

KfK 3146  
März 1981

# **Supraleitende Eigenschaften und Struktur ionenbeschossener Übergangsmetallschichten**

G. Linker  
Institut für Angewandte Kernphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 3146

Supraleitende Eigenschaften und Struktur  
ionenbeschossener Übergangsmetallschichten\*

G. Linker

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## ABSTRACT

### SUPRALEITENDE EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR IONENBESCHOSSENER ÜBERGANGSMETALLSCHICHTEN

Es wird der Einfluß von Ionenimplantation und Ionenbestrahlung auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  sowie die normaleleitenden und strukturellen Eigenschaften in den Übergangsmetallen Vanadium, Niob und Molybdän untersucht. Die Übergangsmetalle werden durch Aufdampfen im UHV unter verschiedenen Bedingungen hergestellt. Der Durchschuß verunreinigungsfreier Schichten mit Edelgasionen bewirkt nur einen kleinen Effekt auf  $T_c$ . Dagegen beobachtet man bei der homogenen Implantation mit chemisch aktiven Verunreinigungen erhebliche  $T_c$ -Änderungen.

In Niob bewirkt die Implantation von Stickstoff eine kontinuierliche  $T_c$ -Abnahme als Funktion der Konzentration bis zur Nachweisgrenze (1.2 K). Die  $T_c$ -Abnahme ist mit einer Zunahme des Restwiderstandes und mit einer Herabsetzung des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  verbunden. Auch der thermische Anteil des Widerstandes nimmt ab. Ein einheitlicher Zusammenhang zwischen  $T_c$  und  $r$  deutet auf eine einheitliche Defektstruktur, die mit der  $T_c$ -Abnahme verbunden ist, und die durch ein Modell kleiner statischer Verlagerungen (0.1 - 0.2 Å) der Wirtsgitteratome beschrieben wird. Diese Defektstruktur wird durch die implantierten Verunreinigungen stabilisiert. Vanadium zeigt ein ähnliches Verhalten wie Niob.

In Molybdän führt die Implantation von Stickstoff, Phosphor und Schwefel in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur zu  $T_c$ -Erhöhungen bis auf maximal 9.2 K. Der maximale  $T_c$ -Wert wird einer stark gestörten amorphen Phase des Molybdän zugeschrieben, die durch eine optimale Konzentration (ca. 20 at.%) geeigneter Verunreinigungen stabilisiert wird. Der Amorphisierungsprozeß als Funktion der Verunreinigungskonzentration, der mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurde, ist abhängig von der implantierten Ionensorte.

Im mikroskopischen Bild der Supraleitung werden die  $T_c$ -Änderungen in den implantierten Schichten vornehmlich auf eine Änderung der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante zurückgeführt. Für Vanadium und Niob stimmt dabei der experimentell gewonnene Zusammenhang,  $T_c$  als Funktion des Restwiderstandes, mit einer semiempirischen Rechnung von Mattheiss und Testardi überein.

## SUPERCONDUCTING PROPERTIES AND STRUCTURE OF ION BOMBARDED TRANSITION METAL LAYERS

The influence of ion implantation and ion irradiation on the superconducting transition temperature  $T_c$ , on the normal conducting properties and the structure has been investigated in the transition metals vanadium, niobium and molybdenum. Thin films of the transition metals have been prepared by evaporation in UHV. The irradiation of impurity-free layers with noble gas ions only slightly affects  $T_c$ . After homogeneous implantation of chemically active impurities however considerable changes of  $T_c$  have been observed.

In niobium the implantation of nitrogen leads to a continuous depression of  $T_c$  as a function of concentration down to the detection limit (1.2 K). This depression is related to a decrease of the residual resistance ratio  $r$  and an increase of the residual resistivity. Also the thermal part of the resistivity decreases. A unique relationship between  $T_c$  and  $r$  indicates a defect structure which is closely related to the  $T_c$ -depressions. This defect structure is described by a model of small static displacements (0.1 - 0.2 Å) of the host lattice atoms, and is stabilized by the implanted impurity atoms. Vanadium reveals a similar behaviour like that observed for niobium.

In molybdenum the implantation of nitrogen, phosphorus or sulphur, depending on substrate temperature, leads to a maximum  $T_c$ -increase of 9.2 K. This maximum  $T_c$  value is ascribed to a strongly distorted amorphous phase of molybdenum, which is stabilized by an optimum concentration (about 20 at.%) of suitable impurities. The amorphization procedure as a function of impurity concentration, which has been investigated by X-ray diffraction, was found to depend on the implanted ion species.

In the microscopic theory of superconductivity the  $T_c$ -changes are ascribed mainly to changes of the electronic density of states at the Fermi level. For vanadium and niobium the experimentally established relationship between  $T_c$  and the residual resistivity is well described by a semi-empirical calculation of Mattheiss and Testardi.

# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung .....	1
1. Experimentelle Methoden .....	4
1.1 Herstellung der Schichten .....	4
1.2 Ionenbeschuß der Schichten .....	4
1.2.1 Einige Grundlagen der Wechselwirkung schwerer Ionen mit Materie .....	5
1.2.2 Reichweite und Reichweitenstreuung .....	10
1.2.3 Defekterzeugung .....	11
1.2.4 Ein Verfahren zur Erzeugung homogener Implan- tationsprofile .....	13
1.2.5 Implantations- und Bestrahlungsexperimente .....	17
1.3 Anlaßexperimente .....	20
1.4 Rutherford-Rückstreuung .....	20
1.5 Defektanalyse mit Hilfe des Channellingeffektes .....	27
1.6 Röntgenbeugungsuntersuchungen .....	29
1.6.1 Apparatives .....	30
1.6.2 Bestimmung des Gitterparameters .....	31
1.6.3 Untersuchungen zur Defektstruktur .....	33
1.7 Bestimmung der Übergangstemperatur zur Supraleitung $T_c$ , des Restwiderstandsverhältnisses $r$ und des spezifischen Widerstandes $\rho$ .....	36
2. Ergebnisse .....	37
2.1 Unbestrahlte Schichten .....	37
2.1.1 Optimierte Herstellungsbedingungen .....	37
2.1.2 Aufdampfen in reaktiver Gasatmosphäre .....	45
2.2 Bestrahlte Schichten .....	50
2.2.1 Das Durchschußexperiment .....	50
2.2.2 Das Implantationsexperiment .....	56
2.2.3 Strukturelle Untersuchungen an V und Nb mit Hilfe der Röntgenbeugung .....	66
2.2.4 Ergebnisse der Implantationsexperimente an Molybdän .....	74
2.2.5 Strukturelle Eigenschaften der implantierten Molybdän-Schichten .....	79

	Seite
2.2.6 Diskussion der Implantations- experimente in Molybdän .....	91
2.2.7 Untersuchungen der Defektstruktur mit Hilfe der Channellingmethode .....	95
3. Zusammenfassende Diskussion .....	100
3.1 Strukturelle Eigenschaften .....	100
3.2 Normalleitende und supraleitende Eigenschaften .....	102
3.3 Diskussion im mikroskopischen Bild der Supraleitung .....	104
Literaturverzeichnis .....	109

## EINLEITUNG

Strukturelle Störungen, d.h. Abweichungen vom idealen Kristallaufbau, haben einen wesentlichen Einfluß auf die physikalischen und insbesondere auch auf die supraleitenden Eigenschaften eines Festkörpers. Die Untersuchung des Einflusses struktureller Störungen auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  aber auch auf die anderen kritischen Größen wie kritischer Strom oder kritisches Feld ist daher seit geraumer Zeit ein aktuelles Forschungsgebiet, da hier z.T. auch technisches Interesse im Vordergrund steht.

Die Störungen im Festkörper können dabei auf ganz verschiedene Weise erzeugt werden. Ein hoher Störgrad in dünnen Schichten kann z.B. durch abschreckende Kondensation auf kalte Substrate eingefroren werden. Diese Methode wurde erstmals von Buckel und Hilsch /1,2/ angewandt, wobei für einige Metalle wesentliche  $T_c$ -Änderungen beobachtet wurden. Alternative Methoden zur abschreckenden Kondensation sind z.B. die Kathodenzerstäubung oder das Aufdampfen binärer Systeme.

Mit Hilfe dieser Verfahren wurden auch in Übergangsmetallen Phasen erzeugt, die sich in ihren supraleitenden und strukturellen Eigenschaften ganz wesentlich von denen des massiven Materials unterscheiden. Einige Ergebnisse für Übergangsmetalle, die im folgenden kurz beschrieben werden, sind dabei z.T. widersprüchlich insbesondere hinsichtlich der Rolle von Verunreinigungen bei der Stabilisierung gestörter Phasen.

Schmidt et al. /3/ fanden in einer ganzen Reihe von Übergangsmetallen, die bei Raumtemperatur in Edelgasatmosphäre aufgestäubt wurden, geänderte  $T_c$ -Werte. Ähnliche Übergangstemperaturen hatten Proben, die durch abschreckende Kondensation hergestellt worden waren /4,5/. Im Gegensatz zu den abschreckend kondensierten Schichten waren die Proben von Schmidt et al. nicht amorph und auch bei Zimmertemperatur stabil; sie wiesen jedoch eine erhebliche Gitteraufweitung auf. Chopra et al. /6/ fanden in einigen Übergangsmetallen, die als massiver Festkörper eine kubisch-raumzentrierte Struktur haben, in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern im Sputteringprozeß kubisch-flächenzentrierte Modifikationen. So beschreiben sie z.B. Molybdän als reine elementare Phase mit kubisch-flächenzentrierter Struktur und einem  $T_c$ -Wert von 6,2 K. Nagata und Shoji /7/ fanden in Mo ähnliche Modifikationen.

Diese wurden jedoch der Bildung von  $\text{Mo}_2\text{N}$  zugeschrieben, da sie nur in Proben beobachtet wurden, die bei hohem Restgasdruck hergestellt worden waren. Einen wesentlichen Einfluß von Verunreinigungen auf  $T_c$  und die Stabilität amorpher abschreckend kondensierter Übergangsmetalle haben auch Schröder et al. /8/ in Nb und Mo und Kuzmenko et al. /9/ in V gefunden. Bekannt ist schließlich auch der große Einfluß gelöster Verunreinigungen auf  $T_c$  in Übergangsmetallen. So wird z.B. in kristallinem Nb  $T_c$  durch gelösten Sauerstoff bis zur Löslichkeitsgrenze um etwa 1 K per at.% herabgesetzt /10,11/.

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß bei den oben beschriebenen Methoden zur Erzeugung von Gitterstörungen ganz unterschiedliche Störungen beobachtet werden; der Grad der strukturellen Störungen kann dabei experimentell nur schwer eingestellt werden. Bestrahlungsexperimente mit Ionen bieten im Gegensatz dazu die Möglichkeit, in begrenzten Bereichen Defekte quantitativ zu erzeugen. In dünnen Schichten kann man dabei gleichzeitig sowohl eine homogene Dotierung mit Fremdionen als auch einen Einbau von Störungen durch den Energieübertrag der eingeschossenen Ionen auf die Wirtsgitteratome erreichen. Eine Bestrahlung der Schichten im Durchschußexperiment, so daß die Ionen erst im Substrat zur Ruhe kommen, erlaubt dabei eine Trennung von Dotierungs- und "reinen" Defekt-Effekten. Bestrahlungsexperimente mit Neutronen und leichten Ionen sind vielfach zur Erzeugung von Haftzentren für Flußschläuche durchgeführt worden /12,13/, wobei jedoch nur geringe  $T_c$ -Änderungen auftraten. Starke  $T_c$ -Änderungen sind dagegen nach Implantation schwerer Ionen in V und Nb /14-17/ beobachtet worden. Der mögliche Einfluß von Verunreinigungen wurde dabei nicht berücksichtigt, und es wurden auch keine Strukturuntersuchungen durchgeführt.

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Implantation (Dotierung) und Bestrahlung (Erzeugung von Eigendefekten) auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung,  $T_c$ , in den Übergangsmetallen Vanadium, Niob und Molybdän zu untersuchen und die auftretenden Änderungen mit strukturellen Störungen in Zusammenhang zu bringen. Der Einfluß chemisch aktiver Verunreinigungen auf die Stabilisierung von Defektstrukturen war dabei von besonderem Interesse. Kristallines Vanadium und Niob haben hohe  $T_c$ -Werte von 5,4 K bzw. 9,3 K, während Molybdän ein niedriges  $T_c$  von 0,9 K hat. Ein Vergleich der Ergebnisse

an den verschiedenen Elementen sollte zeigen, ob Änderungen von  $T_c$  durch einheitliche Defektstrukturen (z.B. über eine Verschmierung der Zustandsdichte) beschrieben werden können, oder ob die beobachteten Effekte elementspezifisch sind.

Im Verlaufe dieser Arbeit werden zunächst die experimentellen Methoden und einige Grundlagen der Ionenimplantation und der Defekterzeugung beschrieben. Im einzelnen sind dies Experimente zur Schichtherstellung und zur Änderung der Eigenschaften durch Ionenbeschuss einschließlich der Beschreibung der Defekterzeugung und der Erstellung homogener Implantationsprofile. Es werden dann die Analysemethoden zur Charakterisierung der Schichten vorgestellt. Es sind dies insbesondere die Rutherfordrückstreuung zur Bestimmung der Schichtdicke, der Homogenität der Proben und der Konzentration von Verunreinigungen sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen, die zur Bestimmung der Defektstruktur durchgeführt wurden. In einem weiteren Kapitel werden dann die mit den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse an unbestrahlten, bestrahlten und implantierten Proben dargestellt. Zum Schluß werden die Ergebnisse zusammenfassend diskutiert. Einige Ergebnisse zum Einfluß von Implantation und Bestrahlung auf  $T_c$  und Struktur von Übergangsmetallen sind bereits in verschiedener Form veröffentlicht worden /18-23/.

# 1. EXPERIMENTELLE METHODEN

## 1.1 Herstellung der Schichten

Die Vanadium-, Niob- und Molybdänschichten, die als Ausgangsmaterial für die Experimente in dieser Arbeit dienten, wurden durch Aufdampfen im UHV mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone hergestellt. Als Aufdampfmaterial diente V, Nb und Mo mit einer Reinheit von 99,99 %. Die Schichten wurden auf amorphe Quarz-, pyrolitische Kohlenstoff- und z.T. auch auf einkristalline Saphir-Substrate, die alle Abmessungen von 50 mm x 5 mm x 1 mm hatten, aufgedampft. Vor dem Aufdampfen wurden die Substrate getempert und befanden sich dann während des Aufdampfens entweder auf Raumtemperatur oder wurden auf erhöhter Temperatur von 500-800°C gehalten. Der Druck in der Aufdampfkammer vor dem Aufdampfen betrug typisch  $2 \times 10^{-9}$  Torr. Im Aufdampfprozeß wurde zunächst auf eine Blende aufgedampft, um die Getterwirkung der verdampften Materialien zur Verbesserung des Vakuums auszunützen. Während des Aufdampfens hing der Druck in der Kammer von der Aufdampfrate ab und betrug z.B. für V  $5 \times 10^{-9}$  Torr bei Aufdampfzeiten von 10 Å/s und  $1 \times 10^{-7}$  Torr bei der maximal erreichbaren Rate von 160 Å/s. Typische Aufdampfzeiten für Nb und Mo waren 30 Å/s bei  $5 \times 10^{-8}$  Torr. Die Aufdampfzeit und die Gesamtschichtdicke während des Aufdampfens wurden mit Hilfe eines Quarzoszillators überwacht.

Außer unter den optimal erreichbaren Bedingungen wurden einige Schichten auch in reaktiver Gasatmosphäre (Sauerstoff, Stickstoff) aufgedampft, wobei der Partialdruck dieser Gase mit einem Nadelventil eingestellt wurde und im Bereich von  $5 \times 10^{-8}$  bis  $1 \times 10^{-5}$  Torr lag. Einige Herstellungsparameter sind gemeinsam mit den Ergebnissen in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

## 1.2 Ionenbeschuß der Schichten

Der Ionenbeschuß der Schichten wurde in dieser Arbeit auf zwei verschiedene Arten vorgenommen. Im Implantationsexperiment wurden die Schichten möglichst homogen mit Fremdatomen dotiert, wobei beim Abbremsvorgang der eingeschossenen Ionen natürlich auch Defekte produziert wurden. Im Durchschußexperiment wurde die Energie der Ionen so hoch gewählt, daß diese erst im Substrat zur Ruhe kamen und lediglich auf ihrem Wege durch eine Schicht aufgrund ihrer Wechselwirkung mit den Targetatomen Defekte erzeugten.

Für beide Experimente ist der Abbremsvorgang der eingeschossenen Ionen, der sowohl ihre Reichweite, ihre Verteilung als auch die Defekterzeugungsrate als Funktion der Tiefe bestimmt, von entscheidender Bedeutung. Einige Grundlagen der Wechselwirkung schneller Ionen mit Materie, die in der Literatur ausführlich beschrieben wurden /24-26/, sollen im folgenden, soweit sie den Energiebereich, der für die Ionenimplantation in Frage kommt (10-400 keV), betreffen, kurz aufgeführt werden.

### 1.2.1 Einige Grundlagen der Wechselwirkung schwerer Ionen mit Materie

Als zentraler Begriff steht hier der des spezifischen Energieverlustes  $(-dE/dx)$ , wobei E die Energie eines Teilchens und x die Tiefe bedeutet. Die Wechselwirkung eines Ions mit Targetatomen, die zum Energieverlust führt, erfolgt im wesentlichen durch zwei Prozesse, nämlich die elastische Streuung an den (abgeschirmten) Atomkernen (nukleare Prozesse) und die Wechselwirkung mit den Elektronen (elektronische Prozesse). Sieht man näherungsweise von der Korrelation zwischen beiden Prozessen ab, so kann man schreiben:

$$(-dE/dx) = (-dE/dx)_n + (-dE/dx)_e .$$

Der Anteil der Einzelprozesse am Gesamtenergieverlust hängt sehr stark von der Geschwindigkeit der Ionen ab. Für hohe Geschwindigkeiten dominiert der elektronische Term. Bei kleineren Geschwindigkeiten, die bei Energien, die im Bereich der Ionenimplantation verwendet werden, vorkommen, spielen neben den elektronischen Prozessen auch Kernbremsstöße eine wesentliche Rolle.

#### Elektronischer Energieverlust

Den elektronischen Energieverlust kann man in dem o.g. Energiebereich nach Lindhard und Scharff /27/ näherungsweise als einen kontinuierlichen Prozeß ansehen, in dem der Energieverlust proportional zur Geschwindigkeit des Ions ist.

Unter Einführung dimensionsloser reduzierter Größen für Energie und Reichweite erhalten Lindhard, Scharff und Schiøtt (LSS) /28/:

$$(-d\varepsilon/d\rho)_e = k \varepsilon^{1/2} . \tag{1}$$

Die reduzierte Energie ist dabei definiert als

$$\epsilon = E a M_2 / Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2);$$

dabei bedeuten  $Z_1, Z_2$  und  $M_1, M_2$  die Ordnungszahlen bzw. die Massen von Projektil und Target, und  $a = 0,885 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$  ist der Thomas-Fermi-Abschirmparameter mit  $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$  (Bohrscher Radius).

Für die reduzierte Eindringtiefe gilt:

$$\rho = k \cdot N \cdot M_2 a^2 4\pi M_1 / (M_1 + M_2)^2,$$

wobei  $N$  die atomare Dichte des Targets ist.

$k$  ist schließlich eine Konstante, die in komplizierter Weise von den Massen- und Ordnungszahlen von Projektil und Target abhängt.

### Nuklearer Energieverlust

Der nukleare Energieverlust kommt durch die Wechselwirkung der Ionen mit den Kernen der Targetatome zustande. Im Energiebereich, der für die Ionenimplantation interessant ist, ist diese Wechselwirkung elastisch und wird als klassisches Zweikörperstreuproblem unabhängig von den Wechselwirkungen mit den Elektronen behandelt. Im Streuprozeß wird auf die ursprünglich ruhenden Targetatome Energie übertragen, so daß diese aus ihrer Gitterposition verlagert werden können und auch selbst wieder die Möglichkeit haben, durch die Wechselwirkung mit anderen Targetatomen, diese zu verlagern (Kaskade). Durch diese Prozesse werden also in einem Festkörper Defekte erzeugt.

Der nukleare Energieverlust ist nach Bohr /29/ gegeben durch:

$$(-dE/dx)_n = N \cdot \int_0^{T_m} T d\sigma(E, T), \quad (2)$$

mit  $T_m$  - maximal übertragbare Energie  
 $d\sigma(E, T)$  - differentieller Energieverlustquerschnitt für den Prozeß eines Energieübertrages zwischen  $T$  und  $T + dT$  bei gegebener Anfangsenergie  $E$ .

Für den differentiellen Streuquerschnitt gilt:  $d\sigma = 2\pi p dp$ , wobei  $p$  der Stoßparameter ist.  $d\sigma(E, T)$  wird berechnet, indem  $p$  als Funktion des Streuwinkels  $\Theta$  ausgedrückt wird, und  $\Theta$  durch die beim Stoß übertragene Energie  $T$  ersetzt wird. Die zur Beschreitung dieses Weges notwendigen Zusammenhänge sind aus der elastischen Streutheorie bekannt. Die bei einem Stoß übertragene Energie  $T$  ist:

$$T = T_m \cdot \sin^2 \Theta / 2 \quad \text{mit} \quad T_m = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E = \Lambda \cdot E,$$

wobei  $\Theta$  = Streuwinkel im Schwerpunktsystem.

Der Zusammenhang zwischen Stoßparameter  $p$  und Streuwinkel  $\Theta$  lautet:

$$\Theta = \pi - 2p \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr/r^2}{(1 - V(r)/E_1 - p^2/r^2)^{1/2}} \quad (3)$$

mit  $r$  = interatomer Abstand

$r_{\min}$  = minimaler Annäherungsabstand, der sich als Nullstelle des

Ausdrucks unter der Wurzel ergibt

$$E_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot E$$

Für das Potential  $V(r)$  in Formel (3) gibt es keinen geschlossenen Ausdruck, der für alle Stoßparameter Gültigkeit besäße; die Integration in (3) läßt sich auch nur für sehr wenige Formen von  $V(r)$  durchführen, so z.B. für ein reines Coulombpotential. Im Energiebereich der Ionenimplantation wird meist ein Coulombpotential mit einer geeigneten Abschirmfunktion  $\phi$  verwendet:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi \left( \frac{r}{a} \right)$$

Die zuverlässigsten Angaben für  $V(r)$  beruhen auf Berechnungen der Abschirmfunktionen aus statistischen Atommodellen, so z.B. des Thomas-Fermi (TF)-Modells. Der Nachteil dieser Methode ist, daß man für die Abschirmfunktion keinen geschlossenen Ausdruck bekommt. Es werden deshalb Konstanten anderer Potentiale in begrenzten Geltungsbereichen so bestimmt, daß ihr Verlauf mit TF möglichst gut übereinstimmt. Besonders bewährt haben sich hierbei die inversen Potenzpotentiale,

die insbesondere von Lindhard et al. /30/ behandelt werden. Für die Abschirmfunktion wird dabei folgende Form angegeben:

$$\phi(r/a) = \frac{k_s}{s} (a/r)^{s-1} \quad \text{mit}$$

$k_s$  = numerische Konstante  
 $s = 1, 2, \dots$  ,

die auf einen differentiellen Streuquerschnitt

$$d\sigma(T) = CE^{-m} T^{-1-m} dT$$

führt, wobei  $m = 1/s$ ,  $C$  = Konstante, die von den Ordnungszahlen und den Massen von Projektil und Target abhängt.

Als erweiterte Darstellung, die einen größeren Geltungsbereich umfaßt als die inversen Potenzpotentiale, geben Lindhard et al. folgende Näherungsformel für den differentiellen Streuquerschnitt an:

$$d\sigma = \pi a^2 \frac{dt}{2 t^{3/2}} f(t^{1/2}) \quad \text{mit } t = \epsilon^2 T/T_m$$

Die Funktion  $f(t^{1/2})$  liegt in numerischer Form vor. Für TF-Abschirmung geben Winterbon et al. /31/ dafür eine Interpolationsformel der Form:

$$f(t^{1/2}) = \lambda t^{1/6} [1 + (2\lambda t^{2/3})^{2/3}]^{-3/2}$$

an, wobei  $\lambda$  eine Konstante mit  $\lambda = 1,309$  ist.

In Abb. 1 ist die Streufunktion  $f(t^{1/2})$  als Funktion von  $t^{1/2}$  aufgetragen. Außerdem ist als horizontale Linie der differentielle Streuquerschnitt für das Nielsen-Potential, das ein für  $r = a$  angepaßtes inverses Potential der Form  $V(r) = (Z_1 Z_2 e^{2ae^{-1}})/r^2$  ist, eingezeichnet. Dieses Potential wird für Abschätzungen gerne benutzt, da sich hier das Streuintegral (Formel (3)) geschlossen lösen läßt. Man erhält als differentiellen Wirkungsquerschnitt /32/:

$$d\sigma = \frac{\pi a^2 E_a \Lambda^{1/2} dT}{8 E_a^{1/2} T^{3/2}} \quad \text{mit}$$

$$E_a = \frac{2E_R (Z_1 \cdot Z_2)^{7/6} (M_1 + M_2)}{e M_2} , \quad E_R = e^2 / 2a_0 , \quad e = \text{Eulersche Zahl.}$$

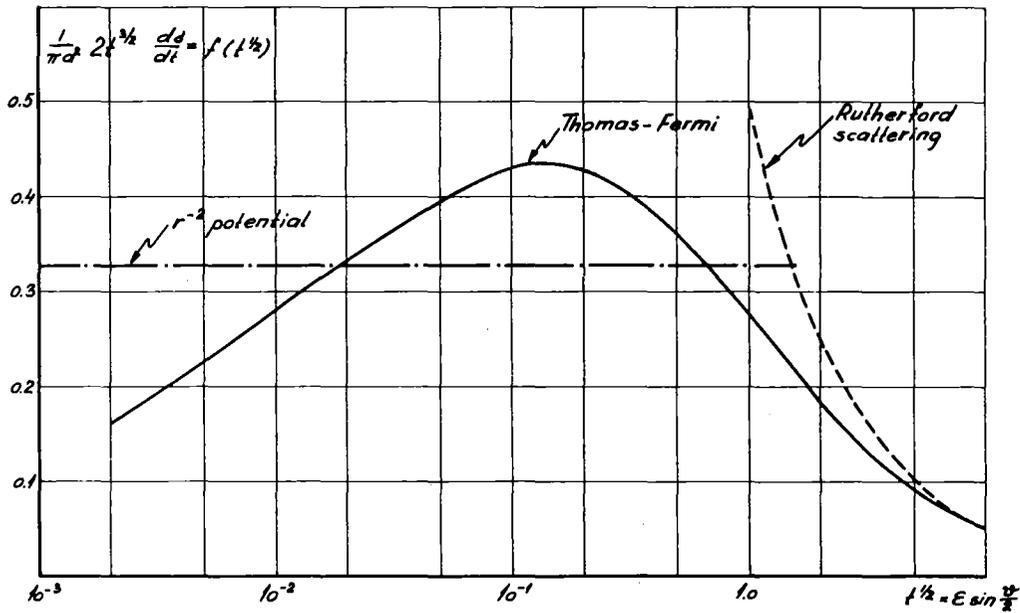


Abb. 1 Differentielle Streufunktion  $f(t^{1/2})$  berechnet für ein Thomas-Fermi Potential. Die Streufunktion für ein Nielsen-Potential ist zum Vergleich eingezeichnet (aus: Lindhard et al., Mat. Fys. Med. 33 (1963) no. 14 /30/).

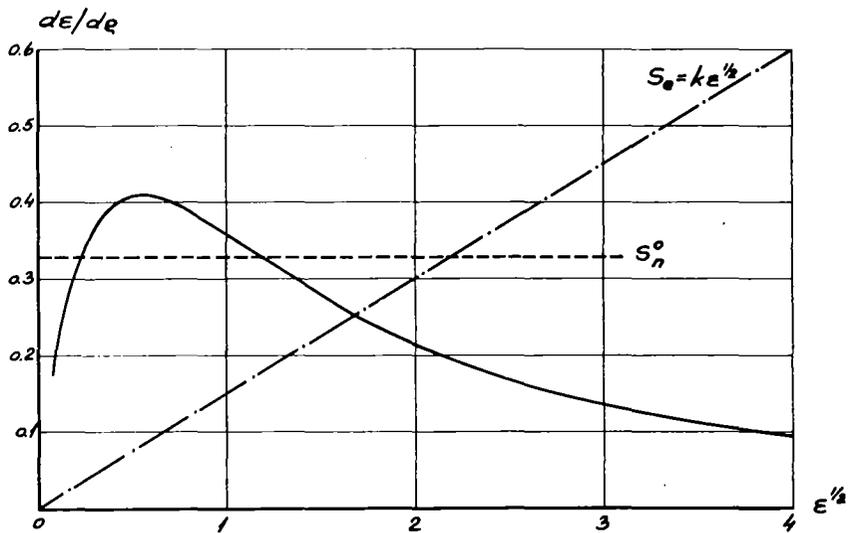


Abb. 2 Nuklearer Energieverlust  $d\epsilon/d\rho$  in reduzierten Größen  $\rho, \epsilon$  als Funktion von  $\epsilon^{1/2}$ . Eingezeichnet ist der elektronische Energieverlust  $S_e$  für  $k=0,15$  und der energieunabhängige nukleare Energieverlust  $S_n^0$  für das Nielsen-Potential (aus: /30/).

Den totalen Verlagerungsquerschnitt  $\sigma_d$  erhält man durch Integration zwischen einer minimalen für Verlagerungen notwendigen Energie  $E_d$  und der maximal übertragbaren Energie  $T_m$ :

$$\sigma_d = \int_{E_d}^{T_m} \frac{d\sigma}{dT} dT \sim \frac{\pi^2 a^2 E_a \Lambda^{1/2}}{4E^{1/2} E_d^{1/2}} .$$

Für die im Mittel pro Stoß übertragene Energie (für  $T \geq E_d$ ) erhält man:

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_d} \int_{E_d}^{T_m} T \frac{d\sigma}{dT} dT \sim (\Lambda E E_d)^{1/2} .$$

Mit Kenntnis der differentiellen Wirkungsquerschnitte und der übertragenen Energien kann nach Formel (2) der nukleare Energieverlust berechnet werden. Man findet, daß für das Nielsen-Potential der Energieverlust  $S_n^0$  unabhängig von der Energie der Primärteilchen und konstant ist.  $S_n^0$  und der aus der Streufunktion von Lindhard et al. berechnete nukleare Energieverlust in reduzierten Einheiten  $(d\varepsilon/d\rho)$  sind in Abb. 2 gezeigt. Einen analytischen Ausdruck für  $(d\varepsilon/d\rho)_n$ , der für die praktische Handhabung zweckmäßig ist, gibt Winterbon an /33/:

$$S_n = \frac{9}{8\varepsilon} (\ln(X+r) - X/r) \quad \text{mit}$$

$$\begin{aligned} X &= (1 \cdot \varepsilon^{4/3})^{1/3} \\ r &= (1 + X^2)^{1/2} \end{aligned} \quad 1 = 2\lambda = 2,618$$

### 1.2.2 Reichweite und Reichweitenstreuung

Der totale Energieverlust eines Ions bestimmt dessen Reichweite  $R$  in einem Target. Es gilt:

$$R = - \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)_{\text{tot}}} .$$

Die Größe, die für Implantationsexperimente benötigt wird, ist jedoch nicht die Reichweite eines Teilchens, die entlang des tatsächlichen Weges eines Teilchens gemessen wird, sondern die projizierte Reichweite  $R_p$ ; das ist die Projektion des tatsächlichen Weges auf die Einfallrichtung der Projektile. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß der Energieverlustprozeß, und das betrifft insbesondere den nuklearen Energieverlust bei einer regellosen Anord-

nung der Atome in einem Target, ein statistischer Prozeß ist, der zu einer Reichweitenverteilung der abgebremsten Ionen führen wird.

Für die Ionenimplantation interessiert hier wiederum nur die meßbare Größe der Verteilung in der projizierten Reichweite  $\Delta R_p$ . Die grundlegenden Integralgleichungen zur Berechnung dieser Größen sind von Lindhard et al. /28/ aufgestellt worden, wobei für die Reichweitenverteilung der Ionen eine Gaußform angenommen wurde. Berechnungen von  $R_p$  und  $\Delta R_p$  sind in dieser Arbeit mit Hilfe eines Rechenprogramms /34/, in dem die Integralgleichungen numerisch gelöst werden, durchgeführt worden.

### 1.2.3 Defekterzeugung

Wie bereits erwähnt, wird durch Wechselwirkung mit den Atomkernen auf die Targetatome kinetische Energie übertragen, so daß diese aus ihrer Gitterposition verlagert werden können. Für die dauerhafte Verlagerung eines Atoms ist eine übertragene Mindestenergie  $E_d$  erforderlich, die als richtungsunabhängige Schwellenergie angenommen wird. Für einen monoenergetischen Fluß einfallender Teilchen pro Flächeneinheit  $\phi$  erhält man nach Thompson /32/ für die Dichte der verlagerten Atome  $C_d$ , in einem Target mit der atomaren Dichte  $N$  nach einer Bestrahlungszeit  $t$ , folgenden Ausdruck:

$$C_d = N \cdot \phi \cdot t \cdot \int_{E_d}^T v(T) \frac{d\sigma}{dT} (E, T) dT, \quad (6)$$

wobei  $d\sigma (E, T)$  der bereits bekannte differentielle Wirkungsquerschnitt ist;  $v(T)$  ist eine Kaskadenfunktion, die berücksichtigt, daß ein primär angestoßenes Atom soviel Energie übertragen bekommen hat, daß es selbst wieder in der Lage ist, weitere Atome zu verlagern.

Als quantitatives Maß für die Defektproduktion wird statt  $C_d$  auch der Begriff der dpa (displacements per atom) verwendet, der angibt, wie oft ein Atom im Mittel während einer Bestrahlung verlagert worden ist. Es gilt:

$$dpa = C_d / N.$$

Als Kaskadenfunktion wird nach dem Modell von Kinchin und Pease /35/ der Ausdruck  $v(T) = T/2 E_d$  verwendet. Mit dieser Funktion und für den differentielle Wirkungsquerschnitt aus dem Nielsen-Potential läßt sich die Integration in (6) leicht durchführen. Man erhält für die Verlagerungsdichte:

$$C_d = \phi \cdot t \cdot N \frac{\pi^2 a^2 E_a \cdot \Lambda}{8E_d},$$

also einen Ausdruck, der unabhängig von der Energie der einfallenden Teilchen ist und für Abschätzungen benutzt werden kann.

Für realistischere Wechselwirkungspotentiale ist  $C_d$  durchaus eine Funktion der Energie und damit auch als Funktion der Tiefe beim Durchtritt von Teilchen z.B. durch eine dünne Schicht nicht konstant. Realistische Angaben, wieviel Energie als Funktion der Tiefe bei Ionenbeschußexperimenten zur Produktion von Verlagerungen zur Verfügung steht, machen sogenannte Primärenergiedepositionsprofile. Als einfachste Näherung kann man z.B. den in Abb. 2 gezeigten und in Formel (5) analytisch angenäherten nuklearen Energieverlust  $S_n$ , der als Funktion der Energie gegeben ist, für eine konkrete Ion-Target-Kombination, unter Berücksichtigung des elektronischen Energieverlustes, als Funktion der Tiefe umrechnen. Auf diese Weise erhält man allerdings nur die primär deponierte Energie entlang des Weges eines Teilchens ohne Berücksichtigung der statistischen Streuung im Energieverlust. Eine solche Näherung für 220 keV  $Ne^+$ -Ionen und ein Nb-Target ist in Abb. 3 gezeigt. Sie kann z.B. benutzt werden, um die Homogenität der Defekterzeugung bei Durchschußexperimenten abzuschätzen, da in dem Bereich,

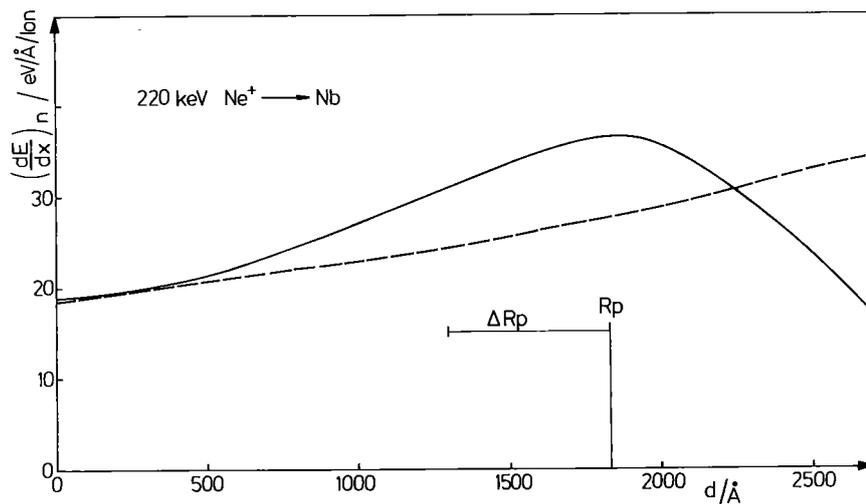


Abb. 3 Primärenergiedepositionsprofile für 220 keV  $Ne^+$  in Nb. Das gestrichelte Profil ergibt sich aus einer Umrechnung von  $S_n$  (Formel 5) von einer Energieabhängigkeit in eine Tiefenabhängigkeit. Das durchgezogene Profil erhält man bei Berücksichtigung der Abhängigkeit von  $dR/dR_p$  von der intermediären Energie der Teilchen gemäß /37/.

in dem die Teilchen nicht zur Ruhe kommen, die Reichweite von der projizierten Reichweite nicht wesentlich abweicht. Kann man diese Einschränkung nicht machen, was insbesondere im Bereich gilt, in dem, wie bei Implantationsexperimenten, die Teilchen in einem Target zur Ruhe kommen und dabei Defekte produzieren, so muß im Prinzip

$$\frac{dv}{dR_p} = \frac{dR}{dR_p} \cdot \frac{dv}{dR}$$

berechnet werden, wobei  $v$  die Energie ist, die in nuklearen Prozessen deponiert wird. Solche Berechnungen von Primärenergiedepositionsprofilen sind z.B. von Brice /36/ durchgeführt worden, wobei zur Bestimmung von  $dR/dR_p$  die Lindhardschen Integralgleichungen als Funktion der momentanen Energie eines Teilchens gelöst werden. Ein Profil, bei dem  $dR/dR_p$  ähnlich wie bei Brice bestimmt wurde und auch die Streuung der Teilchen berücksichtigt wurde /37/, ist in Abb. 3 zum Vergleich mit eingezeichnet. Man beobachtet, daß bis zu einer Schichtdicke von etwa 700 Å (Durchschuß) gute Übereinstimmung besteht. Die von der Einfallenergie von 220 keV in 700 Å abgegebene Energie in Kernbremsstößen beträgt dabei etwa 15 keV. Wesentliches Ergebnis der Berechnung von Primärenergiedepositionsprofilen ist, daß bei Durchschußexperimenten in dünnen Schichten die Energieabgabe zur Erzeugung von Defekten hinreichend homogen erfolgt.

#### 1.2.4 Ein Verfahren zur Berechnung homogener Implantationsprofile

In vielen Implantationsexperimenten, so z.B., wenn durch die Implantation eine  $T_c$ -Absenkung bewirkt werden soll, oder wenn supraleitende Eigenschaften mit normalleitenden Parametern wie  $r$  oder  $\rho$  verglichen werden, ist eine homogene Dotierung über einen bestimmten Tiefenbereich unerlässlich. Für einen monoenergetischen Ionenstrahl erhält man bei regelloser Verteilung der Targetatome für die eingeschossenen Ionen näherungsweise eine Normalverteilung. Für die Verteilung der Ionen  $N(x)$  als Funktion der Tiefe  $x$  gilt:

$$N(x) = \frac{N_D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp \left[ -\frac{(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right] \quad (7)$$

mit der Normierung  $\frac{1}{N_D} \int N(x) dx = 1$ , wobei gilt

- $R_p$  = projizierte Reichweite
- $\Delta R_p$  = Streuung in der projizierten Reichweite
- $N_D$  = Implantationsmenge (= Fluenz), Ionen/cm<sup>2</sup> .

Die maximale Konzentration wird für  $x = R_p$  erreicht, so daß für die Konzentration im Maximum der Verteilung gilt:

$$N(x = R_p) = \frac{N_D}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} .$$

Für die Halbwertsbreite der Verteilung gilt:

$$\text{HWB} = 2 \sqrt{2 \ln 2} \Delta R_p .$$

Ein homogenes Implantationsprofil über eine gewünschte Tiefe  $t$  läßt sich mit Hilfe der Implantation mit mehreren Energien erreichen. Ein Verfahren hierzu /38/ wird im folgenden angegeben. Seien gemäß Abb. 4 die Höhen der Verteilungen für die Einzelenergien an den Orten der projizierten Reichweiten  $R_{pi}$  gleich  $h(i,i)$  (d.h.  $h(i,i) = N(x = R_{pi})$ ), und es sei der Beitrag einer Einzelverteilung  $k$  zur Verteilung  $i$  am Ort  $R_{pi}$  gleich  $h(k,i)$ . Für  $m$  verschiedene Implantationsenergien beträgt dann die Gesamthöhe der Verteilung am Ort  $R_{pi}$

$$H(i) = \sum_{k=1}^m h(k,i) \quad i = 1, m$$

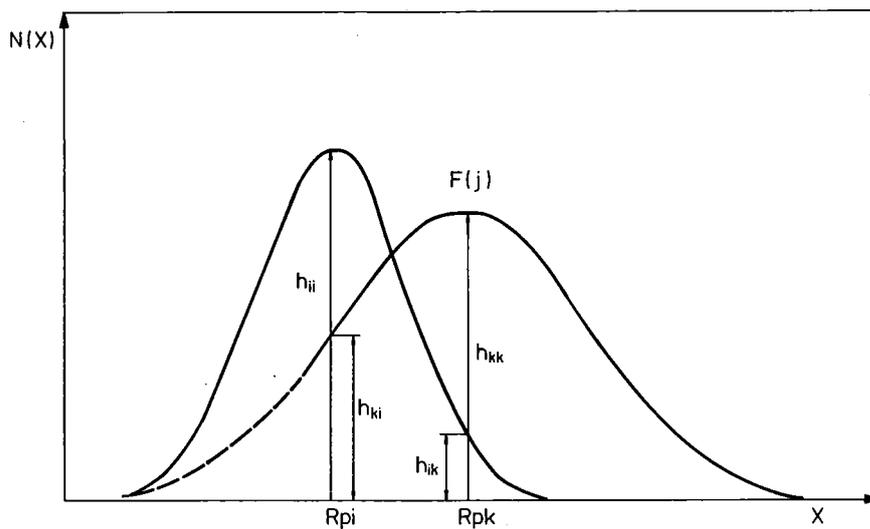


Abb. 4 Schematische Darstellung zur Konstruktion homogener Implantationsprofile.

Die  $H(i)$  sind i.a. alle verschieden. Es werden nun die obigen Gleichungen für  $i = 2, m$  mit beliebigen Faktoren  $F(j)$ ,  $j = 1, m-1$  multipliziert. Für die neuen Höhen  $W(i)$  an den Orten  $R_{pi}$  gilt dann:

$$W(i) = h(1,i) + \sum_{j=1}^m F(j) h(j+1,i) \quad i = 1, m \quad .$$

Es wird nun gefordert, daß alle  $W(i)$  gleich sein sollen, d.h.

$$W(i) = W(k) \quad \text{für } k = 2, m \quad .$$

Diese Forderung führt zu einem System von  $m-1$  linearen Gleichungen zur Bestimmung der Faktoren  $F(j)$ . Es gilt das Gleichungssystem

$$A \cdot x = b$$

mit  $A = (a(i,j))$  mit  $a(i,j) = h(j+1,1) - h(j+1,i+1)$   
für  $i = 1, m-1$  und  
 $j = 1, m-1$

$$b = h(1,j) - h(1,1) \quad j = 2, m$$

$$x = (F(j)) \quad j = 1, m-1$$

Die  $h(i,j)$  werden aus Gleichung (7) für  $N_D = 1$  bestimmt.

Dieses Verfahren sichert für ein zusammengesetztes Profil natürlich nur gleiche Höhen an den Orten der projizierten Reichweiten. Nach dem Verfahren von Versuch und Irrtum ergeben jedoch bereits wenige Rechnungen mit verschiedenen Energiekombinationen eine homogene Verteilung über eine gesamte geforderte Tiefe. Es hat sich dabei bewährt, die Energien für den ersten Versuch so zu wählen, daß gilt:

$$R_{pi+1} = R_{pi} + \Delta R_{pi} + \Delta R_{pi+1} \quad .$$

Die Fluenz  $N_D$  für die Implantationsenergie  $i = 1$  für eine gewünschte Ionenkonzentration bei Implantationen mit mehreren Energien wird aus der Einzelverteilung mit Hilfe von Formel (7) bestimmt, wobei die Beiträge der Verteilungen der übrigen Energien ( $i > 1$ ) mitberücksichtigt werden müssen. Es gilt:

$$N_D(i=1, \text{Profil}) = N_D(\text{Einzel}) \cdot \frac{h(1,1)}{W(1)} \quad .$$

Die Fluenzen für die Energien  $i = 2, m$  erhält man dann, indem man den Wert für  $i = 1$  mit den berechneten Faktoren  $F(j)$  multipliziert.

Folgende Begriffe, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, seien noch definiert:

- Fluenz - Zahl der Ionen/cm<sup>2</sup>, die auf ein Target geschossen werden.
- Fluß - Zahl der Ionen pro cm<sup>2</sup> und Sekunde
- Dosis - Zahl der Ionen/cm<sup>2</sup>, die tatsächlich in einem Target zu finden sind.

Fluenz und Dosis werden im allgemeinen wegen Rückstreu- und Sputteringeffekten beim Ionenbeschuß nicht identisch sein.

Die Konzentrationsangaben in dieser Arbeit sind durchweg aus Fluenzen bestimmt worden. Sie beziehen sich dabei auf die ursprüngliche (vor der Implantation) in einem Target vorhandene atomare Dichte und werden als %-Atome (%-At) definiert. Bei einer üblichen Angabe in at.% müßten die zusätzlich implantierten Atome mitberücksichtigt werden. Für den Zusammenhang zwischen %-At  $x$  und at.%  $y$  gilt:

$$y = \frac{x}{x/100 + 1} \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{y}{1-y/100}$$

Dieser Zusammenhang ist graphisch in Abb. 5 dargestellt.

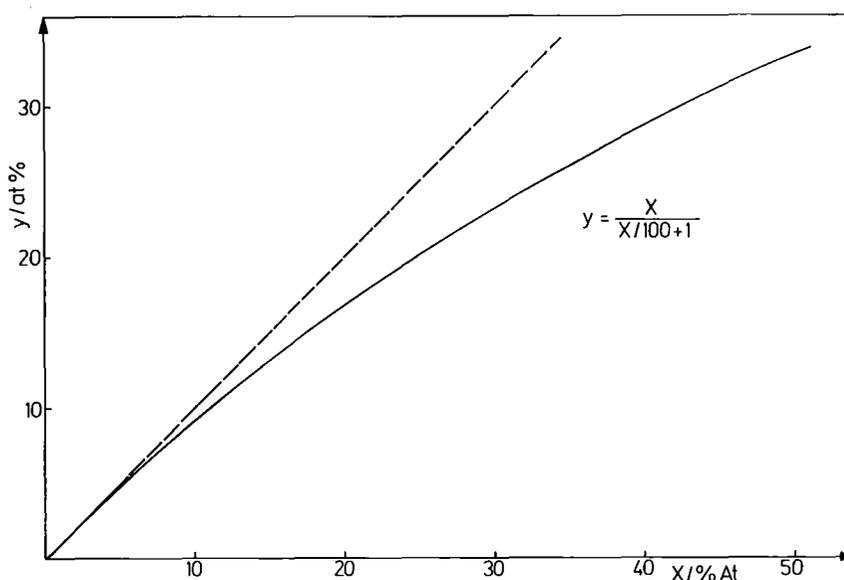


Abb. 5 Zusammenhang zwischen Konzentrationswerten in at.% und %-At.

Ein Beispiel für ein berechnetes Implantationsprofil (Stickstoffverteilung in einer 2000 Å dicken Nb-Schicht) zusammen mit den Gaußverteilungen der Einzelenergien ist in Abb. 6 gezeigt. Abgesehen vom Oberflächenbereich erreicht man eine hinreichend homogene Verteilung.

Die Fluenzen für einige Ion-Target Kombinationen zusammen mit den Reichweiten  $R_p$  und den Reichweitenstreuungen  $\Delta R_p$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

### 1.2.5 Implantations- und Bestrahlungsexperimente

Die Implantations- und Bestrahlungsexperimente wurden an der Implantationsanlage des Instituts für Angewandte Kernphysik, deren prinzipieller Aufbau bereits mehrfach beschrieben worden ist /39,40/, durchgeführt. Der Druck während der Implantationen betrug im Strahlführungssystem etwa  $10^{-6}$  Torr und direkt in der Implantationskammer  $10^{-7}$  Torr. Ein Blendensystem vor der Probe sorgte für eine Unterdrückung von Sekundärelektronen und damit für eine zuverlässige Fluenzbestimmung aus der gesamten Ladung, die auf die Probe geflossen war. Die Implantationen wurden für V und Nb bei Raumtemperatur durchgeführt; die Mo Schichten wurden hauptsächlich bei flüssig-Stickstoff Temperatur (FST) implantiert, einige Implantationen wurden hier auch bei RT und bei 4,2 K vorgenommen. Der Ionenstrom betrug bei RT Implantationen

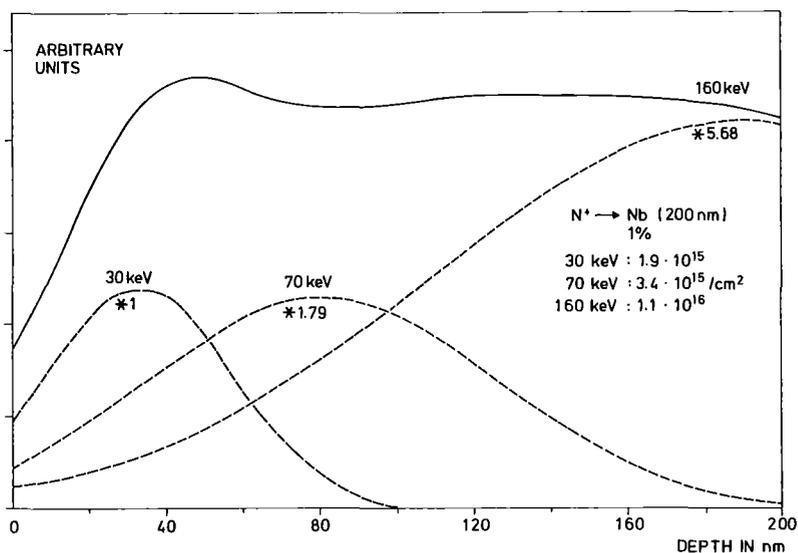


Abb. 6 Berechnetes Implantationsprofil für Stickstoff in Niob (200 nm). Die Implantationsenergien und Fluenzen für Konzentrationen von 1 % At sind in der Abb. angegeben.

Tabelle 1. Energien und Fluenzen zur Erzeugung homogener Implantationsprofile für verschiedene Ion-Target-Kombinationen und Schichtdicken. Für die Rechnung benötigte Werte der Reichweiten  $R_p$  und Reichweitenstreuung  $\Delta R_p$  sind in der Tabelle mit angegeben. Die Fluenzangaben gelten für Konzentrationen von 1 % At.

Ion	Target	Schichtdicke/Å	Energien (keV)	$R_p/\text{Å}$	$\Delta R_p/\text{Å}$	Fluenzen/(Ionen/cm <sup>2</sup> )
N <sup>+</sup>	V	1500	30	419	210	2.41 x E15
			60	851	354	3.42 x E15
			110	1570	533	8.76 x E15
N <sup>+</sup>	V	2500	30	419	210	2.61 x E15
			70	997	396	5.45 x E15
			150	2137	643	1.12 x E16
Ne <sup>+</sup>	V	1500	40	388	181	2.10 x E15
			80	785	312	3.30 x E15
			150	1490	492	8.28 x E15
Ne <sup>+</sup>	V	2500	50	486	216	2.79 x E15
			110	1089	397	5.38 x E15
			220	2116	631	1.10 x E16
N <sup>+</sup>	Nb	1500	30	350	247	1.95 x E15
			70	823	457	2.48 x E15
			130	1546	698	8.63 x E15
N <sup>+</sup>	Nb	2000	30	350	247	1.88 x E15
			70	823	457	3.36 x E15
			160	1903	794	1.07 x E16
N <sup>+</sup>	Nb	2500	30	350	247	2.01 x E15
			80	943	502	4.51 x E15
			190	2255	879	1.20 x E16
O <sup>+</sup>	Nb	2000	30	311	216	1.61 x E15
			70	720	402	2.83 x E15
			160	1666	716	9.64 x E15
Ne <sup>+</sup>	Nb	2000	30	257	172	1.43 x E15
			90	742	388	3.57 x E15
			220	1834	734	1.01 x E16
Al <sup>+</sup>	Nb	2000	40	267	158	1.30 x E15
			110	698	346	3.37 x E15
			280	1796	694	9.61 x E15

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ion	Target	Schicht- dicke/Å	Energien (keV)	$R_p / \text{Å}$	$\Delta R_p / \text{Å}$	Fluenzen/(Ionen/cm <sup>2</sup> )
N <sup>+</sup>	Mo	1500	30	299	214	1.91 x E15
			70	701	395	2.67 x E15
			140	1420	634	9.35 x E15
N <sup>+</sup>	Mo	2000	30	299	214	1.98 x E15
			80	804	435	4.41 x E15
			190	1922	762	1.19 x E16
N <sup>+</sup>	Mo	3000	30	299	214	1.86 x E15
			70	701	395	3.23 x E15
			140	1420	634	6.57 x E15
			300	3005	972	1.52 x E16
O <sup>+</sup>	Mo	1500	30	265	187	1.59 x E15
			70	613	348	2.74 x E15
			160	1419	620	9.61 x E15
Ne <sup>+</sup>	Mo	1500	30	219	149	1.31 x E15
			80	562	308	2.85 x E15
			190	1349	576	9.04 x E15
P <sup>+</sup>	Mo	1000	30	157	99	8.45 x E15
			80	379	200	1.82 x E15
			200	941	412	6.54 x E15
S <sup>+</sup>	Mo	1000	30	149	94	8.01 x E15
			80	358	189	1.68 x E15
			200	880	388	6.15 x E15

3-6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  und bei Tieftemperaturimplantationen  $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die bestrahlten Probenflächen waren  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  bzw.  $5 \times 6 \text{ mm}^2$  bei RT bzw. Tieftemperaturimplantationen.

Als chemisch aktive Verunreinigung, die in die Schichten implantiert wurde, diente vor allen Dingen Stickstoff. Zum Vergleich sind auch Implantationen mit Sauerstoff und Neon, sowie für Mo zusätzlich mit Phosphor und Schwefel und für Nb mit Aluminium durchgeführt worden. Für Durchstrahlungsexperimente wurde durchweg Neon verwendet. Die Energien zur Erzielung homogener Implantationsprofile sind für einige typische Schichtdicken bereits in Tabelle 1 aufgeführt. Für Durchstrahlungsexperimente wurde jeweils die maximal erreichbare Energie (320 - 360 keV) verwendet. Die Schichtdicke  $d$  für die Durchstrahlungsexperimente wurde immer so gewählt, daß mindestens folgende Beziehung erfüllt war:  $d < R_p + 3\Delta R_p$ . Bei  $3\Delta R_p$  hat die Konzentration bezogen auf den maximalen Wert bei  $R_p$  bereits auf 1/100 abgenommen. Die implantierten Konzentrationen lagen im Bereich von 0,5 - 33 at.%. Für die Durchstrahlungsexperimente wurden Fluenzen von  $1 \times 10^{15}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  bis  $2 \times 10^{17}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  verwendet.

### 1.3 Anlaßexperimente

Zur Durchführung von Anlaßexperimenten, die vornehmlich an einigen Mo-Schichten vorgenommen wurden, diente ein evakuierbares Edelstahlrohr, über das ein Rohrofen geschoben werden konnte. Vor dem Tempern betrug der Druck in der Apparatur typisch  $1 \times 10^{-7}$  Torr und erhöhte sich während des Temperns je nach Temperatur bis auf  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Die Temperatur, die maximal auf  $1200^\circ\text{C}$  eingestellt werden konnte, wurde mit Hilfe eines Thermoelementes und für Temperaturen oberhalb  $800^\circ\text{C}$  zusätzlich mit Hilfe eines Pyrometers bestimmt. Die Anlaßexperimente wurden isochron, bei Haltezeiten von 1 h, in Schritten von  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 1.4 Rutherford-Rückstreuung

Die Rutherford-Rückstreuung ist eine bewährte und sehr nützliche Methode zur Analyse dünner Schichten und oberflächennaher Bereiche. Eine ausführliche Beschreibung dieser Analysentechnik ist z.B. in /41/ gegeben. Hier werden

nur einige Grundlagen beschrieben, die zur Analyse aufgedampfter Metallschichten notwendig sind.

### Apparatives

Im Experiment, wie es in dieser Arbeit durchgeführt worden ist, trifft ein paralleler Strahl von  ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen mit einer Energie von 2 MeV, der von einem Van de Graaff-Beschleuniger geliefert wird, senkrecht auf eine Probe. Die  $\text{He}^+$ -Ionen werden an den Atomen im Target gestreut. Die dabei rückgestreuten Teilchen werden in einem Oberflächensperrschichtzähler, der unter einem Winkel von  $165^\circ$  gegen die Einfallrichtung positioniert ist, registriert. Die Pulse vom Detektor, die proportional zur Energie der erfaßten Heliumionen sind, werden geformt und verstärkt und in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Die Energieauflösung des gesamten Nachweissystems (Detektor und nachfolgende Elektronik) beträgt etwa 20 keV. Die gesamte Ladung, die auf eine Probe fließt, wird mit Hilfe eines Integrators gemessen. Zur Unterdrückung von Sekundärelektronen ist die Probe von einem negativ aufgeladenen Faraday-Becher umgeben. Auf diese Weise können verschiedene Messungen mit jeweils der gleichen Ladungsmenge durchgeführt werden.

### Kinematischer Faktor

Die Energie eines rückgestreuten Teilchens hängt außer von seiner Einfallenergie davon ab, an welcher Atomsorte es im Target gestreut worden ist und in welcher Tiefe im Target dieser Streuprozeß stattgefunden hat.

Der Energieverlust beim elastischen Stoß wird durch den kinematischen Faktor  $k$  beschrieben, der durch den Quotienten aus den Energien nach dem Stoß  $E_1$  und vor dem Stoß  $E_0$  definiert ist:  $k = E_1/E_0$ .  $k$  wird aus dem Energie- und Impulserhaltungssatz bestimmt, und es gilt im Laborsystem:

$$k = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + M_1 \cos \phi}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (8)$$

mit  $M_1$  = Masse des Projektils  
 $M_2$  = Masse des streuenden Targetatoms  
 $\phi$  = Streuwinkel im Laborsystem .

Durch den Energieverlust beim elastischen Stoß wird im Rückstreuspektrum eine Massentrennung erreicht. Die Auflösung in der Massentrennung hängt bei

festem  $M_1$  von der Masse selbst ab und ist für leichte Massen wesentlich besser als für schwere.

### Streuquerschnitt

Die Wechselwirkung zwischen Projektil und Targetatomen wird im betrachteten Energiebereich durch ein reines Coulomb-Potential beschrieben; der daraus abgeleitete differentielle Streuquerschnitt ist durch die Rutherford'sche Streuformel gegeben. Es gilt für die quantitative Berechnung im Laborsystem:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E_0} \right]^2 \left( \frac{M_1 + M_2}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \frac{\sin^3 \theta}{\sin^3 \phi (1 + M_1/M_2 \cos \theta)} \quad (9)$$

mit  $\theta = \phi + \arcsin(M_1/M_2 \cdot \sin \phi)$ .

Es gelten die gleichen Bezeichnungen wie in Formel (8), außerdem:

- e = Elementarladung
- $Z_1$  = Ordnungszahl des gestreuten Teilchens
- $Z_2$  = Ordnungszahl des streuenden Atoms
- $\theta$  = Streuwinkel im Schwerpunktsystem

Die Proportionalität von  $d\sigma/d\Omega$  zu  $Z_2^2$  zeigt, daß die Rückstreu-spektrometrie wesentlich empfindlicher für schwere Massen ist als für leichte. Die umgekehrte Proportionalität zu  $E_0^2$  bedeutet höhere Rückstreu-ausbeuten für kleinere Einfallenergien und bestimmt dadurch z.T. auch die Form eines Rückstreu-spektrums, da die Projektile beim Eindringen in ein Target bis zum elastischen Stoß Energie verlieren.

### Elektronischer Energieverlust und Tiefenskala

Der elektronische Energieverlust wird im hier behandelten Energiebereich nicht wie bei der Ionenimplantation durch die LSS-Theorie beschrieben sondern im wesentlichen durch die Bethe-Bloch Formel; im Bethe-Bloch Bereich nimmt der Energieverlust mit wachsender Energie ab. Für die quantitative Analyse in dieser Arbeit sind Energieverlustwerte von Ziegler und Chu /42/, die Polynom-Fits an viele gemessene Energieverlustwerte vorgenommen haben, verwendet worden. Auf diese Weise wird auch die Lücke im Energieverlust zwischen LSS und Bethe-Bloch Bereich überstrichen.

Der bekannte elastische und inelastische Energieverlust der Projektilerlaubt eine Umrechnung der Energieskala in einem Rückstreupektrum in eine Tiefenskala. In dieser Arbeit, die nur mit dünnen Schichten bzw. oberflächennahen Bereichen zu tun hat, ist dabei nur die sogenannte Oberflächennäherung verwendet worden, d.h., es wird die Energieabhängigkeit des Energieverlustes  $dE/dx$  auf dem Wege bis zum Stoß und auf dem Wege nach dem Stoß bis zur Probenoberfläche vernachlässigt. Bei senkrechtem Einfall sind dann gemäß Abb. 7 die Energieverluste auf den beschriebenen Wegen gegeben durch:

$$\Delta E_{\text{ein}} = x \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad \text{und} \quad \Delta E_{\text{aus}} = \frac{x}{\cos\phi} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{k \cdot E_0} ,$$

wobei der konstante Energieverlust für das herauslaufende Teilchen angenähert bei der Energie  $k \cdot E_0$  genommen wird.

Beim Verlassen des Targets hat ein Teilchen also die Gesamtenergie:

$$E_1 = kE_0 - xk \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} - \frac{x}{\cos\phi} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE_0} , \quad \text{d.h.}$$

$$kE_0 - E_1 = \left[ k \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{x}{\cos\phi} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{kE_0} \right] \cdot x .$$

Die Energie  $kE_0$  haben Teilchen, die direkt an der Probenoberfläche gestreut worden sind, d.h.  $E = kE_0 - E_1$  ist die Energiedifferenz für Teilchen, die an der Oberfläche bzw. in einer Tiefe  $x$  gestreut worden sind. Definiert man:

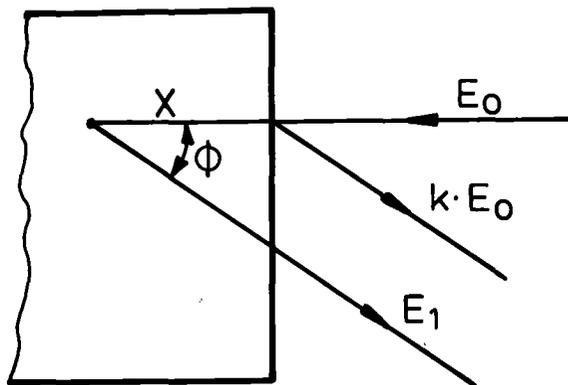


Abb. 7: Schematische Darstellung zur Ableitung des Rückstreuenergieverlustparameters.

$$[S] \equiv k \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos\phi} \frac{dE}{dx} \Big|_{kE_0} ,$$

so gilt für die Umrechnung der Energieskala in eine Tiefenskala

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad . \quad (10)$$

$[S]$  wird als Rückstreuenergieverlustparameter bezeichnet. Mit den Daten von Ziegler und Chu /42/ erhält man:

$$\left[ \begin{matrix} \text{Mo} \\ S_{\text{Mo}} \end{matrix} \right] = 119,2 \text{ eV/\AA} ; \left[ \begin{matrix} \text{Nb} \\ S_{\text{Nb}} \end{matrix} \right] = 106,5 \text{ eV/\AA} ; \left[ \begin{matrix} \text{V} \\ S_{\text{V}} \end{matrix} \right] = 95,9 \text{ eV/\AA} \quad .$$

Diese Werte stimmen gut mit eigenen gemessenen Werten /43/ überein. In der obigen Schreibweise bedeutet der untere Index die Atomsorte, an der gestreut wurde, der obere Index bezeichnet das Targetmaterial. Diese Schreibweise ist besonders dann vorteilhaft, wenn ein Target mehrere Atomsorten enthält. Der Zusammenhang zwischen Tiefe  $x$  in einer Probe und dem Energieverlust  $\Delta E$  wurde in dieser Arbeit zur Schichtdickenbestimmung verwendet.

### Rückstreausbeute

Schließlich interessiert noch die Rückstreausbeute, d.h. die Höhe  $H$  eines Rückstreupektrums. Hierfür gilt, wiederum für senkrechten Einfall und in Oberflächennäherung, d.h., daß der Rutherfordstreuquerschnitt  $\sigma$  bei der Einfallenergie  $E_0$  genommen wird:

$$H = \sigma(E_0) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot \Delta x \quad ,$$

wobei  $\Omega$  = Raumwinkel, in den gestreut wird

$Q$  = Ladung, die auf die Probe fließt

$N$  = Konzentration der Atome im Target

$\Delta x$  = Tiefenbereich, aus dem in einen Kanal gestreut wird .

Mit  $\Delta E = [S] \cdot \Delta x$ , wobei nun  $\Delta E$  einer Kanalbreite entspricht, folgt:

$$H = \sigma(E_0) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot \frac{\Delta E}{[S]} \quad . \quad (11)$$

Die Energie pro Kanal wird im Experiment aus den Rückstreusignalen zweier verschiedener Targetmassen an einer Probenoberfläche bestimmt. Zur Eichung wurde eine sehr dünne Al, Au-Schicht auf einem Kohlenstoffsubstrat verwendet. Für

die Eichung gilt:

$$\Delta E / \text{KANAL} = \frac{(k_{\text{Au}} - k_{\text{Al}}) \cdot E_0}{\text{KANAL}_{\text{Au}} - \text{KANAL}_{\text{Al}}}$$

Es sei bemerkt, daß die Rückstreuerausbeute  $H$  nicht von der Atomkonzentration im Target abhängt, da  $[S]$  proportional zu  $N$  ist.

Hat man zwei oder mehrere Atomsorten in einem homogenen Target, so erscheinen die Signale der an verschiedenen Massen gestreuten Teilchen im Rückstreuenspektrum getrennt. Für zwei Massen A und B gilt nach (11) für die Rückstreuerausbeuten:

$$H_A = \sigma_A \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_A \cdot \frac{\Delta E}{[S_A^{AB}]}$$

und

$$H_B = \sigma_B \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_B \cdot \frac{\Delta E}{[S_B^{AB}]}$$

Durch Quotientenbildung erhält man für das Konzentrationsverhältnis der Atomsorten A und B in einem Target:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \frac{[S_A^{AB}]}{[S_B^{AB}]} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \tag{12}$$

Der Quotient  $[S_A^{AB}] / [S_B^{AB}]$  weicht in den meisten Fällen nicht wesentlich von 1 ab, insbesondere wenn die Massen der Atomsorten A und B nicht allzu unterschiedlich sind. Für kleine Konzentrationen einer Atomsorte A in einem Target B kann das Target näherungsweise als reines Element behandelt werden, d.h. man berechnet  $[S_A^B]$  und  $[S_B^B]$ ; für größere Konzentrationen kann man so vorgehen, daß man für verschiedene vorgegebene Konzentrationsverhältnisse die  $[S]$ -Werte und damit  $H_A/H_B$  berechnet. Aus einer so erstellten Tabelle kann man dann mit experimentell gefundenen  $H_A/H_B$ -Werten direkt das Konzentrationsverhältnis ablesen. Bei der Berechnung der Rückstreuenergieverlustparameter wird dabei die Gültigkeit der linearen Additivität der Bremsquerschnitte verschiedener Atomsorten (Bragg'sche Regel) vorausgesetzt. Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Nb- und V-Schichten angewendet, wobei die Tabellen mit Hilfe eines Rechenprogramms /40/ erstellt wurden.

Ändert sich das Konzentrationsverhältnis zweier Atomsorten in einer Probe als Funktion der Tiefe, so wirkt sich das über die Änderung der Energieverluste auch auf die Rückstreausbeuten aus, d.h. ein Rückstreupektrum gibt auch Aufschluß über die Homogenität einer Probe, so z.B. über die Homogenität von Implantationsprofilen. Die Absenkung der Rückstreausbeute von den Wirtsgitteratomen in einer implantierten Probe im Vergleich zu einer nicht implantierten Probe kann über die Änderung der Energieverluste auch zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden /44/.

Als Beispiel ist in Abb. 8 ein typisches Rückstreupektrum von einer V-Schicht, die Sauerstoff enthält, auf einem C-Substrat dargestellt. Die Rückstreusignale vom Vanadium, vom Sauerstoff sowie vom Kohlenstoffsubstrat erscheinen im Spektrum getrennt, so daß die Sauerstoffkonzentration bestimmt werden kann. Im Spektrum einer Schicht auf Quarz-Substrat überlappen die Signale vom Sauerstoff aus der Schicht und vom Substrat, so daß die Nachweisempfindlichkeit erheblich herabgesetzt wird. Zum Sauerstoffnachweis wurde daher bei der Herstellung der Schichten auf Quarz- bzw. Saphir-Substraten gleichzeitig auch auf ein Kohlenstoffsubstrat (pyrolitischer Graphit) aufgedampft, und es wurde vorausgesetzt, daß die Sauerstoffkonzentration in den Schichten nicht vom Substrat abhängt. Die

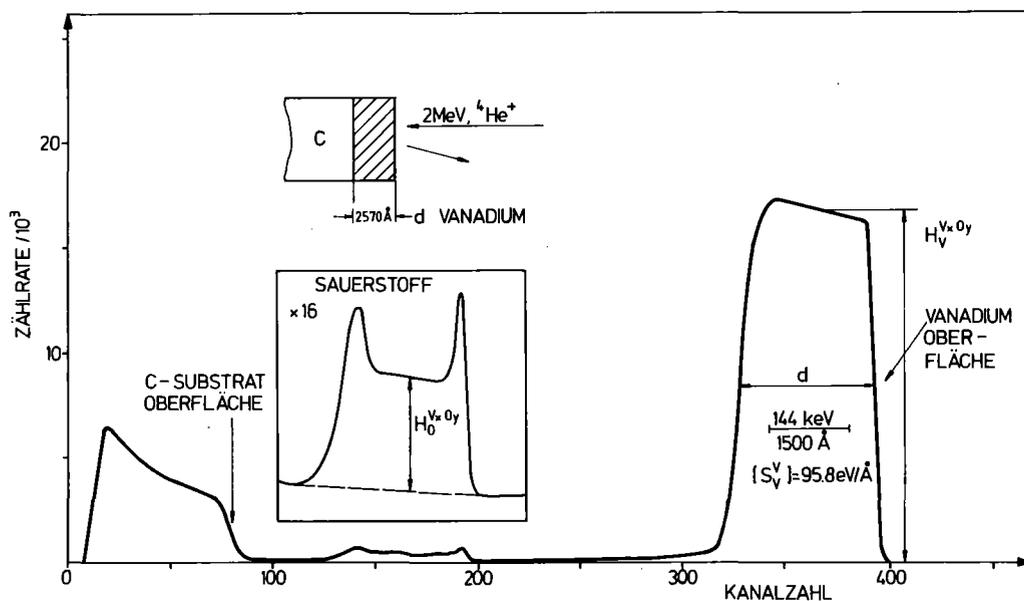


Abb. 8: Rückstreupektrum von einer 2570 Å dicken Vanadiumschicht auf Graphitsubstrat. Die Sauerstoffverteilung (mittlere Konzentration=15%At) mit markanten Peaks an der Oberfläche und an der Zwischenschicht ist im Bildeinsatz vergrößert herausgezeichnet.

Nachweisempfindlichkeit mit der Rückstreumethode betrug dabei für Vanadiumschichten 0,2 at.% und für Niobschichten 0,5 at.%.

Es sei noch hinzugefügt, daß die Peakflächen in einem Rückstreuspektrum (z.B.  $A_V$  oder  $A_0$  in Abb. 8) proportional zur Gesamtzahl der jeweiligen Atomsorte in einer Probe sind. Diese Tatsache kann für homogene Proben ohne Kenntnis von Energieverlustwerten zur Bestimmung des Atomzahlenverhältnisses ausgenutzt werden; es gilt:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \frac{\sigma_B(E)}{\sigma_A(E)},$$

wobei die Streuquerschnitte für eine mittlere Energie genommen werden.

Die Abnahme einer Peakfläche z.B. durch Ionenbeschuß bedeutet, daß eine Schicht dünner geworden ist. Diese Tatsache wurde zur Abschätzung des Einflusses von Sputteringeffekten auf die Schichtdicke ausgenutzt. Eine andere Möglichkeit, Sputteringeffekte abzuschätzen, ist natürlich auch eine Schichtdickenbestimmung aus dem Rückstreuspektrum. Hierbei muß dann aber der geänderte Energieverlust durch implantierte Atome bei der Bestimmung von [S] berücksichtigt werden.

### 1.5 Defektanalyse mit Hilfe des Channellingeffektes

Channellingmessungen an implantierten Einkristallen sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit als unterstützende Methode zu Röntgenuntersuchungen an dünnen Schichten zur Klärung der Defektstruktur vorgenommen worden. Im folgenden wird das Prinzip des Channellingeffektes und dessen Anwendung zur Defektanalyse kurz beschrieben.

Bei der oben diskutierten Rückstreumethode wurde vorausgesetzt, daß die Anordnung der Atome im Target regellos ist. In einer polykristallinen Probe mit Kristalliten, die klein gegen den Strahldurchmesser sind, ist diese Voraussetzung im Sinne der Rückstreuung gut erfüllt. In Einkristallen jedoch kann die Reichweite der Teilchen wesentlich größere Werte erreichen als bei regelloser Atomanordnung, wenn die Strahlrichtung mit einer - meist niedrig-indizierten - kristallographischen Richtung übereinstimmt. Auch die Rückstreausbeute nimmt in einem solchen Falle drastisch ab, typisch etwa auf 2 % der Ausbeute bei gleicher Atomsorte jedoch mit regelloser Anordnung. Diese Erscheinungen werden durch den sogenannten Gitterführungs- bzw. Channelling-

effekt /45/ bewirkt. Hierbei werden die einfallenden Teilchen, wenn ihr Einfallswinkel gegen eine Atomereihe oder Ebene einen kritischen Wert unterschreitet, durch eine Serie korrelierter Stöße mit kleinen Ablenkwinkeln in einem "Kanal" geführt, wodurch die Reichweite erhöht und die Rückstreurrate abgesenkt wird.

Diesen Effekt kann man außer zur Analyse amorpher Oberflächenschichten oder zur Gitterplatzbestimmung auch zur Defektanalyse ausnutzen. In Abb. 9 ist im oberen Teil ein gestörter Kristallbereich und im unteren Teil Rückstreuenspektren, wie sie bei unterschiedlichen Störungen zu erwarten sind, schematisch dargestellt. In einem perfekten Kristall (a) werden die Teilchen geschannelt und kommen tief im Kristall zur Ruhe, die Rückstreurrate sinkt drastisch. Sind Gitteratome in einem gestörten Kristall weit in einen Kanal hinein verlagert (b), so kann an ihnen direkte Rückstreuung auftreten. Ist die Konzentration solcher verlagertes Atome groß genug, so erscheint im Rückstreuenspektrum ein Peak. Durch die Wechselwirkung mit Atomen in Defektzonen (Einzeldefekte oder Cluster) kann ein geschannelt Teilchen einen Stoß auch so erleiden, daß es dadurch zunächst aus dem Kanal geworfen wird

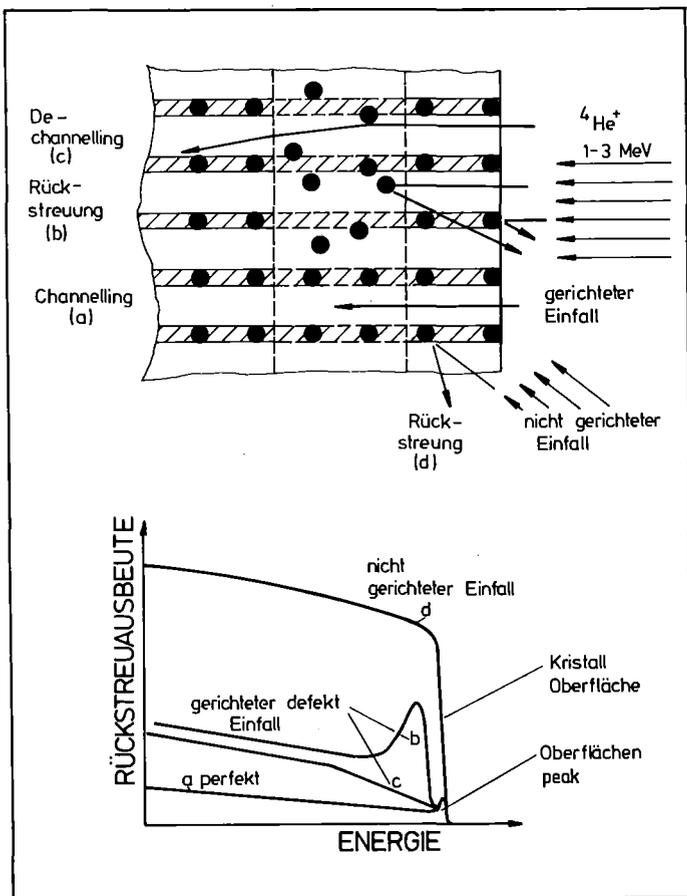


Abb. 9:

Schematische Darstellung zur Defektanalyse mit Hilfe des Channellingeffektes. Die für verschiedene Defektmodelle (oben) zu erwartenden Rückstreuenspektren sind im unteren Teil der Abbildung gezeigt.

(c, Dechannelling) und sich danach in willkürlicher Richtung im Kristall bewegt und rückgestreut werden kann. Der Dechannellingquerschnitt ist dabei eine Größe, die von der Energie der analysierenden Teilchen abhängt, und zwar zeigen verschiedene Defektstrukturen auch verschiedene Energieabhängigkeiten. Solche Abhängigkeiten, die zumindest qualitativ zur Unterscheidung verschiedener Defektstrukturen herangezogen werden können, sind insbesondere von Quéré /46/ untersucht worden. Einige Energieabhängigkeiten des Dechannellingquerschnitts für verschiedene Defektarten sind in Abb. 10 graphisch dargestellt.

Die Channellingmessungen wurden an implantierten V- und Mo-Einkristallen in Abhängigkeit von der Energie der analysierenden Teilchen im Bereich von 1 bis 3 MeV mit  $^4\text{He}^+$ -Teilchen durchgeführt. Hierzu wurden oberflächennahe Bereiche, die der Schichtdicke der aufgedampften Schichten entsprachen, mit den gleichen Ionen wie bei den Schichtexperimenten implantiert oder mit Edeltgasen durchstrahlt. Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnten anhand der Vorschläge von Quéré zumindest die Unterschiede in den Defektstrukturen nachgewiesen werden.

### 1.6 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Röntgenbeugungsuntersuchungen sind zur Bestimmung der kristallographischen Phase, des Gitterparameters und der Defektstruktur an den dünnen Schichten vorgenommen worden.

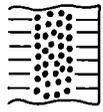
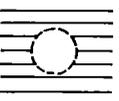
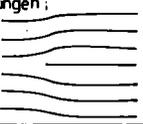
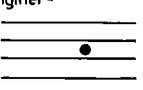
Defekt Struktur	Energieabhängigkeit des Dechannelling	Quelle
regellos verlagerte Atome 	$E^{-1}$	Bøgh: $\int_0^\pi d\delta_R$ $\frac{Y_{Dis}}{Y_{Dech}} \sim E$
Stapelfehler 	$E^0$	Quéré
Blasen Löcher 	$E^0$	Quéré
Versetzungen 	$E^{1/2}$	Quéré Morgan Van Vliet
Zwischengitteratome 	$E^{-1/2}$	Quéré

Abb. 10:  
Energieabhängigkeiten des Dechannellingquerschnittes für verschiedene Defektarten.

### 1.6.1 Apparatives

Für diese Untersuchungen wurde eine Guinier-Dünnschichtkammer verwendet, wobei alternativ mit Filmkassette oder mit einem Diffraktometerzählrohr-aufsatz gearbeitet werden konnte. In der Guinier-Dünnschichtkammer wird unter Verwendung eines Monochromators das Fokussierungsprinzip von Seemann-Bohlin /47/ angewandt. Die Geometrie dieser Anordnung ist in Abb. 11 gezeigt. Ein von einem Strichfokus  $f$  einer Röntgenröhre ausgehendes divergentes Strahlenbündel trifft auf einen Monochromatorkristall  $M$  und wird von diesem als konvergentes monochromatisches Strahlenbündel gebeugt. Dabei wird der Fokus der Röntgenröhre auf dem Umfang des Diffraktometerkreises mit dem Radius  $r_{f2}$  abgebildet. Vom Fokus  $f'$  geht nun ein monochromatisches divergentes Strahlenbündel aus, das von der Probe  $P$  gebeugt und auf dem Diffraktometerkreis - in der gleichen Geometrie wie beim Monochromatorkreis - fokussiert wird. Bei dieser Geometrie wird also der Strichfokus der Röntgenröhre über den Monochromatorkristall und die Probe auf den Umfang des Diffraktometerkreises abgebildet, auf dem entweder ein Film aufgespannt wird oder sich der Eintrittsspalt eines Zählrohres  $D$  bewegt. Die Mechanik des Goniometeraufsatzes gewährleistet dabei, daß der Zählrohrspalt immer auf die Probe gerichtet ist.

Ein wesentlicher Vorteil der beschriebenen Anordnung ist es, daß der Einstrahlwinkel  $\gamma$  des Röntgenstrahls gegen die Probenoberfläche klein gewählt werden kann. Damit kann die effektive Schichtdicke um den Faktor  $1 / \sin \gamma$

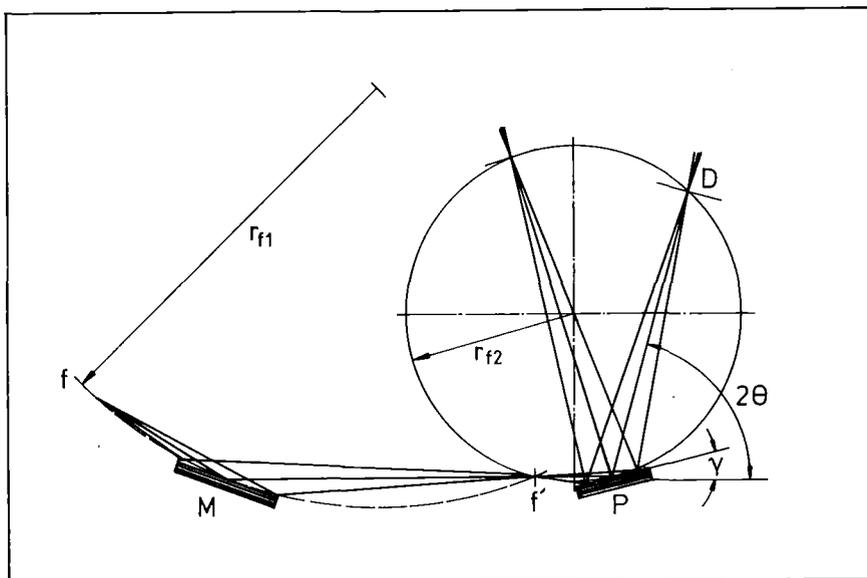


Abb. 11 Geometrie des Seemann-Bohlin-Fokussierungsprinzips unter Verwendung eines Monochromators.

(unter Vernachlässigung der Absorption) erhöht werden, wodurch auch die Streuung vom Substrat, die einen wesentlichen Anteil zum Untergrund beiträgt, verringert wird. Die Untersuchungen in dieser Arbeit sind mit  $\gamma = 10^0$  durchgeführt worden, d.h. die effektive Schichtdicke wurde, bezogen auf senkrechten Einfall, um einen Faktor von etwa 6,4 erhöht. Der Primärstrahl wurde nach Durchlaufen eines Sollerschlitzsysteams durch eine Blende auf eine Höhe von 5 mm begrenzt. Als Strahlenquelle diente eine Cu-Feinfokusröhre ( $8 \times 0,1 \text{ mm}^2$ ), als Monochromator wurde ein Germaniumkristall verwendet. Die Feinjustierung des Monochromators erlaubte eine saubere Trennung der  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  und  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 2}$  Linien. Als Primärstrahl wurde die  $\text{K}_{\alpha 1}$ -Linie mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$  ausgewählt. Die Eichung der Apparatur wurde sowohl für Film- als auch für Diffraktometermessungen mit Hilfe eines Eichpräparates durchgeführt. Hierzu diente eine auf Quarz aufgedampfte Goldschicht mit einer Dicke von  $5000 \text{ \AA}$  und einem Gitterparameter  $a = 4,0783 \text{ \AA}$  (Tabellenwert), der durch Messungen an Pulverproben (Al, Ni) überprüft wurde.

#### 1.6.2 Bestimmung des Gitterparameters

Die Gitterparameter wurden aus der Bragg'schen Gleichung  $2d \cdot \sin\theta = \lambda$  bestimmt, wobei  $d$  der Netzebenenabstand,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\theta$  der Beugungswinkel ist. In Substanzen mit kubischer Elementarzelle ist  $d$  mit dem Gitterparameter  $a$  durch  $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  verknüpft, wobei  $h, k, l$  die Millerschen Indizes sind.

In aufgedampften Schichten kann es, z.B. durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, zu elastischen Spannungen kommen. Man erhält dann in der Beugungsgeometrie nach Seemann-Bohlin aus jedem Reflex ( $hkl$ ) einen anderen Wert für den Gitterparameter. Es ist daher zweckmäßig, einen jeweils auf die gleiche Weise bestimmten Referenzwert anzugeben. Hierzu ist ein Verfahren von Feder und Berry /48/, das diese für die Bestimmung innerer Spannungen in aufgedampften Schichten anwenden, verwendet worden. Diese Autoren finden, indem sie eine Schicht als homogenes elastisches Medium behandeln, daß die uniaxiale Dehnung  $\epsilon_\phi$  unter einem Winkel  $\phi$  gegen die Filmmnormale gegeben ist durch

$$\epsilon_\phi = -\epsilon_1 \cos 2\phi \quad , \quad (13)$$

wobei gilt:

$$\theta = \phi + \gamma.$$

Da die Spannung senkrecht zur Schichtoberfläche  $\sigma_3 = 0$  ist und in der Filmebene  $\sigma_2 = \sigma_1$  angenommen wird, ergibt sich für die Dehnungskomponenten:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{1-\nu}{E} \sigma_1$$

$$\varepsilon_3 = \frac{-2\nu}{E} \sigma_1$$

mit  $\nu$  = Poissonsche Zahl

$E$  = Young'scher Modulus .

Mit  $\nu = 1/3$  folgt dann  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_3$ .

Gemäß Formel (13) ist  $\varepsilon_\phi = 0$  für  $\phi = 45^\circ$ , d.h. für diese Orientierung wird der Gitterparameter durch Spannungen nicht beeinflusst. Es ist daher zweckmäßig, als Referenzwert für den Gitterparameter einen Wert bei dem Beugungswinkel  $\theta = 45^\circ + \gamma$  zu nehmen. Zur Interpolation werden die gemessenen Werte gegen eine geeignete Interpolationsfunktion aufgetragen. In dieser Arbeit ist hierfür  $\cos 2\phi$  verwendet worden, da sich bei dieser Auftragung meist ein linearer Verlauf des Gitterparameters ergab. Die Auftragung  $\Delta a/a$   $[(a_{\text{gemessen}} - a_{\text{Ref}})/a_{\text{Ref}}]$  als Funktion von  $\cos 2\phi$  und Extrapolation nach  $\phi = 90^\circ$  ( $\cos 2\phi = -1$ ) liefert die Dehnung  $\varepsilon_1$ . Ist  $\varepsilon_1$  positiv, so sind die Schichten gedehnt verspannt, bei negativem  $\varepsilon_1$  liegt kompressive Verspannung vor. Ein Beispiel für dieses Auswerteverfahren ist in Abb. 12 gezeigt.

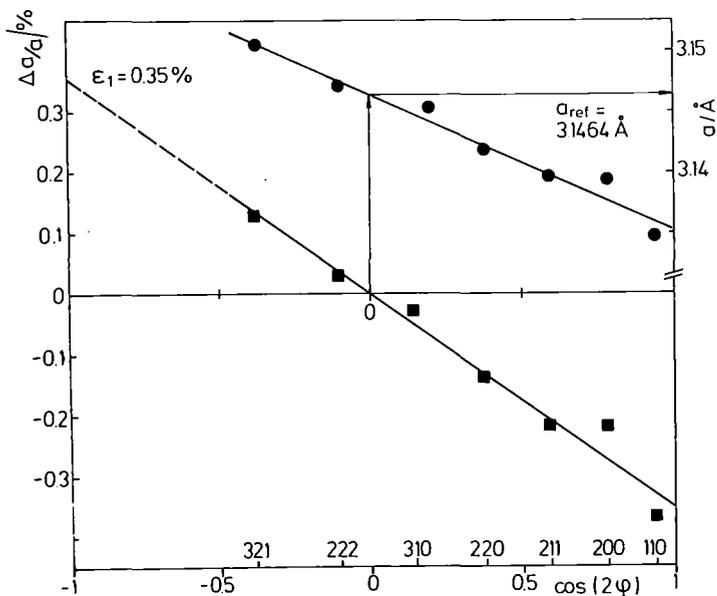


Abb. 12  
Beispiel zur Gitterparameterbestimmung und zur Ermittlung des Dehnungswertes  $\varepsilon_1$  nach dem Verfahren von Feder und Berry für eine Mo-Schicht.

### 1.6.3 Untersuchungen zur Defektstruktur

Zur Charakterisierung der Defektstruktur in den unbehandelten und insbesondere in den implantierten Schichten sind Linienbreiten- und Intensitätsmessungen durchgeführt worden.

Linienverbreiterungen können durch kleine Kristallitgrößen oder durch Schwankungen im Gitterparameter z.B. infolge von Gitterverzerrungen in den einzelnen Kristalliten hervorgerufen werden. Zur Abschätzung der Kristallitgröße wurde die Formel von Scherrer /49/ verwendet:

$$\beta = \frac{k\lambda}{h \cdot \cos \theta} \quad (14)$$

k = Faktor der Größenordnung 1, der von der geometrischen Gestalt der Kristallite abhängt

$\beta$  = Halbwertsbreite der Linien

h = Korndurchmesser.

Die apparativen Verbreiterungen wurden experimentell mit Hilfe von Proben abgeschätzt, die sehr scharfe Linien aufwiesen, und es wurde innerhalb der Meßgenauigkeit die Additivität von Verbreiterungseinflüssen vorausgesetzt. Insbesondere wurde bei implantierten Schichten der Verbreiterungseinfluß aus der Differenz der Linienbreiten vor und nach der Implantation bestimmt. Zur Trennung der Einflüsse von Kristallitgrößen und Gitterverzerrungen auf die Linienbreiten kann man  $\beta \cdot \cos\theta$  (Formel (13)) bzw.  $\beta/\tan\theta$  (Differentiation der Bragg'schen Gleichung ergibt:  $\delta\theta = \Delta d/d \cdot \tan\theta$ ) als Funktion von  $\theta$  auftragen. Ist der Zusammenhang für  $\beta \cdot \cos\theta$  dabei konstant, so liegt reine Teilchengrößenverbreiterung vor; ist  $\beta/\tan\theta$  konstant, beruht die Linienverbreiterung überwiegend auf Verzerrungen. Liegen beide Einflüsse für eine Linienverbreiterung gleichzeitig vor, so ist weder  $\beta \cdot \cos\theta$  noch  $\beta/\tan\theta$  konstant; Teilchengröße und Gitterverzerrung können dann aus Messungen der Linienbreiten bei verschiedenen Beugungswinkeln ermittelt werden /49/.

Linienintensitäten wurden ausschließlich aus Diffraktometeraufnahmen bestimmt. Zur Kontrolle der Primärintensität ist jeweils eine Linie des Goldeichpräparats ausgemessen worden. Es wurde die integrale Linienintensität bestimmt. Hierzu wurden z.T. Schreiberkurven planimetriert, z.T. wurden die Spektren in einem Vielkanalanalysator gespeichert, wo eine automatische Peakintegration möglich war. Der Untergrund wurde in beiden Fällen links

und rechts neben den einzelnen Reflexen bestimmt und linear subtrahiert.

Zur Aufnahme eines Spektrums in einem Vielkanalanalysator wurde im sogenannten "multiscaling"-Betrieb gearbeitet, d.h. für eine feste vorwählbare Zeit wurde jeweils in einen Kanal gemessen und dann in den nächsten Kanal geschaltet; einem Kanal entspricht dabei ein festes Winkelintervall, das durch die Meßzeit in einen Kanal und die Vorschubgeschwindigkeit des Diffraktometers bestimmt ist. In den meisten Fällen ist mit  $\Delta\theta = 0,025^\circ/\text{Kanal}$  und Vorschubgeschwindigkeiten von  $0,1^\circ/\text{min}$  gearbeitet worden.

Durch die quantitative Analyse der gemessenen integralen Intensitäten wurde untersucht, ob sich die bei der Ionenimplantation erzeugten Defekte mit Hilfe eines statischen Debye-Waller-Faktors beschreiben lassen. Es ist bekannt, daß Röntgenbeugungsintensitäten (Bragg-Intensitäten) durch die thermische Bewegung /50/ und durch statische Verlagerungen der Atome abgesenkt werden. Für die integrale Intensität  $I$  eines Reflexes  $(hkl)$  gilt:

$$I_{(hkl)} = K \cdot |F_{(hkl)}|^2 \cdot e^{-2W} \quad , \quad (15)$$

wobei  $F_{(hkl)}$  = Strukturfaktor

$e^{-2W}$  = Debye-Waller-Faktor, der die Reduktion der Bragg-Intensitäten beschreibt

$K$  = Proportionalitätsfaktor, der u.a. das Volumen des Materials und die beugungswinkelabhängigen Intensitätsfaktoren beinhaltet.

Die Beschreibung der Intensitätsabnahme aufgrund statischer Verlagerungen mit Hilfe eines Debye-Waller-Faktors ist an Annahmen bezüglich der Größe und der Verteilung dieser Verlagerungen gebunden (Modell statistisch verteilter kleiner Auslenkungen, wie es sich z.B. durch eine Momentaufnahme eines schwingenden Gitters ergibt). Ist diese Voraussetzung erfüllt, und setzt man weiter voraus, daß die statischen Defekte das dynamische Verhalten des Festkörpers nicht beeinflussen, so addieren sich thermische ( $W_1$ ) und statische ( $W_2$ ) Faktoren.

In der üblichen Kristallstrukturanalyse wird der Temperaturfaktor  $B$  ( $W = B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2$ ;  $\theta$ -Braggwinkel,  $\lambda$ -Wellenlänge) aus dem Vergleich gemessener und für  $T = 0$  berechneter Intensitäten mit Hilfe eines sogenannten Wilsonplots bestimmt. Da  $I \propto |F|^2$ , gilt abgesehen von Skalierungsfaktoren:

$$\ln \frac{|T_F|^2}{|O_F|^2} = - 2 B \sin^2 \theta / \lambda^2,$$

wobei B mit den mittleren quadratischen Auslenkungen der Atome zusammenhängt:

$$B = 8\pi \overline{u^2}.$$

Trägt man  $\ln(|T_F|/|O_F|)$  als Funktion von  $\sin^2 \theta / \lambda^2$  auf (Wilsonplot), so kann B aus der Steigung bestimmt werden.

In dieser Arbeit sind statt der berechneten Intensitäten bei  $T = 0$  die Intensitäten der Reflexe einer Probe vor der Implantation genommen worden. Gemäß Formel (15) gilt für die Intensitäten vor der Implantation:

$$I^O = K_1 \cdot |F|^2 e^{-2W_1}, \quad (15a)$$

und nach der Implantation:

$$I^D = K_2 \cdot |F|^2 e^{-2(W_1+W_2)} \quad (15b)$$

vorausgesetzt, daß durch die Implantation das dynamische Verhalten der Probe nicht beeinflußt wird.

Dividiert man (15b) durch (15a), logarithmiert und setzt  $K_3 = K_2/K_1$ , so gilt mit  $W_2 = B_2 \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2$ :

$$\ln\left(\frac{I^D}{I^O}\right) = - 2 B_2 \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} + \ln K_3 \quad (16)$$

Mit Hilfe eines Wilsonplots läßt sich  $B_2$  und damit die mittleren statischen Auslenkungen der Atome bestimmen. Der Achsenabschnitt  $\ln K_3$  gibt dabei an, ob durch die Implantation kristallines Material dem Beugungsprozeß entzogen wird (z.B. durch Sputtering oder durch teilweise Amorphisierung).

Das beschriebene Verfahren hat den sehr großen Vorteil, daß bei der Quotientenbildung  $I^D/I^O$  sich viele Faktoren, die die Intensität beeinflussen, so z.B. die Winkelabhängigkeit und die Absorption, herausheben. Insbesondere spielen auch Effekte wie die bevorzugte Orientierung von Kristalliten, die einen Vergleich gerechneter mit gemessenen Intensitäten unmöglich machen würde, keine Rolle mehr. Dabei muß allerdings vorausgesetzt werden, daß sich durch den Ionenbeschuß die Orientierung der Kristallite nicht ändert. Schließlich sei noch vermerkt, daß wenn eine Auftragung nach (16) zu einem linearen Zusammenhang führte, diese Tatsache als Rechtfertigung dafür angesehen wurde, daß die vorhandenen Defekte durch ein Modell kleiner statischer Verlagerungen mit willkürlicher Verteilung beschrieben werden können.

1.7 Bestimmung der Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$ , des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  und des spezifischen Widerstandes  $\rho$

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung ist widerstandsmäßig nach der Vierpunktmethode bestimmt worden. Hierzu wurden Golddrahtkontakte auf die Probenoberfläche gepreßt. Der Strom, der durch die Proben floß, wurde von einer Konstantstromquelle gespeist und betrug je nach Widerstand der Schichten 100  $\mu$ A oder 400  $\mu$ A. Diese Werte entsprechen bei Schichtdicken von 2000  $\text{Å}$  Stromdichten von 10 bzw. 40 A/cm<sup>2</sup>. Die Temperatur wurde mit einer geeichten Diode gemessen. Die im Kroystat durch Abpumpen von Helium erreichbare minimale Temperatur lag bei etwa 1,2 K. Als Sprungpunkt  $T_c$  wurde die Temperatur bei halber Höhe des gesamten Überganges (midpoint) definiert. Die Halbwertsbreite des Überganges  $\delta T_c$  wurde zwischen 10 % und 90 % der Widerstandsänderung festgelegt.

Das Restwiderstandsverhältnis  $r$  wurde als Quotient der Widerstände  $R$  bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums bzw. oberhalb des Sprungpunktes bestimmt ( $r=R(300)/R(4.2)$ ). Der Schichtwiderstand  $R_s$  ergab sich aus der Geometrie der Meßanordnung. Die Proben wurden immer über die volle Breite  $b = 5$  mm bestrahlt; der Abstand der Spannungskontakte, die beide immer auf den bestrahlten Bereich gesetzt wurden, betrug wahlweise 2,5 mm oder 5 mm. Es gilt  $R_s = R \cdot b/l$ . Für die spezifischen Widerstände  $\rho$  bei RT und  $\rho_o$  bei 4,2 K gilt dann  $\rho = R_s \cdot d$  bzw.  $\rho_o = R_{so} \cdot d$ , wobei  $d$  die Schichtdicke ist. Der thermische Anteil des spezifischen Widerstands  $\rho_{th}$  wurde schließlich als Differenz von  $\rho$  und  $\rho_o$  bestimmt.

## 2. ERGEBNISSE

### 2.1 Unbestrahlte Schichten

#### 2.1.1 Optimierte Herstellungsbedingungen

Die Eigenschaften der unbestrahlten Schichten waren von den Aufdampfbedingungen abhängig. Unter optimierten Bedingungen, d.h. im wesentlichen bei hoher Aufdampfrate ( $>30 \text{ \AA/s}$ ) und möglichst niedrigem Druck während des Aufdampfens, wurden Proben hergestellt, die in einigen Eigenschaften Werte des massiven Materials erreichten. Die Vanadium-, Niob- und Molbydänschichten waren alle polykristallin und zeigten die kubisch raumzentrierte (krz) Struktur; die Röntgendiagramme wiesen alle von Pulverproben her bekannten Reflexe auf. Fremdphasen und ungewöhnliche Modifikationen (z.B. kubisch flächenzentrierte Phasen /6,51/) wurden nicht beobachtet. Die V- und Nb-Schichten erreichten nahezu  $T_c$ -Werte des massiven Materials;  $T_c$  für Mo-Schichten ( $T_c^{\text{bulk}} = 0,92 \text{ K}$ ) konnte nicht gemessen werden.

Ein wesentlicher Herstellungsparameter war auch die Substrattemperatur  $T_s$ , von der, außer vom Restgasdruck, das Restwiderstandsverhältnis wesentlich abhängt. Hohe  $r$ -Werte wurden dabei für Schichten mit dem besten Kornwachstum beobachtet. Die Eigenschaften einiger typischer Schichten sind z.T. mit einigen Herstellungsparametern in Tabellenform (Tabellen 2,3 und 4) zusammengefaßt.

#### Vanadium

Die Werte für Vanadium sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Übergangstemperaturen lagen im Bereich von 4,9 K bis 5,25 K und damit etwas unter dem maximalen Literaturwert (5,4 K /52/). Sie waren unabhängig von der Schichtdicke, die im Bereich von 1000  $\text{\AA}$  bis 2500  $\text{\AA}$  lag. Die Übergangsbreite betrug in der Regel etwa 0,05 K. Die  $T_c$ -Werte waren auch unabhängig von der Substrattemperatur  $T_s$  während des Aufdampfens und vom Sauerstoffgehalt bis zu Konzentrationen von etwa 6 % At. Der Sauerstoffgehalt hing von  $T_s$  ab; Schichten, die auf Substrate bei RT aufgedampft worden waren, wiesen Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von 1,5 bis etwa 4 % At auf, während für Substrate bei erhöhter Temperatur Werte zwischen 0,2 % At (Nachweisgrenze) und 1,5 % At beobachtet wurden. Einige Proben zeigten inhomogene Sauerstoffkonzentrationsprofile. Typische Verteilungen sind in Abb. 13 als Ausschnitte

Tabelle 2. Einige Herstellungs- und Analysenwerte für aufgedampfte Vanadium-Schichten auf Quarz- bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten (T<sub>s</sub>-Substrattemperatur, p-Druck beim Aufdampfen, ρ-spezifischer Widerstand bei RT, d-Schichtdicke, a-Gitterparameter, ε<sub>1</sub>-Dehnung, c<sub>O<sub>2</sub></sub>-Sauerstoffgehalt; \*-Sauerstoffpartialdruck)

PROBE	T <sub>s</sub> /°C	p/Torr	Rate/Å/s	T <sub>c</sub> /K	r	ρ/μΩcm	d/Å	a/Å	ε <sub>1</sub>	c <sub>O<sub>2</sub></sub> /%At.
VE 131/1	RT	1x10 <sup>-7</sup>	100	4.95	4.20	25.32	1347	3.027	2.6 x 10 <sup>-3</sup>	1.8
132/1	RT	1x10 <sup>-7</sup>	100	4.92	4.52	25.19	1238			1.6
134	RT	9x10 <sup>-8</sup>	140	4.90	5.55		1400	3.028	3.6 x 10 <sup>-3</sup>	1.8
141/2	RT	6x10 <sup>-9</sup>	10	5.21	6.24	26.77	1770			2.7
142	RT	5x10 <sup>-8</sup>	150	5.00	4.96		1810			3.5
151	RT	9x10 <sup>-8</sup>	150	5.15	6.90		1570			3.3
154	RT	1x10 <sup>-7</sup> *	10	5.15	5.10		1950	3.027	4.4 x 10 <sup>-4</sup>	6.4
161	RT	9x10 <sup>-9</sup>	10	5.15	5.40		1437			1.3
162	RT	5x10 <sup>-8</sup> *	12	5.15	6.10		1520	3.027	4.7 x 10 <sup>-3</sup>	4.0
181/1	600	1.5x10 <sup>-7</sup>	120	4.86	6.18	26.18	1540			1.3
183	800/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1x10 <sup>-7</sup>	150	4.90	7.20		1615	3.027	4.2 x 10 <sup>-3</sup>	0.5
203	700/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1x10 <sup>-7</sup>	150	5.15	7.70		2510	3.026	2.3 x 10 <sup>-3</sup>	1.2
204/1	800/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1x10 <sup>-7</sup>	160	5.10	9.80	21.75	2278			
234	600	7x10 <sup>-8</sup>	140	5.10	5.20		2560	3.025	4.7 x 10 <sup>-3</sup>	0.6

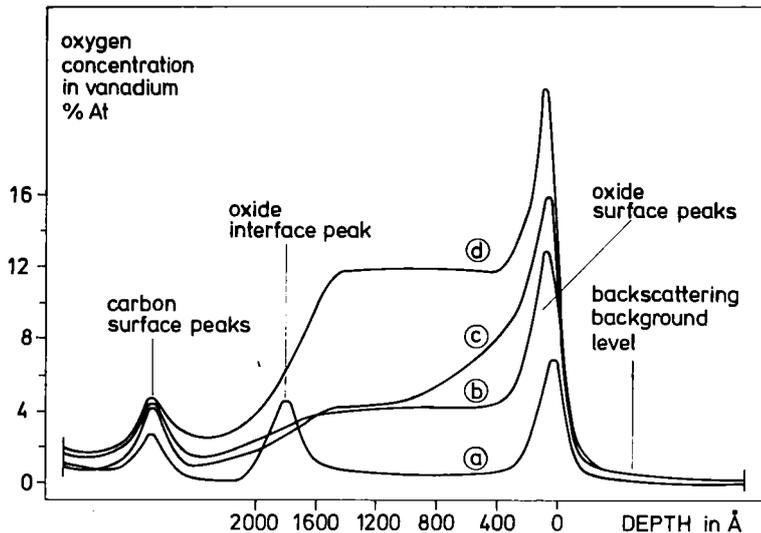


Abb. 13 Ausschnitte aus Rückstreuenspektren, die die Sauerstoffverteilung in aufgedampften V-Schichten zeigen. (a)-Probe mit geringem Sauerstoffgehalt und ausgeprägten Peaks an Oberfläche und Zwischenschicht, (b) + (d)-Proben mit mittlerem und sehr hohem Sauerstoffgehalt mit homogener Verteilung, (c) - Probe mit inhomogener Sauerstoffverteilung.

von Rückstreuenspektren gezeigt. Auffällig ist dabei der Oxidpeak an der Zwischenschicht Probe - Substrat, obwohl vor dem Aufdampfen auf das Substrat genügend Material auf eine Blende vorgedampft wurde. Die Tatsache, daß die Schichten trotz großer Sauerstoffkonzentrationen hohe  $T_c$ -Werte aufwiesen, weist darauf hin, daß der Sauerstoff in den Proben nicht gelöst war, sondern wahrscheinlich in Form von Oxidausscheidungen eingebaut worden war, da gelöster Sauerstoff  $T_c$  drastisch absenken würde (etwa 1 K pro at.%). Diese Auffassung wird auch durch die Werte für den Gitterparameter, der für einige Proben in Tabelle 2 angegeben ist, bestärkt. Die Gitterparameter stimmen gut mit dem Tabellenwert von  $3,028 \text{ \AA} / 53/$  überein und zeigen keine Abhängigkeit von den optimierten Herstellungsparametern und vom Sauerstoffgehalt.

Dagegen hing das Restwiderstandsverhältnis wesentlich von der Substrattemperatur ab und zeigte die höchsten Werte bei erhöhter Temperatur. Diese Tatsache hängt offensichtlich mit dem besseren Kornwachstum bei erhöhten Substrat-

temperaturen zusammen. Eine Abschätzung der Korngröße aus den Linienbreiten mit Hilfe der Scherrer-Formel /14/ ergab für Schichten, die bei RT hergestellt worden waren, Werte von etwa 250 Å. Für  $T_s > RT$  wurden größere Werte gefunden, der höchste Wert betrug etwa 700 Å für Probe VE183, die auf Saphir bei 800°C aufgedampft worden war. Die angegebenen Werte sind Abschätzungen nach unten, da bei den Berechnungen die apparative Verbreiterung vernachlässigt wurde.

Der spezifische Widerstand der Proben  $\rho$  bei RT in Tabelle 1 ist mit einem Tabellenwert von 24,8 - 26,0  $\mu\Omega\text{cm}$  /54/ zu vergleichen. Dabei ist jedoch der relativ hohe Restwiderstand der aufgedampften Schichten im Vergleich mit Werten für das massive Material zu berücksichtigen.

### Niob

Herstellungsparameter und Analysenwerte sind für einige Niobproben in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die generellen Zusammenhänge gelten hier ähnlich wie für Vanadium.  $T_c$  erreichte für die meisten Proben den Wert massiven Materials (9,3 K /52/) und hing für die hier untersuchten Schichtdicken, die im Bereich von 1200 - 5000 Å lagen, nicht von der Schichtdicke ab. Der Sauerstoffgehalt der Schichten, der  $T_c$  noch nicht beeinflusste, war geringer als bei Vanadium und lag bei etwa 2 %At; die meisten Proben hatten Sauerstoffkonzentrationen unterhalb von 1 %At. Die Nachweisgrenze für Sauerstoff mit Hilfe der Rückstreuung lag bei 0,5 % At. Als Beispiel einer Schichtanalyse mit der Rückstremethode ist in Abb. 14 das Rückstreuspektrum von einer Nb-Schicht auf Kohlenstoffsubstrat gezeigt. Auch hier beobachtet man einen Oxidpeak an der Zwischenschicht von Probe und Substrat.

Schichten, die bei erhöhter Substrattemperatur aufgedampft worden waren, wiesen den geringsten Sauerstoffgehalt auf. Da hier, ähnlich wie für V,  $T_c$  vom Sauerstoffgehalt nicht abhängt, wird geschlossen, daß der Sauerstoff in den Proben nicht gelöst war. Dies bestätigen wiederum die Werte für den Gitterparameter, die in Tabelle 3 aufgeführt sind. Sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa 0,002 Å) mit dem Tabellenwert von 3,3006 Å /53/ überein. (Da der Gitterparameter in Niob durch gelösten Sauerstoff um ca. 0,004 Å/at % steigt, liegt die Genauigkeit der Abschätzung des gelösten Sauerstoffgehalts in unseren Schichten bei ca. 0,5 at.%).

Tabelle 3. Einige Aufdampf- und Analysenwerte für Niob-Schichten auf Quarz-Substraten ( $T_s$ -Substrattemperatur, p-Druck während des Aufdampfens,  $\rho$  und  $\rho_o$ -spez. Widerstand bei RT und Restwiderstand, d-Schichtdicke, a-Gitterparameter,  $\epsilon_1$ -Dehnung,  $c_{O_2}$ -Sauerstoffgehalt).

PROBE	$T_s / ^\circ\text{C}$	p/Torr	Rate/ $\text{\AA}/\text{s}$	$T_c / \text{K}$	r	$\rho / \mu\Omega\text{cm}$	$\rho_o / \mu\Omega\text{cm}$	d/ $\text{\AA}$	a/ $\text{\AA}$	$\epsilon_1$	$c_{O_2} / \%\text{At.}$
NbE 31	RT	$8 \times 10^{-8}$	43	9.24	3.47	17.1	4.9	1387	3.301	$2.7 \times 10^{-3}$	$\sim 1.8$
32	RT	$5 \times 10^{-8}$	37	9.30	3.80	18.2	4.8	1452	3.300	$5.1 \times 10^{-3}$	<1
34	700	$9 \times 10^{-8}$	40	7.96	2.80	21.1	7.5	1417	3.303	$7.8 \times 10^{-3}$	<0.5
54	600	$8 \times 10^{-8}$	30	8.90	4.83	19.3	4.0	1734	3.300	$4.7 \times 10^{-3}$	<1
61	RT	$8 \times 10^{-8}$	30	9.45	3.85	23.8	6.2	1907	3.300	$1.2 \times 10^{-3}$	<0.8
62	RT	$6 \times 10^{-8}$	30	9.38	3.68	23.9	6.5	1942	3.302	$9.5 \times 10^{-4}$	<1
63	500	$6 \times 10^{-8}$	30	9.30	6.45	20.5	3.1	2046	3.301	$2.7 \times 10^{-3}$	<0.7
64	600	$9 \times 10^{-8}$	30	9.26	7.47	19.4	2.6	2115	3.301	$3.3 \times 10^{-3}$	<0.6
82	500	$5 \times 10^{-8}$	33	9.30	7.24	17.1	2.4	2119	3.301	$1.7 \times 10^{-3}$	<0.6
825	500	$5 \times 10^{-8}$	33	9.25	6.96	17.1	2.5	1961	3.301	$3.4 \times 10^{-3}$	<0.6
92	600	$5 \times 10^{-8}$	40	9.18	5.81	17.7	3.1	1436	3.300	$2.9 \times 10^{-3}$	<0.5
94	650	$5 \times 10^{-8}$	34	8.84	3.78	18.9	4.5	1778	3.301	$7.4 \times 10^{-3}$	<0.5
131/5	550	$7 \times 10^{-8}$		9.36	9.00	14.9	1.7	3248	3.299	$5.3 \times 10^{-3}$	<0.5
PF001/I	1000/ $\text{Al}_2\text{O}_3$			8.96	5.53	16.3	2.3	2732	3.303	$-1.5 \times 10^{-4}$	

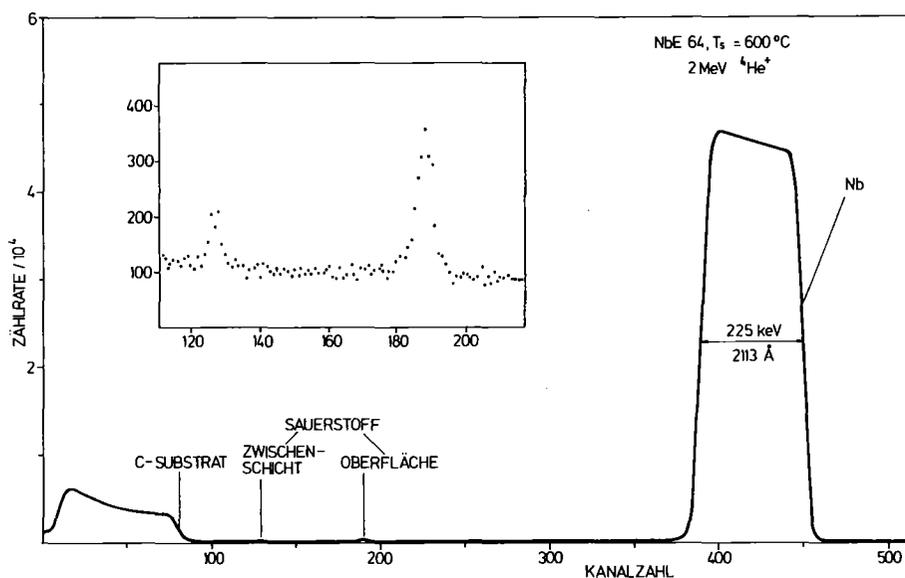


Abb. 14 Rückstreuungsspektrum einer 2113 Å dicken Niobschicht auf Kohlenstoffsubstrat. Der Energiebereich, in dem Rückstreusignale vom Sauerstoff auftreten, ist im Bildeinsatz vergrößert herausgezeichnet. Man beobachtet Sauerstoffpeaks an der Oberfläche und an der Zwischenschicht Probe-Substrat. Die Sauerstoffkonzentration innerhalb der Probe lag unterhalb der Nachweisgrenze.

Bei Substrattemperaturen von 700°C und höher wiesen Schichten auf Quarzsubstraten jedoch einen größeren Gitterparameter auf und zeigten abgesenkte  $T_c$ -Werte und erniedrigte Restwiderstandsverhältnisse, so daß unter diesen Herstellungsbedingungen der Sauerstoff in den Proben wahrscheinlich gelöst wurde.

Schichten, die bei RT hergestellt worden waren, hatten  $r$ -Werte von etwa 4; bei erhöhten Substrattemperaturen (<700°C) wurden Werte bis zu 10,5 beobachtet. Diese Unterschiede hängen wiederum mit dem Kornwachstum zusammen. Eine Abschätzung aus den Röntgenmessungen ergab bei RT Korndurchmesser von etwa 200 Å und bei erhöhter Substrattemperatur Werte um 400 Å.

Die Dehnungswerte  $\epsilon_1$  für Schichten auf Quarzsubstraten, die in Tabelle 3 angegeben sind, liegen im Bereich von 0,1 % bis 0,8 %. Nimmt man für die Dehnung einen Mittelwert von 0,38 % (Proben der Tabelle 3), den Elastizitätsmodul für Niob von  $1,07 \times 10^6$  kp/cm<sup>2</sup> /55/ und die Poisson'sche Zahl  $\nu = 1/3$  /48/, so erhält man als Abschätzung für die Spannungen, unter denen die Schichten stehen, einen Wert von  $6,1 \times 10^3$  kp/cm<sup>2</sup>. Das positive Vorzeichen von  $\epsilon_1$  zeigt, daß die Schichten dabei unter Zugspannung stehen. Der Einfluß

von uniaxialem Zug auf  $T_c$  von Niob ist von Lüders /56/ gemessen worden. Es wurde eine Sprungpunktserhöhung beobachtet, die bei unserem Wert für  $\sigma_1$  ein  $\Delta T_c$  von 0,1 K liefert. Dieser Wert liegt im Bereich der Streuung der hier beobachteten  $T_c$ -Werte, so daß, wenn bei den aufgedampften Schichten ein Einfluß der Spannung auf  $T_c$  vorliegt, dieser nicht beobachtet werden konnte. Diese Aussage gilt ganz analog für V und Mo, die Druckabhängigkeiten  $dT_c/dp$  von  $(11 \pm 3) \times 10^{-6}$  K/bar bzw.  $(-1.40 \pm 0,4) \times 10^{-6}$  K/bar /57/ haben und zu  $T_c$ -Änderungen nicht größer als 0,1 K führen würden.

### Molybdän

Die Herstellungsparameter für Mo-Schichten sind bereits früher /58/ beschrieben worden. Die Eigenschaften einiger Proben, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Restwiderstandsverhältnisse der Proben hatte Werte von etwa 3; das Kornwachstum war besser als bei Vanadium und Niob. Die Proben hatten einheitlich einen Korndurchmesser von etwa 750 Å. Der spezifische Widerstand stimmt nach Abzug des Restwiderstandes gut mit dem Tabellenwert von 5,2  $\mu\Omega\text{cm}$  /54/ überein. Auch die Gitterparameter zeigen lediglich Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen und stimmen mit dem Tabellenwert von 3,1469 Å /53/ überein. Diese Übereinstimmung, die auch für die Vanadium- und Niobschichten bereits beobachtet wurde, zeigt, daß die Angabe eines Referenzwertes für den Gitterparameter nach Feder und Berry /48/ für Proben, die unter uniaxialem Druck oder Zug stehen, den Wert für unverspanntes Material liefert.

Die supraleitenden und strukturellen Eigenschaften aufgedampfter Schichten, insbesondere von Niob, sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden. Sie stimmen mit den Beobachtungen in dieser Arbeit z.T. überein, z.T. sind sie widersprüchlich. Friebertshäuser und Leder /59/ finden in V und Nb-Schichten  $T_c$ -Werte des massiven Materials nur bei erhöhten Substrattemperaturen im Gegensatz zu unseren Beobachtungen; in Übereinstimmung ist dagegen die Abhängigkeit des Restwiderstandsverhältnisses von der Substrattemperatur. Neugebauer und Ekvall /60/ sowie Hamano und Iida /61/ gar finden für Nb-Schichten, die bei RT hergestellt worden waren, keinen Übergang zur Supraleitung. Im Widerspruch zu unseren Ergebnissen ist auch der Schluß von /60/, daß Nb-Filme mit einem Gitterparameter des reinen Materials keine ausgeschiedenen Oxide enthalten sowie die Beobachtung, daß Filme auf RT-

Tabelle 4: Einige Eigenschaften aufgedampfter Molybdän-Schichten ( $\rho$ ,  $\rho_o$  und  $\rho_{th}$ -spez. Widerstand, Restwiderstand und thermischer Anteil des Widerstands, d-Schichtdicke, a-Gitterparameter,  $\epsilon_1$ -Dehnung)

Probe	r	$\rho/\mu\Omega\text{cm}$	$\rho_o/\mu\Omega\text{cm}$	$\rho_{th}/\mu\Omega\text{cm}$	d/Å	a/Å	$\epsilon_1$
Mo 291/1	3.17	7.80	2.46	5.34	1279	3.1489	$2.8 \times 10^{-3}$
291/2	2.97	7.79	2.62	5.17	1436	3.1477	$4.0 \times 10^{-3}$
291/3	3.22	7.82	2.43	5.40	1142	3.1474	$4.2 \times 10^{-3}$
291/4					1394	3.1484	$3.7 \times 10^{-3}$
291/5					1302	3.1492	$3.0 \times 10^{-3}$
291/6	3.25	7.50	2.31	5.19	1154	3.1479	$3.9 \times 10^{-3}$
291/7	3.19	8.39	2.60	5.79	1118	3.1485	$3.6 \times 10^{-3}$
291/8	3.76	6.92	1.84	5.08	1269	3.1478	$4.1 \times 10^{-3}$
291/9	3.65	7.68	2.11	5.57	1360	3.1489	$3.5 \times 10^{-3}$
I/1	2.95	8.05	2.73	5.32	880	3.1464	$3.5 \times 10^{-3}$
I/2	2.61	10.22	3.91	6.31	760	3.1445	$4.3 \times 10^{-3}$
I/11					850	3.1465	$3.6 \times 10^{-3}$
323	3.23	8.33	2.58	5.75	782	3.1461	$4.1 \times 10^{-3}$

Substraten besonders große Gitterparameter aufweisen. In Übereinstimmung ist wiederum die Beobachtung von Rairden und Neugebauer /62/ über die Verbesserung von  $r$  bei erhöhter Substrattemperatur. Einige Vergleiche mit Literaturwerten werden noch bei der Beschreibung der Ergebnisse von Schichten, die in reaktiver Gasatmosphäre hergestellt worden waren, angestellt.

### 2.1.2 Aufdampfen in reaktiver Gasatmosphäre

Einige Schichten wurden in reaktiver Gasatmosphäre aufgedampft und zwar Vanadium in Sauerstoff- und Niob in Sauerstoff-, Neon- bzw. Stickstoffatmosphäre. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen optimierten Bedingungen führt das Aufdampfen in reaktiver Gasatmosphäre zu einer Abnahme von  $T_c$  und  $r$ , die mit strukturellen Änderungen verbunden ist.

Die Ergebnisse für Vanadium sind in Abb. 15 dargestellt. Hier ist  $T_c$  mit  $r$  als Parameter als Funktion der Sauerstoffkonzentration aufgetragen.  $T_c$  und  $r$  nehmen für Konzentrationen oberhalb 6 % At drastisch ab, und die Breite der Übergangskurven nimmt zu. Röntgenbeugungsaufnahmen von Proben mit Sauerstoffkonzentrationen von 10.5 bzw. 15 %At zeigten nur noch die stärksten Linien einer krz-Struktur, die eine erhebliche Verbreiterung aufwiesen. Diese Verbreiterung nahm mit wachsender Sauerstoffkonzentration zu. Eine

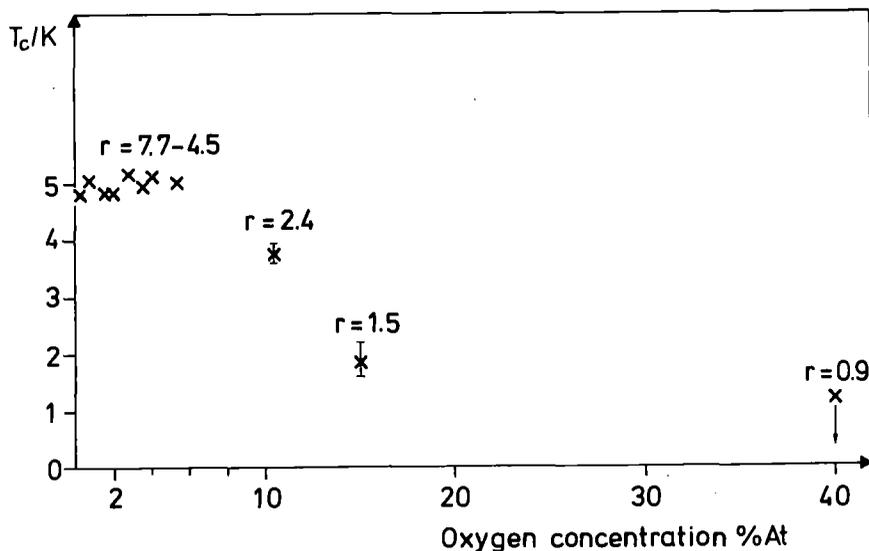


Abb. 15  $T_c$  und Restwiderstandsverhältnis  $r$  als Funktion der Sauerstoffkonzentration in aufgedampften Vanadiumschichten.

Abschätzung der Korngröße ergab für die genannten Konzentrationen Werte von 130 bzw. 70 Å. Außer der Verringerung der Korngröße im Vergleich zu Schichten, die unter optimierten Bedingungen aufgedampft wurden, zeigte sich eine Gitteraufweitung. Die Werte für den Gitterparameter bei 10,5 bzw. 15 At % Sauerstoff betragen 3,041 bzw. 3,045 Å. Bei sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen waren die Proben röntgenamorph und zeigten oberhalb unserer Meßgrenze (1,2 K) keine Supraleitung. Eine genauere Diskussion des Zusammenhangs zwischen  $T_c$  und Defektstruktur erfolgt im nächsten Abschnitt über Niob und bei der Darstellung der Implantationsergebnisse (Abschnitt 2.2).

Die Niobschichten zeigten ein ähnliches Verhalten wie Vanadium. Die Abnahme von  $T_c$  und  $r$  ist für Proben, die unter verschiedenen Bedingungen aufgedampft worden waren, in Abb. 16 gezeigt. Dabei ist  $T_c$  als Funktion von  $r$  aufgetragen. Eine solche Auftragung kann Aufschluß über das Vorliegen einer einheitlichen bzw. verschiedener Defektstrukturen geben und u.U., wenn unterschiedliche Defektstrukturen vorhanden sind, Hinweise darauf geben, welche Defektstruktur maßgeblich für die  $T_c$ -Änderungen ist. Abb. 16 zeigt, daß  $T_c$  abzunehmen beginnt, wenn das Restwiderstandsverhältnis Werte unter 3 annimmt jedoch mit Ausnahme der Proben, die unter Neonatmosphäre aufgedampft worden sind. In diesen Proben ändert sich  $T_c$  nur unwesentlich, obwohl  $r$  abnimmt.

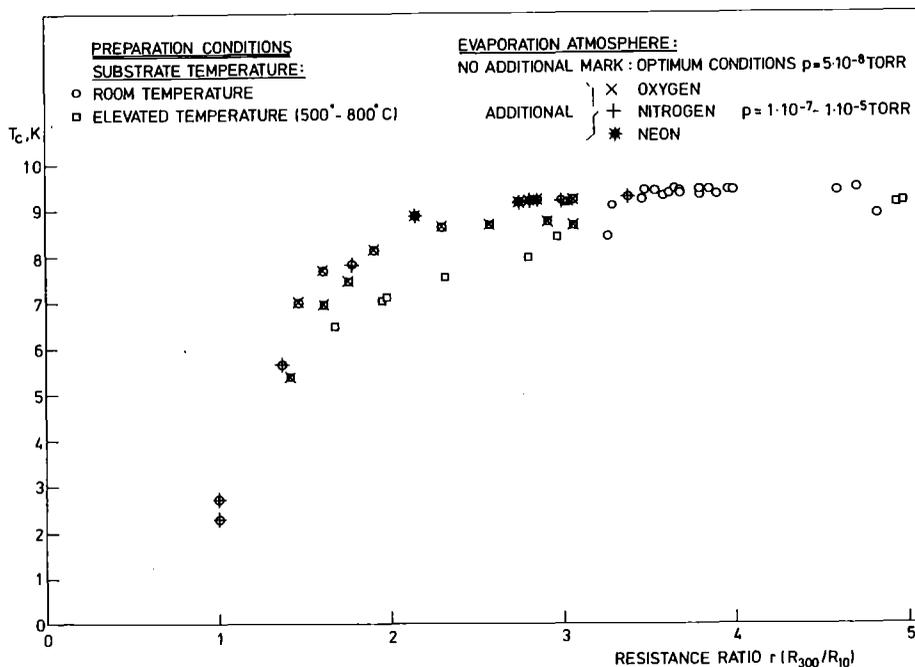


Abb. 16  $T_c$  als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  für Niob-Schichten, die unter verschiedenen Bedingungen aufgedampft worden sind.

Die übrigen Proben lassen sich in der  $T_c=f(r)$ -Auftragung in zwei Klassen einteilen. Für Schichten, die in reaktiver Atmosphäre hergestellt worden waren, zeigt sich in Abb. 16 unabhängig von der Aufdampfatmosfera ein enges Korrelationsband zwischen  $T_c$  und  $r$ , das deutlich über den  $T_c$ -Werten der Proben liegt, die zuvor unter optimierten Vakuumbedingungen hergestellt worden waren, bei denen aber, wie bereits oben beschrieben, anscheinend die Substrattemperatur zu hoch war. Die letzteren Proben zeigen in der  $T_c=f(r)$ -Auftragung einen etwas anderen Zusammenhang. Diese Tatsache legt die Annahme nahe, daß in den beiden geschilderten Klassen von Proben unterschiedliche Defektstrukturen vorliegen.

Röntgenbeugungsaufnahmen bestätigen diese Vermutung. Das Aufdampfen in reaktiver Gasatmosphäre führte hauptsächlich zu einer Linienverbreiterung bei gleichzeitiger Linienverschiebung und zu einer Abnahme der Intensitäten.

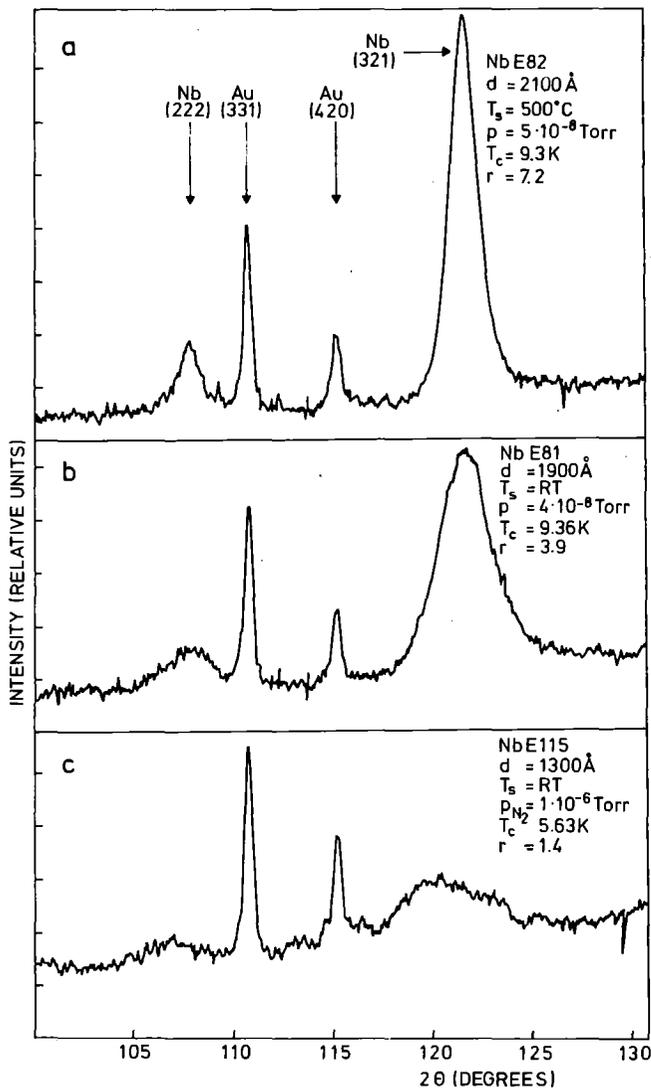


Abb. 17

Photometeraufzeichnungen zweier Nb-Linien und zweier Au-Eichlinien von Filmaufnahmen von Nb-Proben, die unter verschiedenen Bedingungen aufgedampft worden waren ( $d$ -Probendicke,  $T_s$ -Substrattemperatur,  $p$ -Total- bzw. Partialdruck während des Aufdampfens).

Als Beispiel sind in Abb. 17 Ausschnitte von Photometerkurven von Filmaufnahmen für Schichten, die bei erhöhter Substrattemperatur, bei RT und bei RT in Stickstoffatmosphäre aufgedampft worden waren, zusammen mit Au-Eichlinien gezeigt. Man beobachtet eine starke Linienverbreiterung bei der Probe, die in  $N_2$ -Atmosphäre aufgedampft worden ist. Diese Linienverbreiterung zeigt - ähnlich wie in Vanadium - eine Verringerung der Korngröße an, die unabhängig von der Art des Gases in der reaktiven Gasatmosphäre war. Außerdem wurde eine Vergrößerung des Gitterparameters beobachtet. Für Proben mit abgesenkten Übergangstemperaturen wurden Werte im Bereich von 3,304 bis 3,314 Å bestimmt, solange kristalline Linien beobachtet werden konnten. Für die höchsten Drucke beim Aufdampfen waren die Schichten röntgenamorph und hatten kein  $T_c$  oberhalb unserer Nachweisgrenze (1,2 K). Die Verunreinigungskonzentrationen lagen hier bei etwa 40 % At. Bei Drucken oberhalb  $1 \times 10^{-5}$  Torr während des Aufdampfens stieg für  $N_2$   $T_c$  wieder leicht an und in den Beugungsaufnahmen wurden Fremmlinien beobachtet.

Die Defektstruktur, die durch Aufdampfen in reaktiver Gasatmosphäre bewirkt wird, läßt sich zusammenfassend durch eine Verkleinerung der Korngröße (oder der Subkorngröße) und eine Zunahme des Gitterparameters charakterisieren.

Schichten, bei denen vermutlich die Substrattemperatur zu hoch war, hatten Korngrößen, die etwa gleich groß waren wie bei Proben mit hohen Restwiderstandsverhältnissen ( $r > 3$ ), die keine  $T_c$ -Absenkung aufwiesen; die Gitterparameter dieser Schichten waren jedoch größer als in Proben, die auch bezüglich der Substrattemperatur unter optimalen Bedingungen aufgedampft worden waren. Es ist anzunehmen, daß hier Sauerstoff interstitiell in der Niobmatrix gelöst wird, was bekanntlich zur  $T_c$ -Absenkung führt /10/. Aus Untersuchungen von Gebhardt und Rothenbacher /63/ ist auch bekannt, daß im Temperaturbereich unserer Substrattemperaturen die Löslichkeit von Sauerstoff in Niob ansteigt und z.B. bei 750°C 1,1 at.% beträgt.

Das wesentliche strukturelle Merkmal in diesen Proben ist somit eine Vergrößerung des Gitterparameters vermutlich durch den interstitiellen Einbau von Sauerstoff.

Verschiedene Aspekte des Einflusses struktureller Störungen und von Verunreinigungen, die hier für Vanadium und Niob beschrieben worden sind,

sind auch bereits in der Literatur diskutiert worden. So bemerken Rairden und Neugebauer /62/, daß es zwei wesentliche Möglichkeiten gibt, die supraleitenden Eigenschaften von Niob und Tantal zu beeinflussen, nämlich durch den Einbau gasförmiger Verunreinigungen oder durch eine Verringerung der Korngröße.

Der Einfluß interstitiell gelöster Verunreinigungen auf  $T_c$  von Niob ist ausführlich von DeSorbo /10/ und später von Koch et al. /11/ untersucht worden, wobei für Sauerstoff eine  $T_c$ -Abnahme von 0,93 K/at.% gelöster Verunreinigungen gefunden wurde. Einflüsse von Korngrößen auf  $T_c$  sind von Asada und Nosé /64/ sowie von Hauser und Theurer /65/ beobachtet worden. Letztere Autoren geben dabei für Korndurchmesser von 100 Å in Niob ein  $T_c$  von 9 K, für 75 Å  $T_c = 8,1$  K und für 50 Å  $T_c < 1,4$  K an.

Eine quantitative Abschätzung der Korngröße und die Bestimmung des Gitterparameters in unseren Niobschichten zeigt, daß zumindest für Proben mit  $T_c$ -Werten oberhalb 5 K in Abb. 16 die Korngröße nicht die strukturelle Störung ist, die mit der Abnahme von  $T_c$  zusammenhängt. Diese Proben hatten unabhängig von  $T_c$  gleiche Korndurchmesser von etwa 140 Å, einem Wert also, der nach /65/ auch noch nicht zur  $T_c$ -Absenkung führen sollte. Die kleine Korngröße bewirkt jedoch eine zusätzliche Streuung der Elektronen, was zu einer Abnahme des Restwiderstandsverhältnisses führt, ohne  $T_c$  zu beeinflussen. Diese Aussage gilt insbesondere auch für die Proben, die in Neon-Atmosphäre aufgedampft worden sind und die nur unwesentliche  $T_c$ -Änderungen zeigten. In diesen Proben änderte sich auch der Gitterparameter nur unwesentlich, wohl nahm aber die Korngröße ab, was die Verschlechterung des Restwiderstandsverhältnisses erklärt.

Als wesentlicher Parameter, der mit der  $T_c$ -Abnahme zusammenhängt, wird daher die Zunahme des Gitterparameters durch den Einbau gasförmiger Verunreinigungen in die Wirtsgitterstruktur angesehen. Es zeigte sich, daß  $T_c$  mit zunehmendem Gitterparameter abnahm, und daß in Abb. 16 Proben mit unterschiedlichen  $r$ -Werten jedoch gleichem  $T_c$  auch der gleiche Wert für den Gitterparameter zugeordnet werden konnte.

Welche Konzentration von Verunreinigungen in den aufgedampften Schichten zu welcher Störung führte, ist in dieser Arbeit nicht quantitativ untersucht worden. Es wurde beobachtet, daß die Störungen mit zunehmendem Partialdruck

in der Aufdampfatmosfera bei gleicher Aufdampftrate zunehmen. Wiseman /66/ bemerkt, daß für den Einfluß auf  $T_c$  nicht die Art und Menge der Verunreinigungen maßgebend ist, sondern die effektive Störung der Struktur, die durch sie bewirkt wird. Wir finden, daß zur Stabilisierung der Störung eine reaktive Gasatmosphäre beim Aufdampfen und offenbar ein interstitieller Einbau der Verunreinigungen notwendig ist. Inwiefern kleine Korngrößen an sich ( $<100 \text{ \AA}$ )  $T_c$  beeinflussen können (in unseren Experimente für  $T_c$ -Werte  $<5 \text{ K}$ ), kann nicht eindeutig gesagt werden. Es ist durchaus möglich, daß auch in sehr kleinen Körnern strukturelle Verzerrungen, die  $T_c$  beeinflussen, durch eingebaute Verunreinigungen (in die Matrix oder an Korngrenzen) stabilisiert werden müssen.

Einen quantitativen Einbau von Verunreinigungen erreicht man durch Implantation. Die Ergebnisse solcher Experimente, insbesondere die Diskussion der durch die Zusätze stabilisierten Defekte, die  $T_c$  beeinflussen, werden im folgenden dargestellt.

## 2.2 Bestrahlte Schichten

### 2.2.1 Das Durchschußexperiment

Im Durchschußexperiment erzeugen die Ionen auf ihrem Wege durch eine Schicht "reine" Strahlenschäden und kommen selbst im Substrat zur Ruhe. Solche Experimente sind hauptsächlich an Vanadiumschichten durchgeführt worden. Dabei wurden erstens Proben mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen mit der gleichen Fluenz  $\text{Ne}^+$ -Ionen bestrahlt; zweitens wurden Proben mit vorgegebener Sauerstoffkonzentration sukzessive mit steigender Fluenz beschossen. Im ersten Experiment wurde dabei eine Fluenz von  $2,9 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$  gewählt, das entspricht einem dpa-Wert von 20, wie aus den Primärenergie-depositionsprofilen und einer Schwellenergie für Verlagerungen von 25 eV abgeschätzt worden ist. In beiden Experimenten ist eine Abnahme von  $T_c$  beobachtet worden.

Die Ergebnisse für das erste Experiment sind in Abb. 18 dargestellt, in der die relative Abnahme von  $T_c$ ,  $\Delta T_c / T_{c0}$ , als Funktion der Sauerstoffkonzentration in den Schichten aufgetragen ist. Für Proben mit dem geringsten Sauerstoffgehalt ( $<0,5 \%$ ) waren auch die  $T_c$ -Absenkungen gering und lagen im Bereich von

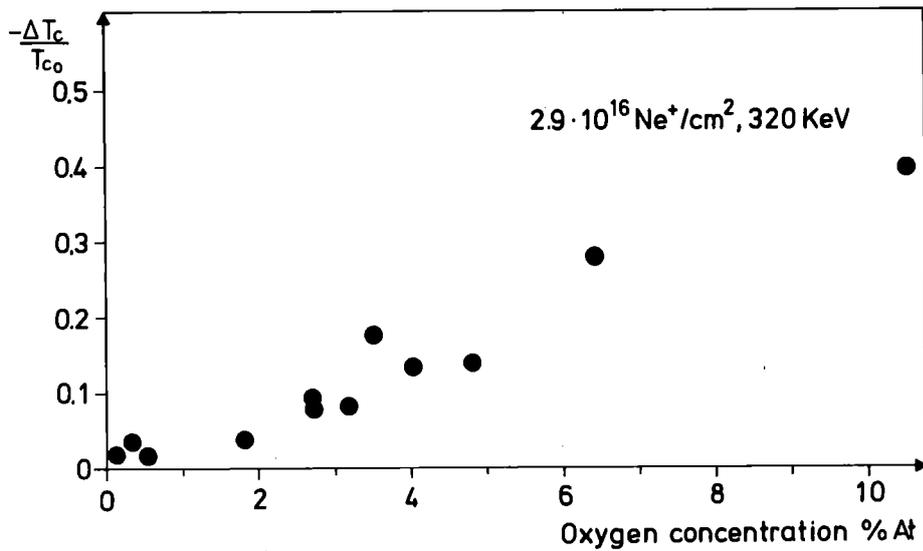


Abb. 18 Relative  $T_c$ -Abnahme,  $\Delta T_c/T_c$ , als Funktion der Sauerstoffkonzentration in Vanadiumschichten, die mit  $2,9 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ , 320 keV bestrahlt worden sind.

0,1 - 0,2 K. Mit steigender Sauerstoffkonzentration wird die  $T_c$ -Abnahme ausgeprägter und erreicht relative Änderungen von 0,4 bei Konzentrationen von etwa 10 %. Bei diesem einen Konzentrationswert war allerdings das  $T_c$  von der Ausgangsschicht bereits abgesenkt und betrug 3,6 K. Zusammen mit der  $T_c$ -Abnahme nimmt auch das Restwiderstandsverhältnis ab, und es wird eine Zunahme der Übergangsbreite beobachtet.

Ganz ähnlich sind die Ergebnisse im zweiten Experiment, die in Abb. 19 als Beispiel für eine Probe mit 4 % At Sauerstoffgehalt dargestellt sind. Hierbei ist  $-\Delta T_c/T_{c0}$  als Funktion der Fluenz im Bereich  $9,2 \times 10^{15}$  bis  $2,9 \times 10^{17} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$  aufgetragen. Hier beobachtet man eine Abnahme von  $\Delta T_c/T_{c0}$  mit wachsender Fluenz, wobei gleichzeitig  $r$  abnimmt und die Übergangsbreite zunimmt.

Für Niob ergaben sich ganz ähnliche Ergebnisse, wobei hier jedoch das Experiment: Durchschuß von Schichten mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen bei konstanter Fluenz, nicht konsequent durchgeführt werden konnte, da der Konzentrationsbereich, in dem  $T_c$  der Ausgangsproben vom Sauerstoffgehalt noch nicht beeinflußt wurde, sehr viel enger war als in den Vanadiumproben. Einige Ergebnisse für Niob nach Beschuß mit 360 keV  $\text{Ne}^+$ -Ionen bei RT sind

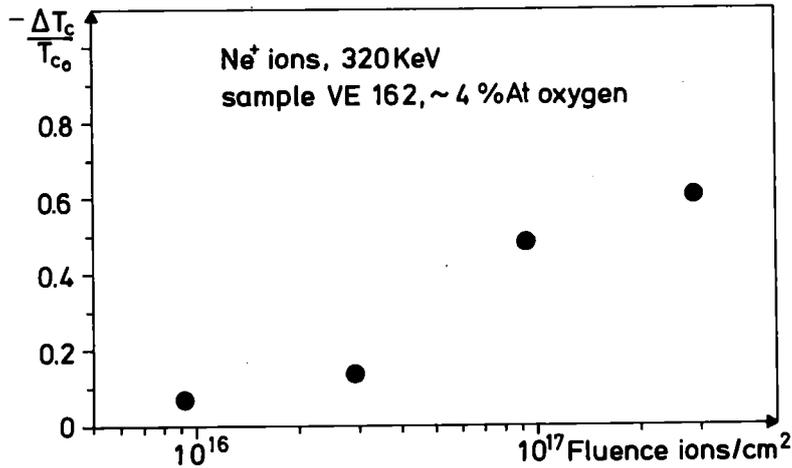


Abb. 19 Relative  $T_c$ -Abnahme,  $\Delta T_c/T_{c0}$ , in einer Vanadiumschicht mit 4 % At Sauerstoff als Funktion der Fluenz von 320 keV  $Ne^+$ -Ionen.

in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Tabelle zeigen, daß ein wesentlich größerer Einfluß auf  $T_c$  in Proben beobachtet wird, die einen größeren Sauerstoffgehalt haben.

Die Durchschußexperimente an den V und Nb-Schichten demonstrieren den wesentlichen Einfluß chemisch aktiver Verunreinigungen auf  $T_c$  bei der Bestrahlung von Übergangsmetallen. Der Durchschuß von Proben mit dem geringsten Sauerstoffgehalt führt zu  $T_c$ -Absenkungen, wie sie z.B. auch in Experimenten bei Bestrahlung mit hohen Fluenzen schneller Neutronen /67/, Deuteronen /13/ oder hochenergetischer schwerer Ionen /68/ beobachtet worden sind. Mit steigender Verunreinigungskonzentration werden die Effekte dann stärker und deuten einen anderen Mechanismus der  $T_c$ -Absenkung an als in den zitierten Arbeiten.

Es wird angenommen, daß der Sauerstoff, der in den Proben wahrscheinlich in Form von Oxidausscheidungen vorhanden ist und damit  $T_c$  und auch den Gitterparameter nicht merklich beeinflusst, bei der Bestrahlung durch Rückstoßimplantationen umverteilt wird und in dem ursprünglich ungestörten Material eine Defektstruktur stabilisieren kann. Quantitativ wird ein solcher Prozeß natürlich sowohl von der Größe der Ausscheidungen als auch von der Korngröße des ursprünglich ungestörten Materials abhängen. Die Zunahme der Übergangsbreiten in den Durchschußexperimenten spricht für die Vorstellung von der Rückstoßimplantation aus Oxidausscheidungen; da

Tabelle 5: Einfluß der Bestrahlung von Niobschichten mit verschiedenem Sauerstoffgehalt mit 360 keV Ne<sup>+</sup>-Ionen auf T<sub>c</sub> und r.

PROBE	d/Å	c <sub>O<sub>2</sub></sub> /% At	T <sub>c</sub> /K	FLUENZ/ ( IONEN/ cm <sup>2</sup> )	ΔT <sub>c</sub> /T <sub>co</sub>	r
NbE 921	1436	< 0.5	9.18	-		5.81
921a			8.66	1 x 10 <sup>16</sup>	0.057	3.67
921b			7.90	5 x 10 <sup>16</sup>	0.14	2.13
921c			6.84	1 x 10 <sup>17</sup>	0.25	1.72
NbE 1011	1231	1.1	9.24	-		3.08
a			8.26	1 x 10 <sup>16</sup>	0.11	2.34
b			7.42	5 x 10 <sup>16</sup>	0.2	1.85
c			6.58	1 x 10 <sup>17</sup>	0.29	1.54
NbE 1021	1368	1.5	9.18	-		3.02
a			8.44	1 x 10 <sup>16</sup>	0.08	3.0
b			8.20	5 x 10 <sup>16</sup>	0.11	3.0
c			5.96	1 x 10 <sup>17</sup>	0.35	1.39
NbE 1032	1538	4.4	8.13	-		1.91
a			7.20	1 x 10 <sup>16</sup>	0.12	1.76
b			6.0	5 x 10 <sup>16</sup>	0.26	1.43
c			4.02	1 x 10 <sup>17</sup>	0.51	1.33

die mittleren übertragenen Energien im Stoßprozeß relativ klein sind (z.B. etwa 2,3 keV für 360 keV  $\text{Ne}^+$  in Niob), wird sich eine inhomogene Sauerstoffverteilung ergeben, so daß bei der resistiven  $T_c$ -Messung verschiedene Bereiche in den Proben bei verschiedenen Temperaturen supraleitend werden.

Auf den Einbau der Verunreinigungsatome in die Nb bzw. V-Matrix lassen auch Gitterparametermessungen schließen, die an den beschossenen Proben durchgeführt worden sind. Die Ergebnisse für V sind in den Abb. 20 und 21 dargestellt, und zwar ist in Abb. 20 der Gitterparameter einer Probe mit festem Sauerstoffgehalt als Funktion der Fluenz aufgetragen und in Abb. 21 der Gitterparameter als Funktion der Sauerstoffkonzentration in verschiedenen Proben, die alle mit der gleichen Fluenz von  $2,9 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ , 320 keV beschossen worden sind. Eine Zunahme des Gitterparameters zeigten auch die bestrahlten Niobschichten; so hatte Probe NbE 1032 c aus Tabelle 5 einen Gitterparameter von  $3,325 \text{ \AA}$ , und Probe NbE921c wies einen Wert von  $3,310 \text{ \AA}$  auf. D.h., auch hier hängt die Vergrößerung des Gitterparameters mit der Sauerstoffkonzentration zusammen. Eine Zunahme der Linienbreite kommt wahrscheinlich wiederum durch eine inhomogene Umverteilung des Sauerstoffs zustande.

Die Ergebnisse für Vanadium zeigen, daß die Erhöhung der Fluenz bzw. die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Prinzip die gleiche Auswirkung in den Bestrahlungsexperimenten haben - sie erhöhen die Wahrscheinlichkeit,

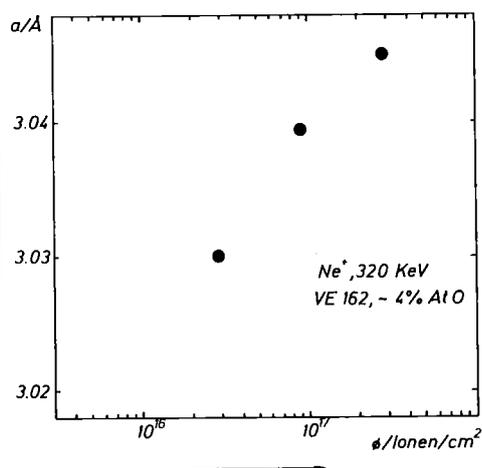


Abb. 20

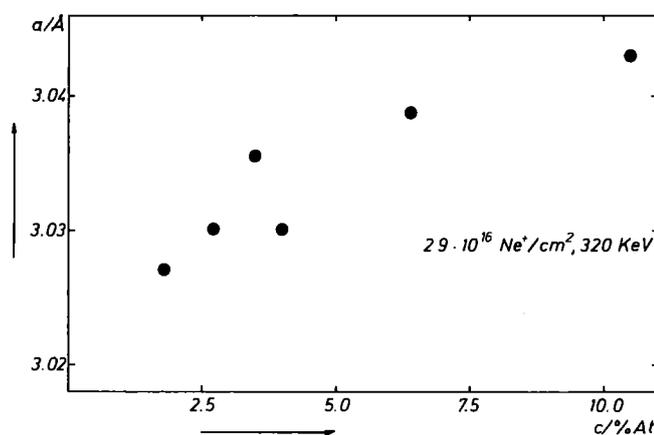


Abb. 21

Gitterparameter  $a$  als Funktion der Fluenz  $\phi$  (320 keV,  $\text{Ne}^+$ ) für eine V-Probe mit konstantem Sauerstoffgehalt (Abb. 20) bzw. als Funktion der Sauerstoffkonzentration  $c$  für Proben, die mit konstanter Fluenz ( $2,9 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ , 320 keV) bestrahlt worden sind (Abb. 21).

daß ein Sauerstoffatom von einem "inaktiven" Platz (z.B. in einer Ausscheidung) auf eine "aktive" Position (Einbau in das Gitter) transportiert wird. Mit dieser Vorstellung sollte die  $T_c$ -Abnahme in die Sättigung gehen, wenn alle Verunreinigungen "umverteilt" worden sind. Solche Sättigungseffekte, die insbesondere in Proben mit geringen Verunreinigungskonzentrationen hätten beobachtet werden müssen, traten jedoch nicht auf. So ist z.B. die  $T_c$ -Abnahme von Probe 921 nach Bestrahlung mit  $10^{17} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ , 360 keV viel zu groß, wenn man von der geringen Sauerstoffkonzentration ausgeht, die, wenn nur sie in der Probe gelöst worden wäre, lediglich eine  $T_c$ -Absenkung von 0,5 K bewirken würde. Die zusätzlichen Effekte sind wahrscheinlich durch die Oxidschichten auf den Proben zu erklären; denn ähnlich wie bei der Rückstoßimplantation aus Ausscheidungen im Innern einer Probe werden natürlich auch die Sauerstoffatome von der Oberfläche beim Ionenbeschuß in das Innere der Probe implantiert, ein Effekt, der sich insbesondere bei hohen Fluenzen und sehr dünnen Proben auswirken wird.

Experimentell konnte der Effekt der Umverteilung des Sauerstoffs aus dem Oberflächenoxid direkt mit Hilfe der Rückstreuung an einer Nb Probe auf einem C-Substrat beobachtet werden; die Probe war mit  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+$ -Ionen, 360 keV beschossen worden. Ausschnitte aus Rückstreespektren, die die Sauerstoffverteilung vor und nach der Bestrahlung zeigen, sind in Abb. 22 dargestellt.

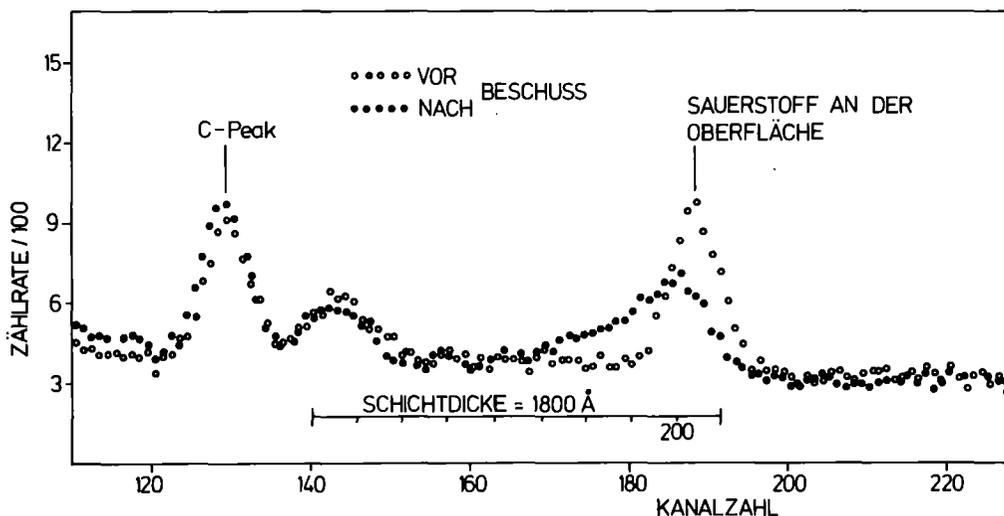


Abb. 22 Ausschnitte aus Rückstreespektren von einer Nb-Probe, die die Umverteilung des Sauerstoffs aus dem Oberflächenoxid nach Beschuss mit  $1 \times 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , 360 keV zeigen. Eine solche Umverteilung erscheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß für die verwendete Fluenz der dpa-Wert im Oxid etwa 74 beträgt, und die projizierte Reichweite von Sauerstoff in Nb für die mittlere übertragene Energie von 3 keV etwa  $60 \text{ \AA}$  ist.

In Molybdän-Schichten wirkt Sauerstoff beim Beschuß mit Edelgasen ganz analog wie bei den beschriebenen Experimenten mit Vanadium und Niob. Hierbei ist allerdings Tieftemperaturbestrahlung notwendig, und es wird eine  $T_c$ -Erhöhung beobachtet, die von der Sauerstoffkonzentration in der unbestrahlten Probe abhängt /58/. Bestrahlungen mit hohen Ar-Fluenzen bei RT führten zu keiner  $T_c$ -Erhöhung oberhalb der Meßgrenze, und auch Phasenumwandlungen von kubisch raumzentriert nach kubisch flächenzentriert, wie von Pavlov et al. /69/ berichtet, sind nicht beobachtet worden.

Zusammengenommen zeigen die Durchschußexperimente an V, Nb und Mo-Schichten den entscheidenden Einfluß von Verunreinigungen auf die beobachteten  $T_c$ -Änderungen. Im Durchschußexperiment liegen diese Verunreinigungen - vornehmlich Sauerstoff - in den Schichten bereits in einer Form vor, die  $T_c$  zunächst nicht beeinflusst, und erst durch Ionenbeschuß aktiviert wird. Diese "Aktivierung" ist ein Prozeß, der von der ursprünglichen Größe und Verteilung von z.B. Oxidausscheidungen abhängt und kann daher quantitativ nicht einfach erfaßt werden.

Um den quantitativen Zusammenhang zwischen Verunreinigungskonzentration und  $T_c$ -Änderung sowie den normalleitenden und strukturellen Eigenschaften herzustellen, bietet sich die homogene Implantation der Verunreinigungsatome in möglichst verunreinigungsfreie Schichten an. Ergebnisse von solchen Implantationsexperimenten werden im folgenden beschrieben.

## 2.2.2 Das Implantationsexperiment

Qualitativ gesehen stimmen die Ergebnisse aus den Implantationsexperimenten mit denen aus Durchschußexperimenten überein. Die Implantation chemisch aktiver Ionen führt in Vanadium und Niob zur  $T_c$ -Absenkung; in Molybdän wird eine  $T_c$ -Erhöhung beobachtet. Die Implantation von Neon bewirkt dagegen keine oder nur wesentlich geringere Effekte. Die  $T_c$ -Änderungen sind wie bei den Durchschußexperimenten mit einer Herabsetzung des Restwiderstandsverhältnisses und einer Störung des Wirtsgitters, die durch kleine statische Verlagerungen der Atome beschrieben wird, verbunden. Im einzelnen werden hier zunächst die Ergebnisse für Vanadium und Niob und dann für Molybdän (Abschnitt 2.2.4 und 2.2.5) beschrieben.

### Homogenität der Implantation

Die Homogenität der Implantation als Funktion der Tiefe wurde mit Hilfe der Rückstreuung überprüft. Als Beispiel zeigt Abb. 23 Rückstreuenspektren einer Niobschicht vor und nach der Implantation von 30 % At Stickstoff. Im Spektrum der implantierten Probe beobachtet man im Vergleich zur nicht implantierten Probe eine Abnahme der Höhe und eine Verbreiterung des Peaks. Die Abnahme der Höhe kommt durch die Erhöhung des Energieverlustes ( $[S]$ -Wert, Formel (11) in Abschnitt 1.4) durch den implantierten Stickstoff zustande, wobei das glatte Plateau auf eine homogene Verteilung des Stickstoffs schließen läßt. Die Zunahme der Peakbreite hängt ebenfalls mit der Erhöhung des  $[S]$ -Wertes zusammen (Formel (10), Abschnitt 1.4). Die gesamte Peakfläche, die unabhängig vom Energieverlust ist, ist proportional zur Zahl der Niobatome. Da die Peakfläche nach der Implantation von 30 % At N lediglich um etwa 3 % abgenommen hat, können Schichtdickenänderungen durch Sputtering bei Stickstoffimplantationen insbesondere bei kleinen Konzentrationen vernachlässigt werden. Feinheiten im Tiefenprofil werden durch die Rückstreuung allerdings nicht erfaßt, da die Auflösung nur etwa  $200 \text{ \AA}$  beträgt. Im gerechneten Profil (Abb. 6 in Abschnitt 1.2.4) war auch ein Abfall der Konzentration zur Oberfläche hin zu beobachten, der im Rückstreuenspektrum nicht mehr zu sehen ist. Hier spielt u.a. sicherlich auch die Rückstoßimplantation von Sauerstoff aus dem Oberflächenoxid eine Rolle, die, da die mittleren übertragenen Energien klein sind (z.B. für 360 keV Ne und Sauerstoff etwa 3,0 keV), insbesondere im Bereich nahe an der Oberfläche einen merklichen Effekt haben wird. Auf diese Weise trägt der an sich unerwünschte Effekt der Rückstoßimplantation

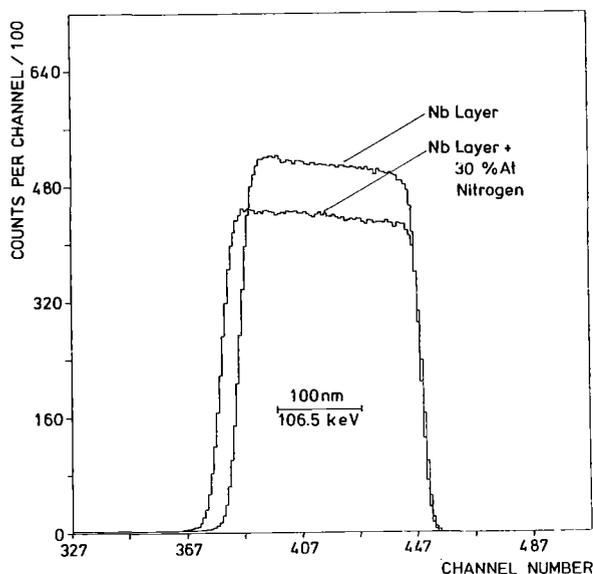


Abb. 23

Rückstreuenspektren von einer Niobschicht vor und nach der Implantation von 30 % At Stickstoff. Das glatte Plateau im Spektrum der implantierten Probe deutet eine homogene Verteilung der implantierten Verunreinigungen an.

zur Verbesserung der Homogenität der Implantation im Oberflächenbereich bei.

Die durch die Wahl der Fluenzen bestimmte Konzentration kann im Prinzip mittelbar aus der Änderung der Rückstreuerausbeute im Spektrum der implantierten Probe bestimmt werden /44/. Diese Methode ist allerdings für kleine Konzentrationen recht ungenau. Als Test zur Konzentrationsbestimmung wurde daher eine Nb-Probe auf einem Kohlenstoffsubstrat mit Stickstoff implantiert. Im Rückstreupektrum dieser Probe kann der Stickstoff direkt gesehen werden und damit die Konzentration bestimmt werden. Die Fluenzen für die Implantation waren für 10 % At berechnet; die Auswertung des Rückstreupektrums gemäß (12) ergab eine Konzentration von 9,6 % At, was als zufriedenstellende Übereinstimmung angesehen wird.

#### Zusammenhang zwischen $T_c$ und Verunreinigungskonzentration

Die meisten Implantationen in V und Nb wurden mit Stickstoff durchgeführt. Dabei nimmt  $T_c$  als Funktion der Stickstoffkonzentration ab. Dieser Zusammenhang ist für Vanadium in Abb. 24 dargestellt. Es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang; dabei ist es gleichgültig, ob ein und dieselbe Probe sukzessive implantiert wurde, wie die Proben VE 204/1 oder VE 131/1, oder ob jeweils die gesamte Verunreinigungskonzentration in verschiedene Proben eingebracht worden ist. Zum Vergleich sind Implantationen mit Sauerstoff (3 % At) und Neon (5 % At) durchgeführt worden. Man sieht in Abb. 24, daß das Ergebnis für Sauerstoff sehr gut in den Zusammenhang paßt, der sich für Stickstoff ergeben hat, während der Effekt für Neon wesentlich kleiner ist. Die  $T_c$ -Abnahme ist in Vanadium mit einer Zunahme der Breite der Übergangskurven verbunden.

Für Niob ist  $T_c$  als Funktion der implantierten Stickstoffkonzentration in Abb. 25 aufgezeichnet. Ähnlich wie für Vanadium beobachtet man eine kontinuierliche  $T_c$ -Abnahme; bei Konzentrationen von etwa 15 % At wird die Nachweisgrenze erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist durch Implantationen in verschiedene Ausgangsschichten mit gleichen Stickstoffkonzentrationen insbesondere bei 5 % At überprüft worden. Die Ergebnisse sind alle in Abb. 25 aufgenommen worden.

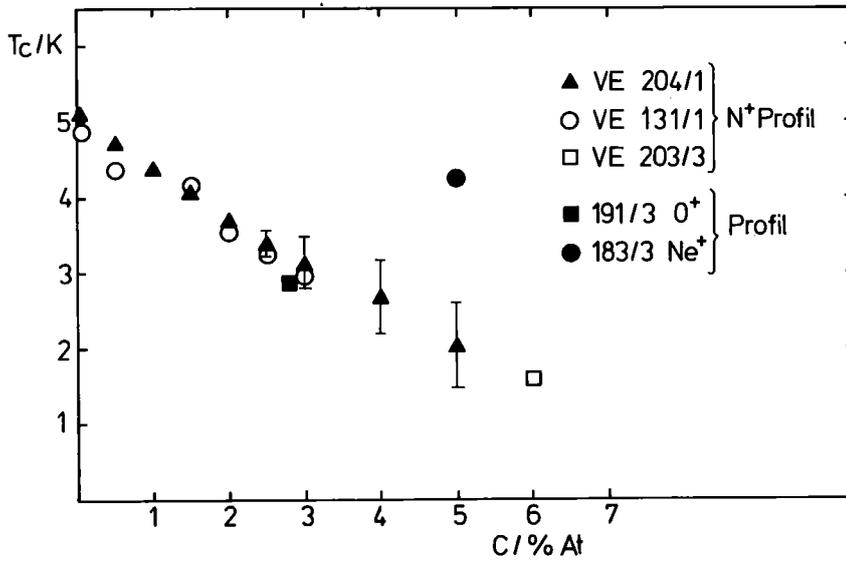


Abb. 24 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der Konzentration  $c$  in stickstoff-implantierten V Proben. Werte für  $\text{Ne}^+$ - und  $\text{O}^+$ -Implantationen sind zum Vergleich eingezeichnet. Die Übergangsbreiten  $\delta T_c$  sind als Fehlerbalken angedeutet.

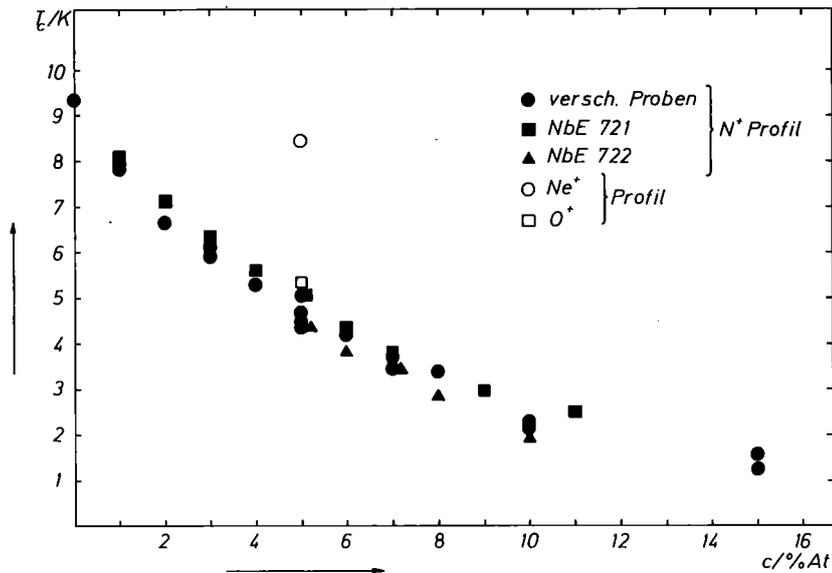


Abb. 25 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der implantierten Stickstoffkonzentration  $c$  in Nb Proben. Werte für  $\text{Ne}^+$ - und  $\text{O}^+$ -Implantationen sind zum Vergleich eingezeichnet.

Während Sauerstoff einen ähnlich großen Effekt wie Stickstoff bewirkt, ist die  $T_c$ -Abnahme für Neon, trotz der größeren Verlagerungsdichte (wegen der größeren Masse), wesentlich geringer. Die Übergangsbreiten für Nb, und das ist ein Unterschied zu den Beobachtungen zu V, lagen nicht wesentlich über den Werten der Ausgangsschichten und waren immer kleiner als 0,2 K.

Für hohe Konzentrationen Stickstoff (> 20 % At) wurde in Nb wieder ein leichter  $T_c$ -Anstieg (bezogen auf den Wert bei maximaler Absenkung) mit  $T_c$ -Werten von 1,9 K und 2,7 K beobachtet. Hierbei tauchten in den Röntgendiagrammen schwache Fremdlinien auf, so daß dieser Effekt möglicherweise durch Nitridbildung zu erklären ist. Nitridbildung durch Implantation hoher Dosen Stickstoff und nach anschließendem Tempern ist z.B. von Gamo et al. /70/ beobachtet worden. Dabei stieg  $T_c$  auch über den Wert des Ausgangsmaterials an.

Einheitlicher Zusammenhang:  $T_c$ -Restwiderstandsverhältnis

Der Zusammenhang zwischen  $T_c$  und  $r$  ist bereits für Nb-Schichten, die unter verschiedenen Bedingungen aufgedampft worden waren, diskutiert worden, und ein enges Korrelationsband als Hinweis auf eine einheitliche Defektstruktur

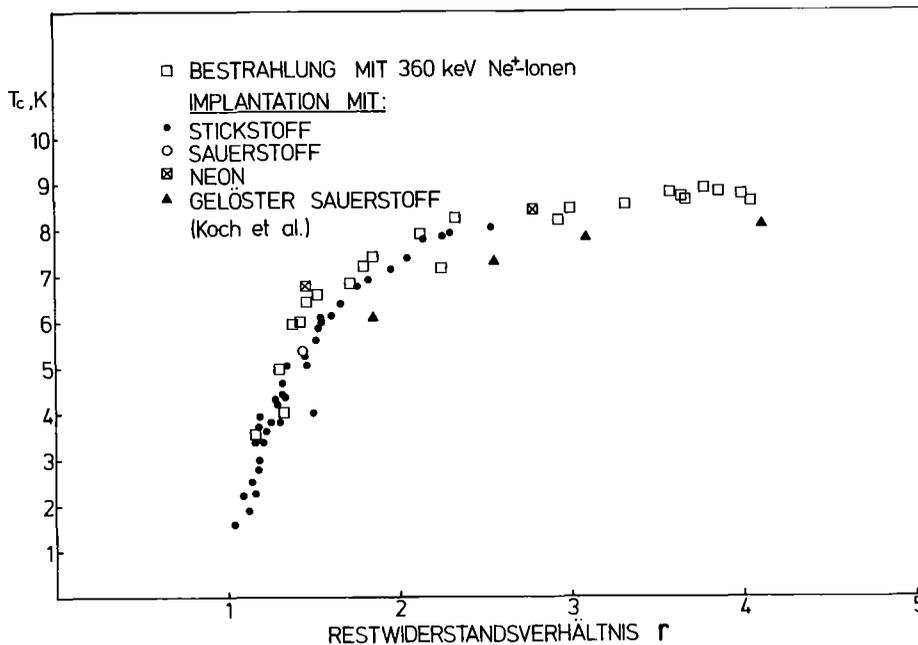


Abb. 26 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  in implantierten und bestrahlten Nb-Proben. Werte für gelösten Sauerstoff sind zum Vergleich mit eingezeichnet.

gedeutet worden. Solch ein Zusammenhang ist auch bereits in Supraleitern mit A15-Struktur beobachtet worden und zwar unabhängig davon, wie eine  $T_c$ -Absenkung erreicht worden war (z.B. im Herstellungsprozeß oder durch Ionenbeschuß). Für  $Nb_3Ge$  war das Korrelationsband allerdings ziemlich breit /71/.

Für bestrahlte und implantierte Niob-Schichten ist der  $T_c$ -r-Zusammenhang in Abb. 26 aufgetragen. Für die implantierten Proben (Stickstoff, Sauerstoff) ergibt sich ein sehr enges Korrelationsband, während die  $T_c$ -Werte für durchstrahlte Schichten, bezogen auf dieses Band, etwas zu hoch liegen. Diese Abweichung ist verständlich, denn bei den durchstrahlten Schichten wird die  $T_c$ -Abnahme durch eine Umverteilung der Verunreinigungen erreicht, die, insbesondere wenn die Verunreinigungen von der Oberfläche kommen, inhomogen sein wird. Bei der resistiven  $T_c$ -Messung wird dann der  $T_c$ -Wert bestimmt, der dem am wenigsten gestörten Anteil des Materials entspricht, für das das gemittelt gemessene r kein echtes Maß mehr ist. Als Hinweis für diese Auffassung wird auch das Ergebnis der Probe angesehen, die mit 30 % At Neon implantiert worden ist ( $T_c = 6,78$  K,  $r = 1,46$ ) und das am stärksten vom Zusammenhang für die stickstoffimplantierten Proben abweicht. Bei dieser Probe wird die  $T_c$ -Absenkung fast ausschließlich durch Rückstoß-implantation der Verunreinigungen vom Oberflächenoxid her erreicht, wodurch sich eine besonders inhomogene Verteilung der Verunreinigungen einstellen wird.

Von solchen verständlichen Abweichungen abgesehen, kann der  $T_c$ -r-Zusammenhang für homogen gestörte Proben als Hinweis auf eine einheitliche Defektstruktur angesehen werden; das Restwiderstandsverhältnis kann dabei relativ genau gemessen werden, da hierbei die geometrischen Abmessungen der Probe und Kontakte, die nur ungenau bestimmt werden konnten, nicht in die Bestimmung der Meßwerte eingehen.

Zum Vergleich mit unseren Messungen sind in Abb. 26 auch Meßwerte von Koch et al. /11/ für gelösten Sauerstoff eingetragen. Diese Werte liegen etwas unterhalb des von uns gefundenen Zusammenhangs. Auch finden wir für Sauerstoff und Stickstoff, die in Nb ganz unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen (Stickstoff: 0,33 at.%; Sauerstoff 3,83 at.%) und im gelösten Zustand  $T_c$  unterschiedlich beeinflussen /10/, in den implantierten Proben den gleichen Einfluß auf  $T_c$ . Es wird daher trotz der Verwandtschaft mit den Ergebnissen von Koch et al. angenommen, daß zusätzlich zu dem Einbau der Ver-

unreinigungsatome auf Zwischengitterplätze eine Defektstruktur stabilisiert wird, die für die beobachteten  $T_c$ -Änderungen verantwortlich ist. Ein Einfluß der Ionen selbst (Valenzeffekt) kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, und auch der defektstabilisierende Effekt ist an die chemischen Eigenschaften der Stabilisatoren gebunden, die eine größere Elektronegativität als die Wirtsgitteratome hatten. Die Implantation von Aluminium in Nb z.B., das eine etwa gleich große Elektronegativität wie Nb hat (Al: 1,5; Nb: 1,6), zeigte einen etwa dem Neon vergleichbaren Effekt. Verschiedene Defektstrukturen (Korngröße bzw. Gitterparameteränderungen) sind schon im Zusammenhang mit der  $T_c$ -r-Auftragung (Abb. 16) für die aufgedampften und nicht implantierten Niobschichten diskutiert worden. Die Vorstellungen über die Defektstruktur in den implantierten Schichten werden in Abschnitt 2.2.3 bei der Diskussion der Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen entwickelt.

Für Vanadium ist der  $T_c$ -r-Zusammenhang in Abb. 27 dargestellt. Auch hier zeigt sich ein enges Korrelationsband, das in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Niob steht. Wiederum erzeugen Stickstoff und Sauerstoff den gleichen Effekt, obwohl ihre Löslichkeiten in Vanadium ganz unterschiedlich sind (0,66 at.% für N, 3,2 at.% für O /72/), so daß ihre Rolle im wesentlichen als Stabilisator für die Defektstruktur angesehen wird.

Zusammenhang zwischen  $T_c$  und Restwiderstand bzw. thermischem Anteil des Widerstandes

Der Zusammenhang zwischen  $T_c$  und Restwiderstand  $\rho_0$  ist für Vanadium in Abb. 28 für eine Probe (VE 204/1), die sukzessive mit Stickstoff implantiert

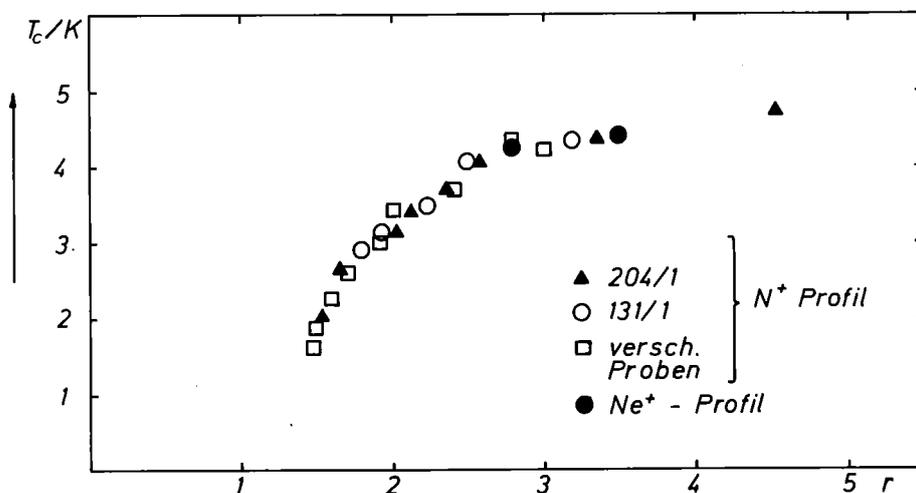


Abb. 27 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses r in implantierten V-Proben.

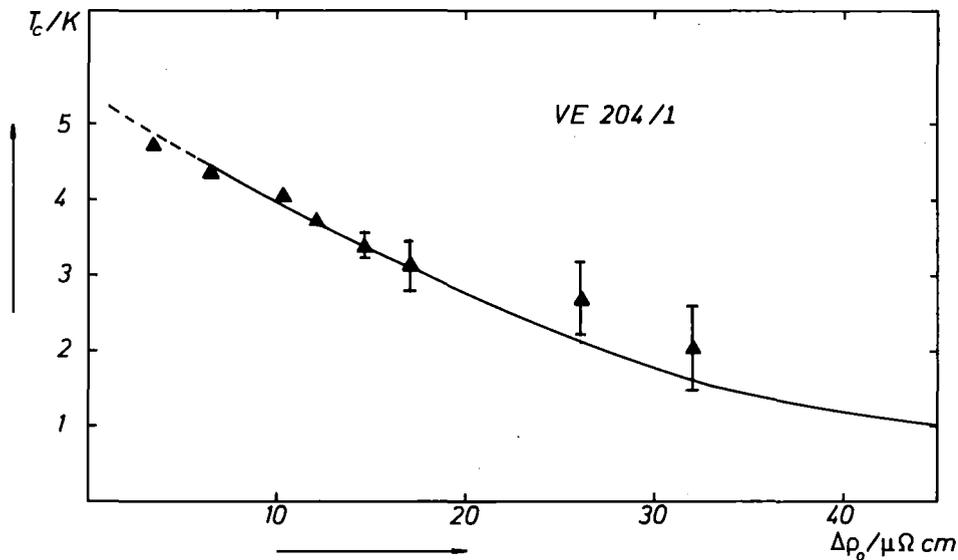


Abb. 28 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des Restwiderstands  $\Delta\rho_0$  (Differenz der Werte vor und nach der Implantation) in stickstoffimplantierten Vanadiumproben. Die Fehlerbalken geben die Übergangsbreite an. Die durchgezogene Kurve gibt den theoretischen Zusammenhang nach Testardi und Mattheiss an, der in Abschnitt 3.3 diskutiert wird.

worden war, aufgetragen. Dabei wurde  $\Delta\rho_0$ , die Differenz der spezifischen Widerstände vor und nach der Implantation, verwendet. Auf diese Weise wird nur derjenige Anteil der Widerstandsänderung erfaßt, der durch den Ionenbeschuß bewirkt worden ist, und es werden bei verschiedenen Ausgangsproben die u.U. verschiedenen Werte für den Restwiderstand herauskorrigiert. Mit fallendem  $T_c$ , d.h. mit wachsender Stickstoffkonzentration, nimmt  $\Delta\rho_0$ , das ja auch ein Maß für die erzeugten Defekte ist, zu.

Für Niob ist der Befund ähnlich. Hier sind in Abb. 29 Meßergebnisse von verschiedenen Proben, die mit Stickstoff implantiert worden waren, von Proben, die mit Neon durchschossen worden waren und zum Vergleich auch Werte für gelösten Sauerstoff von Koch et al. /11/, eingetragen. Die Streuung der Meßwerte kommt hier z.T. auch durch die Unsicherheiten in der Bestimmung der geometrischen Größen, die zur Bestimmung von  $\rho_0$  nötig sind, zustande. Die durchgezogenen Kurven in den Abb. 28 und 29 werden später bei der Diskussion der Meßergebnisse behandelt. Innerhalb der Streuung der Meßwerte stimmen in der Auftragung  $T_c$  als Funktion von  $\Delta\rho_0$  unsere Ergebnisse aus den Implantationsexperimenten mit denen für gelösten Sauerstoff überein.

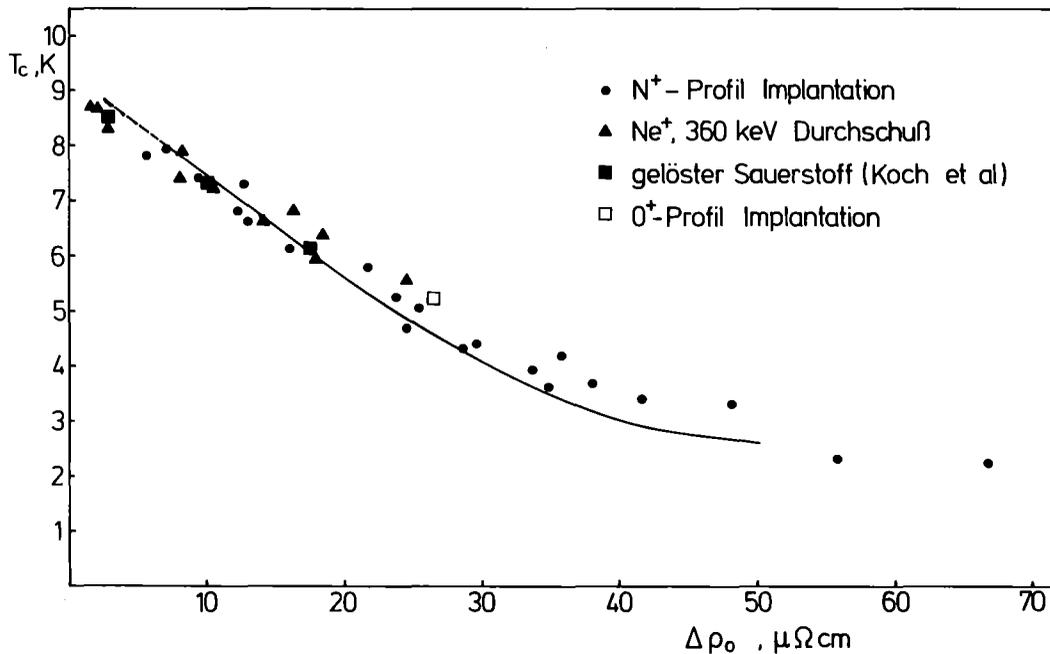


Abb. 29 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der bestrahlungsinduzierten Änderung des Restwiderstandes  $\Delta\rho_o$  in bestrahlten bzw. implantierten Nb-Schichten. Die durchgezogene Kurve gibt den Zusammenhang nach der phänomenologischen Theorie von Mattheiss und Testardi an (Abschn. 3.3).

Abb. 29 zeigt für Restwiderstände bis zu etwa  $30 \mu\Omega\text{cm}$  einen linearen Zusammenhang zwischen  $T_c$  und  $\Delta\rho_o$ . Ein linearer Zusammenhang wird auch von De Sorbo /10/ für gelösten Sauerstoff in der Form  $T_c = 9,46 - K\rho_o$  mit  $K = 0,177/\mu\Omega\text{cm}$  mit einer Gültigkeit für  $T_c$  bis herab zu 6 K angegeben. Dieser Zusammenhang steht in quantitativer Übereinstimmung mit unseren Meßwerten, wobei sich die Gültigkeit bis etwa 4 K erstreckt. Für größere  $T_c$ -Abnahmen weichen die Meßwerte in Abb. 29 vom linearen Zusammenhang ab. Es ist dies ein Bereich, in dem die mittlere freie Weglänge der Elektronen in den Bereich der atomaren Abstände kommt, wonach eine weitere Zunahme von  $\rho$  nicht mehr erfolgen sollte /73/. Unter der allerdings einschränkenden Voraussetzung, daß in den implantierten Proben gilt:  $\rho \cdot l = \text{const} = 5 \times 10^{-12} \Omega\text{cm}^2$  /74/, ergibt sich für  $\rho = 60 \mu\Omega\text{cm}$  eine mittlere freie Weglänge von  $8 \text{ \AA}$ .

Ein Sättigungsverhalten des Restwiderstandes  $\rho_o$  als Funktion der Konzentration der implantierten Stickstoffatome wurde im Bereich der kontinuierlichen  $T_c$ -Abnahme sowohl für V als auch für Nb nicht beobachtet. Für beide Elemente zeigte sich in diesem Bereich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen  $\rho_o$  und der Konzentration. Bei hohen Konzentrationen, für die Sättigung zu erwarten wäre, treten, wie z.B. für Nb beobachtet, Fremdphasen auf, die das Widerstandsverhalten zusätzlich beeinflussen.

Der thermische Anteil des Widerstandes  $\rho_{th} = \rho_{300} - \rho_0$  ist schwierig zu bestimmen, da er insbesondere für große  $\rho_0$ -Werte als Differenz zweier großer Zahlen gewonnen wird, die nahe beieinander liegen, was zu großen Fehlern führt, wenn die Ausgangswerte mit Fehlern behaftet sind.  $T_c$  als Funktion von  $\rho_{th}$  ist in Abb. 30 aufgetragen. Mit fallendem  $T_c$  nimmt  $\rho_{th}$  zunächst nur leicht ab (dieser Bereich entspricht etwa dem linearen Zusammenhang zwischen  $T_c$  und  $\Delta\rho_0$  in Abb. 29), danach zeigt sich ein stärkerer Effekt. Insgesamt heißt das, daß die Matthiessen-Regel, die die Additivität verschiedener Beiträge zum Widerstand beinhaltet, für die implantierten Proben verletzt wird. Ein ähnlicher Effekt wird auch in Supraleitern mit A15-Struktur beobachtet, in denen eine  $T_c$ -Abnahme durch Defektproduktion bewirkt wird /75,76/. Die Abnahme von  $\rho_{th}$  mit abnehmendem  $T_c$  zeigt, daß die erzeugten Defekte einen Einfluß auf die Elektron-Phonon Wechselwirkung ausüben. Über die Verknüpfung von  $\rho_{th}$  mit  $\lambda_{transport}$  hängt diese Größe auch mit der Kopplungskonstanten  $\lambda$  zusammen, so daß Abb. 30 die  $T_c$ -Abnahme auch im Sinne der mikroskopischen Theorie der Supraleitung widerspiegelt /77/.

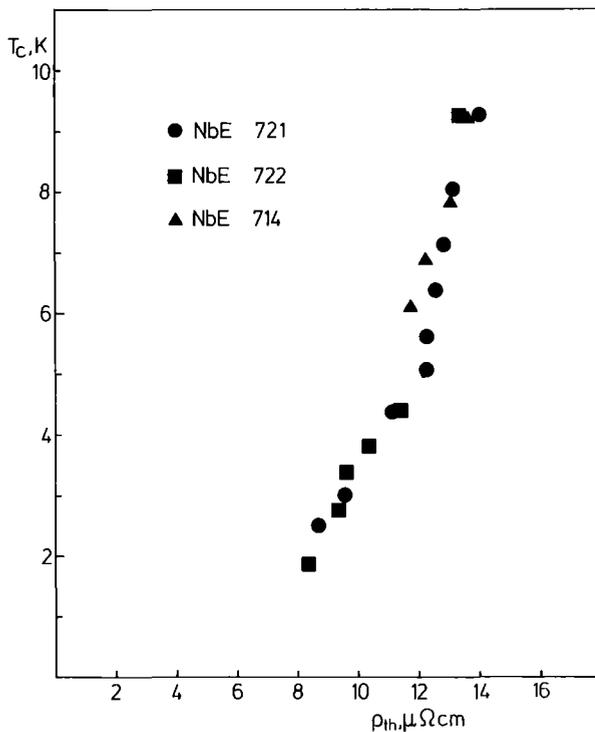


Abb. 30  
Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des thermischen Anteils des Widerstandes  $\rho_{th}$  in stickstoffimplantierten Nb-Schichten.

2.2.3 Strukturelle Untersuchungen an V und Nb mit Hilfe der Röntgenbeugung

Gitterparameter

Bereits bei den Durchstrahlungsexperimenten war die  $T_c$ -Abnahme mit einer Vergrößerung des Gitterparameters verbunden gewesen. Dieser Befund wird durch die Gitterparameterbestimmungen an den implantierten Schichten bestätigt. Für Vanadium ist der Gitterparameter als Funktion der implantierten Stickstoffkonzentration in Abb. 31 aufgetragen. Durch die Meßpunkte ist eine Ausgleichsgerade gelegt, die den linearen Verlauf in dieser Auftragung anzeigt. Zum Vergleich sind die Gitterparameter für eine Sauerstoff- (3 % At) und eine Neon-implantierte Probe (5 % At) in Abb. 31 eingezeichnet. Während der Gitterparameter für Sauerstoff sehr gut in den für Stickstoff gefundenen Zusammenhang paßt, ändert sich der Gitterparameter der Probe, die mit Ne implantiert worden war und die auch nur eine geringfügige  $T_c$ -Änderung hatte, nahezu nicht.

Auch in Niob bleibt die krz-Struktur nach der Implantation von bis zu 15 % At Stickstoff erhalten. Wie bei V führt die Implantation jedoch zu einer Gitteraufweitung, die quantitativ in Abb. 32, in der der Gitterparameter als Funktion der Konzentration aufgetragen ist, gezeigt ist. Es ergibt sich wiederum ein linearer Zusammenhang, der durch eine Ausgleichsgerade durch die Meßpunkte angezeigt wird. Erst bei 15 % At beginnen die Werte vom linearen Zusammenhang abzuweichen. Für höhere Konzentrationen verschwinden die höherindizierten Linien der krz-Phase, und es werden nur schwache und sehr breite niedrig-indizierte Linien beobachtet, die auf starke strukturelle

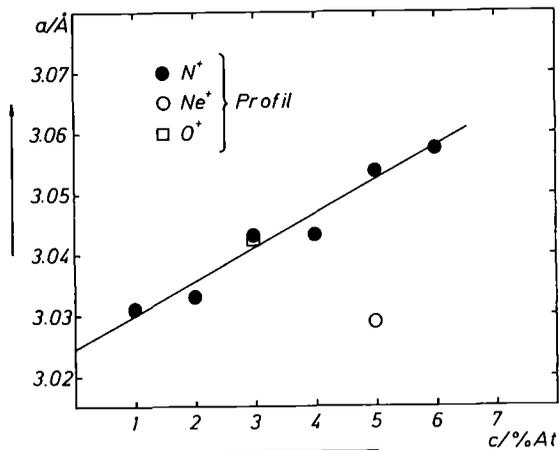


Abb. 31

Gitterparameter  $a$  als Funktion der Stickstoffkonzentration  $c$  in implantierten V-Proben. Werte für die Implantation von  $Ne^+$  bzw.  $O^+$  sind zum Vergleich mit eingezeichnet.

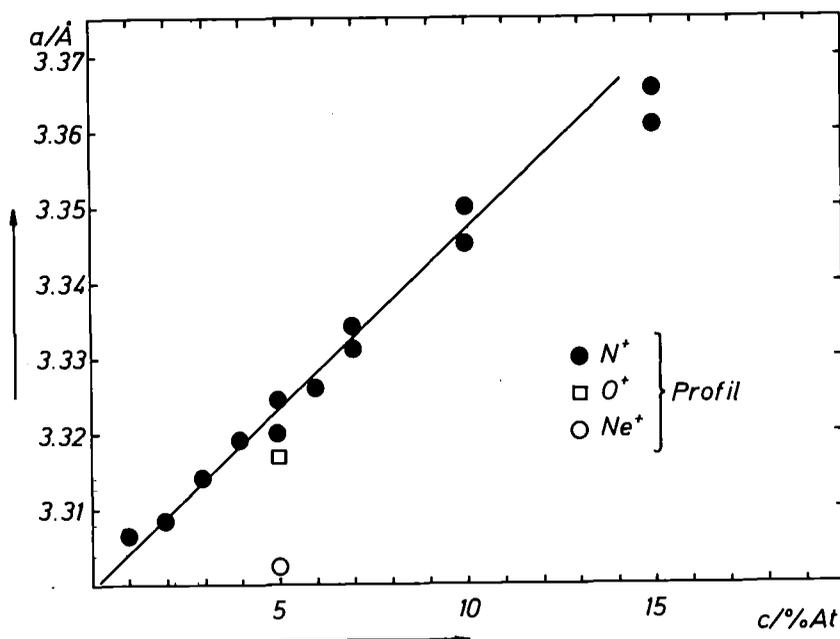


Abb. 32 Gitterparameter  $a$  als Funktion der Stickstoffkonzentration  $c$  in implantierten Nb-Schichten. Werte für  $Ne^+$  und  $O^+$ -Implantationen bei Konzentrationen von 5 % At sind zum Vergleich eingezeichnet.

Störungen hinweisen. Schließlich tauchen, wie bereits angedeutet, Fremdlinien auf. Zum Vergleich sind in Abb. 32 Gitterparameter für  $O^+$ - und  $Ne^+$ -implantierte Proben eingezeichnet, die zeigen, daß auch in seinem Einfluß auf den Gitterparameter, Sauerstoff sich ähnlich verhält wie Stickstoff, während Neon nur zu einer geringfügigen Änderung Anlaß gibt. Der von uns beobachtete Gitterparameteranstieg ist pro %At Zusatz N etwa 15 % größer als für thermisch gelösten Sauerstoff /63/.

#### Auswertung der Linienintensitäten

In den implantierten V- und Nb-Schichten blieb, wie bereits erwähnt, nach der Implantation die  $krz$ -Struktur erhalten. Es wurde jedoch neben der beschriebenen Gitteraufweitung eine Abnahme der Intensitäten beobachtet, die besonders für Reflexe bei hohen Beugungswinkeln auffällig war. Eine ähnliche Beobachtung wurde z.B. auch in bestrahlten A15-Phasen gemacht /78,79/. Eine quantitative Auswertung der Messungen wurde für Nb vorgenommen, da für V wegen des hohen Untergrundes, der durch die Anregung von Fluoreszenz-

strahlung durch die  $\text{CuK}_\alpha$ -Primärstrahlung zustande kommt, eine quantitative Auswertung mit zu hohen Fehlern behaftet war.

Zur Veranschaulichung sind in den Abb. 33 und 34 die Reflexe  $\{200\}$  und  $\{321\}$  vor und nach der Implantation von 2 bis 15 % At Stickstoff aufgetragen. Man beobachtet für beide Reflexe eine Abnahme der Intensitäten, eine Zunahme der Linienbreiten und eine Verschiebung der Linienlage zu kleineren Beugungswinkeln.

Die Abnahme der Linienintensität ist in Abb. 35 für die beiden Reflexe  $\{200\}$  und  $\{321\}$  als Funktion der Stickstoffkonzentration aufgetragen. Man beobachtet für kleine Konzentrationen zunächst einen steilen Abfall der Intensität; für Konzentrationen oberhalb von 6 % At ist der Verlauf flacher. Die Intensitätsabnahme ist für den höherindizierten Reflex wesentlich markanter. Diese unterschiedliche Abnahme der Intensitäten bei verschiedenen Beugungswinkeln

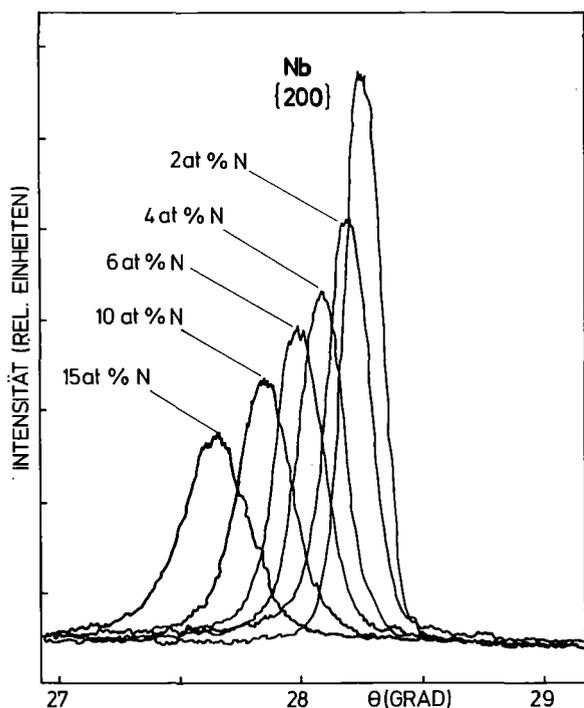


Abb. 33

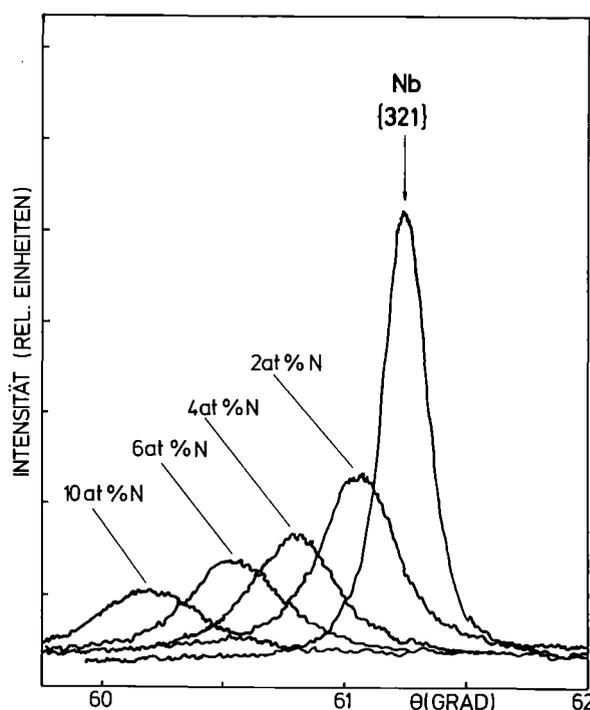


Abb. 34

Linienprofile des  $\{200\}$  (Abb. 33) und des  $\{321\}$  (Abb. 34) Reflexes für Niob-schichten als Funktion der implantierten Stickstoffkonzentration, die eine Abnahme der Intensität, eine Linienverbreiterung und eine Verschiebung zu größeren Beugungswinkeln demonstrieren.

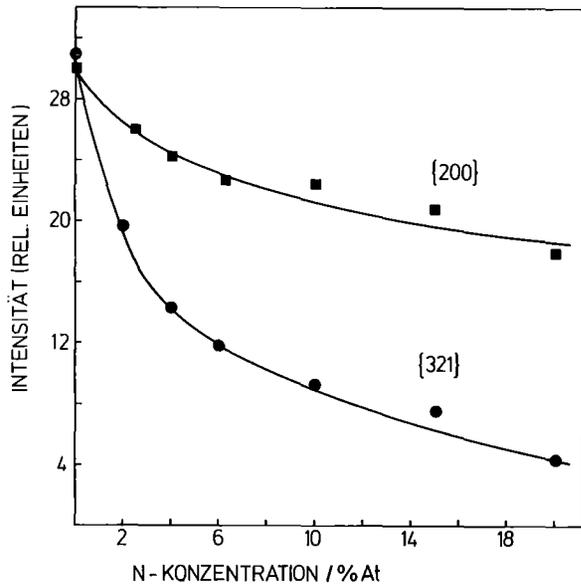


Abb. 35

Abnahme der integralen  
Linienintensität als  
Funktion der implantierten  
Stickstoffkonzentration für  
zwei Linien einer Nb-Probe.

führte zu der Vorstellung eines Defektmodells, das durch kleine statische Verlagerungen der Wirtsgitteratome beschrieben werden kann. Quantitativ lassen sich solche Verlagerungen mit Hilfe einer Auftragung nach Wilson (Abschnitt 1.6.3) erfassen. Eine solche Auftragung ist in Abb. 36 gezeigt. Aus den Steigungen der Geraden wurde der Temperaturkoeffizient  $B$  bestimmt, aus dem sich eine Abschätzung für die mittlere Verlagerung der Wirtsgitteratome aus ihrer ursprünglichen Lage ergibt. Die Werte für die Verlagerungen  $u$  sind in Tabelle 6 eingetragen.

Die Tatsache, daß die Abnahme der Linienintensitäten in einem Wilson-Plot einen linearen Verlauf ergibt, mit Geraden, die im Bereich der Fehler durch den Ursprung gehen, wird als Bestätigung dafür angesehen, daß die durch die Implantation erzeugten Defekte tatsächlich durch kleine statische Verlagerungen beschrieben werden können. Dennoch ist die Beschreibung durch einen statischen Debye-Waller Faktor mit Einschränkungen zu betrachten, die sich insbesondere auf die Homogenität in der Verteilung der Verlagerungen beziehen. Die Notwendigkeit einer solchen einschränkten Betrachtungsweise wird experimentell durch die beobachteten Linienverbreiterungen auferlegt, die auf Änderungen der Subkorngröße bzw. eine Streuung im Gitterparameter hinweisen.

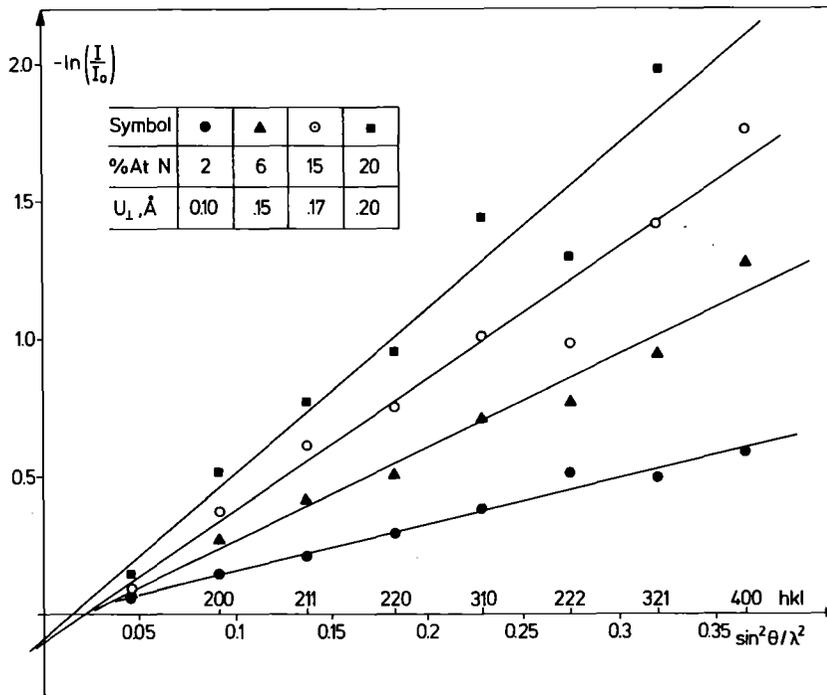


Abb. 36 Modifizierte Wilson-Plots für verschiedene Stickstoffkonzentrationen in implantierten Nb-Proben. Die Konzentrationswerte mit den aus den Steigungen der Geraden ermittelten Verlagerungen sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 6 Mittlere Verlagerungen der Nb-Atome  $u$  als Funktion der implantierten N-Konzentration

$c_N / \% \text{ At}$	2	4	6	10	15	20
$u / \text{Å}$	0.103	0.125	0.147	0.163	0.173	0.196

### Linienbreiten

Die Zunahme der Linienbreite, die schon in den Abb. 33 und 34 demonstriert wurde, ist für einige Reflexe in Abb. 37 aufgetragen. Die Abbildung zeigt, daß die Linien bei größeren Beugungswinkeln eine stärkere Verbreiterung erfahren als solche bei kleinen. Der Versuch einer Deutung der Linienverbreiterung durch eine Änderung der Korngröße (Modell I) bzw. inhomogene

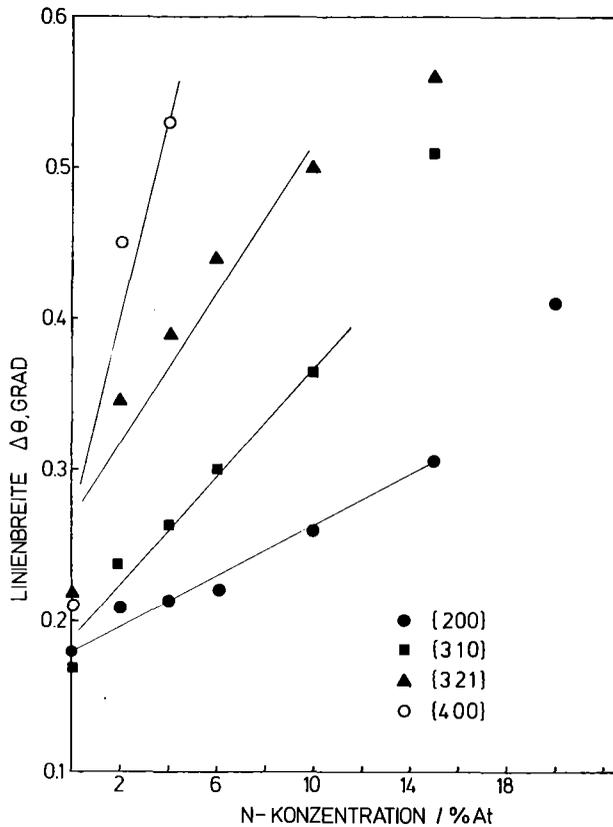


Abb. 37

Linienbreite als Funktion der Stickstoffkonzentration für einige Linien implantierter Nb-Proben.

Verzerrungen (Modell II) (Abschn. 1.6.3) spricht für das zweite Modell insbesondere bei kleinen Stickstoffkonzentrationen. Dies ist in Abb. 38b angedeutet, in der das Produkt von Linienverbreiterung und  $1/\tan\theta$  als Funktion von  $\theta$  nahezu konstant ist. Es muß allerdings einschränkend gesagt werden, daß es sich bei der quantitativen Auswertung der Linienbreiten in dieser Arbeit lediglich um einen Versuch handelt, der bestenfalls zu Abschätzungen führen kann. Die Schwierigkeiten, Linienbreiten aus Beugungsaufnahmen an dünnen Schichten quantitativ zu erfassen, ergeben sich hauptsächlich aus bevorzugtem Richtungswachstum und apparativen Fehlern bei kleinen Beugungswinkeln.

Die Abnahme der Linienintensitäten und die Linienverbreiterungen führen somit zu einem Defektmodell, das durch kleine statische Auslenkungen der Atome beschrieben werden kann; es wird jedoch angenommen, daß dieses Modell in dem Sinne inhomogen ist, daß z.B. Bereiche mit größeren bzw. kleineren Änderungen des Gitterparameters auftreten können. Wichtig erscheint, daß die Defektstruktur an die implantierten chemisch aktiven Verunreinigungsatome gebunden ist.

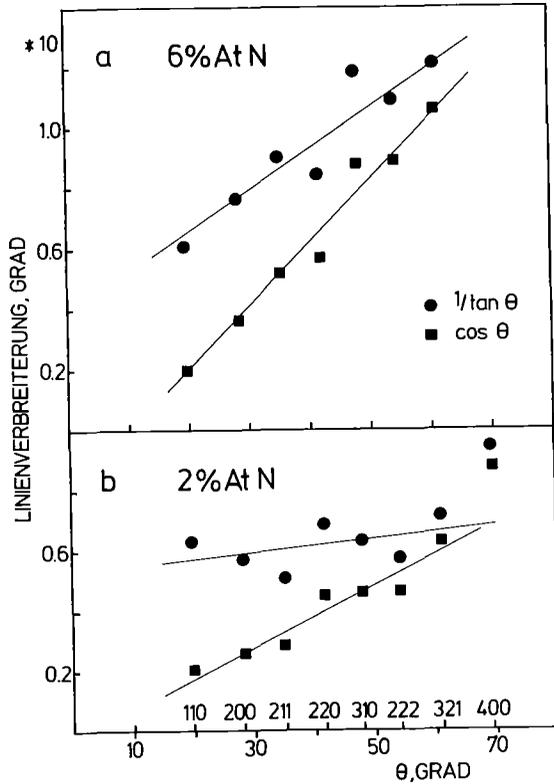


Abb. 38

Mit  $1/\tan \theta$  bzw.  $\cos \theta$  multiplizierte Linienverbreiterung (Differenz der Linienbreite vor und nach der Bestrahlung) als Funktion des Beugungswinkels für Niobproben; die mit 6 % At (a) bzw. 2 % At (b) Stickstoff implantiert worden sind.

Zur Diskussion der Frage, inwiefern das beschriebene Defektmodell mit den beobachteten  $T_c$ -Abnahmen zusammenhängt, wurde zum Vergleich ein Implantationsexperiment mit Neon durchgeführt. Hierbei wurde Neon homogen in eine Probe sukzessive in Schritten von 5 % At implantiert, und es wurde die gleiche Analyse der Röntgenbeugungsdaten durchgeführt wie für die Stickstoffimplantationen. Die Ergebnisse in einem solchen Experiment werden u.U. durch die bereits diskutierte mögliche Rückstoßimplantation chemisch aktiver Verunreinigungen von der Oberfläche (Sauerstoff im Oberflächenoxid) her verfälscht. Sie zeigen dennoch deutlich, daß die beobachteten geringeren  $T_c$ -Änderungen auch mit geringeren Störungen der Struktur verbunden sind. Einige Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Stickstoffimplantationen ist die beobachtete Zunahme des Gitterparameters bezogen auf die  $T_c$ -Änderung etwas zu groß. Dieser Effekt ist jedoch verständlich, wenn man davon ausgeht, daß die  $T_c$ -Absenkungen durch Rückstoßimplantation bewirkt werden, wodurch sich eine inhomogene Verteilung der Verunreinigungen einstellen kann und mit der resistiven Methode das höchste  $T_c$  in der Probe gemessen wird. Auch die statischen Verlagerungen sind bei gleichen Konzentrationen implantierter Zusätze wesentlich kleiner als bei Stickstoff. Bei 10 % Ne zeigte

Tabelle 7 Übergangstemperatur, Gitterparameter und statische Auslenkungen als Funktion der Neon-Konzentration in implantierten Nb-Proben.

$c_{\text{Ne}} / \text{\%At}$	0	5	10	15	20
$T_c / \text{K}$	9.25	8.50	8.48	8.20	8.28
$a / \text{\AA}$	3.3005	3.3039	3.3064	3.3081	3.3095
$(u / \text{\AA})$	-	(0.04)	-	0.04	0.03

sich im Wilson-Plot gar eine positive Steigung. Dies kommt dadurch zustande, daß bei der insgesamt relativ geringen Abnahme der Linienintensitäten die Reflexe { 200 } und { 220 } überproportional stark abnehmen. Die  $u$ -Werte in Tabelle 7 sind deswegen in Klammern gesetzt und sollen nur andeuten, daß bei der Ne-implantierten Probe die statischen Verlagerungen, wenn überhaupt vorhanden, wesentlich geringer sind als in den N-implantierten Proben. Der Vergleich der Ergebnisse der Ne- und N-implantierten Nb-Schichten bestärkt die Auffassung, daß die  $T_c$ -Abnahme mit einer Defektstruktur zusammenhängt, die aus statischen Verlagerungen der Wirtsgitteratome besteht und die mit einer Aufweitung des Gitters verbunden ist. Eine Skalierung der in den Abbildungen 24 und 25 sowie 28 und 29 jeweils für Vanadium bzw. Niob gezeigten Abhängigkeiten  $T_c = f(c_N)$  und  $T_c = f(\Delta\rho_O)$  auf gleiche  $T_c$ -Werte ergibt einen einheitlichen Zusammenhang (mastercurve), der darauf hinweist, daß die  $T_c$ -Abnahme in den beiden Elementen mit einer ähnlichen Defektstruktur zusammenhängt.

Erwähnt sei noch, daß die bei den unbeschossenen Proben diskutierten Spannungen auch in den bestrahlten und implantierten Proben vorhanden sind. Durch den Ionenbeschuß kehrt sich allerdings das Vorzeichen um, so daß die Schichten unter Druck stehen. Betragsmäßig sind die Werte etwas kleiner als in den unbestrahlten Proben, so daß, wie bereits in Abschn. 2.1.1 diskutiert, diese Spannungen bestenfalls einen kleinen Fehler in der beobachteten  $T_c$ -Änderungen ausmachen können.

### 2.2.4 Ergebnisse der Implantationsexperimente an Molybdän

Molybdänschichten sind hauptsächlich mit Stickstoff, zum Vergleich jedoch auch mit Sauerstoff und Neon sowie mit Phosphor und Schwefel implantiert worden. Die Implantationen wurden dabei bei Raumtemperatur (RT) und bei flüssig-Stickstoff-Temperatur (FST) durchgeführt; einige Implantationen mit Stickstoff, die bereits in /18,58/ beschrieben worden sind, wurden auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums vorgenommen. Es werden hier zunächst die supra- und normaleitenden Eigenschaften der implantierten Proben beschrieben; im nächsten Abschnitt folgt dann die Beschreibung der mit Hilfe der Röntgenbeugung gewonnenen strukturellen Eigenschaften.

#### Implantation von Stickstoff, Sauerstoff und Neon

Die Implantationen in Molybdän führen im Gegensatz zu Niob und Vanadium in der Regel zu  $T_c$ -Erhöhungen.  $T_c$  steigt dabei als Funktion der implantierten Verunreinigungskonzentration an. Für Stickstoff ist dieser Zusammenhang in Abb. 39 dargestellt. Man beobachtet sowohl bei RT- als auch bei FST-Implantationen einen nahezu linearen Anstieg der Übergangstemperatur mit wachsender Stickstoffkonzentration bis zu einem maximalen  $T_c$ , das von der Implantations-temperatur abhängt. Die maximalen  $T_c$ -Werte lagen dabei bei RT-Implantationen bei etwa 7,4 K, bei FST-Implantationen bei 8,4 K, wogegen bei Implantationen

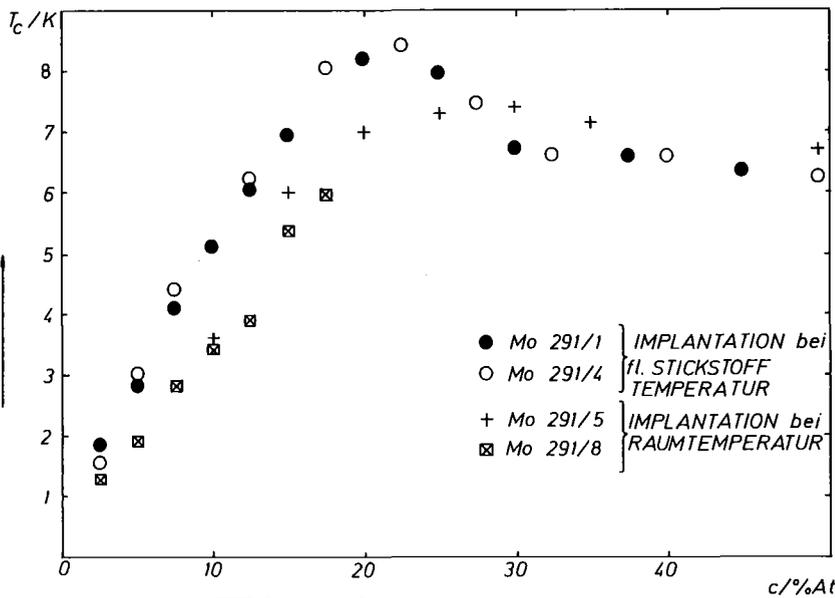


Abb. 39 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der Stickstoffkonzentration  $c$  in implantierten Molybdänschichten.

auf fl. He-gekühlte Substrate  $T_c$  bis auf 9,2 K anstieg. Im letzteren Experiment wurde  $T_c$  sowohl in situ nach der Implantation als auch nach Aufwärmen auf RT gemessen. In beiden Fällen wurde die gleiche Übergangstemperatur bestimmt, d.h., daß die bei tiefen Temperaturen erzeugte Phase auch bei RT stabil ist. Der  $T_c$ -Anstieg ist, wie Abb. 39 zeigt, bei FST etwas steiler als bei RT und erreicht auch etwas früher den maximalen  $T_c$ -Wert und zwar bei Konzentrationen von 23 % At (= 18,7 at.%). Bei höheren Konzentrationen nimmt  $T_c$  wieder ab und erreicht Werte von 6 K bei den maximal verwendeten Konzentrationen von 50 % At (= 33 at.%).

Die zum Vergleich bei FST durchgeführten Implantationen mit Sauerstoff und Neon zeigten nur einen geringen bzw. keinen Anstieg von  $T_c$  oberhalb der Nachweisgrenze. Für Sauerstoff wurde eine  $T_c$ -Erhöhung auf etwa 2 K beobachtet, die im Bereich von 7,5 - 25 % At nicht wesentlich von der Konzentration abhing und mit großen Übergangsbreiten verbunden war ( $\delta T_c > 1$  K). Diese  $T_c$ -Erhöhung war im Vergleich zu Stickstoff bei gleichen Konzentrationen auch von geringeren Änderungen des Restwiderstandsverhältnisses und des Restwiderstands begleitet.

Für die N-Implantationen ist der Zusammenhang zwischen  $T_c$  und Restwiderstand  $\rho_o$  in Abb. 40 aufgetragen. Unabhängig von der Implantationstemperatur

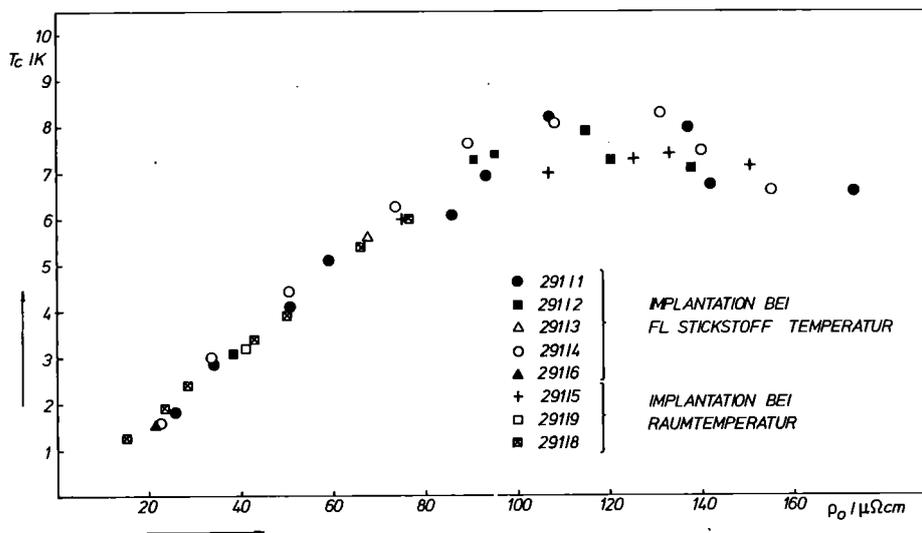


Abb. 40 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des Restwiderstandes  $\rho_o$  in verschiedenen Molybdänschichten, die mit Stickstoff implantiert worden sind.

beobachtet man zunächst einen linearen Zusammenhang zwischen  $T_c$  und  $\rho_0$ , und erst im  $T_c$ -Maximum, bei  $\rho_0$ -Werten im Bereich von 110-130  $\mu\Omega\text{cm}$ , treten verschiedene  $T_c$ -Werte zu gleichen Werten von  $\rho_0$  auf. Oberhalb des  $T_c$ -Maximums nimmt  $\rho_0$  mit wachsender Stickstoffkonzentration weiter zu.

$T_c$  als Funktion von  $r$  ist in Abb. 41 aufgetragen. Eine solche Auftragung diene bei V und Nb als Test für die Einheitlichkeit einer Defektstruktur, die für die  $T_c$ -Änderung maßgebend war. Auch in Mo nimmt  $r$  als Funktion der implantierten Verunreinigungskonzentration ab, und in der  $T_c$ - $r$ -Auftragung beobachtet man für die Stickstoffimplantationen ein Korrelationsband, das jedoch auf der  $r$ -Skala einen wesentlich engeren Bereich umfaßt als bei V und Nb. Es wird hier offenbar schon bei der ersten Implantation, die zur  $T_c$ -Erhöhung führt, eine erhebliche Störung in die Struktur eingebaut. Wesentlich erscheint in diesem Zusammenhang, daß die höchsten  $T_c$ -Werte für  $r$ -Werte um 1 oder  $r < 1$  gefunden werden, d.h., daß der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands verschwindet oder negativ wird, eine Beobachtung, die oft auch in metallischen Gläsern gemacht wird /80/.

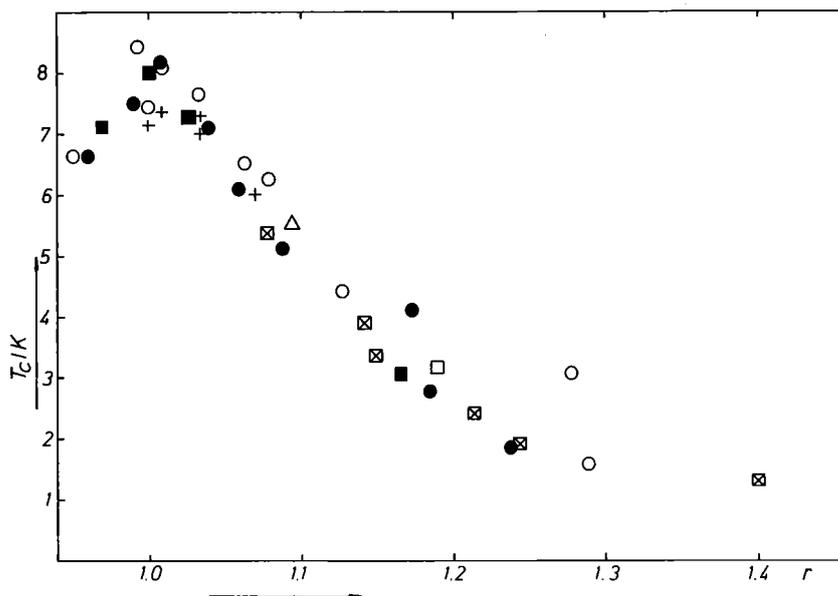


Abb. 41 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  in stickstoffimplantierten Mo-Schichten. Es gelten die Symbole aus Abb. 40.

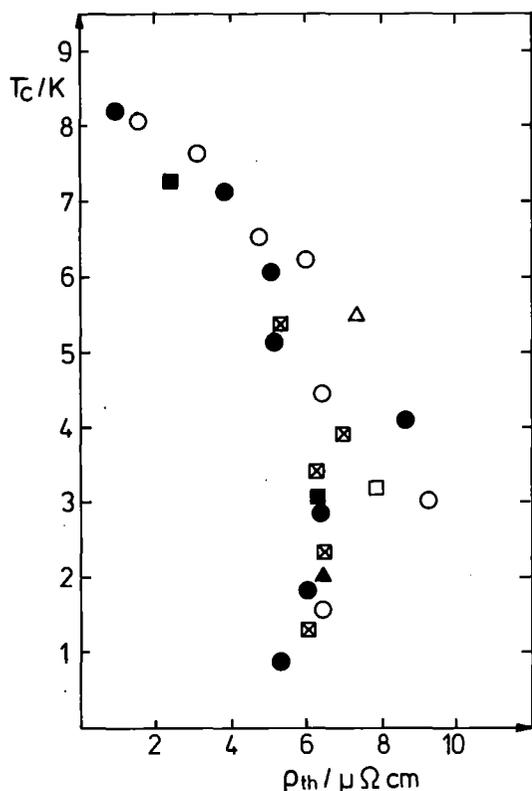


Abb. 42

Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion des thermischen Anteils des Widerstands in stickstoffimplantierten Mo-Schichten. Es gelten die Symbole aus Abb. 40.

$T_c$  ist als Funktion des thermischen Anteils des Widerstandes  $\rho_{th}$  in Abb. 42 aufgetragen. Trotz der experimentellen Schwierigkeit in der Ermittlung von  $\rho_{th}$  kann aus Abb. 42 mit wachsendem  $T_c$  zunächst ein leichter Anstieg von  $\rho_{th}$  abgelesen werden, um dann jedoch bei den hohen  $T_c$ -Werten rasch abzunehmen oder gemäß dem  $T_c$ - $r$ -Zusammenhang in diesem Bereich negativ zu werden.

Im Vergleich zur Abb. 30, in der  $T_c$  als Funktion von  $\rho_{th}$  für stickstoffimplantierte Niobschichten aufgetragen war, wobei eine stetige Abnahme von  $\rho_{th}$  beobachtet werden konnte, zeigt sich hier ein anderes Verhalten, das durch die Phasenumwandlung von kristallin nach amorph in den implantierten Mo-Schichtenerklärt werden kann. Die reine amorphe Phase zeichnet sich durch einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes aus, der durch andere Leitungsmechanismen als in der kristallinen Phase bewirkt wird. Der anfängliche Anstieg von  $\rho_{th}$  mit wachsendem  $T_c$  dagegen steht in Übereinstimmung mit der anhand Abb. 30 geführten Diskussion ( $\rho_{th} \sim \lambda_{transport}$ ), so daß der Gesamtverlauf von  $\rho_{th}$  in Abb. 42 qualitativ durch den Übergang zwischen den beiden Leitungsprozessen wiedergegeben wird.

Implantation von Phosphor und Schwefel

Über den Einfluß von P und S Implantationen auf  $T_c$  in Mo-Schichten ist bereits früher berichtet worden /58/. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind einige Implantationsexperimente gemacht worden, um die strukturellen Änderungen als Funktion der Konzentration zu untersuchen. Hierbei sind Implantationen bei RT und FST durchgeführt worden. In qualitativer Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen steigt  $T_c$  als Funktion der P bzw. S-Konzentration an. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 43 dargestellt. Ähnlich wie bei Stickstoff werden maximale  $T_c$ -Werte von 8,4 K bei Konzentrationen von 20-25 % At und FST Implantationen erreicht. Bei RT implantierte Proben haben niedrigere maximale  $T_c$ -Werte (7 K). Für höhere Konzentrationen nimmt  $T_c$  wieder ab.

Der Restwiderstand der Proben mit maximalem  $T_c$  stimmt recht gut mit den bei Stickstoffimplantationen gefundenen Werten überein und liegt bei 130  $\mu\Omega\text{cm}$ . In Übereinstimmung mit den N-Implantationen ist auch die Tatsache, daß die höchsten  $T_c$ -Werte bei Restwiderstandsverhältnissen von 1 und  $<1$  erreicht werden. Als Funktion der implantierten Verunreinigungskonzentration nimmt auch bei P und S das Restwiderstandsverhältnis kontinuierlich ab und der Restwiderstand zu. Hierbei stimmt der Verlauf für S und P bei RT mit Stickstoff überein, während P-Implantationen bei FST zu kleine  $r$  bzw. zu große  $\rho_0$ -Werte zeigen. Allerdings liegt hier zum Vergleich nur ein Meßwert

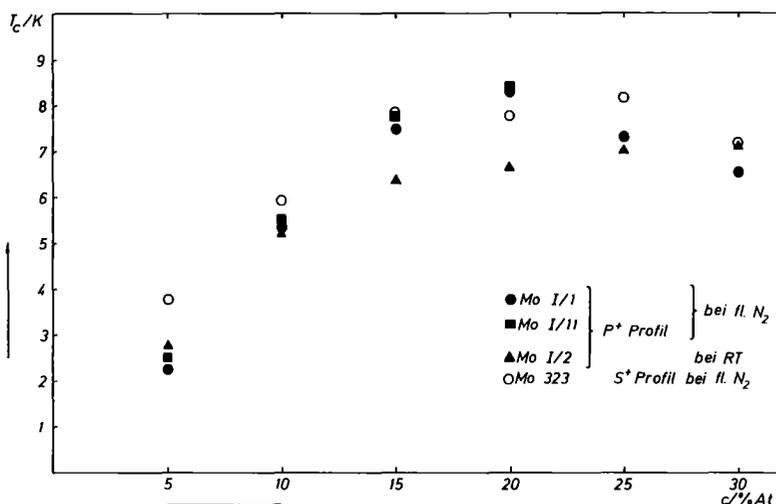


Abb. 43 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der Phosphor- bzw. Schwefelkonzentration  $c$  in implantierten Mo-Proben.

bei 5 % At Verunreinigungskonzentration vor, da bei 10 % At Übergänge zur Supraleitung mit Stufe beobachtet wurden, so daß aus den  $T_c$ ,  $r$  und  $T_c, \rho_0$ -Zusammenhängen für die verschiedenen Implantationsbedingungen keine eindeutigen Schlüsse über die Gleichartigkeit bzw. Unterschiedlichkeit der vorliegenden Störungen gezogen werden können. Dieses Problem wird auch Gegenstand der Diskussion im folgenden Abschnitt sein.

#### 2.2.5 Strukturelle Eigenschaften der implantierten Molybdän-Schichten

Die strukturellen Eigenschaften, die nach der Implantation in den Mo-Schichten beobachtet worden sind, bestanden aus einer Änderung des Gitterparameters, einer Abnahme der Intensität der Braggreflexe, einer Linienverbreiterung und schließlich traten Phasenumwandlungen auf. Im einzelnen hingen diese Eigenschaften von der implantierten Ionensorte, von der Konzentration der Verunreinigungen, von der Implantationstemperatur und von der Temperatur im Ausheilexperiment ab. Im folgenden werden die Ergebnisse gegliedert nach Ionensorten beschrieben.

#### Stickstoffimplantationen

Einige typische Beugungsaufnahmen an stickstoffimplantierten Proben sind für Implantationen bei RT in Abb. 44 und für Implantationen bei FST in Abb. 45 dargestellt. Beide Abbildungen enthalten zum Vergleich die Spektren der nichtimplantierten Schichten, die Spektren nach der Implantation von 5 % At N und die Spektren der Proben mit maximalem  $T_c$ . Die  $T_c$ -Werte und einige technische Aufnahmebedingungen sind in den Abbildungen angegeben. Man beobachtet in den Spektren - wie einleitend bemerkt - eine Abnahme der Intensitäten, Linienverbreiterungen und Verschiebungen sowie - bei maximalem  $T_c$  - ein weitgehendes Verschwinden der Braggreflexe. Die Linienverschiebung zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet dabei eine Vergrößerung des Gitterparameters. Der Gitterparameter ist als Funktion der Verunreinigungskonzentration für RT und FST Implantationen in Abb. 46 aufgetragen. Man beobachtet einen nahezu linearen Anstieg, wobei die Steigung für FST Implantationen größer ist als bei RT Implantationen. Eine Ermittlung der Linienschwerpunkte war - trotz starker Linienverbreiterungen - bis zu 10 % At N möglich; bei 15 % At Stickstoff sind die extrem verbreiterten Reflexe nur noch andeutungsweise vorhanden.

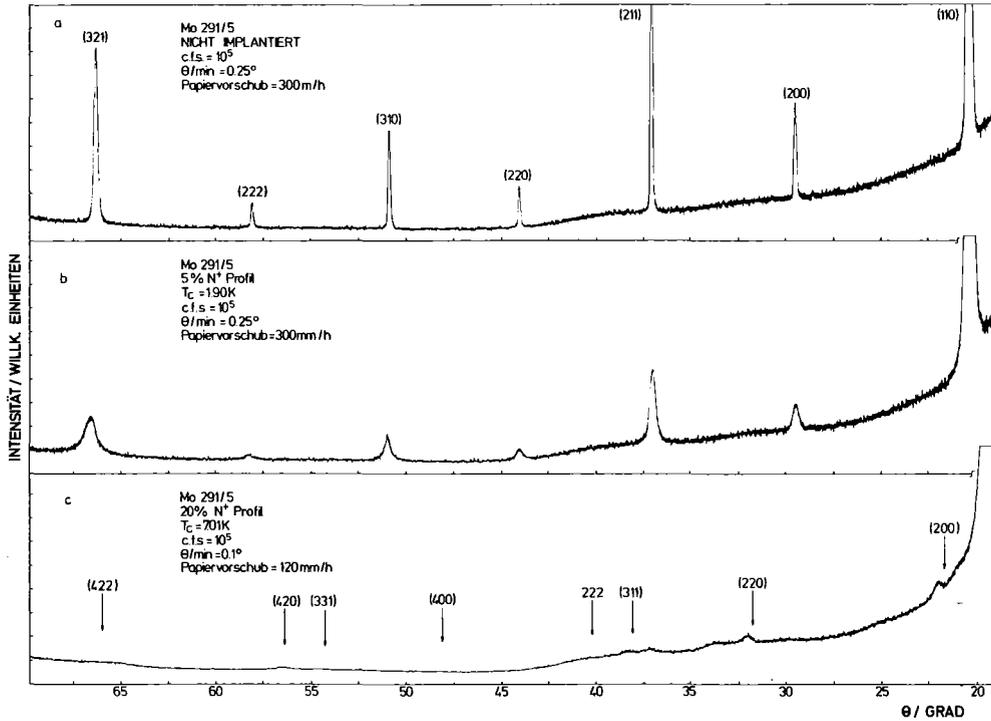


Abb. 44 Röntgenbeugungsspektren von Mo nach der Implantation von 5 % At (b) und 20 % At (c) Stickstoff bei RT im Vergleich zu dem Spektrum einer nichtimplantierten Probe (a). Die T<sub>c</sub>-Werte und einige aufnahmetechnische Daten sind in der Abbildung angegeben. In Teil (c) sind die Linienlagen einer k<sub>rz</sub>-Phase angedeutet.

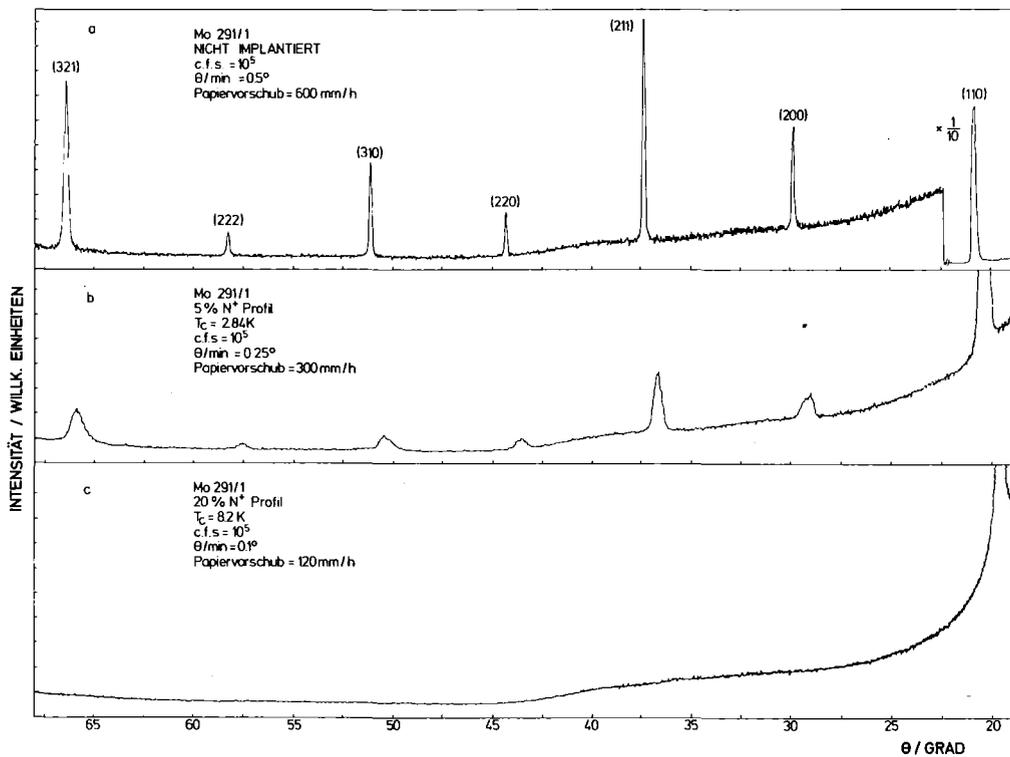


Abb. 45 Röntgenbeugungsspektren von Mo nach der Implantation von 5 % At (b) und 20 % At (c) Stickstoff bei FST im Vergleich zu dem Spektrum einer nichtimplantierten Probe (a). Die T<sub>c</sub>-Werte und einige aufnahmetechnische Daten sind in der Abbildung angegeben.

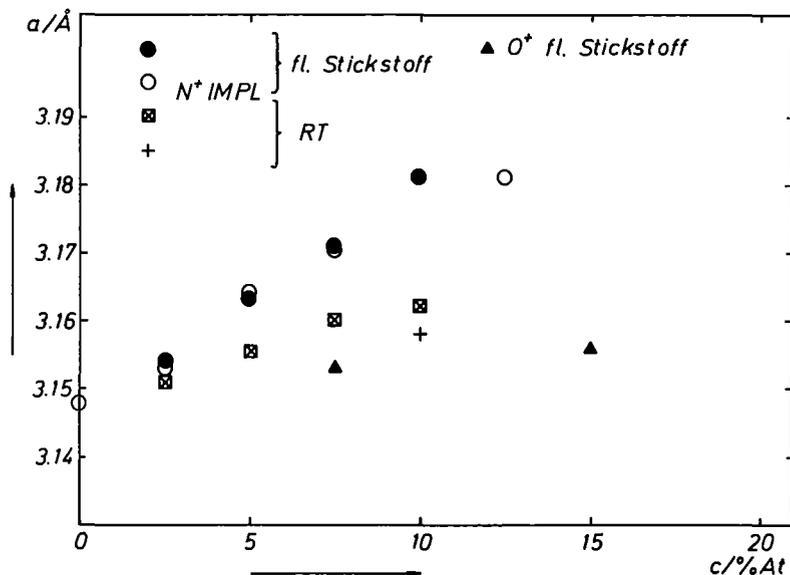


Abb. 46 Gitterparameter  $a$  als Funktion der Konzentration  $c$  für Mo-Proben, die bei RT und FST mit Stickstoff implantiert wurden. Zwei Werte für  $O^+$ -Implantation sind zum Vergleich mit eingezeichnet.

Die als Funktion der Verunreinigungskonzentration beobachtete größere Abnahme der Intensität der Bragg-Reflexe bei großen Beugungswinkeln legte eine Analyse der Intensitäten mit Hilfe eines Wilson-Plots - wie bereits für Nb durchgeführt - nahe. Eine sinnvolle Ermittlung der integralen Reflexintensitäten war dabei bis zu Konzentrationen von 7,5 % At N möglich. Wilson-Plots für Proben, die bei RT und FST implantiert worden waren, sind in den Abb. 47 und 48 aufgetragen. Die aus den Steigungen der Geraden ermittelten mittleren statischen Verlagerungen der Atome sind in den Abbildungen eingetragen. Ähnlich wie beim Gitterparameter zeigt auch diese Analyse eine stärkere Störung der Struktur bei der Tieftemperaturimplantation. Allerdings müssen hier wie schon beim Nb zum Analysenverfahren einige einschränkende Anmerkungen gemacht werden. Die Linienverbreiterungen zeigen, daß die Störungen Inhomogenitäten aufweisen, wie z.B. Bereiche mit verschiedenen Werten des Gitterparameters. Insbesondere sind die Abweichungen der Meßpunkte für den Reflex  $\{200\}$  in Abb. 48 nicht in Auswertefehlern zu sehen, sondern offenbar systematisch. Bereits bei der Bestimmung des Gitterparameters wurden systematische Abweichungen für diesen Reflex beobachtet, und auch Abb. 45 zeigt

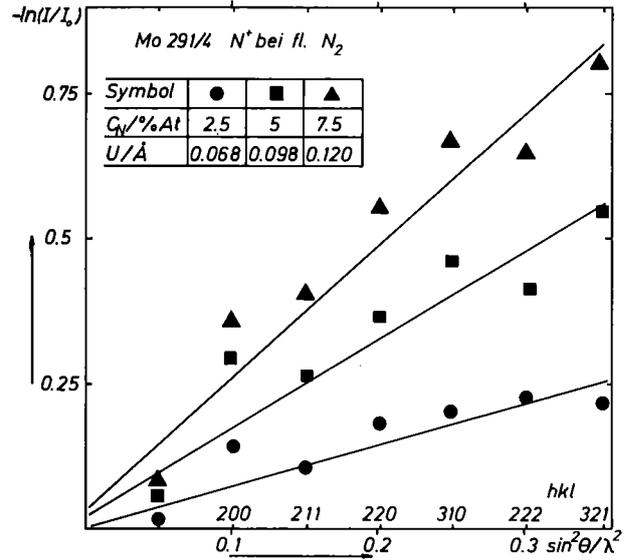
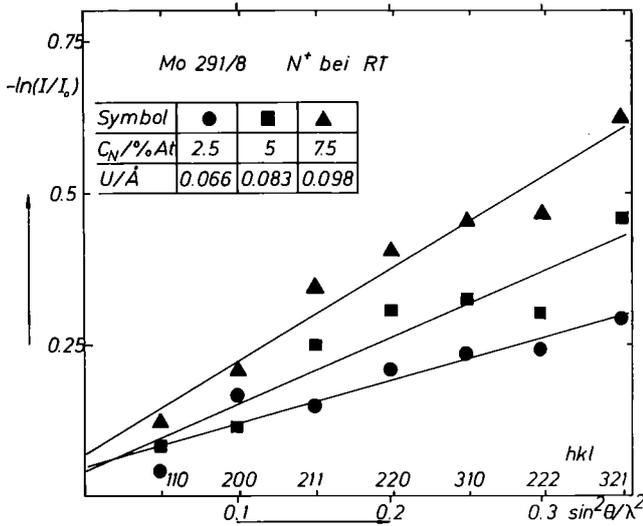


Abb. 47

Abb. 48

Wilson-Plots für Mo-Proben, die bei RT (Abb. 47) bzw. bei FST (Abb. 48) mit Stickstoff implantiert worden sind. Die Konzentrationsangaben und die aus den Steigungen der Geraden ermittelten Auslenkungen der Atome sind in den Abbildungen in Tabellenform angegeben.

eine leichte Aufspaltung des Reflexes, die bei höheren Konzentrationen und auch in anderen Proben noch stärker hervortrat. Die Aufspaltung dieses Reflexes deutet möglicherweise eine inhomogene Störung der Struktur z.B. im Sinne einer tetragonalen Verzerrung an.

Die Geraden in den Abb. 47 und 48 zeigen insbesondere bei RT-Implantationen positive Achsenabschnitte auf der  $\ln(I/I_0)$ -Skala. Solche Achsenabschnitte bedeuten, wenn sie signifikant sind, daß das Volumen des Materials, das zur Beugung beiträgt, abgenommen hat, z.B., wenn ein Teil des Materials amorphisiert wird, oder wenn Material durch Zerstäubung verlorengeht. Die beobachteten Achsenabschnitte lassen einen Schluß auf eine teilweise Amorphisierung nicht zu, da die Fehler der Achsenabschnitte in der Größenordnung der Werte selbst liegen und Kathodenzerstäubungseffekte bei der Implantation mit höheren Konzentrationen bereits einen Teil des Effekts ausmachen (etwa 2 %).

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, haben die implantierten Proben ein maximales  $T_c$  bei Konzentrationen der implantierten

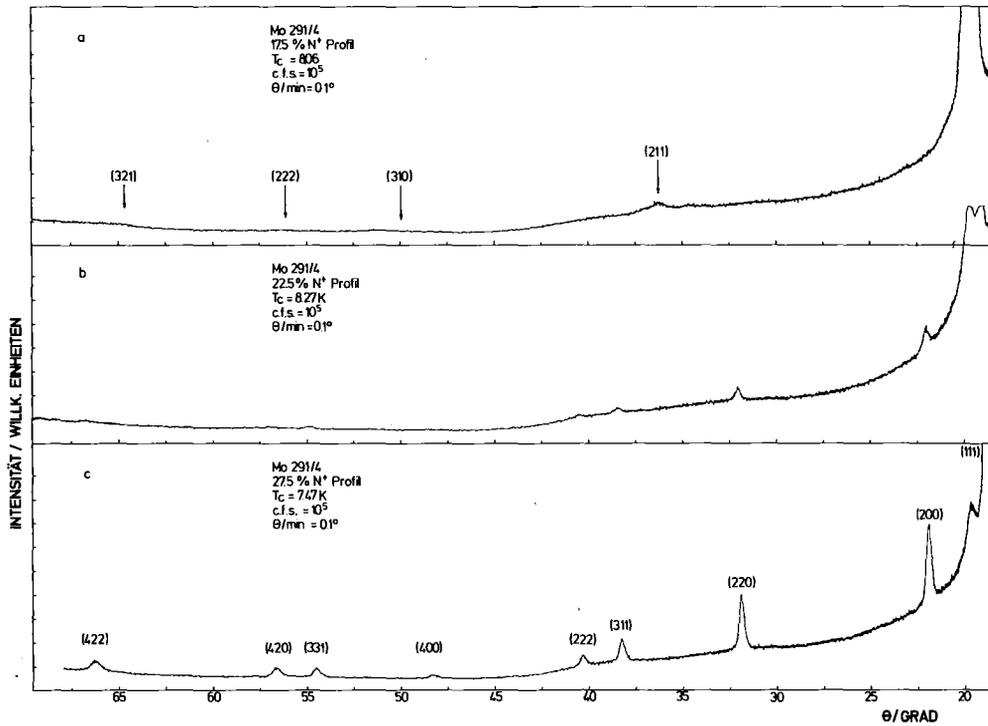


Abb. 49 Röntgenbeugungsspektren stickstoffimplantierter Mo-Schichten, die mit steigender Konzentration das Wachsen einer kfz-Phase demonstrieren. In (a) sind die Linienlagen der krz-Phase angedeutet.

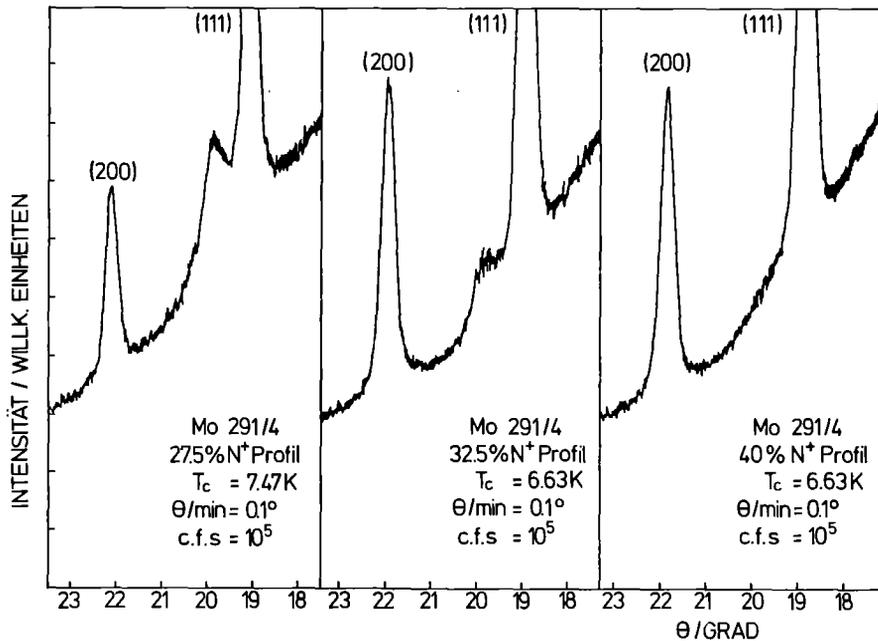


Abb. 50 Ausschnitte aus Röntgenbeugungsspektren implantierter Mo-Proben im Bereich der { 200 } bzw. { 111 }-Linien der kfz-Phase. Die Abbildung zeigt das klare Herausbilden der Reflexe der kfz-Phase mit wachsender Stickstoffkonzentration.

Zusätze im Bereich von 20-25 %At. In einem Konzentrationsbereich bei 20 % At werden in den Mo-Schichten auch die größten Störungen der kristallinen Struktur beobachtet, was durch ein fast vollständiges Verschwinden der Braggreflexe dokumentiert wird (Abb. 44 und 45). Bei größeren Stickstoffkonzentrationen nahm  $T_c$  wieder ab. Diese Abnahme ist vom strukturellen Gesichtspunkt mit dem Wachsen einer neuen kristallinen Phase, die für die Mo-Atome durch eine kubisch-flächenzentrierte-Struktur (kfz) beschrieben werden kann, verbunden. Dieser Prozeß ist in Abb. 49 dargestellt, in der Beugungsdiagramme für verschiedene N-Konzentrationen gezeigt sind. Die Lagen der Reflexe für eine krz-Struktur sind in Abb. 49a angedeutet. In 49b tauchen neue Linien auf, die schließlich in Abb. 49 c deutlich ausgebildet sind. Das weitere Wachsen der kfz-Phase ist in Abb. 50 anhand der {111} und {200} Reflexe gezeigt. Man beobachtet mit wachsender Stickstoffkonzentration ein deutliches Hervortreten der kfz-Phase, wobei gleichzeitig der noch andeutungsweise vorhandene Peak im Bereich der {110}Linie der krz-Phase verschwindet. Der Gitterparameter der kfz-Phase nahm mit steigendem Stickstoffgehalt zu. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 51 dargestellt. Man beobachtet einen nahezu linearen Zusammenhang für die bei FST implantierten Proben, wobei der Gitterparameter von 4,115 Å auf 4,175 Å mit wachsendem Stickstoffgehalt (22 % At - 40 % At) ansteigt. In der Literatur wird  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  mit einer kubisch-flächenzentrierten Anordnung der Metallatome beschrieben.

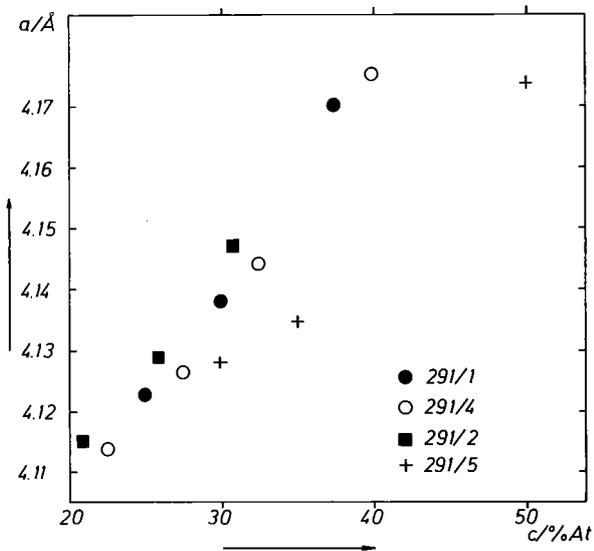


Abb. 51  
Gitterparameter  $a$  der kfz-Phase als Funktion der Stickstoffkonzentration  $c$  in verschiedenen implantierten Mo-Schichten.

/81/ gibt für diese Phase einen engen Homogenitätsbereich um 33 at.% an, während /82/ einen Homogenitätsbereich  $\text{MoN}_{0,38} - \text{MoN}_{0,43}$  mit Gitterparametern von  $4,137 - 4,157 \text{ \AA}$  in diesem Bereich angeben. In /83/ lautet der Wert für den Gitterparameter von  $\text{Mo}_2\text{N}$   $4,169 \text{ \AA}$ . Unsere Werte für den Gitterparameter zeigen, daß sich im Implantationsexperiment unterstöchiometrisches  $\text{Mo}_2\text{N}$  bildet, wobei mit wachsender Stickstoffkonzentration die Stickstofflücken aufgefüllt werden.

#### Implantation von Sauerstoff und Neon

Sauerstoff und Neon wurden in Mo zum Vergleich mit Stickstoff implantiert. In Nb und V bewirkte Sauerstoff bei den  $T_c$ -Änderungen etwa den gleichen Effekt wie Stickstoff, während Neon einen wesentlich geringeren Effekt hatte, der auf sekundäre Einflüsse wie z.B. Rückstoßimplantation zurückgeführt wurde. In Mo zeigen diese Ionen zumindest qualitativ das gleiche Verhalten, allerdings führte, wie bereits erwähnt, Sauerstoff zu einer wesentlich geringeren  $T_c$ -Erhöhung (bei FST-Implantation) als Stickstoff. Dieser Unterschied kommt auch in der Strukturanalyse zum Ausdruck. Röntgenbeugungsspektren von Proben, die mit 7,5 % At  $\text{O}^+$  bzw. 10 % At  $\text{Ne}^+$  implantiert worden waren, sind gemeinsam mit dem Spektrum einer nicht implantierten Probe in Abb. 52 gezeigt. Zwar beobachtet man auch hier Intensitätsabnahmen und Linienverbreiterungen, jedoch sind diese bei gleichen Konzentrationen für Sauerstoff wesentlich geringer als für Stickstoff, und auch die Gitterparameteränderung war für Sauerstoff wesentlich geringer; die Meßpunkte waren bereits in Abb. 46 eingezeichnet. Das wesentliche Merkmal der Neon-implantierten Probe war die Tatsache, daß hier im Gegensatz zu Stickstoff bis zu der maximal verwendeten Konzentration von 30 % At keine Änderung des Gitterparameters gemessen wurde. Die Intensitätsänderungen für die Ne-Implantationen werden noch im Zusammenhang mit den P- und S-Implantationen diskutiert.

#### Implantationen von Phosphor und Schwefel

Phosphor- und Schwefelimplantationen wurden u.a. auch zu dem Zwecke durchgeführt, zu entscheiden, inwiefern die bei Stickstoff beobachteten Phasenumwandlungen mit den  $T_c$ -Erhöhungen zusammenhängen. In der Tat werden bei diesen Experimenten keine Phasenumwandlungen beobachtet. Das wesentliche Merkmal der strukturellen Änderungen dokumentiert sich hier in einer Intensitätsabnahme der Braggreflexe. Zwar wurden auch Linienverbreiterun-

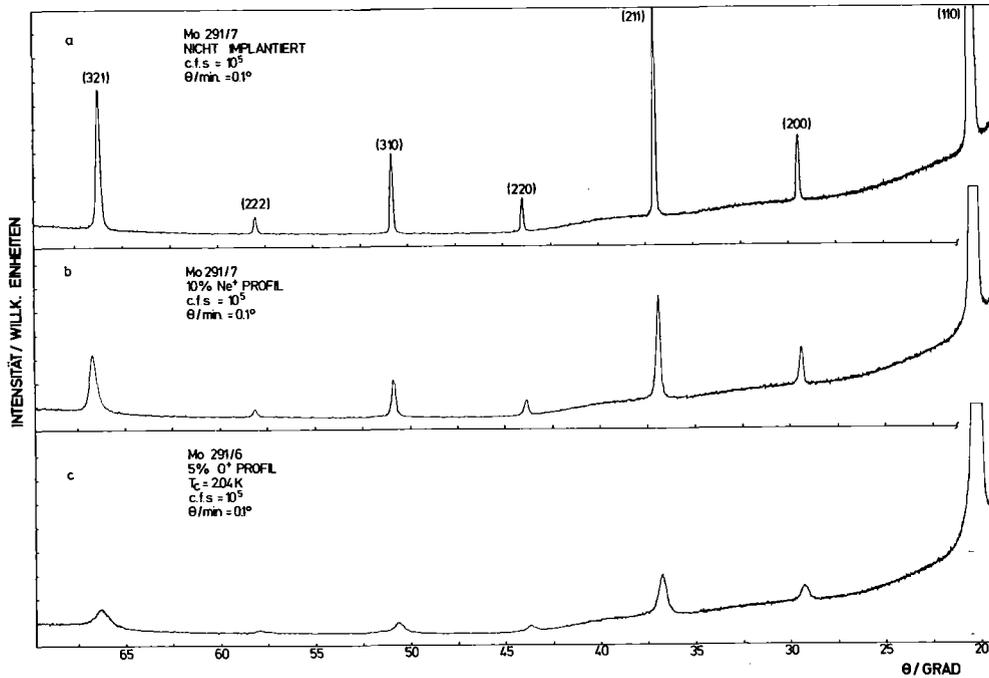


Abb. 52 Röntgenbeugungsspektren von Mo-Proben, die mit Ne (b) bzw. Sauerstoff (c) implantiert worden sind im Vergleich mit dem Spektrum einer nicht implantierten Probe (a).

gen und Verschiebungen beobachtet, allerdings war deren Ausmaß im Vergleich mit Stickstoff nicht sehr gravierend. Die Intensitätsabnahme ist ein kontinuierlicher Prozeß, der schließlich bei Konzentrationen, bei denen maximale  $T_c$ -Werte beobachtet werden, zu einem fast vollständigen Verschwinden der kristallinen Reflexe führt. Es deutet sich lediglich noch die {110}-Linie an, die bei höheren Konzentrationen, bei denen  $T_c$  wieder abnahm, auch vollständig verschwindet. Zur Demonstration der beschriebenen Effekte sind Beugungsdiagramme von P- und S-implantierten Proben bei kleinen Konzentrationen und bei Konzentrationen, die zu maximalem  $T_c$  führen, im Vergleich mit Spektren der nicht implantierten Proben in den Abb. 53 und 54 gezeigt.

Die quantitative Auswertung der Linienlage zeigte, daß im Gegensatz zu den N und O-Implantationen hier eine Abnahme des Gitterparameters erfolgte. Dieser Effekt ist in Abb. 55 gezeigt. Hierbei bleibt für Schwefel ab 5 % At der abgesenkte Wert des Gitterparameters konstant, während für P ab 10 % At lediglich für die bei RT implantierte Probe noch eine leichte Abnahme von  $a$  beobachtet wird.

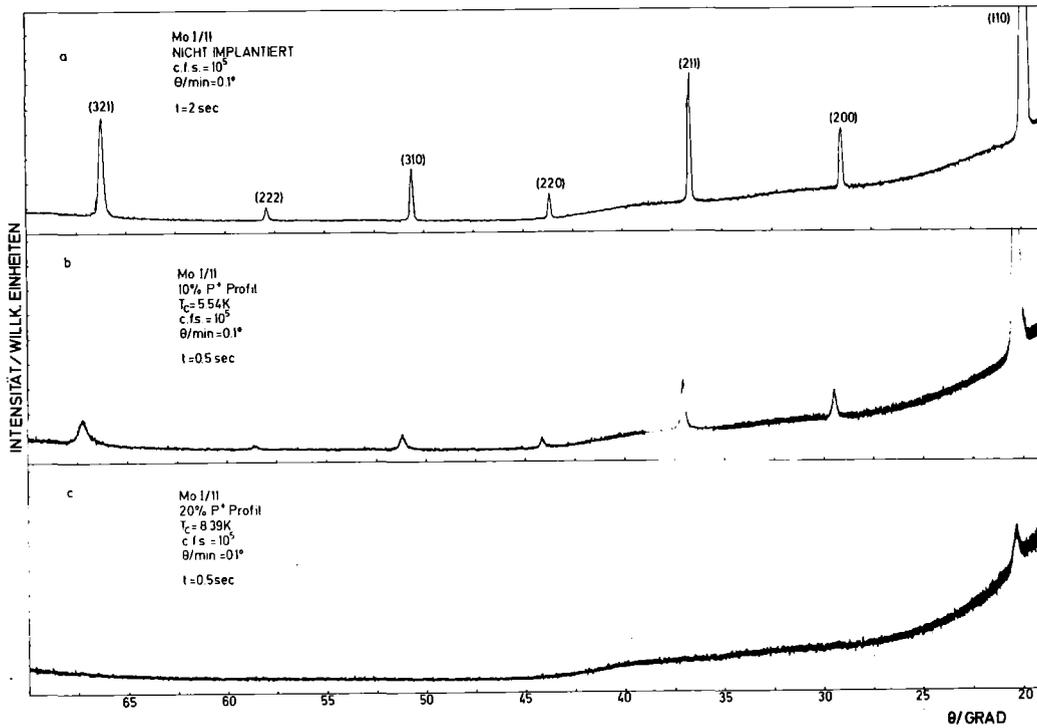


Abb. 53 Röntgenbeugungsspektren einer bei FST mit P implantierten Mo-Probe: (b) 10 % At und (c) 20 % At im Vergleich zu dem Spektrum der nicht implantierten Probe. Man beobachtet eine Abnahme der Linienintensitäten ohne wesentliche Linienverbreiterung.

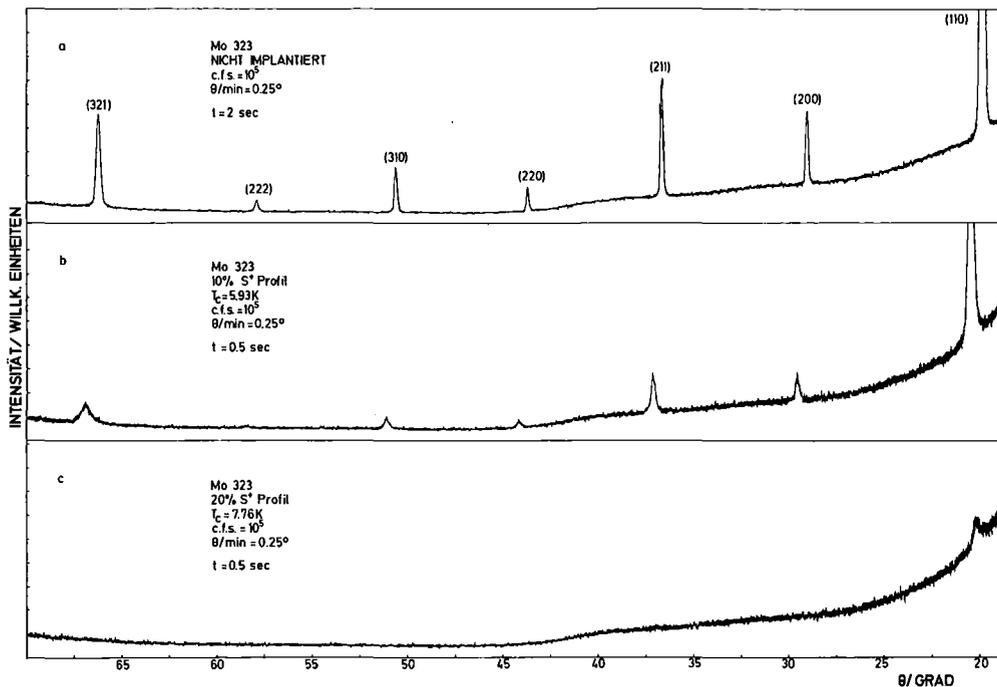


Abb. 54 Röntgenbeugungsspektren einer Schwefel-implantierten Mo-Probe: 10 % At (b) und 20 % At (c) im Vergleich mit dem Spektrum der nicht implantierten Probe (a). Das Spektrum beim höchsten T<sub>c</sub>-Wert zeichnet sich durch ein nahezu vollständiges Verschwinden der kristallinen Linien aus.

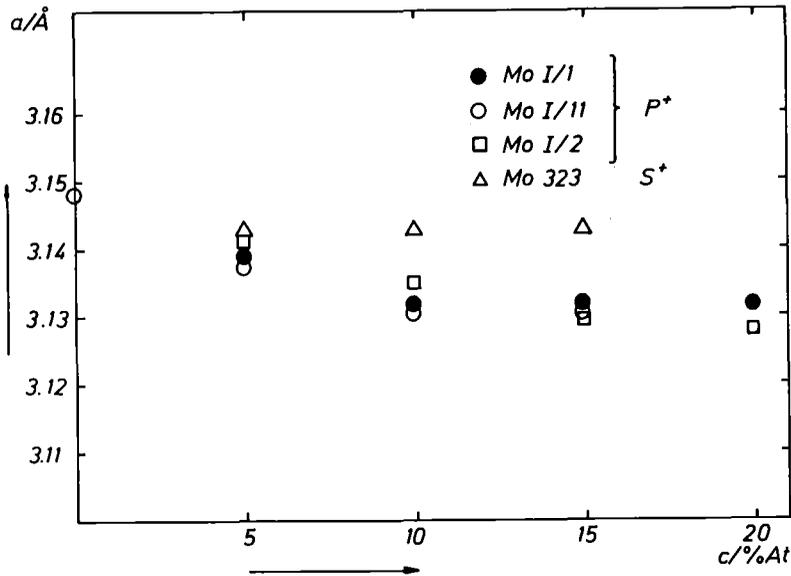


Abb. 55 Gitterparameter  $a$  als Funktion der Konzentration  $c$  für  $P^+$  und  $S^+$  implantierte Mo-Proben. MoI/2 war bei RT implantiert ; die anderen Proben bei FST.

Die Intensitätsänderungen sind quantitativ formal durch Wilson-Plots analysiert worden. Diese sind gemeinsam mit den Ergebnissen der Ne-implantierten Probe in den Abb. 56-59 zusammengestellt. Auffällig sind hier zunächst einmal die großen Achsenabschnitte auf der  $\ln(I/I_0)$ -Achse, die bedeuten, daß kristallines Material dem Beugungsprozeß entzogen worden ist. Dazu muß bemerkt werden, daß bei Ne, P und S Sputteringeffekte nicht mehr vernachlässigt werden können und zum Teil den beobachteten Effekt ausmachen. Eine Abschätzung aus Dickenmessungen mit Hilfe der Rückstreumethode, wobei der Energieverlust durch die implantierten Atome bei der Bestimmung von  $[S_{Mo}^{Mo, Imp}]$  mitberücksichtigt wurde, ergab Materialverluste von etwa 12 Å pro %At für Phosphor und Schwefel, während für Neon aus einer Messung der Peakflächen auf der implantierten und nicht implantierten Probe ein Materialverlust von 0,9 % pro % At Ne abgeschätzt wurde. Die prozentualen Materialverluste für die Proben MoI/11, MoI/2 und Mo 323 betragen unter Berücksichtigung der Schichtdicke respektive: 1,4 %, 1,6 % und 1,5 % pro % At implantierter P oder S Ionen. Diese Zahlen zeigen, daß insbesondere bei höheren Konzentrationen die Materialverluste durch Sputtering lediglich eine Korrektur zu dem Anteil des Materialverlustes ausmachen, der durch teilweise Amorphisierung der Proben gedeutet wird. Der aus den Achsenabschnitten abgeschätzte und auf Sputteringeffekte korrigierte prozentuale Intensitätsverlust durch Amorphi-

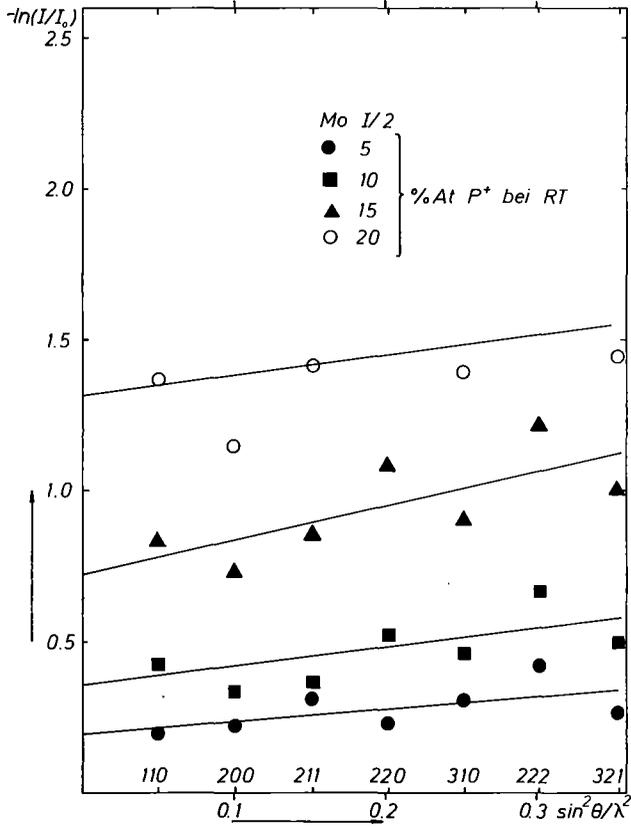


Abb. 56

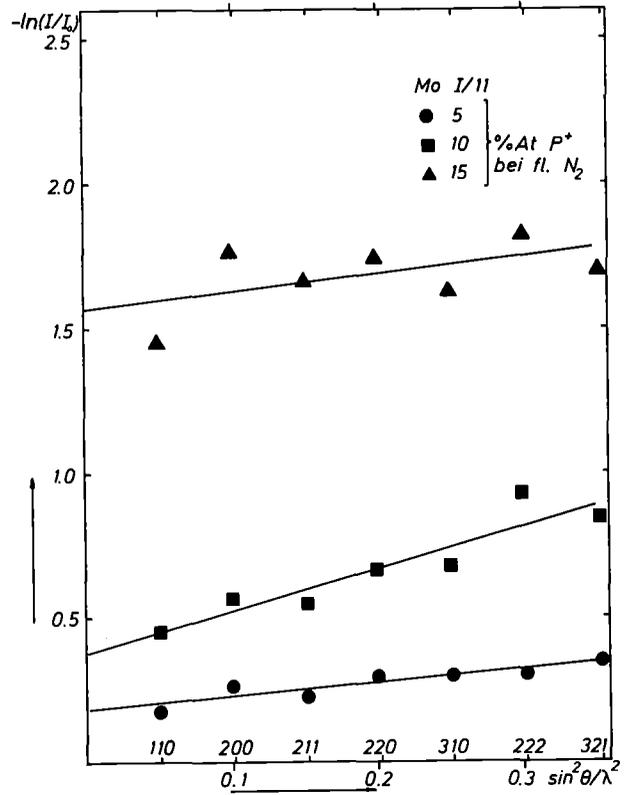


Abb. 57

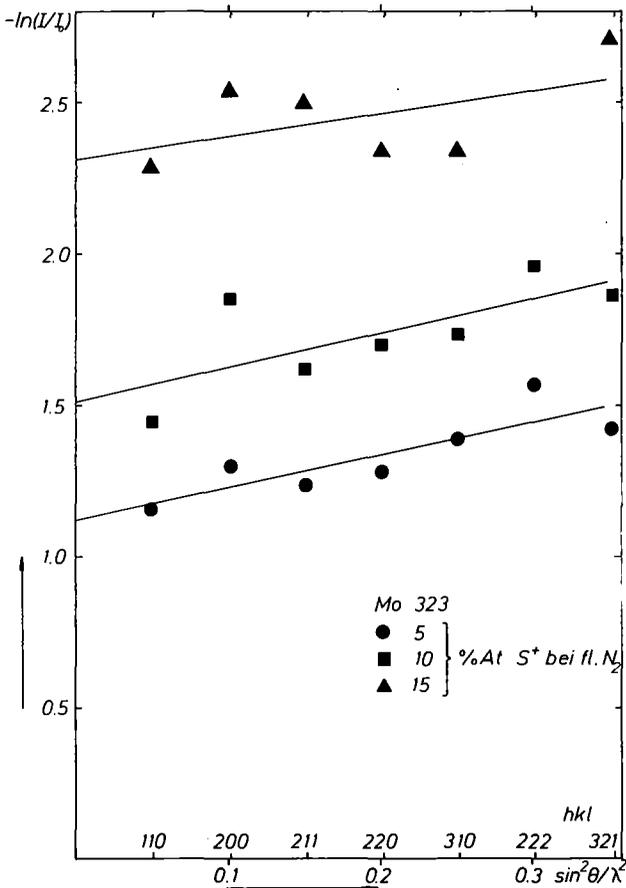


Abb. 58

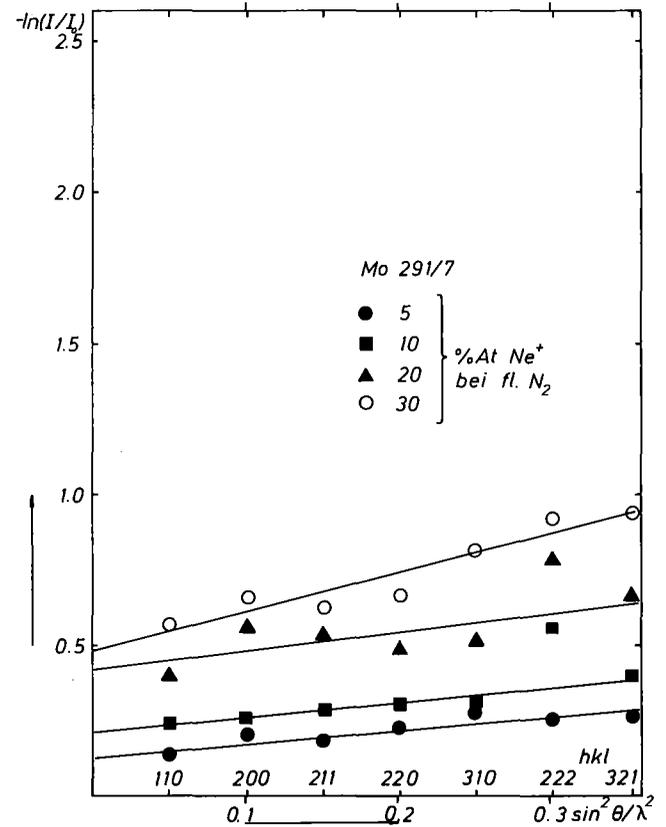


Abb. 59

Wilson-Plots für verschiedene Konzentrationen von in Mo-Proben implantiertem Phosphor, Schwefel und Neon.

sierung sowie der Amorphisierungsgrad des Restmaterials sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Intensitätsverlust (erste Zahl) und Amorphisierungsgrad (zweite Zahl) in % in verschiedenen Mo-Proben als Funktion der Konzentration der Zusätze. MoI/11 und MoI/2,P bei FST bzw. RT; Mo 323 und Mo 291/7, S bzw. Ne bei FST-Implantationen.

%At	Probe			
	MoI/11	MoI/2	Mo 323	Mo 291/7
5	9.5 / 10.2	7.3 / 7.9	60 / 65	8.5 / 8.9
10	17.6 / 20.5	14 / 17	63 / 74	10 / 11
15	58 / 73.6	27.5 / 36	67.5 / 87	
20		41 / 60.5		16 / 20
30				11 / 15

Neben den großen Achsenabschnitten in den Abb. 56-59 zeigen die Geraden der Wilson-Plots auch von null verschiedene Steigungen, d.h. die Intensitäten der Linien bei großen Beugungswinkeln nehmen stärker ab als bei kleinen. Hieraus kann man schließen, daß in dem kristallinen Restmaterial, das zur Beugung beiträgt, die Struktur in dem Sinne gestört ist, daß die Atome statisch aus ihrer Ruhelage ausgelenkt sind. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den Stickstoffimplantationen ist dieser Effekt jedoch keine Funktion der Konzentration sondern etwa konstant. Die Werte für  $u$  liegen bei  $0,05 \text{ \AA}$ , wobei der Fehler wegen der Streuung der Meßpunkte immer mindestens die Hälfte des Meßwertes ausmacht. Auch für Neon, das ja keine  $T_c$ -Erhöhung bei FST-Implantationen bewirkte, liegt der Wert für  $u$  in der gleichen Größenordnung. Es wird daher geschlossen, daß in den S und P implantierten Proben der Amorphisierungsgrad das wesentliche Merkmal der strukturellen Störung ist, das mit  $T_c$  zusammenhängt. Wenn jedoch quantitativ der prozentuale Amorphisierungsgrad alleine für die  $T_c$ -Erhöhung maßgebend wäre, müßten auch die Neon-implantierten Proben oberhalb unserer Nachweisgrenze supraleitend werden. Es wurde jedoch lediglich bei Mo 291/7 bei 20 % At Ne (und das ist die Ausnahme) ein  $T_c$  von 1,23 K beobachtet.  $T_c$ -Erhöhungen in mit Edelgas beschossenen Proben, die Sauerstoff enthalten, sind auch bei flüssig-Helium Implantationen aufgetreten /58/. Bei der Bestimmung des Einflusses von Sputteringeffekten auf den Intensitätsverlust für Ne handelt es sich zwar nur um eine Abschätzung, da aber bei der Bestimmung der Peakflächen als Fehler nur die Zählstatistik

eingeht, müssen die Werte in Tabelle 8 als signifikant angesehen werden.

Signifikante Achsenabschnitte in Wilsonplots sind auch in Ne-implantierten Niob-Proben beobachtet worden. So ergab sich z.B. für eine mit 20 % At Neon implantierte Probe ein Amorphisierungsgrad von etwa 15 %. Ob diese Intensitätsverluste in den neonimplantierten Proben tatsächlich einer Amorphisierung eines Teils der Proben zuzuschreiben sind, bleibt allerdings fraglich. Möglich wäre auch ein Intensitätsverlust durch diffuse Streuung an langreichweitigen Defekten, die in Channellingexperimenten an Einkristallen, die mit Edelgasen implantiert worden waren (Abschn. 2.2.7), beobachtet worden sind.

Auffallend ist in Abb. 58 der hohe Amorphisierungsgrad, der schon bei 5 % At S beobachtet wird. Dieser hohe Amorphisierungsgrad führt jedoch auch, wie Abb. 43 zeigt, zu einem höheren  $T_c$  als bei P, das bei dieser Konzentration einen geringeren Amorphisierungsgrad zeigte.

#### 2.2.6 Diskussion der Implantationsexperimente in Mo

Die Implantation verschiedener Ionen (N, P, S) führte in Mo-Schichten zu  $T_c$ -Erhöhungen, deren maximaler Wert nicht von der speziellen Ionensorte abhing. Es wurden bei RT-Implantationen maximale Werte von 7,4 K, bei FST Werte von 8,4 K und bei flüssig-Helium-Implantationen /18,58/ Übergangstemperaturen von 9,2 K gefunden. Die bei tiefen Temperaturen erzeugten Phasen waren auch bei RT stabil. Die Übergangsbreiten  $\delta T_c$  bei den maximalen  $T_c$ -Werten waren scharf und lagen bei 0,1 K. Resistive und induktive  $T_c$ -Messungen zeigten die gleiche Übergangstemperatur. Die strukturellen Eigenschaften der Phasen mit maximalem  $T_c$  zeichneten sich durch ein nahezu vollständiges Verschwinden der Braggreflexe aus. Es wird daher geschlossen, daß die erhöhten maximalen  $T_c$ -Werte auf eine homogene amorphe Phase des Mo zurückzuführen sind. Die gestörte Phase wird durch geeignete chemisch aktive Verunreinigungen (Glasbildner) stabilisiert.

Da die bei tiefen Temperaturen erzeugten Phasen auch bei Raumtemperatur stabil sind, ist die Abhängigkeit des maximalen  $T_c$ -Wertes von der Implantationstemperatur nicht unmittelbar einsichtig und muß in der Energieabfuhr im dynamischen Implantationsvorgang gesehen werden. Bei den Stickstoffimplantationen zeigten die Experimente, daß bei den RT-Implantationen die beobachtete Phasenumwandlung krz - kfz früher einsetzte als bei FST-Implantationen. Zumindest für Stickstoff kann daher angenommen werden, daß eine einsetzende Phasenumwandlung

die Ausbildung der maximalen Störung und damit auch die Einstellung des höchsten  $T_c$ -Wertes verhindert. In ähnlicher Weise ist die bei Konzentrationen von oberhalb etwa 20 at.% beobachtete  $T_c$ -Abnahme zu deuten. Zwar kann für Phosphor und Schwefel in den Röntgenspektren kein Unterschied zu den Aufnahmen bei maximalem  $T_c$  festgestellt werden, jedoch spielt möglicherweise die spezielle Nahordnung in der Anordnung Wirtsgitter Verunreinigungsatome im gestörten System die entscheidende Rolle für das maximale  $T_c$ . Wenn diese Nahordnung sich optimal bei einer bestimmten Konzentration der Zusätze einstellte, erschiene eine  $T_c$ -Abnahme bei höheren Konzentrationen verständlich. Das Fehlen einer wirksamen Nahordnung könnte auch in den mit Ne implantierten Proben, wenn der in Tabelle 8 ausgewiesene Amorphisierungsgrad einer tatsächlichen Teilamorphisierung entspräche, das Ausbleiben einer  $T_c$ -Erhöhung erklären.

Daß Phasenumwandlungen in den implantierten Mo-Schichten mit einer  $T_c$ -Abnahme verbunden sind, zeigen auch Temperexperimente oberhalb RT. Für Stickstoff beobachtet man dabei /18/ mit steigender Temperatur eine kontinuierliche  $T_c$ -Abnahme, die von einer Rekristallisation des Mo begleitet wird. Es erscheinen dabei die krz- sowie die kfz- und je nach Ausgangskonzentration auch eine tfz (tetragonal-flächenzentriert)-Phase. Insbesondere beweist die Tatsache, daß mit wachsender Temperatur die kfz-Phase immer deutlicher erscheint, daß diese Phase, obwohl  $\text{Mo}_2\text{N}$  ein Supraleiter mit  $T_c \sim 5 \text{ K}$  /84/ ist, nicht für das maximal beobachtete  $T_c$  verantwortlich ist. Eine vollständige Rekristallisation des Mo in die ursprüngliche krz-Struktur findet bei Temperaturen oberhalb  $900^\circ\text{C}$  statt und ist, wie durch Rückstreuungsmessungen nachgewiesen wurde, mit einem Verlust von Stickstoff aus der Probe verbunden.

Das Temperverhalten für zwei mit P bzw. S implantierte Proben ist in Abb. 60 gezeigt. Die Phosphor-Verteilung ändert sich dabei im untersuchten Temperaturbereich nicht. Man beobachtet bis  $700^\circ\text{C}$  eine kontinuierliche leichte  $T_c$ -Abnahme, wobei in den Röntgenspektren zunächst keinerlei Änderung zu beobachten ist und erst bei  $700^\circ\text{C}$  andeutungsweise Linien einer krz-Phase erscheinen, so daß sich im Temperaturbereich unterhalb  $700^\circ\text{C}$  wahrscheinlich Änderungen in der Nahordnung vollziehen. Erst im Temperschritt bei  $900^\circ\text{C}$ , der mit einer deutlichen  $T_c$ -Absenkung auf 4,2 K verbunden ist, zeigen die Röntgenspektren Linien einer neuen Phase (dabei könnte es sich um  $\text{Mo}_3\text{P}$  handeln, das im Gleichgewichtsphasendiagramm bei  $1000^\circ\text{C}$  beobachtet wird /85/.  $\text{Mo}_3\text{P}$  ist ein Supraleiter, für den in der Literatur /52/ ein  $T_c$ -Wert von 5,3 K angegeben wird). Ähnlich beobachtet man bei S ohne erkennbare strukturelle Änderungen eine leichte  $T_c$ -Abnahme bei  $300^\circ\text{C}$  und eine deutliche  $T_c$ -Abnahme mit

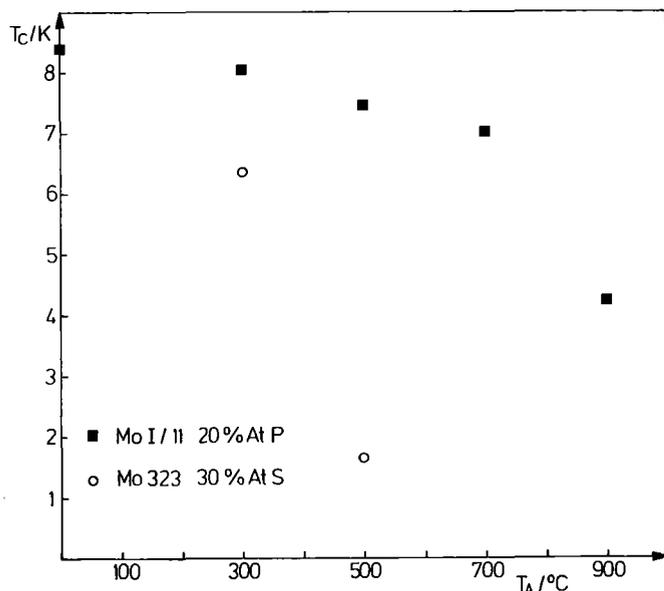


Abb. 60

Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der Anlaßtemperatur  $T_A$  für mit P bzw. S implantierte Mo-Proben (die Haltezeit betrug 1 h).

breiter Übergangskurve bei 500°C, wobei röntgenographisch eine Rekristallisation in die krz-Phase beobachtet wird und die Rückstreuung eine Umverteilung des Schwefels zeigt. Im binären System Mo, S gibt es im untersuchten Konzentrationsbereich offenbar keine stabilen Phasen die Supraleiter sind, so daß hier die Rekristallisation nicht durch Phasenumwandlungen verhindert wird, und der Ausheilprozeß anders verläuft als bei Phosphor.

Während die höchsten  $T_c$ -Werte anscheinend amorphen Phasen, die bei Konzentrationen von 20-25 % At auftraten, zuzuschreiben sind, ist die Phasenumwandlung bei der Implantation als Funktion der Konzentration und damit der  $T_c$ -Anstieg für verschiedene Ionensorten nicht eindeutig. Für den  $T_c$ -Anstieg stellt sich dabei die Frage: wird  $T_c$  vom Störgrad bestimmt, der z.B. unabhängig von der Konzentration der Verunreinigungen immer homogen in der Probe verteilt ist und mit wachsender Konzentration lediglich quantitativ zunimmt (z.B. immer größer werdende statische Auslenkungen der Atome - Modell I), oder ist die Störung in der Probe inhomogen, derart, daß von Beginn an Bereiche mit maximaler Störung vorliegen, deren Zahl oder Größe jedoch als Funktion der Konzentration wächst und das mittlere  $T_c$  in der gesamten Probe z.B. über den Proximity-Effekt bestimmt wird (Modell II) ?

Die Strukturanalyse zeigte, daß für Stickstoff einerseits und P und S andererseits die strukturellen Störungen als Funktion der Konzentration bis zur maximalen Störung ganz unterschiedlich anwachsen. Stickstoff, der

in Mo nur ganz geringfügig löslich ist/86/, wird durch Implantation offenbar in die Struktur eingebaut (Anstieg des Gitterparameters), was zu anwachsenden lokalen statischen Verzerrungen führt, die mit einer kontinuierlichen Linienverbreiterung verbunden sind. In diesem Stadium, in dem die krz-Phase noch beobachtbar ist, nimmt  $\rho_{th}$  in Abb. 42 leicht zu. Im Bereich, in dem  $\rho_{th}$  abnimmt, vollzieht sich eine Phasenumwandlung, wobei die Linien über die Breite (horizontaler Prozeß) schließlich im Untergrund verschwinden. Bei P und S ist das hervorstechende Merkmal der strukturellen Störungen das Anwachsen des amorphen Anteils von Beginn an, verbunden mit einer Abnahme des Gitterparameters im kristallinen Restmaterial. Da hier die Fremdatome nicht auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden, nimmt der Gitterparameter möglicherweise durch den Einbau von Leerstellen oder durch Clusterbildung mit einem verringerten mittleren Abstand der Atome ab. Die Linienintensität nimmt für P und S mit wesentlich geringerer Verbreiterung als bei N ab (vertikaler Prozeß). Auch der unterschiedliche Anstieg des Restwiderstands als Funktion der Konzentration für verschiedene Ionensorten /58/ läßt vermuten, daß auch die normaleleitenden Eigenschaften durch verschiedene Defektstrukturen beeinflußt werden.

Diese unterschiedlichen Prozesse auf dem Wege zur Amorphisierung könnten nahelegen, daß für Stickstoff Modell I für den  $T_c$ -Anstieg gilt, für P und S dagegen dieser Anstieg durch Modell II beschrieben wird. Eine eindeutige Aussage kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit allerdings noch nicht gewonnen werden. So wurde in der Regel beobachtet, daß bei kleinen Konzentrationen sowohl für Stickstoff als auch für Phosphor und Schwefel die Übergangsbreiten größer waren ( $\delta T_c \sim 0,5$  K) als bei Phasen mit maximalem  $T_c$  ( $\delta T_c \sim 0,1$  K), so daß hier offenbar Bereiche mit unterschiedlichem Störungsgrad nebeneinander vorliegen und mit wachsender Konzentration eine Homogenisierung in der gesamten Probe erfolgt. Resistive und induktive Bestimmungen der Übergangstempertur - einige Meßwerte sind in Tabelle 9 zusammengestellt - zeigten keine wesentlichen Unterschiede, so daß auch bei kleinen Konzentrationen der Zusätze das supraleitende Material in den Proben homogen verteilt sein kann. Aus den Achsenabschnitten in den Abbildungen 47 und 48 können stark gestörte Bereiche für N-Implantationen, durch die dem Beugungsprozeß Material entzogen wird und die  $T_c$  bestimmen, zwar grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden, gelten aber als unwahrscheinlich, da insbesondere die Achsenabschnitte nicht außerhalb der Fehler von Null verschieden sind. Andererseits ist es auch denkbar, daß im dynamischen Implantationsprozeß (Abschrecken eines Spikes) genügend Verunreinigungsatome angeboten werden müssen, so daß

Tabelle 9 Resistiv bzw. induktiv bestimmte  $T_c$ -Werte und Übergangsbreiten  $\delta T_c$  für einige implantierte Mo-Proben

	MoN/15 5 % N	291/9 5 % P	291/3 10 % N	323 10 % S
$T_c$ res.	2.94	4.2	5.5	5.93
$\delta T_c$ res.	0.2	0.32	0.2	0.2
$T_c$ ind.	2.52	3.31	4.53	5.6
$\delta T_c$ ind.	0.3	0.61	0.24	0.33
$T_c$ onset ind.	2.80	3.97	4.67	5.82

sich mikroskopisch, d.h. in der Nahordnung, eine Anordnung der Atome ausbilden kann, die einer maximalen Störung entspricht. Eindeutig ist somit die Tatsache, daß als Funktion der implantierten Verunreinigungskonzentration ein u.U. auch für  $T_c$  bestimmender unterschiedlicher Störgrad anwächst, mit wachsender Konzentration homogener wird und zu einer  $T_c$ -Erhöhung führt.

#### 2.2.7 Untersuchungen der Defektstruktur mit Hilfe der Channellingmethode

Über die Untersuchung von Defektstrukturen mit Hilfe der Channellingmethode ist bereits in /21/ berichtet worden. Solche Untersuchungen haben im Zusammenhang mit dieser Arbeit nur begleitenden Charakter, da die direkten Messungen ( $T_c$  und Struktur via Röntgenbeugung) nur an dünnen aufgedampften Schichten durchgeführt wurden. Die Channellingexperimente wurden an implantierten Einkristallen durchgeführt, wobei die implantierten Oberflächenbereiche etwa den Schichtdicken der implantierten dünnen Filme entsprachen.

Die Ergebnisse der Channellingmessungen bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen, die an den aufgedampften Schichten gefunden wurden. Rückstreuenspektren orientierter V und Mo Kristalle (aligned), die mit Neon implantiert worden waren, sind als Funktion der Energie der analysierenden  $^4\text{He}^+$ -Teilchen in den Abb. 61 und 62 gezeigt. Spektren eines unbeschossenen Kristalls für den ausgerichteten Fall und für die willkürlich orientierte Probe (Random) sind zum Vergleich mit eingezeichnet.

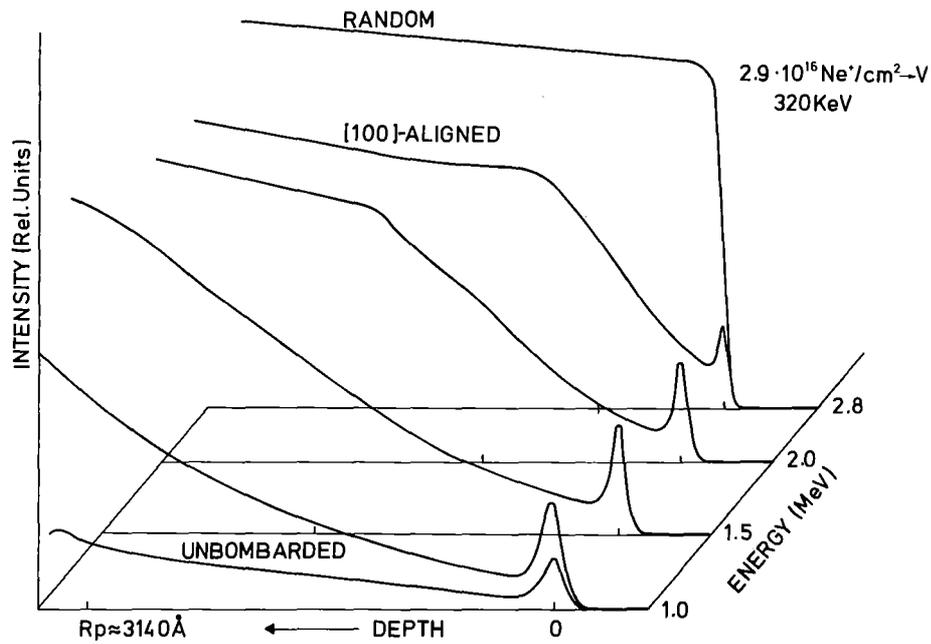


Abb. 61 Rückstreuenspektren eines [100]-orientierten (aligned) V-Einkristalls nach der Implantation von  $2,9 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ , 320 keV als Funktion der Energie der analysierenden  $^4\text{He}^+$ -Ionen. Das Spektrum eines orientierten und nichtbeschossenen sowie eines willkürlich orientierten (Random) Kristalls sind zum Vergleich in der Abbildung enthalten.

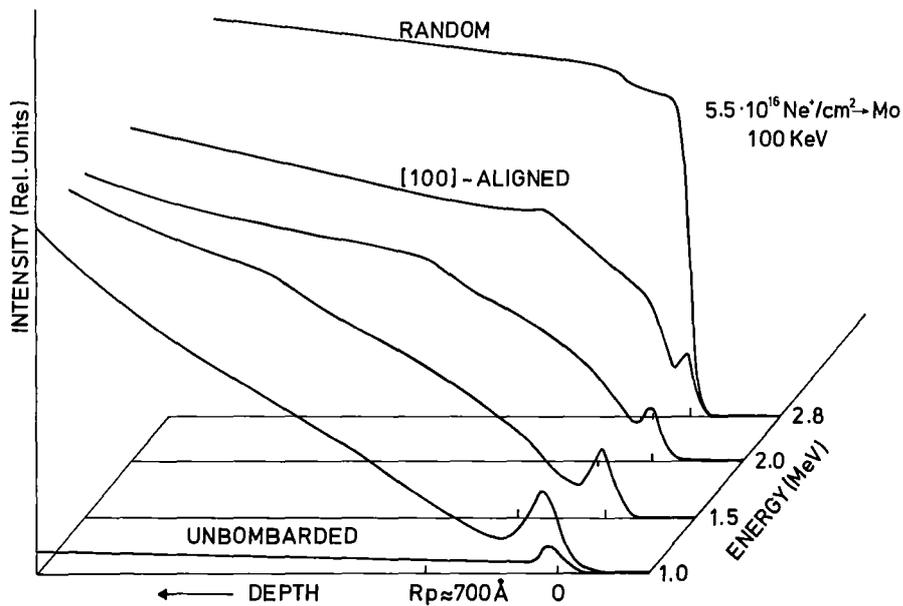


Abb. 62 Rückstreuenspektren eines [100]-orientierten Mo-Einkristalls nach der Implantation von  $5,5 \times 10^{16} \text{ Ne}^+/\text{cm}^2$ , 100 keV als Funktion der Energie der analysierenden  $^4\text{He}^+$ -Ionen im Vergleich zu den Spektren eines orientierten, nichtimplantierten und eines willkürlich orientierten Kristalls.

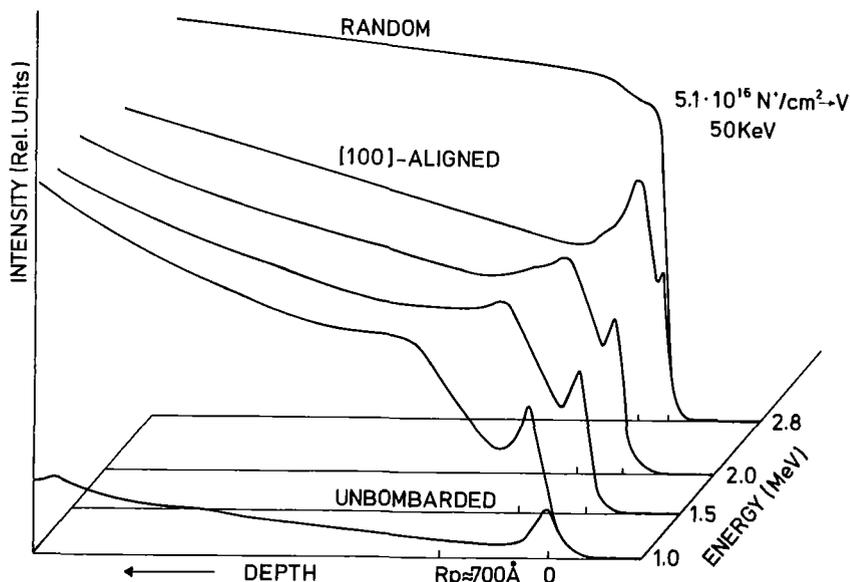


Abb. 63 Rückstreuenspektren eines  $[100]$ -orientierten V-Einkristalls nach der Implantation von  $5,1 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , 50 keV ( $\sim 9\%$  At) als Funktion der Energie der analysierenden  $^4\text{He}^+$ -Ionen. Mit wachsender Energie erscheint im Bereich der implantierten Ionen ein direkter Rückstreupeak im Spektrum.

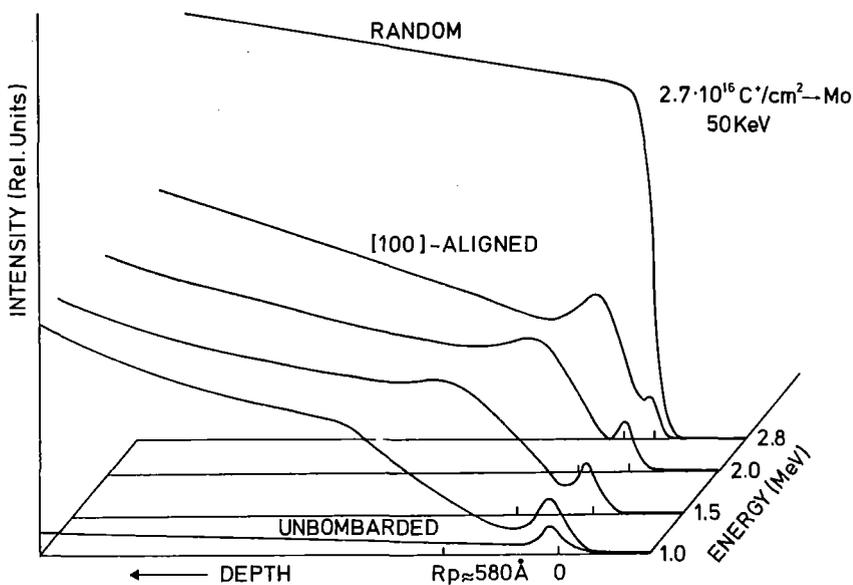


Abb. 64 Rückstreuenspektren eines  $[100]$ -orientierten Mo-Einkristalls nach der Implantation von  $2,7 \times 10^{16} \text{ C}^+/\text{cm}^2$ , 50 keV ( $\sim 5\%$  At) als Funktion der Energie der analysierenden  $^4\text{He}^+$ -Ionen. Bei hohen Energien der analysierenden Teilchen erscheint im Rückstreuenspektrum ein Peak.

Man beobachtet sowohl für V als auch für Mo einen kontinuierlichen Anstieg des Dechannelling, woraus geschlossen werden kann, daß die Defektstruktur vornehmlich aus langreichweitigen Verzerrungen besteht; die Analyse der Energieabhängigkeit (Abschn. 1.5) weist dabei auf Versetzungen hin. Solche langreichweitigen Verzerrungen beeinflussen  $T_c$  nicht in Übereinstimmung mit den Implantationsergebnissen und Durchschußexperimenten von Edelgasen in möglichst saubere Schichten.

In den Abb. 63 und 64 sind Spektren eines V bzw. eines Mo Kristalls, die mit Stickstoff bzw. Kohlenstoff (Kohlenstoff bewirkt in Mo den gleichen Effekt wie Stickstoff) implantiert worden waren, gezeigt. Hier beobachtet man mit wachsender Energie der  $He^+$ -Teilchen das Anwachsen eines Peaks im Bereich der implantierten Ionen, ein Merkmal, das auf lokal verlagerte Wirtsgitteratome hinweist (es wird direkte Rückstreuung bewirkt). Schließlich zeigt Abb. 65 das Anwachsen des direkten Rückstreupeaks mit der Stickstoffkonzentration; ein Ergebnis, das mit wachsender Amorphisierung, das in den Experimenten an den implantierten Schichten beobachtet wurde, in Einklang steht. Zum Vergleich ist in Abb. 65 wiederum das Spektrum einer Neonimplantierten Probe hinzugefügt. Die Absenkung des "Random-Spektrums" im Bereich der implantierten N-Atome kommt durch die Änderung des Energieverlustes in diesem Bereich zustande.

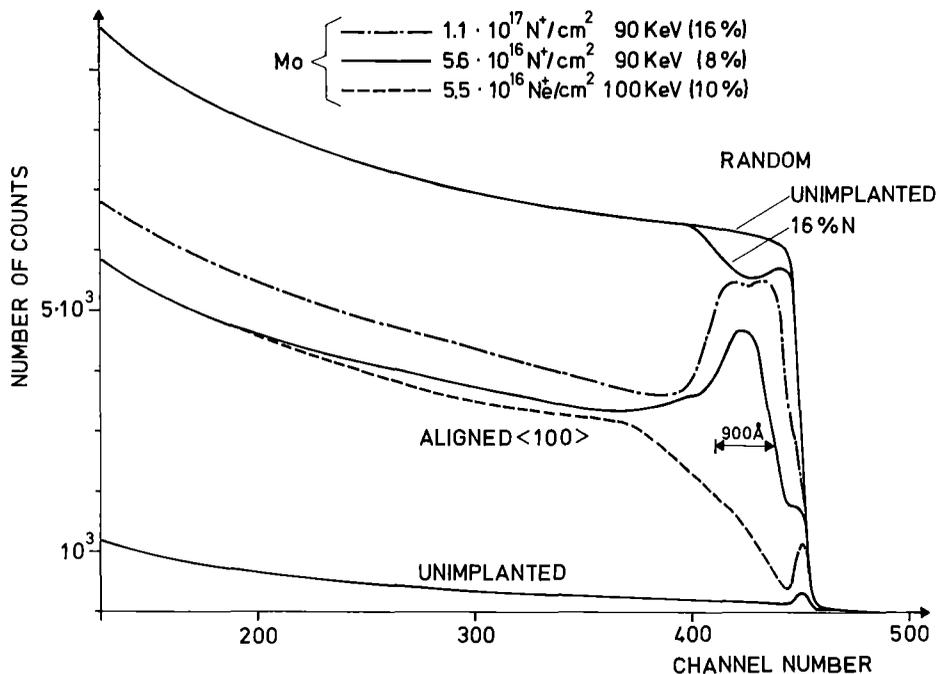


Abb. 65 Anwachsen des direkten Rückstreupeaks in stickstoffimplantierten Mo-Kristallen als Funktion der Stickstoffkonzentration. Die Neonimplantierte Probe zeigt im Gegensatz zum Stickstoff lediglich einen linearen Anstieg des Dechannelling.

Zusammenfassend zeigen die Channellingexperimente zumindest qualitativ die Existenz verschiedener Defektarten in den Einkristallen, die mit Edelgas- bzw. mit chemisch aktiven Ionen implantiert worden waren. Langreichweitige Verzerrungen der Struktur beeinflussen  $T_c$  dabei nicht, während lokale Defektstrukturen mit unkorrelierten Verlagerungen der Wirtsgitteratome, die in Mo bis zur Amorphisierung führen, offenbar mit den beobachteten  $T_c$ -Änderungen zusammenhängen.

### 3. ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION

#### 3.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Röntgenbeugungsexperimente an den implantierten Nb-Schichten (V verhält sich ähnlich) haben gezeigt, daß für Stickstoffimplantationen in einem Konzentrationsbereich, der bis zur maximalen  $T_c$ -Absenkung führt ( $\sim 15\%$  At), die kubisch raumzentrierte Struktur in dem Sinne erhalten bleibt, daß alle Linien der kristallinen Phase beobachtet werden können. Die Implantation von Stickstoff, der thermisch in Nb nur ganz geringfügig löslich ist (0,04 at.% bei  $300^\circ\text{C}$  /87/), führt jedoch zu strukturellen Störungen. Der lineare Anstieg des Gitterparameters als Funktion der Konzentration sowie Ergebnisse von Channellingexperimenten /70/ weisen darauf hin, daß die Verunreinigungsatome auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden. Dieser "zwangsweise" Einbau durch Ionenimplantation führt zu einer Verzerrung des Wirtsgitters, die anhand der Analyse der Linienintensitätsdaten mit Hilfe von Wilson-Auftragungen durch kleine statische Verlagerungen der Wirtsgitteratome beschrieben werden kann. Aufgrund von Linienverbreiterungen wird geschlossen, daß die Verzerrungen in dem Sinne inhomogen sind, daß die größten Verlagerungen in der Nachbarschaft des Verunreinigungsatoms auftraten.

Der Vergleich von N- mit Ne-Implantationen zeigt, daß die beobachteten Störungen an die chemische Natur - möglicherweise an die Bindungsfähigkeit - des Verunreinigungsatoms gebunden sind. Sauerstoff hat dabei eine ähnliche Wirkung wie Stickstoff. Eine Amorphisierung von Nb in den Implantationsexperimenten, die alle bei RT durchgeführt wurden, wurde nicht beobachtet. Lediglich beim Aufdampfen der Schichten in Sauerstoffatmosphäre traten röntgenamorphe Phasen auf, die jedoch wegen der hohen Verunreinigungskonzentration nicht allein durch amorphes Niob sondern z.B. auch durch amorphe Oxide beschrieben werden können.

In Molybdän führt die Implantation verschiedener Ionen auch zu strukturellen Störungen, die jedoch je nach Ion und als Funktion der Konzentration unterschiedlich klassifiziert werden müssen. Kleine Konzentrationen Stickstoff bewirken eine ähnliche Störung wie bei Niob, d.h. eine Gitteraufweitung mit kleinen statischen Verlagerungen, während bei Phosphor und Schwefel amorphe Bereiche gebildet werden. Auf diesen verschiedenen Wegen führt die Implantation bei charakteristischen Konzentrationen von etwa 20 at.% zu

einem Verschwinden der kristallinen Linien, d.h. zur Amorphisierung. Durch die Implantation von Edelgasionen konnte ein solcher Zustand nicht stabilisiert werden.

Unsere Ergebnisse stehen hier in Übereinstimmung mit denen von Schröder et al. /8/, die gefunden haben, daß auch beim Kondensieren von Mo-Schichten auf kalte Substrate Verunreinigungen zur Stabilisierung einer amorphen Phase notwendig sind. Die Nahordnung konnte dabei durch ein DRPHS-(Dense Random Packing of Hard Spheres)-Modell beschrieben werden. Eine Charakterisierung der Nahordnung in der amorphen Phase konnte aus unseren experimentellen Ergebnissen nicht unternommen werden; es kann jedoch angenommen werden, daß die implantierten Ionen bei der Stabilisierung amorpher Phasen die gleiche Rolle spielen wie Metalloide (Glasbildner) bei der Bildung metallischer Gläser aus Übergangsmetallen und Metalloiden. Der mikroskopische Grund für die Glasbildungstendenz, so z.B. ein Auffüllen der Löcher in einer Bernal-Phase /88/ durch den Glasbildner oder die chemische Bindungstendenz zwischen Metall und Metalloid - und damit auch die Charakterisierung der Nahordnung - sind Gegenstand laufender Diskussionen /80,89/ und noch nicht endgültig geklärt. Insbesondere kann die Ausbildung der Nahordnung möglicherweise mit der speziellen Herstellungsmethode zusammenhängen. So finden Johnson et al. /90/ durch Abschrecken aus der flüssigen Phase zwar im System MoRuP amorphe Phasen nicht jedoch im reinen System  $\text{Mo}_{80}\text{P}_{20}$  im Gegensatz zu unseren Ergebnissen.

Die Amorphisierung von Metallen durch Ionenimplantation ist auch in anderen System z.B. für Nickel und Phosphor gelungen /91/. Zur Erklärung wird dabei das sogenannte "thermal spike" Konzept herangezogen. Es wird hierbei angenommen, daß durch den sukzessiven Energieverlust eines eingeschossenen Ions in einer Folge kurzreichweitiger Stöße alle Atome in einem kleinen lokal begrenzten Volumen in Bewegung geraten. Beim Kollabieren dieses Volumens rekristallisiert das Material nicht, sondern es wird ein hoher Unordnungsgrad eingefroren, wobei die Nahordnung und der Grad der Störung von der Konzentration der implantierten Metalloidatome abhängt. Diese Modellvorstellung kann in unseren Systemen Mo, P und Mo, S durchaus Gültigkeit haben, während für Stickstoff, der ja bei kleinen Konzentrationen keine amorphen Bereiche zeigt und bei dem - wegen der kleineren Masse - die mittlere freie Weglänge von Stoß zu Stoß größer ist, möglicherweise anderer Prozesse erfolgen, so z.B. der Einbau auf Zwischengitterplätze, wie ja aufgrund des Anwachsens des Gitterparameters bereits gefolgert worden ist.

### 3.2 Normalleitende und supraleitende Eigenschaften

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen strukturellen Störungen sind in Nb und Mo mit erheblichen  $T_c$ -Änderungen verbunden. In Nb wird dabei eine  $T_c$ -Abnahme bis zu unserer Nachweisgrenze, in Mo ein  $T_c$ -Anstieg bis auf maximal 9,2 K beobachtet. Die  $T_c$ -Werte nehmen dabei als Funktion der Verunreinigungskonzentration kontinuierlich zu und können definiert eingestellt werden.

Die Änderung der normalleitenden Parameter, wie z.B. die Zunahme des Restwiderstands und die Abnahme des Restwiderstandsverhältnisses als Funktion der Konzentration der Zusätze, wird als Maß der jeweiligen Defektkonzentration angesehen.

Für Nb ergibt sich dabei in einer Auftragung  $T_c$  als Funktion von  $r$  ein Korrelationsband, das auf eine einheitliche Defektstruktur, die zur  $T_c$ -Absenkung führt, schließen läßt. "Feinstrukturen" in einem solchen Korrelationsband, so z.B. die leichten Abweichungen für die in reaktiver Gasatmosphäre aufgedampften Schichten oder die Werte für gelösten Sauerstoff, geben Hinweis auf zusätzliche oder leicht unterschiedliche Effekte. So wurde in den aufgedampften Schichten eine Abnahme des Restwiderstandsverhältnisses durch eine Verringerung der Korngröße, die  $T_c$  nicht beeinflusste, festgestellt. Koch et al. führen die  $T_c$ -Abnahme in Nb durch gelösten Sauerstoff auf einen Legierungseffekt zurück, verneinen aber einen Defekteffekt mit dem Argument, daß z.B. gelöster Stickstoff bei gleicher Widerstandsänderung zu wesentlich geringeren  $T_c$ -Änderungen führt als Sauerstoff. In unseren Experimenten führen O und N jedoch zu dem gleichen Effekt auf  $T_c$ , so daß hier die chemische Natur der implantierten Ionen als Stabilisator zwar wichtig ist, entscheidend für  $T_c$  jedoch anscheinend die Defektstruktur ist, die sie stabilisieren.

Der  $T_{c,r}$ -Zusammenhang für die implantierten Nb-Schichten zeigt ein ähnliches Verhalten wie Auftragungen dieser Art für bestrahlte Supraleiter mit A15-Struktur, in denen auch Defektstrukturen in Gestalt kleiner statischer Verlagerungen verbunden mit einer Gitteraufweitung gefunden worden sind /79,92/. Zumindest qualitativ vergleichbar mit ähnlichen Erscheinungen in A15-Supraleitern ist auch die Verletzung der Matthiessen-Regel, denn in den gestörten Nb-Schichten wird mit wachsender Störung eine Abnahme des thermischen Anteils des Widerstands beobachtet, woraus geschlossen werden

kann, daß die Defekte auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung beeinflussen. Da  $\rho_{th}$  proportional zum Elektron-Phonon-Kopplungsparameter  $\lambda_{transport}$  ist /93/, der wiederum mit  $\lambda$  aus der McMillan-Theorie der Supraleitung /94/ zusammenhängt /95/, zeigt die  $T_c, \rho_{th}$ -Auftragung auch einen Zusammenhang im Sinne der mikroskopischen Theorie der Supraleitung.

In Molybdän ist wie in Niob die  $T_c$ -Änderung, d.h. hier der  $T_c$ -Anstieg, mit einer Änderung der normalleitenden Parameter verbunden; insbesondere beobachtet man, wie in Abschnitt 2.2.4 bereits dargestellt, eine Abnahme von  $r$  und eine Zunahme von  $\rho_0$ , wobei sich für die verschiedenen Ionensorten kein einheitliches Bild ergab. Diese Tatsache hängt mit den unterschiedlichen Defektstrukturen, die als Funktion der Konzentration beobachtet wurden, zusammen. Erst bei einem Zustand, der dem maximalen  $T_c$  entspricht, vereinheitlicht sich das Bild, in dem die Werte für den Restwiderstand gut übereinstimmen und  $r$ -Werte gleich 1 oder kleiner als 1, was einem negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands entspricht und auch ein Charakteristikum metallischer Gläser ist, gemessen wurden. Unsere Ergebnisse zeigen, daß in Mo die für  $T_c$  optimale Störung des Wirtsgitters je nach Zusatzatom auf verschiedenen Wegen erreicht werden kann, wobei es bei maximalem  $T_c$  nur auf die Stabilisierung der Störung nicht aber auf den speziellen Stabilisator, der allerdings bestimmte Eigenschaften erfüllen muß, wie z.B. eine höhere Elektronegativität als die Wirtsgitteratome haben sollte /58/, ankommt.

Die Abhängigkeit der maximalen Übergangstemperatur von der Substrattemperatur beim Implantieren kann außer von temperaturabhängigen Phasenumwandlungen, die das Ausbilden der maximalen Störung verhindern, auch in der Abkühlgeschwindigkeit eines kollabierenden "Spikes" gesehen werden, wofür  $10^{14}$  K/s abgeschätzt werden /91/. Dieser Wert muß mit  $10^{15}$  K/s für Abschreckgeschwindigkeiten aus der Dampfphase verglichen werden /91/. Dieser Vergleich zeigt, daß auch beim Ionenbeschuß das kalte Substrat dazu beitragen kann, zusätzlich Energie abzubauen und somit einen höheren Störgrad einzufrieren.

Oberhalb einer für  $T_c$  optimalen Konzentration von Verunreinigungsatomen nahm  $T_c$  in Mo als Funktion höherer Konzentrationen wieder ab. Eine Abnahme von  $T_c$  bei hoher Metalloid-Konzentration wurde auch in metallischen Gläsern

beobachtet /89/; dabei wird angenommen, daß es eine "ideale" amorphe Phase gibt mit einer bevorzugten Konzentration des Metalloids. Diese Vorstellung stimmt überein mit unserem bereits vorher diskutierten Bild, daß die spezielle Nahordnung, über die aus den Röntgenaufnahmen keine Aussage gemacht werden konnte und die durchaus von der chemischen Natur des Verunreinigungsatoms abhängen kann, wesentlich für die  $T_c$ -Änderungen ist. Chemische Bindungseigenschaften der Zusatzatome können bei der Ausbildung der Nahordnung durchaus eine wichtige Rolle spielen.

### 3.3 Diskussion im mikroskopischen Bild der Supraleitung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Bestrahlung und Implantation auf die supraleitenden Eigenschaften einiger Übergangsmetalle untersucht. Dabei wurde die wichtige Rolle chemisch aktiver Verunreinigungen zur Stabilisierung struktureller Störungen, die mit Änderungen der Sprungtemperatur in Zusammenhang gebracht worden sind, nachgewiesen. Obwohl die Bedeutung der Untersuchungen an gestörten Supraleitern oft darin liegt, über die Aufstellung quantitativer Zusammenhänge von Materialparametern und Supraleitung theoretische Modelle zu testen /96/, scheint ein solches Unterfangen hier schwierig zu sein, denn in gestörten Strukturen, die durch chemisch aktive Verunreinigungen stabilisiert werden, ist zu erwarten, daß sich mehrere Parameter gleichzeitig, nämlich sowohl die dynamischen als auch die elektronischen Eigenschaften und deren gegenseitige Beeinflussung, ändern werden.

Quantitativ werden Supraleiter durch die Eliashberggleichungen beschrieben /97/, zu deren Lösung die Kenntnis der Eliashbergfunktion  $\alpha^2(\omega)F(\omega)$  und des Coulombpseudopotentials  $\mu^*$  nötig ist. Der Parameter der Elektron-Phonon-Kopplung  $\lambda$  ist definiert durch:

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega) d\omega}{\omega} .$$

In der empirischen Näherung nach McMillan /94/ gilt für die Übergangstemperatur:

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp \left[ - \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]$$

mit  $\lambda = \frac{N(0) \cdot \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$  wobei sind:

- $\Theta$  - Debye Temperatur  
 $N(o)$  - Bandzustandsdichte an der Fermikante  
 $\langle I^2 \rangle$  - mittleres Quadrat des Matrix-Elements für die Elektron-Phonon-Streuung  
 $M$  - Masse  
 $\langle \omega^2 \rangle$  - gemittelttes Quadrat der Phononfrequenz .

In einfachen Metallen, in denen durch strukturelle Störungen meistens eine  $T_c$ -Erhöhung verursacht wird, konnte durch Tunnelmessungen nachgewiesen werden, daß die Funktion  $\alpha^2 F$  eine deutliche Zunahme bei kleinen Energien erfährt /98/. Garland et al. /99/ nehmen an, daß hierfür eine Aufweichung des Phononenspektrums verantwortlich ist, während Bergmann /100/ findet, daß auch eine zusätzliche Elektron-Phonon-Kopplung einen Beitrag liefert.

In Übergangsmetallen wird die Supraleitung im wesentlichen durch die d-Elektronen bestimmt /101/. Die Bandstruktur weist hier scharfe Strukturen auf, wobei z.B. für Nb und V die Fermienergie in der Flanke eines Peaks der Zustandsdichte  $N(\epsilon)$  und für Mo in einem Minimum zwischen zwei Peaks liegt /102/. Strukturelle Störungen werden in der Regel zu einer Verschmierung der Zustandsdichte führen, die große Änderungen von  $N(o)$  bewirken kann. Eine solche Verschmierung der Zustandsdichte über Lebensdauereffekte führen Crow et al. /4/ als qualitative Erklärung für ihre beobachteten  $T_c$ -Änderungen in aufkondensierten Übergangsmetallen an. Zu dem Schluß, daß  $N(o)$  in Übergangsmetallen  $\lambda$  und damit  $T_c$  bestimmt, kommen auch Varma und Dynes aufgrund empirischer und theoretischer Überlegungen /101,103/. Sie setzen in ihren Überlegungen die elektronische Struktur als unabhängige Variable an, aus der sich  $\langle I^2 \rangle$  und  $M \langle \omega^2 \rangle$  ableiten, wobei der Quotient  $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$  in einer Gruppe von z.B. Legierungen näherungsweise unabhängig von  $N(o)$  ist, d.h., daß Änderungen von  $\langle I^2 \rangle$  durch Änderungen von  $M \langle \omega^2 \rangle$  kompensiert werden; daraus folgt dann die Proportionalität von  $\lambda$  zu  $N(o)$ . Auftragungen von  $\lambda$  als Funktion von  $N(o)$  zeigen Geraden mit verschiedenen Steigungen für verschiedene Materialgruppen und bestätigen damit  $\lambda \sim N(o)$ . Aufgrund dieser Proportionalität erklären Varma und Dynes auch die  $T_c$ -Abnahme im System Nb-O mit Hilfe der Daten von Koch et al. /11/.

Eine Verschmierung der Zustandsdichte über Lebensdauereffekte, wie sie Crow et al. als Argument verwendet haben, wurde von Testardi und Mattheiss /104/ in einer semiempirischen Theorie quantitativ erfaßt. Dabei wird die mittlere Lebensdauer der Elektronen  $\tau$  aus der Drude Plasmafrequenz  $\Omega_p$  mit Hilfe des Restwiderstands berechnet. Es gilt:

$$\rho^{-1} = \langle \Omega_p^2 \rangle \approx \frac{\tilde{v}}{\tau} / 4\pi .$$

Mit einer Verbreiterungsfunktion  $S(E_D)$  mit  $E_D = \tilde{v}/\tau$  können dann verschiedene Größen  $X(E)$ , die z.B. aus Bandstrukturrechnungen als Funktion der Energie bekannt sind, mittels  $\langle X \rangle = \int X(E)S(E_D)dE$  gemittelt werden. Testardi und Mattheiss führen solche Rechnungen für die Zustandsdichte  $\langle N \rangle$ , die Fermigeschwindigkeit  $\langle v_F \rangle$  und die Plasmafrequenz  $\langle \Omega_p^2 \rangle^{1/2}$  als Funktion von  $\rho$  durch. Dabei ergibt sich insbesondere für die Zustandsdichte eine kontinuierliche Abnahme mit wachsendem  $\rho$ . Unter der sicherlich nicht unproblematischen, jedoch aufgrund der Überlegungen von Varma und Dynes gerechtfertigt erscheinenden Annahme:  $\lambda \sim \langle N \rangle$ , kann dann  $T_c$  ausgehend vom Wert für das ungestörte Material als Funktion von  $\rho$  berechnet werden. Das ist ein Zusammenhang, der mit unseren experimentellen Ergebnissen verglichen werden kann. Für Niob sind in Abb. 66 die experimentellen Daten ( $T_c = f(\rho_0)$ ) nochmals für einige Proben, die sukzessive mit Stickstoff implantiert worden waren und damit einen etwas glatteren Verlauf ergeben als in Abb. 29, gezeigt. Die Abnahme von  $T_c$

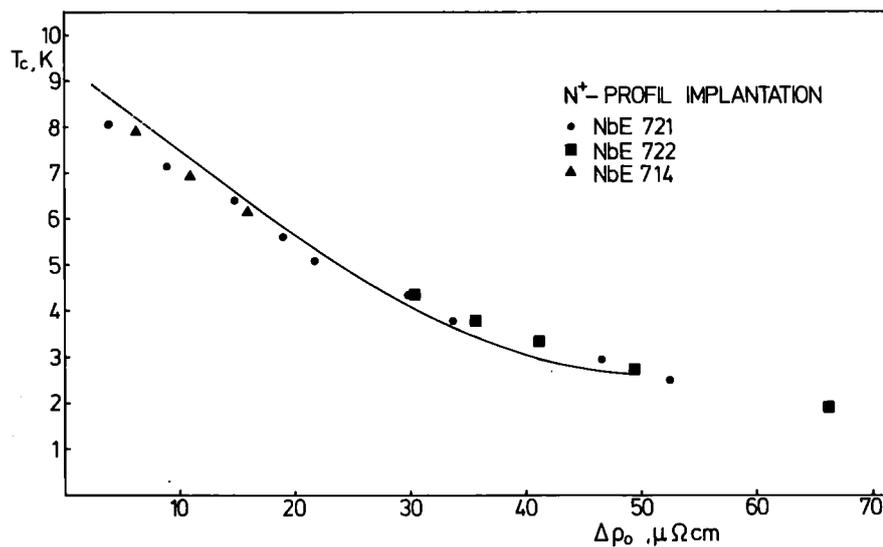


Abb. 66 Übergangstemperatur  $T_c$  als Funktion der implantationsinduzierten Restwiderstandsänderung  $\Delta\rho_0$  in stickstoffimplantierten Nb-Proben. Die durchgezogene Kurve gibt den Zusammenhang nach der Theorie von Testardi und Mattheiss an.

als Funktion von  $\rho_0$  wird durch die Rechnungen von Testardi und Mattheiss gut wiedergegeben (durchgezogene Kurve). Eine entsprechende Übereinstimmung ergab sich auch für Vanadium, für das experimentelle Punkte und gerechneter Zusammenhang bereits in Abb. 28 im Abschnitt 2.2.2 dargestellt worden waren. Das Sättigungsverhalten im Widerstandsbereich von  $>50 \mu\Omega\text{cm}$  ist zu erwarten, da hier die mittlere freie Weglänge der Elektronen in den Bereich der interatomaren Abstände kommt und weitere Verbreiterungseffekte nicht zu erwarten sind.

Um auch experimentell abzuschätzen, ob in unseren implantierten Niob-Schichten tatsächlich eine Abnahme der Zustandsdichte erfolgt, wurden für einige Proben Messungen des Magnetfeldes  $H_{c2}$  als Funktion der Temperatur durchgeführt /105/. Die Ergebnisse sind in Abb. 67 dargestellt. Für die Steigung  $dH_{c2}/dT$  bei  $T = T_c$  gilt im schmutzigen Grenzfall /106/ :

$$-\left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} = \frac{3.49 \cdot 10^3 (1+\lambda) N \cdot \rho \cdot \eta_{H_{c2}}}{a_0^3}$$

mit

$\eta \sim 1 - 1.2$  Korrekturfaktor für starke Kopplung  
 $a_0$  Gitterparameter .

Schätzt man mit Hilfe der obigen Formel die relative Änderung der

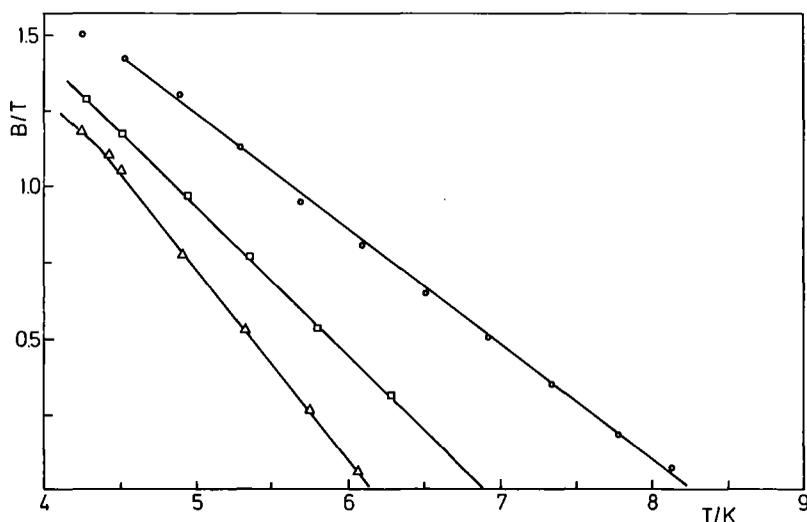


Abb. 67 Kritisches Magnetfeld B als Funktion der Temperatur T für drei Niob-Proben mit mittleren resistiven  $T_c$ -Werten von 8.2 K (•), 6.9 K (□) und 6.1 K (Δ). Die Steigungen der Geraden betragen -0.38 T/K, - 0.5 T/K und -0.63 T/K respektive.

Zustandsdichte zwischen den  $T_c$ -Werten von 8.2 K bis 6.1 K unter der Annahme, daß  $\eta$  konstant bleibt, ab, so ergibt sich eine Abnahme von etwa 28 %. Für diese Abschätzung sind  $\lambda$ -Werte von Koch et al. /11/ verwendet worden. Unter der Voraussetzung  $\lambda \sim N(o)$  wird die Abnahme der Zustandsdichte, die zur Erklärung der gemessenen  $T_c$ -Werte nötig wäre, überschätzt. Die Unsicherheiten in der Bestimmung von  $N$  liegen dabei hauptsächlich im großen Fehler bei der Messung von  $\rho_o$ . Dennoch deuten die  $dH_{c2}/dT$ -Messungen zumindest qualitativ auch experimentell auf eine Abnahme der Zustandsdichte in den Nb-Schichten.

Für Molybdän gibt es keine Berechnungen der Zustandsdichte über Verbreiterungseffekte, jedoch gilt auch hier qualitativ das gleiche Argument, daß über eine Verkürzung der Lebensdauer eine Verschmierung der Zustandsdichte und damit für Mo eine Erhöhung an der Fermikante erfolgen wird, die dann auch für die  $T_c$ -Zunahme verantwortlich ist. Auf Änderungen von  $N(o)$  werden unter Berufung auf die Vorstellungen von Varma und Dynes auch die  $T_c$ -Erhöhungen in metallischen Gläsern auf Mo-Basis von Johnson et al. /90/ zurückgeführt. Tatsächlich zeigen UPS-Messungen von Schröder et al. /107/, daß am kondensierten System Molybdän-Stickstoff eine erhebliche Zunahme der Zustandsdichte erfolgt.

Auch in theoretischen Modellen, die die  $T_c$ -Erhöhungen im amorphen Mo gut wiedergeben, so z.B. bei Kerker und Bennemann /108/, die die  $T_c$ -Änderungen in amorphen Übergangsmetallen über die Änderung des Atomvolumens berechnen oder bei Zwicky /109/, wo ein Versuch unternommen wird,  $T_c$ -Berechnungen in amorphen Übergangsmetallen im Eliashberg-Formalismus durchzuführen, spielen Änderungen der Zustandsdichte eine wesentliche Rolle.

Zusammenfassend zeigt die Diskussion im mikroskopischen Bild der Supraleitung, daß für die  $T_c$ -Änderungen, die in den gestörten Nb, V und Mo-Schichten beobachtet wurden, Änderungen der Zustandsdichte  $N(o)$  eine dominierende Rolle spielen. Für Nb und V konnte dabei anhand der Rechnungen von Testardi und Mattheiss ein quantitativer Zusammenhang  $T_c, \rho_o$  angegeben werden, während für Mo Messungen von Schröder et al., die im System Mo, N mit unseren Ergebnissen vergleichbare Resultate erzielen, den wesentlichen Einfluß der Zustandsdichte nachgewiesen haben.

## LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ W. Buckel, R. Hilsch: Z. Phys., 131 (1952), 420.
- /2/ W. Buckel, R. Hilsch: Z. Phys., 138 (1954), 109.
- /3/ P.H. Schmidt, R.N. Castellano, H. Barz, A.S. Cooper, E.G. Spencer: J. Appl. Phys., 44 (1973), 1833.
- /4/ J.E. Crow, M. Strongin, R.S. Thompson, O.F. Kammerer: Phys. Lett., 30A (1969), 161.
- /5/ M.M. Collver, R.H. Hammond: Phys. Rev. Lett., 30 (1973), 92.
- /6/ K.L. Chopra, M.R. Randlett, R.H. Duff: Phil. Mag., 16 (1967), 261.
- /7/ S. Nagata, F. Shoji: Jap. J. Appl. Phys., 10 (1971), 11.
- /8/ B. Schroeder, W.L. Johnson, C.C. Tsuei, P. Chaudhari, J.F. Graczyk: AIP Conf. Proc. (USA), 31 (1976), 353.
- /9/ V.M. Kuzmenko, V.I. Melnikow, A.I. Sudovtsov: Sov. Phys. JETP, 47 (1978), 1081.
- /10/ W. De Sorbo: Phys. Rev., 132 (1963), 107.
- /11/ C.C. Koch, J.O. Scarbrough, D.M. Kroeger: Phys. Rev. B, 9 (1974), 888.
- /12/ H. Berndt, N. Kartascheff, H. Wenzl: Z. angew. Phys., 24 (1968), 305.
- /13/ H.T. Coffey, E.L. Keller, A. Patterson, S.H. Autler: Phys. Rev., 155 (1967), 355.
- /14/ G. Kübler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1973.
- /15/ P. Crozat, R. Adde, J. Chaumont, H. Bernas: in Application of Ion Beams to Metals(S.T. Picraux, E.P. EerNisse, F.L. Vook, eds.), Plenum Press, New York, 1974, S. 27.
- /16/ O. Meyer, H. Mann, E. Phrilingos: *ibid*, S. 15.
- /17/ G. Linker, O. Meyer: in Ion Implantation in Semiconductors (S. Namba, ed.) Plenum Press, New York, 1975, S. 309.
- /18/ G. Linker, O. Meyer: Sol. State Comm., 20 (1976), 695.
- /19/ G. Linker, O. Meyer: in Ion Implantation in Semiconductors, (F. Chernow, J. Borders, D.K. Brice, eds.), Plenum Press, New York, 1977, S. 233.
- /20/ G. Linker: J. Nucl. Mat., 72 (1978) 275.
- /21/ G. Linker: Nucl. Instr. Meth., 149 (1978), 365.
- /22/ G. Linker: Rad. Eff., 47 (1980), 225.
- /23/ G. Linker: Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials, Albany, N.Y., July 1980.
- /24/ G. Carter, J.S. Colligon: Ion Bombardment of Solids, Heinemann Educational Books Ltd., London 1968.

- /25/ P. Sigmund: Rev. Roum. Phys., 17 (1972), 823.
- /26/ G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen:  
Ion Implantation, North Holland, Amsterdam, 1973.
- /27/ J. Lindhard, M. Scharff: Phys. Rev., 124 (1961), 128.
- /28/ J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiøtt: Mat. Fys. Medd., 33 (1963), no. 14.
- /29/ N. Bohr: Mat. Fys. Medd., 18 (1948), no. 8.
- /30/ J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff: Mat. Fys. Medd., 36 (1968), no. 10.
- /31/ K.B. Winterbon, P. Sigmund, J.B. Sanders: Mat. Fys. Medd., 37 (1968/1970),  
no. 14.
- /32/ M.W. Thompson: Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge,  
At the University Press, 1969.
- /33/ K.B. Winterbon: Range-Energy Data for keV Ions in Amorphous Materials,  
AECL-3194, Chalk River, 1968.
- /34/ W.S. Johnson, J.F. Gibbons: Projected Range Statistics in Semiconductors,  
Stanford, Ca., USA, 1970.
- /35/ G.H. Kinchin, R.S. Pease: Rep. Progr. Phys., 18 (1955), 1.
- /36/ D.K. Brice: Appl. Phys. Lett., 16 (1970), 103.
- /37/ T. Tsurushima, H. Tanoue: J. Phys. Soc. Jap., 31 (1971), 1695.
- /38/ G. Linker: Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik,  
KFK 2357 (1975/76), 86.
- /39/ K.G. Langguth: Dissertation, Universität Karlsruhe, KFK 2476 (1977).
- /40/ P. Ziemann, Dissertation, Universität Karlsruhe, KFK 2562 (1978).
- /41/ W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet: Backscattering Spectrometry, Academic  
Press, 1978.
- /42/ J.F. Ziegler, W.K. Chu: Atomic Data and Nuclear Data Tables, 13 (1974), 463.
- /43/ G. Linker, O. Meyer, M. Gettings: Thin Solid Films, 19 (1973), 177.
- /44/ O. Meyer, G. Linker, B. Kraeft: Thin Solid Films, 19 (1973), 217.
- /45/ D.V. Morgan (Ed.) : Channeling: Theory, Observations and Applications,  
J. Wiley and Sons, London, 1973.
- /46/ Y. Quéré: Rad. Eff., 28 (1976), 253  
J. Nucl. Mat., 53 (1974), 262  
Phys. Stat. Sol., 30 (1968), 713.
- /47/ K. Weiner: Z. Krist., 123 (1966), 315.  
Guinier System 600, Fa. Huber, Rimsting, Chiemsee.
- /48/ R. Feder, B.S. Berry: J. Appl. Cryst., 3 (1970), 372.
- /49/ H. Neff: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstrukturanalyse,  
R. Oldenbourg, München, 1962.
- /50/ M.M. Woolfson: An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge,  
University Press, 1970.

- /51/ W.E.J. Neal, R.M. Aguado Bombin: *Thin Solid Films*, 44 (1977), 169.
- /52/ B.W. Roberts: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 5 (1976), 581.
- /53/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3, Kynoch Press, Birmingham, 1968.
- /54/ R.C. Weast (Ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 50<sup>th</sup> ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1969.
- /55/ C.J. Smithells: Metals Reference Book, Butterworths, London, 1967.
- /56/ K. Lüders: *Z. Phys.*, 193 (1966), 73.
- /57/ R.D. Parks (Ed.): Superconductivity, Vol. 2, M. Dekker, New York, 1969.
- /58/ O. Meyer: *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 28 (1976), 168.
- /59/ P.E. Friebertshauser, L.B. Leder: *J. Vac. Sci. Techn.*, 4 (1967), 335.
- /60/ C.A. Neugebauer, R.A. Ekvall: *J. Appl. Phys.*, 35 (1964), 547.
- /61/ O. Hamano, M. Iida: *Thin Solid Films*, 61 (1979), L 27.
- /62/ J.R. Rairden, C.A. Neugebauer: *Proc. IEEE*, (1964), 1234.
- /63/ E. Gebhardt, R. Rothenbacher: *Z. Metallkde.*, 54 (1963), 623.
- /64/ Y. Asada, H. Nosé: *J. Phys. Soc. Jap.*, 26 (1969), 347.
- /65/ J.J. Hauser, H.C. Theurer: *Phys. Rev.*, 134 (1964), A 198.
- /66/ C.D. Wiseman: *J. Appl. Phys.*, 37 (1969), 3599.
- /67/ R.H. Kernohan, S.T. Sekula: *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), 4904.
- /68/ S. Klaumünzer, G. Ischenko, P. Müller: *Z. Phys.*, 268 (1974), 189.
- /69/ I.W. Pavlov, D.I. Tetelbaum, A.W. Pavlov, E.I. Zorin: *Dokl. Akad. Nauk.*, 217 (1964), 1853.
- /70/ K. Gamo, H. Goshi, M. Takai, M. Iwaki, K. Masuda, S. Namba: *Jap. J. Appl. Phys.*, 16 (1977), 1853.
- /71/ J.M. Poate, L.R. Testardi, A.R. Storm, W.M. Augustyniak: *Phys. Rev. Lett.*, 35 (1975), 1290.
- /72/ M. Hansen, K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, (1958).
- /73/ Z. Fisk, G.W. Webb: *Phys. Rev. Lett.*, 36 (1976), 1084.
- /74/ H. Neumüller, M. Lehmann, G. Ischenko, S. Klaumünzer, H. Adrian: *Phys. Lett.*, 62A (1977), 446.
- /75/ H. Adrian, G. Ischenko, M. Lehmann, P. Müller, H. Braun, G. Linker: *J. Less. Comm. Met.*, 62 (1978), 99.
- /76/ O. Meyer, G. Linker: *J. Low Temp. Phys.*, 38 (1980), 747.
- /77/ L.R. Testardi, J.M. Poate, H.J. Levinstein: *Phys. Rev. B*, 15 (1977), 2570.
- /78/ J.M. Poate, L.R. Testardi, A.R. Storm, W.M. Augustyniak: *Inst. Phys. Conf. Ser.*, No. 28 (1976), p. 176.

- /79/ J. Pflüger, O. Meyer: Sol. State Comm., 32 (1979), 1143.
- /80/ H.-J. Güntherodt: in Festkörperprobleme XVII, (J. Treusch, Ed.), Vieweg, 1977.
- /81/ N. Schönberg: Acta Chem. Scand., 8 (1954), 204.
- /82/ D.A. Evans, K.H. Jack: Acta Cryst., 10 (1957), 833.
- /83/ N.V. Troitskaya, Z.G. Pinsker: Sov. Phys. Cryst., 6 (1961), 34.
- /84/ B.T. Matthias, J.K. Hulm: Phys. Rev., 87 (1952), 799.
- /85/ S. Rundqvist, T. Lundström: Acta Chem. Scand., 17 (1963), 37.
- /86/ J. Jehn, E. Fromm: J. Less. Comm. Met., 21 (1970), 333.
- /87/ J.R. Cost, G.A. Wert: Acta Met., 11 (1963), 231.
- /88/ J.D. Bernal: Nature, 183 (1959), 141.
- /89/ W.L. Johnson, A.R. Williams: Phys. Rev. B, 20 (1979), 1640.
- /90/ W.L. Johnson, S.J. Poon, J. Durand, P. Duwez: Phys. Rev. B, 18 (1978) 206.
- /91/ A. Ali, W.A. Grant, P.J. Grundy: Phil. Mag. B, 37 (1978), 353.
- /92/ O. Meyer, B. Seeber: Sol. State Comm., 22 (1977), 603.
- /93/ H. Lutz, H. Wiesmann, O.F. Kammerer, M. Strongin: Phys. Rev. Lett., 36 (1976), 1576.
- /94/ W.L. McMillan: Phys. Rev., 167 (1968), 331.
- /95/ N. Morton: Sol. State Comm., 29 (1979), 273.
- /96/ W. Buckel: Supraleitung, Physik Verlag, Weinheim, 1972.
- /97/ G.M. Eliashberg: Sov. Phys. JETP, 11 (1960), 696.
- /98/ J.E. Jackson, C.V. Briscoe, H. Wühl: Physica, 55 (1971), 447.
- /99/ J.W. Garland, K.H. Bennemann, F.M. Müller: Phys. Rev. Lett., 21 (1968) 1325.
- /100/ G. Bergmann: Phys. Rev. B, 3 (1971), 3797.
- /101/ C.M. Varma, R.C. Dynes: in Superconductivity in d- and f-Band Metals (D.H. Douglass, ed.), Plenum Press, N.Y. 1976, S. 507.
- /102/ L.F. Mattheiss: Phys. Rev. B, 2 (1970), 373.
- /103/ R.C. Dynes, C.M. Varma: J. Phys. F: Metal Phys., 6 (1976), L215.
- /104/ L.R. Testardi, L.F. Mattheiss: Phys. Rev. Lett., 41 (1978), 1612.
- /105/ Für die Durchführung der  $H_{c2}$ -Messungen sei den Herren Dr. W. Schauer und N. Tonk and dieser Stelle gedankt.
- /106/ L.F. Mattheiss, L.R. Testardi: Phys. Rev. B, 20 (1979), 2196.
- /107/ B. Schröder, W. Grobman, W.L. Johnson, C.C. Tsuei, P. Chaudhari: Sol. State Comm., 28 (1978), 631.
- /108/ G. Kerker, K.H. Bennemann: Z. Phys., 264 (1973), 15.
- /109/ G. Zwicknagl: KFA-Bericht, Jül-1625 (1979).