{cm}^2$ ). Auch hier entspricht also der größeren Steigung  $(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})$  im Vergleich zum Durchschuß eine größere Steigung  $(\frac{d\Delta T_c}{d\phi})$ .</sup>

In Abb. 30 ist entsprechend zu Abb. 22 die relative  $T_c$ -Änderung durch Implantation aufgetragen über dem jeweiligen spezifischen Widerstand  $\rho$ . Auch hier findet man in völliger Analogie zum Durchschußexperiment einen linearen Zusammenhang zwischen  $\Delta T_c / T_{c0}$  und  $\rho$  (die durchgezogene Geraden in Abb. 30 sind nach der Methode kleinster Fehlerquadrate angepaßt). Als Steigungen ergeben sich  $0.379 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$  für  $c_o \leq 0.5$  At. % bzw.  $0.076 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$  für  $c_o = 7$  At. %. Im Vergleich zum Mittelwert von  $0.21 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$  für Proben mit  $c_o \leq 3.6$  At. % in Tab. VII und der dort aufgetretenen Streuung der

+) Dieser Wert wurde wieder durch Anpassen der Messpunkte an die Funktion  $\Delta T_c = A - B e^{-E \times c_{\text{Al}}}$  gewonnen.

Steigungen um etwa  $0.13 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$  ist der jetzt erhaltene Wert für  $c_o \leq 0.5 \text{ At. \%}$  geringfügig größer, für  $c_o = 7 \text{ At. \%}$  findet man beim Durchschuß einen Mittelwert von  $0.05 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$  und eine Streuung von  $0.012 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$ , d.h. eine befriedigende Übereinstimmung mit dem obigen Wert von  $0.076 (\mu\Omega\text{cm})^{-1}$ .

Auch die Breite des Übergangs zur Supraleitung  $\delta T_c$  als Funktion der Konzentration  $c_{Al}$  verhält sich genauso wie in 3.1.3 für den Durchschuß beschrieben und in Abb. 23 dargestellt. Lediglich die  $\delta T_c$ -Abnahme für  $c_o = 7 \text{ At. \%}$  bei hohen Fluenzen ist nicht mehr so deutlich ausgeprägt.

Als letzter Punkt bleibt noch das Ausheilverhalten der Filme nach Implantation von Selbstionen zu vergleichen mit demjenigen nach ihrem Durchschuß. Auch hier findet man gute qualitative Übereinstimmung mit den Kurven der Abb. 25 bis auf die nicht mehr ausgeprägte Unterstruktur der Stufe III im Falle  $c_o \leq 0.5 \text{ At. \%}$ .

Eine Probe mit  $c_o \leq 0.5 \text{ At. \%}$  wurde nach Implantation einer hohen Konzentration ( $c_{Al} = 9 \%$ ) bis 70 K getempert, d.h. oberhalb der Ausheilstufe I und dann wieder auf 4.2 K abgekühlt. Die dabei beobachtete Änderung des Restwiderstands betrug 7.3 %, die dazugehörige  $T_c$ -Absenkung  $\Delta T_c = 0.068 \text{ K}$  (4%). Die nach Implantation hoher Konzentrationen noch vorhandene Zahl nah beobachtbarer Frenkelpaar, denen ja die Ausheilstufe I zugeordnet wird, ist also gering, ihr Beitrag zur  $T_c$ -Erhöhung entsprechend klein.

Nach Tempern der Probe bis auf etwa 320 K und erneutem Einkühlen auf 4.2 K fand man, daß jetzt 94 % der durch Implantation erzeugten Widerstandsänderung ausgeheilt war. Die dazugehörige  $T_c$ -Absenkung betrug  $T_c = 0.32 \text{ K}$ , d.h. eine  $T_c$ -Ausheilung von rund 74 %. Auch diese Werte stimmen mit denen des Durchschußexperiments überein (vgl. Abschnitt 3.1.4).

#### 3.2.4 Diskussion der Implantationsergebnisse

Die Ergebnisse des Implantationsexperiments, die in den letzten Abschnitten dargestellt wurden, zeigen qualitativ eine völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Messungen des Durchschußexperiments und bezüglich der Sättigungswerte  $(\Delta\rho)^{III}$ , bzw.  $(\Delta T_c)^{III}$  war diese Übereinstimmung auch quantitativ. Deshalb können die Modellvorstellungen, die in der ausführlichen Diskussion 3.1.5 entwickelt wurden, gänzlich übernommen werden. Auch die bei der Implantation beobachteten größeren Steigungen im Bereich hoher Konzentrationen

$(\frac{d\Delta\rho}{d\phi})$  bzw.  $(\frac{d\Delta T}{d\phi})$  lassen sich zwanglos erklären, da zum einen die geringere Einschußenergie für die Kaskadenerzeugung günstiger ist, und die jetzt zusätzlich implantierten Al-Atome die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Defektkomplexes erhöhen. Somit wird auch sofort verständlich, daß die Sättigungswerte ebenfalls bei geringeren Fluenzen (umgerechnet nach Tabelle VIII) erreicht werden als beim Durchschuß. Dazu noch eine letzte Bemerkung: Für die Proben mit  $c_o \leq 0.5$  At. % hat man auch im Implantationsexperiment bei  $c_{Al} = 10.5$  % noch keine Sättigung von  $\Delta T_c$  erreicht. Eine Erklärung bietet die Rückstoßimplantation von Sauerstoff aus dem Oberflächenoxid, die bereits in 3.1.5 angesprochen wurde, denn der so in die Schicht gelangte Sauerstoff kann dann wieder Defektkomplexe stabilisieren. Dazu folgende Abschätzung: Für den Fall, daß die Einschußenergie  $E_1$  des Projektils (Al) sehr viel größer ist als der Energieverlust in der Oxidschicht, wurde die Rückstoßimplantation in /49/ berechnet. Wesentliches Ergebnis ist dort die Unabhängigkeit des Flusses  $\gamma(E, E_1)$  von der Oxiddicke und seine Proportionalität zu  $E^{-2}$ , falls die mittlere übertragene Energie klein ist gegen die maximal übertragbare Energie.  $\gamma(E, E_1)$  bedeutet dabei die Anzahl der Rückstoß-implantierten Teilchen, die pro  $cm^2$  und sec mit der Energie E durch die Grenzfläche Oxid/Film treten. Durch Integration bezüglich E läßt sich daraus die Gesamtzahl  $N(E_1)$  der so implantierten Teilchen berechnen. Für den speziellen Fall eines Aluminiumoxids und Beschuß mit 100 keV  $Al^+$ -Ionen, erhält man die Beziehung:

$$N(E_1) \approx 0.02 * \phi \quad (\phi \text{ Fluenz an } Al^+-\text{Ionen}) \quad (3.5)$$

Daraus ersieht man, daß sehr hohe Fluenzen erforderlich sind, um eine merkliche Zahl von Sauerstoffatomen durch Rückstoß zu implantieren. Eine wichtige Konsequenz hat auch die starke Gewichtung ( $E^{-2}$ ) niederenergetischer Sauerstoffatome. Rechnet man nämlich mit Hilfe von /24/ die Energie der rückstoßimplantierten Sauerstoffatome in Reichweiten in Aluminium um, so ergeben sich folgende Aussagen:

Nur etwa 1 % aller rückstoßimplantierten Sauerstoffatome dringen tiefer als 1000 Å in den Al-Film ein, etwa 2 - 3 % tiefer als 600 Å, 9 % tiefer als 200 Å und 20 % tiefer als 100 Å, d.h. etwa 80 % aller implantierten Sauerstoffatome befinden sich innerhalb einer 100 Å-Schicht nahe der Filmoberfläche.

Da im Implantationsexperiment auch sehr niedere Einschußenergien benützt werden (z.B. 30 keV) und dafür die Voraussetzungen in /49/ nicht mehr klar

erfüllt sind, wurde für diesen Fall eine weitere Abschätzung nach /50/ durchgeführt. Man erhält jetzt

$$N \approx 0.08 * \phi \quad (3.6)$$

d.h. der zu erwartende Effekt ist für niedere Einschußenergien größer als für hohe Werte  $E_1$ . Schätzt man für den Mittelwert aus (3.5) und (3.6) die Konzentration der Sauerstoffatome innerhalb der ersten 100 Å von der Filmoberfläche nach Beschuß mit einer Fluenz von  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ab, so ergibt sich  $c_o \approx 5 \%$ , während die Konzentration der Sauerstoffatome, die tiefer als 600 Å eindringen, vernachlässigbar gering ist ( $\approx 0.02 \%$ ). Die Konzentration der rückstoßimplantierten Sauerstoffatome zwischen 200 Å und 600 Å von der Filmoberfläche, beträgt rund 0.1 % und diese kann in den Filmen mit  $c_o \leq 0.5 \%$  durchaus bereits einen Einfluß auf die Komplexbildung und damit  $T_c$  haben, während sie für Filme mit  $c_o \geq 1.4 \%$  wieder vernachlässigbar wird.

Abschließend noch eine grobe Abschätzung, welchen Einfluß die 100 Å dicke Schicht mit einer Sauerstoffkonzentration von 5 % auf  $T_c$  haben kann für eine Probe mit  $c_o \leq 0.5 \text{ At. } \%$ . Man betrachtet einen 1200 Å dicken Film zusammengesetzt aus zwei Schichten mit jeweils verschiedenem  $T_c$ . Einmal eine 100 Å dicke Schicht mit  $T_{c1} = 2.5 \text{ K}$  (entspricht dem maximalen  $T_c$  einer Schicht mit  $c_o = 7 \text{ At. } \%$  durch Bestrahlung), zum andern 1100 Å mit  $T_{c2} = 1.3 \text{ K}$  (angenommen reinstes und ungestörtes Al läßt sich durch Bestrahlung nur um 0.1 K in der Sprungtemperatur erhöhen). Falls die Kohärenzlänge der einzelnen Schichten größer sind als ihre Dicken, läßt sich die effektive Kopplungskonstante  $(NV)_{\text{eff}}$  des Schichtpakets, die man zur Berechnung von  $T_c$  nach der BCS-Theorie benötigt, wie folgt darstellen /51/:

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{(N_1 V_1) N_1 d_1 + (N_2 V_2) N_2 d_2}{N_1 d_1 + N_2 d_2} \quad (3.7)$$

$(N_i V_i)$  bedeuten dabei die Kopplungskonstanten innerhalb der jeweiligen Einzelschichten,  $N_i$  die jeweilige elektronische Zustandsdichte an der Fermikante,  $d_i$  die Schichtdicken.

Zur Berechnung der Werte  $(N_i V_i)$  aus den Wertén  $T_{ci}$  benützt man (3.8)

$$T_{ci} = 1.14 \theta_D e^{-\frac{1}{N_i V_i}} ; \theta_D \text{ Debye-Temperatur für Al} \quad (3.8)$$

Insgesamt erhält man so für den obigen speziellen Fall ein effektives  $T_c$  von 1.37 K, also eine Erhöhung um etwa 0.07 K.

Als Schlußfolgerung aus all diesen Abschätzungen findet man also, daß die Rückstoßimplantation des Sauerstoffs aus dem Oxid zwar für die saubersten Filme mit  $c_o \leq 0.5$  At. % durchaus einen Einfluß auf  $T_c$  haben kann, die Größenordnung dieses Einflusses aber weitaus zu gering ist, um eine  $T_c$ -Erhöhung auf 2.6 K zu erklären. Dieser letzte Wert wurde aber, wie bereits in der Einleitung des Implantations-Abschnittes 3.2 erwähnt, von einer französischen Arbeitsgruppe durch Implantation von Al-Ionen in Aluminiumfilme bei Temperaturen kleiner 10 K gefunden, also in einem Experiment, welches unmittelbar vergleichbar ist mit der vorliegenden Arbeit, wo für Filme mit  $c_o \leq 0.5$  At. % ja nur ein  $T_c^{\max}$  von etwa 1.6 K erreicht wurde. Die Ursache dieser starken experimentellen Diskrepanz kann jetzt eindeutig geklärt werden.

In /54/ wird als Herstellungsbedingung der Al-Filme ein Druck während des Aufdampfens von etwa  $10^{-5}$  Torr bei Aufdampfzeiten von etwa 20  $\text{\AA}/\text{sec}$  angegeben. Ein Vergleich mit Tabelle I zeigt schon, daß der bei diese Bedingungen zu erwartende Sauerstoffgehalt der Al-Filme zwischen 3.6 At. % und 7 At. % liegen wird. Noch eindeutiger wird dies durch Vergleich mit Abb. 12, denn in /9/ findet man als Angabe des Ausgangs- $T_c$  der Filme vor der Implantation den Wert 1.4 K mit einer ungewöhnlichen Übergangsbreite von  $\delta T_c = 0.7$  K. Aus Abb. 12 liest man für  $T_c$ -Werte zwischen 1.4 K und 1.5 K Sauerstoffkonzentrationen zwischen 4 At. % und 6.3 At. % ab. Dies bedeutet also, daß bei einem Vergleich der beiden Experimente auch Filme mit etwa demselben Sauerstoffgehalt verglichen werden müssen, da diese ja, wie gezeigt wurde, einen starken Einfluß z.B. auf die durch Implantation von Selbstionen erreichten  $T_c$ -Sättigungswerte hat. Tatsächlich wird nun mit einem solchen Film ( $c_o = 7$  At. %) auch im vorliegenden Implantationsexperiment (vgl. Abb. 29) ein Sättigungswert von  $T_c^{\text{Sätt}} = 2.63$  K erhalten, in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment der französischen Gruppe.

Da nun aber die Dicke des Oberflächenoxids für alle Filme, unabhängig von  $c_o$ , in etwa gleich groß sein wird, (dies zeigen auch die Rückstreuenspektren

Abb. 9), ist die Deutung der  $T_c$ -Erhöhung in /9/, nämlich die Ursache in der Rückstoßimplantation von Sauerstoff aus der Oxidschicht zu sehen, klar widerlegt in Übereinstimmung auch mit den obigen Abschätzungen. Diese letztere Deutung der  $T_c$ -Erhöhung durch Rückstoßimplantation war durch ein weiteres Implantationsexperiment, welches ebenfalls in /9/ beschrieben ist, nahegelegt worden. Implantiert wurde dabei in den Al-Filmen eine hohe Konzentration von Sauerstoffionen (etwa 20 %) und es ergab sich dadurch ein maximales  $T_c$  von 4.0 K. Auch dieser Wert läßt sich recht gut in die Bestrahlungsergebnisse der vorliegenden Arbeit einordnen, vergleicht man ihn mit dem maximalen  $T_c$  des Films mit dem höchsten Sauerstoffgehalt ( $\langle c_o \rangle = 40$  At. %) im Durchschußexperiment. Hier ergab sich ja  $T_c^{\text{Sätt}} = 3.5$  K. Die Berechtigung dieses Vergleichs wird bekräftigt durch die Tatsache, daß der mit etwa 20 % Sauerstoff implantierte Film nach Tempern auf 325 K noch ein  $T_c$  von 2.3 K zeigte /9/. Dieser Wert liegt sehr nahe dem  $T_{co}$  des Filmes mit  $\langle c_o \rangle = 40$  At. % vor der Bestrahlung ( $T_{co} = 2.22$  K).

Als drittes Experiment wird in /9/ die Implantation sehr hoher Konzentrationen He beschrieben. Nach den obigen Überlegungen erwartet man hierfür ebenfalls ein maximales  $T_c$  nahe 2.5 K, gefunden wurde jedoch  $T_c^{\text{Sätt}} = 3.7$  K. Die Autoren von /9/ vertreten nun die Auffassung, daß die  $T_c$ -Erhöhungen sowohl bei der Implantation des Sauerstoffs als auch des Heliums bewirkt werden durch Phononen-"Erweichung", die ihrerseits wieder herrührt von Gitterverzerrungen um die implantierten Ionen selbst, sowie von der die Implantation begleitenden geringen Strahlenschädigung. Von der Al-Implantation dagegen heißt es in /9/, daß sie "wegen der stark lokalisierten Energieübertragung für schwere Ionen (Al), nicht notwendigerweise die große, homogene Gitterschädigung erzeugt, die für eine Absenkung der mittleren Phononenfrequenz notwendig ist".

Der oben durchgeführte Vergleich zum Experiment der vorliegenden Arbeit führt dagegen zu dem Schluß, die Implantation von Sauerstoff und von Selbstionen in jeweils sauerstoffverunreinigte Al-Filme nur als zwei verschiedene Techniken aufzufassen, stark gestörte Al-Schichten herzustellen. Der Grad der jeweils erzeugten Störung hängt dabei von der jeweiligen Sauerstoffkonzentration im Film ab. Unklar bleibt dagegen das Ergebnis der He-Implantation in /9/.

Anhang I

Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in den Al-Filmen aus den Rückstreuspektren wurde mit Hilfe der Formel (2.7) und (2.8) in Abschnitt 2.1 das Höhenverhältnis  $H_O/H_{Al}$  der einzelnen Anteile im Spektrum als Funktion von  $c_o$  in Schrittweiten  $\Delta c_o = 0.005$  berechnet. Die so erhaltene Umrechnungskurve ist in Abb. 3.1 (rechte Skalen) dargestellt. Zusätzlich ist in dieser Abbildung auch die Größe  $c_o/(1 - c_o)$  über  $H_O/H_{Al}$  aufgetragen (linke Skala). Dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der zeigt (vgl. Formel (2.8)), daß das Verhältnis der Bremsquerschnitt  $[\epsilon]_{Al}^{Al(1-c_o)O_{c_o}}/[\epsilon]_O^{Al(1-c_o)O_{c_o}}$  praktisch von  $c_o$  unabhängig ist. Die bei der Berechnung benützte Einschußenergie der  $4He^+$ -Teilchen beträgt 2 MeV.

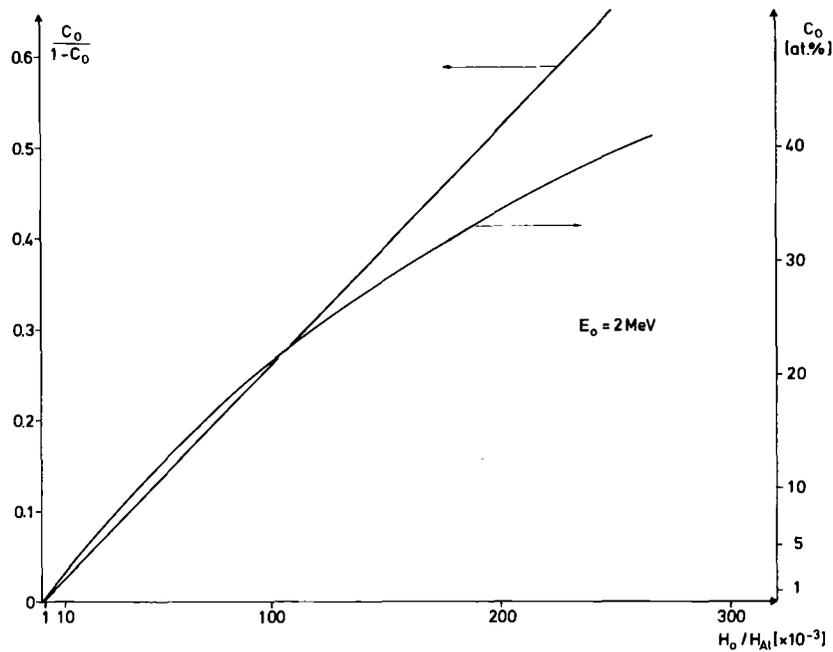


Abb. 31 Eichkurve zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Al-Filmen durch Rutherford-Rückstreuung.

Anhang II

Für die sehr sauberen Al-Filme ( $c_o \lesssim 1.4$  At. %) war wegen der großen mittleren freien Weglänge der Elektronen bei 4.2 K der Einfluß der Schichtdicke auf den spezifischen Widerstand zu berücksichtigen. Diese Size-Effekt-Korrektur wurde nach einem Modell von K. Fuchs /52/ durchgeführt mit Werten, die in /53/ berechnet wurden. Ihre graphische Darstellung zeigt Abb. 32. Darin bezeichnet  $\rho$  den unkorrigierten, im Experiment bestimmten spezifischen Widerstand, D die Schichtdicke. A ist eine Konstante, die sich aus der Beziehung  $\rho_m \cdot \ell_m = A$  für massive Proben (Index m) ergibt ( $\ell$  ist die mittlere freie Weglänge). Wie in /16/ wurde für A der Wert  $4.9 \times 10^{-12} \text{ } \Omega\text{cm}^2$  benützt. Für jede Fluenz  $\phi$  wurde  $y(\phi) = \rho(\phi)D/A$  berechnet und aus Abb. 32 der dazugehörige Wert  $K = D/\ell_m$  bestimmt. Der korrigierte Widerstandswert folgt dann aus der Beziehung

$$\rho^* = \frac{A}{D} \cdot K(y(\phi)) \quad (\text{II.1})$$

oder

$$\rho^* = \frac{K}{y} \cdot \rho$$

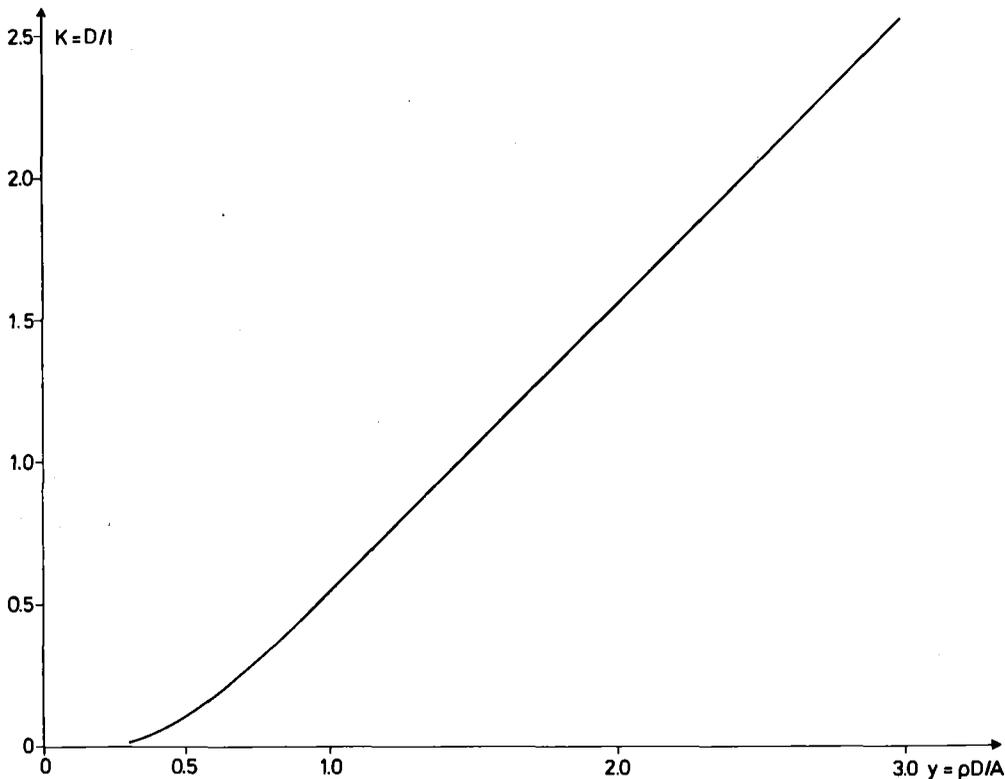


Abb. 32 Graphische Darstellung der Beziehung, die zur Size-Effekt-Korrektur benützt wurde.

### Anhang III

Im folgenden soll Einfluß und Größe der wichtigsten Meßfehler analysiert werden.

#### 1. Dickenbestimmung der Proben

- Methode I (Aus Temperaturabhängigkeit des Widerstands)

$$\frac{\Delta D}{D} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B}{B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(dR/dT)}{dR/dT}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(d\rho/dT)}{d\rho/dT}\right)^2} \quad (\text{III.1})$$

Die in (III.1) auftretenden Größen sind in 2.2 definiert. Hauptfehlerquelle ist die Unsicherheit des Wertes  $d\rho/dT$ . Nimmt man hierfür die Differenz der Werte aus /16/ und /18/, so liegt dieser Fehler bei 4.4 %. Insgesamt folgt damit  $\Delta D/D \approx 4.5 \%$ .

- Methode II (Aus Rückstreuung)

Aus den Formeln (2.2), (2.3) des Abschnitts 2.1 findet man

$$\frac{\Delta D}{D} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[\epsilon]}{[\epsilon]}\right)^2} \quad (\text{III.2})$$

$N$  ist die Anzahldichte, alle anderen Größen sind in Abschnitt 2.1 definiert. Der Fehler für  $N$  ist für  $c_o \leq 1.4$  At. % vernachlässigbar, für  $c_o \geq 3.6$  At. % beträgt er rund 2 %. Für die Bremsquerschnitte  $[\epsilon]$  hat man im Falle  $c_o \leq 1.4$  At. % einen Fehler von etwa 4 %, für  $c_o \geq 3.6$  At. % wegen der Unsicherheit der Bragg'schen Regel etwa 5 %. Insgesamt ergibt sich aus (III.2)

$$\frac{\Delta D}{D} = \begin{cases} 6 \% \text{ falls } c_o \leq 1.4 \text{ At. \%} \\ 7 \% \text{ falls } c_o \geq 3.6 \text{ At. \%} \end{cases}$$

2. Spezifischer Widerstand der Filme

- Size-Effekt korrigierte Werte bei 4.2 K ( $\rho^*(4.2)$ )

Aus Formel (II.1) folgt

$$\frac{\Delta \rho^*(4.2)}{\rho^*(4.2)} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R(4.2)}{R(4.2)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2} \quad (\text{III.3})$$

und

$$\frac{\Delta y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\Delta u}{u}\right)^2 + \left(\frac{\Delta J}{J}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D}{D}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2}$$

(u bzw. J sind die gemessenen Spannungs- bzw. Stromwerte).

Für die einzelnen Anteile hat man:

$$\frac{\Delta u}{u} = \begin{array}{l} 2.5 \% \text{ für } c_o \leq 0.5 \text{ At. \%} \\ 0.5 \% \text{ für } c_o = 1.4 \text{ At. \%} \\ \sim 0 \text{ sonst} \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{\Delta J}{J} = 0.3 \% ; \quad \frac{\Delta G}{G} = 4.4 \% \\ \frac{\Delta D}{D} = 4.5 \% ; \quad \frac{\Delta A}{A} = 15 \% \end{array}$$

Der Hauptbeitrag resultiert also aus der Unsicherheit der Kenntnis der Konstanten A. Die Size-Effekt-Korrektur ist lediglich für Proben mit  $c_o \leq 1.4$  At. % nötig. Für sie findet man aus (III.3) und (III.4) die Werte:

$$\frac{\Delta \rho^*(4.2)}{\rho^*(4.2)} = \begin{cases} 38.4 \% \text{ für } c_o \leq 0.5 \text{ At. \%} \\ 24.3 \% \text{ für } c_o = 1.4 \text{ At. \%} \end{cases}$$

Für Proben mit höheren Sauerstoffkonzentrationen reduziert sich der Fehler auf etwa 4.4 %.

- Spezifischer Widerstand bei 300 K ( $\rho(300)$ )

Auch hier entfällt für alle  $c_o$ -Werte die Size-Effekt Korrektur und man hat für  $\frac{\Delta \rho(300)}{\rho(300)}$  einen Fehler von 4.4 %.

Die mittlere, wahrscheinliche Abweichung vom Mittelwert der Größe  $\rho(300) - \rho^*(4.2)$  findet man aus

$$\Delta(\rho(300) - \rho^*(4.2)) = \sqrt{\Delta^2 \rho(300) + \Delta^2 \rho^*(4.2)}$$

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

$c_o$ (At. %)	$\Delta(\rho(300) - \rho^*(4.2))$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
$\leq 0.5$	$\pm 0.128$
1.4	$\pm 0.298$
3.6	$\pm 0.277$
7	$\pm 0.508$

Wird die Dickenbestimmung der Filme mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung durchgeführt, so erhält man neben dem Fehler für  $\Delta A/A$  noch einen weiteren großen Beitrag aus der Oxiddicken-Korrektur ( $\Delta D/D \approx 14\%$ ). Für den Fehler  $\Delta\rho(300)/\rho(300)$  ergibt sich so 14.1 % und im Falle  $c_o < 0.5$  At. % für den Size-Effekt korrigierten Widerstand  $\rho^*(4.2)$  sogar ein Fehler von rund 56 %.

Im Bestrahlungsexperiment ist der Fehler der fluenzabhängigen Widerstandserhöhung  $\Delta\rho^* = \rho^*(\phi) - \rho^*(4.2 \text{ K})$  wichtig. Die Fehler für  $\rho^*(4.2 \text{ K})$  wurden bereits oben angegeben, diejenigen für  $\rho^*(\phi)$  müssen gem. (III.3), (III.4) unter Berücksichtigung der speziellen Implantationsgeometrie berechnet werden. Für drei typische Fluenzbereiche sind die so gewonnenen relativen Fehler in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$c_o$	$\Delta(\Delta\rho^*)/\Delta\rho^*$ für $10^{13} \leq \phi(\text{cm}^{-2}) \leq 10^{14}$	$\Delta(\Delta\rho^*)/\Delta\rho^*$ für $5 \cdot 10^{15} \leq \phi(\text{cm}^{-2}) \leq 10^{16}$	$\Delta(\Delta\rho^*)/\Delta\rho^*$ für $\phi \geq 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
$\leq 0.5$	30 %	6 %	5.2 %
1.4	25 %	13 %	10 %
3.6	51 %	17 %	12 %
7	52 %	14 %	9 %

Als nächster Punkt wird eine Korrektur des spezifischen Widerstands beschrieben, die nur im Implantationsexperiment wegen der Inhomogenität der Konzentrationsprofile (vgl. Abb. 27) nötig war. Dabei ordnet man den Gebieten niedriger Konzentration  $c_{A1}$  (Gesamtlänge  $t$ ,  $c_{A1} \leq 0.5 c_{\text{max}}$ ) den spezifischen Widerstand  $\rho_o$  zu, dem Gebiet konstanter Konzentration  $c_{\text{max}}$  den Widerstand  $\rho_{\text{hom}}$ . Bezeichnet ferner  $D$  wieder die Gesamtdicke der Schicht,  $\langle\rho\rangle$  den mittleren spezifischen Widerstand, so findet man

$$\rho_{\text{hom}} = \frac{(D - t) \cdot \rho_0 \cdot \langle \rho \rangle}{D \rho_0 - t \langle \rho \rangle} \quad (\text{III.5})$$

Mit wachsender Fluenz nimmt natürlich auch  $\rho_0$  zu. Setzt man deshalb  $\rho_0 = \alpha \langle \rho \rangle$  so wird aus (III.5)

$$\rho_{\text{hom}} = \frac{\alpha \left( \frac{D}{t} - 1 \right)}{\left( \frac{D}{t} \alpha - 1 \right)} \cdot \langle \rho \rangle$$

Folgende Parameter wurden benützt:

Probennummer (wie in Tab. I)	Symbol	$\alpha$	D/t
1	0	0.3	7
2	●	0.4	14
6	+	0.5	16

Als weitere mögliche Verfälschung des spezifischen Widerstands wird noch der Einfluß einer Schichtzerstäubung (Sputtern) durch die Bestrahlung abgeschätzt. Dazu wurde mit Hilfe der Rückstreuung die Filmdicke im implantierten Bereich (500 keV Al-Ionen,  $\phi = 8.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) und im nicht implantierten Bereich bestimmt. Innerhalb der Auflösung war keine Änderung festzustellen. Dies gibt die Möglichkeit, den Sputterkoeffizienten S (Zahl der abgesputterten Atome/ Zahl der eingeschossenen Atome) nach oben abzuschätzen zu  $S < 0.6$ , in Übereinstimmung mit Messungen von /54/, wo der Wert  $S = 0.3$  gefunden wurde. Der Einfluß des Sputtereffekts allein auf den spezifischen Widerstand läßt sich mit diesem S-Wert für eine Fluenz von  $\phi = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  zu etwa  $0.01 \mu\Omega\text{cm}$  im Falle  $c_0 \leq 0.5 \text{ At. \%}$  bestimmen. Dies ist nur rund  $4 \text{ }^{\circ}/\text{oo}$  des gemessenen Widerstands nach Beschuß dieser Fluenz. Im Falle  $c_0 = 7 \text{ At. \%}$  findet man für den entsprechenden Effekt  $1.9 \text{ \%}$ . Der Einfluß der Zerstäubung wurde deshalb in allen Fällen vernachlässigt.

### 3. Temperkurven

Die Anordnung der Spannungsabnehmer an den Schichten (vgl. Abschnitt 1.4.4) war stets so, daß in den Übergangskurven zur Supraleitung eine Stufenstruktur gemessen wurde. Dabei entspricht die eine Stufe dem Spannungsabfall an dem implantierten Teil der Probe (Länge  $L - L_1$ ), die zweite Stufe dem nicht implantierten Teil (Länge  $L_1$ ). Die Höhe dieser zweiten Stufe zeigte für sehr hohe Fluenzen ( $\phi > 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) eine Zunahme, aus der eine Streufluenz des Ionenstrahls von  $\phi_{\text{Streu}} \approx 10^{-4} \times \phi$  abgeschätzt werden konnte. Der daraus resultierende Fehler auf die Bestimmung des spezifischen Widerstands konnte aus der Stufenhöhe exakt korrigiert werden, nicht jedoch der Einfluß auf die Ausheilkurven. Dies zeigt die folgende Formel (III.6)

$$\frac{\tilde{R}_{\text{Imp}}(T) - \tilde{R}_0(T)}{\tilde{R}_{\text{Imp}}(4.2) - R_0(4.2)} = \left[ \frac{\rho_{\text{Imp}}^w(T) - \rho_0(T)}{\rho_{\text{Imp}}^w(4.2) - \rho_0(4.2)} \right] \cdot \left[ \frac{\Delta\rho_0(T) \times (\rho_{\text{Imp}}^w(T) - \rho_0(T))^{-1} \times L_1(L - L_1)^{-1} + 1}{\Delta\rho_0(4.2) \times (\rho_{\text{Imp}}^w(4.2) - \rho_0(4.2))^{-1} L_1 \times (L - L_1)^{-1} + 1} \right] \quad (\text{III.6})$$

Der Quotient der linken Seite stellt, wie in 3.1.4 beschrieben, die Meßgröße dar;  $\rho_{\text{Imp}}^w(T)$  ist der spezifische Widerstand des implantierten Proben-teils bei der Temperatur  $T$ ,  $\rho_0(T)$  ist der entsprechende Wert vor der Im-plantation.  $\Delta\rho_0(T)$  bezeichnet die Widerstandserhöhung des "nicht"-im-plantierten Teils der Schicht aufgrund der obigen Streustrahlung. (III.6) zeigt, daß für hohe Fluenzen durch diesen Effekt eine Ausheilstufe des im-plantierten Schicht vorgetäuscht werden kann ( $\rho_{\text{Imp}}^w(T) - \rho_0(T)$  bleibt dabei konstant,  $\Delta\rho_0(T)$  ändert sich). Mit (III.6) läßt sich für  $c_0 \leq 0.5 \text{ At. \%}$  dafür folgende Abschätzung angeben: Angenommen für den implantieren Teil gibt es keine Ausheilstufe I und II, dagegen im nichtimplantierten Teil eine Stufe I von 20 % und eine Stufe II von 10 % (vgl. Abb. 24). Dadurch würde für den implantierten Bereich eine Stufe I von 11 % und eine Stufe II von 6 % vorgetäuscht.

#### Anhang IV

Am Ende der ausführlichen Diskussion des Abschnitts 3.1.5 wurde die Frage aufgeworfen, warum sich in Aluminium nicht auch ohne Stabilisierung durch Verunreinigungen starke Störungen erzeugen lassen. Dieses Problem soll nun unter den Gesichtspunkten eines theoretischen Ansatzes von Nagel und Tauc /46/ diskutiert werden.

Nimmt man einmal an, der extrem gestörte Zustand eines Metalls sei identisch mit der Struktur der Schmelze, die z.B. durch abschreckende Kondensation metastabil "eingefroren" werden konnte, dann lautet die neue Fragestellung: Warum ist dieser Zustand stabil gegen Kristallisation? Eine Antwort darauf geben Nagel und Tauc /46/. Hauptargument ist dabei, daß die elektronische Zustandsdichte<sup>+) der Schmelze wegen der immer noch vorhandenen korrelierten Nahordnung der Atome, bei einer bestimmten Energie  $E_p$ , im Vergleich zur Zustandsdichte eines freien Elektronengases stark reduziert sein kann. Die Energie  $E_p$  bestimmt sich aus  $E_p = \hbar^2/2m|\frac{1}{2}q_p|^2$ , wobei  $q_p$  derjenige Wellenvektor ist, bei dem der Strukturfaktor  $S(q)$  sein 1. Maximum besitzt (im Kristall entspricht dies dem Rand der 1. Brillouin-Zone und dort wird ja die Zustandsdichte wegen der sich öffnenden Energielücke sogar auf Null abgesenkt). Die Gesamtenergie des elektronischen Systems der Schmelze besitzt nun ein relatives Minimum, da beim Eintreten der Kristallisation z.B. durch Fluktuationen der Strukturfaktor wieder richtungsabhängig wird und deshalb nicht mehr alle Zustände im K-Raum mit ein- und demselben Wert von  $(\frac{1}{2})q_p$  auch bei derselben Energie  $E_p$  zur Reduzierung der Zustandsdichte beitragen, d.h. diese Reduzierung bei  $E_p$  nimmt ab, die Gesamtenergie zu. Der Gesamteffekt ist natürlich am größten, wenn die Zustände hoher Energien von der Reduzierung betroffen sind, d.h. für  $E_p = E_F$  ( $E_F$  ist die Fermienergie), aber auch im Falle  $E_F > E_p$  sollten grundsätzlich dieselben Argumente gelten. Insgesamt hat man also als Stabilitätskriterium eines solchen stark gestörten Zustands, daß die elektronische Zustandsdichte der Schmelze des betreffenden Metalls gegenüber der Zustandsdichte eines freien Elektronengases bei Energien möglichst nahe der Fermikante reduziert ist. Das Ausmaß der Reduktion hängt nun aber stark vom Pseudopotential  $v(q)$  des betrachteten Metalls ab, denn die entscheidende Größe in der Rechnung ist das Produkt  $|V(q)|^2 \cdot S(q)$ . Liegt z.B. die Nullstelle von  $|V(q)|^2$  nahe  $q_p$ , so wird die Reduktion fast völlig verschwinden. In /47/ wurden nun solche Berechnungen der Zustandsdichte in der Schmelze für Al und Bi durchgeführt. Tatsächlich findet man für Al keine Absenkung der Zustandsdichte im Vergleich zu derjenigen des freien Elektronengases, dagegen ist sie für Bi stark ausgeprägt. Diese letztere Tatsache ist in Übereinstimmung damit, daß ja für Bi durch abschreckende Kondensation auch eine flüssigkeitsähnliche Struktur stabilisiert werden konnte /55/.</sup>

+) Die elektronischen Eigenschaften einer metallischen Schmelze lassen sich sehr gut durch ein freies Elektronengas beschreiben.

## Literaturverzeichnis

- /1/ Buckel, W. und R. Hilsch; Z. Physik 138, 109 (1954).
- /2/ G. von Minnigerode und J. Rothenberg; Z. Physik 213, 397 (1968).
- /3/ G. von Minnigerode; Z. Physik 154, 442 (1959).
- /4/ R.B. Pettit, J. Silcox; Phys. Rev. B13, 2865 (1976).
- /5/ G. Deutscher, H. Fenichel, M. Gershenson, E. Grünbaum, Z. Ovadyahu;  
J. Low Temp. Phys. 10, 231 (1973).
- /6/ R.W. Cohen, B. Abeles; Phys. Rev. 168, 444 (1968).
- /7/ G. Linker, O. Meyer; Int. Discussion Meeting on Radiation Effects  
on Superconductivity, Argonne (1977), wird veröffentlicht in  
J. Nucl. Mat.
- /8/ G. Linker, O. Meyer; Sol. State Comm. 20, 695 (1976).
- /9/ A.M. Lamoise, J. Chaumont, F. Meunier, H. Bernas; J. de Physique  
36 (1975) L 271.
- /10/ A.M. Lamoise, J. Chaumont, F. Meunier, H. Bernas; J. de Physique  
36 (1975) L 305.
- /11/ K.G. Langguth; Dissertation, Karlsruhe (1977).
- /12/ W.K. Chu, S.U. Campisano, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, E. Rimini  
in Catania Working Data (1974).
- /13/ M.W. Thompson; Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge  
University Press (1969).
- /14/ J.F. Ziegler, W.K. Chu, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 13,  
463 (1974).
- /15/ J.F. Ziegler, W.K. Chu, J.S.-Y. Feng; Appl. Phys. Lett. 27, 387 (1975).
- /16/ A. v. Bassewitz, G. v. Minnigerode, Z. Physik 181, 368 (1964).
- /17/ B. Abeles, Ping Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie; Advances in Physics  
XXIV, 407 (1975).
- /18/ Handbook of Chemistry and Physics, 50<sup>th</sup> Edition (1969-1970) ed. R.C. Weast.
- /19/ J.J. Hauser; Phys. Rev. B3, 1611 (1971).

- /20/ R.H. Parmenter; Phys. Rev. 154, 353 (1967).
- /21/ J.P. Hurault, J. Phys. Chem. Sol. 29, 1765 (1968).
- /22/ J.W. Garland, K.H. Bennemann, F.M. Mueller; Phys. Rev. Lett. 21, 1315 (1968).
- /23/ R. Watton, J. Phys. C2, 1697 (1969).
- /24/ J.F. Gibbons, W.S. Johnson, S.W. Mylroie; Projected Range Statistics, 2nd edition, Halsted Press (1975).
- /25/ C.R. Fritzsche; Appl. Phys. 12, 347 (1977).
- /26/ K.L. Merkle, L.R. Singer; Appl. Phys. Lett. 11, 35 (1967).
- /27/ W. Kesternich, K.L. Merkle; Int. Conf. on Applications of Ion Beams to Metals, Albuquerque, N.M., 495 (1973).
- /28/ G. Heim; Diplomarbeit, Karlsruhe (1967).
- /29/ J. Geerk, G. Heim, J. Kessler, Z. Phys. 242, 86 (1971).
- /30/ M. Conrad, persönliche Mitteilung.
- /31/ W. Bauriedl, G. Heim, W. Buckel; Phys. Lett. 57A, 282 (1976).
- /32/ B. Stritzker, H. Wühl, Z. Phys. B24, 367 (1976).
- /33/ G. Burger, H. Meissner, W. Schilling; Phys. Stat. Sol. 4, 281 (1969).
- /34/ G. Burger, K. Isebeck, J. Völkl, W. Schilling, H. Wenzl; Z. Angew. Phys. 22, 452 (1967).
- /35/ G. Burger, K. Isebeck, J. Völkl, H. Wenzl; J. Appl. Phys. 36, 3356 (1965).
- /36/ M.L. Swanson, F. Maury; Can. J. Phys., 53, 1117 (1975).
- /37/ P.G. Lucasson, R.M. Walker; Phys. Rev. 127, 485 (1962).
- /38/ G.H. Kinchin, M.W. Pease; Rep. Prog. Phys. 18, 1 (1955).
- /39/ A. Sosin, W. Bauer; 1969 Studies in Radiation Effects in Solids, Vol. 3, ed. by G.J. Dienes (Gordon and Breach, New York) S. 153.
- /40/ G. Heim, persönliche Mitteilung.

- /41/ S. Ceresava, T. Federighi, F. Pieragostini, Phys. Lett. 6, 152 (1963).
- /42/ W. Schilling, G. Burger, K. Isebeck, H. Wenzl, Vacancies and Interstitials in Metals, ed. by A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, J. Diehl (North-Holland, Amsterdam) S. 255 (1970).
- /43/ B. Keck, A. Schmid; J. Low Temp. Phys. 24, 611 (1976).
- /44/ P.B. Allen, M.L. Cohen; Phys. Rev. 187, 525 (1969).
- /45/ B. Schroeder, W.L. Johnson, C.C. Tsuei, P. Chaudhari, J.F. Craczyk, AIP Conf. Proc. (USA) 31, 353 (1976).
- /46/ S.R. Nagel, J. Tauc; Phys. Rev. Lett. 35, 380 (1975).
- /47/ L.E. Ballentine; Can. J. Phys., 44, 2533 (1966).
- /48/ G. Linker; in Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Ges. f. Kernforschung mbH, Karlsruhe, KFK 2357, S. 86 (1976).
- /49/ R.S. Nelson; Rad. Eff. 2, 47 (1969).
- /50/ R.A. Moline, G.W. Reutlinger, J.C. North; Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Atomic Collision in Solids, ed. by S. Datz, B.R. Appleton, C.D. Moak, Plenum Press, New York, (1973), S. 159.
- /51/ G. Deutscher, P.G. DeGennes; in "Superconductivity", ed. R.D. Parks, Vol. 2, S. 1013 (1969).
- /52/ K. Fuchs; Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 100 (1938).
- /53/ A.M. Toxen, M.J. Burns, D.J. Quinn; Phys. Rev. 138, 1145 (1965).
- /54/ A.M. Lamoise; Thèse, Université Paris-Sud (1977).
- /55/ W. Buckel; Z. Phys. 138, 136 (1954).
- /56/ K. Isebeck, R. Müller, W. Schilling, H. Wenzl, phys. stat. solidi 18, 467 (1966)
- /57/ M. Levy, J.L. Olsen; Sol. State Comm. 2, 137 (1964)  
(A. van Itterbeek, ed.), North-Holland, Amsterdam.
- /58/ Ch. Kittel; Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg, München, Wien, (1968), S. 160.
- /59/ B. Keck; Dissertation, Dortmund (1975).