



KfK 3934

Mai 1985

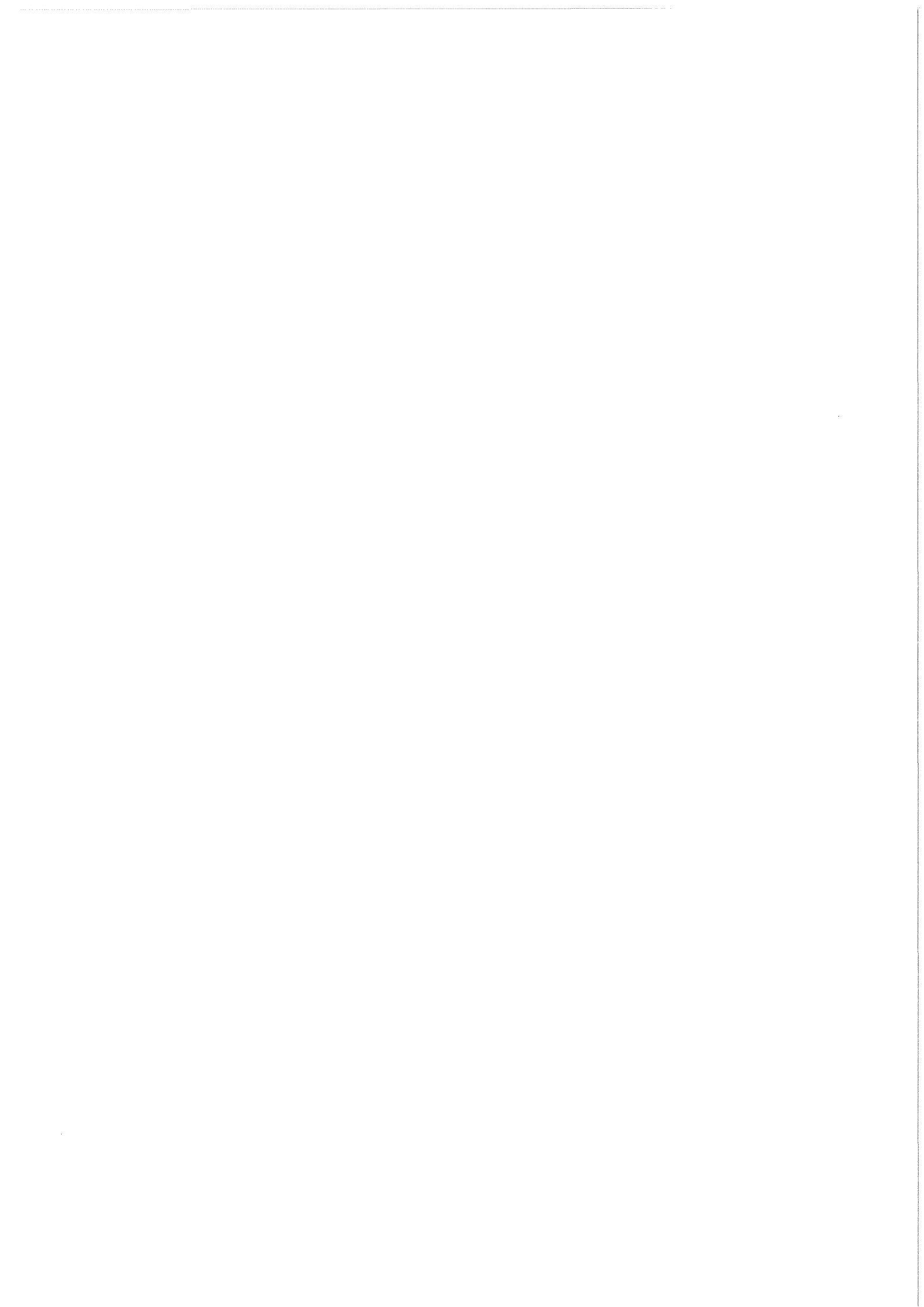
# **Strahleninduzierte Entordnung in Nb<sub>3</sub>Ir-Schichten**

## **Einfluß auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung**

R. Schneider

Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 3934

Strahleninduzierte Entordnung in Nb<sub>3</sub>Ir-  
Schichten - Einfluß auf die Übergangs-  
temperatur zur Supraleitung\*

R. Schneider

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\*von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Diplomarbeit

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Strahlenschäden verursachen in Hoch- $T_c$ -A15-Supraleitern eine starke Abnahme der Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$ . Diese Abnahme wird vielfach einer Verringerung der atomaren Fernordnung zugeschrieben. In A15-Supraleitern mit niedrigem Ausgangs- $T_c$  (z.B.  $\text{Mo}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ir}$ ) wurde dagegen bisher eine  $T_c$ -Erhöhung mit zunehmender Schädigung durch Bestrahlung beobachtet. Neue Bestrahlungsexperimente an wohlgeordneten  $\text{Nb}_3\text{Ir}$ -Schichten zeigen jedoch, daß auch hier eine  $T_c$ -Abnahme beobachtet wird, solange die mittlere deponierte Energie bei der Bestrahlung unterhalb 1 eV/Atom bleibt. Die  $T_c$ -Absenkung (von 2.1 auf 1.8 K) ist mit einer starken Abnahme der röntgenografisch bestimmten Fernordnung verbunden. Oberhalb der angegebenen Schwelle der deponierten Energie nimmt  $T_c$  zu. Dabei wurde zusätzlich zur Abnahme des Fernordnungsparameters eine statische Auslenkung der Atome und ein amorpher Phasenanteil in der Defektstruktur beobachtet. Da die höchste Übergangstemperatur,  $T_c = 5.7$  K, für die vollständig amorphe Phase beobachtet wird, korreliert die  $T_c$ -Zunahme offenbar mit einem Anwachsen des amorphen Anteils.

## The Influence of Radiation Induced Disordering on the Superconducting Transition Temperature of Nb<sub>3</sub>Ir Films

### Abstract

Evaporated Nb<sub>3</sub>Ir films were irradiated with protons and He ions to study the influence of the induced defect structures on the superconducting transition temperature  $T_c$ . A  $T_c$  reduction was observed for energies deposited into nuclear collisions below 1 eV/atom. Beyond this threshold  $T_c$  increased again and reached values above the initial transition temperature depending on the irradiation conditions. The  $T_c$  depression is connected to a decrease of the order parameter determined by X-ray diffraction measurements. The  $T_c$  enhancement is accompanied by the formation of a defect structure consisting of static displacements of the lattice atoms (p-irradiation) and in addition by a partial amorphization (He-irradiation). The maximum  $T_c$  values of 5.7 K was measured in totally amorphized films.

EINLEITUNG .....	1
1. Nb <sub>3</sub> Ir - EINE VERBINDUNG MIT A15-STRUKTUR .....	4
2. EXPERIMENTELLE METHODEN UND AUSWERTE- VERFAHREN .....	7
2.1 Herstellung der Schichten .....	7
2.2 Ionenbeschuß der Schichten .....	7
2.2.1 Bestrahlungsexperimente .....	7
2.2.2 Wechselwirkung der Ionen mit den Targetatomen .....	8
2.2.3 Reichweite und Reichweitenstreuung .....	16
2.2.4 Defekterzeugung .....	20
2.2.5 Berechnete Daten zur nuklearen Wechsel- wirkung der Ionen mit den Target- atomen und zur Defekterzeugung .....	24
2.3 Rutherford-Rückstreuung an dünnen Schichten .....	30
2.3.1 Rückstreuapparat .....	30
2.3.2 Bestimmung der Schichtdicke .....	30
2.3.3 Bestimmung der atomaren Zusammensetzung .....	34
2.3.4 Auswertung eines Rückstreuspektrums .....	35
2.4 Messung normal- und supraleitender Eigenschaften .....	39
2.4.1 Restwiderstandsverhältnis und spezifischer Widerstand .....	39
2.4.2 Resistive und induktive Bestimmung der Übergangstemperatur zur Supra- leitung .....	40
2.5 Röntgenbeugungsuntersuchungen .....	42
2.5.1 Apparatives .....	42
2.5.2 Bestimmung des Gitterparameters .....	45
2.5.3 Intensitätsmessungen .....	48
2.5.4 Ermittlung von Defektgrößen .....	51
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	64
3.1 Eigenschaften der unbestrahlten Schichten .....	64
3.2 Auswirkungen der Bestrahlung .....	68
3.2.1 Einfluß der Bestrahlung auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung T <sub>c</sub> .....	68
3.2.2 Änderung des Restwiderstandsver- hältnisses und des spezifischen Restwiderstandes .....	71
3.2.3 Einfluß der Bestrahlung auf die strukturellen Eigenschaften .....	73

	<u>Seite</u>
3.2.3.1 Verhalten des Fernordnungs- parameters .....	74
3.2.3.2 Aufweitung des Gitters .....	82
3.2.3.3 Statische Auslenkungen der Gitteratome .....	86
3.2.3.4 Erzeugung amorpher Bereiche .....	88
4. ZUSAMMENFASSUNG .....	92
5. ANHANG .....	95
LITERATURVERZEICHNIS .....	101



## EINLEITUNG

Die intermetallische Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Ir}$  kristallisiert im Konzentrationsbereich von 21.5 bis 28.5 Atom-% Ir unterhalb einer Temperatur von  $2125^\circ\text{C}$  in der A15-Struktur /1/. Obwohl diese Struktur schon 1931 entdeckt wurde /2/, fanden Hardy und Hulm /3,4/ sowie Matthias et al. /5/ erst Anfang der fünfziger Jahre, daß die A15-Materialien  $\text{V}_3\text{Si}$  und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  hohe Übergangstemperaturen zur Supraleitung (17 K bzw. 18 K) aufweisen. 1973 beobachtete Gavaler /6/ in  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ -Schichten die höchste heute bekannte Übergangstemperatur von 23 K.

Da die Struktur offenbar besonders günstig für das Auftreten hoher Übergangstemperaturen ist - in etwa 50 der mehr als 70 intermetallischen A15-Verbindungen wurde Supraleitfähigkeit gefunden -, versucht man einerseits, A15-Verbindungen mit noch höheren Übergangstemperaturen zur technischen Anwendung herzustellen. Andererseits sind die ausgezeichneten supraleitenden sowie die "anomalen" normalleitenden Eigenschaften bis heute noch nicht voll verstanden; dies begründet das starke wissenschaftliche Interesse an den A15-Materialien.

Insbesondere wurden in den letzten Jahren zahlreiche Bestrahlungsexperimente mit Ionen an A15-Materialien durchgeführt; solche Experimente - z.B. Durchschußexperimente durch dünne Schichten - erlauben die reproduzierbare Erzeugung wohldefinierter Defekte, die sich auf die normal- und supraleitenden Eigenschaften des Festkörpers auswirken. Die Bedeutung der Untersuchung gestörter Supraleiter liegt darin, Zusammenhänge zwischen allgemeinen Festkörperparametern und charakteristischen Größen der Supraleitung zu gewinnen.

Der weitaus größte Teil dieser Untersuchungen wurde an A15-Supraleitern mit hoher Übergangstemperatur durchgeführt,

z.B.  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_3Sn$ ,  $V_3Si$ ,  $V_3Ga$  ... . Diese zeigen nach Bestrahlung eine starke Abnahme der Übergangstemperatur, die vielfach einer Verringerung der atomaren Fernordnung zugeschrieben wird.

A15-Supraleiter mit niedriger Übergangstemperatur, wie  $Mo_3Ge$ ,  $Mo_3Si$ ,  $Nb_3Ir$  wurden dagegen weit weniger beachtet, obwohl die Frage, warum diese Materialien niedrige Übergangstemperatur haben, komplementär zu der Frage ist, warum jene hohe haben /7/. Untersuchungen an  $Mo_3Ge$  wurden von Gurvitch et al. /8/, an  $Mo_3Si$  von Lehmann /9/ durchgeführt und zeigen eine starke Zunahme der Übergangstemperatur mit zunehmender Schädigung. Strukturelle Störungen und supraleitende Eigenschaften von bestrahltem  $Nb_3Ir$  wurden von Meyer et al./10/ untersucht und brachten folgende Resultate:

1. Bestrahlung mit schweren Ionen führt zu einer Amorphisierung von  $Nb_3Ir$ , und die Übergangstemperatur steigt von 1.7 auf 5.7 K an.
2. Durch Beschuß mit leichten Ionen werden bevorzugt statische Auslenkungen der Größenordnung 0.01 nm in der A15-Phase gebildet, und die Übergangstemperatur steigt auf ca. 3 K an.

Weitergehende Aussagen zur Defektstruktur konnten aufgrund der Untersuchungsmethode - Channelling-Experimente an Einkristallen - nicht gemacht werden. Deshalb werden in dieser Arbeit Strukturuntersuchungen an bestrahlten  $Nb_3Ir$ -Schichten mit Röntgenstrahlen durchgeführt und normal- und supraleitende Eigenschaften gemessen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Messung der atomaren Fernordnung, denn aufgrund der sehr unterschiedlichen Ordnungszahlen von Nb und Ir (41 bzw. 77) zeigt das Röntgenspektrum von  $Nb_3Ir$  starke Überstruktureflektive, aus deren Intensität auf die Fernordnung rückgeschlossen werden kann. Weiterhin verfolgt die Arbeit das Ziel, einen möglichen Zusammenhang zwischen Änderungen der Fernordnung und der Übergangstemperatur zu gewinnen, um entweder die an Hoch- $T_c$ -A15-Supraleitern gemachte Beobachtung - Abnahme der Übergangstemperatur mit abnehmender Fern-

ordnung - auch für einen Tief- $T_c$ -A15-Supraleiter zu bestätigen oder zu widerlegen. Ferner werden weitere Defektarten - statische Auslenkungen der Gitteratome und amorphe Bereiche - und ihre Auswirkung auf die Übergangstemperatur untersucht.

1. Nb<sub>3</sub>Ir-EINE VERBINDUNG MIT A15-STRUKTUR

Wie das Zustandsdiagramm Iridium-Niob (Abb. 1) zeigt, kristallisiert Nb<sub>3</sub>Ir homogen zwischen 21.5 und 28.5 Atom-% Ir (bei 1700°C) in der A15-Phase und schmilzt unzersetzt bei 2125°C. Die Verbindung wurde 1954 durch Zusammenschmelzen der Metalle unter Helium-Atmosphäre im Lichtbogenofen zum ersten Mal hergestellt und durch Röntgenbeugung als neue supraleitende Verbindung mit A15-Struktur - nach einem Prototyp auch als Cr<sub>3</sub>Si-Struktur bezeichnet - identifiziert /12/.

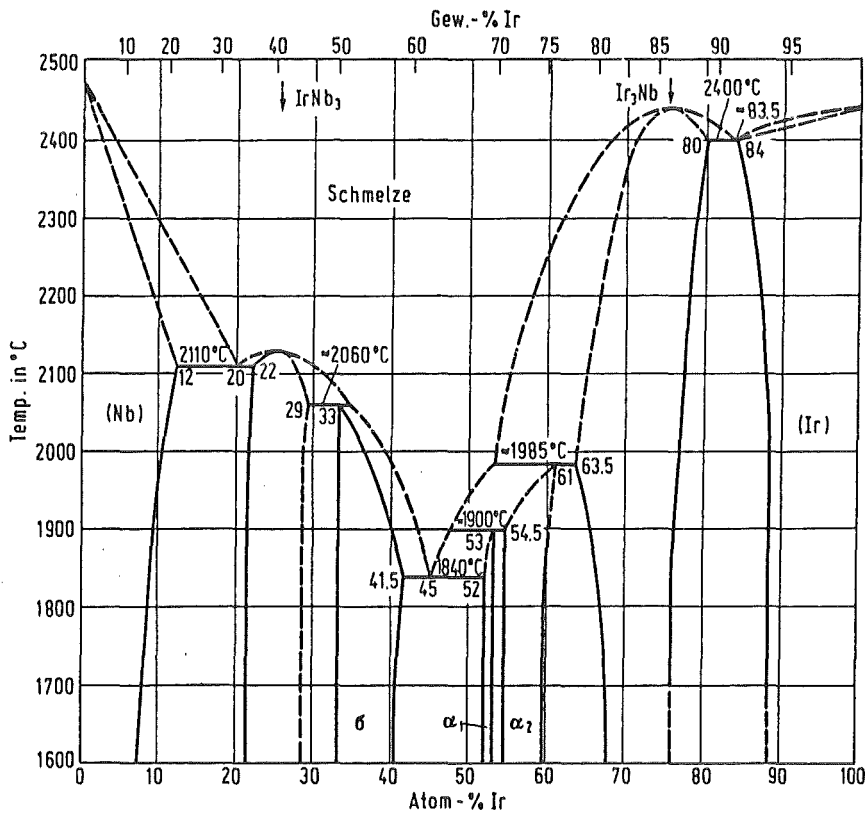


Abb. 1: Zustandsdiagramm Ir-Nb /11/

Abb. 2 zeigt für die ideale 3:1-Zusammensetzung und den vollkommen geordneten Zustand die Anordnung der Atome A (Nb) und B (Ir) in der konventionellen Einheitszelle  $A_3B$ . Die a- bzw. b-Plätze der Atome A und B, deren Koordinaten (in Bruchteilen der Gitterkonstanten  $a_0$ ) in Abb. 2 angegeben sind, sind die speziellen Punktlagen 6(c) bzw. 2(a) der Raumgruppe  $Pm\bar{3}n / 13/$ . Die B-Atome sitzen in den Ecken und im Zentrum des Würfels und bilden ein kubisch-raumzentriertes Untergitter. Jedes B-Atom ist von zwölf A-Atomen im Abstand  $a_0 \sqrt{5}/4$  umgeben, die ein Ikosaeder bilden (Abb. 3). Die A-Atome sind so auf den Würfelflächen angeordnet, daß sie drei orthogonale Ketten in den  $\langle 100 \rangle$  Richtungen des Gitters bilden. Diese Ketten sind im kristallographischen Sinne voneinander unabhängig, denn sie schneiden oder verzweigen sich nicht. Die Anordnung der A-Atome zu orthogonalen Ketten ist das spezifische Merkmal der A15-Struktur. Die nächsten Nachbarn eines A-Atoms sind zwei

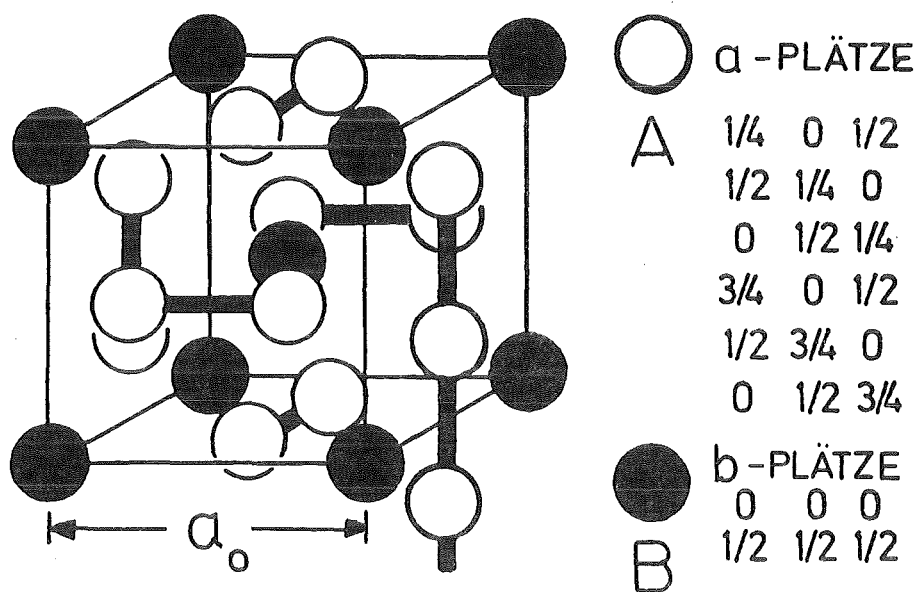


Abb. 2: Konventionelle Einheitszelle der A15-Verbindung  $A_3B$ .  
 $a_0$  ist der Gitterparameter.

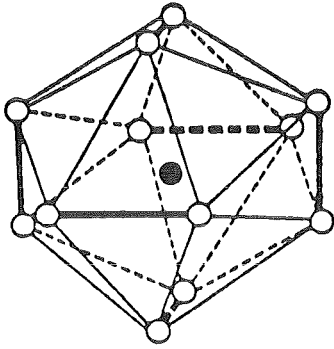


Abb. 3:

A15 Koordinationspolyeder: das B-Atom im Zentrum des Ikosaeders ist von 12 A-Atomen im Abstand  $a_0 \sqrt{5}/4$  umgeben.

A-Atome derselben Kette im Abstand  $a_0/2$ . Acht weitere A-Atome umgeben ein A-Atom im Abstand  $a_0 \sqrt{6}/4$ , im Abstand  $a_0 \sqrt{5}/4$  befinden sich vier nächste B-Atome, die das A-Atom in Form eines unregelmäßigen Tetraeders umschließen. Wegen der hohen effektiven Koordinationszahlen der A- und B-Atome (14 bzw. 12) ist die A15-Struktur Strukturen mit kubisch dichtester Kugelpackung ähnlich.

Die A-Atome sind stets Übergangsmetalle der Nebengruppen IV, V, VI des Periodensystems der Elemente (am häufigsten V, Nb, Mo); die A-Komponente steht im Periodensystem stets links von der B-Komponente. Das B-Atom kann ein Nichtübergangs- oder ein Übergangsmetallatom sein; im ersten Fall heißt eine supraleitende A15-Verbindung  $A_3B$  typisch, im zweiten Fall atypisch /7/. Nach dieser Klassifizierung ist  $Nb_3Ir$  den atypischen A15-Verbindungen zuzuordnen. Die meisten typischen A15-Supraleiter (z.B.  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Al$ ,  $V_3Si$ ,  $V_3Ga$  ...) zeigen hohe Übergangstemperaturen  $T_c$  zur Supraleitung - eine "typische" Eigenschaft der A15-Verbindungen; die atypischen besitzen dagegen niedrige Übergangstemperaturen.

## 2. EXPERIMENTELLE METHODEN UND AUSWERTEVERFAHREN

### 2.1 Herstellung der Schichten

Die Nb<sub>3</sub>Ir-Schichten wurden durch Aufdampfen im UHV hergestellt. Die Komponenten Nb und Ir wurden im Verhältnis 3:1 aus getrennten Kupfertiegeln durch zwei Elektronenstrahlkanonen verdampft. Eine ausführliche Beschreibung der Aufdampfanlage findet man in /14/. Aufgedampft wurden die Schichten auf ein-kristalline Saphir-Substrate (Abmessungen 50 mm x 5 mm x 1 mm), die vor dem Aufdampfen ausgeheizt und während des Aufdampfens auf erhöhter Temperatur von ca. 850°C gehalten wurden. Der Druck in der Kammer vor dem Aufdampfen betrug typisch  $7 \times 10^{-7}$  Pa und während des Aufdampfens  $8 \times 10^{-6}$  Pa.

### 2.2 Ionenbeschuß der Schichten

#### 2.2.1 Bestrahlungsexperimente

Die Bestrahlungsversuche wurden im Institut für Nukleare Festkörperphysik an einem 350 kV Ionenbeschleuniger der Firma DANFYSIK durchgeführt, dessen Aufbau und Funktionsweise bereits mehrfach beschrieben worden ist /15,16/.

Für die Durchstrahlungsexperimente wurden Wasserstoff-, Helium- und Krypton-Ionen verwendet; die Probe wurde während des Beschusses entweder auf RT oder auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) gehalten. Da die senkrecht auftreffenden Ionen die Nb<sub>3</sub>Ir-Schicht vollständig durchdringen und erst im Saphir-Substrat zur Ruhe kommen sollten, wurde ihre Energie mit 300 keV für die einfach geladenen Wasserstoff- und Heliumionen und 700 keV, also maximal erreichbare Energie, für die zweifach geladenen Krypton-Ionen gewählt. Die Ionenfluenzen lagen zwischen  $1 \times 10^{15}$  und  $6 \times 10^{17}$  Ionen pro cm<sup>2</sup>;

gemessen wurden sie durch Bestimmung der gesamten Ladung, die auf die Probe geflossen war, wobei ein Blendensystem vor der Probe für eine Unterdrückung von Sekundärelektronen sorgte. Die Ströme betragen konstant 2.6 oder 6  $\mu\text{A}$ , die gleichmäßig bestrahlte Probenfläche war  $78.5 \text{ mm}^2$ . Der Druck während der Bestrahlung lag im Strahlführungsrohr bei etwa  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  und direkt in der Targetkammer bei  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ .

### 2.2.2 Wechselwirkung der Ionen mit den Targetatomen

Beim Durchdringen der Schicht werden die Ionen durch die Targetatome abgebremst. Der Energieverlust der Ionen bestimmt ihre Reichweite, ihre Verteilung und die Erzeugung von Defekten in der Schicht. Den Abbremsvorgang bestimmen zwei Arten der Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatom:

1. die Wechselwirkung mit gebundenen oder freien Elektronen führt zum elektronischen Energieverlust  $(dE/dx)_e$ , wobei E die Energie des Ions und x die Schichttiefe bedeuten.
2. Die elastische Streuung an den Atomkernen bewirkt den nuklearen Energieverlust  $(dE/dx)_n$ .

Unter der Annahme, daß sich beide Wechselwirkungsprozesse nicht beeinflussen, erhält man den spezifischen Energieverlust

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

Der elektronische Term ist für alle Energiebereiche, auf die Ionen beschleunigt werden können ( $10^{-3} \dots 10^4 \text{ MeV}$ ) wichtig; in dem Energiebereich, in dem Strahlenschäden untersucht werden ( $10^{-2} \dots 10^0 \text{ MeV}$ ), hat auch der nukleare Term eine wesentliche Bedeutung.



## Elektronischer Energieverlust

Zur Diskussion des elektronischen Energieverlustes müssen zwei Geschwindigkeitsbereiche der Ionen betrachtet werden: im Bereich großer Geschwindigkeiten gilt die Bethe-Bloch-Formel, im Bereich kleiner Geschwindigkeiten die Theorie von Lindhard, Scharff und Schiøtt (LSS) /17/.

Deshalb wird die Geschwindigkeit  $v$  der Ionen mit der Thomas-Fermi-Geschwindigkeit  $v_1 = v_0 \cdot Z_1^{2/3}$  verglichen, wobei  $v_0 = \alpha \cdot c \approx c/137$  Bohrsche Geschwindigkeit genannt wird ( $\alpha$ : Feinstrukturkonstante,  $c$ : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $Z_1$ : Ordnungszahl des Ions).

Ist  $v > v_1$ , beschreibt man den elektronischen Energieverlust nach Bethe-Bloch; für  $v < v_1$  wird er nach LSS beschrieben. Die Bethe-Bloch-Formel für den elektronischen Abbremsquerschnitt  $S_B = (dE/dx)_e/N$  ( $N$ : Teilchendichte der Targetatome) lautet:

$$S_B = \frac{8\pi Z_1^2 e^4}{I_0 \epsilon_B} \cdot \ln \epsilon_B \quad \text{mit} \quad \epsilon_B = \frac{2m_e v^2}{Z_2 I_0}$$

$m_e$ : Ruhemasse des Elektrons

$Z_2$ : Ordnungszahl des Targetatoms

$Z_2 \cdot I_0$ : Mittlere Anregungsenergie der Elektronen

$I_0$ : Blochsche Konstante:

$$I_0 = \begin{cases} (12 + 7 \cdot Z_2^{-1}) \text{ eV} & \text{für } Z_2 < 13 \\ (9.76 + 58.5 \cdot Z_2^{-1.19}) \text{ eV} & \text{für } Z_2 \geq 13 \end{cases}$$

$e$ : Eulersche Zahl

LSS erhalten für den elektronischen Abbremsquerschnitt eine Proportionalität zur Geschwindigkeit des Ions:

$$S_L = \eta \cdot \frac{8\pi e^2 a_0}{N} \cdot \frac{Z_1 Z_2}{Z} \cdot \frac{v}{v_0}$$

$$\eta \cong z_1^{1/6}$$

$$z = (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{3/2}$$

$$a_0 = 0.053 \text{ nm} : \text{Bohrscher Radius}$$

oder in dimensionslosen reduzierten Größen für Energie und Tiefe

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e = K \cdot \varepsilon^{1/2} \quad \text{mit } K = \frac{0.0793 z_1^{2/3} z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{z_1^{1/2} M_1^{3/2} M_2^{1/2}}$$

( $M_1, M_2$  : Massenzahl von Ion und Targetatom)

Reduzierte Energie  $\varepsilon$  und Tiefe  $\rho$  sind definiert als

$$\varepsilon = E \cdot \frac{a M_2}{z_1 z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \quad \text{und}$$

$$\rho = x \cdot \frac{4\pi a^2 N M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

$a = 0.8853 a_0 z^{-1/3}$  ist der Thomas-Fermi-Abschirmparameter.

Die Berechnung der Thomas-Fermi- und maximalen Geschwindigkeit  $v_m$  der Ionen, die in dieser Arbeit zu Bestrahlungsversuchen verwendet wurden, hat folgendes Resultat:

$1\text{H}^+$	(300 keV) :	$v_1/c = 0.7 \%$	$v_m/c = 2.5 \%$
$2\text{He}^+$	(300 keV) :	$v_1/c = 1.2 \%$	$v_m/c = 1.3 \%$
$36\text{Kr}^{2+}$	(700 keV) :	$v_1/c = 8.0 \%$	$v_m/c = 0.6 \%$

Deshalb wurden bei Berechnung der Reichweite und Reichweitenstreuung mit Hilfe eines Computerprogrammes (siehe 2.2.3) für die Wasserstoff- und Heliumionen sowohl die Bethe-Bloch- als auch die LSS-Theorie (mit Modifikationen im Übergangsbereich von großer zu kleiner Geschwindigkeit und im Bereich kleinster Energien) angewandt, während der elektronische Energieverlust der Kryptonionen allein durch LSS beschrieben werden kann.

## Nuklearer Energieverlust

Die Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatomkern wird als elastischer Stoß betrachtet und als primäres Ereignis bezeichnet. Die Beschreibung als klassisches Zweikörperstreuproblem ist in dem Energiebereich, der für die Untersuchung von Strahlenschäden von Interesse ist, erlaubt /18/.

Bei einem elastischen Stoß überträgt das Ion auf das Targetatom die kinetische Energie

$$T = T_m \cdot \sin^2 (\theta/2)$$

$T_m$  ist die maximal übertragbare Energie; sie wird bei einem Stoß mit dem Streuwinkel  $\theta = \pi$  (im Schwerpunktsystem) übertragen und beträgt

$$T_m = \Lambda \cdot E \quad \text{mit}$$

$$\Lambda = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2}$$

$E$  ist die kinetische Energie des Ions im Laborsystem.

Durch den Energieübertrag  $T$  kann das primär angestoßene Targetatom aus der Potentialmulde seines Gitterplatzes in den Zwischengitterbereich oder an die Probenoberfläche verlagert werden. Die Höhe der Barriere heißt mittlere Verlagerungsenergie  $E_d$ . Überträgt das Ion auf das ruhende Targetatom weniger als die kritische Energie  $E_d$ , so wird das Targetatom nicht verlagert. Ein verlagertes Targetatom kann seinerseits durch elastische Stöße weitere Targetatome verlagern (sekundäre Ereignisse, siehe 2.2.4). Ein typischer Wert für Metalle ist  $E_d = 25 \text{ eV}$  /19/.

Aus der Existenz der Verlagerungsenergie  $E_d$  ergibt sich eine minimale Energie  $E_{\min}$  der Ionen, die zur Erzeugung einer Verlagerung erforderlich ist:

$$E_{\min} = E_d / \Lambda$$

Für den gesamten nuklearen Energieverlust  $S_n$  eines Ions, der in Verlagerungsstöße hineingeht, gilt unter der Annahme, daß  $(dE / dx)_n$  von der Schichttiefe  $x$  unabhängig ist:

$$S_n = (dE/dx)_n / N = \int_{E_d}^{\Lambda E} T \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (*)$$

(Unterschwellige Stöße mit Energieüberträgen unterhalb  $E_d$  regen Schwingungen des Gitters an; bei Betrachtung von Strahlenschäden sind sie nicht von Interesse).  $d\sigma/dT$  ist der differentielle Verlagerungsquerschnitt.

Bezeichnet  $\bar{T}$  die mittlere bei einem primären Ereignis übertragene Energie, und  $n_{\text{PRA}}$  die Zahl der primär verlagerten Rückstoßatome auf der Flugstrecke  $dx$  eines Ions, so kann man für  $S_n$  auch schreiben

$$S_n = \bar{T} \cdot \frac{n_{\text{PRA}}}{N dx} = \bar{T} \cdot \sigma_d \quad (**)$$

$\sigma_d$  ist der totale Verlagerungsquerschnitt; ihn erhält man durch Integration über den differentielle Verlagerungsquerschnitt in den Grenzen von  $E_d$  bis  $\Lambda E$ .

Durch Vergleich von Gleichung (\*) und Gleichung (\*\*) erhält man für die mittlere übertragene Energie

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_d} \cdot \int_{E_d}^{\Lambda E} T \frac{d\sigma}{dT} dT$$

Die Anzahl der von einem Ion auf der Flugstrecke  $dx$  verlagerten primären Rückstoßatome ergibt sich als

$$\frac{n_{\text{PRA}}}{dx} = N \cdot \sigma_d \quad ,$$

und daraus folgt für die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  des Ions zwischen zwei primären Stößen

$$\lambda = \frac{dx}{n_{\text{PRA}}} = \frac{1}{N\sigma_d}$$

Die wichtigste Aufgabe ist die Berechnung des differentiellen Verlagerungsquerschnitts, die durch Anwendung der klassischen Streutheorie erfolgt. Dort gilt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$d\sigma = 2\pi p dp$$

$p$  ist der Stoßparameter; das ist der Abstand, in dem das Ion am Targetatomkern vorbeifliegen würde, wenn es zwischen beiden keine Wechselwirkung gäbe.

Den Zusammenhang zwischen dem Stoßparameter  $p$  und dem Streuwinkel  $\theta$  im Schwerpunktsystem liefert das Streuintegral:

$$\theta = \pi - 2 \int_0^{1/\rho} \left\{ \frac{1}{p^2} \left( 1 - \frac{V(u)}{E} \frac{M_1 + M_2}{M_2} \right) - u^2 \right\}^{-1/2} du$$

$$u = 1/r$$

$r = r_1 + r_2$  ist eine Relativkoordinate;  $r_1$  und  $r_2$  sind die Koordinaten von Ion und Targetatom bezüglich des gemeinsamen Schwerpunktes.

$\rho$  ist der kürzeste Abstand von Ion und Targetatomkern; er erfüllt die Gleichung

$$\frac{V(\rho)}{1 - p^2/\rho^2} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E$$

$V(u)$  ist das Potential, das die Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatomkern beschreibt. Mit spezifiziertem  $V(u)$  erhält man aus dem Streuintegral  $p^2$  als Funktion von  $\theta$ . Durch Eliminierung von  $\theta$  mit Hilfe der übertragenen Energie  $T$  ergibt sich  $p^2$  als Funktion von  $T$ . Differentiation liefert  $2p dp$  als Funktion von  $T$  und  $dT$ . Aus  $d\sigma = 2\pi p dp$  folgt der differentielle Verlagerungsquerschnitt von Targetatomen für einen Energieübertrag im Intervall  $T, T+dT$ , d.h.: die klassische Streutheorie liefert einen Zusammenhang zwischen differentiellem Verlagerungsquer-

schnitt und übertragener Energie.

Ist die Energie  $E$  des Ions groß gegenüber einer charakteristischen Energie  $E_b$ , kann für  $V(u)$  das Coulomb-Potential benutzt werden /18/. Die charakteristische Energie ist definiert als

$$E_b = \frac{e^2 \wedge E_a^2}{4 E_d} \quad (e: \text{Eulersche Zahl}) \text{ mit}$$

$$E_a = 2E_R (Z_1 Z_2)^{7/6} \frac{M_1 + M_2}{M_2 e}$$

$$E_R = \frac{e^2}{2a_0} = 13.61 \text{ eV} \quad (e: \text{Elementarladung}) \text{ ist die Rydberg-Energie.}$$

Mittelt man Masse  $M_2$  und Ordnungszahl  $Z_2$  eines Targetatoms entsprechend der Zusammensetzung der Schicht (eine Begründung für dieses Vorgehen wird in 2.2.3 gegeben),

$$M_2(\text{Nb}_{1-\beta}\text{Ir}_\beta) = (1-\beta) \cdot M_{\text{Nb}} + \beta \cdot M_{\text{Ir}}$$

$$Z_2(\text{Nb}_{1-\beta}\text{Ir}_\beta) = (1-\beta) \cdot Z_{\text{Nb}} + \beta \cdot Z_{\text{Ir}},$$

$0 < \beta < 1$ , erhält man für  $\beta = 0.25$  (stöchiometrische Zusammensetzung)  $M_2 = 117.73$  und  $Z_2 = 50$ . Für die verwendeten Ionen haben  $E_a$  und  $E_b$  folgende Werte ( $E_d = 25 \text{ eV}$ ):

$$\text{H}^+ : E_a = 0.97 \text{ keV} , E_b = 2.34 \text{ keV}$$

$$\text{He}^+ : E_a = 2.23 \text{ keV} , E_b = 46.78 \text{ keV}$$

$$\text{Kr}^{++} : E_a = 107.61 \text{ keV} , E_b = 831.43 \text{ keV}$$

Der Vergleich mit der Energie der Ionen am Anfang (300 keV für  $\text{H}^+$  und  $\text{He}^+$ , 700 keV für  $\text{Kr}^{++}$ ) und Ende der Schicht (die den Ionen nach Durchdringen der Schicht verbleibende Energie wurde mit Hilfe eines Computerprogramms berechnet, siehe 2.2.3) zeigt, daß das Kriterium  $E \gg E_b$  für die leichten Ionen  $\text{H}^+$  und  $\text{He}^+$  erfüllt ist, nicht aber für  $\text{Kr}^{++}$ .

Deshalb wurde für die Wechselwirkung der leichten Ionen mit Nb<sub>3</sub>Ir das Coulomb-Potential angenommen; um wenigstens grobe Abschätzungen durchzuführen, wurde für die schweren Krypton-Ionen ein inverses Potenzpotential (Nielsen-Potential) benutzt.

Für die zuvor definierten Größen erhält man mit dem Coulomb-Potential  $V(u) = Z_1 Z_2 2a_0 E_R \cdot u$ ,  $u = 1/r$ ,  $r \ll a_0$ , folgende Gleichungen:

Differentieller Verlagerungsquerschnitt:  
(Rutherford-Verlagerungsquerschnitt)

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{4\pi a_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2 E} \cdot \frac{1}{T^2}$$

Totaler Verlagerungsquerschnitt:

$$\sigma_d = \frac{4\pi a_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2 \left(1 - \frac{E_d}{\Lambda E}\right)}{M_2 E E_d}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die bei einem Stoß auf das Targetatom übertragene Energie im Bereich T, T+dT liegt, ist

$$P(T) dT = \frac{1}{\sigma_d} \frac{d\sigma}{dT} dT = \frac{E_d}{1 - \frac{E_d}{\Lambda E}} \frac{dT}{T^2},$$

also umgekehrt proportional zu T<sup>2</sup>. Deshalb erwartet man, daß bei den hier besprochenen Stoßprozessen kleine Energieüberträge bevorzugt werden.

Mittlere, bei einem primären Ereignis übertragene Energie:

$$\bar{T} = \frac{E_d \ln \left(\frac{\Lambda E}{E_d}\right)}{1 - \frac{E_d}{\Lambda E}} \approx E_d \ln \left(\frac{\Lambda E}{E_d}\right)$$

für  $\Lambda E \gg E_d$ .

Mit dem Nielsen-Potential  $V(u) = \frac{2E_R}{e} (Z_1 Z_2)^{5/6} (a_0 u)^2$   
(e: Eulersche Zahl) ergibt sich

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

$$\sigma_d = \frac{\pi^2 a^2 E_a \Lambda^{1/2}}{4 (EE_d)^{1/2}}$$

$$\bar{T} = (\Lambda EE_d)^{1/2}$$

### 2.2.3 Reichweite und Reichweitenstreuung

Den gesamten Weg, den das Ion in der Schicht zurücklegt, bis es zur Ruhe kommt, nennt man Reichweite  $R$ . Sie wird durch die Einfallsenergie  $E$  des Ions und dessen Gesamtenergieverlust  $dE/dx$  in der Schicht bestimmt:

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE'}{(dE'/dx)}$$

Da von Interesse ist, in welcher Schichttiefe das Ion zur Ruhe kommt, berechnet man neben  $R$  auch die projizierte Reichweite  $R_p$

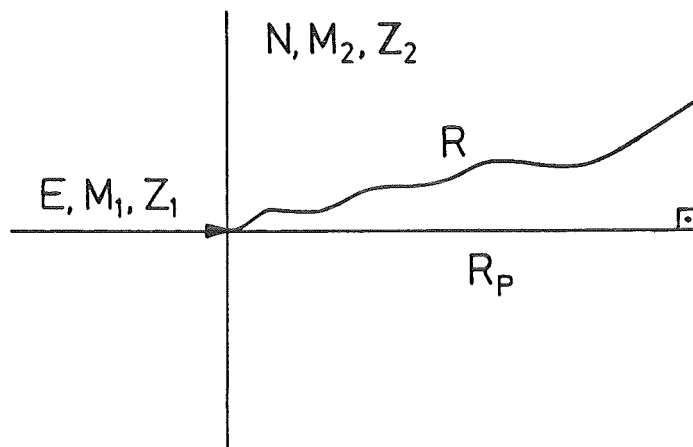


Abb. 4: Reichweite  $R$  und projizierte Reichweite  $R_p$  eines Ions (Index 1) der Einfallsenergie  $E$  in einem Target (Index 2) der Teilchendichte  $N$



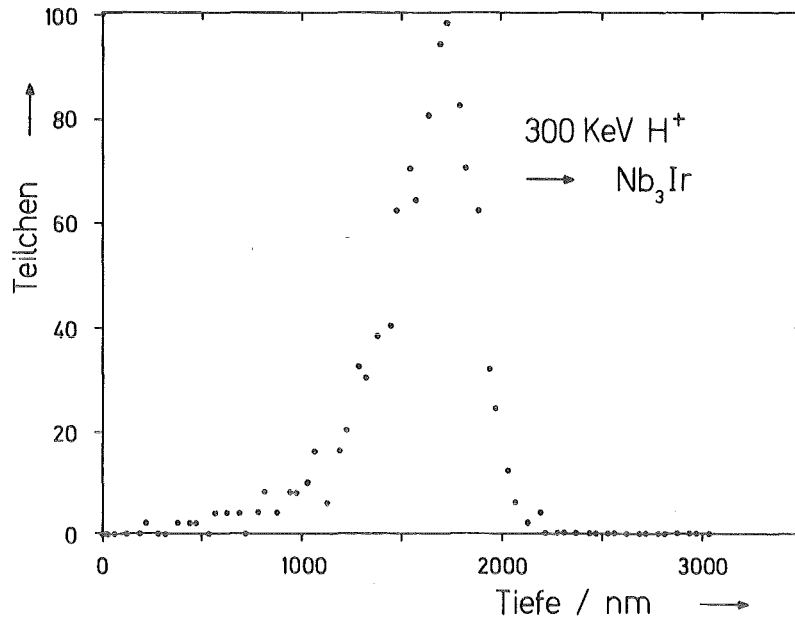
(s. Abb. 4); das ist die senkrechte Projektion der tatsächlichen Bahn des Ions auf die Einfallrichtung (bei senkrechtem Einfall ist  $R_p$  mit der Tiefe der Schicht identisch).

Die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ion und Targetatomen, die pro Stoß übertragene Energie und der Streuwinkel pro Stoß sind Zufallsvariable. Deshalb haben die Ionen trotz gleicher Startbedingungen (gleiche Energie, gleiche Einfallrichtung) nicht die gleiche Reichweite. Vielmehr erhält man für die Größen  $R$  und  $R_p$  eine Verteilung, die durch Mittelwert  $\bar{R}$ ,  $\bar{R}_p$  und Standardabweichung  $\Delta\bar{R}$ ,  $\Delta\bar{R}_p$  charakterisiert werden kann. Die Verteilungen wurden mit einem zuvor schon erwähnten Computerprogramm berechnet /17/. Das Programm simuliert den Abbrems- und Streuvorgang von Ionen in einkomponentigen amorphen Targets. Andere Berechnungen /20/ zeigen, daß die Ergebnisse für eine Verbindung von denen für ein elementares Material nicht verschieden sind, wenn dessen Massen- und Ordnungszahl den Mittelwerten der entsprechenden Größen der Elemente in der Verbindung gleich sind (vergl. 2.2.2). Ferner wird angenommen, daß die Ionen in den polykristallinen Schichten eine ähnlich regellose Anordnung der Streuzentren antreffen wie in amorphem Material.

Zur Berechnung des elektronischen Energieverlustes werden die in 2.2.2 angegebenen Gleichungen mit Modifikationen im Übergangsbereich von großer zu kleiner Geschwindigkeit und im Bereich kleinster Energien benutzt. Der nukleare Energieverlust wird mit dem Coulomb-Potential berechnet, solange die reduzierte Energie  $\epsilon$  des Ions größer als 10 ist; für  $\epsilon < 10$  wird ein Coulomb-Potential mit der Molièrschen Abschirmfunktion benutzt (300 keV Wasserstoffionen haben eine reduzierte Energie  $\epsilon$  von 51;  $\epsilon = 10$  entspricht einer Energie von 59 keV. Für 300 keV Heliumionen gelten entsprechend die Werte 24 und 125 keV, und für 700 keV Kryptonionen ist  $\epsilon = 1.5$ ).

In den Abb. 5a,b und c sind die berechneten Verteilungen für die projizierte Reichweite  $R_p$  zu sehen. Für die Wasserstoff-

5a



5b

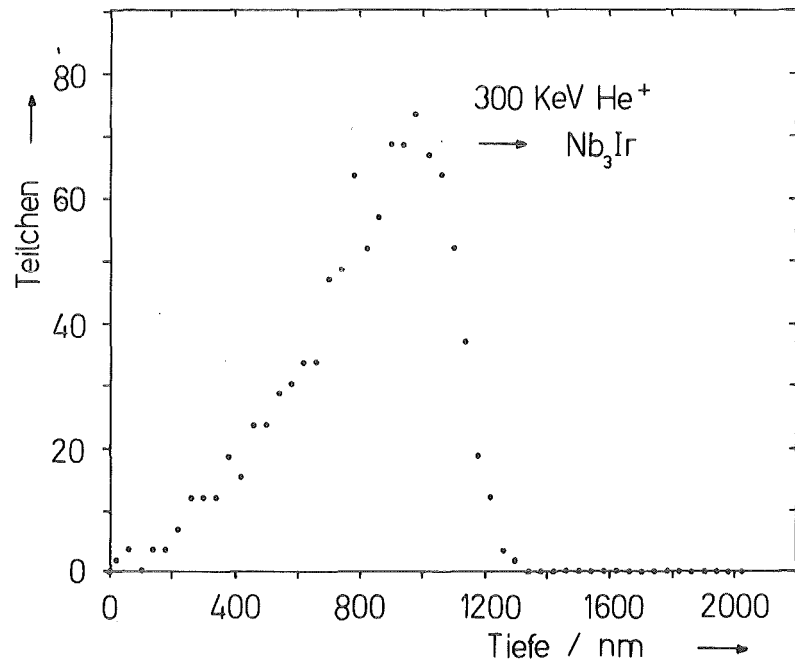
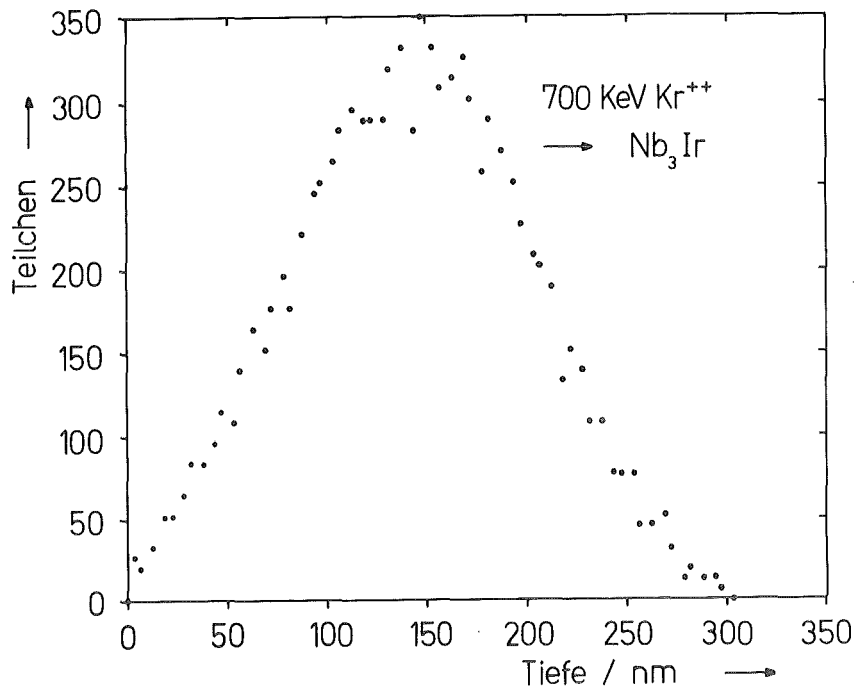


Abb. 5: Verteilung der projizierten Reichweite  $R_p$  in  $Nb_3Ir$   
a. 300 keV Wasserstoffionen  
b. 300 keV Heliumionen  
c. 700 keV Kryptonionen



und Heliumionen wurden die Bahnen von jeweils 1000 Ionen verfolgt; vorgegeben wurde eine Targetdicke von 3000 bzw. 2000 nm und eine Tiefenauflösung von 50 bzw. 40 nm. Für die Kryptonionen lauten die entsprechenden Zahlen 10 000, 300 nm und 5 nm. Die gewonnenen Verteilungen werden durch folgende Mittelwerte  $\bar{R}_p$  und Standardabweichungen  $\Delta\bar{R}_p$  charakterisiert:

$$\begin{aligned}
 300 \text{ keV H}^+ \rightarrow \text{Nb}_3\text{Ir} &: \bar{R}_p = 1583 \text{ nm} & \Delta\bar{R}_p &= 280 \text{ nm} \\
 300 \text{ keV He}^+ \rightarrow \text{Nb}_3\text{Ir} &: \bar{R}_p = 818 \text{ nm} & \Delta\bar{R}_p &= 243 \text{ nm} \\
 700 \text{ keV Kr}^{++} \rightarrow \text{Nb}_3\text{Ir} &: \bar{R}_p = 143 \text{ nm} & \Delta\bar{R}_p &= 58 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Eine Abschätzung zeigt, daß die Konzentrationen implantierter Wasserstoff-, Helium- und Kryptonionen maximal 0.04, 0.07 und 0.14 % aller Atome in der Schicht betragen. Diese Mengen an Fremdatomen sind so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

### 2.2.4 Defekterzeugung

Wie im Zusammenhang mit dem nuklearen Energieverlust bereits erwähnt, kann ein Targetatom durch einen Energieübertrag  $T \geq E_d$  von seinem Gitterplatz in den Zwischengitterbereich oder an die Oberfläche verlagert werden. Da das primär verlagerte Atom sekundäre Ereignisse auslöst, entsteht eine Stoßkaskade (Abb. 6a und b) /18/. Jeder Zweig der Kaskade bedeutet einen elastischen Stoß zwischen zwei harten identischen Kugeln; die Stöße innerhalb der Kaskade sollen voneinander unabhängig sein. Die periodische Anordnung der Atome in einer kristallinen Struktur wird bei der

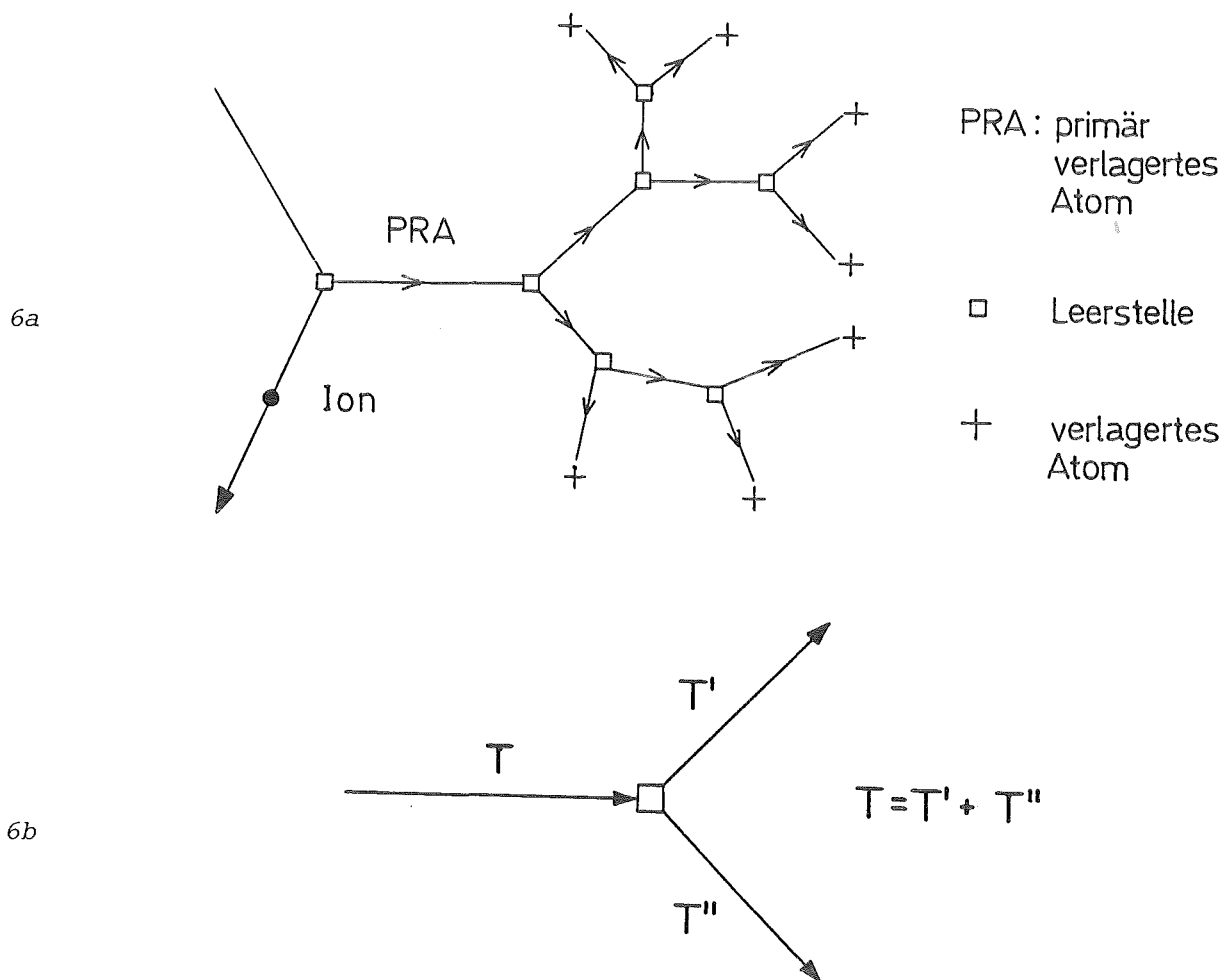


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Stoßkaskade (a) und einer ihrer Zweige (b)

Betrachtung der Stoßprozesse nicht berücksichtigt.

Wandert ein angestoßenes Targetatom von seiner Gitterposition auf einen Zwischengitterplatz, so bilden die entstandene Leerstelle und das Zwischengitteratom einen Frenkel-Defekt; bei Wanderung des Atoms an die Probenoberfläche spricht man von einem Schottky-Defekt. Solche Defekte können Gitteratome je nach Abstand unterschiedlich "statisch" aus ihrer Lage im ungestörten Gitter auslenken (vgl. 3.2.3.3). Die thermischen Schwingungen der Atome erfolgen dann um neue Ruhelagen.

Die mittlere Anzahl der durch ein primär verlagertes Atom der Energie  $T$  verlagerten Atome wird durch die Kaskadenfunktion  $\nu(T)$  angegeben. Kinchin und Pease /19/ finden durch das Modell harter Kugeln folgende Kaskadenfunktion, die für grobe Abschätzungen ausreicht.

$$\nu(T) = \begin{cases} 0 & T < E_d \\ 1 & E_d \leq T < 2 E_d \\ T/2 E_d & 2E_d \leq T \leq \Lambda E \end{cases} ,$$

falls  $\Lambda E < E_i$ .  $E_i \cong M_2 \text{ keV}$  ( $M_2$ : Masse des Targetatoms) ist die Grenzenenergie für Ionisation. Energieverluste der Ionen oberhalb  $E_i$  werden vollständig an das System der Elektronen übertragen. Die Bedingung ist für Wasserstoff- und Heliumionen erfüllt, nicht aber für Kryptonionen (siehe Tab. 1). In diesem Fall wird die Kaskadenfunktion im Energiebereich  $2E_d \leq T \leq \Lambda E$  auf folgende Weise modifiziert:

$$\nu(T) = \begin{cases} \frac{T}{2E_d} & 2 E_d \leq T < E_i \\ \frac{E_i}{2E_d} & E_i \leq T \leq \Lambda E \end{cases}$$

$E_d$  ist die bereits im Zusammenhang mit den primären Ereignissen (siehe 2.2.2) erwähnte Schwellenenergie für Verlagerungsstöße. Das angestoßene Targetatom wird nur dann verlagert, wenn die beim

Stoß übertragene Energie größer als  $E_d$  ist. Verbleibt dem stoßenden Atom nach dem Stoß weniger Energie als  $E_d$ , so kommt es auf dem freigewordenen Gitterplatz zur Ruhe. Deshalb erhöht sich die Zahl der verlagerten Atome nur dann, wenn beide Atome nach dem Stoß eine kinetische Energie größer als  $E_d$  haben.

Wie oft ein Atom im Mittel während der Bestrahlungsdauer  $t$  mit einem Ionenfluß  $\phi$  verlagert worden ist, beschreibt Thompson /18/ durch die Gleichung

$$c_d = \phi t \cdot \int_{E_d}^{\Lambda E} v(T) \frac{d\sigma}{dT} dT$$

(Statt  $c_d$  wird häufig der Begriff dpa = displacements per atom verwendet).

$d\sigma/dT$  ist der bereits bekannte differentielle Verlagerungsquerschnitt, und  $\Lambda E$  ist die maximale Energie eines primär verlagerten Atoms. Mit dem Rutherford-Verlagerungsquerschnitt ergibt sich

$$c_d = \phi t \cdot \frac{4\pi a_0^2 M_1 z_1^2 z_2^2 E_R^2}{M_2} \cdot \frac{1}{EE_d} (0.153 + 0.5 \ln \frac{\Lambda E}{E_d})$$

$$\approx \phi t \sigma_d (0.5 \ln \frac{\Lambda E}{E_d} + 0.153) \quad \text{für } \Lambda E \gg E_d,$$

und mit dem aus dem Nielsen-Potential berechneten differentiel-  
len Verlagerungsquerschnitt erhält man unter Berücksichtigung  
des Energieparameters  $E_i$

$$c_d \approx \phi t \sigma_d \left( \left( \frac{E_i}{E_d} \right)^{1/2} \left( 1 - 0.5 \left( \frac{E_i}{\Lambda E} \right)^{1/2} \right) - 0.414 \right).$$

Neben den zuvor diskutierten Verlagerungsstößen können auch Ersetzungsstöße stattfinden. Zwar werden diese im zuvor genannten Modell berücksichtigt (das stoßende Atom bleibt auf dem Gitterplatz, wenn seine Energie nach dem Stoß kleiner als  $E_d$  ist), aber ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

zeigt /21/, daß das Modell die Wahrscheinlichkeit für Ersetzungsstöße unterschätzt. Deshalb wird es durch Einführung eines zusätzlichen Parameters  $E_r$  auf folgende Weise modifiziert: ein Atom kann auch dann verlagert werden, wenn es einen Energieübertrag zwischen  $E_r$  und  $E_d$  ( $E_r < E_d$ ) erhält und zusätzlich die dem stoßenden Atom verbleibende Energie kleiner als  $E_d$  ist. In diesem Fall setzt sich letzteres auf den verlassenen Gitterplatz und "ersetzt" das verlagerte Atom. Darüberhinaus kommt es auch dann zu einer Ersetzung, wenn die übertragene Energie größer als  $E_d$  ist, wenn nur das stoßende Atom weniger als  $E_d$  behält.  $E_r$  hat die Bedeutung einer Schwellenenergie für Ersetzungsstöße. Kinchin und Pease /19/ nehmen an, daß  $E_d/E_r = 10$ , also  $E_r = 2.5$  eV, realistisch ist.

Aufgrund dieses Modells erhält man für die mittlere Anzahl der Ersetzungen, die durch ein primär verlagertes Atom der Energie  $T$  erzeugt werden, folgende Funktion:

$$\mu(T) = \begin{cases} 0 & T < E_r \\ T/E_r - 1 & E_r \leq T < 2 E_r \\ 1.614 \ln \frac{T}{2E_r} + 1 & 2E_r \leq T < 2 E_d \\ (1.614 \ln \frac{T}{2E_r} + 1) \frac{T}{2E_d} & 2E_d \leq T \leq \Lambda E \end{cases}$$

Daraus ergibt sich die Dichte der ersetzten Atome zu

$$c_r = \phi t \int_{E_r}^{\Lambda E} \mu(T) \frac{d\sigma}{dT} dT$$

Mit dem Rutherford-Verlagerungsquerschnitt erhält man

$$c_r = \phi t \frac{4\pi a_0^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2}{M_2} \cdot \frac{1}{EE_R} (0.04 (\ln \frac{\Lambda E}{E_r})^2 - 0.006 \ln \frac{\Lambda E}{E_r} + 0.96) \\ \cong \phi t \cdot 10 \sigma_d (0.04 (\ln \frac{\Lambda E}{E_r})^2 - 0.006 \ln \frac{\Lambda E}{E_r} + 0.96)$$

für  $\Lambda E \gg E_d$ .

Mit dem aus dem Nielsen-Potential berechneten differentiellen Verlagerungsquerschnitt ergibt sich

$$c_r \approx \phi t \cdot 0.5 \sigma_d \left( (0.509 \ln \frac{\Lambda E}{E_r} - 1.056) \left( \frac{\Lambda E}{E_r} \right)^{1/2} + 6.6 \right).$$

In Verbindungen können Ersetzungsstöße zwischen gleich- und verschiedenartigen Atomen stattfinden. Physikalisch interessant ist die zweite Art von Ersetzungen, denn sie führt zu einer Abnahme der Fernordnung. An den Nb<sub>3</sub>Ir-Schichten können Platzwechsel von Nb- und Ir-Atomen röntgenografisch gemessen werden (s. 2.5.4); wegen der 3:1-Stöchiometrie von Nb und Ir beträgt ihr Anteil an allen Ersetzungsstößen 3/8. Dann beträgt der Anteil der Ir-Ir-Ersetzungen an allen Ersetzungen x, so ist der Anteil der Nb-Nb-Ersetzungen 9x, da es im Mittel dreimal soviel stoßende Nb- wie Ir-Atome und dreimal soviel Nb-Atome auf Gitterplätzen gibt. Der Anteil der Gitterplatzwechsel zwischen verschiedenartigen Atomen beträgt 6x, so daß 16x=1, woraus 6x=3/8 folgt.

#### 2.2.5 Berechnete Daten zur nuklearen Wechselwirkung der Ionen mit den Targetatomen und zur Defekterzeugung

Die nukleare Wechselwirkung und die mit ihr verbundene Erzeugung von Defekten wurden in 2.2.2 und 2.2.4 allgemein beschrieben. Aus den dort angegebenen Gleichungen wurden die speziellen Werte in Tab. 1 für Bestrahlungsexperimente an Nb<sub>3</sub>Ir-Schichten berechnet. Die Einfallenergien E der Wasserstoff- und Heliumionen betragen 300 keV, für Kryptonionen ist E=700 keV. Für die mittlere Verlagerungsenergie E<sub>d</sub> wird 25 eV angenommen. Die über die Zusammensetzung gemittelte Masse M<sub>2</sub> und Ordnungszahl Z<sub>2</sub> des stöchiometrischen Targets betragen 117.73 bzw. 50; die Dichte der Targetatome ist N = 5.3 x 10<sup>22</sup> Atome/cm<sup>3</sup>.



Projektil	$\Lambda$	$E_{\min}$ (eV)	$T_m$ (keV)	$\bar{T}$ (eV)	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )	$\frac{n_{PRA}}{dx}$ ( $\frac{\text{Atome}}{\text{Ion} \cdot \text{nm}}$ )	$\lambda$ (nm)	$S_n$ ( $\frac{\text{eV cm}^2}{\text{Ion} \cdot \text{Atom}}$ )	$\frac{c_d}{\phi t}$ (cm <sup>2</sup> )	$\frac{c_r}{\phi t}$ (cm <sup>2</sup> )	$\frac{c_r}{c_d}$
H <sup>+</sup>	0.03	742	10.1	150	$1.9 \cdot 10^{-19}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	910	$2.8 \cdot 10^{-17}$ $2.7 \cdot 10^{-17}^*$	$5.9 \cdot 10^{-19}$ $5.0 \cdot 10^{-19}^*$	$6.8 \cdot 10^{-18}$	4.3
He <sup>+</sup>	0.13	197	38.2	183	$3.0 \cdot 10^{-18}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	57	$5.4 \cdot 10^{-16}$ $6.4 \cdot 10^{-16}^*$	$1.1 \cdot 10^{-17}$ $1.1 \cdot 10^{-17}^*$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	4.8
Kr <sup>++</sup>	0.97	26	680.2	4124	$7.03 \cdot 10^{-17}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$	2.4	$2.9 \cdot 10^{-13}$ $3.8 \cdot 10^{-13}^*$	$3.8 \cdot 10^{-15}$ $6.1 \cdot 10^{-15}^*$	$9.8 \cdot 10^{-14}$	9.7

Tabelle 1 Berechnete Daten zur nuklearen Wechselwirkung der Ionen mit den Targetatomen und zur Defekterzeugung. Die mit \* markierten Werte wurden mit einem Computerprogramm /17/ berechnet.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte hängen von Massen- oder Ordnungszahl des Projektils ab und zeigen für die drei Ionensorten zum Teil erhebliche Unterschiede:

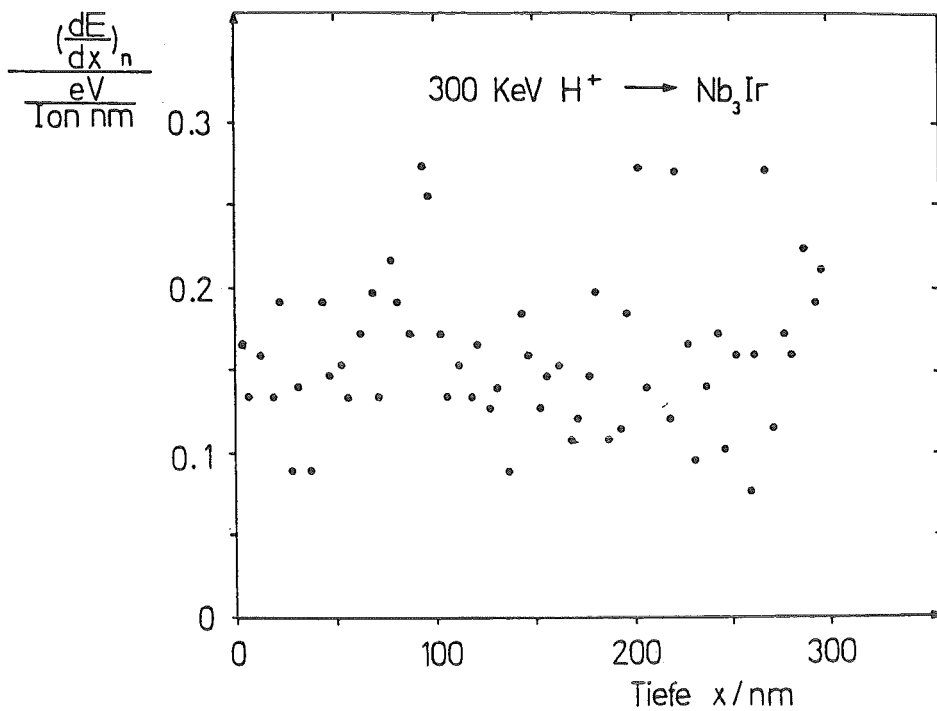
Während die Wasserstoffionen beim Stoß nur maximal 3% ihrer Energie abgeben, können die Heliumionen 13% und die schweren Kryptonionen sogar 97% übertragen.

Der Unterschied in der mittleren pro Stoß übertragenen Energie  $\bar{T}$  zwischen den beiden ersten Ionensorten ist gering - eine Folge der Proportionalität von  $\bar{T}$  zum natürlichen Logarithmus von  $\Delta E/E_d$  -, für die Kryptonionen ist  $\bar{T}$  jedoch rund 25 mal größer. Dem Wert von  $\bar{T}$  entsprechend kann jedes von einem Wasserstoffion erzeugte primäre Rückstoßatom in der ersten Stufe einer Defektkaskade maximal 6 weitere Targetatome verlagern; entsprechend sind es für Helium- und Kryptonionen 7 bzw. 165 Atome.

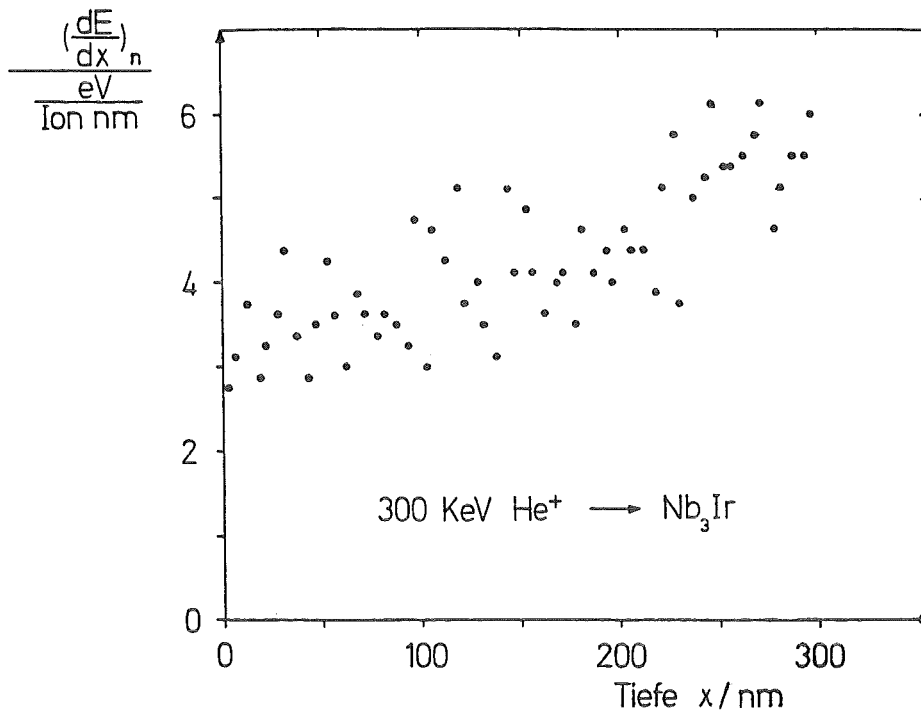
Aus den mittleren freien Weglängen  $\lambda$  folgt, daß in einer 300 nm dicken Schicht nur jedes dritte Wasserstoffion ein Targetatom trifft; dagegen stößt ein Heliumion auf 300 nm mit 5, ein Kryptonion mit rund 125 Targetatomen zusammen, d.h., die größte Defektdichte erwartet man entlang der Bahn des Kryptonions.

Die für die einzelnen Ionensorten unterschiedlichen Werte des nuklearen Energieverlusts  $S_n$  eines Ions pro Targetatom zeigen, daß bei gleicher Ionenfluenz  $\phi t$  verschiedene nukleare Primärenergien  $Q = S_n \cdot \phi t$  pro Targetatom deponiert werden: bei gleicher Fluenz geben die Heliumionen bis zur gleichen Schichttiefe durch Verlagerungsstöße 20 mal mehr Energie ab als die Wasserstoffionen, die Kryptonionen sogar rund 10000 mal mehr. Weil  $Q$  primär für die Entstehung von Defekten verantwortlich ist, sollte es eine geeignete unabhängige Größe sein, die einen direkten Vergleich der Defektproduktion durch verschiedene Ionensorten erlaubt. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich auf einen weiten  $Q$ -Bereich von 0.13 bis 1000 eV/Atom, wobei kleine Werte der deponierten nuklearen Energie (bis 15 eV/Atom) von besonderem Interesse sind.

7a



7b



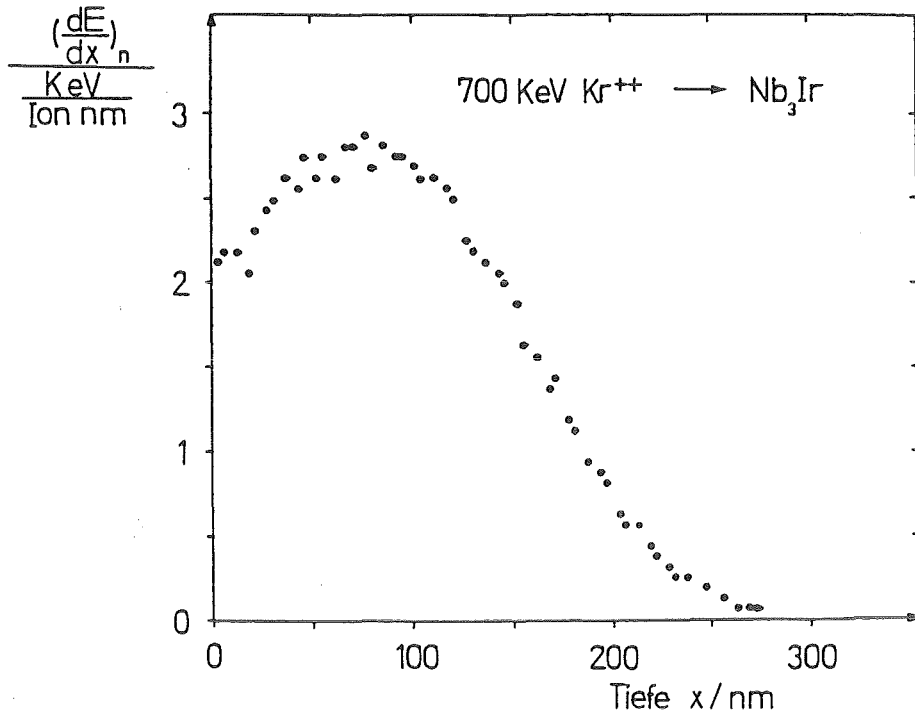


Abb.7: Tiefenverteilung des nuklearen Energieverlustes in Nb<sub>3</sub>Ir für  
a. 300 keV Wasserstoffionen  
b. 300 keV Heliumionen  
c. 700 keV Kryptonionen

Abb.7a,b und c zeigen die Tiefenverteilungen der nuklearen Energieverluste  $(dE/dx)_n$ , die mit Hilfe eines Computerprogramms /17/ berechnet wurden. Für Wasserstoffionen ergibt sich eine Gleichverteilung, d.h.  $(dE/dx)_n$  ist tiefenunabhängig. Für Heliumionen nimmt der nukleare Energieverlust auf 100 nm um 0.95 eV/Ion linear mit der Tiefe zu, während sich für Kryptonionen ein glockenförmiger Verlauf zeigt. Die Kurven lassen sich nach dem oben Gesagten auch als Tiefenverteilung der Defektkonzentration interpretieren: demnach sind die von Wasserstoffionen erzeugten Defekte homogen in der gesamten Schichttiefe verteilt, die Konzentration der von Heliumionen erzeugten Defekte zeigt mit der Schichttiefe einen leichten Anstieg, während sie für Kryptonionen bei 75 nm ein Maximum hat und dann mit zunehmender Tiefe rasch abfällt.

Aus den gezeigten Verteilungen wurden die in Spalte  $S_n$  der Tab. 1 mit \* markierten Werte nach der Gleichung

$$S_n = \frac{1}{N} \frac{1}{d} \int_0^d \left( \frac{dE}{dx} \right)_n dx$$

berechnet (d: Schichtdicke).

Die Unterschiede zwischen den Werten  $S_n$  der einzelnen Ionensorten spiegeln sich in den Defektkonzentrationen  $c_d$  pro Ion wider: auch hier ist  $c_d/\phi t$  für Heliumionen rund 20 mal größer als für Wasserstoffionen und für Kryptonionen rund 12 000 mal (die in Spalte  $c_d/\phi t$  der Tab.1 mit \* markierten Werte wurden mit dem bereits bekannten Computerprogramm /17/ berechnet, in dem ein modifiziertes Kinchin-Pease Modell benutzt wird).

Schließlich zeigen die Werte des Verhältnisses  $3/8 c_r/c_d$ , daß bevorzugt Ersetzungen erzeugt werden, deren Konzentration  $c_r$  zumindest für Wasserstoff- und Heliumionen zu  $c_d$  im ungefähr gleichen Verhältnis steht.

## 2.3 Rutherford-Rückstreuung an dünnen Schichten

### 2.3.1 Rückstreuapparat

Durch einen Beschleuniger vom Van de Graaff-Typ werden  ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen auf eine Energie von 2 MeV gebracht. Die Teilchen treffen in einem parallelen Strahl (Strahlquerschnitt  $1 \text{ mm}^2$ ) senkrecht auf die Probe, die in einer Vakuumkammer (Druck  $1.3 \cdot 10^{-3}$  bis  $1.3 \cdot 10^{-4}$  Pa) auf einen Halter montiert ist. Dieser ist zur Unterdrückung von Sekundärelektronen von einem negativ aufgeladenen Faraday-Becher umgeben. Heliumionen, die unter  $165^\circ$  gegen die Einfallsrichtung an Atomen des Targets rückgestreut werden, werden in einem Siliziumoberflächensperrschichtzähler registriert. Die Ausgangsimpulse des Detektors, deren Höhe proportional zur Energie der nachgewiesenen Heliumionen ist, werden geformt und verstärkt und in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Der Ionenstrom, der während einer Messung auf die Probe fließt, beträgt etwa 15 nA; die gesamte integrierte Ladung hat einen Wert von 20  $\mu\text{C}$ .

### 2.3.2 Bestimmung der Schichtdicke

Der Prozeß, der zur Rückstreuung von Ionen führt, kann für die benutzte Einfallsenergie als elastischer Stoß zwischen zwei isolierten Teilchen der Massen  $M_1$  (Ion) und  $M_2$  (streuendes Targetatom) beschrieben werden /22/. Der Energieverlust des Ions beim elastischen Stoß wird durch den kinematischen Faktor  $K$  angegeben, der als Verhältnis der Energie  $E_1$  nach dem Stoß und der Energie  $E_0$  vor dem Stoß definiert ist:

$$K = E_1 / E_0$$

Unter Anwendung von Energie- und Impulserhaltungssatz findet man für  $K$  im Laborsystem

$$K = \left( \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2$$

mit  $M_1$  = Masse des Ions  
 $M_2$  = Masse des streuenden Targetatoms  
 $\Theta$  = Streuwinkel im Laborsystem

Da  $K$  bei festem Streuwinkel  $\Theta$  und fester Masse  $M_1$  nur von der Masse  $M_2$  des Targetatoms abhängt, kann in mehrkomponentigen Targets durch die zuvor beschriebene Energiemessung eine Massentrennung erreicht werden.

Auf dem Weg bis zum Stoß in der Schichttiefe  $x$  und auf dem Weg nach dem Stoß, der die Flugrichtung des Ions verändert, bis zur Probenoberfläche verliert das Ion Energie durch die inelastische Wechselwirkung mit den Elektronen; dieser Prozeß ändert die Richtung des Ions nicht. Der spezifische Energieverlust  $dE/dx$  (vergl. 2.2.2) hängt von der Art und Geschwindigkeit des Ions und von der Dichte und Zusammensetzung des Targets ab. Damit findet man für die Wege  $x$  und  $x/|\cos\Theta|$  eines Ions, das an die Probenoberfläche rückgestreut wurde (Abb. 8):

$$x = - \int_{E_0}^E dE' / (dE'/dx) \quad \text{und}$$

$$x / |\cos\Theta| = - \int_{KE}^E dE' / (dE'/dx) \quad (\text{vergl. 2.2.3})$$

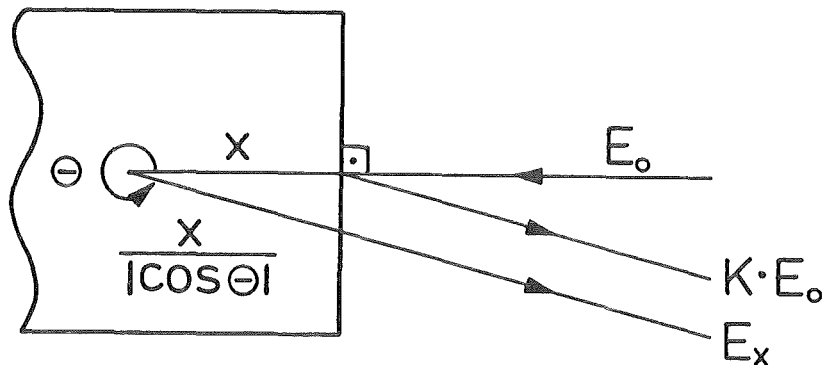


Abb. 8: *Energien von Ionen, die an der Probenoberfläche und in der Tiefe  $x$  unter einem Winkel  $\Theta$  rückgestreut wurden*

E ist die Energie, die das Ion unmittelbar vor dem Stoß mit einem Targetatom hat.

Für dünne Schichten und oberflächennahe Bereiche ist es üblich, für die energieabhängige Funktion  $dE/dx$  einen konstanten Wert anzunehmen; diese Methode heißt Oberflächennäherung.

Aus den beiden Integralen erhält man dann

$$E = E_0 - x \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad \text{und}$$

$$E_x = KE - \frac{x}{|\cos\theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K \cdot E_0} ,$$

wobei die spezifischen Energieverluste für den Weg hinein an der Stelle  $E_0$  und für den Weg heraus an der Stelle  $K \cdot E_0$  genommen werden.

Durch Eliminierung von E erhält man die Differenz  $\Delta E$  der Energien von Ionen, die an der Probenoberfläche und in der Tiefe x rückgestreut wurden:

$$\Delta E = KE_0 - E_x = \left( K \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \right) \cdot x$$

Die Energiedifferenz  $\Delta E$  ist also zur Schichttiefe X proportional; den Proportionalitätsfaktor nennt man Rückstreuenergieverlustparameter [S] :

$$[S] = K \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}$$

Durch die Gleichung  $\Delta E = [S] \cdot x$  kann die Energieskala eines Rückstreupektrums in eine Tiefenskala umgerechnet werden. In der Literatur ist es üblich, statt des spezifischen Energie-



verlustes  $dE/dx$  den Abbremsquerschnitt  $\epsilon$  zu verwenden:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad N: \text{Dichte der Atome im Target}$$

Der Rückstreuenergieverlustparameter für die Streuung eines Ions z.B. an einem Atom der Sorte A in einem zweikomponentigen Target  $A_m B_n$  hat dann die Form

$$[S]_{A_m B_n}^{A_m B_n} = N \cdot (K_A \cdot \epsilon^{A_m B_n} \left|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \cdot \epsilon^{A_m B_n} \left|_{K_A \cdot E_0} \right.)$$

In einem Target der Zusammensetzung  $A_m B_n$  wird der Abbremsquerschnitt nach der Bragg'schen Regel berechnet; sie besagt, daß der Energieverlust in einem mehrkomponentigen Target gleich der Summe der Energieverluste an den einzelnen Komponenten, gewichtet mit ihrer Konzentration, ist. Demnach erhält man für den Abbremsquerschnitt  $\epsilon^{A_m B_n}$  an der Stelle E:

$$\epsilon^{A_m B_n}(E) = m \cdot \epsilon^A(E) + n \cdot \epsilon^B(E)$$

$\epsilon^A, \epsilon^B$  sind die Abbremsquerschnitte der Komponenten A und B. Nach Ziegler und Chu /23/ gilt die halbempirische Darstellung

$$\epsilon = \sum_{i=0}^5 a_i E^i, \quad 0.4 \text{ MeV} \leq E \leq 4 \text{ MeV}$$

Die Polynomkoeffizienten  $a_i$  sind in /23/ tabelliert. Auf diese Weise erhält man bei Rückstreuung von 2 MeV  $^4\text{He}^+$ -Teilchen in den  $\text{Nb}_3\text{Ir}$ -Schichten mit einer Atomdichte von  $5.9 \cdot 10^{22}$  Atome/cm<sup>3</sup> die Rückstreuenergieverlustparameter

$$[S]_{\text{Nb}}^{\text{Nb}_3\text{Ir}} = 1171.26 \text{ eV/nm}$$

$$[S]_{\text{Ir}}^{\text{Nb}_3\text{Ir}} = 1193.12 \text{ eV/nm}$$

### 2.3.3 Bestimmung der atomaren Zusammensetzung

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein rückgestreutes Ion im Detektor nachgewiesen wird, ist durch den Streuquerschnitt  $\sigma = 1/\Omega \int_{\Omega} (d\sigma/d\Omega) d\Omega$  gegeben.  $\Omega$  ist der Raumwinkel, den der Detektor erfäßt. Im betrachteten Energiebereich gilt für die Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatom das Coulomb-Potential (vergl. 2.2.2); daraus ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  im Laborsystem die Rutherfordsche Streuformel:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left( \left( 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right)^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{\left( 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right)^{1/2}}$$

e = Elementarladung

Z<sub>1</sub> = Ordnungszahl des gestreuten Teilchens

Z<sub>2</sub> = Ordnungszahl des streuenden Atoms

θ = Streuwinkel im Laborsystem

Bei senkrechtem Einfall und in Oberflächennäherung, d.h. der Streuquerschnitt  $\sigma$  wird bei der Einfallenergie E<sub>0</sub> genommen, findet man für die Zahl H der registrierten Teilchen:

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

Q = Ladung, die auf die Probe fließt

N = Dichte der Atome im Target

Δx = Tiefenintervall, das durch die Energieweite ΔE eines Kanals des Vielkanalanalysators definiert ist (s. 2.3.4).

Da  $\Delta x = \Delta E/[S]$ , gilt auch

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

Wendet man diese Gleichung auf die Komponenten A und B eines Targets A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> an, erhält man für die Zahl H<sub>A</sub> bzw. H<sub>B</sub> der an A- bzw. B-Atomen rückgestreuten Teilchen

$$H_A = \sigma_A \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_A \cdot \Delta E / [S]_A^{AmBn} \quad \text{und}$$

$$H_B = \sigma_B \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_B \cdot \Delta E / [S]_B^{AmBn}$$

Durch Quotientenbildung erhält man das Konzentrationsverhältnis der Atomsorten A und B:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{m}{n} = \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{[S]_A^{AmBn}}{[S]_B^{AmBn}} \cdot \frac{H_A}{H_B}$$

Für sehr kleine Raumwinkel  $\Omega (\approx 10^{-3} \text{ sterad})$  können die Streuquerschnitte durch die differentiellen Streuquerschnitte angenähert werden. Für das Konzentrationsverhältnis von Nb und Ir in den  $Nb_m Ir_n$ -Schichten,  $m + n = 1$ , gilt:

$$\frac{N_{Nb}}{N_{Ir}} = \frac{1-n}{n} = 3.47 \cdot \frac{H_{Nb}}{H_{Ir}}$$

Die Ir-Konzentration, angegeben in at.%, beträgt

$$n = \frac{100}{1 + 3.47 \frac{H_{Nb}}{H_{Ir}}} \quad \text{at. \%}$$

#### 2.3.4 Auswertung eines Rückstreupektrums

Die in 2.3.3 schon erwähnte Energie  $\Delta E$  pro Kanal wird experimentell aus den Rückstreusignalen zweier verschiedener Massen an einer Probenoberfläche bestimmt (Abb. 9). Als Eichprobe wird eine sehr dünne Al, Ge, Au-Schicht auf einem Kohlenstoffsubstrat verwendet. Für die Energie  $\Delta E$  pro Kanal gilt:

$$\frac{\Delta E}{\text{Kanal}} = \frac{(K_{Au} - K_{Al}) \cdot E_O}{\text{Kanal}_{Au} - \text{Kanal}_{Al}}$$

Mit  $K_{Au} = 0.9232$ ,  $K_{Al} = 0.5556$ ,  $\text{Kanal}_{Au} = 463$ ,  $\text{Kanal}_{Al} = 272$ ,  $E_O = 2 \text{ MeV}$  findet man  $\Delta E / \text{Kanal} = 3.8491 \text{ keV}$ .

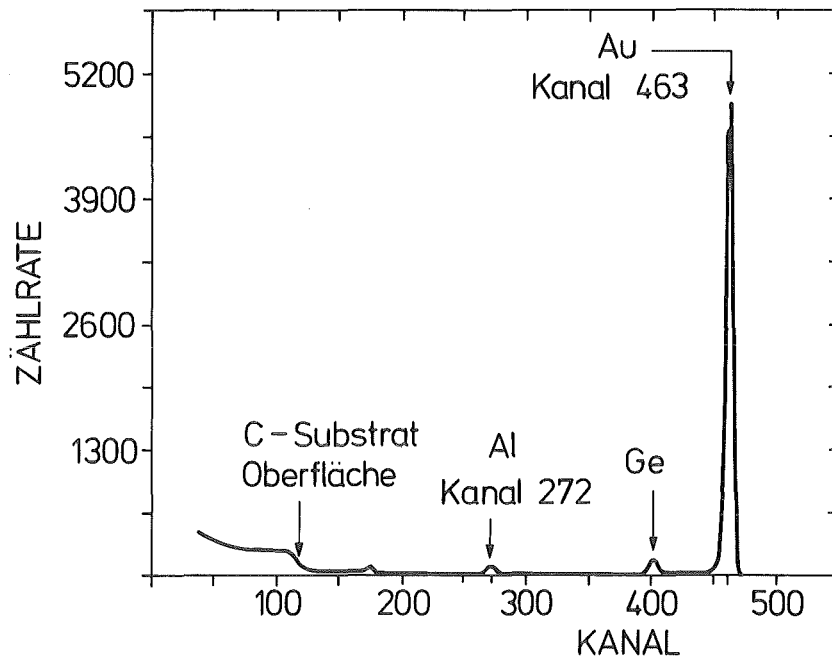


Abb. 9: Rückstreuungsspektrum zur Bestimmung der Energie  $\Delta E$  pro Kanal

Abb. 10 zeigt ein typisches Rückstreuungsspektrum einer Nb-Ir-Schicht. Mit Pfeilen gekennzeichnet sind die hoch- und niederenergetischen Kanten der sich überlappenden Nb- und Ir-Rückstreuungssignale.

In den Abb. 11a und b sind die Rückstreuungssignale der beiden Elemente ohne Substrat getrennt dargestellt. Mit Hilfe des Rückstreuenergieverlustparameters kann die Energieskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden; die Tiefenskalen beider Elemente sind verschieden, weil die Rückstreuenergieverlustparameter unterschiedlich sind. Auf der Tiefenskala wird der hochenergetischen Kante des Spektrums die Schichtoberfläche, der niederenergetischen das Schichtende, wie in beiden Abb. beschrieben, zugeordnet. Werden beide Signale zur Schichtdickenbestimmung herangezogen, mißt man als gemittelte Schichtdicke  $d = 301 \text{ nm}$ . Aus den Zählraten  $H_{\text{Nb}}$  und  $H_{\text{Ir}}$  erhält man für diese Schicht eine Ir-Konzentration von 21.2 at. %.

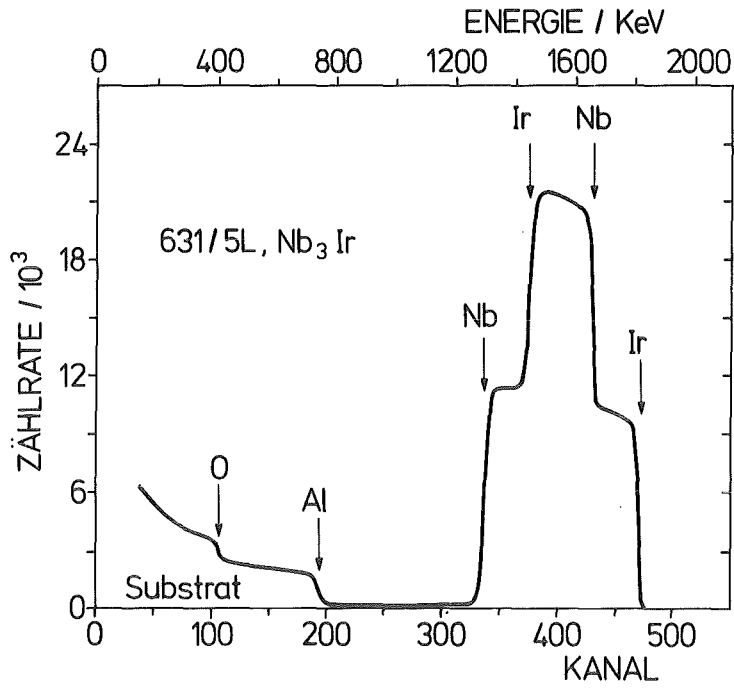
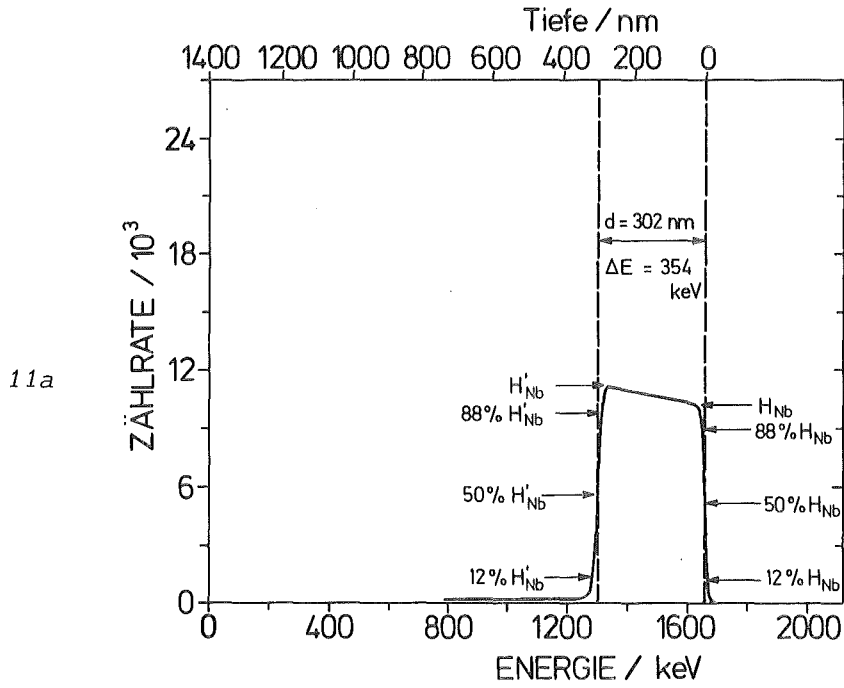


Abb. 10: Rückstreuungsspektrum einer Nb-Ir-Schicht



11b

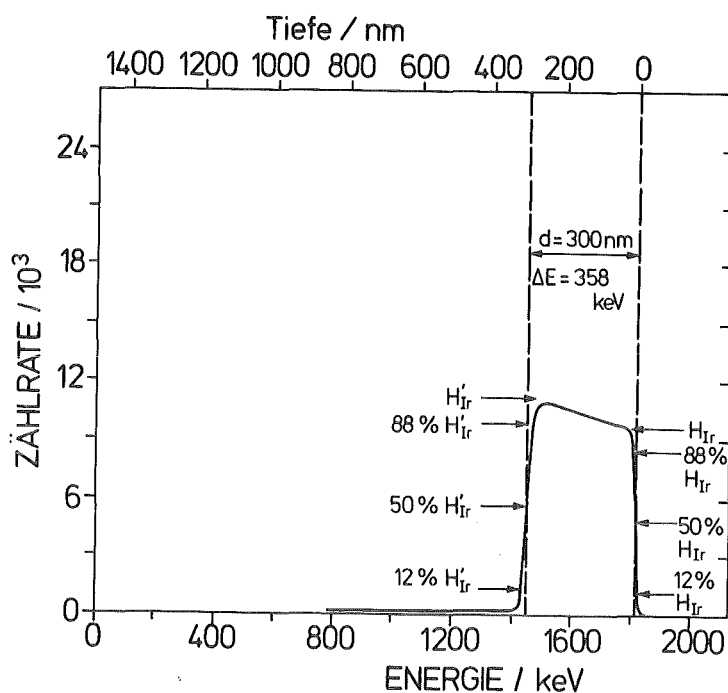


Abb. 11: Trennung der Rückstreusignale der Abb. 10

a. Nb-Signal

b. Ir-Signal

Die Kanten der Rückstreusignale sind verbreitert. Das hat zwei Ursachen:

1. Die hochenergetische Kante wird durch die begrenzte Energieauflösung  $\delta E_r$  des gesamten Nachweissystems (Detektor mit nachfolgender Elektronik) verbreitert.
2. Zur Verbreiterung der niederenergetischen Kante trägt neben der rein instrumentellen Auflösung der statistische Charakter des Energieverlustes der Projektile in der Schicht bei. Dieses sogenannte Energie-Straggling wird durch  $\delta E_s$  gemessen.

Differenziert man beide Kanten des Spektrums, so erhält man Gaußverteilungen mit den FWHM (volle Breite beim halben Maximum)  $\delta E_r$  für die hochenergetische und  $\delta E_{S+r} = ((\delta E_s)^2 + (\delta E_r)^2)^{1/2}$  für die niederenergetische Kante.  $\delta E_r$  und  $\delta E_{S+r}$  können an der hoch- bzw. niederenergetischen Kante direkt gemessen werden: man ermittelt die Differenz der Energien der 88%- und 12%-Punkte, die in den Abb. 11a und b eingezeichnet sind.

Auf diese Weise findet man für die Energieauflösung  $\delta E_r \approx 18$  keV und für das Energie-Stragglung  $\delta E_s \approx 31$  keV. Durch  $\delta E_r$  bzw.  $\delta E_{S+r}$  und den Rückstreuenergieverlustparameter sind die Tiefenauflösungen  $\delta x$  an der Oberfläche bzw. am Schichtende definiert. In Oberflächennäherung erhält man für Nb und Ir

$$\delta x \text{ (Oberfläche)} \approx 15 \text{ nm}$$

$$\delta x \text{ (Schichtende)} \approx 31 \text{ nm}$$

## 2.4 Messung normal- und supraleitender Eigenschaften

### 2.4.1 Restwiderstandsverhältnis und spezifischer Widerstand

Die Messung des Restwiderstandsverhältnisses und des spezifischen Widerstandes erfolgt nach der Vierpunktmethode: vier vergoldete Federstahldrahtkontakte werden auf die Oberfläche der Probe, die sich auf einem Kupferblock befindet, gepreßt. Über die beiden äußeren Kontakte, die an eine Konstantstromquelle angeschlossen sind, fließt ein konstanter Gleichstrom von 400  $\mu$ A; dieser Wert entspricht bei einer Schichtdicke von 300 nm und einer Breite der Probe von 5 mm einer Stromdichte von 27 A / cm<sup>2</sup>. An den beiden inneren Kontakten (Abstand 2.5 mm) wird mit einem Digitalvoltmeter der Spannungsabfall am Widerstand der Probe gemessen. Die Spannungsmessung erfolgt bei Raumtemperatur (RT) und der Temperatur des flüssigen Heliums (4.2 K), wobei die Temperatur durch einen geeichten Ge-Widerstand, der in den Kupferblock eingegossen ist, gemessen wird.

Unter dem Restwiderstandsverhältnis  $r$  versteht man den Quotienten der Widerstände  $R$  bei  $RT$  und der Temperatur des flüssigen Heliums:

$$r = \frac{R(RT)}{R(4.2 \text{ K})} = \frac{U(RT)}{U(4.2 \text{ K})}$$

$U$  bezeichnet den Spannungsabfall bei der jeweiligen Temperatur. Der Schichtwiderstand  $R_s$  folgt bei gemessenem Spannungsabfall  $U$  und konstanter Stromstärke  $I$  aus der Breite  $b$  der Schicht und dem Abstand  $\ell$  der Spannungskontakte:

$$R_s = \frac{U}{I} \cdot \frac{b}{\ell} = R \cdot \frac{b}{\ell}$$

Für die spezifischen Widerstände  $\rho$  bei  $RT$  und  $\rho_0$  bei  $4.2 \text{ K}$  gilt dann

$$\rho = R_s \cdot d \quad \text{und} \quad \rho_0 = R_{s0} \cdot d \quad ,$$

wenn  $d$  die Schichtdicke bedeutet.

Den thermischen Anteil des spezifischen Widerstandes  $\rho_{th}$  bestimmt man als Differenz von  $\rho$  und  $\rho_0$ :

$$\rho_{th} = \rho - \rho_0 \quad .$$

#### 2.4.2 Resistive und induktive Bestimmung der Übergangstemperatur zur Supraleitung

Resistiv wird die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung nach der zuvor beschriebenen Vierpunktmethode bestimmt. Die Messung beruht darauf, daß bei Übergang zur Supraleitung der Gleichstromwiderstand der Schicht verschwindet. Übergangstemperaturen  $T_c$  unterhalb  $4.2 \text{ K}$  können in einem Kryostat durch Abpumpen des Heliumdampfes über dem flüssigen Helium bis zu  $1.1 \text{ K}$  gemessen werden.



Die induktive Methode nutzt den Meißner-Ochsenfeld-Effekt aus: wird eine Probe, die von einem magnetischen Fluß durchsetzt wird (die Magnetfeldstärke muß kleiner als die kritische Feldstärke sein), supraleitend, so werden die Magnetfeldlinien aus der Probe herausgedrängt.

Im Experiment erzeugt eine Erregerspule, die von einem Wechselstrom konstanter Frequenz und Amplitude durchflossen wird, ein magnetisches Wechselfeld, das in einer Sensor-spule eine Wechselspannung induziert. Da die flache Sensorspule unmittelbaren mechanischen Kontakt mit der Schichtoberfläche hat, nimmt die induzierte Spannung in dem Temperaturbereich, in dem die Supraleitung der Schicht eintritt, ab.

Bei beiden Methoden erfolgt der Übergang zur Supraleitung nicht stufenförmig bei einer scharf definierten Temperatur, sondern allmählich in einem engen Temperaturintervall. Das resistiv gemessene Temperaturintervall liegt für die Nb<sub>3</sub>Ir-Schichten einige Zehntel Kelvin höher als das induktiv gemessene. Die resistive Methode reagiert auf das Schichtmaterial mit der höchsten Übergangstemperatur; es genügt ein durchgehender supraleitender Bereich zwischen den Spannungskontakten, damit der Spannungsabfall verschwindet. Zonen innerhalb dieses Bereiches, die bei fallender Temperatur nach und nach supraleitend werden, verbreitern den Übergang in die supraleitende Phase. Nach der induktiven Methode sind größere supraleitende Materialmengen erforderlich, um das Magnetfeld aus der Probe vollständig zu verdrängen. Auch hier verursachen unterschiedliche Übergangstemperaturen in verschiedenen Materialbereichen eine Verbreiterung des Übergangs.

Man definiert die Temperatur, bei der die Signalhöhe-Spannungsabfall bzw. induzierte Spannung - 50 % der Signalhöhe unmittelbar vor Eintritt der Supraleitung beträgt,

als Übergangstemperatur  $T_c$ . Die Übergangsbreite  $\delta T_c$  wird durch die Temperaturdifferenz zwischen dem 90%- und 10%-Punkt charakterisiert; sie ist ein Maß für die Homogenität der Schicht hinsichtlich ihrer supraleitenden Eigenschaften.

## 2.5 Röntgenbeugungsuntersuchungen

### 2.5.1 Apparatives

Für die Untersuchung der Defektstruktur von  $Nb_3Ir$  wird ein Guinier-Dünnschicht-Diffraktometer /24/ nach dem Fokussierungsprinzip von Seeman-Bohlin /25/ mit Monochromator benutzt. In Abb. 12 ist die Geometrie der Anordnung dargestellt. Das vom Strichfokus  $f$  einer Röntgenröhre (Cu-Feinfokusröhre, Betriebsleistung 1.2 kW) divergent ausgehende polychromatische Röntgenlicht wird vom Monochromatorkristall M (Germaniumeinkristall) als monochromatisches ( $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 0.15405$  nm) konvergentes Bündel gebeugt und in  $f'$  auf den Umfang des Diffraktometerkreises mit Radius  $r_{f2} = \pi/180$  mm = 57.3 mm fokussiert. Von  $f'$  geht ein monochromatisches divergentes Strahlenbündel aus, das die Schicht S, die den Diffraktometerkreis tangiert, auf einer Fläche von 18 mm<sup>2</sup> trifft. Um eine möglichst hohe Intensität der von der Schicht gebeugten Röntgenstrahlung zu erhalten, wird der Einstrahlwinkel  $\psi$  zur Oberfläche der Schicht klein gewählt (hier  $\psi = 10^\circ$ ). Dadurch kann die wahre Schichtdicke  $d$  um den Faktor  $1/\sin\psi$  ( $= 5.8$  für  $\psi = 10^\circ$ ) erhöht werden (Abb. 13). Absorption in der Probe und der Winkel der Totalreflexion begrenzen  $\psi$  nach unten. Die an der Schicht gebeugte Strahlung wird auf den Umfang des Diffraktometerkreises fokussiert, auf dem sich der Eintrittsspalt D (Breite 0.5 mm) eines Szintillationszählers mit Sekundärelektronenvervielfacher befindet; eine Mechanik gewährleistet, daß der Eintrittsspalt immer auf die Schicht gerichtet ist.

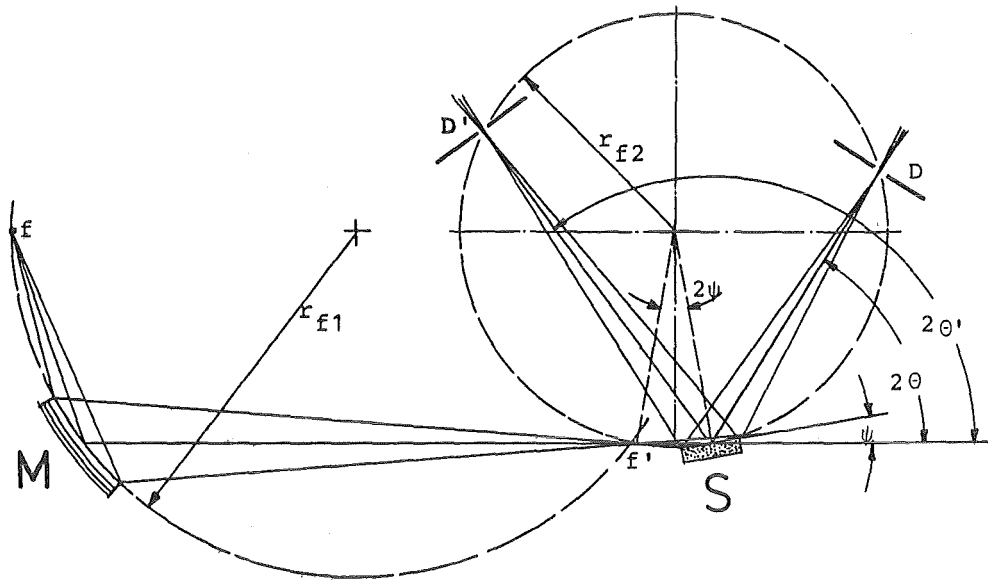


Abb. 12: Geometrie des Seemann-Bohlin-Fokussierungsprinzips

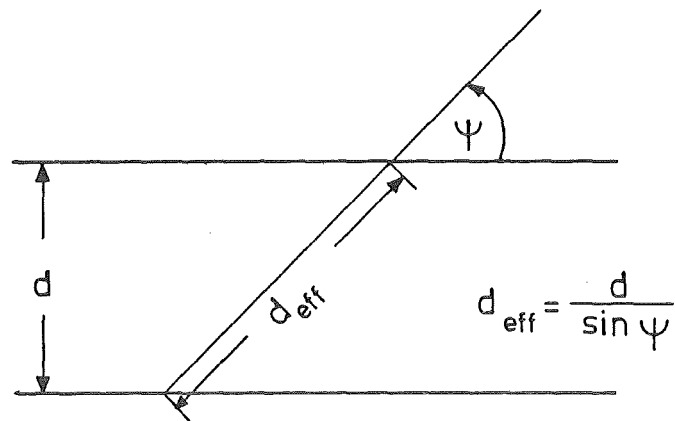


Abb. 13: Effektive Schichtdicke bei kleinem Einstrahlwinkel  $\psi$

Der Zähler wird von einem Motor mit konstanter Winkelgeschwindigkeit bewegt (z.B.  $0.1^\circ/\text{min}$ ) und ist mit einem Vielkanalanalysator von 2040 Kanälen verbunden, der im Multiscaling-Betrieb arbeitet: während eines vorgewählten Zeitintervalls (z.B. 18 sec) wird die Zahl der gemessenen Röntgenquanten in einen bestimmten Kanal eingelesen; mit Beginn eines neuen Intervalls wird die Kanalnummer um eins erhöht. Da sich in dieser Zeit der Zähler um ein konstantes Winkelintervall weiterbewegt, erhält man nach diesem Verfahren die Zuordnung des Beugungswinkels  $\theta$  zur Kanalzahl. Bezeichnet  $\theta_0$  den größten Beugungswinkel, den der Zähler erfassen kann ( $\theta_0 = 75^\circ$ ) und wird  $\theta_0$  die Kanalzahl Null zugeordnet, so entspricht der Kanalzahl  $K$  der Beugungswinkel

$$\theta = \theta_0 - K \cdot \frac{\Delta\theta}{\text{Kanal}}$$

(Mit den zuvor angegebenen Werten für die Winkelgeschwindigkeit und die Länge des Zeitintervalls beträgt die Auflösung  $\Delta\theta/\text{Kanal } 0.03^\circ$ ). Die Eichung des Nullpunktes der  $\theta$ -Skala erfolgt durch eine Röntgenmessung an einem Goldeichpräparat. Dazu dient eine auf Quarz aufgedampfte Goldschicht der Dicke 500 nm mit einem Gitterparameter  $a = 0.40783 \text{ nm} / 26/$ . Das Röntgenspektrum von Gold (fcc-Gitterstruktur) zeigt bei  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung bis zu  $\theta_0 = 75^\circ$  neun Bragg-Reflexe. Aus der Braggschen Gleichung (siehe 2.5.2) kann der Beugungswinkel jedes Reflexes berechnet werden. Trägt man die gemessenen Beugungswinkel über den berechneten Beugungswinkeln  $\theta_{\text{cal}}$  auf, so liegen die Punkte im allgemeinen nicht alle auf der ersten Winkelhalbierenden, d.h.  $\theta \neq \theta_{\text{cal}}$ . Den Zusammenhang zwischen den gemessenen Beugungswinkeln und denen, die den wahren Gitterparameter  $a$  liefern, erhält man durch eine Ausgleichsgerade der Form  $\theta_{\text{korr}} = A \cdot \theta_{\text{cal}} + B$ . Zur Bestimmung von Gitterparametern, die im folgenden beschrieben wird, müssen deshalb die gemessenen Beugungswinkel  $\theta$  mit Hilfe der Parameter  $A$  und  $B$  nach der Gleichung  $\theta_{\text{korr}} = (\theta - B)/A$  korrigiert werden. Auf diese Weise erhält der Gitterparameter von Gold die Bedeutung eines Bezugswertes aller Gitterparameterangaben.

### 2.5.2 Bestimmung des Gitterparameters

Die Gitterparameter der aufgedampften und bestrahlten  $Nb_3Ir$ -Schichten werden nach der Bragg'schen Gleichung  $\lambda = 2d \sin\theta$  bestimmt.  $\lambda$  ist die Wellenlänge der  $Cu_{K\alpha 1}$ -Linie,  $\theta$  der Beugungswinkel und  $d$  der Netzebenenabstand, aus dem der Gitterparameter  $a$  der A15-Struktur mit kubischer Elementarzelle aus  $a = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$  folgt.  $h, k, l$  sind die Millerschen Indizes der reflektierenden Netzebenenchar.

Abb. 14 zeigt ein typisches Röntgenspektrum der A15-Verbindung  $Nb_3Ir$ . Das Spektrum enthält im Beugungswinkelbereich  $12^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$  23 Reflexe, die durch ihre Millerschen Indizes  $hkl$  gekennzeichnet sind. Der Beugungswinkel eines Reflexes wird an der Stelle des Maximums abgelesen und in der zuvor beschriebenen Weise korrigiert.

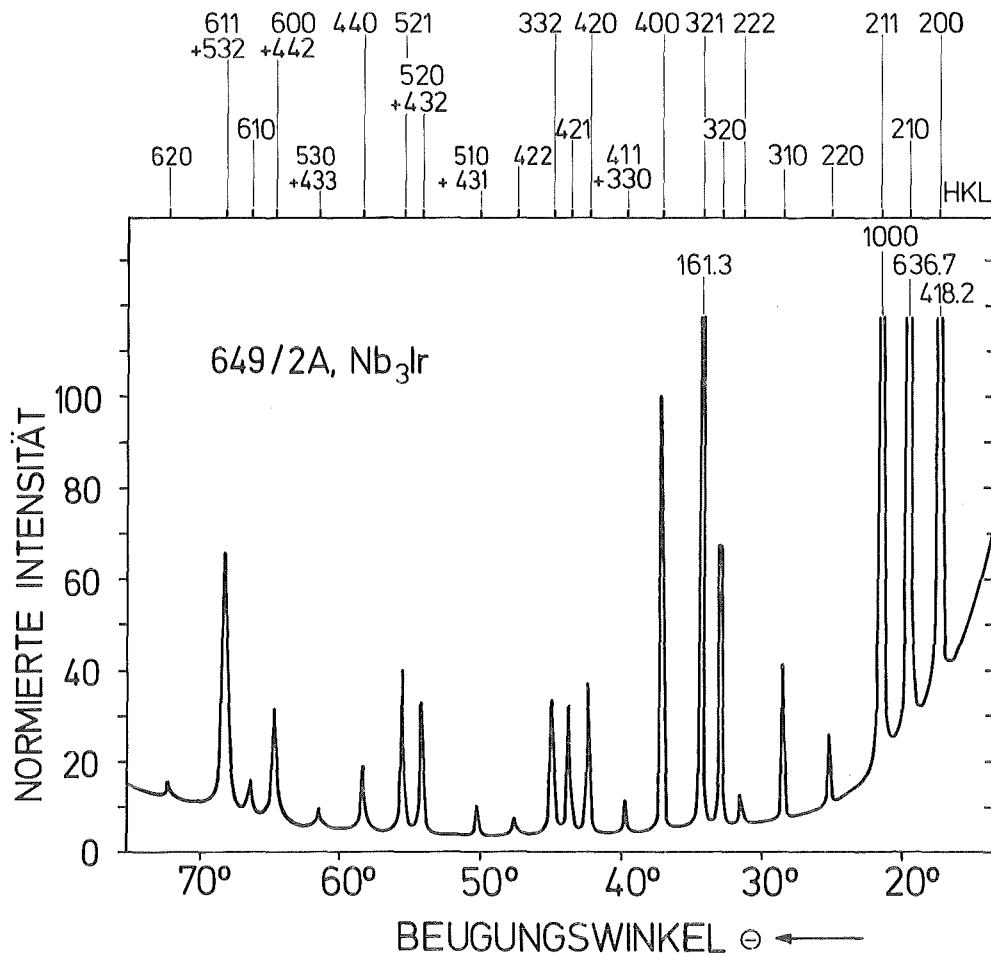


Abb. 14: Röntgenspektrum der A15-Verbindung  $Nb_3Ir$  (649/2A ist die Bezeichnung der Probe, vergl. Tabelle 3).



$$\varepsilon_{\phi} = - \varepsilon_1 \cos 2\phi \quad (*)$$

$\varepsilon_{\phi}$  entspricht der relativen Änderung  $\Delta a/a_0 = (a-a_0)/a_0$  des Gitterparameters  $a_0$ , der nicht durch die elastische Spannung verändert wird.  $a$  bezeichnet die gemessenen Werte, die sich von  $a_0$  um  $\Delta a$  unterscheiden.

Die Geometrie nach Seemann-Bohlin erlaubt es, die Neigung  $\phi$  der Normalen der reflektierenden Netzebene gegen die Schichtnormale aus Beugungswinkel  $\theta$  und Einfallswinkel  $\psi$  des Röntgenstrahls zu bestimmen:

$$\phi = \theta - \psi$$

$\varepsilon_1$  ist die Dehnung in x-Richtung parallel zur Schichtoberfläche. Für  $\varepsilon_1$  in x-,  $\varepsilon_2$  in y- und  $\varepsilon_3$  in z-Richtung ergibt sich unter der Annahme, daß die Spannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  in der Schichtebene gleich sind und  $\sigma_3$  senkrecht zur Schichtoberfläche verschwindet:

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

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

mit  $E$  = Elastizitätsmodul und

$\nu$  = Poissonsche Zahl.

Mit dem üblichen Wert  $\nu = 1/3$  folgt

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_3$$

Aus Gleichung (\*) folgt ein linearer Zusammenhang zwischen den für jeden Reflex  $hkl$  gemessenen Gitterparametern  $a$  und  $\cos 2\phi$ :

$$a = - \frac{2\sigma_1}{3E} a_0 \cdot \cos 2\phi + a_0$$

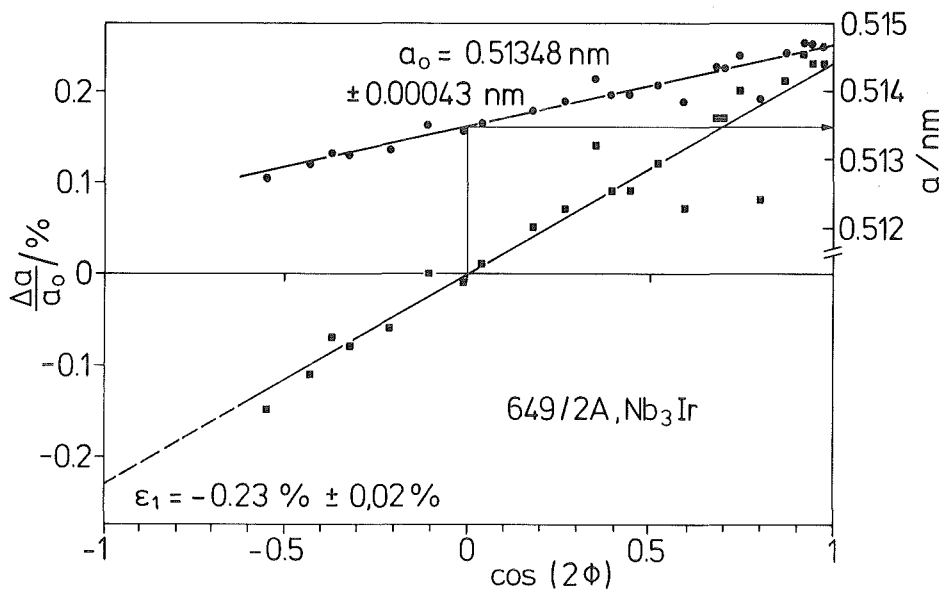


Abb. 16: Bestimmung von Gitterparameter  $a_0$  und Dehnung  $\epsilon_1$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 16 dargestellt. Durch die gemessenen Punkte wird eine Ausgleichsgerade gelegt, und die Interpolation an der Stelle  $\cos 2\phi = 0$  ergibt den Gitterparameter  $a_0$  der Schicht im spannungsfreien Zustand.

Mit bekanntem  $a_0$  erhält man durch Auftragung von  $\Delta a/a_0$  über  $\cos 2\phi$  und Extrapolation des linearen Verlaufs nach der Stelle  $\cos 2\phi = -1$  die Dehnung  $\epsilon_1$  (Abb. 16). Ist  $\epsilon_1$  positiv, so ist die Schicht in x- und y-Richtung gedehnt und in z-Richtung kompressiv verspannt. Bei negativem  $\epsilon_1$  ist sie in z-Richtung gedehnt, in x- und y-Richtung kompressiv verspannt.

### 2.5.3 Intensitätsmessungen

Gemessen werden die integralen Intensitäten der Bragg-Reflexe der aufgedampften und schrittweise bestrahlten Schicht bei RT. Wie das Röntgenspektrum in Abb. 14 zeigt, sitzen die Reflexe über einem Untergrund, dessen Höhe beugungswinkelabhängig ist. Dieser entsteht im wesentlichen dadurch, daß an Luft gestreute Röntgenquanten des Primärstrahls im Detektor registriert werden. Für kleine und große Beugungs-



winkel zeigt er einen parabelförmigen Verlauf, weil sich der Detektor in diesen Winkelbereichen nahe am Primärstrahl befindet und geht in einen annähernd konstanten Verlauf über, wenn sich der Zähler vom Primärstrahl entfernt.

Linke und rechte Flanke eines Reflexes gehen asymptotisch in den Untergrund über (Abb. 17). Um die Reflexbreite am Grund festzulegen, werden die Flanken links und rechts durch geeignete Kanäle  $K_\ell$  bzw.  $K_r$  abgeschnitten. Gebildet wird die Summe  $I'$  der Inhalte  $N$  aller Kanäle  $K$  zwischen  $K_\ell$  und  $K_r$ :

$$I' = \sum_{K=K_\ell}^{K_r} N(K)$$

In dieser Summe ist der Untergrund mitenthalten; um eine Untergrundkorrektur der Summe  $I'$  durchzuführen, wird der Untergrund links und rechts des Reflexes betrachtet. Durch Mittelung der Kanalinhalt  $N$  über z.B. 4 Kanäle  $K_\ell-2$  bis  $K_\ell-5$  links bzw.

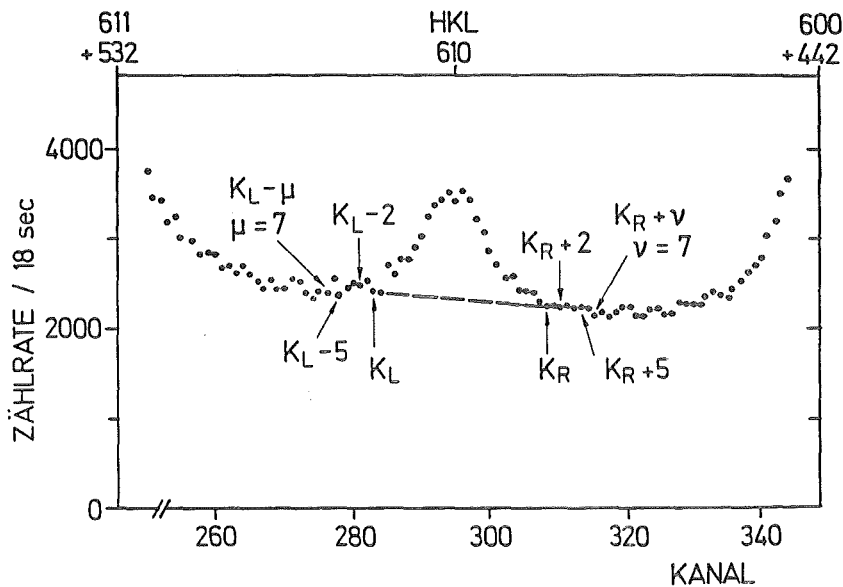


Abb. 17: 610-Bragg-Reflex des Röntgenspektrums, wie er auf dem Bildschirm des Vielkanalanalysators dargestellt wird

$K_r+2$  bis  $K_r+5$  rechts erhält man einen mittleren Untergrund  $U_\ell$  bzw.  $U_r$  pro Kanal. Zwischen den Werten  $U_\ell$  und  $U_r$  wird der Verlauf des Untergrundes unter dem Reflex linear interpoliert, so daß für die integrale Intensität  $I$  des Reflexes gilt:

$$I = I' - (K_r - K_\ell + 1) \cdot \frac{U_\ell + U_r}{2}$$

(Geometrisch bedeutet dies, daß von der Fläche  $I'$  die Fläche eines Trapezes subtrahiert wird. Deshalb heißt diese Art der Untergrundkorrektur Trapezkorrektur).

Um statistische Schwankungen des Untergrundes auszugleichen, werden  $U_\ell$  und  $U_r$  zusätzlich durch Mittelung über die Inhalte  $N$  von mehr als 4 Kanälen, nämlich von Kanal  $K_\ell-2$  bis  $K_\ell-\mu$  bzw.  $K_r+2$  bis  $K_r+\nu$ , bestimmt, wobei sich  $\mu$  und  $\nu$  danach richten, wie weit der benachbarte Reflex entfernt ist und wie steil der Untergrund ansteigt. Schließlich werden die Kanalinhalte  $N(K_\ell)$  und  $N(K_r)$  - besonders in dem Bereich, in dem der Untergrund steil ansteigt - als repräsentativ für den Untergrund betrachtet. Aus den drei Werten, die man auf diese Weise erhält, wird die integrale Intensität  $I$  des Reflexes als arithmetisches Mittel bestimmt. Als Abschätzung des Fehlers  $\Delta I$  der Intensitätsmessung (siehe Anhang) dient der Betrag des Maximums der Residuen (unter dem Residuum versteht man die Differenz zwischen gemessenem Wert und Mittelwert).

An den beschriebenen Verfahren werden die grundsätzlichen Schwierigkeiten der Untergrundkorrektur deutlich:

1. Die Wahl der Kanäle  $K_\ell$  und  $K_r$  kann nicht eindeutig getroffen werden. Aus diesem Grund werden einzelne Reflexe, die zur Bestimmung von Defektgrößen herangezogen werden (siehe 2.5.4) mehrfach, mit jeweils verschiedenen  $K_\ell$  und  $K_r$ , ausgewertet.

2. Benachbarte Reflexe können so dicht zusammenliegen, daß der Untergrund zwischen ihnen nicht erkennbar wird. In diesem Fall wird  $U_r = U_l$  für den einen und  $U'_l = U'_r$  für den anderen Reflex angenommen.

Mit fortwährender Betriebsdauer der Röntgenröhre nimmt die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls ab. Um neuere Intensitätsmessungen mit älteren vergleichen zu können - wie es bei der Bestimmung von Defektgrößen in 2.5.4 geschieht -, muß dieser Verlust an Primärintensität berücksichtigt werden. Dazu wird vor jeder neuen Messung die integrale Intensität des 311-Reflexes einer Goldschicht in der zuvor beschriebenen Weise bestimmt. Ist A die Intensität des 311-Reflexes vor Messung der unbestrahlten Schicht, B die Intensität dieses Reflexes vor Messung der bestrahlten Schicht, so gilt für die korrigierte Intensität I eines Reflexes  $hk\ell$  der bestrahlten Schicht:

$$I = I_{\text{gem}} \cdot \frac{A}{B}$$

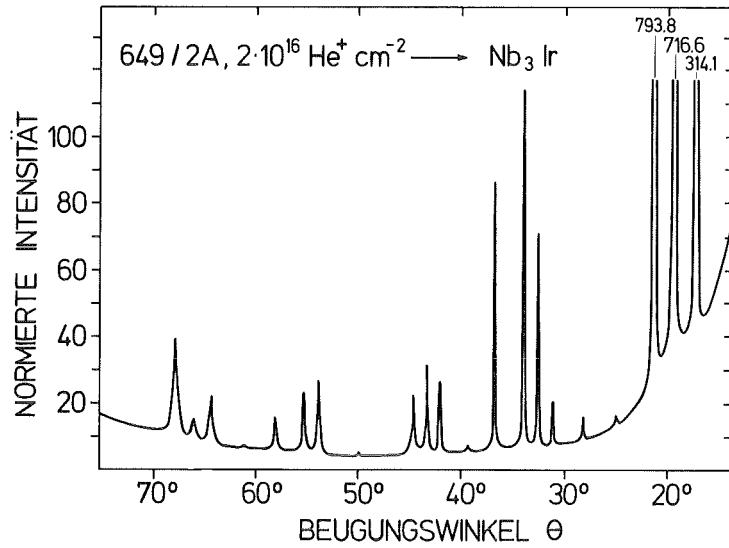
#### 2.5.4 Ermittlung von Defektgrößen

Die Erzeugung von Defekten durch Ionenbeschuß der Schichten wurde bereits in 2.2.4 beschrieben. Wie die Abb. 18a und b zeigen, reagieren die Intensitäten der Bragg-Reflexe empfindlich auf den Ionenbeschuß.

Deshalb können durch Analyse der gemessenen integralen Intensitäten quantitative Aussagen über verschiedene Defektgrößen gewonnen werden.

Für die integrale Intensität I eines Reflexes  $hk\ell$  gilt nach /28/:

18a



18b

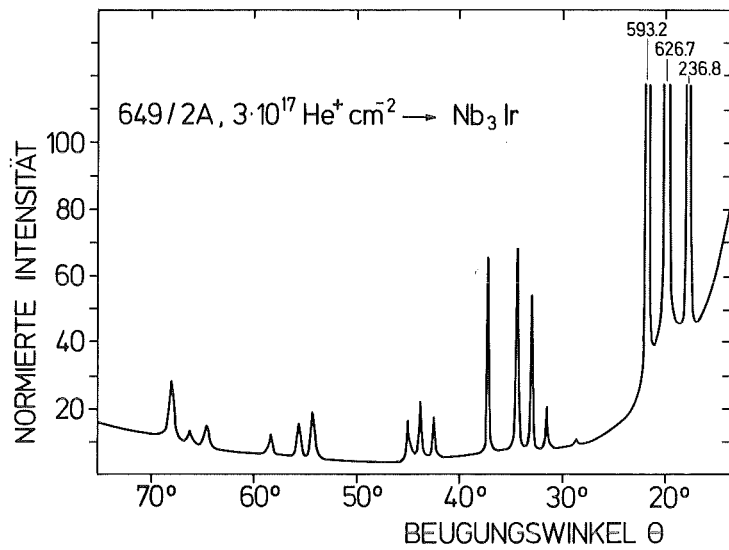


Abb. 18: Röntgenspektren einer  $\text{He}^+$ -bestrahlten Schicht. Die Normierung erfolgt wie in Abb. 14 auf das Maximum des 211-Reflexes.

$$I_{hkl} = K \cdot V \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2w} \quad (1)$$

mit  $K$  = Proportionalitätsfaktor, der u.a. alle beugungswinkelabhängigen Intensitätsfaktoren beinhaltet.

$V$  = Volumen des kristallinen Materials

$F_{hkl}$  = Strukturfaktor

$e^{-2w}$  = Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor beschreibt die Intensitätsabnahme aufgrund der thermischen Bewegung der Atome und aufgrund statischer Auslenkungen. Für den Exponenten W gilt:

$$W = B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

( $\theta$  = Braggwinkel,  $\lambda$  = Wellenlänge).

Der sogenannte Temperaturfaktor B ist zur mittleren quadratischen Auslenkung  $\overline{u_{\perp}^2}$  der Atome senkrecht zur reflektierenden Netzebene direkt proportional und besteht aus einer thermischen und statischen Komponente:

$$B = 8 \pi^2 \overline{u_{\perp}^2}$$
$$\overline{u_{\perp}^2} = \overline{u_{\text{therm}}^2} + \overline{u_{\text{stat}}^2}$$

Die Addition der thermischen und statischen Komponente ist nur unter der Voraussetzung gerechtfertigt, daß die statischen Auslenkungen das dynamische Verhalten des Gitters nicht beeinflussen. Weiterhin ist Gleichung (1) nur gültig, wenn Annahmen bezüglich der Amplitude und Verteilung der statischen Auslenkungen vorausgesetzt werden (Modell kleiner statistisch verteilter Auslenkungen, die isotrop und unabhängig voneinander sind, wie es sich z.B. durch eine Momentaufnahme eines schwingenden Gitters ergibt).

Gemessen werden die Intensitäten  $I_{hkl}^O$  der unbestrahlten Schicht und die Intensitäten  $I_{hkl}^D$  nach jeder Bestrahlung. Für den Quotienten dieser Intensitäten gilt nach Gleichung (1):

$$\frac{I_{hkl}^D}{I_{hkl}^O} = \frac{K_D}{K_O} \cdot \frac{V_D}{V_O} \cdot \frac{|F_{hkl}^D|^2}{|F_{hkl}^O|^2} \cdot \frac{e^{-2(W_O+W_D)}}{e^{-2W_O}} \quad (2)$$

In der folgenden Näherung bleibt eine Änderung des Beugungswinkels  $\theta$  des Reflexes  $hkl$  durch die Bestrahlung unberücksichtigt (im Experiment wird eine Verschiebung der Bragg-Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln hin beobachtet; darauf beruht die Mes-

sung der Gitteraufweitung, siehe 3.2.3.2 . Eine Abschätzung zeigt, daß die Verschiebung bei einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{17} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  maximal 0.8 % beträgt.  $\sin^2\theta/\lambda^2$  nimmt durch die Winkelverschiebung maximal um 1.6 % ab. Diese Änderungen sind vernachlässigbar, weil ihre Berücksichtigung keine erhöhte Genauigkeit der gewonnenen Resultate brächte und eine übersichtliche Auswertung erschwert).

Deshalb wird  $K_D/K_O = 1$  gesetzt, und man erhält:

$$\frac{I_{hkl}^D}{I_{hkl}^O} = C \cdot \frac{|F_{hkl}^D|^2}{|F_{hkl}^O|^2} \cdot e^{-2W_D} \quad (3)$$

mit  $C = V_D/V_O$ . Der thermische Debye-Waller-Faktor  $e^{-2W_O}$ ,  $W_O = 8\pi^2 \frac{u_{\text{therm}}^2}{u_{\text{stat}}^2} \cdot \sin^2\theta/\lambda^2$  fällt also heraus, und  $e^{-2W_D}$ ,  $W_D = 8\pi^2 \frac{u_{\text{therm}}^2}{u_{\text{stat}}^2} \cdot \sin^2\theta/\lambda^2$  beschreibt die Intensitätsabnahme durch strahleninduzierte statische Auslenkungen. Durch Logarithmieren erhält Gleichung (3) die Form

$$\ln \frac{I_{hkl}^D}{I_{hkl}^O} = -2B \sin^2\theta/\lambda^2 + \ln \left( C \cdot \frac{|F_{hkl}^D|^2}{|F_{hkl}^O|^2} \right) \quad (4),$$

die erstmals von Linker /29/ vorgeschlagen wurde und als modifizierter Wilson-Plot bezeichnet wird.

Die Strukturamplituden  $|F_{hkl}|$  der Bragg-Reflexe einer A15-Verbindung können berechnet werden. Dazu muß man den Grad der Ordnung auf den Gitterplätzen a und b der A- und B-Atome betrachten, d.h., es muß die Zahl der A-Atome auf b-Plätzen und die Zahl der B-Atome auf a-Plätzen berücksichtigt werden. Bei Ionenbeschuß einer Schicht werden Gitterplatzwechsel durch elementare Ersetzungsstöße (siehe 2.2.4) bewirkt. Im vollkommen geordneten Zustand sitzen alle A-Atome auf a-Plätzen und entsprechend alle B-Atome auf b-Plätzen. Der vollkommen ungeordnete Zustand entsteht durch statistische Verteilung aller Atome auf alle

Gitterplätze. Da auch Zwischenzustände vorkommen, wird der sogenannte Bragg-Williams-Fernordnungsparameter eingeführt /30/; dieser Parameter soll im Fall vollkommener Unordnung 0 sein, bei vollkommener Ordnung 1 werden. Für die a-Plätze lautet er

$$S_a = \frac{r_a - (1-\beta)}{1 - (1-\beta)}$$

und für die b-Plätze

$$S_b = \frac{r_b - \beta}{1 - \beta}$$

$r_a$  = Bruchteil der a-Plätze, die von A-Atomen besetzt sind

$r_b$  = Bruchteil der b-Plätze, die von B-Atomen besetzt sind

$\beta$  = Anteil der B-Atome in der Verbindung  $A_{1-\beta}B_\beta$ .

Der Ordnungsparameter  $S_a$  bzw.  $S_b$  ist 0, wenn die Häufigkeit der Besetzung eines der a- oder b-Untergitter nur dem Anteil der betreffenden Atomsorte A bzw. B im Gesamtgitter entspricht, d.h.  $r_a = 1-\beta$  oder  $r_b = \beta$ . Sitzen alle Atome auf den richtigen Untergittern, also  $r_a = r_b = 1$ , so ist  $S_a = S_b = 1$ .

Da  $\beta = \frac{3}{4} (1-r_a) + \frac{1}{4} r_b$ , sind  $S_b$  und  $S_a$  bzw.  $r_b$  und  $r_a$  durch folgende Gleichungen verknüpft:

$$S_b = \frac{3\beta}{1-\beta} S_a$$

$$r_b = 3(r_a - 1) + 4\beta$$

Deshalb wird die Fernordnung einer Schicht der Zusammensetzung  $A_{1-\beta}B_\beta$  durch einen Parameter, üblicherweise  $S_a$ , vollständig beschrieben. Für stöchiometrische Zusammensetzung,  $\beta=0.25$ , wird  $S_a = S_b = S$ .

Zur Berechnung der Strukturamplituden  $|F_{hkl}|$  werden die effektiven Atomformfaktoren  $f_a$  und  $f_b$  der Gitterplätze a und b benötigt; diese erhält man durch Mittelung über die Atomform-

faktoren der Atome A und B,  $f_A$  und  $f_B$ , entsprechend der Besetzung der a- und b-Plätze mit A- und B-Atomen:

$$\begin{aligned} f_a &= r_a f_A + (1-r_a) f_B \\ f_b &= (1-r_b) f_A + r_b f_B \end{aligned}$$

oder unter Verwendung von  $\beta$  und  $S_a$ :

$$\begin{aligned} f_a &= (1-\beta(1-S_a)) f_A + \beta(1-S_a) f_B \\ f_b &= (1-\beta(1+3S_a)) f_A + \beta(1+3S_a) f_B \end{aligned}$$

Für den Strukturfaktor  $F_{hkl}$  gilt damit

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_a \sum_a \exp(2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a)) \\ &+ f_b \sum_b \exp(2\pi i(hx_b + ky_b + lz_b)), \end{aligned}$$

wobei sich die Summation über alle Plätze a und b der Elementarzelle (siehe Kap. 1) erstreckt.

Die Berechnung der Strukturamplituden  $|F_{hkl}|$  der Reflexe hkl der A15-Struktur zeigt, daß einzelne Reflexe zu Reflexgruppen zusammengefaßt werden können /31/. Die Strukturamplituden der Reflexe einer Gruppe haben die gleiche funktionale Abhängigkeit von  $\beta$ ,  $S_a$ ,  $f_A$  und  $f_B$ . Während  $\beta$  und  $S_a$  hkl-unabhängige Parameter sind, müssen  $f_A$  und  $f_B$  an der Stelle  $\sin\theta_{hkl}/\lambda$  betrachtet werden ( $\theta_{hkl}$  bedeutet den Beugungswinkel des Reflexes hkl).

Die Reflexgruppen sind in Tab. 2 angegeben. Setzt man  $|F_{hkl}^O|$  mit  $S_a \equiv S_a^O$  und  $|F_{hkl}^D|$  mit  $S_a \equiv S_a^D$  in Gleichung (4) ein, so erhält man für die Reflexe der ersten Gruppe:

$$\ln \frac{I_{hkl}^D}{I_{hkl}^O} = -2B \sin^2 \theta / \lambda^2 + \ln \left( C \cdot \left( \frac{\beta(1+S_a^D) \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right) + 1}{\beta(1+S_a^O) \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right) + 1} \right)^2 \right) \quad (5)$$



Tabelle 2 Strukturamplituden der zu Gruppen zusammengefaßten Reflexe der A15-Struktur

Reflexgruppe	h	k	l	Strukturamplitude
1	2	0	0	$ F_{hkl}  = 4((1-\beta(1+S_a))f_A + \beta(1+S_a)f_B)$
	2	1	1	
	3	2	1	
	4	2	0	
	3	3	2	
	5	2	1	
	600 + 611	+ 442	+ 532	
2	4	0	0	$ F_{hkl}  = 8((1-\beta)f_A + \beta f_B)$
	4	4	0	
3	2	1	0	$ F_{hkl}  = 4((1-\beta(1-S_a))f_A + \beta(1-S_a)f_B)$
	3	2	0	
	4	2	1	
	520 + 6	+ 432	1 0	
	6	1	0	
4	2	2	0	$ F_{hkl}  = 8\beta S_a (f_B - f_A)$
	3	1	0	
	411 + 4	+ 330	2 2	
	510 + 530	+ 431	+ 433	
	6	2	0	
5	2	2	2	$ F_{hkl}  = 4((\beta(1-3S_a)-1)f_A - \beta(1-3S_a)f_B)$

( $S_a^O$  ist der Fernordnungsparameter der unbestrahlten,  $S_a^D < S_a^O$  der bestrahlten Schicht. Im Rahmen dieser Arbeit ist  $B \equiv Ir$  und  $A \equiv Nb$ ).

Im untersuchten Beugungswinkelintervall  $12^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$  ( $1.35 \text{ nm}^{-1} \leq \sin\theta/\lambda \leq 6.27 \text{ nm}^{-1}$ ) ist der Quotient  $f_B/f_A$  nur schwach von  $\sin\theta/\lambda$  abhängig und kann deshalb näherungsweise als konstant angenommen werden (Abb. 19). Das bedeutet, daß der Zusammenhang zwischen  $\ln(I_{hkl}^D/I_{hkl}^O)$  und  $\sin^2\theta/\lambda^2$  linear ist. Die Steigung der Ausgleichsgerade durch die gemessenen Punkte liefert die quadratische statische Auslenkung  $\overline{u_{Stat}^2}$ , gemittelt über Atome A und B.

Eine Sonderstellung nehmen die beiden Reflexe 400 und 440 der zweiten Reflexgruppe ein: ihre Strukturamplitude ist vom Fernordnungsparameter unabhängig, und deshalb wird in Gleichung (3)  $|F_{hkl}^D| = |F_{hkl}^O|$  gesetzt. Für das Verhältnis C der Volumina des reflektierenden Materials der bestrahlten und unbestrahlten Schicht folgt

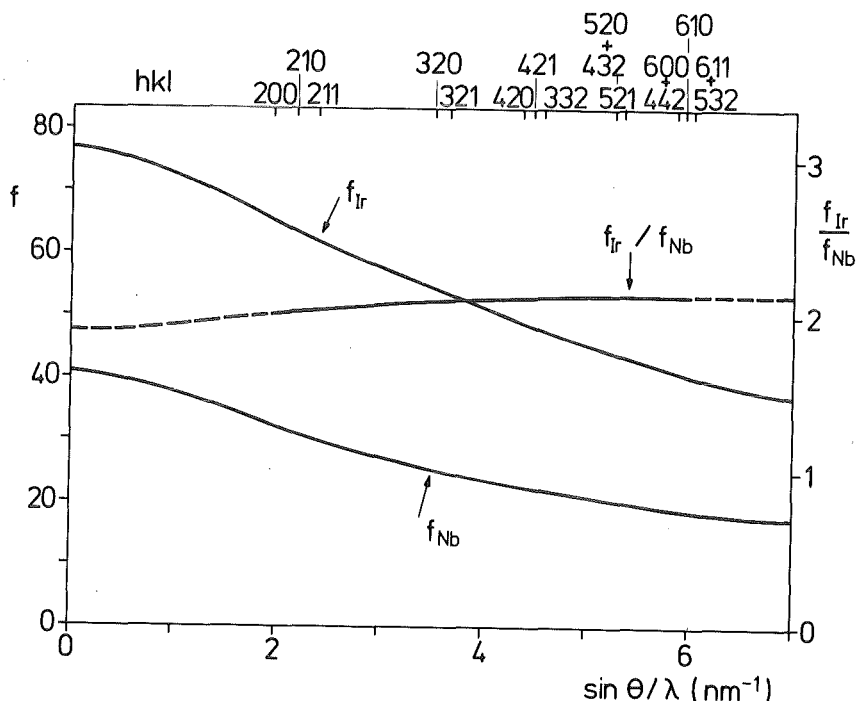


Abb. 19: Atomformfaktoren von Nb und Ir und ihr Quotient als Funktion von  $\sin\theta/\lambda$

$$C = \frac{I_{hkl}^D}{I_{hkl}^O} \cdot e^{2B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (6),$$

wobei  $hkl = 400$  oder  $440$ . Mit dem zuvor bestimmten Faktor  $B$  und den gemessenen Intensitäten kann  $C$  berechnet werden.

Die Strukturamplitude der Reflexe der dritten Gruppe unterscheidet sich von der der ersten Gruppe nur im Vorzeichen von  $S_a$ . Aus Gleichung (5) folgt der modifizierte Wilson-Plot dieser Reflexgruppe, wenn  $S_a^D$  durch  $-S_a^D$  und  $S_a^O$  durch  $-S_a^O$  ersetzt wird. Zum Strukturfaktor  $F_{hkl}$  trägt nur die Summe über die Kettenplätze  $a$  bei, während die Summe über die Plätze  $b$  für die Reflexe dieser Gruppe Null ergibt. Der modifizierte Wilson-Plot erlaubt deshalb eine Separation der Atome auf den Kettenplätzen: aus seiner Steigung gewinnt man die nur über Kettenatome gemittelte quadratische statische Auslenkung.

Für den modifizierten Wilson-Plot der Reflexe der vierten Gruppe findet man durch Einsetzen der Strukturamplituden in Gleichung (4):

$$\ln \frac{I_{hkl}^D}{I_{hkl}^O} = -2B \sin^2 \theta / \lambda^2 + \ln \left( C \cdot \left( \frac{S_a^D}{S_a^O} \right)^2 \right)$$

Der Achsenabschnitt  $n$  liefert das Verhältnis  $S_a^D/S_a^O$  der Fernordnungsparameter der bestrahlten und unbestrahlten Schicht:

$$S_a^D/S_a^O = (e^n/C)^{1/2},$$

wobei  $C$  nach Gleichung (6) bestimmt wird. Aus der Steigung  $-2B$  kann - analog zu den Reflexen der ersten Gruppe - die über Atome  $A$  und  $B$  gemittelte quadratische statische Auslenkung bestimmt werden. Man erhält für die bestrahlten  $Nb_3Ir$ -Schichten die gleichen Resultate, allerdings mit einem größeren Fehler behaftet, denn die Meßpunkte dieser vierten Reflexgruppe streuen stärker als die der ersten.

Relativ zu den übrigen Reflexen zeigen die Reflexe der vierten Gruppe die schwächsten Intensitäten (siehe Abb. 14), weil diese zum Quadrat der Differenz der Atomformfaktoren direkt

proportional sind. Der Unterschied der Atomformfaktoren von Nb (Z=41) und Ir (Z=77) ist jedoch so groß (s. Abb. 19), daß sich die Reflexe vom Untergrund abheben (im Fall von Nb und Ge (Z = 32) z.B. ist die Differenz der Atomformfaktoren viel kleiner, so daß die hier diskutierte Reflexgruppe im Untergrund des Spektrums verschwindet).

Die Intensitäten der Reflexe dieser vierten Gruppe reagieren empfindlich auf Gitterplatzwechsel, da  $|F_{hkl}| \propto S_a$ . Die Reflexintensitäten sind maximal für  $S_a = 1$ , d.h. vollkommene Ordnung: das Untergitter a wird nur von A-Atomen, das Untergitter b nur von B-Atomen besetzt. Man spricht von einer Überstruktur. Durch Platzwechsel werden die Untergitter mit "Fremdatomen" fehlbesetzt; die Überstruktur geht verloren, und die Reflexe werden schwächer ( $S_a < 1$ ). Bei statistischer Besetzung beider Untergitter, also vollkommener Unordnung ( $S_a = 0$ ), sind sie verschwunden. Die Röntgenreflexe der vierten Gruppe, um die sich die vollkommen oder teilweise geordnete Phase ( $S_a \neq 0$ ) und die vollkommen ungeordnete Phase ( $S_a = 0$ ) unterscheiden, heißen Überstrukturreflexe.

Mit schrittweise zunehmender Ionenfluenz und damit abnehmender Ordnung werden die Überstrukturreflexe immer schwächer und verschwinden schließlich im Untergrund. Deshalb kann die Änderung des Fernordnungsparameters mit Hilfe der Überstrukturreflexe nicht mehr gemessen werden. Vielmehr muß man den Fernordnungsparameter  $S_a^0$  durch andere Reflexgruppen absolut bestimmen. Für den Achsenabschnitt m des modifizierten Wilson-Plots der Reflexe der ersten Gruppe gilt (Gleichung (5)):

$$m = \ln \left( C \cdot \left( \frac{\beta(1+Q \cdot S_a^0) \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right) + 1}{\beta(1+S_a^0) \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right) + 1} \right)^2 \right)$$

mit  $Q = S_a^D / S_a^0$ .

Solange sich die Überstruktureflektoren im Röntgenspektrum noch vom Untergrund abheben, kann  $Q$  mit ihrer Hilfe für die jeweilige Fluenz der Ionen bestimmt werden. Für  $S_a^O$  erhält man dann

$$S_a^O = \frac{\beta \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right) + 1}{\beta \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right)} \frac{(R-1)}{(Q-R)} \quad (7)$$

mit  $R = (e^m/c)^{1/2}$ .

Für die Atomformfaktoren  $f(x)$ ,  $x = \sin\theta/\lambda$ , gilt folgende analytische Näherung:

$$f(x) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i x^2) + c$$

Die Koeffizienten  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c$  für Nb und Ir sind in /26/ tabelliert. Um den Quotienten  $f_B/f_A$  im Intervall  $1.927 \text{ nm}^{-1} \leq x \leq 6.014 \text{ nm}^{-1}$  (in diesem Intervall liegen alle Reflexe der ersten Gruppe) in nullter Näherung zu bestimmen, wird in folgender Weise ein Näherungswert  $H$  für  $f_B/f_A$  im oben angegebenen Intervall berechnet:

$$H = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N+1} \frac{f_B}{f_A} (x_1 + (i-1) \cdot \Delta x)$$

mit  $x_1 = 1.927 \text{ nm}^{-1}$  und  $\Delta x = (6.014 - 1.927) \text{ nm}^{-1}/N$ .

Für  $N = 1000$  ergibt sich  $H \approx 2.112$  mit maximalen Abweichungen vom tatsächlichen Kurvenverlauf von 0.026 nach oben und 0.099 nach unten.

Mit bekanntem  $S_a^O$  und  $f_B/f_A \approx H$  findet man aus Gleichung (7):

$$Q = S_a^D/S_a^O = \frac{\beta \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right) \cdot (R(1+S_a^O) - 1) + R - 1}{S_a^O \beta \left( \frac{f_B}{f_A} - 1 \right)}$$

Alle Werte  $S_a^D/S_a^O$  oberhalb einer deponierten Energie von 20 eV/Atom wurden auf diese Weise bestimmt (siehe 3.2.3.1).

Diese Überlegungen, die hier für die Reflexe der ersten Gruppe durchgeführt wurden, gelten analog auch für die Reflexe der dritten Gruppe. Hier liegen die Reflexe im Intervall  $2.153 \text{ nm}^{-1} \leq x \leq 5.932 \text{ nm}^{-1}$ ; wiederum mit  $N=1000$  erhält man  $H \cong 2.116$  mit maximalen Abweichungen von 0.022 nach oben und 0.088 nach unten.

Der in Tab. 2 noch verbleibende 222-Reflex schließlich läßt sich als Einzelreflex im Rahmen der Methode des modifizierten Wilson-Plots (mindestens zwei Reflexe sind zur Anwendung der Methode erforderlich) nicht zur Bestimmung von Defektgrößen heranziehen.

Tabelle 3 Daten der unbestrahlten Nb<sub>3</sub>Ir-Schichten

PROBE	$\frac{d}{\text{nm}}$	$\frac{\beta}{\text{at.}\% \text{Ir}}$	r	$\frac{\rho}{\mu \Omega \text{cm}}$	$\frac{\rho_o}{\mu \Omega \text{cm}}$	$T_c / \text{K}$	res	ind	$\frac{a_o}{\text{nm}}$	$\frac{\epsilon_1}{\%}$
631/5L	301.2±18.1	21.2±1.7	3.36±0.15	65.87±6.99	19.66±2.68	<1.30	<1.13	0.51517±4·10 <sup>-5</sup>	-0.22±0.02	
631/5K	316.7±19.0	21.5±1.7	1.42±0.07	56.41±5.98	38.40±5.22	<1.30	<1.21	0.51507±2·10 <sup>-5</sup>	-0.21±0.01	
631/8A	287.9±17.3	22.4±1.8	1.67±0.08	58.02±6.15	33.06±4.50	<1.30	<1.08	0.51425±4·10 <sup>-5</sup>	-0.26±0.02	
631/8B	299.6±18.0	23.2±1.8	1.61±0.08	60.46±6.41	37.72±5.13	<1.30	<1.10	0.51451±6·10 <sup>-5</sup>	-0.29±0.02	
631/10A	278.4±16.8	24.8±1.9	2.12±0.10	54.50±5.78	25.72±3.50	1.35	<1.10	0.51378±3·10 <sup>-5</sup>	-0.20±0.02	
631/10B	291.4±17.5	24.5±1.9	1.91±0.09	58.28±6.18	30.45±4.15	1.20	<1.10	0.51399±4·10 <sup>-5</sup>	-0.25±0.02	
631/12A	276.5±16.6	25.0±1.9	1.92±0.09	52.15±5.53	27.21±3.71	2.10	1.77	0.51314±3·10 <sup>-5</sup>	-0.24±0.02	
631/12B	275.1±16.6	25.6±2.0	2.01±0.09	56.29±5.97	28.08±3.82	1.83	1.61	0.51337±6·10 <sup>-5</sup>	-0.29±0.03	
649/2A	187.0±11.3	23.5±1.8	1.82±0.08	45.87±4.87	21.45±2.92	1.60	1.33	0.51350±4·10 <sup>-5</sup>	-0.29±0.02	
649/2B	177.5±10.7	24.9±1.9	1.90±0.09	54.63±5.97	23.70±3.23	1.58	1.34	0.51378±6·10 <sup>-5</sup>	-0.36±0.03	
649/4B	195.0±12.0	26.0±2.0	1.66±0.08	72.64±7.70	43.88±5.97			0.51361±8·10 <sup>-5</sup>	-0.39±0.03	
649/5A	198.6±12.0	27.2±2.0	1.50±0.07	82.92±8.79	55.31±7.53			0.51355±1·10 <sup>-3</sup>	-0.35±0.04	

(Zur Probenbezeichnung: 631 bzw. 649 bedeuten die laufende Versuchsnummer; die Zahl nach dem Schrägstrich bezeichnet die Position der Probe auf dem Halter (vergl. /14/). A,B,K,L kennzeichnen Probenhälften).

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 Eigenschaften der unbestrahlten Schichten

Die Ergebnisse der Messungen an den unbestrahlten Schichten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Schichtdicken  $d$ , die mit Hilfe der Rückstreuungsmessungen (s. 2.3.2) bestimmt wurden, liegen zwischen 170 und 300 nm und sind deshalb nach den in 2.2.3 angegebenen Resultaten für Durchschußexperimente mit Ionen geeignet. Die ebenfalls durch Rückstreuungsmessung bestimmten Zusammensetzungen  $\beta$  liegen zwischen 21.2 und 27.2 at.% Ir, so daß der Homogenitätsbereich der A15-Phase fast vollständig erfaßt wird. Deshalb ist eine detaillierte Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit des Gitterparameters, der Übergangstemperatur zur Supraleitung und des Restwiderstandsverhältnisses möglich.

Abb. 20 zeigt die Auftragung des Gitterparameters  $a_0$  über der Ir-Konzentration.  $a_0$  nimmt linear mit wachsendem Ir-Gehalt der Schicht von 0.5150 nm (bei 21.5 at.%) auf 0.5125 nm (bei 28.5 at.%) ab; stöchiometrisches  $Nb_3Ir$  ( $\beta=0.25$ ) hat einen Gitterparameter von 0.5131 nm. Aufgrund der Abhängigkeit des Gitterparameters von der Zusammensetzung ist es möglich,  $Nb_3Ge$  mit hoher Übergangstemperatur zur Supraleitung auf einer  $Nb_3Ir$ -Unterlage mit geeignetem Gitterparameter epitaktisch aufwachsen zu lassen /32, 33/ ( $Nb_3Ge$  hat einen Gitterparameter von 0.514 nm; den gleichen Gitterparameter haben  $Nb_3Ir$ -Schichten der Zusammensetzung  $\beta=24$  at.% Ir). Vergleicht man die Gitterparameter unserer  $Nb_3Ir$ -Schichten mit denen von massiven Proben, so liegen die ersten über den zweiten; die Differenz ist umso größer, je kleiner der Ir-Gehalt ist. Die gleiche Beobachtung wurde auch schon von Dayem et al. /32,33/ gemacht.

Flükiger berichtet /34/, daß die Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  massiver Proben zwischen 22 und 28 at.% Ir linear



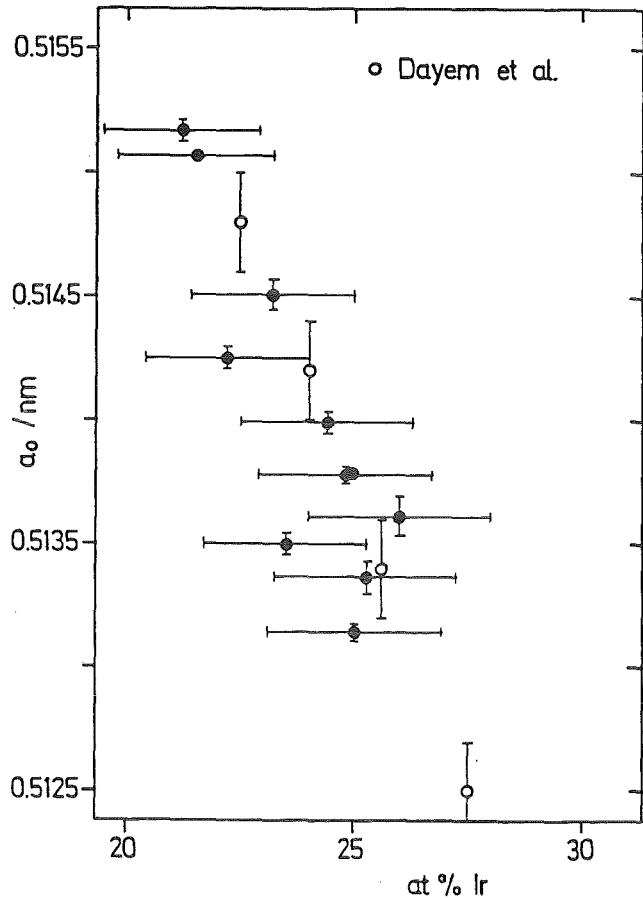


Abb. 20:

Gitterparameter  $a_0$  als  
Funktion der Ir-Konzentration

von  $<0.1$  K auf 3.3 K zunimmt. Dieser lineare Zusammenhang ist in Abb. 21 dargestellt, die die induktiv gemessenen  $T_C$ -Werte über der Zusammensetzung  $\beta$  zeigt. In die Abbildung eingezeichnet sind auch die  $T_C$ -Werte unserer Schichten; oberhalb der Meßgrenze unserer Apparatur (1.1 K) stimmen sie in etwa mit dem von Flükiger angegebenen Verlauf überein. Der Wert für stöchiometrisches  $Nb_3Ir$  liegt bei 1.7 K. Damit weicht die Verbindung in dieser Eigenschaft von den meisten Hoch- $T_C$ -A15-Supraleitern wesentlich ab:  $T_C$  zeigt bei stöchiometrischer Zusammensetzung kein Maximum.

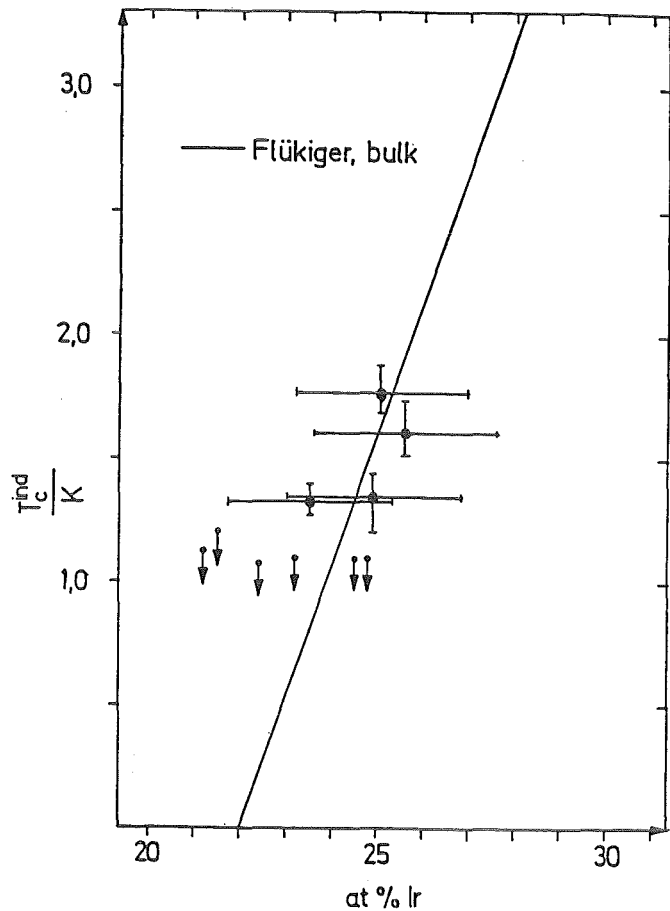


Abb. 21:

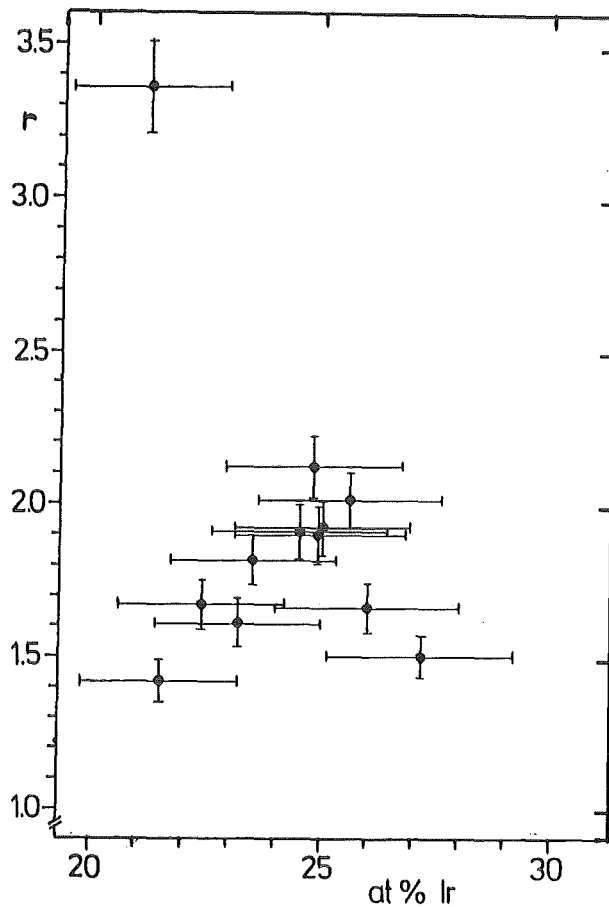
Induktiv gemessene Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  als Funktion der Ir-Konzentration

Korreliert man  $T_c$  mit  $a_0$ , so nimmt die Übergangstemperatur ungeschädigter Schichten mit zunehmendem Gitterparameter ab. Die Unterschiede zwischen den resistiv und induktiv gemessenen Übergangstemperaturen in Tab. 3 sind nach dem in 2.4.2 Gesagten verständlich. Die in der Tabelle nicht aufgeführten resistiv und induktiv gemessenen Übergangsbreiten  $\delta T_c$  sind gering (0.1 bis 0.4 K). Das deutet darauf hin, daß die supraleitenden Bereiche in sich eine große Homogenität aufweisen.

Abb. 22 zeigt die Auftragung des Restwiderstandsverhältnisses  $r$  über der Zusammensetzung der Schichten. Die  $r$ -Werte liegen

Abb. 22:

Restwiderstandsverhältnis  $r$   
als Funktion der Ir-Kon-  
zentration



zwischen 1.4 und 3.4 und zeigen ein Maximum von 2.0 bei stöchiometrischer Zusammensetzung. Der größte Wert von 3.4 ist wahrscheinlich ein Zufallsprodukt der Probenpräparation (z.B. besonders große Körner). Vergleichbare  $r$ -Werte wurden auch an anderen A15-Materialien gemessen; z.B. lagen die Werte aufgedampfter  $Nb_3Ge$ -Schichten zwischen 1.6 und 2.0 /35/, die durch Kathodenzerstäubung hergestellter  $Nb_3Al$ -Schichten zwischen 1.25 und 2.0 /36/.

Die Werte des spezifischen Restwiderstandes  $\rho_0$  liegen zwischen 20 und 55  $\mu\Omega cm$ , was mittleren freien Weglängen der Elektronen von etwa 12 bzw. 4 Gitterkonstanten entspricht (vergl. (3.2.2)). Bis zu einem Ir-Gehalt von 25 at.% nimmt  $\rho_0$  ab, durchläuft bei stöchiometrischer Zusammensetzung ein Minimum und nimmt oberhalb 25 at.% zu. Schon aufgrund des Verhaltens von  $r$  konnte dieser Verlauf erwartet werden.

Die negativen Werte der Dehnung  $\epsilon_1$  zeigen, daß die Schichten in Richtung ihrer Normalen gedehnt und in der Ebene kompressiv verspannt sind.

### 3.2 Auswirkungen der Bestrahlung

#### 3.2.1 Einfluß der Bestrahlung auf die Übergangstemperatur zur Supraleitung $T_c$

Abb. 23a und b zeigen den  $T_c$ -Verlauf von Schichten, die bei RT mit 300 keV Wasserstoff- oder Heliumionen bestrahlt wurden, als Funktion der deponierten Energie  $Q$ . Die Fluenzen  $\phi t$  ( $\phi$ : Ionenfluß,  $t$ : Bestrahlungsdauer) liegen zwischen  $5 \cdot 10^{15}$  und  $6 \cdot 10^{17} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2}$  und  $1 \cdot 10^{15}$  und  $3 \cdot 10^{17} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$ . Über  $6 \cdot 10^{17} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2}$  hinaus konnte die Wasserstoffionen-Bestrahlung nicht fortgesetzt werden, da sich die Schicht vom Substrat zu lösen begann.

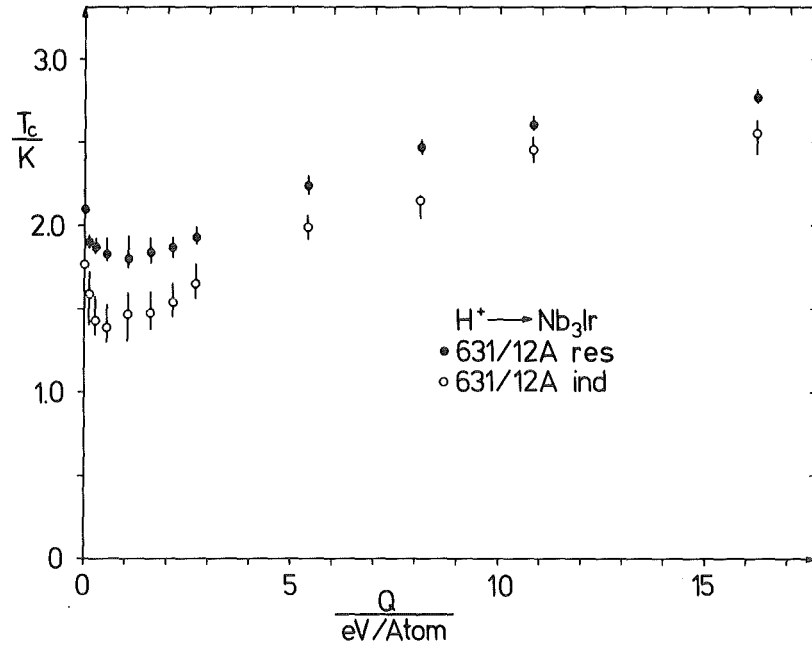
Die von beiden Ionensorten deponierten Energien  $Q$  sind in den genannten Fluenzbereichen sehr unterschiedlich: durch die Wasserstoffionen werden Energien zwischen 0.13 und 16.2 eV/Atom, durch die Heliumionen zwischen 0.64 und 192.3 eV/Atom deponiert.

Man beobachtet für die  $\text{H}^+$ -Bestrahlung (Abb. 23a), daß die Übergangstemperatur bis zu einer deponierten Energie von 1 eV/Atom - das entspricht einer Fluenz von  $4 \cdot 10^{16} \text{ H}^+ \text{ cm}^{-2}$  - um 20% abnimmt. Oberhalb 1 eV/Atom steigt  $T_c$  an und nimmt ab 10 eV/Atom deutlich schwächer zu.

Auch die  $\text{He}^+$ -bestrahlten Schichten zeigen unterhalb 1 eV/Atom - das entspricht einer Fluenz von  $1.5 \cdot 10^{15} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$  - eine  $T_c$ -Abnahme (Abb. 23b). Oberhalb 1 eV/Atom beobachtet man einen  $T_c$ -Anstieg, der ab 65 eV/Atom einen Sättigungswert von 3.7 K erreicht.

Wird die durch eine Fluenz von  $3 \cdot 10^{17} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$  bei RT geschädigte Schicht, deren  $T_c$  sich in Sättigung befindet, zusätzlich mit  $1 \cdot 10^{17} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$  bei 77 K bestrahlt, so nimmt  $T_c$  auf 5.7 K zu. Röntgenuntersuchungen zeigen, daß der  $T_c$ -Anstieg

23a



23b

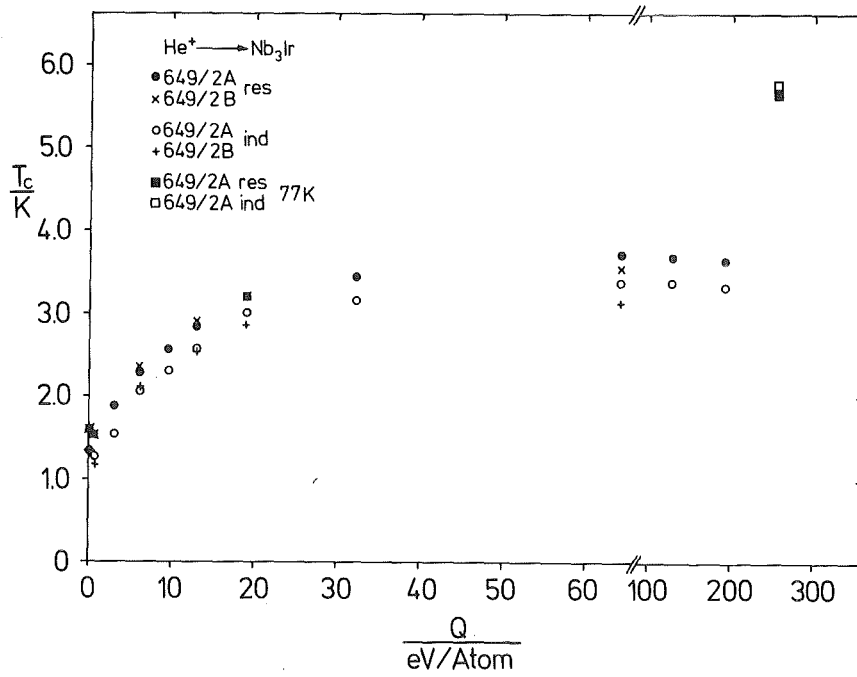


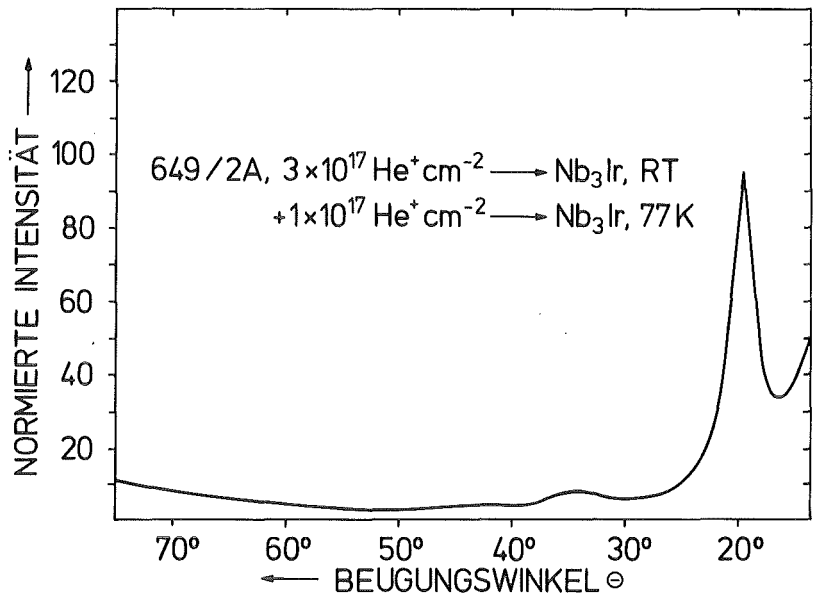
Abb. 23: Verlauf der Übergangstemperatur über der deponierten Energie  
a. 300 keV  $H^+$   
b. 300 keV  $He^+$

auf 5.7 K auf die vollständige Amorphisierung der Schicht zurückzuführen ist (Abb. 24). Weitere Bestrahlungen mit Kryptonionen der Fluenz  $1 \cdot 10^{15}$  bei RT und 77 K ändern den amorphen Zustand nicht mehr.

An diesem Verlauf ist die anfängliche  $T_C$ -Abnahme besonders interessant, denn bisher wurde beobachtet, daß  $T_C$  von  $Nb_3Ir$  unter Bestrahlung stets zunimmt /10/. Diese Messungen zeigen die  $T_C$ -Abnahme, weil sie in einem Bereich der deponierten Energie durchgeführt wurden, der bisher noch nicht untersucht worden war.

Die resistiv und induktiv gemessenen Übergangsbreiten  $\delta T_C$  zeigen im Q-Bereich, in dem  $T_C$  abnimmt, eine Zunahme um 0.2 bzw. 0.1 K. Daraus kann man schließen, daß bei sehrkleinen deponierten Energien die ausgezeichnete Homogenität der ungestörten supraleitenden Bereiche (vergl. 3.1) durch den Einbau von Defekten in geringer Konzentration leicht gestört wird. Mit wachsendem Q und damit zunehmender Defektkonzentration nimmt  $\delta T_C$  wieder ab, weil die Bereiche offenbar homogen mit Defekten durchsetzt werden.

Abb. 24:  
Röntgenspektrum  
der amorphen Phase



### 3.2.2 Änderung des Restwiderstandsverhältnisses und des spezifischen Restwiderstandes

Restwiderstandsverhältnis  $r$  und Restwiderstand  $\rho_0$  sind Größen, die auf die Erzeugung von Defekten sehr empfindlich reagieren und deshalb als ein Maß für die Schädigung der Schicht angesehen werden können. In den Abb. 25a und b sind  $r$  und  $\rho_0$  über der deponierten Energie  $Q$  für  $H^+$ - und  $He^+$ -Bestrahlung aufgetragen. In beiden Fällen nimmt  $r$  schon bei kleinen deponierten Energien stark ab und geht ab 10 eV/Atom in Sättigung.  $\rho_0$  steigt steil an und erreicht ab 10 eV/Atom einen Sättigungswert von ungefähr 100  $\mu\Omega\text{cm}$ , der sich nach Transformation in die vollkommen amorphe Phase noch einmal auf 130  $\mu\Omega\text{cm}$  erhöht.

Nach Mattheiss und Testardi /37/ gilt für die mittlere freie Weglänge  $l$  der Elektronen in A15-Materialien:

$$l = v_F \tau = 4.91 \cdot 10^4 \frac{v_F}{\Omega_p^2 \rho_0}$$

$v_F$  : Fermi-Geschwindigkeit (in  $10^8$  cm/s)

$\tau$  : Relaxationszeit

$\Omega_p$  : Drude-Plasma-Energie (in eV)

$\rho_0$  : spezifischer Widerstand (in  $\mu\Omega\text{cm}$ )

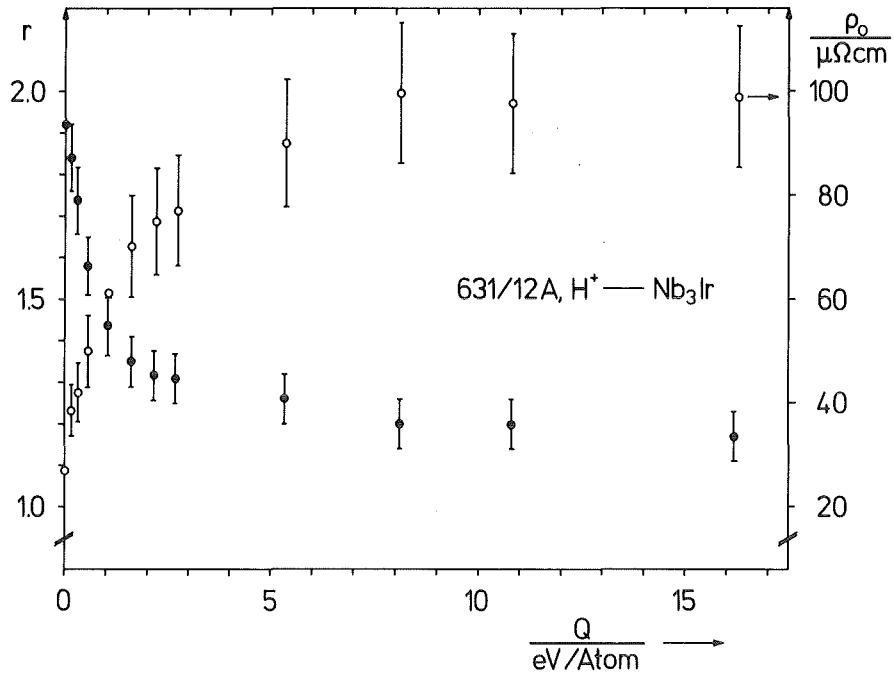
Für das Quadrat der Drude-Plasma-Energie geben die gleichen Autoren an:

$$\Omega_p^2 = 5.24 \cdot 10^3 \frac{v_F^2 N}{a_0^3}$$

$N$  : Elektronische Zustandsdichte an der Fermi-Kante  
(in Zustände/(Spin·eV·Einheitszelle))

$a_0$  : Gitterparameter (in Å)

25a



25b

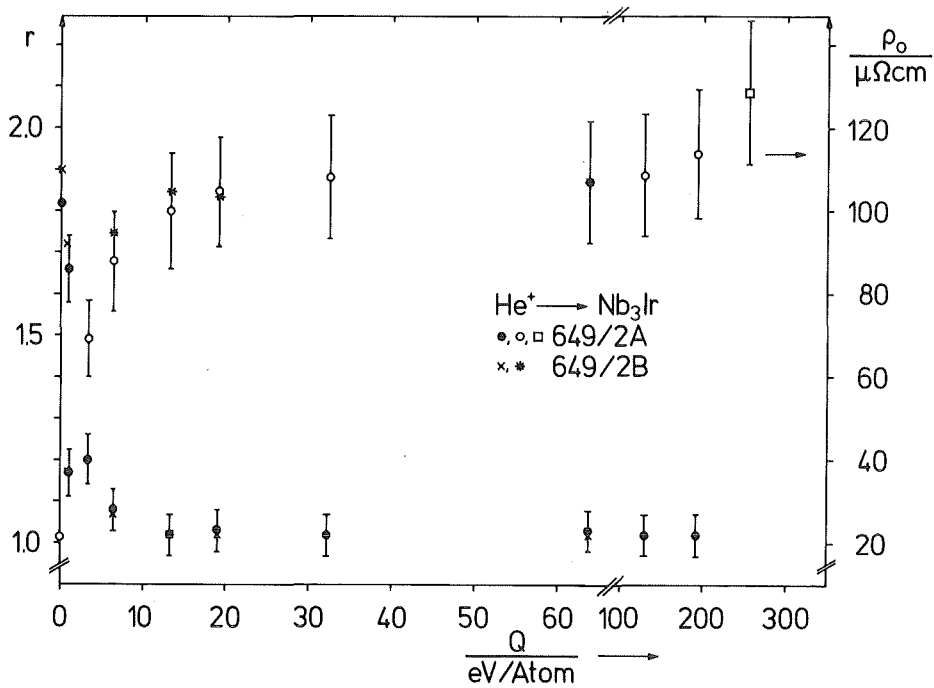


Abb. 25: Restwiderstandsverhältnis  $r$  und spez. Restwiderstand  $\rho_0$  über der deponierten Energie

a. 300 keV  $H^+$ -Bestrahlung

b. 300 keV  $He^+$ -Bestrahlung;  $\square$  ist der an der Probe 649/2A gemessene Restwiderstand der amorphen Phase.



Für  $l$  erhält man damit

$$l = 9.37 \frac{a_0^3}{v_F N} \cdot \frac{1}{\rho_0}$$

Nach Jarlborg et al. /38/ beträgt  $v_F$  für stöchiometrisches  $Nb_3Ir$   $0.301 \cdot 10^8$  cm/s und  $N$  3.46 Zustände/(Spin eV Einheitszelle). Mit dem Gitterparameter  $a_0 = 5.13 \text{ \AA}$  erhält man

$$l = 121.5 \cdot \frac{1}{\rho_0} \text{ nm } \mu \Omega \text{ cm}$$

$100 \mu \Omega \text{ cm}$  entsprechen demnach einer mittleren freien Weglänge von 2.5 Gitterkonstanten (1.3 nm); in der amorphen Phase beträgt sie 0.9 nm.

Insgesamt zeigt  $\rho_0$  des kristallinen  $Nb_3Ir$  einen exponentiellen Verlauf der Form  $A(1 - \exp(-B\phi t)) + C$ . Ein solcher Verlauf wurde schon in früheren Arbeiten an  $A15-Nb_3Al$  /36/ und  $V_3Si$  /39/ beobachtet.

Unter den Annahmen, daß  $\rho_0$  zur Defektkonzentration  $c_d$  und die Defektrate  $dc_d/dt$  zum Ionenfluß direkt proportional sind, läßt sich diese Abhängigkeit auch theoretisch herleiten /18/.

Der thermische Anteil des Widerstandes nimmt mit zunehmendem  $Q$  ab. Deshalb ist die Matthiessensche Regel verletzt. Auch dies wurde schon bei früheren Bestrahlungsexperimenten an  $A15$ -Substanzen beobachtet /31/.

### 3.2.3 Einfluß der Bestrahlung auf die strukturellen Eigenschaften

In den folgenden Abschnitten werden die strukturellen Eigenschaften bestrahlter  $Nb_3Ir$ -Schichten diskutiert. Wie in 2.5.4 ausführlich beschrieben, werden diese aus einem modifizierten Wilson-Plot abgeleitet, der nach jeder Ionenbestrahlung aus den integralen Intensitäten der Bragg-Reflexe des Röntgenspektrums gewonnen werden kann.

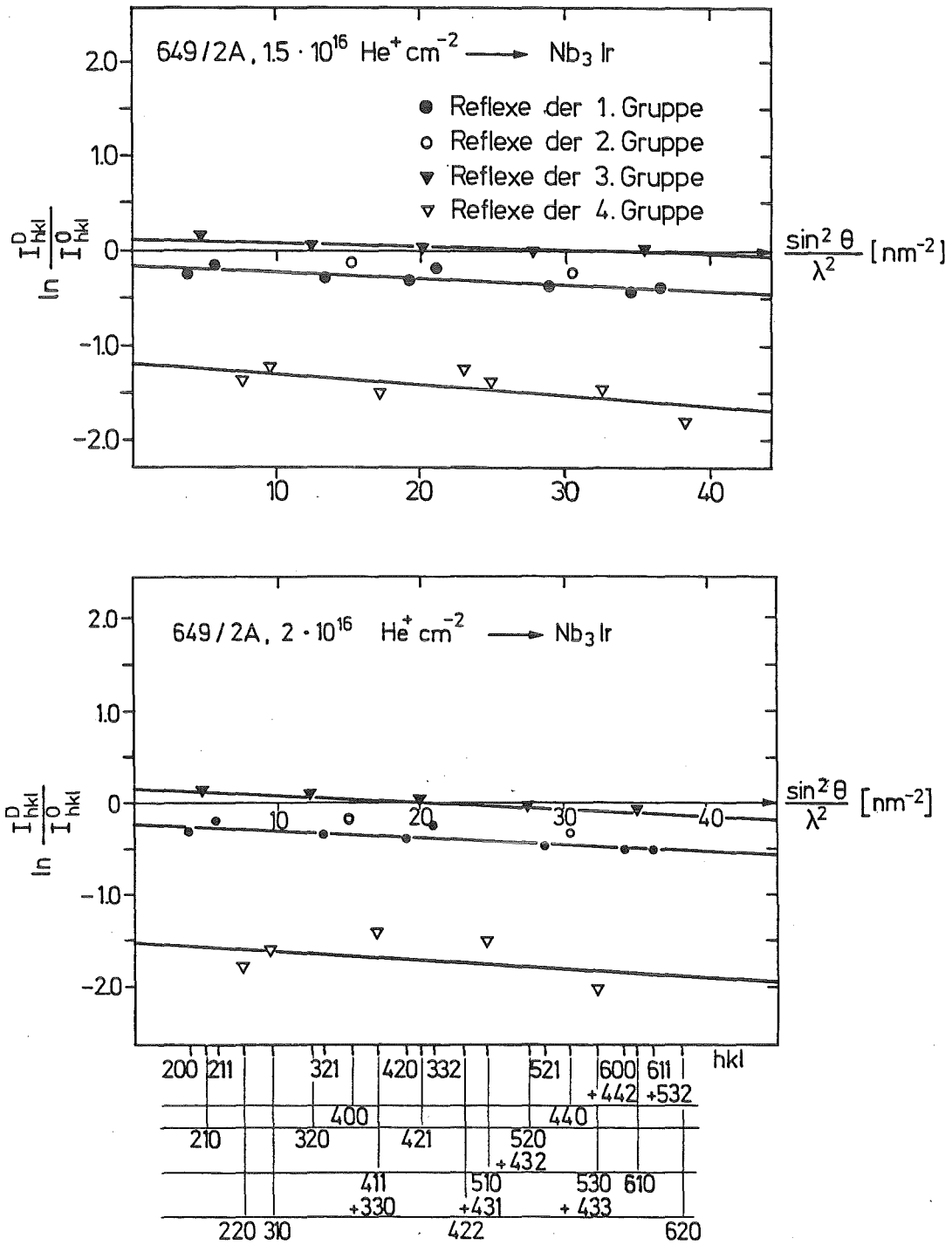


Abb. 26: Wilson-Plots der  $\text{He}^+$ -bestrahlten Schicht

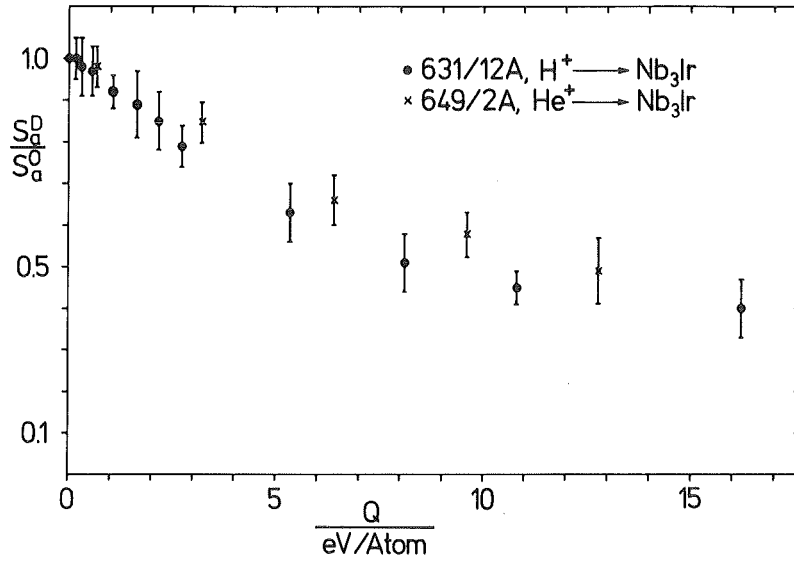
Abb. 26 zeigt modifizierte Wilson-Plots, die nach zwei aufeinanderfolgenden Bestrahlungen mit Heliumionen angefertigt wurden. Die Parameter der Ausgleichsgeraden liefern folgende Informationen:

1. Aus der Steigung der Geraden der ersten Reflexgruppe erhält man die quadratische statische Auslenkung  $\overline{u_{\text{stat}}^2}$ , gemittelt über Atome A und B auf Plätzen a und b.
2. Die Intensitäten der Reflexe der zweiten Gruppe (400 und 440) liefern, zusammen mit der zuvor bestimmten statischen Auslenkung, das Verhältnis C der Volumina des reflektierenden Materials der bestrahlten und unbestrahlten Schicht.
3. Die nur über Atome A und B auf Kettenplätzen a gemittelte quadratische Auslenkung folgt aus der Steigung der Geraden der dritten Reflexgruppe.
4. Aus dem Achsenabschnitt n der Geraden der vierten Gruppe gewinnt man mit bekanntem C das Verhältnis der Fernordnungsparameter  $S_a^D/S_a^O$  der bestrahlten und unbestrahlten Schicht.
5. Schließlich werden die Achsenabschnitte der Geraden der ersten und dritten Reflexgruppe dazu benutzt, den Fernordnungsparameter  $S_a^O$  der unbestrahlten Schicht zu bestimmen.

### 3.2.3.1 Verhalten des Fernordnungsparameters

Wie die Abb. 27 a und b zeigen, nimmt der Fernordnungsparameter  $S_a$  durch Ionenbestrahlung bei RT ab; die Abnahme kann durch die in 2.2.4 beschriebenen Ersetzungsstöße erklärt werden. Im Bereich  $Q < 15$  eV/Atom (Abb. 27a; zusätzlich zu den Meßpunkten der  $H^+$ -Bestrahlung sind auch die der  $He^+$ -Bestrahlung für deponierte Energien  $<15$  eV/Atom eingezeichnet) fallen die Kurven, die sich fast decken, bis 7 eV/Atom auf 60% des Ausgangswertes  $S_a^O$  ab und verlaufen danach deutlich flacher. Ab ca. 50 eV/Atom (Abb. 27b) wird durch  $He^+$ -Bestrahlung ein Sättigungswert von 30% des Ausgangswertes erreicht.

27a



27b

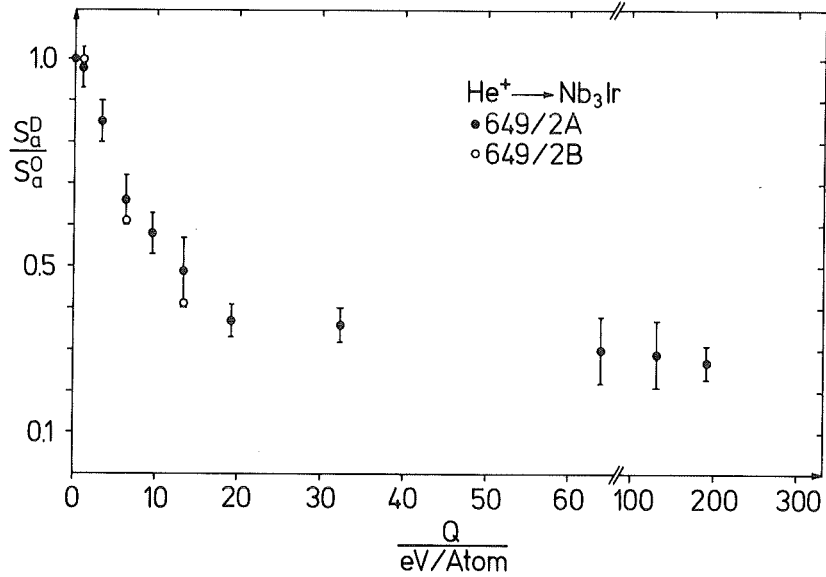


Abb. 27: Verhältnis der Fernordnungsparameter der geschädigten und unbestrahlten Schichten als Funktion der deponierten Energie

a.  $300 \text{ keV } H^+ \rightarrow Nb_3Ir$

b.  $300 \text{ keV } He^+ \rightarrow Nb_3Ir$

Mit der Abnahme der Fernordnung ist für deponierte Energien unterhalb 1 eV/Atom die zuvor erwähnte  $T_c$ -Abnahme verbunden; in diesem Bereich verhält sich  $Nb_3Ir$  wie ein typischer Hoch- $T_c$ -A15-Supraleiter: mit abnehmender Ordnung wird die Übergangstemperatur kleiner. Obwohl die Fernordnung auch oberhalb 1 eV/Atom monoton abnimmt, steigt  $T_c$  dagegen an; dieses Verhalten kann mit Gitterplatzwechseln von A- und B-Atomen allein nicht verstanden werden.

Das Erreichen eines Sättigungswertes des Fernordnungsparameters unterstützt die bisherige Beobachtung, daß eine völlige Entordnung von A15-Verbindungen auch durch Ionenbestrahlung nicht erreicht werden kann.

Die Absolutbestimmung des Fernordnungsparameters der unbestrahlten Schichten ergibt den Wert  $S_a^O = 0.96 \pm 0.04$ . Trotz großer Unsicherheiten bei seiner Bestimmung (siehe Anhang d)) ist dieser Wert realistisch, denn Flükiger/40/ gibt Werte zwischen 0.93 und 0.97 für den Fernordnungsparameter von massivem  $Nb_3Ir$  an. Anschaulich bedeutet  $S_a^O = 0.96$ , daß sich in stöchiometrischem  $Nb_3Ir$  ( $\beta = 0.25$ ) 99 % aller A-Atome auf a-Gitterplätzen befinden (Abb. 28). Durch Bestrahlung wird der Sättigungswert 0.27 des Fernordnungsparameters erreicht, d.h., es besetzen nur noch 82% aller A-Atome a-Gitterplätze.

Theoretisch kann die Abnahme des Fernordnungsparameters - und insbesondere sein Sättigungsverhalten - durch ein Modell von Zee und Wilkes /41/ beschrieben werden. Danach läßt sich der Verlauf des Fernordnungsparameters  $S_a$  mit der Bestrahlungszeit  $t$  durch folgende Differentialgleichung darstellen:

$$\frac{dS_a}{dt} = \left(\frac{dS_a}{dt}\right)_{irr} + \left(\frac{dS_a}{dt}\right)_{therm} \quad (1)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die strahleninduzierte Entordnung; der zweite Term beschreibt ein thermisch induziertes Ordnen während der Bestrahlung. Für den ersten Term gilt:

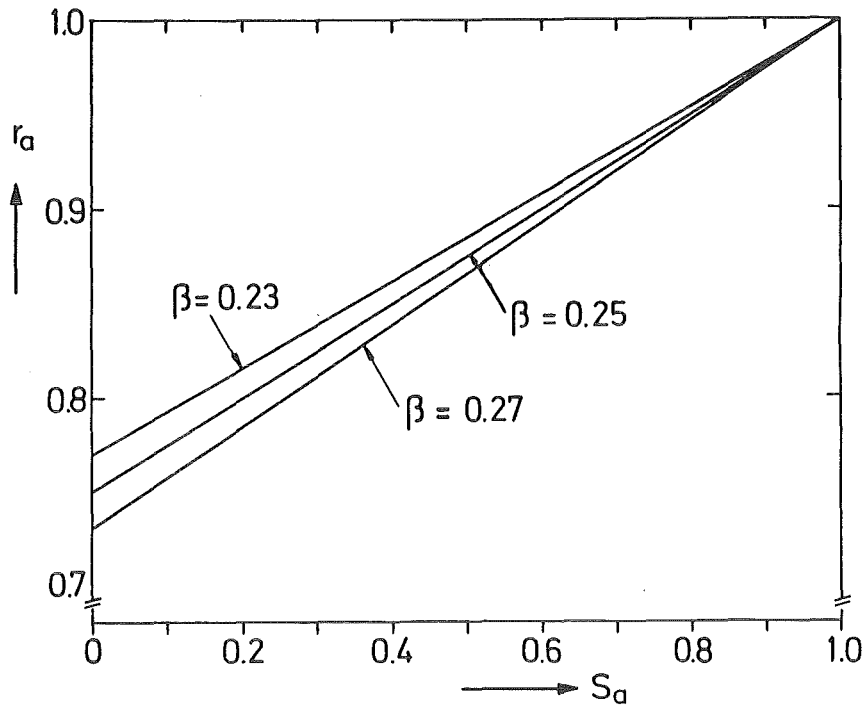


Abb. 28: Zusammenhang zwischen Besetzungszahl  $r_a$  und Fernordnungparameter  $S_a$  der a-Gitterplätze mit der Konzentration  $\beta$  als Parameter

$$\left(\frac{dS_a}{dt}\right)_{\text{irr}} = -\epsilon K S_a \quad \text{oder}$$

$$S_a^{\text{irr}} = S_a^0 \exp(-\epsilon K t) \quad (2)$$

$\epsilon$  bedeutet das Verhältnis der Zahl der Ersetzungen zur Zahl der Verlagerungen -  $\frac{3}{8} Cr/c_d$  vergleichbar (s. Tab. 1) -, und  $K$  ist die Verlagerungsrate. Gleichung (2) für  $S_a^{\text{irr}}$  ist unter dem Namen Aronin-Gleichung bekannt.

In Abb. 29 sind die gemessenen Werte für  $S_a$  sowohl für Wasserstoff- als auch für Heliumionenbestrahlung als Funktion der Bestrahlungsdauer dargestellt. Der Aronin-Term gibt den Verlauf der Meßpunkte für die Wasserstoffionenbestrahlung vollständig, für die Heliumionenbestrahlung zumindest für Bestrahlungszeiten  $t < 1500$  s wieder, wenn folgende Parameter  $\epsilon$  verwendet werden, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt wurden.

Die Verlagerungsrate  $K = c_d/t$  wurde bei bekanntem Ionenfluß  $\phi$  aus der Angabe  $c_d/\phi t$  in Tab. 1 berechnet.

	$\phi$ ( $\frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2 \text{s}}$ )	$K$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\epsilon$	$\frac{3}{8} c_r/c_d$
$\text{H}^+$	$4.78 \cdot 10^{13}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	4.2	4.3
$\text{He}^+$	$1.99 \cdot 10^{13}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	3.0	4.8

Die Werte von  $\epsilon$  sind kleiner als die vergleichbaren berechneten Werte  $\frac{3}{8} c_r/c_d$ ; der Vergleich zeigt, daß für eine Erklärung der Abnahme der Fernordnung die Annahme elementarer Ersetzungsstöße ausreicht. Fokussierende Ersetzungsstoßfolgen müßten zu wesentlich größeren Werten von  $\epsilon$  führen, als sie aufgrund eines Modells zu erwarten sind, das auf elementaren Ersetzungsstößen beruht.

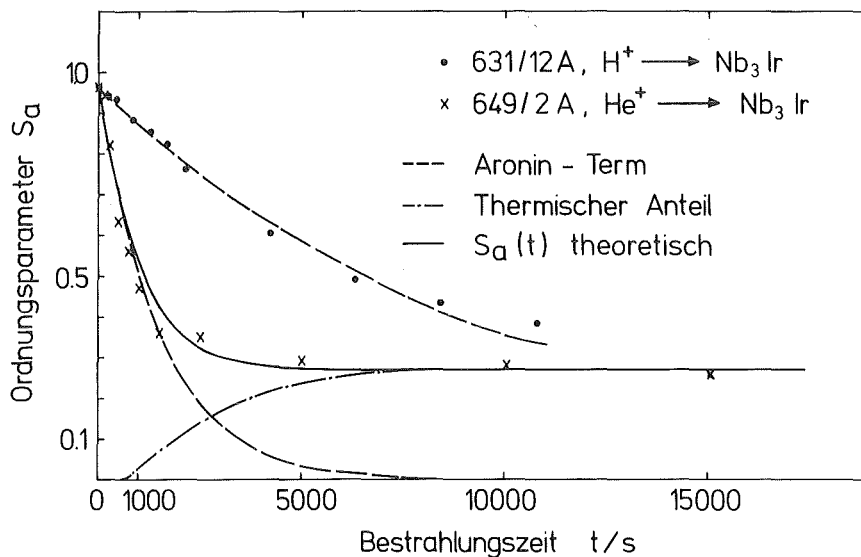


Abb. 29: Verlauf des Fernordnungsparameters mit der Bestrahlungszeit.

Der zweite Term  $(dS_a/dt)_{\text{therm}}$  beschreibt ein thermisch induziertes Ordnen während der Bestrahlung

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS_a}{dt}\right)_{\text{therm}} &= \frac{v_v}{2} c_v \frac{Z_b}{X_B} (Z_a + Z_b - 2) \\ &\cdot \exp(-E_m^0/K_B T) \\ &\cdot (X_A X_B (1-S_a)^2 - \exp\left(\frac{-v_o S_a}{K_B T}\right)) \\ &\cdot (S_a + X_A X_B (1-S_a)^2) \end{aligned} \quad (3)$$

Darin bedeutet  $c_v$  die Sättigungskonzentration der Leerstellen bei der Bestrahlungstemperatur  $T$  und der Verlagerungsrate  $K$  (während  $c_d$  nur die Erzeugung von Defekten beschreibt, berücksichtigt  $c_v$  auch das Ausheilen von Defekten, z.B. durch thermische Diffusion und Rekombination von Leerstellen und Zwischengitteratomen):

$$c_v = \frac{c_{ve}}{2} - \frac{Z_i \rho_d}{2\alpha/D_i} + \left( \left( \frac{c_{ve}}{2} + \frac{Z_i \rho_d}{2\alpha/D_i} \right)^2 + \frac{K \cdot Z_i}{Z_v D_v \alpha/D_i} \right)^{1/2}$$

Die Bedeutung aller Parameter und ihre Zahlenwerte zur Anpassung der Kurve  $S_a(t)$  an die gemessenen Punkte im Falle der  $\text{He}^+$ -Bestrahlung sind in Tab. 4 angegeben. Speziell für  $\text{Nb}_3\text{Ir}$  sind nur die Parameter  $K$ ,  $\epsilon$ ,  $Z_a$ ,  $Z_b$ ,  $X_A$ ,  $X_B$  und  $T$  bekannt. Es zeigte sich aber durch Variation der Parameter, daß die Lösung  $S_a(t)$  der Differentialgleichung (1), die numerisch nach dem Runge-Kutta-Verfahren bestimmt wurde, neben  $\epsilon$  und  $K$  im wesentlichen nur von zwei weiteren Parametern abhängt: der bekannten Bestrahlungstemperatur  $T$  und der Wanderungsenergie für Leerstellen  $E_m$ , wenn für alle anderen Näherungswerte geeigneter Größenordnung eingesetzt werden. Mit den zuvor genannten Werten für  $K$  und  $\epsilon$ , mit  $T=300$  K und  $E_m=0.79$  eV erhält man in Abb. 29 die durchgezogene Kurve  $S_a(t)$ , die aus den ebenfalls eingezeichneten additiven Anteilen



Tabelle 4: Parameter, die zur Anpassung der Kurve  $S_a(t)$  an die gemessenen  $\text{He}^+$ -Werte verwendet wurden

---

Boltzmann-Konstante	$K_B = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
Zahl der nächsten a-Plätze um einen b-Platz	$Z_a = 12$
Zahl der nächsten b-Plätze um einen a-Platz	$Z_b = 4$
Konzentration der A-Atome	$X_A = 0.75$
Konzentration der B-Atome	$X_B = 0.25$
Versuchsfrequenz der Leerstellen	$\nu_v = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$
Bestrahlungstemperatur	$T = 300 \text{ K}$
Leerstellenkonzentration im thermischen Gleichgewicht	$C_{ve} = 2 \cdot \exp(-E_{fv}/K_B T)$
Bildungsenergie für Leerstellen	$E_{fv} = 1 \text{ eV}$
Vorfaktor	$Z_i = 1.02$
Rekombinationskonstante / Diffusionskonstante der Zwischen-gitteratome	$\alpha/D_i = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
Versetzungsdichte	$\rho_d = 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$
Vorfaktor	$Z_v = 1$
Diffusionskonstante für Leerstellen	$D_v = D_{ov} \exp(-E_m/K_B T)$
Vorfaktor der Diffusionskonstante	$D_{ov} = 0.82 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Wanderungsenergie für Leerstellen	$E_m = 0.79 \text{ eV}$
Aktivierungsenergie für Leerstellenwanderung	$E_m^o = 0.84 \text{ eV}$
Ordnungsenergie bei vollständiger Ordnung	$V_o = 0.35 \text{ eV}$

---

$S_a^{\text{irr}}$  (Aronin-Anteil) und  $S_a^{\text{therm}}$  (thermischer Anteil) zusammengesetzt werden kann.

Während der steile Abfall des Fernordnungsparameters für Bestrahlungszeiten  $t < 1500$  s durch den Aronin-Anteil allein dargestellt werden kann, beschreibt erst das vollständige Modell mit dem zusätzlichen thermischen Anteil das Sättigungsverhalten. Am Anfang der Bestrahlung nimmt die Fernordnung ab, weil A- und B-Atome durch elementare Ersetzungsstöße fremde Gitterplätze einnehmen. Mit zunehmender Schädigung der Schicht setzen während der Bestrahlung Diffusionsvorgänge von Leerstellen ein, die dazu führen, daß A-Atome wieder a- und B-Atome wieder b-Plätze einnehmen. Solch ein Mechanismus - Ordnung durch Leerstellenwanderung - wird in /42/ beschrieben. Dieser Ordnungsvorgang wird offenbar von der Bestrahlungstemperatur  $T$  und der Wanderungsenergie  $E_m$  für Leerstellen stark beeinflusst. Stehen Entordnungs- und Ordnungsvorgang im Gleichgewicht, geht der Fernordnungsparameter in Sättigung.

### 3.2.3.2 Aufweitung des Gitters

Die Abb. 30a und b zeigen die Auftragung des Gitterparameters über der deponierten Energie. Er nimmt sowohl für  $H^+$ - als auch  $He^+$ -Bestrahlung mit wachsender deponierter Energie  $Q$  zu. Während die Größen, die bis jetzt diskutiert worden sind, in der Auftragung über  $Q$  von der Ionensorte nahezu unabhängig sind, gibt es im Verlauf des Gitterparameters zwischen  $H^+$ - und  $He^+$ -bestrahlten Schichten signifikante Unterschiede.

Der Gitterparameter der  $H^+$ -bestrahlten Schicht steigt im Bereich von 0 bis 10 eV/Atom auf einen Sättigungswert an, der 0.4 % über dem Gitterparameter der unbestrahlten Schicht liegt. Dagegen liegt für den gesättigten Gitterparameter der  $He^+$ -bestrahlten Schichten die Energieschwelle bei etwa 65 eV/Atom und ist damit deutlich größer als der  $H^+$ -Schwellenwert von 10 eV/Atom.

Auch übertrifft die Zunahme des Gitterparameters um 0.5 % vom Ausgangs- auf den Sättigungswert den zuvor genannten Wert der  $H^+$ -Bestrahlung. Das Sättigungsverhalten ab 10 eV/Atom für  $H^+$ -Bestrahlung verläuft parallel zur Sättigung der normalleitenden Größen  $r$  und  $\rho_0$  und der Verlangsamung des  $T_c$ -Anstiegs. Wenn der  $a_0$ -Wert  $He^+$ -bestrahlter Schichten sättigt, ändert sich offensichtlich auch  $T_c$  nicht mehr. Im folgenden wird anhand der gemessenen Daten ein Modell getestet, das die Frage zu beantworten versucht, auf welche Defektstruktur das Anwachsen des Gitterparameters zurückgeführt werden kann. Nach diesem Modell /43/ nimmt der Gitterparameter durch Gitterplatzwechsel von A- und B-Atomen, also durch Abnahme der Fernordnung, zu. Ausgangspunkt ist eine Gleichung von Geller /44/, die den Gitterparameter einer stöchiometrischen vollkommen geordneten A15-Verbindung  $A_3B$  vorhersagt:

$$a_0 = \frac{4}{\sqrt{5}} (r_A + r_B)$$

$r_A$  und  $r_B$  sind die effektiven Atomradien der Elemente der A15-Verbindung ( $r_{Nb} = 0.151$  nm,  $r_{Ir} = 0.136$  nm). Diese Radien werden für eine stöchiometrische, aber ungeordnete Schicht über  $r_A$  und  $r_B$  entsprechend den Besetzungszahlen  $r_a$  und  $r_b$  (vergl. 2.5.4) gemittelt:

$$\begin{aligned} r_A(r_a) &= r_a r_A + (1-r_a) r_B \\ r_B(r_b) &= r_b r_B + (1-r_b) r_A \end{aligned}$$

In obige Gleichung eingesetzt und  $r_b$  eliminiert erhält man

$$a_0(r_a) = \frac{8}{\sqrt{5}} (1.5 r_A - 0.5 r_B - r_a(r_A - r_B))$$

Um die gemessenen Gitterparameteränderungen  $\Delta a_0$  der stöchiometrischen  $H^+$ -bestrahlten Schicht mit dem Modell vergleichen zu können (die  $He^+$ -bestrahlte Schicht ist unterstöchiometrisch und wurde deshalb zum Testen des Modells nicht herangezogen), wird  $\Delta a_0 = a_0(r_a) - a_0(r_a = 0.99)$  berechnet.

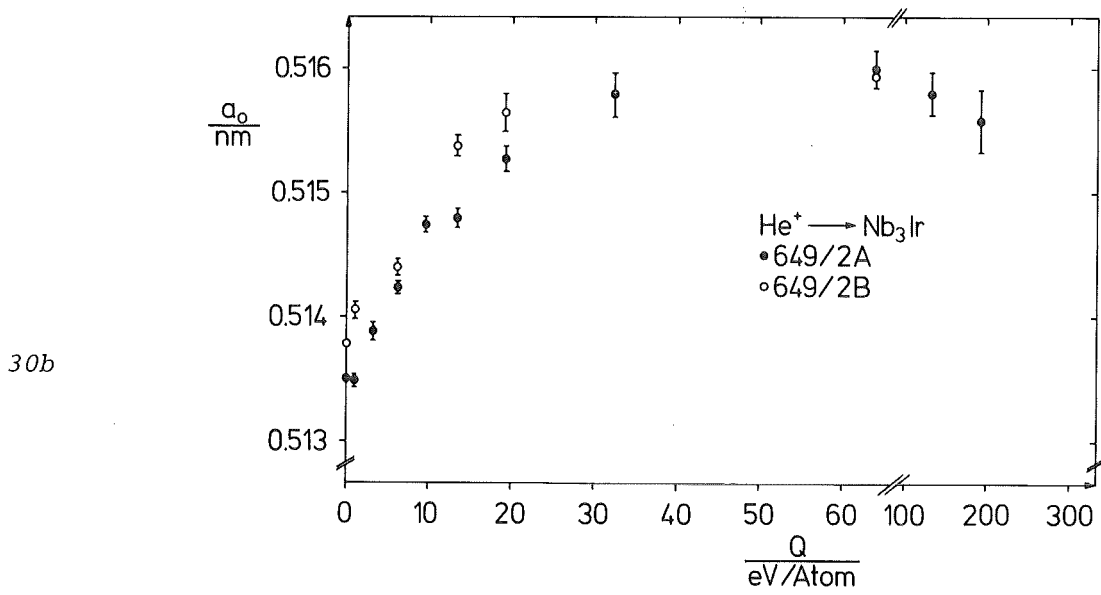
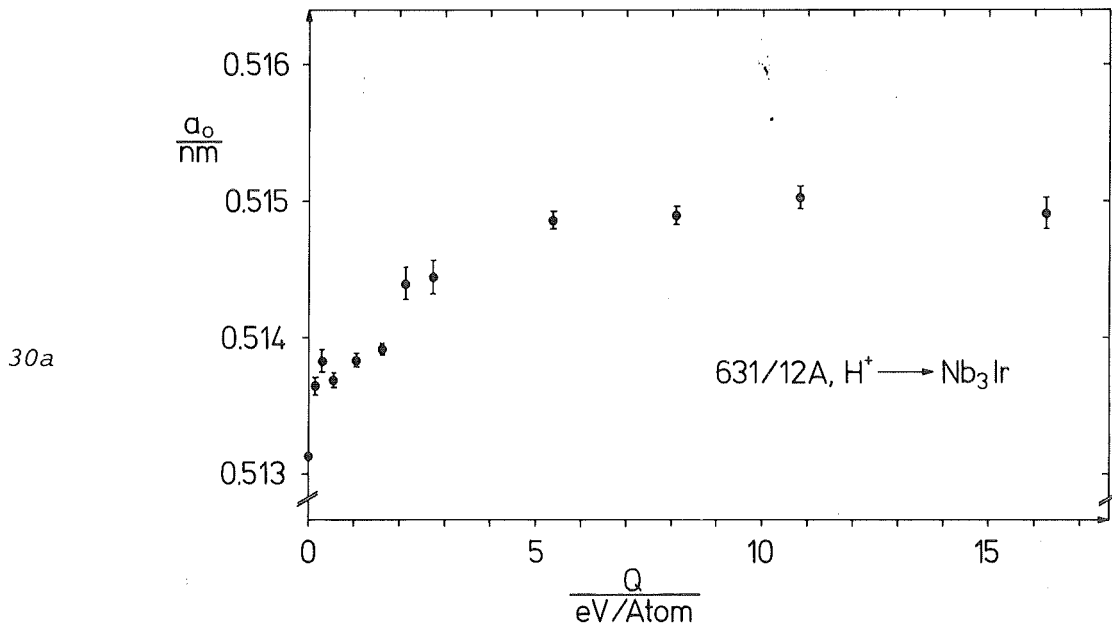


Abb. 30: Zunahme des Gitterparameters mit der deponierten Energie  
a. 300 keV  $H^+$ -Bestrahlung  
b. 300 keV  $He^+$ -Bestrahlung

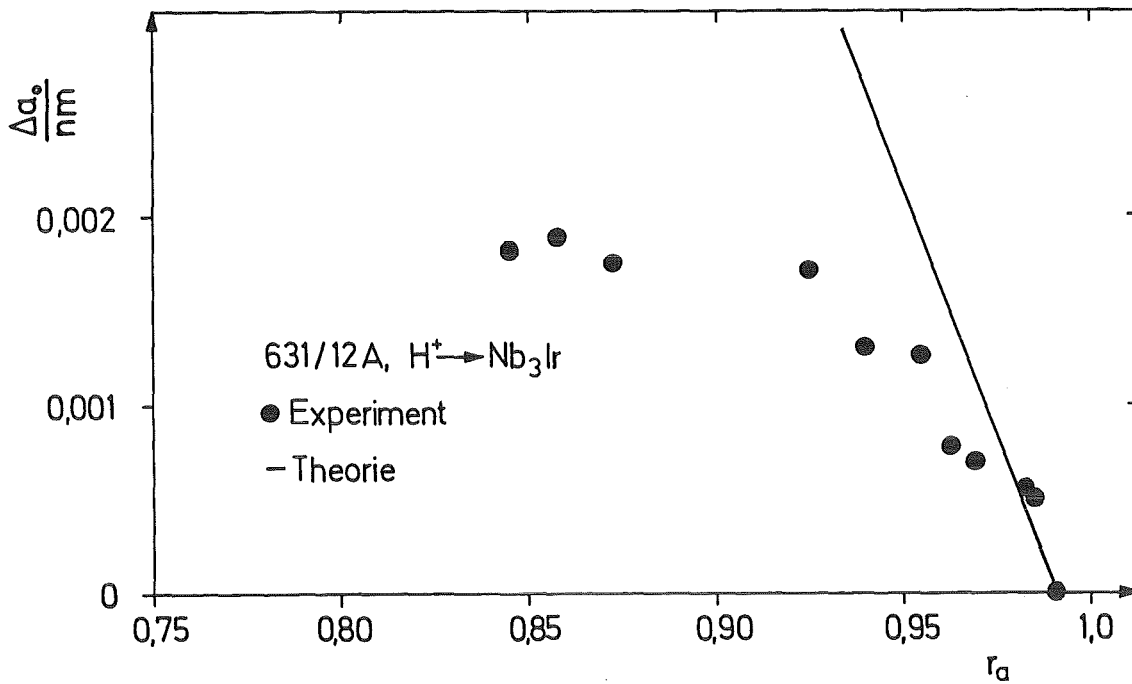


Abb. 31: Gitterparameterzunahme  $\Delta a_0$  als Funktion der Besetzungszahl  $r_a$  der  $a$ -Gitterplätze mit A-Atomen

Man erhält den linearen Zusammenhang  $\Delta a_0 = -0.054 \text{ nm} \cdot r_a + 0.053 \text{ nm}$ .

Den Vergleich zwischen gemessener und aufgrund Gitterplatzwechsel vorhergesagter Gitterparameterzunahme zeigt Abb. 31. Nur für geringe Änderungen der Fernordnung und damit für kleine deponierte Energien  $< 1 \text{ eV/Atom}$  stimmen Theorie und Experiment überein. In diesem Bereich könnte die Gitterparameterzunahme also auf Gitterplatzwechsel zurückzuführen sein. Deutliche Abweichungen - das Modell sagt größere Änderungen voraus als gemessen wurden - gibt es allerdings für größere deponierte Energien; die Vorstellung, daß der Gitterparameter allein durch Gitterplatzwechsel zunimmt, ist nicht mehr haltbar.

Die bei der Gitterparameterbestimmung ebenfalls gemessenen Dehnungen  $\varepsilon_1$  (vergl. 2.5.2) zeigen bei Bestrahlung keine signifikanten Änderungen; das Vorzeichen bleibt negativ, und die Größenordnung beträgt  $10^{-3}$ .

### 3.2.3.3 Statische Auslenkungen der Gitteratome

Bei den strahleninduzierten statischen Auslenkungen beobachtet man wie beim Gitterparameter, daß der Verlauf über der deponierten Energie von der Ionensorte abhängig ist (Abb. 32a und b).

Während bei  $H^+$ -Bestrahlung (Abb. 32a) unterhalb 1 eV/Atom die statische Auslenkung auf einem Wert von 0.003 nm bleibt und nach einem Anstieg ein Sättigungswert von 0.007 nm bei etwa 10 eV/Atom erreicht wird, sättigt die Auslenkung in  $He^+$ -bestrahlten Schichten (Abb. 32b) erst bei etwa 65 eV/Atom bei einem Wert von 0.0085 nm. Ein vergleichbarer Wert wurde bereits bei Channeling-Experimenten an Einkristallen gemessen /10/.

Die Projektilabhängigkeit des Verlaufs von Gitterparameter und statischen Auslenkungen als Funktion der deponierten Energie läßt auf eine enge Verknüpfung beider Größen schließen: Sättigung tritt bei gleichem Q-Wert ein, und die Sättigungswerte beider Größen sind für  $H^+$ - und  $He^+$ -Bestrahlung unterschiedlich. Deshalb kann mit großer Sicherheit festgestellt werden, daß die statischen Auslenkungen im Zusammenhang mit der Gitteraufweitung eine wesentliche Rolle spielen. Wie sie mit den Gitterplatzwechseln hinsichtlich der Zunahme des Gitterparameters zusammenwirken, zeigt Abb. 31: die Theorie, nach der die Vergrößerung der Elementarzelle allein durch Gitterplatzwechsel erfolgt, sagt größere Gitterparameter voraus als gemessen wurden. Die Abweichung ist umso größer, je größer die statischen Auslenkungen sind. Deshalb wirken die gleichzeitig mit den Gitterplatzwechseln auftretenden statischen Auslenkungen einer Zunahme des Gitterparameters offenbar entgegen.

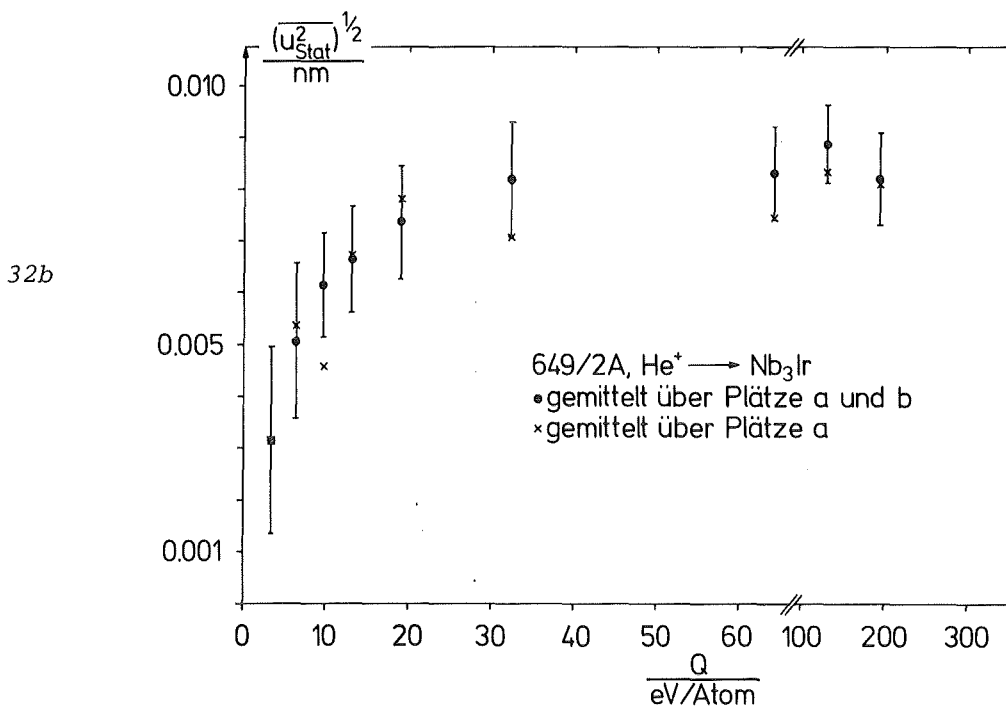
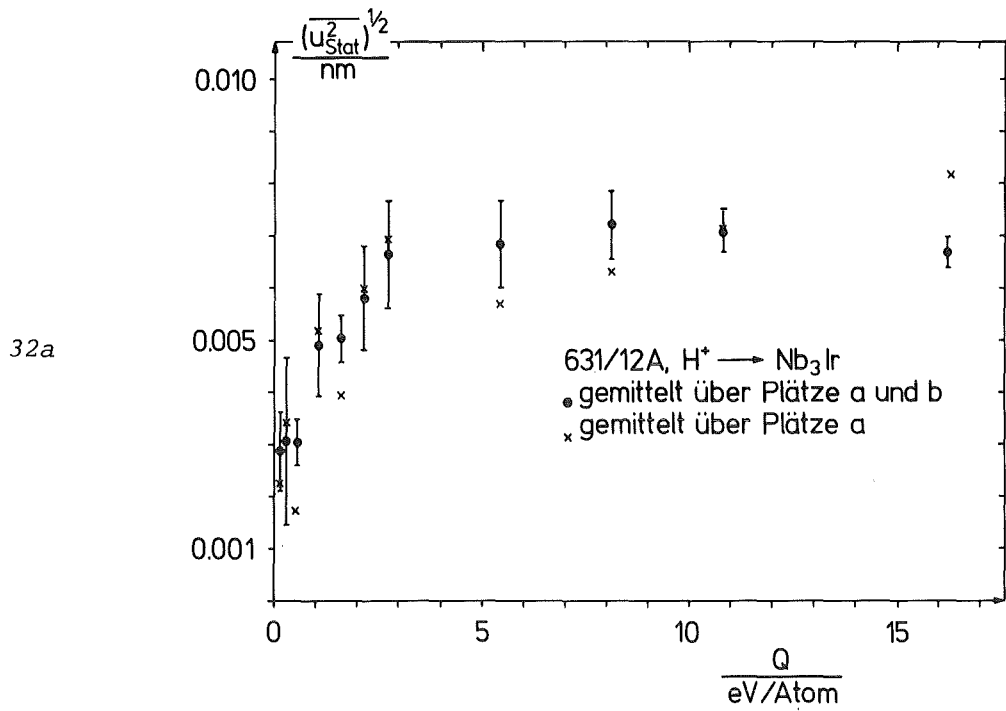


Abb. 32: Statische Auslenkung als Funktion der deponierten Energie  
a. 300 keV  $H^+$   
b. 300 keV  $He^+$

In Abb. 32a ist der Bereich  $Q < 1$  eV/Atom besonders interessant: dort bleibt, wie bereits erwähnt, die statische Auslenkung auf einem konstanten Wert, und der Gitterparameteranstieg wird von der Abnahme der Fernordnung beherrscht. Dies ist auch der Bereich, in dem  $T_C$  abnimmt. Erst wenn die statische Auslenkung deutlich ansteigt, nimmt auch  $T_C$  zu. Sättigt die statische Auslenkung (bei 0.0085 nm), so sättigt auch  $T_C$  (3.7 K). Der durch  $H^+$ -Bestrahlung erzielte kleinere Sättigungswert (0.007 nm) verlangsamt den  $T_C$ -Anstieg.

In den Abb. 32a und b sind die statischen Auslenkungen gemittelt über Atome A und B auf Plätzen a und b und nur über Atome A und B auf Plätzen a gemittelt eingetragen. Innerhalb der Fehlergrenzen können keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Mittelungen festgestellt werden, d.h. hinsichtlich der strahleninduzierten statischen Auslenkungen sind a- und b-Plätze gleichwertig.

#### 3.2.3.4 Erzeugung amorpher Bereiche

Die Größe  $1-C = (V_O - V_D)/V_O$  ( $C$  ist das Verhältnis der Volumina des reflektierenden Materials der bestrahlten und unbestrahlten Schicht) gibt die relative Abnahme des Volumens des kristallinen Materials an, an dem die Röntgenstrahlen durch Bragg-Reflexion gebeugt werden. Dieser Verlust an kristallinem Material äußert sich in einer Intensitätsabnahme der Bragg-Reflexe.

Zwei Gründe für die Volumenabnahme des reflektierenden Materials sind vorstellbar: einmal können während der Ionenbestrahlung Atome von der Schicht abgetragen werden. Dies müßte sich in einer Abnahme der Schichtdicke im Verlauf der sukzessiven Bestrahlungen äußern. Messungen der Dicke der Schicht nach Ionenbestrahlung zeigen, daß dieser Effekt nicht eintritt: die Schichtdicke bleibt konstant. Zum anderen ist die regelmäßige Anordnung der Atome in Netzebenen eine wesentliche Voraussetzung zur Bragg-Reflexion. Sind die Atome unregelmäßig angeordnet, werden im Röntgenspektrum keine Bragg-Reflexe beobachtet. Deshalb kann der Verlust an Bragg-Intensität auf Bereiche unregelmäßig angeordneter Atome - amorphe Bereiche - zurückgeführt werden.  $1-C$  gibt



also den amorphen Anteil des gesamten Schichtmaterials an.

Wie in Abb. 33a dargestellt, streuen die Meßwerte 1-C über der deponierten Energie  $Q$  der  $H^+$ -bestrahlten Schicht unterhalb 15 eV/Atom unregelmäßig um ungefähr 2% und decken mit ihren Fehlerbalken den Bereich von 0 bis 8% ab. Offenbar führt die  $H^+$ -Bestrahlung unterhalb 15 eV/Atom zu keinem signifikanten amorphen Anteil der Schicht. Der letzte Punkt bei 16 eV/Atom wurde gemessen, nachdem durch  $H^+$ -Bestrahlung Teile der Schicht deutlich sichtbar abgeplatzt waren. Über den amorphen Anteil kann dieser Meßpunkt nichts aussagen; er zeigt aber deutlich, wie empfindlich die Röntgenuntersuchung auf den Materialverlust reagiert.

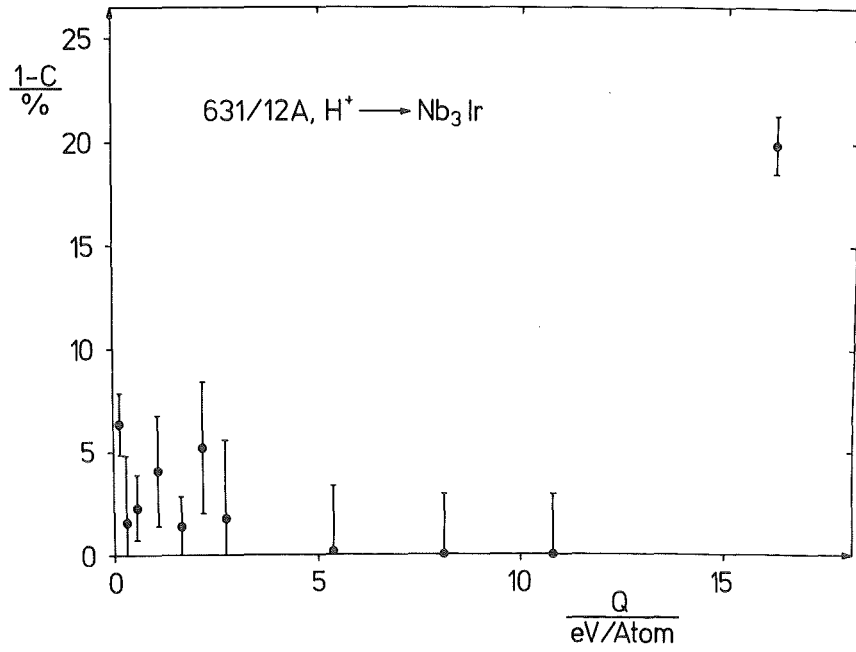
Für die  $He^+$ -Bestrahlung (Abb. 33b) gilt, daß der amorphe Anteil unterhalb 3 eV/Atom zwischen 0 und 8% liegen kann. Zwischen 3 und etwa 15 eV/Atom nimmt die obere Grenze auf 15% zu, darüber steigt der amorphe Anteil - trotz Fehlerbalken, die in der Nähe der gemessenen Werte liegen - offenbar an, und ab 65 eV/Atom deutet sich ein Sättigungswert an, der mit ungefähr 25% nach oben abgeschätzt wird.

Neben diesen Messungen gibt es einen zweiten Hinweis darauf, daß durch die  $He^+$ -Bestrahlung amorphe Bereiche erzeugt werden: an den Stellen, an denen im Röntgenspektrum der amorphen Phase Maxima erscheinen (s. Abb. 24), beginnen sich schon in den Spektren der kristallinen Phase mit zunehmender Fluenz Berge unter den Bragg-Reflexen auszubilden.

Die Amorphisierung schreitet mit zunehmender  $He^+$ -Fluenz nicht kontinuierlich fort; vielmehr zeigt die Sättigung des amorphen Anteils, daß bei RT eine Schwelle der deponierten Energie - ungefähr 65 eV/Atom - existiert, ab der sich ein Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Ausheilen einstellt. Bei Tieftemperaturbestrahlung (77 K) wird dieses Gleichgewicht unterdrückt, und die Schicht wird vollständig amorphisiert.

Da die amorphe Phase eine hohe Übergangstemperatur von 5.7 K hat, liegt die Vermutung nahe, daß ein Anstieg des amorphen Anteils  $T_c$ -erhöhend wirkt. Die  $H^+$ -Bestrahlung liefert dafür

33a



33b

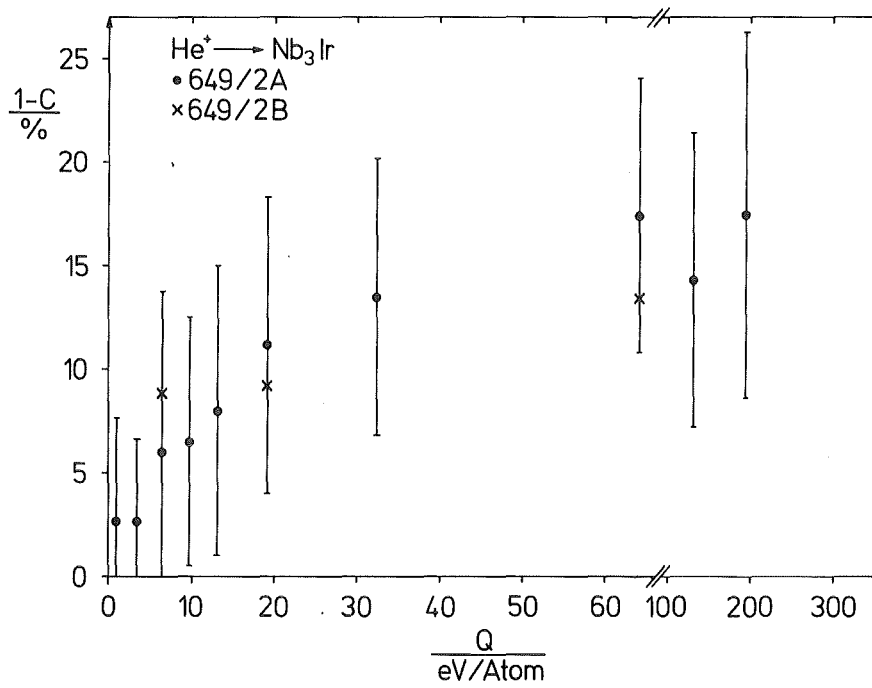


Abb. 33: Amorpher Anteil über deponierter Energie

a. 300 keV H<sup>+</sup>-Bestrahlung

b. 300 keV He<sup>+</sup>-Bestrahlung

allerdings keine Bestätigung, obwohl der flache  $T_c$ -Anstieg oberhalb 10 eV/Atom - die statische Auslenkung befindet sich dort schon in Sättigung - durch einen amorphen Anteil verursacht werden könnte. Dieser Anteil konnte allerdings nicht gemessen werden, da Material durch Sputtering (vergl. oben) verloren ging. Weil bei  $He^+$ -Bestrahlung eine Zunahme des amorphen Anteils beobachtet wurde und der Verlauf parallel zum Verlauf der statischen Auslenkung und der Übergangstemperatur erfolgt, ist es nicht ausgeschlossen, daß der amorphe Anteil neben der statischen Auslenkung an der  $T_c$ -Erhöhung beteiligt ist.

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

Hinsichtlich der Defektstruktur und der normal- und supraleitenden Eigenschaften  $H^+$ - und  $He^+$ -bestrahlter  $Nb_3Ir$ -Schichten wurden folgende Ergebnisse gefunden:

1. Unterhalb einer deponierten Energie von 1 eV/Atom nimmt die Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_C$  ab. Erst darüber zeigt sie einen Anstieg, der sich ab 10 eV/Atom verlangsamt und oberhalb 65 eV/Atom bei einem Wert von 3.7 K sättigt.

$He^+$ -Bestrahlung mit hoher Fluenz bei 77 K führt zu einem weiteren  $T_C$ -Anstieg auf 5.7 K, der auf eine strahleninduzierte Transformation der A15-Phase in den vollkommen amorphen Zustand zurückzuführen ist.

2. Restwiderstandsverhältnis  $r$  und spezifischer Widerstand  $\rho_0$  zeigen einen exponentiellen Verlauf, der in Sättigung geht. Dieses Verhalten ist typisch für bestrahlte A15-Verbindungen.

Bei Sättigung von  $\rho_0$  ergibt eine Abschätzung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen einen Wert von 2.5 Gitterkonstanten (1.3 nm), für die vollkommen amorphe Phase erhält man eine mittlere freie Weglänge von 0.9 nm.

3. Der Fernordnungsparameter  $S_a$  nimmt ab, aber eine völlige Entordnung gelingt nicht; er sättigt auf einem Wert von 0.27.

Im Rahmen des Modells von Zee und Wilkes /41/ kann die Abnahme durch die Aronin-Gleichung, das Sättigungsverhalten durch ein bestrahlungsinduziertes thermisches Ordnen verstanden werden. Die Ordnung erfolgt durch die Wanderung von Leerstellen und wird von der Bestrahlungstemperatur  $T$  und der Wanderungsenergie  $E_m$  für Leerstellen bestimmt.

4. Die Gitterkonstante  $a_0$  nimmt zu und geht in Sättigung. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen beiden Ionensorten: die Zunahme ist für  $He^+$ -Bestrahlung größer als für  $H^+$ -

Bestrahlung, und die Sättigung setzt erst bei einem wesentlich höheren Wert der deponierten Energie  $Q$  ein. Der Versuch, die Gitterparameterzunahme allein durch Gitterplatzwechsel zu erklären, scheitert; allenfalls im  $Q$ -Bereich  $< 1$  eV/Atom könnte die Erklärung zutreffend sein.

5. Unterhalb 1 eV/Atom bleibt die mittlere statische Auslenkung auf einem konstanten Wert. Darüber steigt sie an und geht in Sättigung. Auch hier zeigen sich zwischen den Ionensorten Unterschiede: der Sättigungswert für  $\text{He}^+$ -Bestrahlung liegt über dem Wert der  $\text{H}^+$ -Bestrahlung und setzt erst bei einem größeren Wert der deponierten Energie ein. Die statische Auslenkung ist neben den Gitterplatzwechseln die zweite Defektkomponente, die den Gitterparameter beeinflusst. Es könnte sein, daß sie einer Zunahme des Gitterparameters durch Gitterplatzwechsel entgegenwirkt.
6. Unterhalb 15 eV/Atom wird für  $\text{H}^+$ -bestrahlte Schichten kein signifikanter amorpher Anteil gemessen. Bei  $\text{He}^+$ -Bestrahlung steigt er mit zunehmender Ionenfluenz an, bis ab 65 eV/Atom Sättigung eintritt; der Sättigungswert wird mit 25% nach oben abgeschätzt.

$\text{He}^+$ -Bestrahlung mit hoher Fluenz bei 77 K führt zu vollständiger Amorphisierung.

Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an den bestrahlten Schichten wurden drei voneinander trennbare Defektstrukturen gefunden: eine Abnahme des Fernordnungsparameters, kleine statische Auslenkungen der Gitteratome und amorphe Bereiche in einer weniger gestörten A15-Phase. Diese Defektgrößen können inhärent miteinander zusammenhängen. Sie beeinflussen die elektronischen und phononischen Eigenschaften des Festkörpers (elektronische Bandstruktur, Phononenspektrum), mit denen die Übergangstemperatur zur Supraleitung in unmittelbarem Zusammenhang steht. Da solche Eigenschaften in dieser Arbeit nicht bestimmt worden sind, muß man sich darauf beschränken, mögliche Zusammenhänge zwischen den

Defektstrukturen selbst und der Übergangstemperatur zu diskutieren, obwohl diese nur mittelbar über die oben genannten Eigenschaften bestehen.

Zum Aufzeigen solcher Zusammenhänge werden die Übergangstemperatur  $T_C$  und das Auftreten bzw. die Änderung von Defektgrößen als Funktion der in nuklearen Stößen deponierten Energie  $Q$  herangezogen. Bei Vergleich des Verlaufs von  $T_C$  und der Defektgrößen in Abhängigkeit von der deponierten Energie  $Q$  lassen sich folgende Zusammenhänge feststellen:

1. Die höchste Übergangstemperatur der  $Nb_3$ -Ir-Schichten von 5.7 K kann eindeutig der amorphen Phase zugeordnet werden.
2. Die  $T_C$ -Abnahme unterhalb 1 eV/Atom ist mit der Verringerung der Fernordnung verbunden. Ein solcher Zusammenhang ist in guter Übereinstimmung mit Bestrahlungsexperimenten an Hoch- $T_C$ -A15-Supraleitern.
3. Die  $T_C$ -Zunahme oberhalb  $Q = 1$  eV/Atom korreliert für die  $H^+$ -Bestrahlung mit der Zunahme der statischen Auslenkung auf genügend große Werte. Denn unterhalb 1 eV/Atom bleibt die statische Auslenkung auf einem konstant kleinen Wert von 0.003 nm. Erst aufgrund deutlicher Zunahme der statischen Auslenkung auf 0.005 nm beginnt  $T_C$  zu steigen. Von dem  $T_C$ -erhöhenden Einfluß der statischen Auslenkung berichten auch Meyer et al. /10/ (vergl. Einleitung) und Flükiger /43/, der die  $T_C$ -Erhöhung in bestrahltem  $Mo_3Ge$  auf die statischen Auslenkungen zurückführt.
4. Im Fall der  $He^+$ -Bestrahlung kommt als dritte Defektkomponente ein amorpher Phasenanteil hinzu, der neben den statischen Auslenkungen ebenfalls  $T_C$ -erhöhend wirkt. Der erreichte Sättigungswert von  $T_C = 3.2$  K liegt deutlich über dem (extrapolierten) Sättigungswert von 2.6 K für  $H^+$ -Bestrahlung, durch die kein signifikanter amorpher Anteil erzeugt wird. Aufgrund der hohen Übergangstemperatur der vollkommen amorphen Phase konnte dieser Einfluß des amorphen Anteils auch erwartet werden.

5. ANHANG

Abschätzung der Fehler der gemessenen Größen

Da systematische Meßfehler nur teilweise ausgeschaltet werden konnten (s. z.B. 2.5), können sie gegenüber den zufälligen Fehlern der Meßwerte nicht vernachlässigt werden.

Deshalb wird der absolute Größtfehler  $\bar{y}$  einer Meßgröße  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ , die von den unabhängigen Meßwerten  $x_i$  abhängt, angegeben und nach dem Gesetz der Größtfehleraddition berechnet /45/:

$$\Delta \bar{y} = \pm \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \Big|_{\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_n} \cdot \Delta \bar{x}_i \right| \quad (1)$$

$\bar{x}_i \pm \Delta \bar{x}_i$  ist das Meßergebnis der Größe  $x_i$ , wobei der absolute Größtfehler  $\Delta \bar{x}_i$ , der sowohl zufällige als auch systematische Fehler umfaßt, in der Regel durch sinnvolle Abschätzung und  $\bar{x}_i$  durch Mittelung über mehrere Ergebnisse  $x_i$  gewonnen wird. Für den Meßwert  $\bar{y}$  gilt:  $\bar{y} = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_n)$ .  $|\Delta \bar{y}|$  ist die kleinste obere Schranke des Meßfehlers, d.h. der Fehler des Meßwertes  $\bar{y}$  ist nicht größer als  $|\Delta \bar{y}|$ .

Im folgenden werden die abgeschätzten Fehler der gemessenen Größen aufgelistet und erläutert:

1) Schichtdicke  $d$  (vergl. 2.3.2 und 2.3.4):

$$d = \frac{(K_{Au} - K_{Al}) \cdot E_0}{\chi_{Au} - \chi_{Al}} \cdot \frac{\Delta \chi}{[S]} = R \cdot \frac{\Delta \chi}{[S]}$$

wobei  $\chi_{Au}$ ,  $\chi_{Al}$  die Kanallagen des Au- und Al-Rückstreusignals und  $\Delta\chi$  die Breite des Rückstreusignals von Nb oder Ir im Rückstreuspektrum bezeichnen. Nach Gleichung (1) gilt für den maximalen relativen Fehler der Schichtdicke:

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta(\Delta\chi)}{\Delta\chi} + \frac{\Delta[S]}{[S]}$$

mit  $\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta E_0}{E_0}$

( $K_{Au}$ ,  $K_{Al}$ ,  $\chi_{Au}$ ,  $\chi_{Al}$  werden als exakt bestimmt angenommen).

$\Delta E_0$  wird für  $E_0 = 2$  MeV auf  $\approx 10$  keV abgeschätzt, so daß  $\Delta E_0/E_0 \approx 0.5$  %. Abschätzungen von  $\Delta(\Delta\chi)/\Delta\chi$  und  $\Delta[S]/[S]$  ergeben  $\approx 1.5$  % bzw. 4 %. Es gilt also

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max} \approx 6 \%$$

2) Atomare Zusammensetzung der Schicht (vergl. 2.3.3 und 2.3.4):

$$\frac{N_{Nb}}{N_{Ir}} = \frac{1-n}{n} = Y \cdot \alpha$$

mit  $Y = \frac{H_{Nb}}{H_{Ir}}$  und  $\alpha = \frac{[S]_{Nb, Ir} \cdot \sigma_{Ir}}{[S]_{Ir, Nb} \cdot \sigma_{Nb}}$

Nach Gleichung (1) gilt

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{\max} = (1-n) \cdot \left(\frac{\Delta Y}{Y} + \frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)$$

Die Höhen  $H_{Nb}$  und  $H_{Ir}$  der Rückstreusignale können wiederholt gemessen werden; ihr Fehler (die Standardabweichung des Mittelwertes) ist rein statistisch. Deshalb gilt nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz für zufällige Fehler:

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \left( \left(\frac{\Delta H_{Nb}}{H_{Nb}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H_{Ir}}{H_{Ir}}\right)^2 \right)^{1/2}$$



$\sigma_{Nb}$  und  $\sigma_{Ir}$  können exakt berechnet werden. Weiterhin wird angenommen, daß auch der Fehler der Rückstreuenergieverlustparameter rein statistisch ist, so daß

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \left( \left( \frac{\Delta[S]_{Nb_3Ir}}{[S]_{Nb_3Ir}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta[S]_{Ir}}{[S]_{Ir}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

Mit  $\Delta Y/Y \cong 4 \%$  und  $\Delta\alpha/\alpha \cong 6 \%$  erhält man

$$\left( \frac{\Delta n}{n} \right)_{\max} \cong 10 \% \cdot (1-n)$$

3) Restwiderstandsverhältnis und spezifischer Widerstand (vergl. 2.4.1):

a. Restwiderstandsverhältnis:

$$r = \frac{U(RT)}{U(4.2 K)}$$

$$\left( \frac{\Delta r}{r} \right)_{\max} = \frac{\Delta U(RT)}{U(RT)} + \frac{\Delta U(4.2 K)}{U(4.2 K)}$$

Durch häufig wiederholte Messung unter gleichen Bedingungen werden die relativen Fehler des Spannungsabfalls bei RT bzw. 4.2 K auf  $\cong 0.7 \%$  bzw.  $3.7 \%$  geschätzt. Deshalb ist

$$\left( \frac{\Delta r}{r} \right)_{\max} \cong 4.4 \%$$

b. Spezifische Widerstände bei RT und 4.2 K:

Da  $\rho = R_s \cdot d$  bei RT und  $\rho_o = R_{so} \cdot d$  bei 4.2 K ist, gilt:

$$\left( \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)_{\max} = \frac{\Delta U(RT)}{U(RT)} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta \ell}{\ell} + \frac{\Delta d}{d}$$

und

$$\left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}\right)_{\max} = \frac{\Delta U(4.2\text{ K})}{U(4.2\text{ K})} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta \ell}{\ell} + \frac{\Delta d}{d}$$

Für  $\Delta U(RT)/U(RT) \cong 0.7\%$  bzw.  $\Delta U(4.2\text{ K})/U(4.2\text{ K}) \cong 3.7\%$  und  $\Delta I/I \cong 0.25\%$ ,  $\Delta b/b \cong 0.7\%$ ,  $\Delta \ell/\ell \cong 2.9\%$  und  $\Delta d/d \cong 6\%$  erhält man

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\max} \cong 10.6\% \quad \text{und} \quad \left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}\right)_{\max} \cong 13.6\%$$

4) Gitterparameter und Dehnung (vergl. 2.5.2):

Die Meßfehler dieser Größen folgen aus den Fehlern von Steigung und Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden.

5) Defektgrößen (vergl. 2.5.4):

a. Statische Auslenkungen:

Aus den Steigungen  $A=-2B$  der modifizierten Wilson-Plots der Reflexe der ersten und dritten Gruppe (siehe Tab. 2) folgt:

$$x = \frac{1}{(u_{\text{stat}}^2)^{1/2}} = \frac{(-A)^{1/2}}{4\pi} \quad \text{und}$$

$$\Delta x = \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{\Delta A}{(-A)^{1/2}}$$

b. Verhältnis C der Volumina des reflektierenden Materials der bestrahlten und unbestrahlten Schicht:

$$C = \frac{I_{hk\ell}^D}{I_{hk\ell}^O} \cdot e^{2B\sin^2\theta/\lambda^2} = \gamma \cdot e^{2B\delta}$$

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right)_{\max} = \frac{\Delta\gamma}{\gamma} + \delta \cdot \Delta \quad (2B) \quad \text{mit}$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta I_{hk\ell}^O}{I_{hk\ell}^O} + \frac{\Delta I_{hk\ell}^D}{I_{hk\ell}^D}$$

Der Fehler in der Bestimmung des Beugungswinkels kann gegenüber dem Fehler  $\Delta(2B)$  der Steigung der Ausgleichsgeraden der ersten Reflexgruppe vernachlässigt werden.

c. Verhältnis  $S_a^D/S_a^O$  der Fernordnungsparameter der bestrahlten und unbestrahlten Schicht:

$$Q = S_a^D/S_a^O = \left(\frac{e^n}{C}\right)^{1/2}$$

$$\left(\frac{\Delta Q}{Q}\right)_{\max} = \frac{1}{2} \left(\Delta n + \frac{\Delta C}{C}\right)$$

d. Absolutbestimmung des Fernordnungsparameters  $S_a^O$ :

Solange die Überstruktureflexe im Röntgenspektrum im Untergrund nicht verschwinden, kann nach jedem Ionenbeschuss der Schicht  $Q = S_a^D/S_a^O$  bestimmt werden. Jedem Wert  $Q$  entsprechend lassen sich die Achsenabschnitte  $m_1$  und  $m_3$  der modifizierten Wilson-Plots der ersten und dritten Reflexgruppe ermitteln. Bei bekannten Werten von  $\beta$ ,  $f_B/f_A$  und  $C$  läßt sich  $S_a^O$  auf diese Weise für jede der beiden Reflexgruppen mehrfach bestimmen, und zwar so oft, wie die Zahl der Bestrahlungen beträgt, nach denen Überstruktureflexe noch vorhanden sind.

Leider zeigen die Werte für beide Reflexgruppen eine Streuung über einen weiten Bereich (von 0.70 bis 1.00). Das liegt daran, daß  $S_a^O$  von einer Vielzahl von gemessenen bzw. berechneten Größen abhängt, die ihrerseits nur mit begrenzter Genauigkeit bestimmt werden können:

$$S_a^O = f\left(\frac{f_B}{f_A}, \beta, C, Q, m\right)$$

Während der maximale relative Fehler der ersten vier Größen in der Klammer in keinem Fall 18 % übersteigt, beträgt der relative Fehler des Achsenabschnitts  $m$  teilweise mehr als 100 %.

Da die Genauigkeit des Fernordnungsparameters entscheidend von der Zuverlässigkeit des Achsenabschnitts  $m$  abhängt, werden zu seiner Bestimmung nur Achsenabschnitte mit minimalem relativem Fehler ( $<10\%$ ) herangezogen.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ B.C. Giessen, R. Koch, N.J. Grant, Trans. AIME 230 (1964), 1268
- /2/ H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, Z. Anorg. Chem. 198 (1931) 116
- /3/ G.F. Hardy, J.D. Hulm, Phys. Rev. 87 (1953) 884
- /4/ G.F. Hardy, J.D. Hulm, Phys. Rev. 93 (1954) 1004
- /5/ B.T. Matthias, T.H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwit, Phys. Rev. 95 (1954), 1435
- /6/ J.R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. 23 (1973), 480
- /7/ R. Flükiger, Superconductor Materials Science, editors S. Foner and B.B. Schwartz, Plenum Publishing Corporation (1981), 511
- /8/ M. Gurvitch, A.K. Ghosh, B.L. Gyorffy, H. Lutz, O.F. Kammerer, J.S. Rosner, M. Strongin, Phys. Rev. Lett. 41 (1978), 1616
- /9/ M. Lehmann, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1981)
- /10/ O. Meyer, R. Kaufmann, R. Flükiger, Superconductivity in d- and f-Band Metals, editors W. Buckel, W. Weber, Karlsruhe (1982), 111
- /11/ L. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1978
- /12/ S. Geller, T. Matthias, R. Goldstein, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1502
- /13/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham 1968
- /14/ B. Krevet, Dissertation, Universität Karlsruhe, KfK 2914 (1980)
- /15/ K.G. Langguth, Dissertation, Universität Karlsruhe, KfK 2476 (1977)
- /16/ P. Ziemann, Dissertation, Universität Karlsruhe, KfK 2562 (1978)
- /17/ J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nucl. Instr. Meth. 174 (1980), 257

- /18/ M.W. Thompson, Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge, At the University Press, 1969
- /19/ G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rept. Progr. in Phys. 18 (1955a), 1
- /20/ W.S. Johnson, J.F. Gibbons, Projected Range Statistics in Semiconductors, Stanford, Ca., USA, 1970
- /21/ G.J. Dienes, G.H. Vineyard, Radiation Effects in Solids, New York, Interscience Publ. Inc., 1957
- /22/ W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, 1978
- /23/ J.F. Ziegler, W.K. Chu, Atomic Data and Nuclear Data Tables 13 (1974), 463
- /24/ Guinier System 600, Fa. Huber, Rimsting, Chiemsee
- /25/ K. Weiner, Z. Krist. 123 (1966), 315
- /26/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3+4, Kynoch Press, Birmingham, 1968
- /27/ R. Feder, B.S. Berry, J. Appl. Cryst. 3 (1970), 372
- /28/ M.M. Woolfson, An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press 1970
- /29/ G. Linker, Dissertation, Universität Karlsruhe, KfK 3146 (1981)
- /30/ E. Born, G. Paul, Röntgenbeugung am Realkristall, Verlag Karl Thiemig, München, 1979
- /31/ U. Schneider, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1981
- /32/ A.H. Dayem, T.H. Geballe, R.B. Zubeck, A.B. Hallak, G.W. Hull, Jr., Appl. Phys. Lett. 30 (1977), 541
- /33/ A.H. Dayem, T.H. Geballe, R.B. Zubeck, A.B. Hallak, G.W. Hull, Jr., J. Phys. Chem. Solids 39 (1978), 529
- /34/ R. Flükiger, Dissertation, Universität Genf (1972)
- /35/ J. Pflüger, O. Meyer, Solid State Commun. 32 (1979) 1143.
- /36/ U. Schneider, G. Linker, O. Meyer, J. Low Temp. Phys. 47 (1982) 439
- /37/ L.F. Mattheiss, L.R. Testardi, Phys. Ref. B 20 (1979) 2196
- /38/ T. Jarlborg, A. Junod, M. Peter, Phys. Rev. B 27 (1983) 1558

- /39/ O. Meyer, G. Linker, J. Low Temp. Phys. 38  
(1980) 747
- /40/ R. Flükiger, Private Mitteilung
- /41/ R. Zee, P. Wilkes, Phil. Mag. 42 (1980), 463
- /42/ K.-Y. Liou, P. Wilkes, J. Nucl. Mater. 87 (1979),  
317
- /43/ R. Flükiger, wird veröffentlicht
- /44/ S. Geller, Acta Cryst. 9 (1956), 885
- /45/ H. Hänsel, Grundzüge der Fehlerrechnung, VEB DVW,  
1967