

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

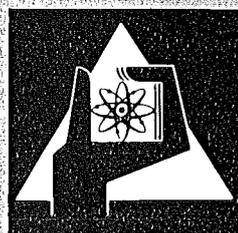
Dezember 1977

KFK 2524

Institut für Angewandte Kernphysik

**Messung des partiellen Isotopeneffekts an
Vanadiumnitrid**

B. Hofmann-Kraeft



**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 2524

Institut für Angewandte Kernphysik

Messung des partiellen Isotopeneffekts an Vanadiumnitrid*

B. Hofmann-Kraeft

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*) von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation.

Abstract

Measurement of the partial isotope effect of vanadium nitride

Vanadium nitride thin films of different nitrogen isotopes (N^{14} or N^{15}) were prepared by reactive sputtering. For one sputtering process quartz, sapphire and graphite substrates of various shapes and sizes were used.

All the films show the NaCl-structure, with lattice constants corresponding to nearly-stoichiometric VN, and they contain about 2 ± 1 at % oxygen. No systematic structural deviations could be found considering VN^{14} and VN^{15} samples.

The superconducting critical temperature (T_c) was measured by the Meissner-Ochsenfeld-effect. As a very high T_c is corresponding to a good film structure, five VN^{14} and five VN^{15} films of maximum T_c and identical sputtering and analytical data were included in determining the isotope shift. The experiments show the average of the T_c of VN^{15} to be 0.06 Kelvin higher than that of VN^{14} . This value gives the order of magnitude for the isotope shift of VN.

Zusammenfassung

Messung des partiellen Isotopeneffekts an Vanadiumnitrid

Dünne Vanadiumnitridschichten, die sich im Stickstoffisotop (N^{14} oder N^{15}) unterscheiden, wurden mit Hilfe der reaktiven Kathodenzerstäubung hergestellt. Bei einem Zerstäubungsvorgang wurden Quarz-, Saphir- und Graphit-Substrate verschiedener Formen und Größen verwendet. Alle Schichten zeigen NaCl-Struktur mit Gitterkonstanten, die fast stöchiometrischem VN entsprechen, und sie enthalten ungefähr 2 ± 1 at % Sauerstoff. Es konnten keine systematischen Strukturunterschiede zwischen VN^{14} und VN^{15} -Schichten festgestellt werden.

Die kritische Übergangstemperatur (T_c) wurde über den Meissner-Ochsenfeld-Effekt gemessen. Da nur eine strukturell gut ausgebildete Schicht ein hohes T_c haben kann, wurden fünf VN^{14} und VN^{15} -Schichten mit maximalem T_c sowie identischen Zerstäubungs- und Analysendaten zur Bestimmung des Isotopeneffektes herangezogen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß das mittlere T_c von VN^{15} 0,06 Kelvin höher liegt als das von VN^{14} . Dieser Wert gibt die Größenordnung des Isotopeneffekts für VN.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen..... | 4 |
| 3. Probenpräparation..... | 11 |
| 3.1 Schichtherstellung durch Kathodenzerstäubung..... | 11 |
| 3.2 Herstellung der Vanadiumnitridschichten..... | 15 |
| 4. Schichtanalyse..... | 21 |
| 4.1 Rasterelektronenmikroskop..... | 21 |
| 4.2 Röntgenbeugungsaufnahmen..... | 22 |
| 4.3 Rutherford Rückstreuung..... | 28 |
| 4.3.1 Meßprinzip..... | 28 |
| 4.3.2 Meßergebnisse..... | 35 |
| 5. T_c -Messungen..... | 37 |
| 5.1 Mögliche Meßverfahren..... | 37 |
| 5.2 T_c -Apparatur..... | 38 |
| 5.3 Meßergebnisse..... | 43 |
| 5.3.1 Serie a..... | 43 |
| 5.3.2 Serie b..... | 44 |
| 6. Diskussion der Ergebnisse..... | 50 |
| 6.1 Schichtstruktur und Übergangstemperatur..... | 50 |
| 6.2 Vergleich mit den theoretischen Modellen..... | 56 |
| Literaturverzeichnis..... | 60 |

1. Einleitung

Bei sehr tiefen Temperaturen, d.h. unter 21° Kelvin, gehen die meisten Metalle in einen neuen Zustand über; sie verlieren ihren elektrischen Widerstand und wirken magnetfeldverdrängend, sie werden supraleitend. Bardeen, Cooper und Schrieffer /1/ konnten zeigen, daß für dieses Phänomen die paarweise attraktive Wechselwirkung von Elektronen unter Einbeziehung der Gitterschwingungen verantwortlich ist. Diese sogenannte "Elektron-Phonon-Wechselwirkung" wird direkt sichtbar in der Abhängigkeit der kritischen Übergangstemperatur T_c von der Isotopenmasse der Gitteratome. Für reine, elementare Metalle gilt näherungsweise $T_c \sim 1/M^{\frac{1}{2}}$, wobei M die atomare Massenzahl bezeichnet. Dabei erreichen die Übergangstemperaturen ohne Anwendung von Druck maximal 9,2 K (Niob). Supraleiter mit T_c oberhalb von 10 K und hohen kritischen Feldern sind fast ausnahmslos Legierungen oder Verbindungen. Beispiele hierfür sind die Hartstoffe, d.h. die Nitride und Carbide der Übergangsmetalle der IV. bis VI. Hauptgruppe, einige Hydride der Palladiumlegierungen oder die Übergangsmetallverbindungen mit β -Wolfram Struktur (A-15 Verbindungen), die Übergangstemperaturen bis 22 K und hohe kritische Felder aufweisen. Während bei den A-15 Verbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit die kristallographische Struktur und die damit verbundene besondere Form der elektronischen Zustandsdichte für ein sehr hohes T_c verantwortlich ist, scheint bei den anderen genannten Verbindungen die neu hinzugekommene leichte Masse ein wesentlicher Grund dafür zu sein, daß die Übergangstemperatur gegenüber dem reinen Metall angehoben wird. Da diese leichte Masse zu optischen Gitterschwingungen Anlaß gibt und die BCS-Theorie den Einfluß der Gitterschwingungen auf die supraleitenden Eigenschaften des Systems beschreibt, liegt es nahe, nach der Bedeutung der optischen Phononen für T_c zu fragen.

Bei den Hydriden und den Hartstoffen lassen sich die optischen Phononen besonders gut untersuchen. Die Massenunterschiede sind sehr groß, was eine gute Trennung von akustischen und optischen Phononen zur Folge hat. Die Hartstoffe, die die einfache NaCl-Struktur besitzen, waren bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen zur Supraleitung. Gommersall und Gyorffy /2/ und Rietschel /3/ versuchten, die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ in optische und akustische Anteile zu zerlegen und dann

die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion α^2 und T_C abzuleiten. Experimentelle Daten für α^2 erhält man aus dem Vergleich der mit Tunnelmessungen gewonnenen Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ und der mit der Neutronenstreuung gemessenen Phononenzustandsdichte $F(\omega)$. So konnten Eichler, Wühl und Stritzker /4/ für PdD zeigen, daß die optischen Phononen (Energie: $h\omega_{\text{opt.}} \sim 40 \text{ meV}$) einen wesentlichen Einfluß auf die supraleitenden Eigenschaften dieses Systems haben. Für die Hartstoffe führten Geerk /5/ an NbC und Zeller /6/ an TaC Tunnelmessungen durch. Sie konnten aber wegen der hohen Frequenzen der optischen Phononen (70 - 80 meV für NbC und TaC) und den damit verbundenen schwierigen experimentellen Bedingungen keine Aussagen über deren Beitrag zur Supraleitung der Hartstoffe machen.

Weitere Informationen zum Einfluß der optischen Phononen auf T_C erhält man aus der Messung des partiellen Isotopeneffekts. Dazu wird das Isotop der leichten Masse durch ein anderes Isotop ersetzt und die Differenz der Übergangstemperaturen beider Proben bestimmt. Da solche Messungen für die Hartstoffe noch nicht gemacht wurden, war es das Ziel dieser Arbeit, vergleichbare Proben derselben Verbindung unter Verwendung verschiedener Isotope der leichten Komponente herzustellen und daran diese partielle Isotopieverschiebung zu messen. Um die Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, müssen alle anderen Einflüsse auf T_C - wie Verspannung, Komponentenkonzentration und Verunreinigungsgehalt - konstant gehalten werden. Die Probenherstellung muß aber getrennt erfolgen. Aus diesem Grund wurde ein möglichst einfach herzustellender Hartstoff, nämlich Vanadiumnitrid (VN), ausgewählt. Das Auftreten anderer Phasen, wie z.B. der hexagonalen beim Niobnitrid, kann man beim VN ausschließen /7/. Die Übergangstemperatur für stöchiometrisches Vanadiumnitrid ist mit 8,2 - 8,5 K /8, 9/ zwar relativ niedrig, es wirken aber die gleichen Mechanismen wie bei den Hartstoffen mit höherem T_C .

Bei den zugrunde gelegten Rechnungen von Rietschel /3/ wird mit den elektronischen Daten von Niobcarbid gearbeitet, Massenverhältnisse und optische und akustische Frequenzen werden jedoch bei der durchgeführten Berechnung der Isotopieverschiebung für VN modifiziert. Diese Ergebnisse sind in Abschnitt 2 der Arbeit dargestellt. Alternativ werden die Bandstrukturberechnungen

von Schwarz und Weinberger /11/ zur Berechnung des partiellen Isotopeneffekts herangezogen.

In Abschnitt 3 wird beschrieben, wie Vanadiumnitrid in Form dünner Schichten mit Hilfe der Kathodenzerstäubungstechnik hergestellt wird. Die Schichten werden auf ihre Struktur und Zusammensetzung mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers und der Rutherford-Rückstreuung analysiert. Auf diese Weise erhält man Gitterkonstante, Schichtorientierung und Sauerstoff-Gehalt der Schichten. Außerdem werden Aufnahmen von der Schichtoberfläche mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht (Abschnitt 4). Es folgen in Abschnitt 5 die T_c -Messungen. Sie werden induktiv, d.h. unter Ausnutzung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts, vorgenommen. So werden Sprungpunkthinomogenitäten qualitativ sichtbar. Die Daten für T_c werden für verschiedene Substratmaterialien und -formen zusammengestellt. Die Ergebnisse der Messungen werden in Abschnitt 6 diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

Schon 1922 untersuchte Onnes die Übergangstemperatur (T_c) verschiedener Bleisotope. Er wollte damit klären, ob nur die Elektronen oder auch die Rumpfatome für das Phänomen Supraleitung verantwortlich sind. Onnes fand damals keine Isotopieverschiebung. Erst 1950 hatte man Quecksilberisotope mit genügend großem Massenunterschied, an denen man den Isotopeneffekt fand /12, 13/, nämlich den Zusammenhang:

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (m: \text{Isotopenmasse}) \quad (1)$$

Der in dieser Beziehung enthaltene Einfluß der Phononen auf die Supraleitung verursachenden Elektronen ist in der mikroskopischen BCS-Theorie enthalten /1/. Sie postuliert die sogenannte Elektron-Phonon-Wechselwirkung; d.h. die Elektronen nahe der Fermikante sind über Gitterschwingungen paarweise gebunden. In der BCS-Theorie ist der Einfluß des Gitters, und damit der Atommasse, enthalten. Die BCS-Gleichung für die Übergangstemperatur liefert daher zwanglos den Isotopeneffekt:

$$k T_c = 1,14 \cdot \hbar \cdot \omega \exp \left[\frac{-1}{\lambda} \right] \quad (2)$$

mit

$$\lambda = N(0) \cdot V$$

$\hbar \omega$: mittlere Phononenenergie, $N(0)$: elektronische Zustandsdichte, V : Paarpotential (erzeugt durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung).

Hierbei ist ω eine Gitterfrequenz, welche proportional zu $\frac{1}{\sqrt{m}}$ ist. Zwischen den Elektronen ist außer der Elektron-Phonon-Wechselwirkung die normale Coulomb-Abstoßung μ wirksam. Im Experiment läßt sich jedoch μ nicht bestimmen, sondern nur das Pseudopotential

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \left(\frac{\epsilon_f}{\omega} \right)} \quad (\epsilon_f = \text{Fermienergie}) \quad (3)$$

das man als effektive Coulomb-Abstoßung aus der BCS-Theorie erhält. Die BCS-Gleichung für T_c muß demnach korrigiert werden, indem die Elektron-Phonon-Wechselwirkung λ durch $(\lambda - \mu^*)$ ersetzt wird.

Eine Erweiterung der Gleichung muß ebenfalls vorgenommen werden, wenn das betrachtete System zwei verschiedene Kopplungsarten der Elektronen zuläßt, also z.B. akustische und optische Phononen oder Phononen und Paramagnonen. Diese beiden wirksamen Kopplungspotentiale haben die Kopplungskonstanten λ_1 und λ_2 , zu denen die mittleren Frequenzen ω_1 und ω_2 gehören. Dann lautet die Gleichung für die Übergangstemperatur ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung /14/:

$$k T_c = \hbar \omega_1 e^{-1/(\lambda_1 + \lambda_2')} \quad (4)$$

mit

$$\lambda_2' = \frac{\lambda_2}{1 - \lambda_2 \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}}$$

Bei Berücksichtigung von μ^* ergibt sich für T_c /15/:

$$T_c = \omega_1 e^{-1/g} \quad (5)$$

mit

$$g = \lambda_1^* + (\lambda_2^* - \mu^*) / (1 - (\lambda_2^* - \mu^*) \ln \frac{\omega_2}{\omega_1})$$

und

$$\lambda_1^* = \lambda_1 / (1 + \lambda_1)$$

$$\lambda_2^* = \lambda_2 / (1 + \lambda_2)$$

Die Theorie der Gitterdynamik ermöglicht es, Aussagen über λ zu machen, denn λ hängt unmittelbar mit den Gitterschwingungen und damit mit der Phononenzustandsdichte zusammen.

McMillan /16/ definiert λ durch

$$\lambda \equiv 2 \int_0^{\infty} d\omega \cdot \alpha^2(\omega) F(\omega) / \omega \quad (6)$$

($F(\omega)$: Phononenzustandsdichte, $\alpha^2(\omega)$: Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion)

Für binäre Supraleiter wie die Hartstoffe sind die Beiträge der akustischen und der optischen Phononen zur Phononenzustandsdichte energetisch gut voneinander getrennt, weil die beiden Atomsorten

sehr unterschiedliche Atomgewichte haben. Daher läßt sich $F(\omega)$ und damit λ in diese beiden Anteile zerlegen:

$$\lambda = \lambda_a + \lambda_o$$

(λ_a : akustischer Anteil, λ_o : optischer Anteil).

Für λ ergibt sich aus dem Modell freier Elektronen und im Falle zweier verschiedener Atomsorten mit den Massen M_S, M_L (/15/):

$$\lambda = \frac{1}{16 \pi^3 \hbar v_F N} \sum_{\nu} \int d^3q \theta(2k_F - q) \frac{1}{q \omega^2 \bar{q}_{\nu}} \cdot \left[\frac{(\bar{e}_{\bar{q}\nu}^-(L) \bar{q})^2 U_L^2(\bar{q})}{M_L} + \frac{(\bar{e}_{\bar{q}\nu}^-(S) \bar{q})^2 U_S^2(\bar{q})}{M_S} + 2 \cos(\bar{a}\tau) \frac{(\bar{e}_{\bar{q}\nu}^-(L) \bar{q}) (\bar{e}_{\bar{q}\nu}^-(S) \bar{q}) U_L(\bar{q}) U_S(\bar{q})}{(M_L M_S)^{1/3}} \right] \quad (7)$$

(v_f : Fermigeschwindigkeit, N : Zahl der Einheitszellen pro Einheitsvolumen, $\omega_{\bar{q}\nu}^-$: Phononenfrequenz, Zweig ν , Wellenzahlvektor \bar{q} , $\bar{e}_{\bar{q}\nu}^-$: Polarisationsvektor, $M_{L,S}$: Masse des leichten bzw. schweren Atoms, $U_{L,S}$: abgeschirmtes Elektron-Ion-Pseudopotential der leichten und schweren Masse, $\bar{a} = 1/2 (a, a, a)$ (a : Gitterkonstante) τ : reziproker Gittervektor, der \bar{q} auf die erste Brillouinzone reduziert).

Daraus folgt, daß λ sich nicht in Anteile zerlegen läßt, die nur von der einen oder der anderen Atommasse abhängen. Vielmehr ist stets ein Interferenzterm vorhanden, der Funktion beider Atommassen ist. Andererseits konnte Rietschel /3/ über gitterdynamische Betrachtungen der Kraftkonstantenmatrix zeigen, daß λ von den beteiligten atomaren Massen unabhängig ist, d.h. daß sich bei geändertem Isotop, aber gleichbleibenden elektronischen Eigenschaften λ nicht ändert.

Dann läßt sich aus Gleichung (7) das Verhältnis λ_o/λ_a als Funktion des Massenverhältnisses M_L/M_S bestimmen, wie es in Abb. 1 dargestellt ist. Für das Massenverhältnis 51 : 14 (15) ergibt sich ein Anstieg von λ_o/λ_a mit M_L/M_S von 0,215 auf 0,218 (1) bzw. 0,521 auf 0,525 (2).

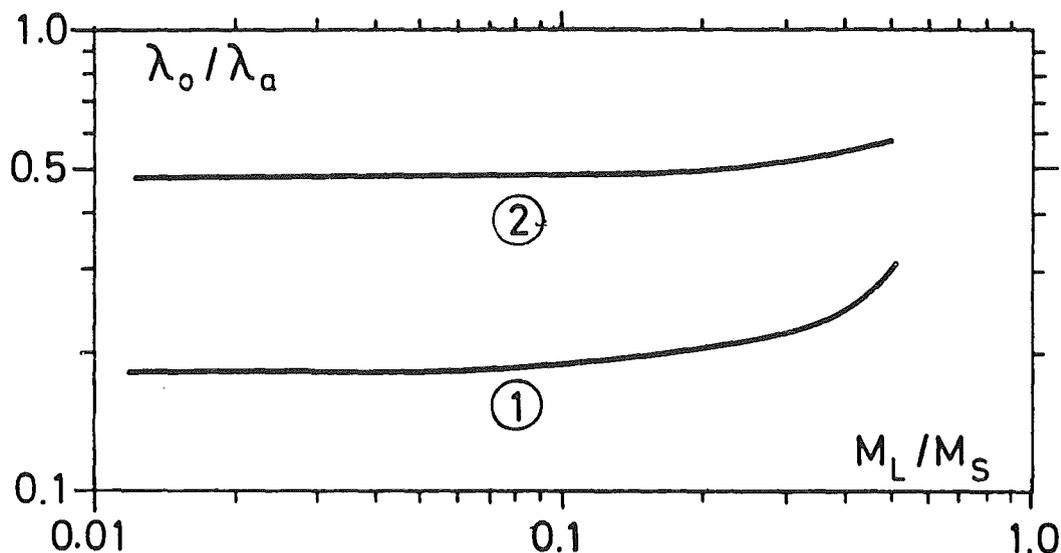


Abb. 1 λ_0/λ_a als Funktion des Massenverhältnisses M_L/M_S im Modell des freien Elektronengases (aus /3/) für NbC.
 ① Elektron-Ion-Potential von Gomersall und Gyorffy /2/
 ② von Klein und Papaconstantopoulos /17/.

Unterschiedliche Annahmen über die Elektron-Ion-Potentiale /2/, /17/ führen dabei zu verschiedenen Ergebnissen für λ_0/λ_a . Andererseits läßt sich unter der Annahme der Näherungen

- a) starres "muffin tin" Potential
- b) sphärische Näherung

ein der Gleichung (7) analoger Ausdruck herleiten, wobei die Pseudopotentiale $U_{S,L}$ in (7) durch Funktionen von \bar{q} ersetzt werden, die ihrerseits durch Bandstrukturdaten ausgedrückt werden können /18/. Ausgehend von Bandstrukturberechnungen von Schwarz und Weinberger /11/ erhält man für λ_0/λ_a :

$$0,5287 \text{ für VN-14, und } 0,5265 \text{ für VN-15}$$

also eine Abnahme für VN-15

im Gegensatz zu den Rechnungen für das freie Elektronengas. Mit (5) läßt sich dann die Isotopieverschiebung ΔT_c und die Übergangstemperatur T_c als Funktion von μ^* bestimmen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 2 - 4 dargestellt.

ω_{ak} und ω_{op} wurden durch Umrechnung der Werte von Rietschel /3/ für Niob bestimmt:

| | VN-14 | VN-15 |
|--------------------------|-------|-------|
| $\hbar\omega_{ak}$ (meV) | 25,38 | 25,33 |
| $\hbar\omega_{op}$ (meV) | 58,5 | 56,8 |

Nach einer Messung von Reichardt /19/ beträgt $\hbar\omega_{ak}$ 23,7 meV für verunreinigtes Vanadiumnitrid. Abb. 2 zeigt die bzgl. T_c prozen-

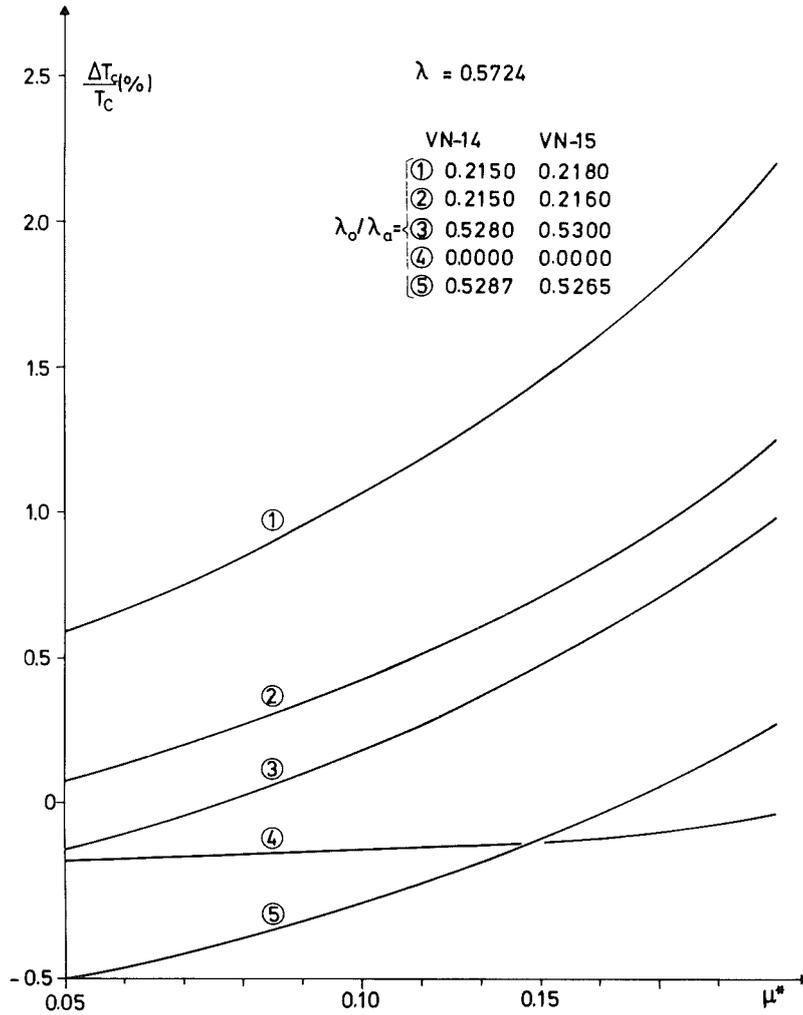


Abb. 2 Prozentualer partieller Isotopeneffekt $\Delta T_c/T_c$ für VN als Funktion von μ^* mit λ_o/λ_a als Parameter. Bei Ansteigen von λ_o/λ_a mit wachsendem leichtem Isotop wächst die Isotopieverschiebung. Mit den Bandstrukturdaten für VN von Schwarz und Weinberger ⑤ nimmt T_c für VN - 15 geringfügig ab, während T_c für λ_o/λ_a aus den Rechnungen von Rietschel ① ansteigt.

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \frac{T_c(\text{VN-15}) - T_c(\text{VN-14})}{T_c(\text{VN-14})}$$

tuale Isotopieverschiebung für $\lambda = 0,5724$. λ wird mit Gl. 5 für $T_c(\text{VN-14}) = 8,64 \text{ K}$, $\lambda_o/\lambda_a(\text{VN-14}) = 0,215$ und $\lambda_o/\lambda_a(\text{VN-15}) = 0,218$ gewonnen. Die Werte für λ_o/λ_a sind aus Abb. 1 entnommen. Mit λ wird dann für verschiedene λ_o/λ_a die Isotopieverschiebung ΔT_c als Funktion von μ^* bestimmt. Für μ^* werden Werte angenommen, wie sie von McMillan für reale Systeme berechnet wurden /16/.

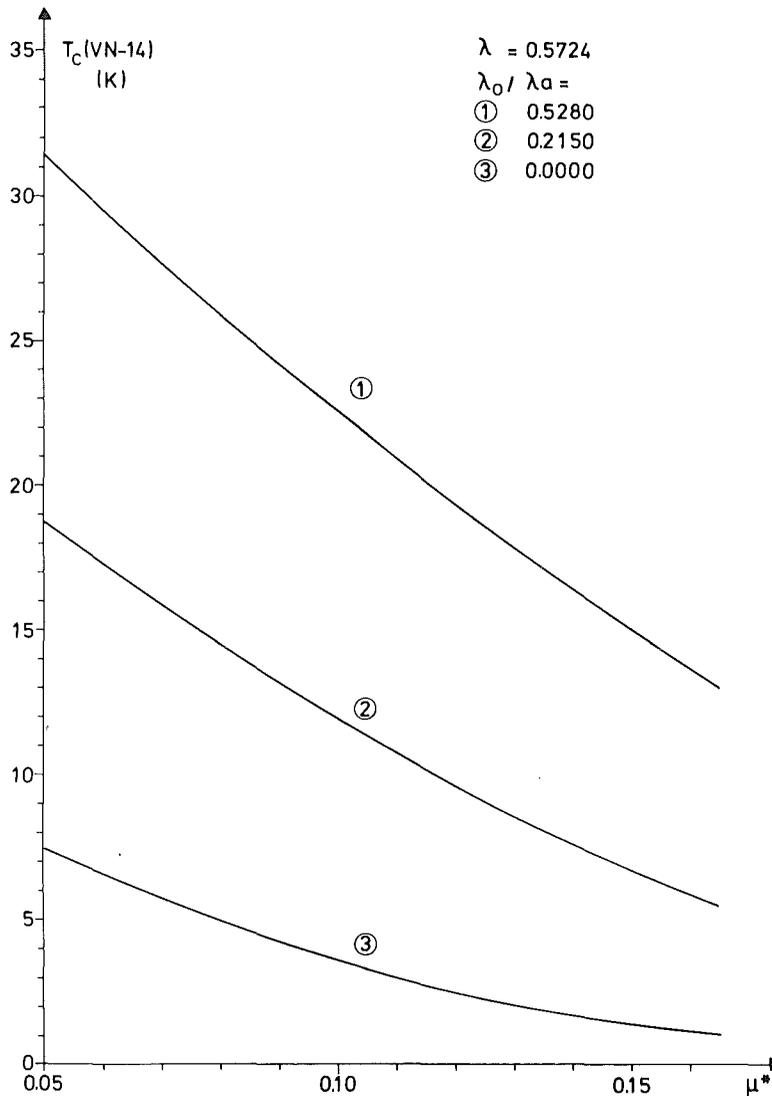


Abb. 3 Übergangstemperatur T_C für VN als Funktion von μ^* mit λ_0/λ_a als Parameter. Mit wachsendem Einfluß der optischen Phononen nimmt T_C bei konstantem λ zu.

Dabei folgt aus den Werten von Schwarz und Weinberger eine Absenkung von T_C für VN -15 um 0,6 - 0 %, während sich für das aus Abbildung 1 entnommene λ_0/λ_a eine Anhebung von T_C um 0,5 - 1,8 % ergibt. Diese Anhebung von T_C ist wahrscheinlich zu groß, da sie auf der Annahme eines freien Elektronengases beruht und die reale Abschwächung der Elektron-Ion-Potentiale durch Interferenzen nicht mit einbezogen ist. Deshalb sind die T_C -Verschiebungen auch für andere λ_0/λ_a -Werte dargestellt. Allgemein läßt sich sagen, daß eine Vergrößerung von λ_0/λ_a mit wachsender leichter Masse $\Delta T_C/T_C$ zu positiven Werten hin ver-

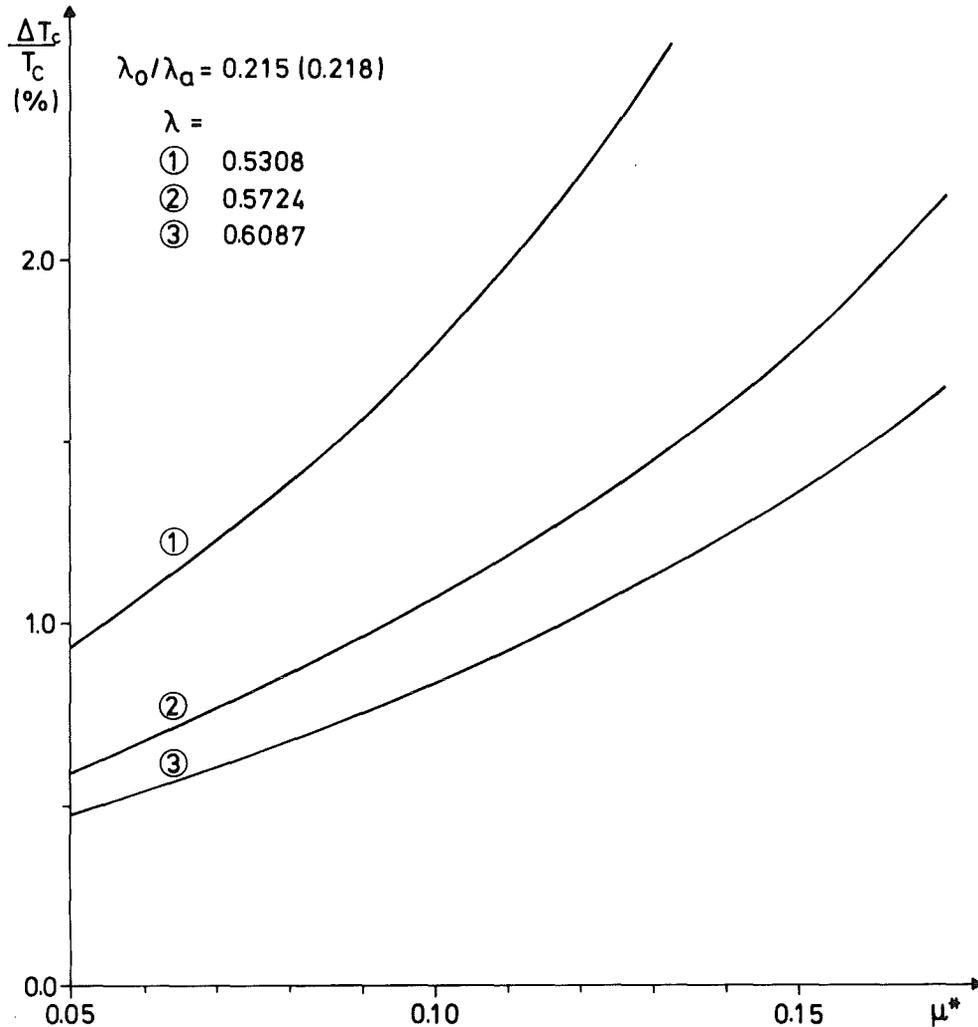


Abb. 4 Prozentuale partielle Isotopieverschiebung $\Delta T_c/T_c$ für VN als Funktion von μ^* mit λ als Parameter.

Mit wachsendem λ nimmt $\Delta T_c/T_c$ ab.

größert. Eine Verkleinerung von λ_o/λ_a senkt $\Delta T_c/T_c$ ab oder kehrt das Vorzeichen um. Abb 3 zeigt die Absolutwerte für T_c von VN-14, berechnet mit $\lambda = 0.5724$ für verschiedene λ_o/λ_a . Danach steigt T_c mit größer werdendem λ_o , aber konstantem λ . Der zunehmende Einfluß der optischen Phononen bewirkt also eine höhere Übergangstemperatur.

Abb. 4 zeigt den Einfluß von λ auf $\Delta T_c/T_c$ bei konstant gehaltenem λ_o/λ_a (0.215 für VN - 14, 0,218 für VN - 15). Danach wird $\Delta T_c/T_c$ mit wachsendem λ kleiner.

Wenn die Übergangstemperaturen für VN-14 und VN-15 bekannt sind, läßt sich λ für verschiedene λ_o/λ_a ermitteln. Aus dem Vergleich von Experiment und Rechnung lassen sich dann qualitative Rückschlüsse auf λ_o/λ_a und/oder μ^* ziehen.

Auf dieses Ziel hin waren die im folgenden beschriebenen Experimente gerichtet.

3. Probenpräparation

Hartstoffschichten wurden bisher nach folgenden Methoden hergestellt:

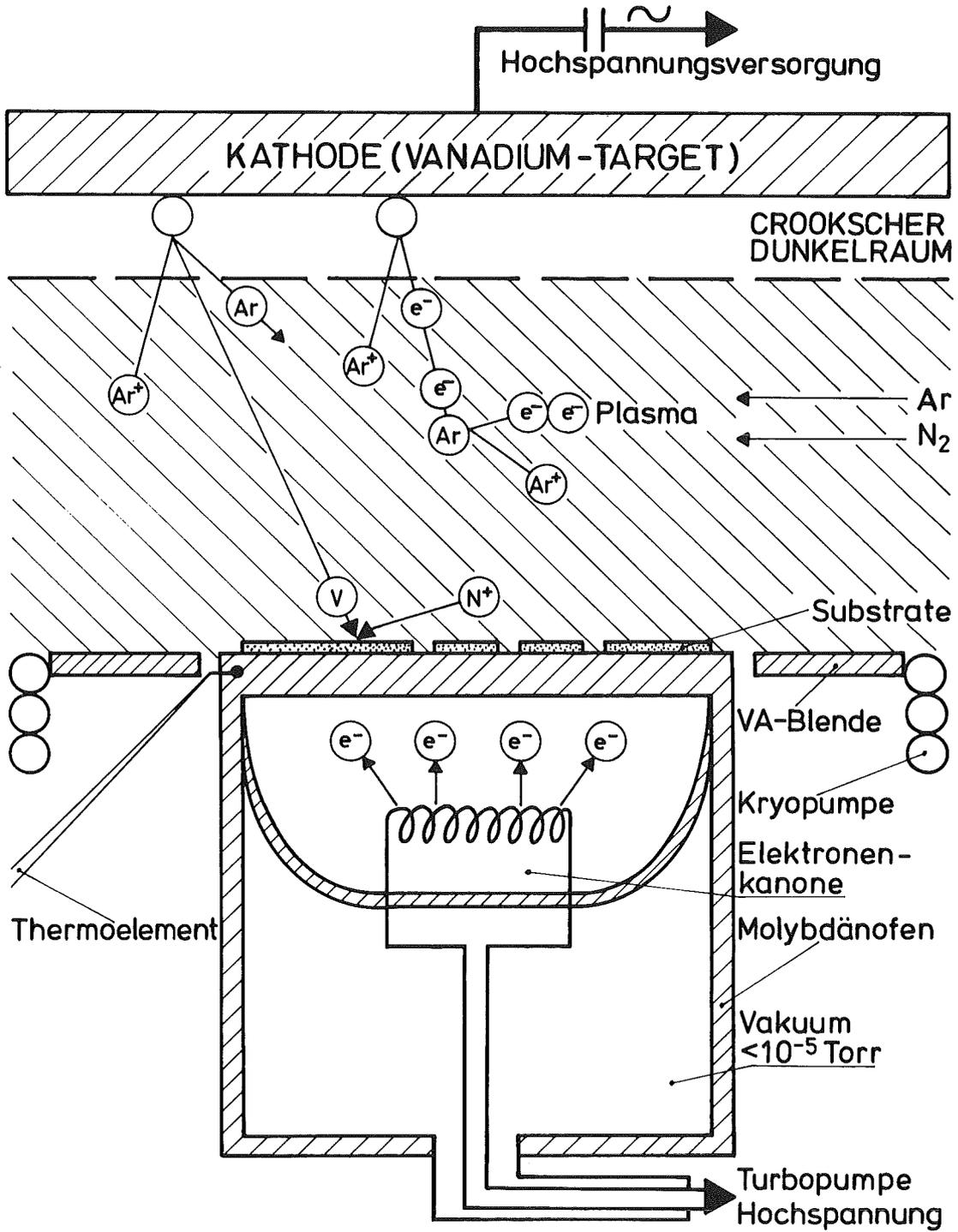
1. durch reaktive Kathodenzerstäubung /20/,
2. durch Nitrierung dünner Folien /21/,
3. nach der Methode der Gasphasentransportreaktion /23/.

Die in dieser Arbeit verwendeten Vanadiumnitridschichten wurden in einer Kathodenzerstäubungsanlage hergestellt.

3.1 Schichtherstellung mit Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung wird ein Target als Kathode mit hochenergetischen Ionen beschossen. So kommt es zur Emission von Atomen, die dann auf einem Substrat, der Anode, abgeschieden werden. Abb. 5 zeigt den Prozeßablauf:

Die Kathode - das Vanadiumtarget - und die Anode - der Molybdänofen - befinden sich in einem UHV-Rezipienten, der mit Argon und Stickstoff auf einen Druck von 10^{-2} Torr geflutet wird. Beim Anlegen von Hochspannung ($V \approx 2$ kV) entsteht bei den vorgegebenen Drücken eine Gasentladung. Vor der Kathode bildet sich der sog. Crooksche Dunkelraum aus. In ihm fällt der größte Teil des Potentials zwischen Anode und Kathode ab, so daß hier die in der Gasentladung durch Stoßionisation erzeugten Ionen zur Kathode hin beschleunigt werden. Dort schlagen die Ionen Atome bzw. Atomcluster aus dem Material. Sie gelangen durch das Plasma hindurch zur Anode. Da der eigentliche Zerstäubungsprozeß auf den Stoßgesetzen beruht, ist der Teilchenimpuls neben der Teilchenenergie von besonderer Bedeutung. Es ist daher erforderlich, schwere Ionen zu verwenden. Außerdem muß das Trägergas chemisch inert, also ein Edelgas sein; Argon ist daher besonders gut geeignet. Um chemische Verbindungen mit einer reaktionsfähigen gasförmigen Komponente, z.B. Stickstoff, herzustellen, mischt man das Argon mit dieser Komponente. Als alleiniges Trägergas ist Stickstoff nicht geeignet. Auf Grund der kleinen Masse werden die Depositionsraten niedrig, was zu einem vermehrten Einbau von Restgasatomen führt.



Reaktive Kathodenzerstäubung

Abb. 5

Vanadium gehört zu den Substanzen, die Stickstoff als monomolekulare Schicht "chemisorbieren", d.h. der Stickstoff verbindet sich mit dem gerade aufgestäubten Vanadium bis zu einer Sättigungsgrenze. Diese Grenze liegt bei etwa 50 at. % Stickstoff /23/. Aufgrund dieses Verhaltens ist die Bildung des Vanadiumnitrids nur größenordnungsmäßig vom Stickstoff/Argon-Druck abhängig. Zusätzlich eingebauter Stickstoff kann als Gasblasen in die Schicht eingelagert werden.

Neben den Kathodenzerstäubungsanlagen, die mit Gleichspannung arbeiten, gibt es auch mit Hochfrequenz betriebene Anlagen. So werden Aufladungen der Kathode vermieden, was besonders für Kathoden aus nichtleitendem Material von Bedeutung ist. Die periodische Umpolung von Kathode und Anode beeinträchtigt nicht die Depositionsrate. Während der positiven Halbwelle werden nämlich die sehr viel leichteren Elektronen in weitaus größerer Zahl zum Target hingezogen als die Gasionen während der negativen Halbwelle, daher bleibt das Target immer negativ geladen, und der Aufstäubprozeß wird nicht unterbrochen.

Für die Schichtherstellung wird die Anode - eine 5 mm starke Molybdän-Platte - mit einer diffusen Elektronenstrahlheizung aufgeheizt. Die Substrattemperatur ist während des Herstellungsvorgangs ein für die Schichtformation sehr wichtiger Parameter. Normalerweise ist die Bildung einer bestimmten Phase auf einen Temperaturbereich beschränkt, dessen Minimum konsistent ist mit der zur Ausbildung der Struktur nötigen Oberflächenmobilität der Moleküle, und dessen Maximum bei der Temperatur liegt, bei der einer der Haftfaktoren α (/24/)

$$\left[\alpha = \frac{dM/dt}{\dot{M}} \quad \begin{array}{l} dM/dt: \text{ Massenabscheidung pro Zeiteinheit,} \\ \dot{M} \quad : \text{ Auftreffrate auf dem Substrat pro} \\ \quad \quad \quad \text{Zeiteinheit} \end{array} \right]$$

so niedrig wird, daß die stöchiometrische Verbindung nicht mehr erreicht werden kann. Innerhalb dieses Temperaturbereichs gibt es dann noch einen besonders günstigen Bereich, in dem die Verunreinigung der Schicht durch eingelagerte Fremdatome sehr klein ist. Dieser Temperaturbereich liegt normalerweise bei hohen Temperaturen, da aufgrund der hohen Oberflächenmobilität angelagerte Fremdatome oder -moleküle wieder abgesputtert werden oder abdampfen können.

Zu dieser "Reinigungswirkung" der hohen Substrattemperatur kommt hinzu, daß die Keime, die sich auf dem Substrat abscheiden, durch die erhöhte Diffusion besser zu größeren Kristalliten zusammenwachsen. Auch dies führt aufgrund der verringerten Oberflächen zu einer geringeren Adsorption von Fremdatomen.

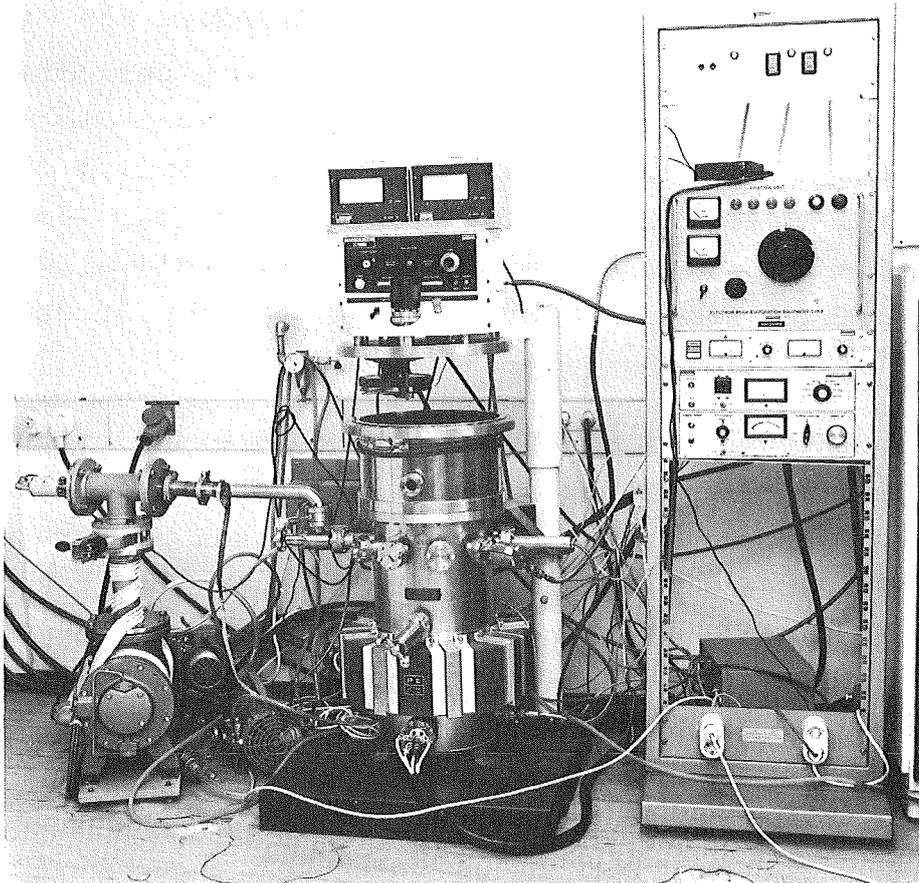


Abb. 6 Kathodenzerstäubungsanlage Randex Model 3140 Sputtering System (Fa. Ultek)

3.2 Herstellung der Vanadiumnitrid-Schichten

Abb. 6 und 7 zeigen die Kathodenzerstäubungsanlage. Es handelt sich um ein "Randex Model 3140 Sputtering System" der Firma Ultek. Die Anlage wird bei einer Spannung von 2 kV mit Hochfrequenz betrieben. Mit einer Turbomolekularpumpe (200l/sec) und einer Ionengetterpumpe wird bei kalter Apparatur ein Restgasdruck von 1×10^{-9} Torr erreicht. Das Restgas besteht gemäß Analyse in einem angeschlossenen Quadrupol-Massenspektrometer hauptsächlich aus Wasserstoff und Wassermolekülen, die bei offener Kammer adsorbiert wurden. Die Adsorption von Wasser kann nicht völlig vermieden werden, da das wassergekühlte Vanadiumtarget nicht hinreichend ausgeheizt werden kann.

Zur Herstellung der Vanadiumnitridschichten wird als Target gasarmes Vanadium der Reinheit 99,9 % benutzt. Trägergas ist Argon der Reinheit 99,9999 %, das reaktive Gas ist Stickstoff, wobei der natürliche Stickstoff in der Reinheit 99,9995 Mol % und das Stickstoff-Isotop-15-Gas in der Spezifikation 99,9 Mol.% erhältlich ist. Die Anreicherung des Isotops Stickstoff-15 beträgt 99,4 Mol. %.

Nach Erzeugung des Vakuums und dem Aufheizen der Wände wird der Molybdän-Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht, wobei ein Ni-CrNi-Thermoelement zur Temperaturmessung dient. Zunächst wird auf eine bewegliche Blende zwischen Kathode und Anode im Argon-Plasma für ca. eine halbe Stunde Vanadium aufgestäubt. Der Argon-Druck beträgt 2×10^{-2} Torr, wobei das Gas mit der Turbomolekularpumpe ständig abgepumpt und durch neues ersetzt wird. Auf diese Weise erfolgt eine Reinigung des Vanadiumtargets von oberflächlichen Oxidationsprodukten. Danach wird die Anlage erneut evakuiert. Die Kryopumpe, die den Molybdän-Ofen umgibt, wird auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs gebracht. Sie adsorbiert vorwiegend in der Apparatur desorbierte Kohlenwasserstoffe und verhindert so eine Schichtverunreinigung mit diesen Verbindungen.

Die eigentliche Schichtherstellung erfolgt im Regelfall analog zum Aufstäuben des Vanadiums, wobei das eingelassene Stickstoff-Argon-Gas-Gemisch durchgepumpt, d.h. ständig neues Gas eingelassen wird. Dieses Verfahren wird angewandt, um den Restgasanteil im Plasma möglichst gering zu halten.

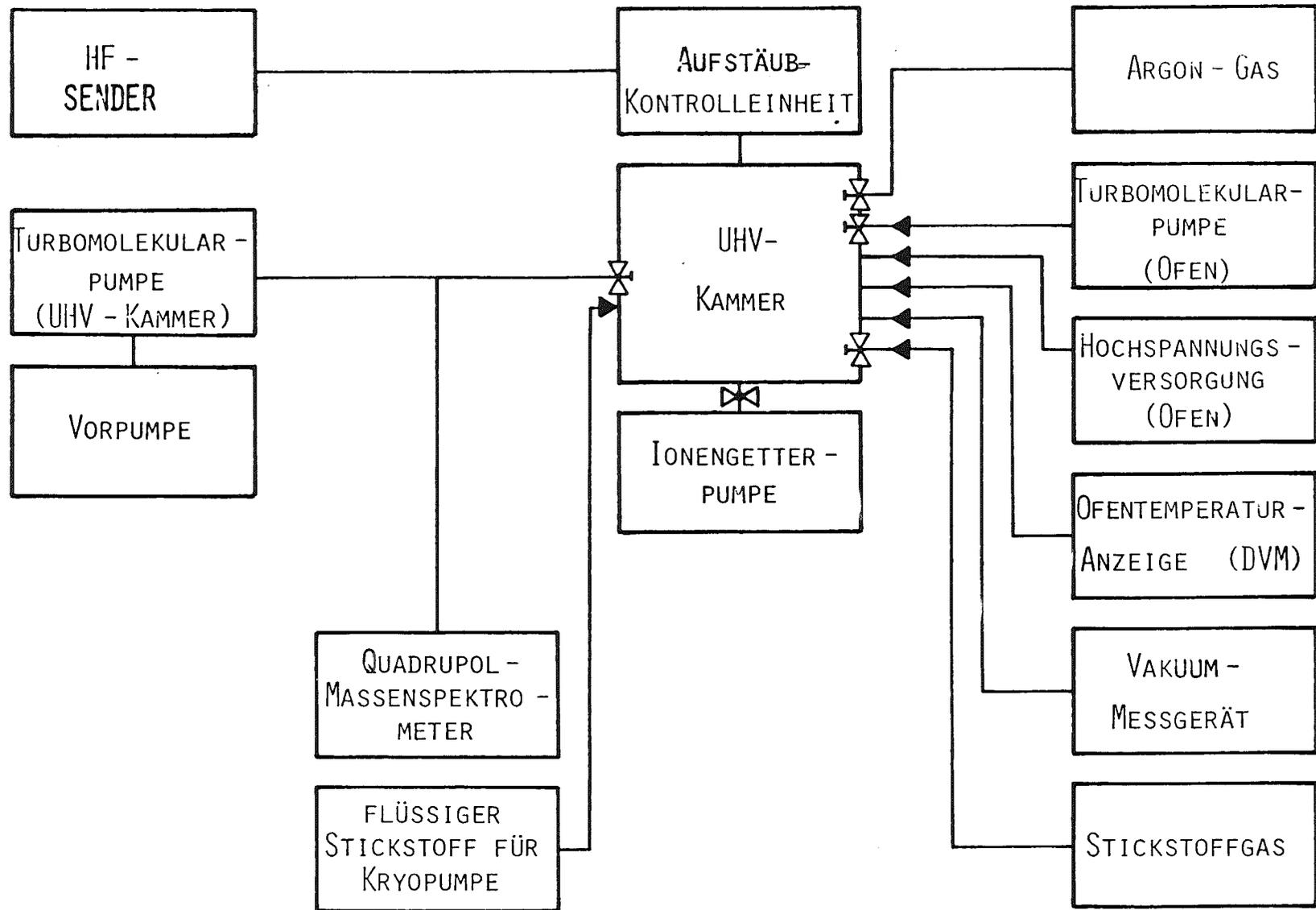


ABB. 7 KATHODENERSTÄUBUNGSANLAGE (BLOCKSCHALTBILD)

Das Stickstoff-Isotop-15 ist sehr selten (natürlicher Anteil 0,3663 %), so daß es nicht nur teuer, sondern auch nur in geringen Quantitäten erhältlich ist. Das Arbeiten im Durchfluß ist daher nicht möglich. Vor Einlassen des Stickstoffs werden Turbomolekular- und Ionenpumpen abgeschaltet. Nur die Kryopumpe sorgt für eine teilweise Reinigung der Gasatmosphäre. Der Restgasdruck während des Aufstäubungsprozesses beträgt bei einer Temperatur von 700 °C dann $5 - 9 \times 10^{-5}$ Torr.

Mit der ersten Methode, also der Schichtherstellung im Gasdurchfluß, wurden die für Vanadiumnitrid-14 optimalen Herstellungsbedingungen gesucht. Diese Schichten sind mit Serie a bezeichnet. Dann werden mit N-14 und N-15 ohne Durchfluß weitere Schichten hergestellt und zwar mit Stickstoff-14 und Stickstoff-15-Gas jeweils aus 1-Liter Glaskolben. Diese Schichten werden im weiteren als Serie b bezeichnet. Alle bei einem Arbeitsgang hergestellten Schichten werden insgesamt als Charge bezeichnet. Beim Arbeiten ohne Durchfluß wird zunächst Argon eingelassen, danach wird das Argon-Ventil abgesperrt. Da während des Aufstäubens praktisch kein Argon verbraucht wird, erübrigt sich eine weitere Zufuhr von Argon. Der Stickstoff wird kontinuierlich eingelassen, da er sich mit dem von der Kathode abgestäubten Vanadium verbindet. Der Gesamtdruck in der Kammer bleibt auf diese Weise nahezu konstant. Der Druck schwankt über einen Zeitraum von 20 Minuten maximal zwischen $1,8 - 2,2 \times 10^{-2}$ Torr. Nach dem Aufstäuben wird das Gas mit dem Massenspektrometer auf seine Zusammensetzung hin analysiert.

Aus der Schichtdicke und der Herstellungszeit ergeben sich bei einer Leistung von 600 Watt Depositionsraten von $140 \text{ \AA}/\text{min}$. Zur Auffindung der optimalen Bedingungen wurde zunächst 16 mal im Durchfluß gearbeitet. Tabelle 1 (Anhang) enthält die Daten der entsprechenden Präparationsbedingungen. Durch Bestimmung der Sprungtemperatur der im Durchfluß erzeugten Schichten ließen sich die günstigsten Parameter für die Schichtherstellung ermitteln. Danach wurde insgesamt vierzigmal bei abgesperrter Kammer mit wechselndem Stickstoff-Isotop gearbeitet, und zwar bei nahezu gleichbleibender Ofentemperatur ($T = 760 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

und gleichbleibendem Stickstoff- bzw. Argon-Druck ($p_{N_2} = 2,0 \times 10^{-2}$ Torr \pm $0,2 \times 10^{-2}$ Torr Stickstoff und $p_{Ar} = 2,0 \times 10^{-2}$ Torr Argon) sowie gleichbleibenden elektrischen Daten.

Die mit Stickstoff- 14 hergestellten Chargen werden mit römischen Zahlen, die mit Stickstoff- 15 hergestellten Chargen mit Buchstaben bezeichnet. Von den 40 ohne Durchfluß aufgestäubten Chargen sind 18 wegen Vorfällen bei der Herstellung, wie zu starker Restgasverunreinigung oder elektrischen Instabilitäten, für die weiteren Untersuchungen unbrauchbar. Zwei Chargen wurden bei Zimmertemperatur hergestellt. Die verbleibenden 20 Chargen werden für die Bestimmung des Isotopeneffekts herangezogen.

Es ist nicht möglich, ein genaues Profil des Plasmas während des Sputterprozesses auszumessen. Da die Anode als Stickstoff- und Restgaspumpe wirkt, ist die Gaszusammensetzung unter Umständen inhomogen, d.h. zur Mitte hin stickstoff- und restgasarm. Dies kann sich in einer Veränderung des Vanadium/Stickstoff/Restgas-Verhältnisses in den Vanadiumnitridschichten auswirken. Aus diesem Grund ist die Lage eines Substrats auf dem Molybdän-Ofen von Bedeutung. (Abb. 8).

Zu den Parametern, welche die Schichtgüte beeinflussen, sind auch die Dicke und Form der Substrate zu zählen. Jede Charge umfaßt einen Satz von Substraten unterschiedlicher Materialien und Formen. Einige Substrate sind Isolatoren, d.h. sie stellen isolierende Barrieren im Plasma zwischen Anode und Kathode dar. Die elektrischen Feldlinien werden daher unterschiedlich verzerrt, je nach Form des Substrats. Dies kann sich auf die Deposition des Materials auswirken. Je nach der späteren Verwendung sind verschiedene Substratmaterialien und -formen besonders günstig. Während für Serie a nur Quarzplatten der Größe $10 \times 40 \text{ mm}^2$ und $5 \times 50 \text{ mm}^2$ zur Verfügung standen, wurde bei Serie b auf folgende Substrate aufgesputtert:

- 1) Runde Quarzglasscheiben, $\varnothing 25 \text{ mm}$, für die Bestimmung der Gitterkonstanten mit dem Röntgendiffraktometer
- 2) Schmale, lange Quarzglasplatten, $10 \times 40 \text{ mm}^2$ bzw. $5 \times 10 \text{ mm}^2$. Sie sind besonders vielseitig verwendbar, da sie sehr gut in kleinere Einheiten geteilt werden können. Sie werden bei Rück-

streumessungen, T_C - Messungen und Elektronenrastermikroskopie verwendet.

3) Graphitscheiben und -platten:

Zunächst wird auf Scheiben des Durchmessers 6 mm, später auf Platten der Abmessung $5 \times 50 \text{ mm}^2$ aufgestäubt. Die Graphitsubstrate sind zwar poliert, ihre Oberfläche ist aber nicht so plan wie die der Quarzsubstrate. Dies kann sich auf Schichtwachstum und Thermokontakt mit der Ofenplatte negativ auswirken. Dennoch ist es wichtig, auch auf Graphit aufgebrachtes Vanadiumnitrid zu untersuchen. Nur Graphit hat eine hinreichend kleine Massenzahl (12), um mit der Rückstreutechnik den Schichtgehalt an Stickstoff und Sauerstoff sichtbar zu machen.

4) Halbkreisförmige Substrate aus Quarzglas und Saphir (Radius : 2,5 mm) zur induktiven T_C -Messung. Diese sehr kleinen Substrate brauchen nach der Herstellung nicht mehr nachbehandelt werden, sondern können unverändert in den Probenhalter für die T_C -Messung eingebaut werden.

Alle Substrate sind 1 mm dick.

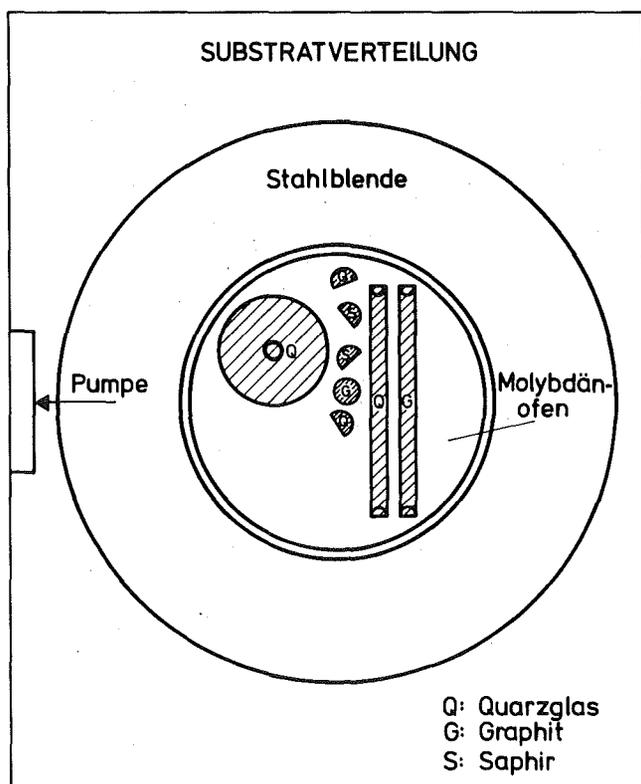
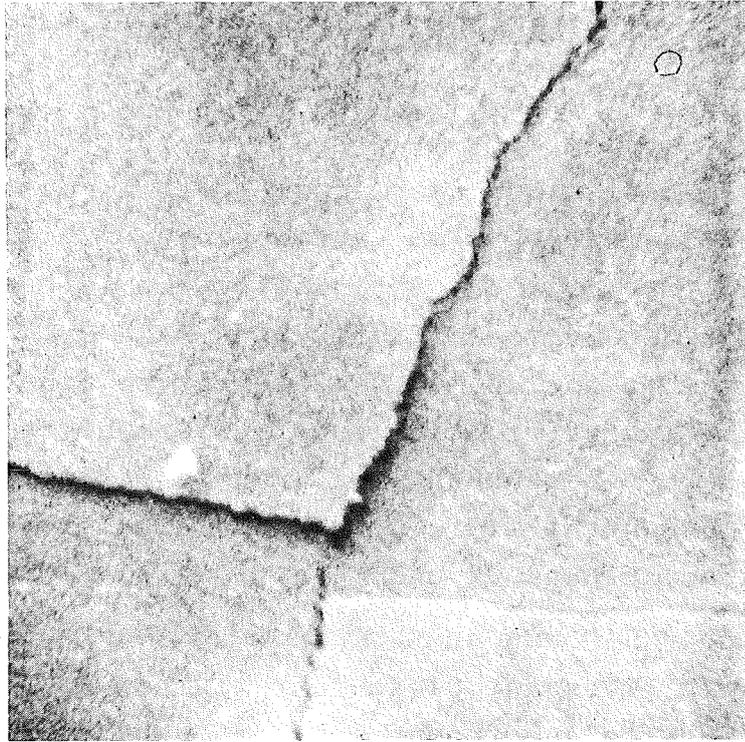
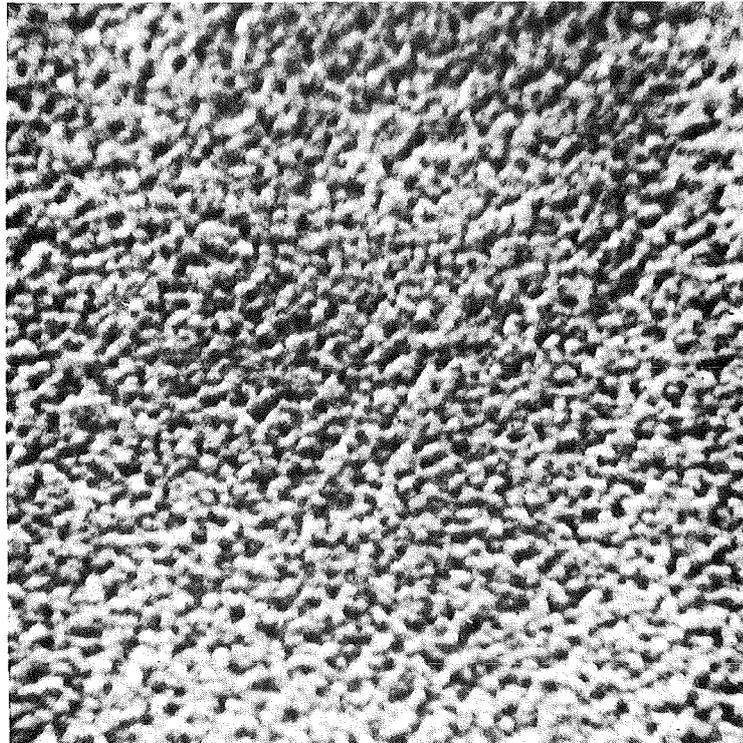


Abb. 8 Substratverteilung bei der Herstellung der Vanadiumnitridschichten der Serie b.



VN IX a, Substrattemperatur : 600 °C



VN II a, Substrattemperatur : 340 °C

Abb. 9 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von VN - Schichten der Serie a.

4. Schichtanalyse

Die Zusammensetzung und Struktur der hergestellten Vanadiumnitridschichten werden mit den zur Verfügung stehenden Analyseverfahren so gut wie möglich charakterisiert.

Gitterkonstanten, Verspannungen und Vorzugsorientierung im Wachstum der Kristallite lassen sich aus Röntgenbeugungsaufnahmen ermitteln. Über die Fläche integrierte Konzentrationsverhältnisse der Verbindungskomponenten Vanadium, Stickstoff und Sauerstoff sowie Fremdatomanteile von Kohlenstoff, Argon oder Silizium werden aus Rückstreuenspektren ermittelt. Die Oberflächenbeschaffenheit kann man mit dem Elektronenrastermikroskop sichtbar machen. Der Versuch, mit ESCA (\equiv Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) die Art der Bindung des Vanadiums an Stickstoff bzw. Sauerstoff zu untersuchen, mußte aufgegeben werden, und zwar wegen der geringen Abfragetiefe der Methode (30 - 50 Å). In diesem Bereich enthalten die Schichten durch Oberflächenoxidation relativ viel Sauerstoff, so daß die tatsächliche Schichtbeschaffenheit von der ESCA-Messung nicht wiedergegeben wird.

4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop des Fraunhofer-Instituts für angewandte Mikroskopie wurden die Oberflächen von verschiedenen, auf Quarzglas aufgestäubten Schichten der Serie a untersucht (Abb. 9). Es zeigt sich dabei, daß sich die Schichten, die bei Temperaturen bis zu 300 °C hergestellt wurden, sehr deutlich von denen unterscheiden, die bei höheren Temperaturen hergestellt wurden. Erstere sind sehr uneben, d.h. sie besitzen eine große Oberfläche. Dieses läßt sich als Folge der mangelnden Diffusion bei niedrigen Temperaturen erklären. Verschiedene Kristallite wachsen verschieden orientiert zusammen und bilden Hohlräume an den Korngrenzen /23/. Die Oberfläche der bei hohen Temperaturen hergestellten Schichten dagegen ist facettenartig. Die glatten Oberflächen der großen Facetten sind durch Bruchlinien voneinander getrennt. Diese Brüche sind aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Quarz und Vanadiumnitrid beim Abkühlen entstanden.

4.2 Röntgenbeugungsaufnahmen

Die Messung der Gitterkonstanten a ist eine einfache Möglichkeit, Kenntnisse über die mikroskopische Struktur eines Materials zu gewinnen. Bei einer Verbindung ist a eine direkte Funktion des Stickstoff-Gehalts. Für Vanadiumnitrid wurde dieser Zusammenhang bereits mehrfach bestimmt (Abb. 10) /7/, /25/. Abweichungen vom idealen Kristallaufbau führen zur Unschärfe der Gitterkonstanten; daher ist diese Unschärfe ein Maß für den Gehalt von Baufehlern, Verspannungen, Konzentrationschwankungen sowie der Kristallitgröße.

Die Auswertung von a für dünne Schichten wird ausführlich von Vook und Witt (1965) /26/ beschrieben. Man berechnet a aus den Reflexen, die bei der Beugung von Röntgenstrahlen an den Schichten entstehen. Dabei wird ein Röntgendiffraktometer nach Bragg-Brentano verwendet, also eine Debye-Scherrer-Aufnahme wie bei pulverförmigen Proben gemacht. Die dünne Schicht faßt man im Regelfall als ein solches Pulver auf, weil sie größtenteils aus ungeordneten Kristalliten besteht. Die gemessenen Beugungsintensitäten kommen bei der verwendeten Meßanordnung nur von den Kristalliten her, deren Netzebenen für den untersuchten Reflex parallel zur Filmunterlage ausgerichtet sind. Sollte es

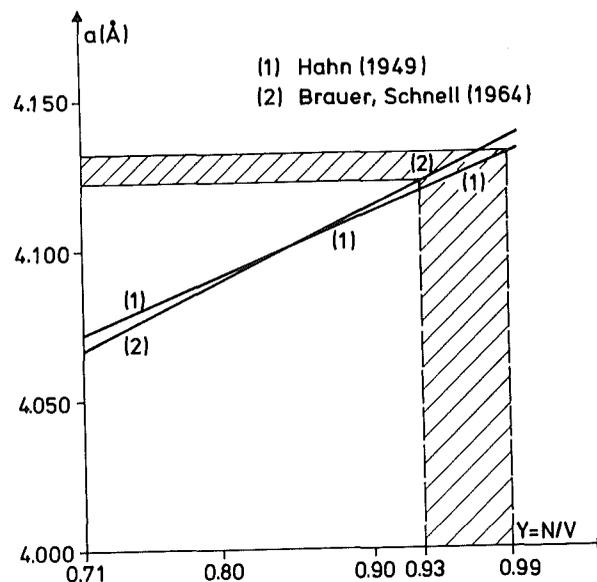


Abb. 10 Zusammenhang zwischen Stickstoff-Gehalt und Gitterkonstante für massives VN (/7/,/25/). (Schraffiert: an den VN-Schichten gemessene Gitterkonstanten und die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse).

senkrecht zum Substrat Vorzugsorientierungen geben, so werden diese durch besonders intensitätsreiche Reflexe sichtbar.

Zur Analyse des Vanadiumnitrids wird als Strahlung die Kupfer K- α -Linie ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) benutzt; die apparative Auflösung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ beträgt 0,8 %.

Ergebnisse

Alle Schichten sind, wie für nahezu stöchiometrisches Vanadiumnitrid zu erwarten ist, rein kubisch. Die Intensitätsverteilungen deuten auf Vorzugsorientierungen senkrecht zur Unterlage hin (Abb. 11 und 13). Meist sind besonders viele Kristallite senkrecht zum Substrat in Richtung der kubischen Raumdiagonalen orientiert, was einem intensitätsreichen (111)-Reflex entspricht. Dies besagt, daß die Schicht in Wachstumsrichtung dicht gepackt ist. Ein Teil

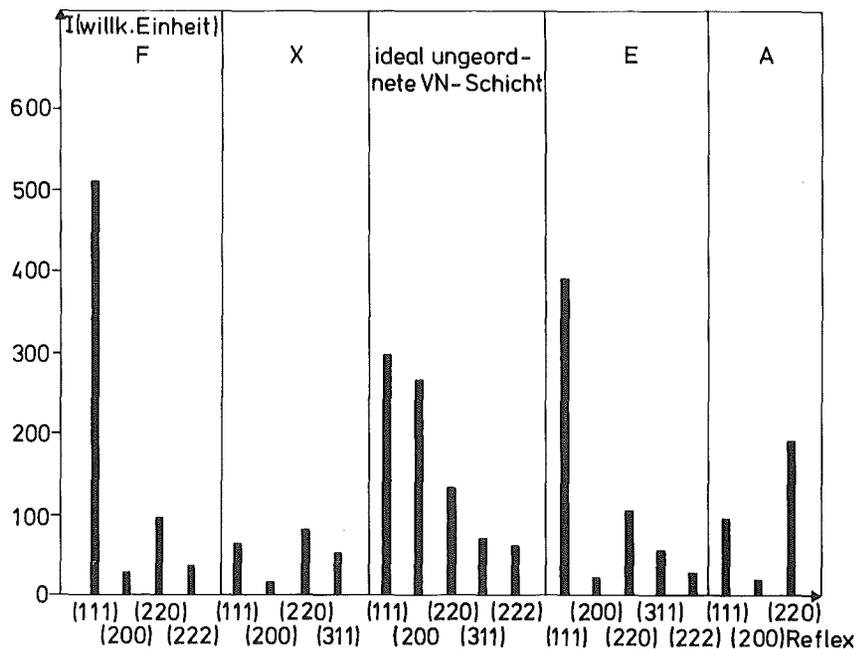


Abb. 11 Reflexintensitäten einiger Röntgenbeugungsaufnahmen, verglichen mit der Intensitätsverteilung einer ideal ungeordneten VN-Schicht.

F und E zeigen eine deutliche Vorzugsorientierung in $[11\bar{1}]$ -, A und X in $[110]$ Richtung.

der Kristallite ist aber auch senkrecht zum Substrat in Richtung der Flächendiagonalen der fcc-Zelle aufgewachsen. Charge Ab und Xb sind in dieser Richtung vorzugsorientiert. Die Chargen XIa und XIIa, die bei niedrigen Drücken und im Gasdurchfluß hergestellt wurden, zeigen eine bevorzugte Orientierung in $[13\bar{3}]$ -Richtung. Die Chargen IIb und Hb dagegen sind fast gar nicht vorzugsorientiert. Die gemessene Intensitätsverteilung gilt jeweils für die gesamte Charge. Dies wurde durch Messungen an verschiedenen Proben einiger Chargen nachgeprüft. VN-14 und VN-15 Proben unterscheiden sich nicht in der Art der Vorzugsorientierung. Die Gitterkonstanten a werden für jeden Reflex (h k l) nach der Bragg-Beziehung

$$2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta = \lambda$$

(h, k, l : Miller Indizes, θ : Bragg-Winkel)

bestimmt und gegen die Nelson-Riley-Funktion

$$\text{NRF} = \frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right] \quad /27/$$

aufgetragen.

Die Extrapolation $\text{NRF} \rightarrow 0$ ermöglicht es, Fehler auszuschalten, die dadurch entstehen, daß die Drehachse nicht exakt in der Schichtebene liegt.

Abb. 12 zeigt einige charakteristische Extrapolationen. Bei Charge IIb liegen die errechneten Gitterkonstanten a_{hkl} aller Reflexe auf einer Geraden, bei Charge VIIIb und IXb zeigen die a_{hkl} nur sehr geringe Unterschiede ($\pm 0,0005 \text{ \AA}$). Diese drei Proben haben eine auffallend geringe bzw. keine Vorzugsorientierung (siehe Abb. 13).

Bei anderen Chargen, z.B. Charge C, A oder E gibt es keine gemeinsame NRF-Gerade für alle a_{hkl} . Von Vook und Witt wurde nachgewiesen, daß solche Gitterverzerrungen im wesentlichen auf thermisch induzierte Spannungen und Verformungsstapelfehler zurückzuführen sind /25/, /28/. Infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat wird die Schicht in der Filmebene gedehnt, was je nach Kristallorientierung eine unterschiedlich starke Gitterkontraktion in der Richtung senkrecht zur Schichtebene zur Folge hat.

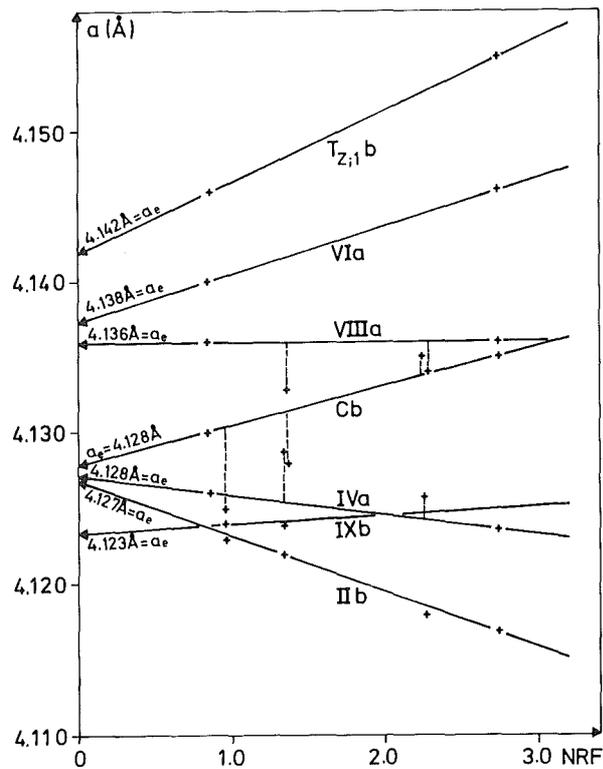


Abb. 12 NRF-Extrapolation der Gitterkonstante (a_e) der (111)-Netzebene am Beispiel einiger Chargen.

Sind mindestens zwei Reflexe von derselben Netzebene auswertbar, wie z. B. bei Charge Cb der (111)- und der (222)-Reflex, so kann man für diese Netzebene die Extrapolation durchführen und eine extrapolierte Gitterkonstante für diese Netzebene angeben (Abb. 13).

Bei einer Reihe von Chargen ist der (222)-Reflex jedoch nicht sichtbar bzw. auswertbar, weil die Fernordnung der Kristallite durch Baufehler gestört ist.

Bei den ersten sieben Chargen der Serie a sind nur niedrig indizierte Reflexe für die Auswertung vorhanden, da die Schichten sehr dünn sind. Weil zu höheren Winkeln das bestrahlte Schichtvolumen abnimmt, ist die Intensität der höher indizierten Reflexe zu schwach, um vom Untergrund separierbar zu sein. Ist der (222)-Reflex nicht auswertbar, wird a aus den am höchsten indizierten Reflexen ermittelt. Daß diese Mittelung bei Serie b sinnvoll ist, zeigt der Vergleich der extrapolierten und gemittelten Gitter-

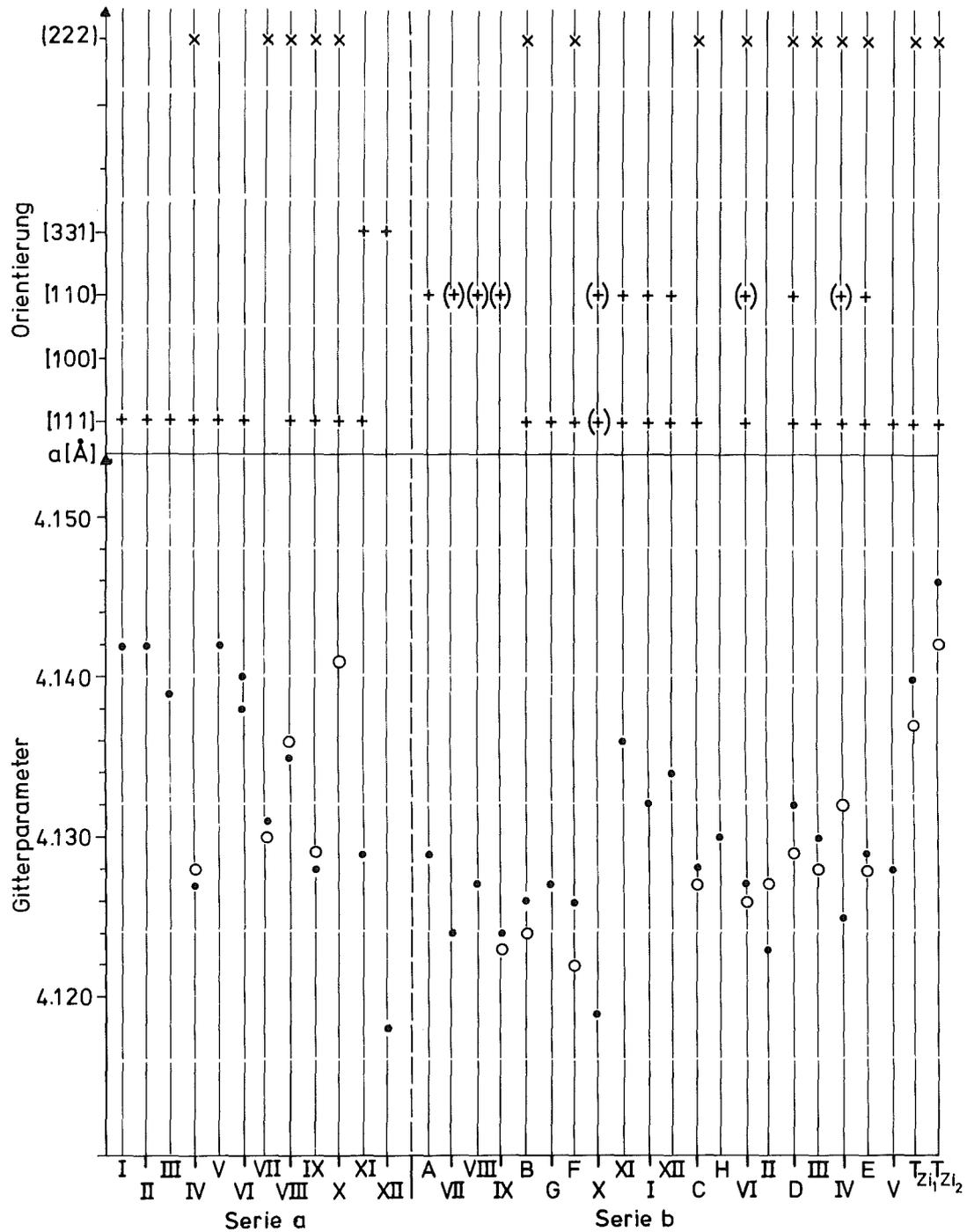


Abb. 13 Gitterparameter und Vorzugsorientierung für die Chargen der Serie a und b. (● : $a_{\text{gemittelt}}$, ○ : $a_{\text{extrapoliert}}$, + Vorzugsorientierung, (+) schwache Vorzugsorientierung, x: (222)-Reflex vorhanden, d.h. Fernordnung nicht oder wenig gestört. Die VN-14 und VN-15 -Chargen der Serie b enthalten gleichermaßen Chargen mit ausgebildeter bzw. gestörter Fernordnung, Vorzugsorientierung in $[11\bar{1}]$ und $[\bar{1}10]$ -Richtung und Gitterkonstanten mit analoger Statistik zwischen 4.12 und 4.13 Å.

konstanten bei den Chargen mit (222)-Reflex. Der Unterschied beträgt maximal $0,004 \text{ \AA}$.

a liegt für die Proben, die bei Temperatur $> 600 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, bei $4,12 - 4,13 \text{ \AA}$. Die statistische Verteilung ist dabei für VN-14 und VN-15 ohne Unterschied. Die Gitterkonstante sollte für VN-14 und VN-15 wegen der leicht unterschiedlichen thermischen Bewegung der beiden Stickstoff-Isotope etwas differieren, und zwar um ca. $0,001 \text{ \AA}$, d.h. unterhalb der Auflösungsgrenze. Ein Vergleich mit an massivem VN gemessenen Gitterkonstanten (Abb. 10) zeigt, daß die Schichten unterstöchiometrischem VN entsprechen, nämlich Konzentrationsverhältnisse

$$Y = N/V = 0,93 - 0,99$$

aufweisen.

Schichten, die bei Temperaturen $< 300 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, haben dagegen eine um mindestens $0,01 \text{ \AA}$ höhere Gitterkonstante als die bei hohen Substrattemperaturen hergestellten Schichten. Entsprechende Werte sind für massives Material bisher nicht veröffentlicht. Alle Proben zeigen einen sehr intensitätsreichen, aber auch sehr stark verbreiterten (111)-Reflex. Diese Linienverbreiterung kann von sehr kleiner Korngröße, starken Verspannungen oder großer Gitterkonstantenunschärfe verursacht werden. Wie schon in Kap. 3 ausgeführt wurde, sind alle diese Effekte aufgrund der geringen Diffusion zu erwarten, wenn dünne Schichten bei Zimmertemperatur hergestellt werden.

4.3. Rutherford-Rückstreuung

4.3.1 Meßprinzip

Die Rutherford-Rückstreuung hochenergetischer ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen ermöglicht die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses Vanadium: Stickstoff: Sauerstoff. Meßergebnis ist das über die Meßfläche (ca. 1 mm^2) integrierte Konzentrationsverhältnis an der Oberfläche. Mikroskopische Konzentrationsschwankungen werden nicht erfaßt. Dagegen werden Tiefeninhomogenitäten mit dieser Methode sichtbar.

Bei der Teilchenenergie von 2 MeV ist für die Streuung von α -Teilchen als Wirkungsquerschnitt der differentielle Rutherford-Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ gültig:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)_{\text{Ruth}} = \left[\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 E_0} \right]^2 \cdot \left[\frac{M_1 + M_2}{M_2} \right]^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (10)$$

(e : Elementarladung, E_0 : kinetische Energie im Schwerpunktsystem, Z_1/M_1 bzw. Z_2/M_2 : Kernladungszahl/Masse des einfallenden bzw. streuenden Teilchens, θ : Streuwinkel im Schwerpunktsystem).

Die α -Teilchen werden in einem Van de Graaff-Generator auf eine Energie von 2 MeV beschleunigt und an den Atomen der zu untersuchenden Schicht elastisch gestreut. Dabei überträgt das α -Teilchen einen Teil seiner Energie auf ein Gitteratom. Für die verbleibende Energie E' gilt (/29/):

$$E' = \alpha(M_1, M_2, \theta) \cdot E_0 \quad (11)$$

(α : Streufaktor < 1)

Mit der Energie E' werden α -Teilchen registriert, die von der Oberfläche rückgestreut werden. Dringt das α -Teilchen tiefer in die Schicht ein, so verliert es auf dem Weg Energie bei der Wechselwirkung mit dem abgeschirmten Coulombpotential der Kerne (ca. 1 %o Energieverlust), hauptsächlich aber bei der unelastischen Wechselwirkung mit den Elektronen der Atomhüllen.

Vor dem Rückstoß hat das α -Teilchen die Energie:

$$E'' = \int_0^t \frac{dE}{dx} dx \quad (12)$$

(dx : Wegsegment, t : Tiefe, in der der Rückstoß stattfindet).

verloren, wobei $\frac{dE}{dx}$ den Energieverlust pro Wegeinheit bezeichnet.

Nach dem Stoß verliert das Teilchen bis zum Verlassen der Schicht wieder Energie:

$$E''' = \left| \int_0^t \frac{dE}{dx} \frac{dx}{\cos\theta} \right| \quad (13)$$

wobei θ den Winkel bezeichnet, unter dem das Teilchen detektiert wird, so daß die dann verbleibende gemessene Teilchenenergie /29/:

$$\begin{aligned} E_2 &= \alpha E_0 - \left| \alpha \int_0^t \frac{dE}{dx} dx \right| - \left| \int_0^t \frac{dE}{dx} \frac{dx}{\cos\theta} \right| \\ &= \alpha E_0 - t \cdot [S] \end{aligned} \quad (14)$$

beträgt.

Der sogenannte Energieverlustparameter $[S]$ wird näherungsweise berechnet zu:

$$[S] = \alpha \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} - \frac{1}{\cos\theta} \Big|_{\alpha \cdot E_0}$$

Teilchen, die mehr als einen Stoß in der Schicht erleiden, werden dabei so niederenergetisch, daß sie nicht zur Schichtanalyse beitragen können.

$\frac{dE}{dx}$ ist der atomare Abbremsquerschnitt, der für die Elemente tabelliert ist (/30/, /31/, /32/). Für dreiatomige Systeme mit den Komponenten A, B, C in den Konzentrationen N_A , N_B , N_C , wie wir sie vorliegen haben, wird

$$\frac{dE}{dx} = N_A \cdot \epsilon_A + N_B \cdot \epsilon_B + N_C \cdot \epsilon_C \quad (15)$$
$$(N_A + N_B + N_C = 1),$$

wenn man die Gültigkeit der Bragg'schen Regel, d.h. die einfache Additivität der Stoßprozesse, voraussetzt.

Je nach atomarer Massenzahl der Atomsorte ergibt sich aufgrund der verschiedenen atomaren Abbremsquerschnitte ein sehr unterschiedlicher Energieverlust. In einer dünnen Schicht enthaltene Massen sehr verschiedener Massenzahl werden daher in der Auftragung α -Teilchenzahl/ α -Energie E_2 als Einzelpeaks sichtbar, wohingegen bezüglich der Massenzahl näherliegende Atomsorten bzw. sehr dicke Schichten zu einem stufenförmigen, kontinuierlichen Energieverlustspektrum führen. Geringere Energieverlustdifferenzen entstehen durch die Streuung in unterschiedlichen Schichttiefen, was je nach Schichtdicke zu breiteren oder schmaleren Peaks führt, denn die Halbwertsbreite eines Peaks ist proportional zur Schichtdicke, wie es Gleichung (14) beinhaltet. Auch das Substrat wird im Energieverlustspektrum sichtbar, allerdings zu höheren Energieverlusten verschoben, weil die α -Teilchen die dünne Schicht durchqueren müssen und dabei Energie verlieren.

In Abb.14 sind Energieverlustspektren für Vanadium-Nitridschichten auf Quarz- und Graphit-Substraten dargestellt. Da Silizium mit der Massenzahl 28 einen gegenüber den leichten Massen Stickstoff und Sauerstoff höheren atomaren Streuquerschnitt hat, die am Silizium gestreuten Teilchen aber im VN Energie verlieren, haben vom Silizium wie auch vom Stickstoff rückgestreute α -Teilchen annähernd gleiche Energie. Die beiden Intensitätspeaks können daher nicht getrennt werden.

Graphit mit der Massenzahl 12 ist ein bedeutend günstigeres Substratmaterial, wenn der Gehalt sehr leichter Massen wie Sauerstoff und Stickstoff bestimmt werden soll, denn die vom Kohlenstoff rückgestreuten Teilchen bewirken einen sehr hohen Energieverlust. Abb. 15 zeigt den unterschiedlichen Energieverlust am Stickstoff-14 und Stickstoff-15. Das in einer Schicht enthaltene Isotop läßt sich aus dem Spektrum sofort bestimmen. Aus den Peakhöhen läßt sich mit der Rutherford-Streuformel das Konzentrationsverhältnis der in der Schicht enthaltenen Atomsorten berechnen. Nahe der Oberfläche gilt für die Peakhöhe H_A^{AB} der Atomsorte A in der Substanz AB (/33/):

$$H_A^{AB} = Q \cdot \alpha_A \cdot \Omega \cdot N_A^{AB} \cdot \delta E / [S]_A^{AB} \quad (16)$$

(Q : Gesamtzahl der einfallenden Teilchen, Ω : fester Detektorwinkel, δE : Energie pro Detektorkanal).

Damit lassen sich aus den Peakhöhen an den Kanten die Konzentrationsverhältnisse an der Schichtoberfläche bestimmen. Dies ist für das System V : N : O auf zwei verschiedene Weisen möglich:

a) aus den Verhältnissen

$$H_V^{VN} / H_N^{VN} = \frac{\alpha_V \cdot [S]_N^{VN} \cdot N_V^{VN}}{\alpha_N \cdot [S]_V^{VN} \cdot N_N^{VN}}$$

$$H_N^{VN} / H_O^{VN} = \frac{\alpha_N \cdot [S]_O^{VN} \cdot N_N^{VN}}{\alpha_N \cdot [S]_N^{VN} \cdot N_O^{VN}}$$

b) aus dem Verhältnis der Vanadiumpeakhöhe H_V^{VN} relativ zur Höhe H_V^V in einer reinen Vanadiumschicht

$$\frac{H_V^{VN}}{H_V^V} = \frac{N_V^{VN} \cdot [S]_V^V}{[S]_V^{VN} \cdot N_V^V}$$

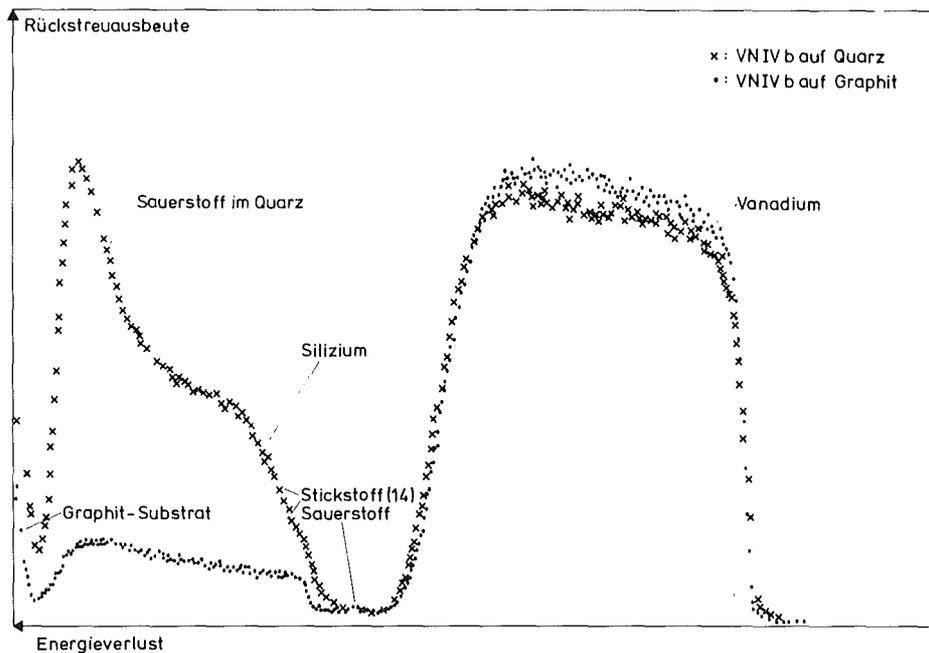


Abb. 14 Rückstreuenspektren von je einer auf Quarz bzw. Graphit aufgestäubten Vanadiumnitridschicht derselben Charge. Bei Quarz als Substrat wird die vom Stickstoff in VN erzeugte Rückstreuenausbeute von dem Siliziumuntergrund überlagert.

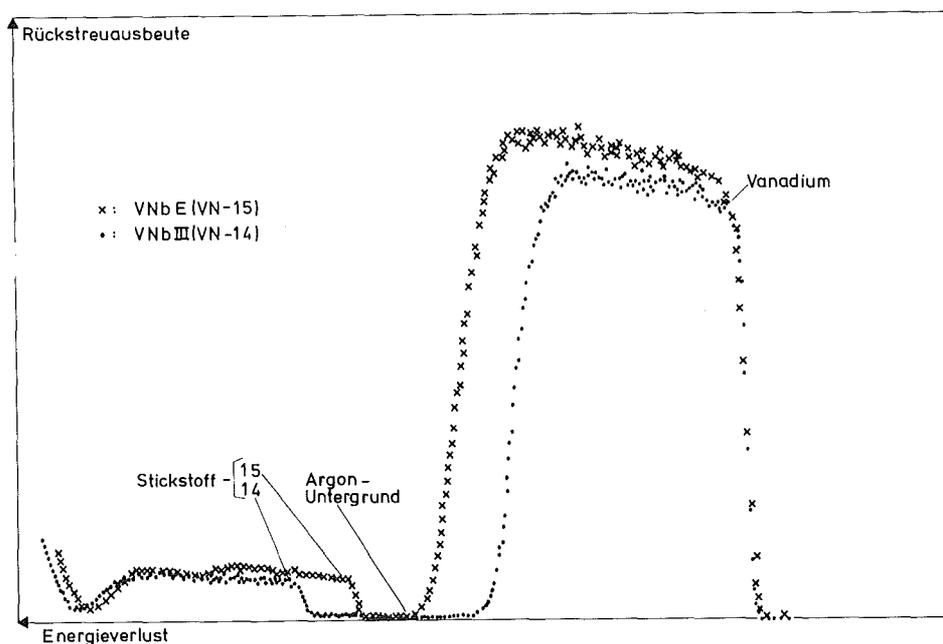


Abb. 15 Rückstreuenspektren von je einer mit dem Stickstoff-Isotop 14 bzw. 15 hergestellten Vanadiumnitridschicht. Das Stickstoff-Isotop läßt sich an Hand des Energieverlustes identifizieren.

Für die Rechnung nach a) müssen alle erforderlichen Daten in einer Messung enthalten sein. So werden Fehler ausgeschlossen, die durch Totzeitschwankungen entstehen. Für Vanadiumnitrid ist die Auswertung nach a) nur auf Graphitsubstraten möglich. Bei Quarz als Unterlage ist dagegen wegen des Siliziumuntergrundes nur die Bestimmung nach Methode b) möglich.

Bei der Auswertung der Messungen ergeben sich folgende Schwierigkeiten:

1. Auf Grund der kleinen Abbremsquerschnitte für Sauerstoff und Stickstoff sind die Peaks der leichten Masse relativ klein. Dies führt zu größeren Ablesefehlern.
2. Bei den vorliegenden Vanadiumnitridschichten werden Konzentrationsschwankungen bzgl. der Tiefe zwar im Stickstoff-Peak, jedoch nur sehr schwach im Vanadium-Peak sichtbar, so daß die V- und N-Peakhöhen für das Schichtinnere nicht einander zugeordnet werden können. Daher sind nur die Konzentrationsverhältnisse an der Oberfläche bestimmbar, während die Konzentrationsschwankungen mit der Tiefe nicht ausgewertet werden können.
3. Die verwendeten atomaren Abbremsquerschnitte können je nach Bindungszustand in einer Verbindung verändert sein; die Bragg'sche Regel kann verletzt sein. Diese Zusammenhänge sind noch nicht bekannt. Es werden die von Ziegler und Chu bestimmten Streuquerschnitte benutzt /31/.
4. Der eigentliche Meßfehler ergibt sich aus der Unsicherheit der atomaren Abbremsquerschnitte (Literaturangaben mit + 5 % Fehler /31/) und der Unsicherheit in der Festlegung der Peakhöhen (ΔH) aus den Meßdaten. Der Gesamtfehler ist demnach (mit $Y_1 = N_N/N_V$ und $Y_2 = N_O/N_N$)

$$\frac{\Delta Y_1}{Y_1} = \frac{\Delta H_N}{H_N} + \frac{\Delta H_V}{H_V} + \frac{\Delta [S]_V^{VNO}}{S_V} + \frac{\Delta [S]_N^{VNO}}{S_N}$$

$$\frac{\Delta Y_2}{Y_2} = \frac{\Delta H_O}{H_O} + \frac{\Delta H_N}{H_N} + \frac{\Delta S_O}{S_O} + \frac{\Delta S_N}{S_N}$$

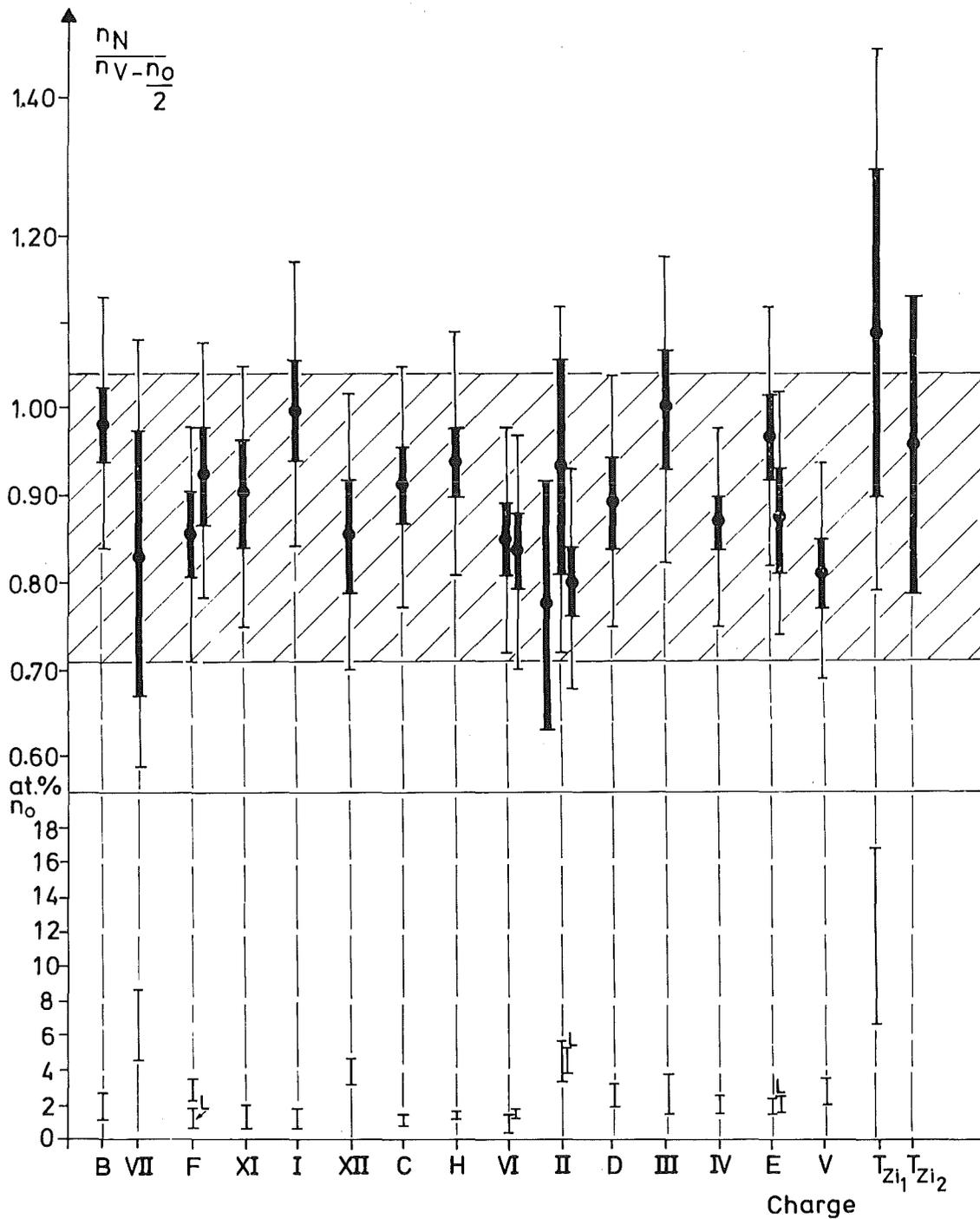


Abb. 16

Konzentrationsverhältnis Stickstoff/Vanadium im VN und Sauerstoffgehalt n_O für die Serie b auf Graphitsubstraten (Reihenfolge der Herstellung).

Der Gesamtfehler unter Einbeziehung der Unsicherheit der atomaren Streufaktoren ($\Delta\epsilon$) ist als dünne Linie, der Relativfehler (ohne $\Delta\epsilon$) dick gezeichnet. (L : Langzeitmessung, vierfache Meßzeit, schraffiert: Homogenitätsbereich der kubischen γ -Phase des VN).

ΔS ist dabei von der Unsicherheit der atomaren Abbremsquerschnitte und vom Fehler ΔN selbst abhängig und wird näherungsweise bestimmt. Da die Unsicherheit für ϵ in alle Messungen gleich eingeht, kann dieser Fehleranteil für Relativbetrachtungen abgezogen werden.

4.3.2 Meßergebnisse

Im folgenden werden für die VN-Schichten die Charakteristika beschrieben, über die man aus den Rückstreuexperimenten Kenntnis erhält:

Alle Spektren der Serie a und b zeigen, daß beim Aufstäuben Argon in die Schichten eingebaut wurde, und zwar bzgl. der Tiefe homogen und unabhängig von der Herstellungstemperatur. Die Argon-Konzentration beträgt $0,4 \pm 0,15$ at %.

Dagegen hat keine sichtbare Diffusion von Silizium in die auf Quarz aufgetragenen Schichten stattgefunden. Die Nachweisgrenze liegt für Silizium bei 0,1 at %.

Kohlenstoff in den auf Graphit aufgestäubten Schichten kann weniger gut nachgewiesen werden, da die Peakhöhen für die Elemente mit niedrigen Massenzahlen sehr niedrig sind und bei VN ein möglicher Kohlenstoffbeitrag vom Stickstoff-Peak überlagert wird. Ein Kohlenstoffgehalt unter 6 at % kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der Rückstremessungen der Serie b auf Graphit sind in Abb. 16 dargestellt. In Abb. 16 ist als Konzentrationsverhältnis das Verhältnis

$$\frac{\text{Zahl der Stickstoffatome } (n_N)}{\text{Zahl der Vanadiumatome } (n_V) - \frac{\text{Zahl der Sauerstoffatome } (n_O)}{2}}$$

dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, daß der Sauerstoff nicht im VN-Gitter eingebaut, sondern als V_2O_5 an Korngrenzen ausgeschieden ist. Diese Annahme ist vermutlich nur zum Teil richtig. Sie basiert auf Untersuchungen von Gavaler /34/ an Niobnitrid und von Hardy und Hulm an VN /35/.

Gavaler fand mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen für NbN eine Säulenstruktur, d.h. NbN-Kristallite mit Nioboxid-Ausscheidungen an den Korngrenzen. Auch die Röntgendaten für VN deuten aufgrund der starken Vorzugsorientierung in $[11\bar{1}]$ -Richtung auf eine solche Säulenstruktur hin. Hardy und Hulm schlossen aus ihrem Vergleich zwischen supraleitender Übergangstemperatur und Sauerstoff-Gehalt, daß der Sauerstoff als V_2O_5 ausgeschieden sein mußte. Andererseits ist auch der Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff im kubischen Gitter denkbar. Diesem System entspricht das Konzentrationsverhältnis

$$\frac{\text{Zahl der Stickstoffatome } n_N + \text{Zahl der Sauerstoffatome } n_O}{\text{Zahl der Vanadium-Atome } n_V}$$

Der Unterschied der errechneten Konzentrationsverhältnisse beträgt $\Delta Y = 0,01 - 0,04$. Wie schon in Kap. 4.3.1 ausgeführt wurde, ist die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses Stickstoff/Vanadium aufgrund der kleinen Abbremsquerschnitte bei Elementen mit kleiner Massenzahl mit einem relativ großen Fehler behaftet. Gem. Abb. 16 ergibt sich ein Gesamtfehler von $\pm 13 - 16 \%$ für das Stickstoff/Vanadium-Verhältnis und von $\pm 100 \%$ für den Sauerstoffgehalt.

Unter Abzug des Fehlers, der sich aus der Unsicherheit der atomaren Abbremsquerschnitte ergibt, erhält man einen relativen Fehler von $\pm 6 \%$ für das V/N-Verhältnis und von $\pm 50 \%$ für den Sauerstoffgehalt.

Nur bei sehr dicken Schichten wird der relative Meßfehler sehr groß, z.B. $\pm 16 \%$ bei der Charge T_{Zi1} , weil die von den leichten Massen erzeugten Peaks als Stufen auf dem Vanadiumpeak sichtbar sind und von diesem subtrahiert werden müssen.

Bei Messungen an verschiedenen Orten der auf Graphit aufgetragenen Schichten ergeben sich teilweise identische, teilweise aber auch unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse. Es kann daher nicht angenommen werden, daß eine Rückstreuungsmessung für die gesamte Charge repräsentativ ist (siehe Charge Eb, IIb, Fb).

Alle sich ergebenden mittleren Konzentrationsverhältnisse liegen bei $0,80 \leq y \leq 1,00$, d.h. im Homogenitätsbereich der kubischen γ -Phase des VN. VN-14 und VN-15 Proben zeigen dabei keine systematischen Unterschiede. Nur für die bei Zimmertemperatur hergestellte Probe T_{Zi1} ergibt sich $y > 1,00$, selbst unter Abzug des hohen Sauerstoffgehaltes, allerdings bei sehr großem Meßfehler wegen der großen Schichtdicke.

Der sich aus den Messungen ergebende Sauerstoffgehalt ist ebenfalls in Abb. 16 dargestellt. Dabei weist die Charge T_{Zi1} einen erheblich höheren Anteil Sauerstoff auf ($n_O = 12 \pm 5$ at%), als es für die bei $T_S > 700$ °C hergestellten Schichten der Fall ist. Bei diesen liegt der Sauerstoffgehalt bei $n_O = 2 \pm 1$ at%, in drei Fällen darüber (Charge VII: 7 ± 2 at%, XII, II: 4 ± 1 at%).

In Abb. 16 sind die Chargen in der Reihenfolge ihrer Herstellung aufgeführt. Es ergibt sich, daß ab Charge Nr. IIb $0,5 - 1$ at% mehr Sauerstoff in die Schichten eingebaut wurde, unabhängig vom Stickstoff-Isotop. Dieser Effekt ist auf einen höheren Gehalt an H_2O -Molekülen im Restgas zurückzuführen, was mit dem Quadrupol-Massenspektrometer beobachtet wurde.

5. T_C -Messungen

5.1 Mögliche Meßverfahren

Der Eintritt einer Substanz in den supraleitenden Zustand äußert sich sichtbar durch den Verlust des elektrischen Widerstandes, die Verdrängung eines Magnetfeldes aus dieser Substanz (Meißner - Ochsenfeld - Effekt) und den Sprung in der spezifischen Wärme. Diese drei Phänomene werden zur Messung der Übergangstemperatur T_C benutzt:

- 1) Bei der Widerstandsmethode wird der elektrische Widerstand als Funktion der Temperatur bestimmt.
- 2) Bei der induktiven Meßmethode wird die Magnetfeldverdrängung als Induktivitätsänderung einer stromdurchflossenen Spule gemessen.

3) Bei der Messung der spezifischen Wärme registriert man die Wärmekapazität der Probe als Funktion der Temperatur.

Für inhomogenes Material stimmt die nach Verfahren 1 oder 2 gemessene Übergangstemperatur nicht unbedingt mit dem tatsächlichen Übergangstemperaturbereich überein. Bei der Widerstandsmethode schließen schon sehr kleine, aber durchgehende supraleitende "Fäden" den Stromkreis kurz. Damit mißt man einen höheren Sprungpunkt (T_C), als er der Gesamtsubstanz entspricht.

Bei der induktiven Messung nutzt man den Meißner-Ochsenfeld-Effekt normalerweise volumenmäßig aus; das Meßsignal verhält sich dann proportional zum supraleitenden Volumen. Bei dünnen Schichten, wo das Volumen sehr klein ist, wird der Effekt flächenmäßig ausgenutzt. Die senkrecht zum Magnetfeld liegende Schicht wirkt beim Eintritt der Supraleitung als Barriere, die eine Änderung im Feldlinienverlauf bewirkt. Dies wird als Selbstinduktivitätsänderung der felderzeugenden Spule registriert. Qualitativ werden so Inhomogenitäten in der Schicht-Zusammensetzung sichtbar. Quantitative Angaben zur Probenzusammensetzung kann man nicht aus dem Verlauf der Induktivitätsänderung ableiten, da die Feldverzerrung nicht streng mit dem Anteil supraleitenden Materials zunimmt.

Die Messung der spezifischen Wärme ist zwar die genaueste Methode, da sie alle Probenbereiche proportional zu ihrem Anteil erfaßt, aber auf dünne Schichten wegen der geringen Wärmekapazität nur unter großen Schwierigkeiten anzuwenden; sie konnte daher bei den für diese Untersuchungen notwendigen ca. 200 T_C -Messungen nicht in Betracht gezogen werden.

5.2 Die T_C -Apparatur

Abb. 17 zeigt den für die induktiven T_C -Messungen angefertigten Probenhalter. In einer Kupferdose befindet sich eine zylinderförmige, auf einen Teflon-Körper aufgewickelte Spule aus Kupferdraht. Darin wird während der Messung ein homogenes magnetisches Wechselfeld von ca. 10 mOe erzeugt. Dieses Feld ist kleiner als das natürliche Erdfeld (190 mOe) und führt zu keiner merklichen Beeinflussung der Übergangstemperatur. In der Spulenmitte be-

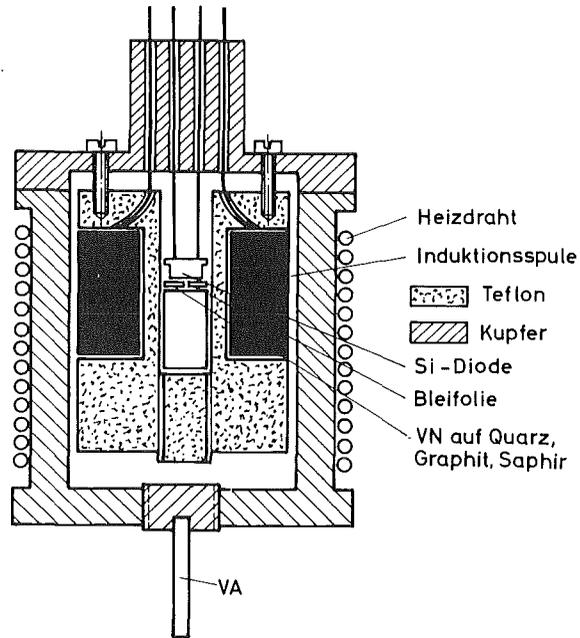
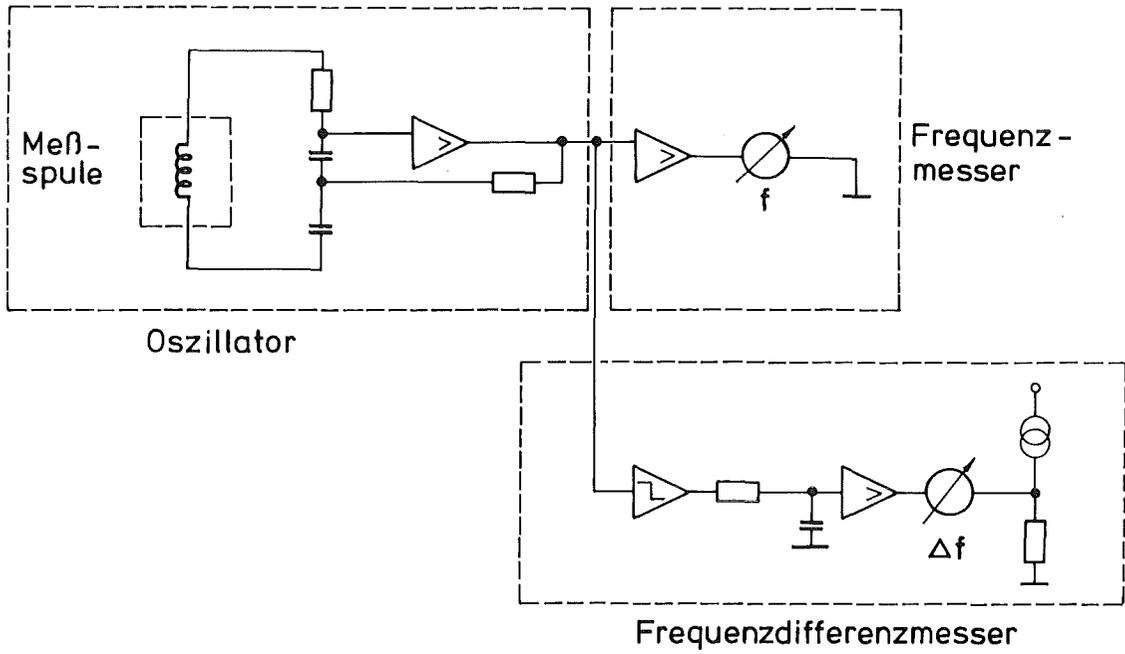
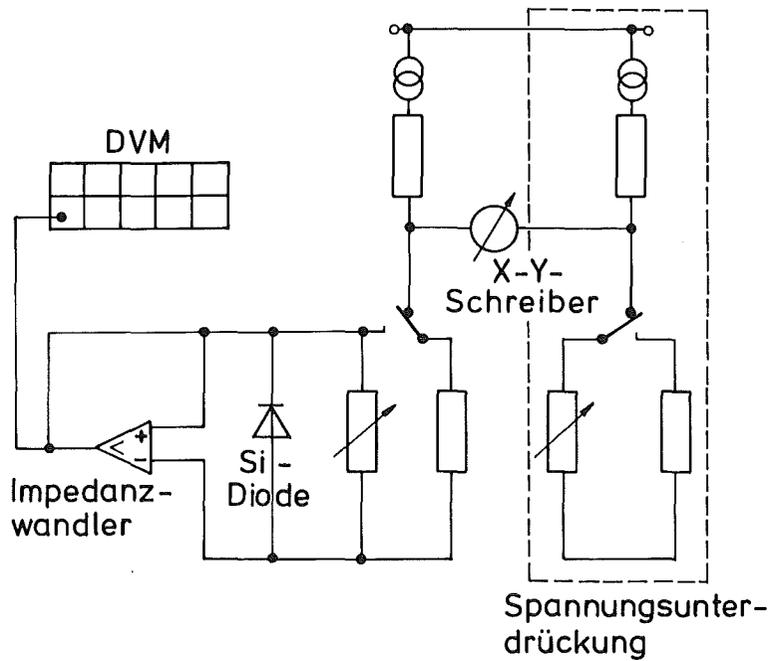


Abb. 17 Probenhalter für die induktive Messung der Übergangstemperatur T_c . Die VN-Schicht und eine auf Quarz aufgeklebte Bleifolie werden gemeinsam gegen die Temperatur-Meßdiode gedrückt.

findet sich eine temperaturgeeichte Silizium-Diode. Mit ihr ist eine Temperaturmessung bis hinab zu 1,2 K möglich. Im Temperaturbereich zwischen 1 K und 15 K beträgt bei einem Meßstrom von $10 \mu\text{A}$ der Spannungs Temperatur-Gradient ca. 50 mV/Grad. Soll ein Temperaturunterschied von 0,01 K aufgelöst werden, so entspricht dies einem aufzulösenden Spannungsunterschied von 0,5 mV. Dies ist mit herkömmlichen Digitalvoltmetern und Schreibern ohne weiteres möglich. Zur Kontrolle der apparativen Stabilität werden jeweils die Sprungpunkte von zwei Proben gleichzeitig gemessen, nämlich von einer auf eine halbkreisförmige Quarzscheibe (Radius : 3 mm) aufgeklebten Bleifolie, die als Eichnormal dient, und von einer gleichgroßen Vanadiumnitridschicht auf Quarz, Saphir oder Graphit. Beide bilden auf der Si-Diode einen geschlossenen Kreis, der bei Eintritt in die Supraleitung als Barriere für das Magnetfeld wirkt. Um einen guten Kontakt zwischen den Schichten und der Diode zu gewährleisten, werden die Proben durch Teflon-Wolle mit der Schichtseite gegen die Diode gedrückt. Auf diese Weise kann der Einfluß von Temperaturgradienten innerhalb der Spule auf das Meßergebnis ausgeschaltet werden. Zum



a) Selbstinduktivitätsmessung



b) Temperaturmessung

Abb. 18 Blockschaltbild der induktiven T_c -Meßapparatur.

Heizen der Anordnung wird ein bifilar gewickelter, coaxialer Heizdraht benutzt, der auf die Kupfer-Dose aufgelötet ist. Damit können Temperaturänderungen von 0,01 K noch langsam durchfahren werden. Innerhalb des Kupfergehäuses ist die Si-Diode an weiterführende Silberdrähte der Dicke 0,1 mm angelötet, um die Wärmeableitung so gering wie möglich zu halten. Die beim Übergang in den supraleitenden Zustand stattfindende Induktivitätsänderung wird als Verstimmung eines elektrischen Schwingkreises elektronisch verstärkt (Abb. 18) und auf die Y-Achse eines Schreibers gegeben.

Der Spannungsabfall an der Si-Diode (> 2 Volt!) wird mit einem Digitalvoltmeter gemessen. Parallel dazu und durch einen Impedanzwandler getrennt, wird der größte Teil der Spannung kompensiert, um die Änderungen im Millivoltbereich auf der X-Achse des Schreibers sichtbar zu machen. Abb. 19 zeigt eine gemessene

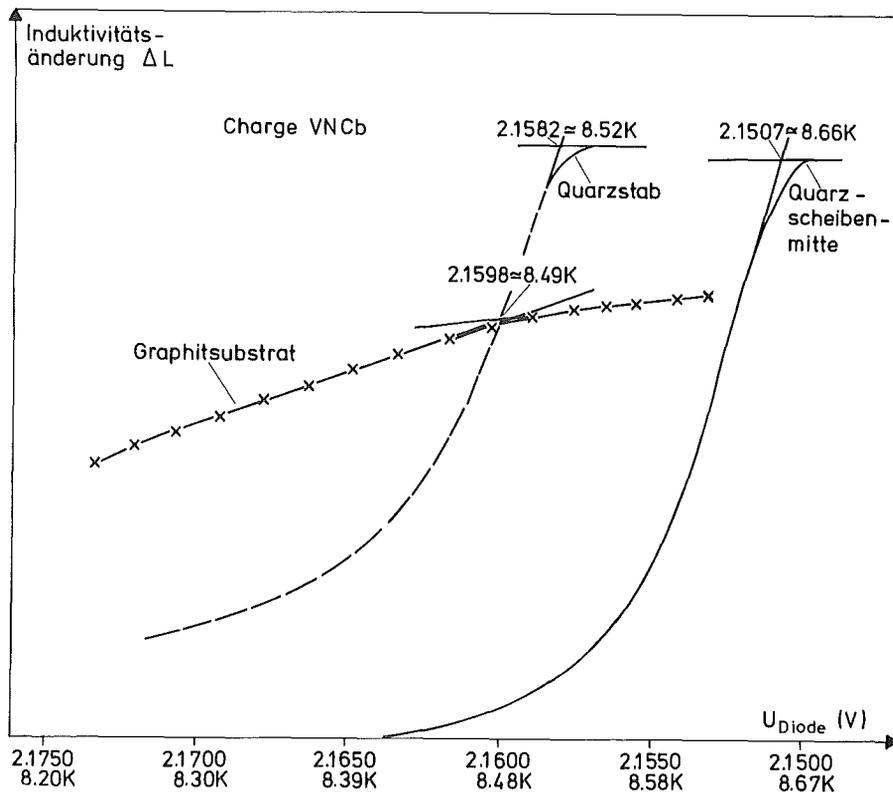


Abb. 19 Registrierung der Übergangstemperatur T_c als Induktivitätsänderung ΔL mit steigender bzw. sinkender Diodespannung U (\approx Temperaturänderung). VN-Schichten auf Quarz und Graphit unterscheiden sich stark in der Übergangsbreite.

Induktivitätsänderung (ΔL) als Funktion der Diodenspannung für einige Proben der Charge Cb. Die Sprungtemperatur wird als der Wert festgelegt, bei dem die Tangente der Induktivitätsänderungskurve die sich bei normal leitender Probe ergebende leicht abfallende Induktivitätsgerade schneidet.

Die Auflösung der T_c -Meßapparatur wird durch Messung der Blei-Übergangstemperatur ermittelt. Abb. 20 zeigt die Ergebnisse von 50 aufeinanderfolgenden Messungen an Blei. Danach wird eine Auflösung von $\pm 0,01$ K in der Anordnung erreicht. Die Übergangsbreite beträgt beim Blei $0,03 - 0,1$ K je nach Güte der verwendeten Beifolie. Geometrie und Ebenheit der Probe sind für die Übergangsbreite von Bedeutung.

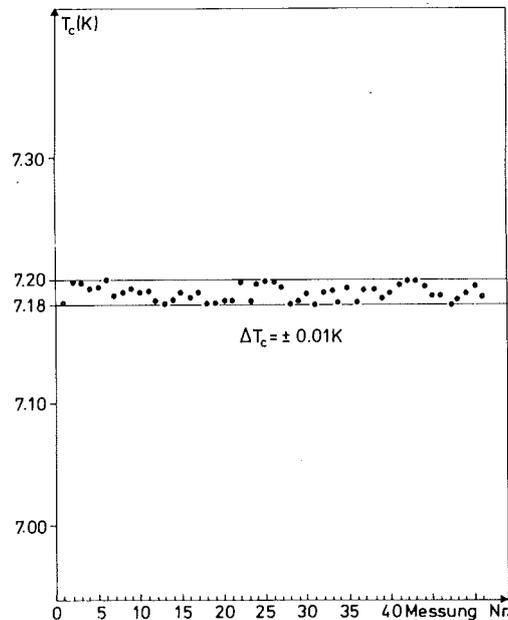


Abb. 20 Gemessene Übergangstemperatur von Blei bei 50 aufeinanderfolgenden, voneinander unabhängigen Messungen. Die Unschärfe in T_c beträgt $\pm 0,01$ K ($T_{cPb} = 7,19$ K).

5.3 Meßergebnisse

Materialeigenschaften wie Verspannungen, Verunreinigungen oder Kristallitgröße beeinflussen die supraleitenden Verhältnisse in einer dünnen Schicht. Alle diese Störeffekte senken die kritische Sprungtemperatur ab. Um den Isotopeneffekt möglichst unverfälscht zu messen, müssen Proben mit möglichst wenig Störeffekten, d.h. mit bzgl. aller hergestellten Schichten maximalem Sprungpunkt, gesucht werden. Auch wenn durch die zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht alle Materialeigenschaften quantitativ erfaßt werden, können Schichten, deren Analyse keine deutliche Verunreinigung zeigt, deren T_c aber sehr vom maximal gefundenen Wert abweichen, nicht zur Bestimmung des Isotopeneffektes herangezogen werden. Der Isotopeneffekt ergibt sich aus einem Vergleich der an VN-14 und VN-15 Schichten gefundenen maximalen T_c -Werte.

5.3.1 Serie a

Entsprechend den Ergebnissen an NbN-Schichten, die mit der verwendeten Kathodenzerstäubungsanlage hergestellt wurden /36/, führen Gesamtdrücke im Bereich von $1 - 5 \times 10^{-2}$ Torr zu den besten präparativen Resultaten. Daher wurde bei einem Gesamtdruck von 4×10^{-2} Torr und Partialdrücken von 2×10^{-2} Torr Argon und 2×10^{-2} Torr Stickstoff zunächst die optimale Herstellungstemperatur ermittelt. Der in Abb. 21 angegebene Sprungpunkt wurde jeweils am Ende einer Quarzplatte der Größe $40 \times 10 \text{ mm}^2$ gemessen. Die große Schwankung in T_c von ca. 0,3 K gibt die Streuung jeder Charge bezüglich der Positionen der Schichten auf der Ofenplatte an.

T_c steigt zunächst linear mit der Substrattemperatur. Bei ca. 600°C strebt T_c einem Sättigungswert zu. Auch eine starke Änderung des Stickstoff/Argon-Konzentrationsverhältnisses um jeweils 25 % hat, wie für Vanadiumverbindungen zu erwarten ist, keinen deutlichen Einfluß auf T_c . Alle in dieser Meßserie, d.h. im Gasdurchfluß hergestellten Schichten zeigen einen Sprungpunkt-abfall, der sich über einen Temperaturbereich von mehreren K erstreckt.

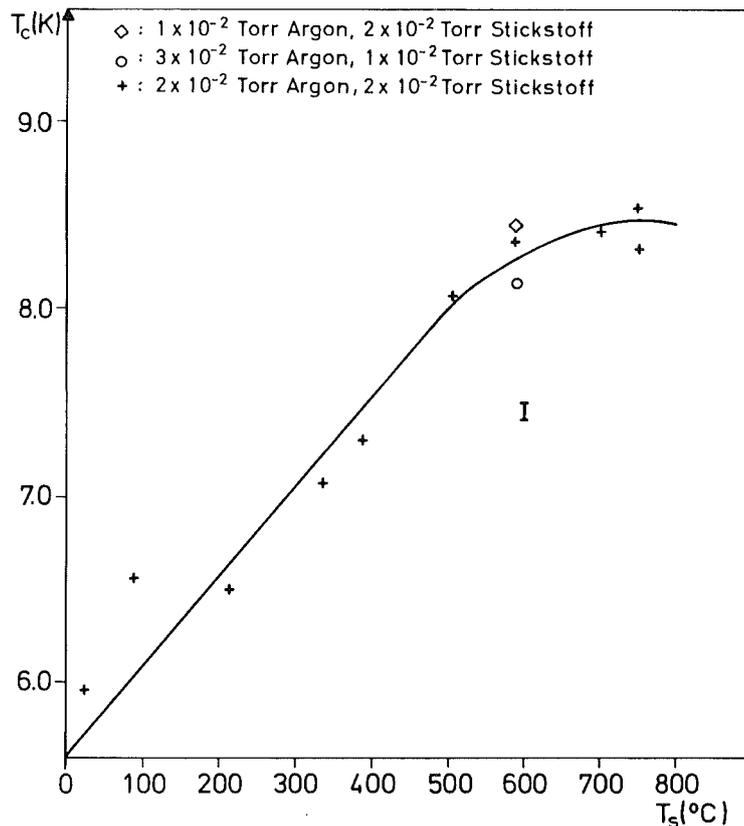


Abb. 21 Übergangstemperatur (T_c) als Funktion der Substrattemperatur (T_s) während des Aufstäubvorgangs (Serie a) Für $T_c > 600$ °C strebt T_c einem Sättigungswert zu.

5.3.2 Serie b

Für Serie b gilt die in Abb. 9 angegebene Substratverteilung. Abb. 22 zeigt die charakteristische Sprungpunktverteilung für zwei Chargen, wie sie auch an den übrigen 15 Chargen gefunden wurde. Dabei ist zwischen den zu Beginn der Serie hergestellten Chargen, die runde Graphitsubstrate (\varnothing 6 mm) und Quarzplatten der Abmessung $40 \times 10 \text{ mm}^2$ enthalten und den übrigen Chargen zu unterscheiden, die Quarz- und Graphitplatten der Abmessung $50 \times 5 \text{ mm}^2$ enthalten.

In der Mitte der großen Quarzscheibe wurden die jeweils höchsten Sprungpunkte einer Charge gefunden. Zum Rand hin nimmt T_c um 0,05 K bis 0,11 K ab. Die Streuung der T_c -Werte am Probenrand um 0,06 K ist auf Einflüsse der Lokalisierung auf der Ofenplatte und im Plasma zurückzuführen. Die auf den anderen Substraten gemessenen T_c -Werte liegen jeweils unter den in der Mitte der großen Quarzscheibe.

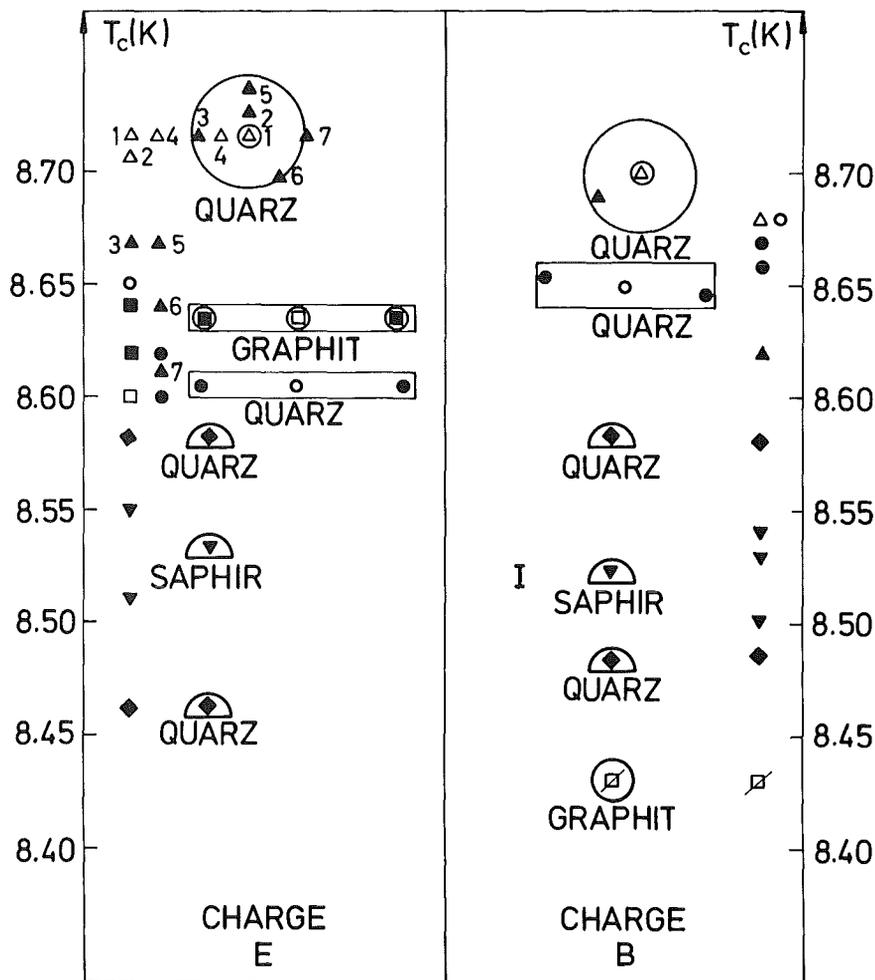


Abb. 22 Charakteristische Übergangstemperaturverteilungen für die Substrate der Chargen E und B.

gefundenen Werte. Graphit- und Quarzplatten haben dabei vergleichbare Sprungpunkte, aber unterschiedliche Übergangsbreiten, wie das Beispiel der Charge Cb (Abb. 19) zeigt. Während die Übergangsbreite auf Quarz im Durchschnitt 0,1 K beträgt, liegt sie für Graphit bei 0,25 K. Auf Graphit ist die aufgewachsene Schicht bezüglich der supraleitenden Eigenschaften folglich inhomogener. Grund dafür kann die Unebenheit der Graphitsubstrate sein, die das Schichtwachstum erschwert. Die breiteren Quarzplatten ($40 \times 10 \text{ mm}^2$) haben gegenüber den schmalen Quarzplatten ($50 \times 5 \text{ mm}^2$) deutlich höhere Sprungpunkte, sie liegen ungefähr so hoch wie die der Quarzscheibenmitten. Die sehr kleinen Quarz- und Saphirhalbkreise zeigen die am stärksten abgesenkten Sprungpunkte.

Aus diesen Meßergebnissen ist zu schließen, daß bei den verwendeten Substrattemperaturen das Substratmaterial einen geringen oder keinen Einfluß auf den Eintritt in die supraleitende Phase hat, wenn auch die Homogenität des Materials bei Quarz besser als bei Graphit ist. Die Größe der Substrate ist aber für die Ausbildung der Schicht sehr wichtig. Da alle Quarzsubstrate plan geschliffen sind und gut aufliegen, kann der Grund für die Sprungpunktabsenkung nicht in unterschiedlichen Substrattemperaturen gesucht werden. Der einzige von der Substratform abhängige Herstellungsparameter ist der Feldlinienverlauf zwischen Anode und Kathode, d.h. zwischen Vanadium-Target und Molybdän-Ofen. Dies wurde bereits in Kap 3 erläutert. Die T_c -Messungen zeigen, daß die Nähe von Substratkanten das ungestörte Schichtwachstum behindert.

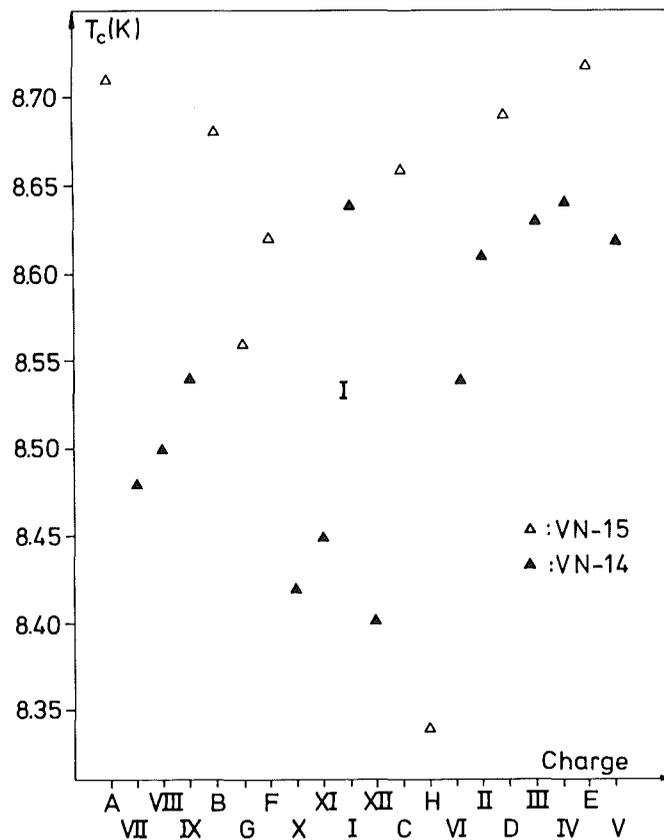


Abb. 23 Übergangstemperatur T_c , gemessen an der Quarzscheibenmitte, dargestellt in der zeitlichen Herstellungsfolge der Chargen.

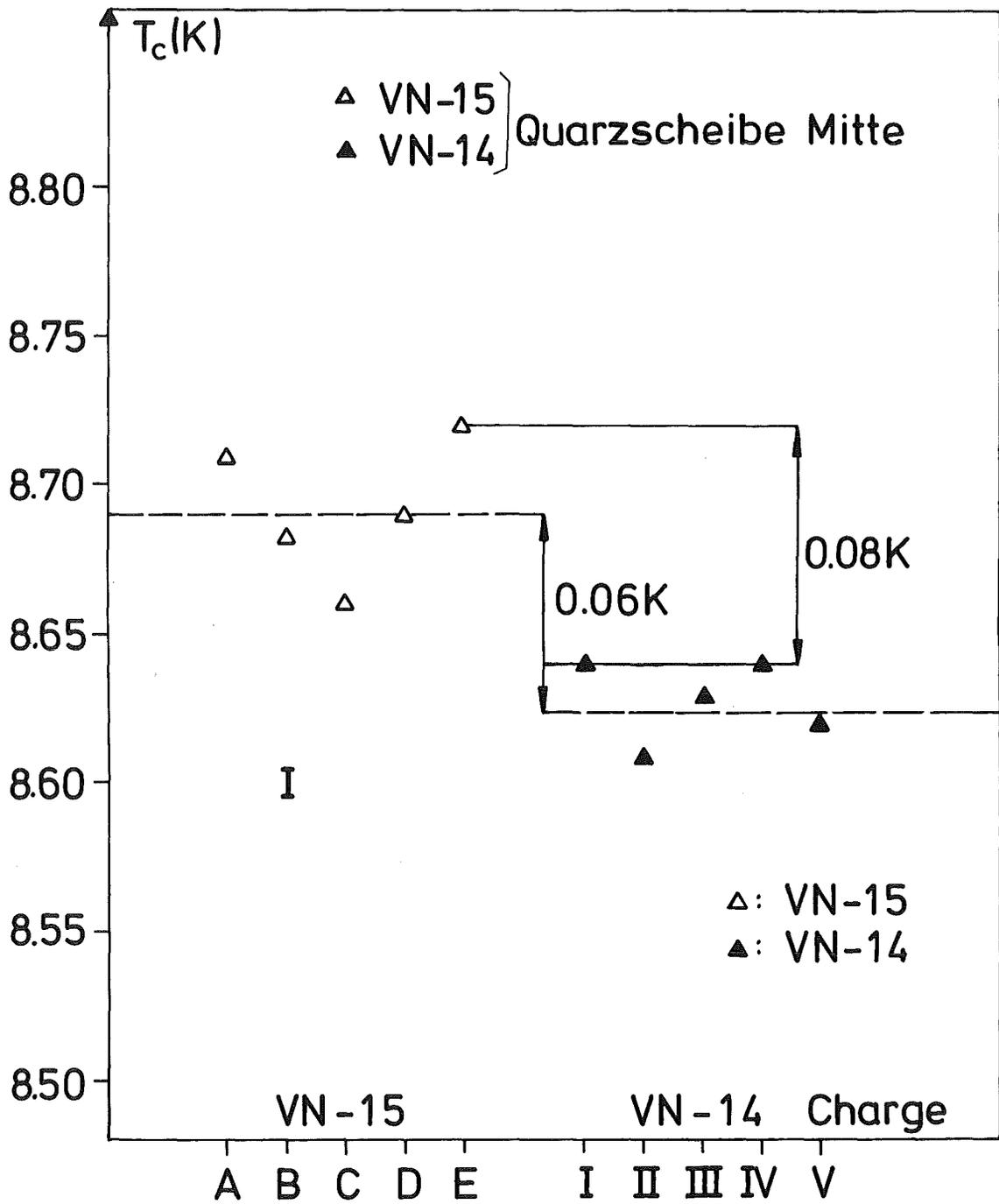


Abb. 24 Übergangstemperatur T_c , gemessen in der Quarzscheibenmitte, für die jeweils fünf besten VN-14 bzw. VN-15 Chargen (gestrichelt : Vergleich der gemittelten T_c , durchgezogen : Vergleich der maximalen T_c).

Zur Bestimmung des Isotopeneffektes werden daher die gefundenen T_C -Werte der Quarzscheibenmitten aufgetragen. Abb. 23 zeigt das Ergebnis für die 20 bei ca. 750 °C aufgestäubten Chargen der Serie b in der Reihenfolge ihrer Herstellung.

Dann werden die fünf VN-15 Chargen mit $T_C > T_C$ VN-14 und die fünf bzgl. T_C optimalen VN-14 Chargen zur Bestimmung der Isotopieverschiebung herangezogen. Sie sind mit A, B, C, D, E für VN-15 und I, II, III, IV, V für VN-14 bezeichnet.

In Abb. 24 wird die Übergangstemperatur dieser Schichten miteinander verglichen. Der Mittelwert für VN-15 ergibt sich zu $8.69 \text{ K} \pm 0,03 \text{ K}$, für VN-14 zu $8,625 \pm 0,01 \text{ K}$, d.h. die

mittlere Isotopieverschiebung beträgt 0,06 K

Die maximal erreichte Isotopieverschiebung (zwischen den Chargen E, I und IV) beträgt

$$\underline{\Delta T_C = 0,08 \text{ K} ,}$$

d.h. maximal erreichtes und mittleres ΔT_C unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht.

Abb. 25 zeigt für die Quarzplatten der gleichen Chargen die gemessene Sprungtemperatur und zwar jeweils an beiden Plattenenden. Chargen A und B wurden auf Quarzplatten der Größe 40 x 10 mm aufgestäubt und haben daher keine vergleichbaren T_C . Bildet man einen Mittelwert über die jeweils höchsten Sprungpunkte der schmalen Substrate, so findet man wiederum eine T_C -Anhebung von 0,06 K für VN-15. Die Differenz der beiden maximal gefundenen T_C -Werte beträgt 0,04 K. Auch für die Graphitsubstrate gilt diese T_C -Verschiebung (Abb. 26), abgesehen von den Ergebnissen auf den kleinen runden Graphitsubstraten, die - wie auf den Saphir- und Quarz-Halbscheiben - sehr starken Schwankungen von Charge zu Charge unterliegen. Sie sind in T_C stark abgesenkt, so daß sich daraus keine Isotopieverschiebung bestimmen läßt.

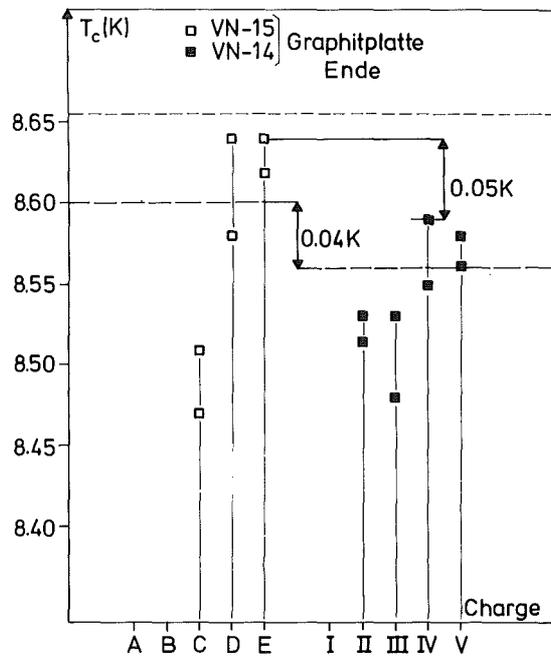
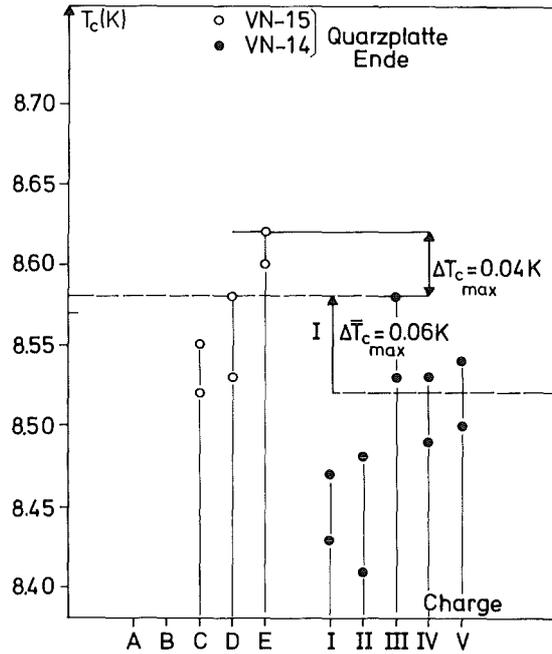


Abb. 25 und 26 Übergangstemperatur T_c , gemessen jeweils an den beiden Enden der Quarzplatten ($5 \times 50 \text{ mm}^2$) (Abb. 25) bzw. Graphitplatten (Abb. 26). (Gestrichnet : Mittelwerte der jeweils größeren T_c jeder Platte für VN-14 bzw. VN-15). Für die Chargen A und B existieren keine vergleichbaren Schichten auf Quarzplatten bzw. Graphitplatten dieser Abmessung. Für Charge I existiert keine vergleichbare VN-Schicht auf Graphitplatte.

6. Diskussion der Ergebnisse

In den vorhergehenden Kapiteln wurde eine Reihe von Charakteristika für die hergestellten Schichten zusammengetragen. Im folgenden wird versucht, diese Eigenschaften in Bezug zueinander und zu den theoretischen Modellen zu setzen. Zu diesem Zweck sind Übergangstemperatur gegen Sauerstoffgehalt, Gitterkonstante und Konzentrationsverhältnis in den Abb. 27, 28 und 29 aufgetragen.

6.1 Schichtstruktur und Übergangstemperatur

1. Vergrößerte Gitterkonstante, hoher Sauerstoffgehalt und abgesenkte Übergangstemperatur stehen offenbar für die bei Zimmertemperatur hergestellten Schichten in unmittelbarem Zusammenhang. Wie schon in Kapitel 4.2 erläutert wurde, läßt sich nicht definitiv sagen, wie die vergrößerte Gitterkonstante zustande kommt. Charge T_{zi1} der Serie b zeigt, daß der Sauerstoffgehalt der bei Zimmertemperatur hergestellten Schichten sehr groß ist. Auch Epel'baum und Ormont /37/ finden für bei 600 °C hergestelltes massives VN einen dreimal höheren Sauerstoffgehalt (6 at %) als für bei 1200 °C hergestellte Proben (2 at %) sowie Überstöchiometrie ($Y = 1,04$), während das bei 1200 °C hergestellte Vanadiumnitrid unterstöchiometrisch ist ($Y = 0,96$). Allerdings finden diese Autoren für die sauerstoffreichen Proben eine verkleinerte Gitterkonstante.

Bei der Herstellung bei Zimmertemperatur füllt sich das Gitter offenbar mit Gasatomen, und zwar auf Zwischengitterplätzen. Die damit verbundene Gitteraufweitung haben für Niob bereits Koch et al. /38/ gefunden. Bei einem Gehalt von 3 at % gelöstem Sauerstoff wurde a um $0,01 \text{ \AA}$ größer. So groß ist auch die hier gefundene Gitteraufweitung. Beim Niob hat diese Veränderung der strukturellen Eigenschaften eine Absenkung von T_c um ca. 3 K zur Folge, für VN beträgt die hier gemessene Absenkung bis zu 2 K.

2. Für die Chargen der Serie b, die zur Bestimmung der Isotopieverschiebung herangezogen wurden, muß die Vergleichbarkeit sorgfältig geprüft werden.

Abb. 27 zeigt die Auftragung Gitterkonstante gegen T_c . Die Gitterkonstante wurde an der Quarzscheibenmitte bestimmt und

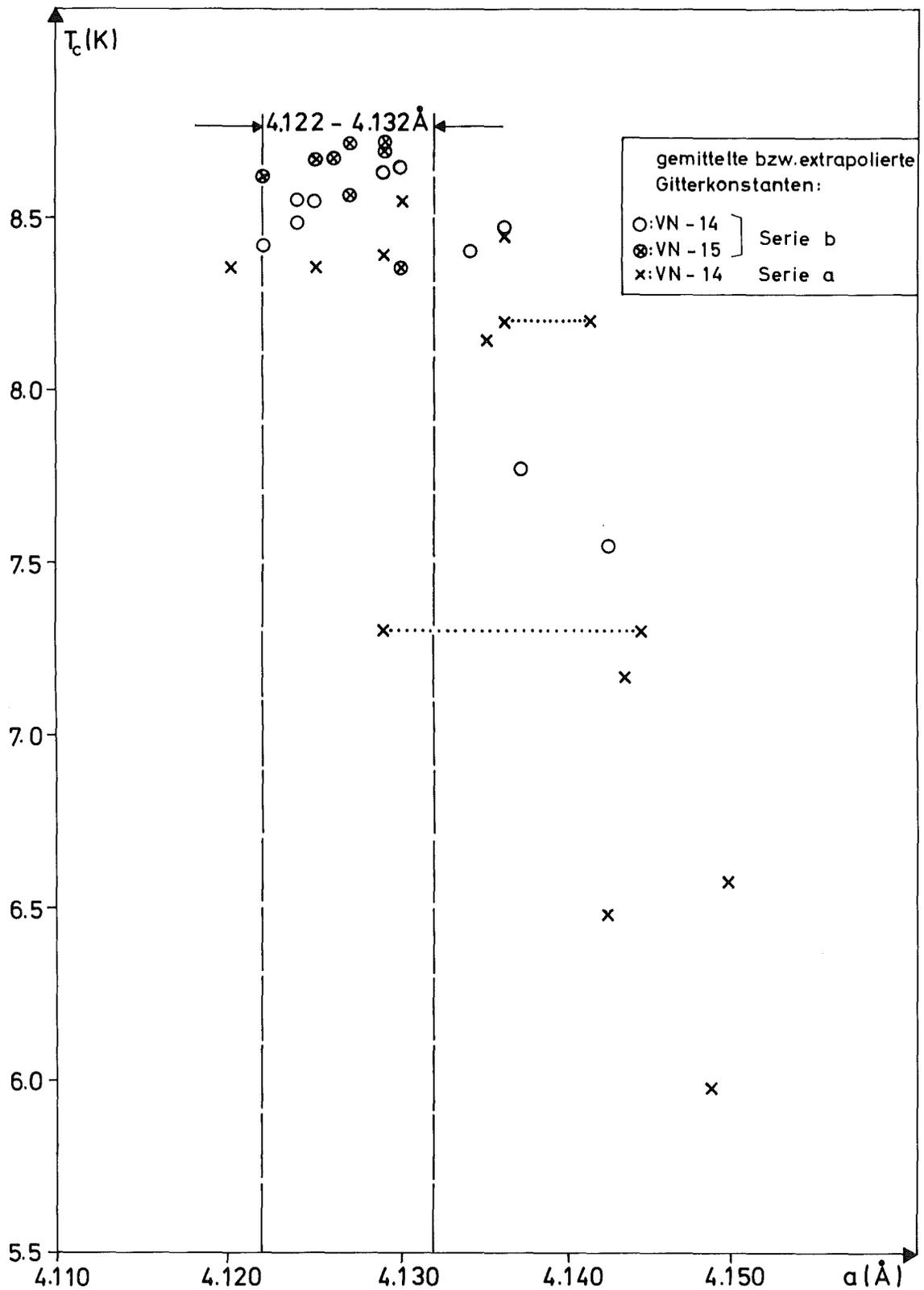


Abb. 27 Gitterkonstante a und Übergangstemperatur T_c für die Vanadiumnitridschichten der Serien a und b.
 (Gestrichelt verbunden : sehr stark differierende, nicht extrapolierbare $a_{(hkl)}$ einer Schicht).

gibt daher die tatsächlichen Verhältnisse bei den wesentlichen Proben wieder. Danach betragen für alle bei hohen Substrattemperaturen hergestellten Chargen die Gitterkonstanten $4,12 - 4,13 \text{ \AA}$, wobei innerhalb dieser Grenzen sowohl VN-14 als auch VN-15 Schichten die gleiche statistische Verteilung von a aufweisen, und zwar ohne erkennbaren Zusammenhang mit T_c . Eine genauere Angabe als auf $0,01 \text{ \AA}$ ist nicht sinnvoll, weil auf Grund von Verspannungen keine für alle Netzebenen gültige Gitterkonstante bestimmt werden kann.

Ein Zusammenhang zwischen Vorzugsorientierung und T_c ist nicht vorhanden. Charge Ab ist z.B. in $[11\bar{0}]$ -Richtung vorzugsorientiert, Charge E und D, ebenfalls VN-15 Schichten in $[11\bar{1}]$ - und $[11\bar{0}]$ -Richtung, Charge B und C in $[11\bar{1}]$ -Richtung (siehe Abb. 13). Charge A und E weisen trotz der unterschiedlichen Orientierung nur um $0,01 \text{ K}$, also im Bereich der Auflösung differierende T_c auf.

Bei den VN-14 Schichten der Serie b sind Charge I und IV (wie Charge E und D) in $[11\bar{1}]$ - und $[11\bar{0}]$ -Richtung senkrecht zum Substrat vorzugsorientiert, während Charge II in $[11\bar{0}]$ -Richtung orientiert ist, aber bei sehr niedrigen Reflexintensitäten. Das läßt auch eine mehr statistisch verteilte Orientierung der Kristallite schließen. Charge II hat die niedrigste Übergangstemperatur der fünf Chargen. Die Chargen III und V sind (wie Chargen B und C) in $[11\bar{1}]$ -Richtung vorzugsorientiert. Die VN-14 bzw. VN-15 Chargen, an denen die Isotopieverschiebung bestimmt wird (Charge E, I und IV), haben die gleiche Vorzugsorientierung, d.h. sie sind in dieser Hinsicht vergleichbar. In Abb. 28 sind die auf den Graphitsubstraten gemessenen Übergangstemperaturen gegen den Sauerstoffgehalt n_o aufgetragen. Danach ist weder für VN-14 noch für VN-15 ein Zusammenhang von T_c mit n_o zu erkennen. Bei gleichem Sauerstoffgehalt schwankt T_c um ca. $0,3 \text{ K}$. Andererseits ändert ein verdoppelter Sauerstoffgehalt nichts an T_c (Charge II). Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von Hardy und Hulm /35/ an massivem VN. Diese Autoren schließen daraus, daß der Sauerstoff als V_2O_5 ausgeschieden ist.

Die Chargen IV und E sowie V und D, die wegen ihrer hohen T_c wesentlich für die Bestimmung des Isotopeneffektes sind, haben ohnehin jeweils gleichen Sauerstoffgehalt.

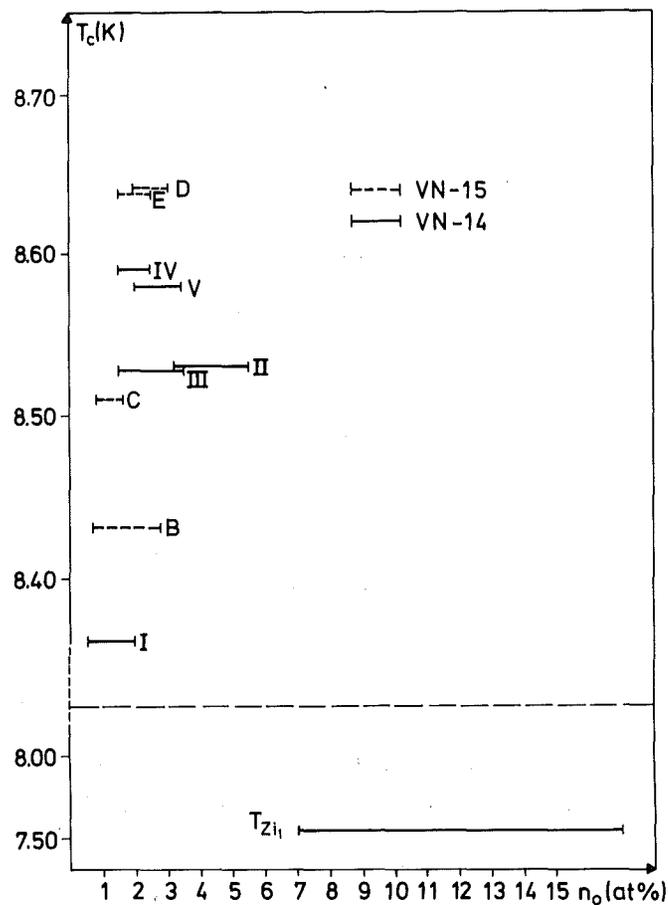


Abb. 28 Sauerstoffgehalt n_o (at %) und Übergangstemperatur T_c auf Graphit für die Chargen, die zur Messung des partiellen Isotopeneffektes benutzt werden. Der Sauerstoffgehalt der Charge II ist doppelt so hoch wie der der übrigen Chargen, ohne Auswirkung auf T_c . Die Chargen IV und E sowie D und V haben gleichen Sauerstoffgehalt.

Abb. 29 zeigt die Auftragung

Konzentrationsverhältnis $\frac{n_N}{n_V - \frac{n_O}{2}}$ gegen T_c

Danach liegen die gemessenen Übergangstemperaturen bedeutend höher, als es dem am massiven Vanadiumnitrid von Toth /10/ gemessenen T_c (Y)-Zusammenhang entspricht (Abb. 29 aus /39/).

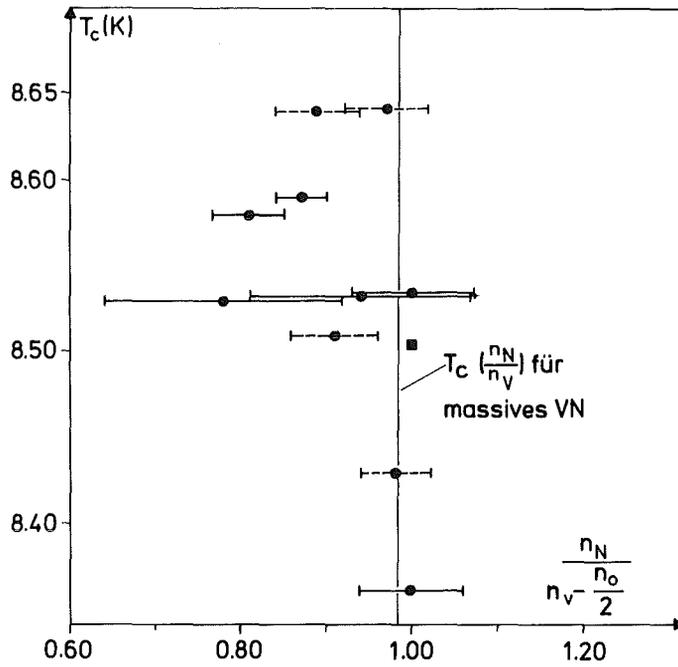


Abb. 29 Übergangstemperatur T_c undkorrigiertes Konzentrationsverhältnis Stickstoff : Vanadium für VN-Proben auf Graphitsubstraten. Der gemessene $T_c(Y)$ -Zusammenhang weicht stark von den von Toth angegebenen Werten für massives VN ab. (● VN-14, ○ VN-15)

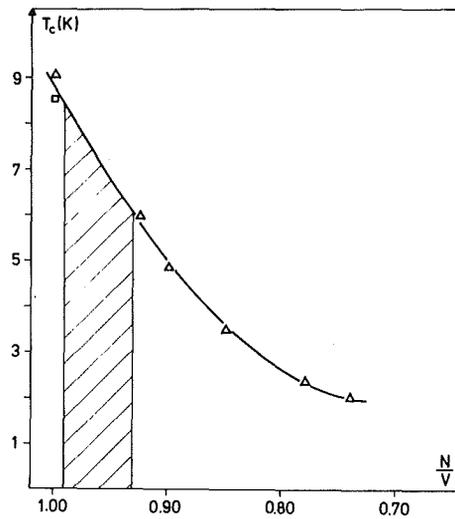


Abb. 30 Übergangstemperatur T_c gegen das Konzentrationsverhältnis N/V für massives VN (aus /29/).

Es ist lediglich ein sehr leichter Abfall in T_c für kleiner werdendes Y zu bemerken, der sich im Bereich von einigen zehntel Grad bewegt. Nach Toth dagegen müßte bei $Y = 0,92$ bereits T_c auf 6 K abgefallen sein.

Diese Umstände sind nur durch eine Inhomogenität der Proben zu erklären. In den integrierenden Messungen von Y und a ergeben sich Mittelwerte, die die mikroskopische Beschaffenheit im Innern des Materials nicht wiedergeben. Die verbreiterten Röntgenreflexe müssen teilweise auf echte Gitterkonstantenschwankungen zurückzuführen sein.

Der gemessene Onset der Übergangstemperatur bezieht sich dabei auf den am besten stöchiometrischen Anteil des Materials, was nach den Daten Pessalls der Zusammensetzung $Y_{1,0}N_{1,0}$, den Daten Toth's nach der Zusammensetzung $VN_{0,988}$ entspricht.

Auch mit der induktiven T_c -Messung sehen wir nicht, wie groß der Anteil des Materials mit einer bestimmten Übergangstemperatur ist. Nach der ersten starken Feldverdrängung beim Eintritt der Supraleitung führen die bei tiefer liegenden T_c folgenden Bereiche zu einer bedeutend schwächeren Verstimmung. Dieser Effekt wird sehr deutlich bei der gleichzeitigen Messung eines anderen, tiefer liegenden Supraleiters, wie z.B. des zur Eichung verwendeten Bleis. Ein großer Nachteil ist, daß die Rückstremessungen an Proben auf Graphitsubstraten gemacht werden mußten. Die T_c -Messungen deuten auf Grund der stark vergrößerten Übergangsbreite auf vermehrte Probeninhomogenitäten, d.h. Störungen im Schichtwachstum hin. Darin unterscheiden sich diese Proben von den zur Isotopieeffektmessung verwendeten Proben auf Quarz.

Das heißt: die Rückstreudaten sind an strukturell andersartigen Proben gewonnen worden. Die schlechte Substratoberfläche kann Ursache für gestörtes Schichtwachstum und daraus folgende starke Stöchiometrieschwankungen und andere Probeninhomogenitäten sein. Zusammenfassend läßt sich sagen:

In den Grenzen der hier erreichten Auflösung bei den Röntgen- und Rutherford-Rückstreueuntersuchungen kann für die VN-14 bzw. VN-15 Chargen, die zur Messung des partiellen Isotopeneffektes verwendet werden, kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen T_c und strukturellen Daten gefunden werden, da auf Grund der

Probeninhomogenitäten jeweils die Übergangstemperatur der ungestörten Kristallite mit höchster vorkommender Stöchiometrie registriert wird. Wegen der identischen Herstellungsbedingungen der Schichten, insbesondere der Vergleichschargen IV, V, D und E, die an aufeinanderfolgenden Tagen bei optimalen und unveränderten apparativen Bedingungen aufgestäubt wurden, und der Analyseergebnisse, die die Vergleichbarkeit von Sauerstoffgehalt, Gitterparameters und Vorzugsorientierungen zeigen, wird die Messung des Isotopieeffekts an diesen Schichten möglich.

6.2 Vergleich mit den theoretischen Modellen

Die theoretischen Überlegungen zum Isotopeneffekt eines Hartstoffes wurden bereits in Kap. I dargestellt. Die dort gezeigten

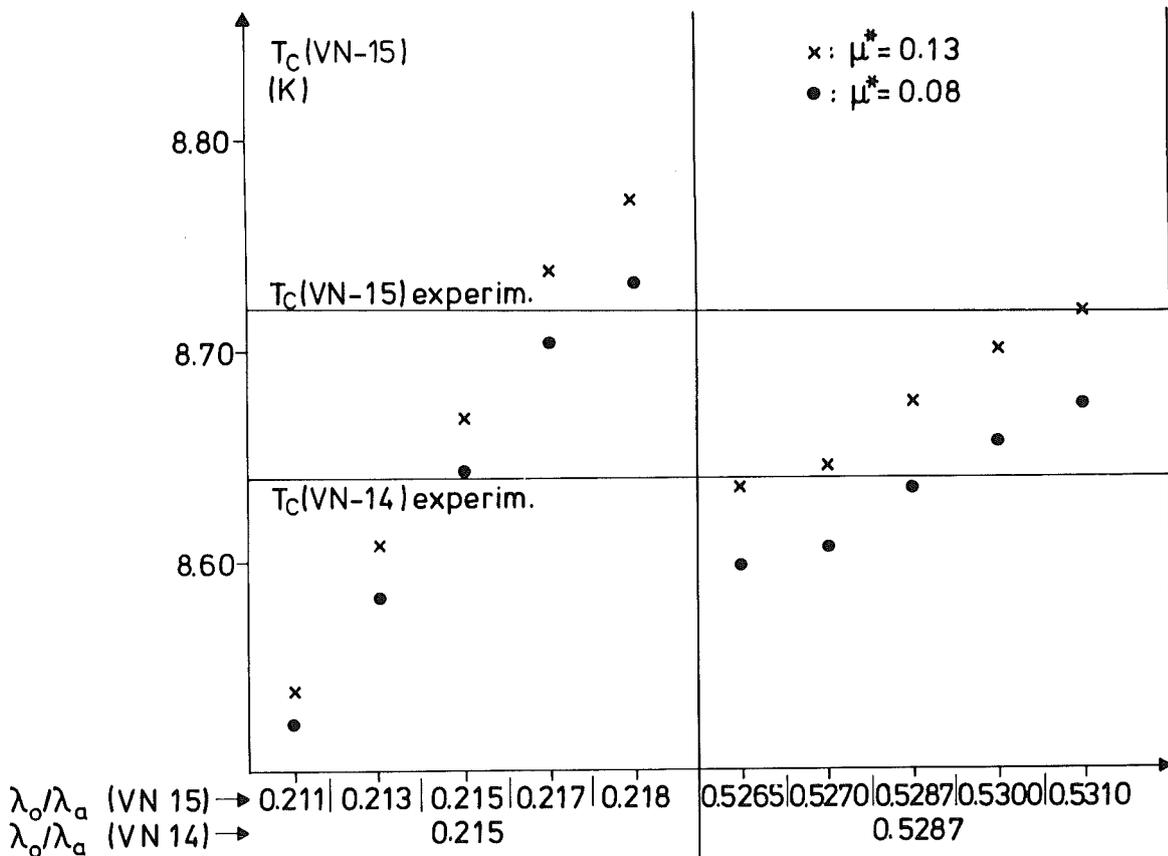


Abb. 31 Übergangstemperatur T_c von VN-15, berechnet als Funktion von $(\lambda_o/\lambda_a$ (VN-14), λ_o/λ_a (VN-15)) mit $\mu^* = 0,13$ und $\mu^* = 0,08$. Für λ_o/λ_a (VN-14) = 0,215 wird die gemessene Isotopieverschiebung durch λ_o/λ_a (VN-15) \approx 0,217 verifiziert, für λ_o/λ_a (VN-15) = 0,5287 durch λ_o/λ_a (VN-15) = 0,5310, also in beiden Fällen durch eine wachsende optische Elektron-Phonon-Kopplung.

Rechnungen zur Isotopieverschiebung als Funktion des Quotienten λ_o/λ_a (der wiederum eine Funktion der wirksamen Elektron-Ion-Potentiale ist) und von μ^* werden speziell für VN durchgeführt. Dabei wird von einem $T_c = 8,64$ K für VN-14 ausgegangen und die sich ergebenden Übergangstemperaturen für VN-15 als Funktion von λ_o/λ_a und μ^* berechnet. Abb. 31 zeigt die Abhängigkeit von λ_o/λ_a für $\mu^* = 0,13$ und $\mu^* = 0,08$.

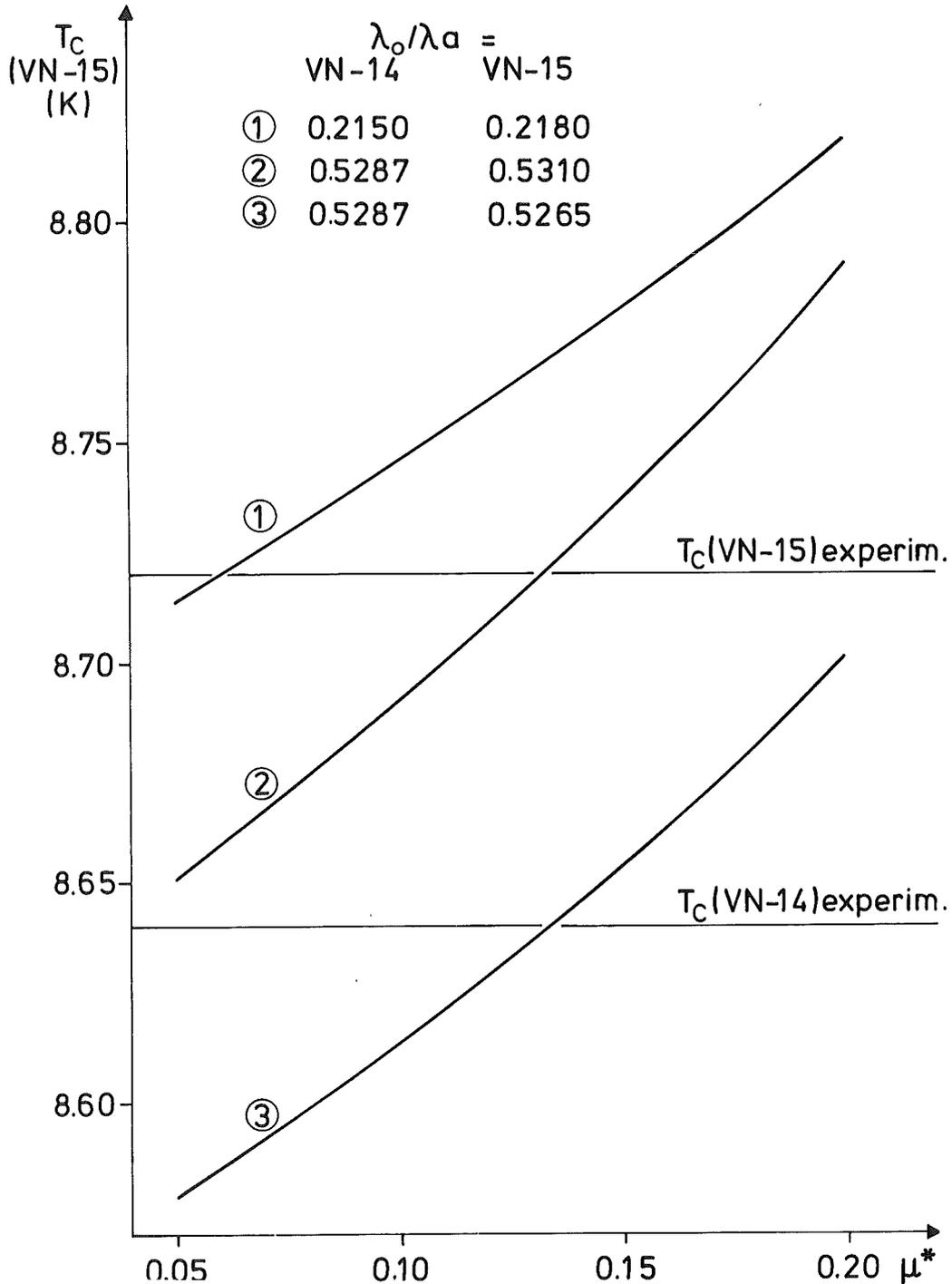


Abb. 32 Übergangstemperatur von VN-15 als Funktion von μ^* für einige λ_o/λ_a .

Unterschiede in λ_o/λ_a haben deshalb keinen Effekt auf T_c , da in der Rechnung für jedes λ_o/λ_a der Parameter λ so angepaßt wird, daß sich die Übergangstemperatur von VN-14 zu 8,64 K ergibt. Der Einfluß der optischen Phononen hat in Wirklichkeit einen starken Einfluß auf den Absolutbetrag von T_c , wie in Kap. 2, Abb. 3 gezeigt wurde. Aus den Ergebnissen kann wegen der Anpassung von λ keine Aussage über die Größe der Elektron-Ion-Potentiale gemacht werden. Der Einfluß von λ_o/λ_a wird dagegen in den durchgeführten Rechnungen sichtbar. Die jeweils maximale Verschiebung ergibt sich, wenn man im Modell des freien Elektronengases für Vanadium und Stickstoff gleiche, nicht interferierende Elektron-Ion-Potentiale annimmt. Dann würde sich bei $\mu^* = 0,13$ ein Isotopeneffekt von 0,15 K ergeben. Im realistischeren Bild interferierender, d.h. langreichweitig schwächerer Elektron-Ion-Potentiale, wie sie aus den Bandstrukturberechnungen /11/ /17/ folgen, ändert sich λ_o/λ_a weniger oder wird sogar mit wachsender Masse kleiner.

Aus dem hier gemessenen Effekt folgt eine Verstärkung von λ_o/λ_a mit Zunahme der leichten Masse, und zwar sowohl für $\mu^* = 0,13$ wie auch für $\mu^* = 0,08$, d.h. im gesamten realen Bereich von μ^* .

Abb. 32 zeigt, daß ΔT_c eine fast lineare Funktion von μ^* ist. Die Werte von Schwarz und Weinberger /11/ können nicht über μ^* an die gemessene Isotopieverschiebung angepaßt werden, da Systeme mit $\mu^* > 0,2$ unrealistisch sind /16/. Auch unter der Annahme großer μ^* müßte λ_o/λ_a mit der leichten Masse ansteigen. Wäre die Bandstruktur von VN bekannt, könnte man μ^* aus den vorliegenden Messungen berechnen.

Als Ergebnis dieses ersten Versuchs, die Isotopieverschiebung an einem Hartstoff zu messen, ergibt sich damit folgende Aussage: Der hier gemessene inverse Isotopeneffekt von $0,08 \pm 0,01$ K ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Berechnungen von Rietschel /3/ /18/. Abweichungen entstehen aus den Unterschieden zwischen den tatsächlich wirksamen Elektron-Ion-Potentiale und dem Potential des freien Elektronengases.

Mit den aus den Bandstrukturberechnungen von Schwarz und Weinberger folgenden $\lambda_o/\lambda_a = 0,5287$ für VN-14 bzw. $0,5265$ für VN-15 ergibt sich bei $\mu^* = 0,13$ eine Isotopieverschiebung von $- 0,03$ K. Dies

steht im Widerspruch zu den hier durchgeführten Messungen. Zuverlässige Bandstrukturberechnungen für VN könnten den Einfluß der optischen Phononen auf T_C sowie die Stärke der effektiven Coulomb-Abstoßung klären.

Diese Arbeit wurde im Institut für Angewandte Kernphysik im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Rietschel danke ich für Überlassung des Themas und die vielen hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W. Buckel möchte ich für die anregenden Gespräche danken.

Herrn Dr. O. Meyer und Herrn F. Ratzel danke ich für die Betreuung der Arbeit an der Kathodenzerstäubungsanlage, Herrn Dipl.-Phys. G. Linker für die Unterstützung bei den Rückstreuungsmessungen.

Herrn H. John danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen, Frau J. Steigleder und Frau B. Lingenfelder für die Ausführung der Schreibarbeiten.

Meinem Mann danke ich für seine Unterstützung und die partnerschaftliche Übernahme von Haus- und Kinderbetreuung. Dadurch wurde die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht.

Literatur:

- /1/ J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer:
Theory of superconductivity, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- /2/ I.R. Gommersall, B.L. Gyorffy:
A simple theory of the electron-phonon mass enhancement in transition metal compounds, J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1204 (1974)
- /3/ H. Rietschel:
Electron - optical phonon coupling in superconductors, Z. Phys. B22, 133 (1975)
- /4/ A. Eichler, H. Wühl, B. Stritzker:
Tunneling experiments on superconducting Palladium-Deuterium alloys, Solid State Comm. 17, 213 (1975)
- /5/ J. Geerk:
Tunneluntersuchungen an supraleitendem Niobkarbid, KFK-Bericht Nr. 2140 der Ges. f. Kernforschung mbH, Karlsruhe
- /6/ H.R. Zeller:
The effect of lattice instabilities on superconducting and other properties in TaC_x, Brown Boveri Research Report KLR-71-18 (1971)
- /7/ H. Hahn:
Über das System Vanadium-Stickstoff, Z. f. Anorgan. Allgem. Chemie 258, 58 (1949)
- /8/ G.F. Hardy, J.K. Hulm:
The superconductivity of some transition metal compounds, Phys. Rev. 93, 1004 (1954)
- /9/ N. Pessall, R.E. Gold, H.A. Johansen:
A Study of superconductivity in interstitial compounds, J. Phys. Chem. Solids 29, 19 (1968)
- /10/ L.E. Toth, C.P. Wang, C.M. Yen:
Superconducting critical temperature of nonstoichiometric transition metal carbides and nitrides, Acta Met. 14, 1403 (1966)
- /11/ K. Schwarz, P. Weinberger:
On the problem of electron-phonon-interaction in transition metal compounds, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, L573 (1975)
- /12/ E. Maxwell:
Isotope effect in the superconductivity of Mercury, Phys. Rev. 78, 477 (1950)
- /13/ C.A. Reynolds et al.:
Superconductivity of isotopes of mercury, Phys. Rev. 78, 487 (1950)
- /14/ N.N. Bogoliubov:
On a new method in the theory of superconductivity, Nuovo Cimento 7, 794 (1958)

- /15/ D. Allender, J. Bray, J. Bardeen:
Model of an exciton mechanism of superconductivity, Phys. Rev.
B7, 1020 (1972)
- /16/ W.L. McMillan:
Transition temperature of strong-coupled superconductors,
Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- /17/ B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos:
Electron-phonon interaction and superconductivity in
transition metals and transition-metal carbides, Phys. Rev.
Lett. 32, 1193 (1974)
- /18/ H. Rietschel, private Mitteilung
- /19/ W. Reichardt, private Mitteilung
- /20/ J.R. Gavaler, J.K. Hulm, M.A. Janocko, C.K. Jones:
Preparation and superconducting properties of thin films of
transition metal interstitial compounds, The journal of vac.
sci. and techn. 6, 177 (1968)
- /21/ G.W. Reppel, E.J. Saur:
Superconducting proximity effect of NbN, Journ. of Low Tem.
Phys. 17, 287 (1974)
- /22/ G. Oya, Y. Onodera:
Transition temperatures and crystal structure of single
crystal and polycrystalline NbN_x films, J. of Appl. Phys.
45, 1389 (1974)
- /23/ H.F. Winters, E. Kay:
Influence of surface absorption characteristics on reactively
sputtered film grown in the biased and unbiased modes,
J. of Appl. Phys. 43, 794 (1972)
- /24/ C. Neugebauer:
Condensation, Nucleation and Growth of Thin Films. In: Maissel,
Glann (Hrsg.): Handbook of Thin Film Technology, McGraw Hill
Book Company 1970, Kap. 8
- /25/ G. Brauer, W.D. Schnell:
Zur Kenntnis des Systems Vanadium-Stickstoff, J. Less-Common
Metals 6, 326 (1964)
- /26/ R.W. Vook, F. Witt:
Structure and annealing behavior of metal films deposited
on substrates near 80 °K, I: Copper films on glass,
J. of vac. Sci and Techn. 2, 49 (1965)
- /27/ J.B. Nelson, D.P. Riley:
An experimental investigation of the extrapolation methods in
the derivation of accurate unit - cell dimensions of crystals,
Proc. Phys. Soc. (London) 57, 160 (1945)
- /28/ F. Witt, R.W. Vook:
Thermally induced strains in cubic metal films, J. Appl. Phys.
39, 2773 (1968)

- /29/ O. Meyer, J. Gyulai, J.W. Mayer:
Analysis of amorphous layers on Silicon by backscattering
analysis and channeling effect measurements, *Surface Science*
22, 263 (1970)
- /30/ J.F. Ziegler, W.K. Chu:
Energy loss and backscattering of ^4He ions in matter;
IBM Research, RC 4288 (1973)
- /31/ J.F. Ziegler, W.K. Chu, J.S.-Y. Feng:
Estimates of the energy loss of ^4He ions in solids of N, O, F,
Ne, Cl, Ar, Br, Kr, Y and Xe (unpublished)
- /32/ W. Whaling:
The energy loss of charged particles in matter, in:
S. Flügge: *Handbuch der Physik*, Bd. XXXIV, Korpuskeln und
Strahlung in Materie II, Springer Verlag (1958)
- /33/ W.K. Chu et al.:
Backscattering analysis. In : Catania Working Data (Hrsg.:
E. Rimini and J.W. Mayer), U.S.-Italy Seminar Catania, July 1974
- /34/ W. Wagner, D. Ast, J.R. Gavaler:
Electron microscopic evidence for a columnar void-type struc-
ture in sputtered NbN films, *J. Appl. Phys.* 45, 465 (1974)
- /35/ G.F. Hardy, J.K. Hulm:
The superconductivity of some transition metal compounds,
Phys. Rev. 93, 1004 (1954)
- /36/ O. Meyer, G. Linker, B. Kraeft:
Validity of Bragg's rule in sputtered superconducting NbN
and NbC films of various compositions, *Thin Solid Films*,
19, 217 (1973)
- /37/ V.A. Epel'baum, B.F. Ormont:
O nekotorych svojstvach real'nykh kristallov nitrida
vanadija, *Zh. Fiz. Khim.* 21, 3 (1947)
- /38/ C.C. Koch, J.O. Scarbrough, D.M. Kroeger:
Effects of interstitial oxygen on the superconductivity
of niobium, *Phys. Rev.* B9, 888 (1974)
- /39/ L.E. Toth:
Transition metal carbides and nitrides, Academic Press
p. 221 (1971)

SERIE b

| CHARGE | Argon- Partial- druck ($\times 10^{-2}$ T) | Stickstoff- Partial- druck ($\times 10^{-2}$ T) | Substrat- tempera- tur ($^{\circ}$ C) | Sputter- zeit (min) | T _C (K) Mitte Quarzscheibe ($\pm 0,01$ K) | \bar{a} (\AA) | d(\AA) Schicht- dicke | γ (at%) | Sauerstoff- gehalt (at%)($\pm 50\%$) |
|--------|--|---|---|---------------------------|---|----------------------------|--|-----------------|--|
| A | 1.9 | 1.9 | 80 | 30 | 8.71 | 4.129 | 4800 | | |
| VII | 2.0 | 2.0 | 770 | 30 | 8.48 | 4.124 | 5000 | 0.83 \pm 30 % | 7 |
| VIII | 2.0 | 2.0 | 770 | 30 | 8.50 | 4.127 | | | |
| IX | 2.0 | 1.9 - 2.2 | 790 | 30 | 8.54 | 4.124 | 4900 | | |
| B | 2.0 | 1.8 - 2.2 | 745 | 20 | 8.68 | 4.126 _{extr} | 3250 | 0.98 \pm 14 % | 2 |
| 6 | 1.9 | 1.7 - 2.1 | 740 | 20 | 8.56 | 4.127 | 4700 | | |
| F | 1.9 | 2.1 - 1.7 | 730 | 20 | 8.62 | 4.122 | 3430 | 0.92 \pm 17 % | 2 |
| X | 2.0 | 1.8 - 2.2 | 770 | 30 | 8.42 | 4.122 | 5100 | | |
| XI | 2.1 | 1.8 - 2.2 | 770 | 20 | 8.45 | 4.136 | 3350 | 0.90 \pm 7 % | 1.5 |
| I | 2.0 | 2.0 - 2.4 | 790 | 20 | 8.64 | 4.130 | 3000 | 0.99 \pm 8 % | 1.5 |
| XII | 2.0 | 2.0 - 2.3 | 790 | 20 | 8.40 | 4.134 | 3280 | 0.86 \pm 19 % | 4 |

SERIE b

| CHARGE | Argon- Partial- druck ($\times 10^{-2}$ T) | Stickstoff- Partial- druck ($\times 10^{-2}$ T) | Substrat- tempera- tur ($^{\circ}$ C) | Sputter- zeit (min) | T _c (K) Mitte Quarzscheibe ($\pm 0,01$ K) | \bar{a} (Å) | d(Å) Schicht- dicke | Y(at%) | Sauerstoff- gehalt (at%)($\pm 50\%$) |
|------------------|--|---|---|---------------------------|---|-----------------------|---------------------------|-----------------|--|
| C | 2.0 | 1.6 - 2.3 | 770 | 20 | 8.66 | 4.125 _{extr} | 3900 | 0.91 \pm 16 % | 1 |
| H | 2.4 | 1.6 | 760 | 20 | 8.34 | 4.13 | 3100 | 0.94 \pm 16 % | 1.5 |
| VI | 2.0 | 2.3 - 1.6 | 740 | 20 | 8.54 | 4.125 _{extr} | 3030 | 0.85 \pm 15 % | 1 |
| II | 2.0 | 1.7 - 2.3 | 770 | 20 | 8.61 | 4.126 _{extr} | 3590 | 0.77 \pm 29 % | 4.5 |
| D | 2.0 | 2.0 - 2.2 | 780 | 20 | 8.69 | 4.129 _{extr} | 3700 | 0.89 \pm 15 % | 2.5 |
| III | 2.0 | 1.9 - 2.1 | 760 | 20 | 8.63 | 4.129 _{extr} | 3100 | 1.00 \pm 18 % | 3 |
| IV | 2.0 | 1.6 - 2.3 | 770 | 20 | 8.64 | 4.130 _{extr} | 3700 | 0.87 \pm 14 % | 2 |
| E | 2.0 | 1.6 - 2.3 | 780 | 20 | 8.72 | 4.129 _{extr} | 3550 | 0.97 \pm 16 % | 2 |
| V | 2.0 | 1.6 - 2.3 | 785 | 20 | 8.62 | 4.127 | 3060 | 0.81 \pm 15 % | 3 |
| T _{ZI1} | 1.3 | 1.9 - 2.2 | 50 | 45 | 7.74 | 4.137 _{extr} | 7200 | 1.09 \pm 34 % | 12 |
| T _{ZI2} | 0.9 | 0.7 - 0.9 | 50 | 45 | 7.54 | 4.142 _{extr} | 8800 | 0.95 \pm 29 % | |