



KfK 5070  
September 1992

# **Bestrahlungsinduzierte Effekte in dünnen Schichten der Hochtemperatursupraleiter des SEBaCuO-Systems**

**T. Kröner**  
**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 5070

**Bestrahlungsinduzierte Effekte in dünnen Schichten der  
Hochtemperatursupraleiter des SEBaCuO-Systems\***

T. Kröner

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

---

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten dünner Filme des SEBaCuO-Systems unter Ionenbestrahlung beurteilen zu können. Hierzu wurden Filme verschiedener Wachstumsrichtungen ([100], [001] und [110]) mit  $H^+$ -,  $He^+$ - und  $Ar^{++}$ -Ionen bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Proben wurden mittels resistiver Messungen und Röntgen- und Elektronenbeugung untersucht. Bei Bestrahlungsexperimenten mit niederen Fluenzen wurde eine Abnahme der Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung und eine Vergrößerung der Übergangsbreite  $\Delta T_c$  beobachtet. Die Proben zeigten spätestens bei einer dpa von 0.07 kein Eintreten der Supraleitung mehr. Mit zunehmender Fluenz wurde ein Metall-Halbleiter-Übergang beobachtet, wobei die Kurvenverläufe im Rahmen einer Lokalisierung von Ladungsträgern verstanden werden konnten. Der spezifische Widerstand  $\rho$  (100 K) zeigte für alle Ionensorten eine exponentielle Zunahme mit der Fluenz. Durch Röntgenbeugung wurde eine Zunahme aller drei Gitterparameter der „123“-Struktur unter Ionenbeschuss bis über die Werte der tetragonalen „123“-Phase beobachtet. In den Anstiegen ergaben sich bei einem Wert, der einem Sauerstoffdefizit von 0.5 in Bulk-Proben entspricht, Änderungen in den Steigungen. An bestrahlten a-Achsen-Filmen wurde die Entstehung einer bisher unbekanntem Überstruktur beobachtet. Es handelt sich um eine  $\sqrt{2} a_c \times \sqrt{2} a_c \times 3a_c$  ( $a_c \approx 3.8 \text{ \AA}$ )-Struktur, die durch eine Neuordnung der O(4)-Atome in der Basalebene der „123“-Struktur entsteht. Änderungen im Sauerstoff-Untergitter beeinflussen auch die Degradation der Transporteigenschaften und der Struktur unter Ionenbeschuss. Es wurden Zusammenhänge zwischen der Zunahme der Gitterparameter a und c nach Bestrahlung und ihren Werten vor der Bestrahlung gefunden. Änderungen im Sauerstoff-Untergitter sind daher eine wesentliche strukturelle Änderung bei Bestrahlungen mit niederen Fluenzen. Mit zunehmender Fluenz wurde ein Anstieg der Verspannungen beobachtet, der zum Eintritt einer teilweisen Amorphisierung der Filme führt. Dieser Eintritt erfolgt abrupt unter Minimierung langreichweitiger Kräfte bei einer dpa von 0.02 (Akkumulationsmodell) und resultiert je nach Ionensorte in einem unterschiedlichen Anstieg der amorphisierten Anteile. Die Proben waren für Bestrahlungen mit  $He^+$ - und  $Ar^{++}$ -Ionen nach einer dpa von 0.2 vollständig amorph. Für Bestrahlungen mit Protonen trat bei einer 80%-igen Amorphisierung ein Gleichgewicht zwischen der Defektproduktion und einem Ausheilen der Defekte ein.

# EFFECTS IN THIN FILMS OF THE HIGH- $T_c$ COMPOUNDS

## REBaCuO INDUCED BY ION IRRADIATION

### ABSTRACT

The objective of this work was to study the behaviour of thin films of the REBaCuO-system under ion irradiation. For this films of different growth directions ([100], [001] and [110]) were irradiated with  $H^+$ -,  $He^+$ - and  $Ar^{++}$ -ions at room temperature (RT). The samples were characterized by resistive measurements and X-ray and electron diffraction. For irradiation experiments at low fluences a decrease of the transition temperature  $T_c$  to superconductivity and a broadening of the transition width  $\Delta T_c$  were observed. At the latest at a dpa of 0.07 the samples showed no entrance to superconductivity. With increasing fluence a metal-insulator transition was observed, at which the resistance curves can be understood in the framework of a localization of charge carriers. The specific resistance  $\rho$  (100 K) revealed an exponential increase with fluence for all ions used. By X-ray diffraction an increase of all three lattice parameters of the "123"-structure above the values of the tetragonal "123"-phase induced by ion irradiation was observed. The slopes of the increases changed at a value which corresponds to an oxygen deficiency of 0.5 in bulk samples. The formation of a until now unknown superstructure in irradiation a-axis films was observed. It is a  $\sqrt{2} a_c \times \sqrt{2} a_c \times 3a_c$  ( $a_c \approx 3.8 \text{ \AA}$ )-structure which arises by a new ordering of the O(4) atoms in the basal plane of the "123"-structure. Changes of the oxygen sublattice also influence the degradation of the transport and structural properties induced by irradiation. Correspondences between the increase of the lattice parameters a and c after irradiation and their values before irradiation were found. Therefore changes of the oxygen sublattice are an essential structural change induced by irradiations at low fluences. With increasing fluence an increase of the strains in the films were observed which leads to the occurrence of partial amorphization of the films. The occurrence results abruptly by minimizing long-ranging forces at a dpa of 0.02 (accumulation model) and results in a different increase of the amorphized fractions depending on the kind of ions. For irradiations with  $He^+$ - and  $Ar^{++}$ -ions the samples were fully amorphized at a dpa of 0.2. For irradiations with protons an equilibrium between the defect production and an annealing of the defects occurred at an amorphization level of 80%.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG .....	1
2. KRISTALLSTRUKTUR DER HOCHTEMPERATURSUPRALEITER .....	3
3. EXPERIMENTELLE TECHNIKEN UND AUSWERTEVERFAHREN .....	8
3.1 Herstellung der Filme .....	8
3.2 Ionenbeschleuniger .....	8
3.3 Experimentelle Anordnung für die Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie .....	9
3.4 Transporteigenschaften	
3.4.1 Resistive Messung .....	11
3.4.2 Der spezifische Widerstand .....	12
3.5 Temperexperimente an bestrahlten Schichten .....	13
3.6 Röntgenbeugungsuntersuchungen .....	13
3.6.1 Seemann-Bohlin-Dünnschichtdiffraktometer .....	14
3.6.2 Zweikreis-Diffraktometer .....	15
3.6.3 $\omega$ -Scan .....	17
3.6.4 $\phi$ -Scan .....	18
3.7 Röntgenographische Auswerteverfahren .....	20
3.7.1 Linienlage .....	20
3.7.2 Linienintensitäten .....	21
3.7.3 Linienverbreiterung .....	27
4. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER IONENBESTRAHLUNG UND IONENSTRAHLANALYTIK ...	31
4.1 Ionenbestrahlung .....	31
4.1.1 Energieverlustmechanismen .....	31
4.1.2 Defektproduktion .....	38
4.1.3 Simulationsrechnungen .....	40
4.2 Rutherford-Rückstreuung .....	42

<b>5.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>47</b>
5.1	Herstellung der Filme .....	47
5.2	Bestrahlungsexperimente mit kleinen Fluenzen .....	50
5.2.1	Änderungen der Transporteigenschaften .....	50
5.2.2	Strukturelle Änderungen .....	63
5.2.3	Temperexperimente .....	90
5.3	Amorphisierungsprozeß .....	95
5.3.1	Protonen-Bestrahlungsexperimente .....	95
5.3.2	He <sup>+</sup> -Bestrahlungsexperimente .....	102
5.3.3	Ar <sup>++</sup> -Bestrahlungsexperimente .....	108
5.3.4	Zusammenfassung und Diskussion .....	112
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION .....</b>	<b>116</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>120</b>



## 1. EINLEITUNG

Schon bei den klassischen Supraleitern, wie z.B. den A15-Materialien, wurden Bestrahlungsexperimente durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung je nach Material durch Bestrahlung erhöht werden konnte oder sich auch erniedrigte /1,2/. Die hierbei beobachteten Effekte waren von der elektronischen Struktur des jeweiligen Materials abhängig. Mit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung im System  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  mit einer Sprungtemperatur von etwa 30 K durch Bednorz und Müller /3/ im Jahre 1986 eröffnete sich ein neues Forschungsgebiet der Supraleitung. Chu et al. /4/ entdeckten schon ein Jahr später im System  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Supraleitung bei einer Temperatur von 90 K. Es stellte sich schnell heraus, daß in diesem System das Y-Atom durch viele andere Lanthaniden ersetzt werden kann. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung liegt für Proben, die kein Sauerstoffdefizit  $\delta$  aufweisen, immer oberhalb 90 K. Diese Temperatur, die deutlich oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff (77 K) liegt, macht das System  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , wobei SE ein seltenes Erdatom ist, für viele technischen Anwendungen interessant.

Erste Bestrahlungsexperimente an dünnen Schichten des  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Systems zeigten, daß sich die Übergangstemperatur bei Bestrahlung erniedrigte /z.B. 5/. Andererseits gelang es aber, durch das Einbringen von Defekten bei Bestrahlung zusätzliche Pinningzentren zu erzeugen und die für dieses System ohnehin schon großen Werte des kritischen Stroms weiter zu erhöhen /z.B. 6/. Um Einsatzmöglichkeiten der Hochtemperatursupraleiter in strahlenbelasteter Umgebung, wie z.B. in Reaktoren oder im Weltall prüfen und mit den bereits vorhandenen Möglichkeiten mit den klassischen Materialien vergleichen zu können, müssen detaillierte Kenntnisse über die unter Bestrahlung zunehmende Degradation der supraleitenden Eigenschaften vorliegen. So wurden z.B. erste Untersuchungen zur Degradation der Mikrowelleneigenschaften des  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -System unter Bestrahlung durchgeführt /7,8/. Eine ioneninduzierte strukturelle Veränderung kann eventuell auch zum besseren Verständnis der Supraleitung in diesen neuen Materialien beitragen.

Andererseits kann die  $T_c$ -Degradation zur Strukturierung und bewußten Schädigung eingesetzt werden. Beispielsweise wurde der erste funktionsfähige SQUID aus  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  durch Ionenbestrahlung hergestellt /9/. Bei dünnen Filmen gelang es, durch Ionenbestrahlung über geeignete Masken Meßbrücken zu strukturieren, indem die umliegenden Gebiete durch Bestrahlung in einen amorphen, isolierenden Zustand gebracht wurden /10/.

Sowohl für technische Anwendungen der Hochtemperatursupraleiter des Systems  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  als zur Strukturierung muß die Art und Geschwindigkeit der durch Ionenbeschuß verursachten Degradation bekannt sein. Bei Bestrahlungsexperimenten an polykristallinen Proben ergaben sich jedoch unterschiedliche Ergebnisse, die eine Abhängigkeit der Degradation von der Wachstumsgüte zeigten /z.B. 5/. Eine herausragende Fragestellung bei den darauffolgenden Experimenten war deshalb die Bestimmung der Struktur der erzeugten Defekte. Für reproduzierbare Untersuchungen kamen nur Bestrahlungsexperimente an einkristallinen Schichten, deren Herstellung in der Zwischenzeit beherrscht wurde, in Frage. Auch für technische Anwendungen, die auf der Dünnschichttechnologie basieren, werden in Zukunft nur einkristallinen Schichten Verwendung finden. In dieser Arbeit wurden Durchschußexperimente an dünnen einkristallinen Filmen des  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Systems durchgeführt, bei denen die Ionen erst im Substrat zur Ruhe kommen. Diese Experimente lassen eine Trennung von Dotierungs- und reinen Defekteffekten zu. Das seltene Erdatom der Verbindungen war hierbei ein Y-, Gd- oder Eu-Atom, um deren eventuelle Einflüsse auf die Degradation beurteilen zu können. Die Verbesserung der Dünnschichttechnik auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleiter erlaubte es auch, Schichten mit verschiedenen Wachstumsrichtungen ([100], [001] und [110]) zu untersuchen. Besonders Schichten mit a-Achsen-Wachstum trugen im Laufe der Arbeit wesentlich zum Verständnis der erzeugten Defektstrukturen bei. Als Ionen für die Bestrahlungen wurden  $\text{H}^+$ -,  $\text{He}^+$ - und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen verwendet, so daß sowohl die durch leichte als auch die durch schwerere Ionen erzeugten Defekte und deren Auswirkungen untersucht werden konnten.

Im folgenden Kapitel wird kurz auf die Kristallstruktur des  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ -Systems eingegangen. Danach werden die verwendeten experimentellen Techniken und Auswerteverfahren vorgestellt. Hierbei handelt es sich vorrangig um resistive Messungen und röntgenographische Untersuchungen in verschiedenen Beugungsgeometrien, die um Elektronendiffraktometrie ergänzt wurden. Das Kapitel 4 behandelt die theoretischen Grundlagen der Ionenbestrahlung und -analytik. Das darauffolgende Kapitel stellt geordnet nach den verwendeten Ionensorten die bei kleinen Fluenzen induzierten Änderungen der Transporteigenschaften vor. Die ioneninduzierten strukturellen Änderungen bei kleinen Fluenzen und das Ausheilverhalten werden anschließend vorgestellt. Danach wird die bei höheren Fluenzen einsetzende Amorphisierung dieses relativ komplizierten Systems und die dazu führenden Prozesse behandelt. Die Ergebnisse werden im letzten Kapitel zusammengefaßt und abschließend diskutiert.

## 2. KRISTALLSTRUKTUR DER HOCHTEMPERATURSUPRALEITER

### Die Perowskitstruktur

Alle Systeme der von Bednorz und Müller /3/ entdeckten Klasse der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) lassen sich kristallographisch aus der Perowskitstruktur ( $ABX_3$ ) (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ) aufbauen. Deren Einheitszelle ist in Abb. 1 dargestellt. Sie besteht aus einem Würfel, in dessen Mitte die Atomsorte A und an dessen Ecken die Atomsorte B sitzt. Das B-Atom ist von einem Oktaeder, bestehend aus Atomen der Sorte X umgeben. Vertreter dieser Kristallstruktur ist z.B. das in dieser Arbeit als Substrat verwendete  $SrTiO_3$ .

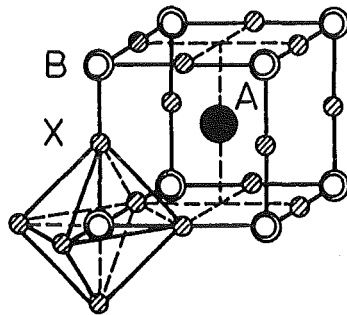
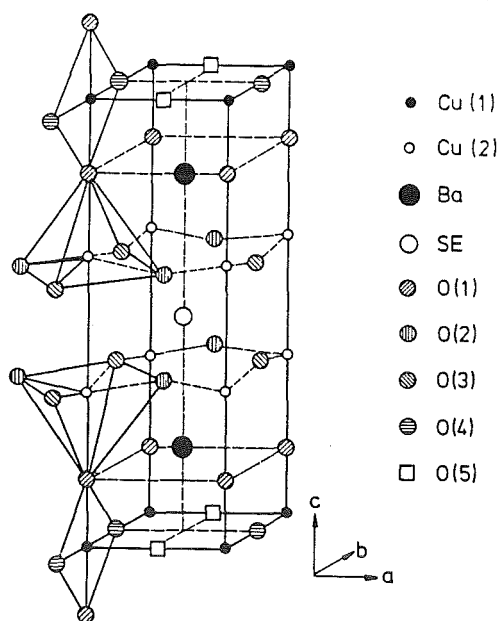


Abb. 1: Perowskitstruktur  $ABX_3$

### Das System $SE_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Das System  $SE_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , wobei SE für einen Vertreter der Lanthaniden steht, wurde von Chu et al. /4/ entdeckt. Ihre Struktur wurde durch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente (z.B. /11,12/) bestimmt. Die Struktur von  $SE_1Ba_2Cu_3O_7$  kann aus drei Perowskiten unter Auslassen der Sauerstoffatome auf den Positionen  $(0,0,1/2)$  und  $(1/2,0,0)$  und einer Ordnung der Kationen aufgebaut werden. Hierbei sitzt das seltene Erdatom auf der Position  $(1/2,1/2,1/2)$  und die Bariumatome auf den Positionen  $(1/2, 1/2, \approx 1/6)$   $(1/2, 1/2, \approx 5/6)$ . Die so entstandene orthorhombische Struktur von  $SE_1Ba_2Cu_3O_7$  mit einer Sprungtemperatur bis zu 93 K ist in Abb. 2 dargestellt. Sie hat die Raumgruppe  $Pmmm$ . Die Nomenklatur der Atompositionen wurde aus /13/ übernommen.

Strukturelle Merkmale bilden die  $Cu(2)$ - $O(2)$ ,  $O(3)$ -Ebenen und die  $Cu(1)$ - $O(4)$ -Ketten in b-Richtung. Diese Ebenenstruktur verursacht eine Anisotropie. Viele physikalische Eigenschaften zeigen parallel zur c-Achse ein anderes Verhalten

orthorhombisch  $Pmm$ Abb. 2: Orthorhombische Struktur von  $SE_1Ba_2Cu_3O_7$ 

als in den Ebenen. Zu ihnen zählt der elektrische Widerstand, der parallel zu  $c$  einen etwa 40-fach größeren Wert hat als in  $ab$ -Richtung /14/.

Eine nicht vollständige Besetzung der O(4)-Positionen führt zu einem Sauerstoffdefizit  $\delta$ . Die Gitterparameter  $a$  und  $c$  vergrößern sich hierbei, der Gitterparameter  $b$  verkleinert sich geringfügig /15/. Bei einer Sauerstoff-Fehlkonzentration von  $\delta \approx 0.6$  tritt ein Phasenübergang zur tetragonalen  $P4/mmm$ -Struktur ein /13/. Ab dieser Konzentration sind die Sauerstoffpositionen O(4) und O(5) mit gleichen Wahrscheinlichkeiten besetzt. Von mehreren Autoren wurden jedoch auch stabile Überstrukturen, die durch eine regelmäßige Ordnung der entstandenen Sauerstoffleerstellen auftreten, beobachtet. So gibt es z.B. Überstrukturen mit  $\delta = 0.125$  (jeder 4. Ketten-Sauerstoffplatz O(4) ist unbesetzt) und  $\delta = 0.875$  (jeder 4. Ketten-Sauerstoffplatz O(4) ist besetzt) mit einer Einheitszelle von  $2\sqrt{2} a_c \times 2\sqrt{2} a_c \times 3 a_c$ , wobei  $a_c \approx 3.8 \text{ \AA}$  der Gitterparameter des Perowskits ist, aus dem diese Strukturen aufgebaut sind /16,17/. Eine Aufsicht auf die Basalebene dieser Strukturen ist in Abb. 3 dargestellt. Weiterhin sind in der Literatur Überstrukturen mit  $\delta = 0.5$  (jeder 2. Ketten-Sauerstoffplatz O(4) ist besetzt bzw. unbesetzt) bekannt /18/. Auch hier gibt es verschiedene Möglichkeiten, die besetzten und unbesetzten Sauerstoffplätze anzuordnen. Einige davon zeigt Abb. 4.

Die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung nimmt als Funktion von  $\delta$  stetig ab, wobei es abhängig vom seltenen Erdatom zwischen  $\delta = 0.20$  und  $\delta = 0.55$  zu einem Plateau in  $T_c$  kommt /13, 15/, das durch diese Überstrukturen erklärt

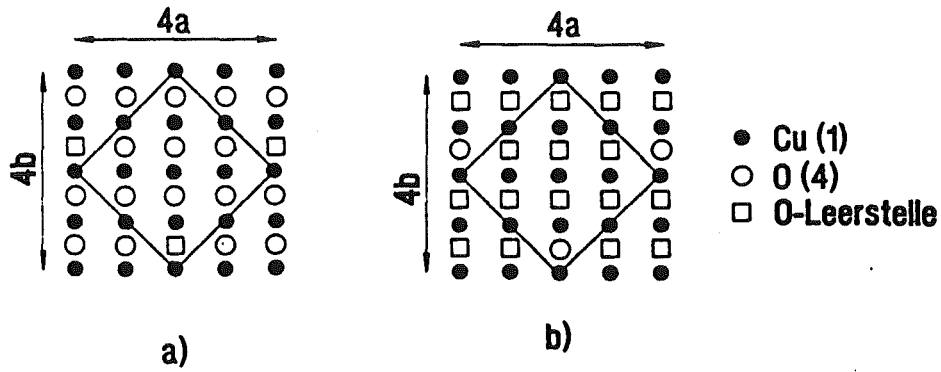


Abb. 3: Basalebenen der  $2\sqrt{2}a_c \times 2\sqrt{2}a_c \times 3a_c$ -Überstrukturen  
 a)  $\delta=0.125$ , b)  $\delta=0.875$

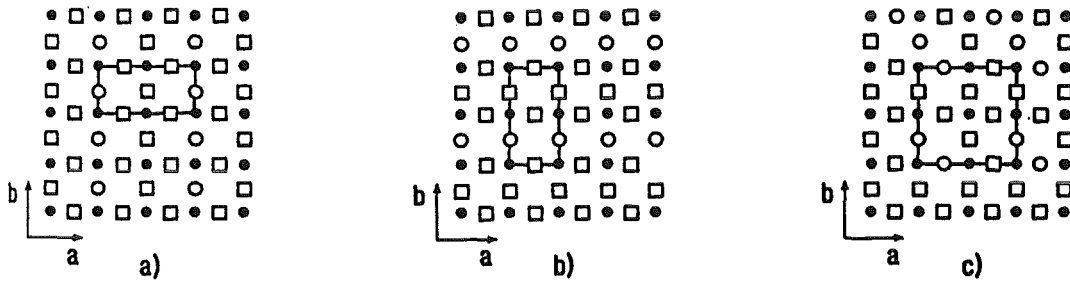


Abb. 4: Basalebenen verschiedener  $SE_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ -Überstrukturen

werden kann. Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen mit den seltenen Erden Y, Gd und Eu sind die Gitterparameter der orthorhombischen  $O_7$ -Phase in Tabelle 1 und die der tetragonalen  $O_6$ -Phase in Tabelle 2 angegeben /15/. Die exakten Atompositionen der beiden Phasen sind in Tabelle 3a und b gegeben /19/. Im folgenden wird zur Vereinfachung der Darstellung für dieses System abkürzend SEBaCuO geschrieben, obwohl bei allen Schichten durch Rutherford-Rückstreuanalyse die genaue Zusammensetzung bestimmt wurde.

Seltenes Erdatom	Gitterparameter		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Y	3.817	3.884	11.679
Gd	3.845	3.900	11.701
Eu	3.846	3.902	11.709

Tabelle 1: Gitterparameter der orthorhombischen  $O_7$ -Phase

Seltenes Erdatom	Gitterparameter	
	a (Å)	c (Å)
Y	3.863	11.818
Gd	3.889	11.840
Eu	3.882	11.834

Tabelle 2: Gitterparameter der tetragonalen O<sub>6</sub>-Phase

Atom	Position	Platz- symmetrie	x	y	z
Ba	2t	mm	1/2	1/2	0.1839
Y	1h	mmm	1/2	1/2	1/2
Cu(1)	1a	mmm	0	0	0
Cu(2)	2q	mm	0	0	0.3547
O(1)	2q	mm	0	0	0.1581
O(2)	2s	mm	1/2	0	0.3779
O(3)	2r	mm	0	1/2	0.3776
O(4)	1e	mmm	0	1/2	0

Tabelle 3a: Orthorhombische O<sub>7</sub>-Phase, Raumgruppe Pmmm

Atom	Position	Platz- symmetrie	x	y	z
Ba	2h	4mm	1/2	1/2	0.1952
Y	1d	4/mmm	1/2	1/2	1/2
Cu(1)	1a	4/mmm	0	0	0
Cu(2)	2g	4mm	0	0	0.3607
O(1)	2g	4mm	0	0	0.1518
O(2)	4i	mm	0	1/2	0.3791
O(4)	2f	mmm	0	1/2	0

Tabelle 3b: Tetragonale O<sub>6</sub>-Phase, Raumgruppe P4/mmm

### 3. EXPERIMENTELLE TECHNIKEN UND AUSWERTEVERFAHREN

#### 3.1 Herstellung der Filme

Die in dieser Arbeit beschriebenen Filme wurden durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) hergestellt. Hierbei wird zwischen dem negativ vorgespannten Target, bestehend aus dem jeweiligen HTSL-Material, und dem Substrat in einer Ar-Atmosphäre eine Gasentladung aufrechterhalten. Durch Ionenbeschuß wird das Material von dem Target, das die Kathode bildet, abgetragen und auf dem Substrat abgeschieden. Die Ar-Atome werden hauptsächlich durch Stöße mit Elektronen in der Nähe des Targets ionisiert.

Sämtliche Filme wurden in einem 2-Stufen-Prozeß hergestellt. Hierbei wird der Film bei hoher Temperatur ( $>550^{\circ}\text{C}$ ) kristallin abgeschieden und dann beim Abkühlen mit Sauerstoff beladen. Die Filme vollziehen hierbei einen kristallographischen Phasenübergang tetragonal-orthorhombisch. Um den zum Aufwachsen einer kristallinen Phase notwendigen Sauerstoffeinbau in den Schichten zu gewährleisten, wird dem Sputtergas Sauerstoff zugegeben (reaktives Sputtern). Dies hat jedoch den Nachteil, daß bei Anordnungen, bei denen das Substrat gegenüber einem planaren Target angebracht wird, die wachsende Schicht einem negativen Ionenbeschuß (hauptsächlich Sauerstoff) ausgesetzt ist, was sich störend auf das Schichtwachstum auswirkt. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde am INFP eine besondere geometrische Ausformung des Targets als Hohlzylinder (invertiertes zylindrisches Magnetron) entwickelt /20/, die diesen Effekt deutlich unterdrückt. Durch den auftretenden Magnetroneneffekt wird zudem eine wesentliche Steigerung der Sputterrate und somit der Depositionsrate erzielt, da sich die Elektronen auf Spiralbahnen entlang den magnetischen Feldlinien der hinter dem Target angebrachten Magnete bewegen /21/. Die Substrate befinden sich auf einem heizbaren Halter. Die gesamte Anordnung ist in Abb. 5 dargestellt.

Die Substrattemperatur, der Gasgesamtdruck und das Verhältnis Ar:O<sub>2</sub> haben sich als die Parameter herausgestellt, die die Wachstumsgüte und -richtung der Schichten entscheidend beeinflussen /20,22/.

#### 3.2 Ionenbeschleuniger

Die Schichten wurden zur Durchführung der Bestrahlungsexperimente auf einen Cu-Block geklammert. Dieser Cu-Block wurde für jede Bestrahlung reproduzierbar in eine UHV-Anlage eingebaut, deren erreichter Enddruck besser als  $10^{-6}$  mbar war. Um eine lateral homogene Bestrahlung zu erhalten, wurde der



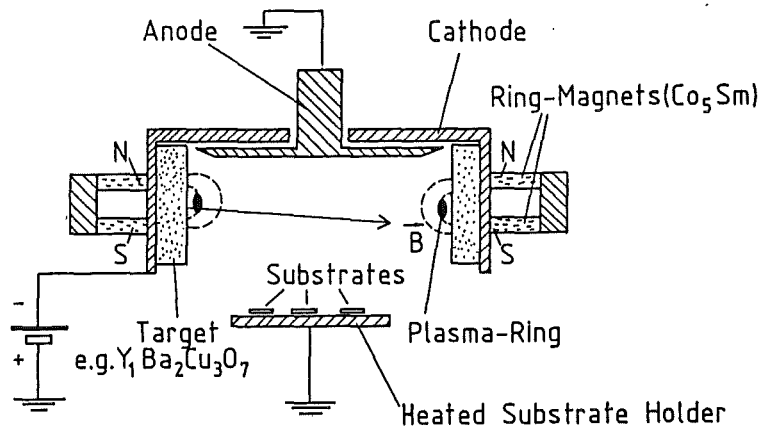


Abb. 5: Schematische Darstellung des invertierten zylindrischen Magnetrons

fokussierte Ionenstrahl mit einer Frequenz von 1 kHz vertikal und horizontal abgelenkt ("gewobbelt"). Die Fluenz der Ionen wurde durch eine Messung der auf die Probe geflossenen Ladung bestimmt. Eine Erwärmung der Proben während der Bestrahlung und somit ein möglicher Sauerstoffverlust sowie mögliche Ausheileffekte wurde vermieden, indem nur Ionenstromdichten unter  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  verwendet wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden Bestrahlungsexperimente mit 300 keV- $\text{H}^+$ - und  $\text{He}^+$ -Ionen und 600 keV  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen durchgeführt.

### 3.3 Experimentelle Anordnung für die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie

Die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) ist eine Analysenmethode, mit der annähernd zerstörungsfrei die Dicke und die chemische Zusammensetzung dünner Schichten bzw. oberflächennaher Bereiche bestimmt werden kann. Weiterhin ist sie geeignet, Konzentrationsprofile mehrkomponentiger Systeme, Rauigkeiten an der Oberfläche und Diffusionsprofile (z.B. an der Grenzschicht Substrat-Film) zu bestimmen. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Zusammensetzung der Filme benutzt. Weiterhin diente sie zur Dickenbestimmung der Filme, da diese für einen homogenen nuklearen Energieverlust während der einzelnen Bestrahlungsschritte ein Maximum nicht

überschreiten durfte (s. Kap. 4.1.3). Im folgenden wird kurz die experimentelle Anordnung beschrieben.

Ein von einem Van de Graaff-Beschleuniger gelieferter paralleler monoenergetischer  ${}^4\text{He}^+$ -Ionenstrahl mit einer Energie von 2 MeV und einem Strahldurchmesser von 1 mm fällt unter annähernd senkrechten Einfall auf die zu analysierende Probe. Die  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen dringen in den oberflächennahen Bereich der Probe ein und werden von deren Atome gestreut. Ein Teil der rückgestreuten Ionen wird von einem Oberflächensperrschichtzähler, der unter einem Winkel von  $165^\circ$  gegen die Einfallrichtung angeordnet ist und einen Raumwinkel von 4.6 msterad umfaßt, registriert. Der Ladungspuls ist dabei der Energie der registrierten Teilchen proportional. Die vom Detektor gelieferten Pulse werden verstärkt und digitalisiert. Sie werden von einem Data General Nova 3-Rechner aufgenommen und gespeichert. Die Energieauflösung des Gesamtsystems Detektor und Elektronik liegt bei etwa 20 keV. Die Anzahl der auf die Probe aufgetroffenen Ionen wurde durch Integration des auf die Probe geflossenen Stroms bestimmt, wobei die Proben zur Unterdrückung von Sekundärelektronen von einem negativ vorgespannten Faraday-Becher umgeben sind. Die so gewonnene Teilstromdichte wurde für die Proben zur Vermeidung von ungewollten Strahlenschäden klein gehalten.

Die gesamte Anordnung befindet sich in einer UHV-Kammer, deren erreichter Enddruck kleiner als  $10^{-6}$  mbar war. Auch hier wurden wie bei der Ionenbestrahlung im keV-Bereich (s. Kap. 3.2) nur Ionenstromdichten unter  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  verwendet, um eine lokale Erwärmung und somit eventuelle Ausheileffekte oder Sauerstoffverluste der Proben zu vermeiden. Die Strahlführung ist in Abb. 6 schematisch dargestellt.

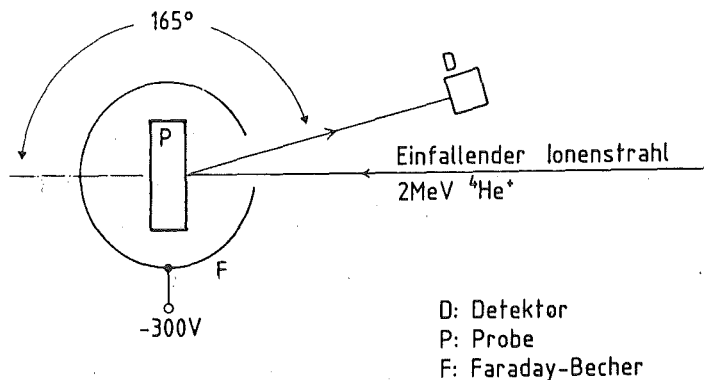


Abb. 6: Schematische Darstellung der Streukammer mit Strahlengang, Probe und Detektor

### 3.4 Transporteigenschaften

#### 3.4.1 Resistive Messung

Zur Messung des Widerstandsverlaufs  $R(T)$  der Schichten wurde die 4-Punkt-Methode angewendet. Die Schichten wurden dazu auf einen Cu-Probenhalter montiert. Zur Kontaktierung der Proben wurden zwei Verfahren verwendet. Es wurden entweder Aluminiumföhnchen mit Leitsilber auf der Schicht und an den Spannungs- und Stromkontakten des Probenhalters befestigt. Weiterhin wurden auch Druckkontaktierung verwendet. Hierbei wurden vier Silberdrähtchen auf die Probe gepreßt, wobei durch die zwei äußeren der Strom durch die Probe geschickt wurde. An den zwei inneren wurde die abgefallene Spannung abgegriffen. Die verwendeten Stromdichten lagen hierbei unter  $3 \text{ A/cm}^2$ , um einen Einfluß auf die Sprungtemperatur durch Erreichen des kritischen Stromes auszuschließen. Im Cu-Block - direkt unter der Probe - war eine geeichte Si-Diode zur Temperaturmessung angebracht, deren absolute Temperatur auf  $\pm 0.1 \text{ K}$  über das gesamte Temperaturintervall (4 K-Raumtemperatur) genau war. Die Meßleitungen für die Probe und die Diode wurden durch das Innere eines Stabes, an dem der Probenhalter befestigt war, nach außen einem Meßrechner zugeführt /5/.

Eine typische Übergangskurve zur Supraleitung, anhand derer einige Definitionen eingeführt werden sollen, ist in Abb. 7 dargestellt. Der Einsatzpunkt zur

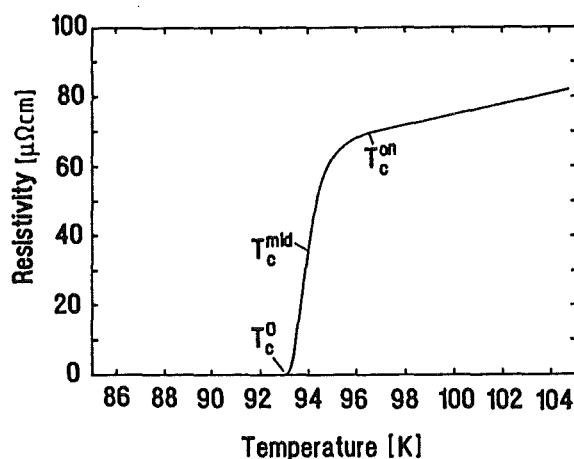


Abb. 7: Übergangskurve zur Supraleitung für eine YBaCuO-Schicht

Supraleitung wird mit  $T_c^{\text{on}}$  bezeichnet, die Temperatur, bei der der Widerstand auf die Hälfte des Wertes bei  $T_c^{\text{on}}$  abgefallen ist, mit  $T_c^{\text{mid}}$ . Die Übergangsbreite

$\Delta T_c$  wird als Differenz der Temperaturen, bei denen der Widerstand auf 90% und 10% des Wertes bei  $T_c^{on}$  abgefallen ist, definiert.

### 3.4.2 Der spezifische Widerstand

Für die Materialbeschaffenheit, die z.B. durch ein Sauerstoffdefizit oder durch teilweise Amorphisierung beeinflusst werden kann, ist der spezifische Widerstand  $\rho$  ein gutes Maß. Zu dessen Messung gibt es zwei Möglichkeiten /23/: Die Van der Pauw-Methode und die Messung an einer Brücke. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Messungen an einer Brücke definierter Länge und Breite durchgeführt. Die Schichtdicken wurden durch RBS-Messungen bestimmt. Es gilt:

$$\rho(T) = R(T) \cdot \frac{b \cdot d}{\ell} \quad (1)$$

wobei    b: Breite der Brücke  
          d: Dicke der Brücke  
           $\ell$ : Länge der Brücke.

Zur Strukturierung wurden zwei Verfahren angewendet:

- Strukturierung mittels naßchemischen Ätzens

Hierzu wurde ein glattgeschnittener Tesafilm als Maske auf den Film geklebt. Die gewünschte Struktur wird durch Ätzen in verdünnter Salpetersäure ( $HNO_3$ ) erreicht. Dies resultiert in etwa 500  $\mu m$  breiten Stegen mit Strukturen in den Randbereichen, die kleiner als 10  $\mu m$  sind.

- Strukturierung durch Amorphisierung

Hierbei wurden die während dieser Arbeit bei Bestrahlungsexperimenten an HTSL-Filmen gewonnenen Ergebnisse, die die Amorphisierung und die Degradation der Transporteigenschaften bis hin zum isolierenden Zustand betreffen, eingesetzt. Wie in den Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 beschrieben, wird für die in dieser Arbeit verwendete  $He^+$ - und  $Ar^{++}$ -Ionen nach Bestrahlung mit einer hohen Fluenz ein isolierender, amorpher Zustand erreicht.

Zur Strukturierung bedeckt man die Brücke und die Kontaktbereiche eines Films mit einer genügend dicken Metallmaske und bestrahlt ihn mit Ionen bis zu dieser Fluenz. Dabei erhält man in den nicht abgedeckten Bereichen einen isolierenden, amorphen Zustand. Diese Methode liefert Strukturen, die im Rasterelektronenmikroskop scharf sind. Bei diesem Verfahren können aufgrund der verschiedenen Reichweite der Ionen während der Bestrahlung (s.

Kap. 4.1.3) jedoch nur Schichten mit Schichtdicken, die kleiner als die projizierten Reichweiten sind, verwendet werden.

Die Maße der Brücken wurden lichtmikroskopisch ermittelt und lagen in der Breite zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$  und in der Länge zwischen 1 und 5 mm. Nach der Strukturierung wurden durch Kathodenzerstäubung Goldkontakte aufgebracht. Hierzu wurden die Filme mit einer weiteren geeigneten Maske abgedeckt. Durch den so erreichten geringen Kontaktwiderstand und den kleinen Meßstrom können lokale Aufheizeffekte während der Messung ausgeschlossen werden.

Da nach der Strukturierung nur noch eine kleine Brücke des Films zur Charakterisierung zur Verfügung steht, wurden nur Proben, die nach den Bestrahlungen hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften und nicht strukturell durch Röntgenbeugung charakterisiert wurden, strukturiert.

### 3.5 Temperexperimente an bestrahlten Schichten

Mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlte YBaCuO-Filme, deren Sprungtemperatur auf etwa 60 K abgesenkt war, zeigten nach Plasmaoxidation bei 80°C fast wieder den Widerstandsverlauf der unbestrahlten Probe /24,25/. Hieraus wurde geschlossen, daß die Proben während der Bestrahlung Sauerstoff verlieren und dadurch die Sprungtemperatur abgesenkt wird. Sauerstoffeinbau durch Plasmaoxidation kann demnach den Ausgangszustand der unbestrahlten Probe wieder nahezu herstellen. Andere Gruppen jedoch zeigten, daß SEBaCuO-Proben unter Bestrahlung keinen Sauerstoff verlieren /26-28/. Um die während dieser Arbeit nach Bestrahlung beobachteten Veränderungen der Transporteigenschaften und der Struktur besser zu verstehen, wurden deshalb eigene Temperexperimente durchgeführt. Die Filme wurden vor und nach dem Tempern auf Widerstandsänderungen und röntgenographisch untersucht. Getempert wurde bei 80°C in einem evakuierten Edelstahlrohr, das sich in einem Rohrofen befand. Die Temperatur wurde mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement gegen Raumtemperatur gemessen und auf  $\pm 2$  K konstant gehalten. Das Vakuum innerhalb des Rohres wurde mit einer Vorpumpe aufrechterhalten und betrug  $10^{-2}$  mbar.

### 3.6 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Röntgenbeugung wurde im Verlauf dieser Arbeit vielfältig eingesetzt. Sie diente zur Bestimmung der Kristallinität und der Wachstumsrichtung und -güte der Schichten und der durch Bestrahlung induzierten strukturellen Änderungen.

Im folgenden werden die experimentellen Anordnungen und Möglichkeiten der zwei während dieser Arbeit verwendeten Diffraktometer beschrieben.

### 3.6.1 Seemann-Bohlin-Dünnschichtdiffraktometer

Diese Anordnung diente zum Nachweis von polykristallinen bzw. amorphen Anteilen in den Schichten. Sie ist in Abb. 8 dargestellt /29/. Ein von einem Strichfokus  $f$  einer Röntgenröhre ausgehendes divergentes Strahlenbündel trifft auf einen Monochromatorkristall  $M$  und wird von diesem als konvergentes monochromatisches Strahlenbündel gebeugt. Dabei wird der Fokus der Röntgenröhre auf den Umfang des Diffraktometerkreises mit dem Radius  $r_{f_2}$  abgebildet. Vom Fokus  $f'$  geht dann ein divergentes monochromatisches Strahlenbündel aus, das von der Probe  $P$  gebeugt und auf den Umfang des Diffraktometerkreises fokussiert wird. Hier befindet sich ein bewegliches Zählrohr  $D$ , dessen Spalt immer auf die Probe gerichtet ist.

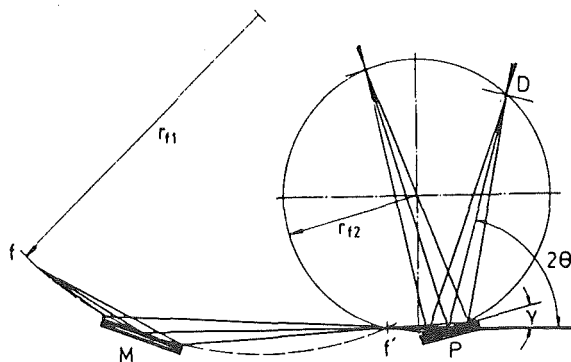


Abb. 8: Geometrie des Seemann-Bohlin-Dünnschichtdiffraktometers

Der Einfallswinkel  $\gamma$  des Röntgenstrahls gegen die Probenoberfläche wird klein gehalten ( $\gamma=10^\circ$ ), somit kann die effektive Schichtdicke um den Faktor  $1/\sin \gamma$  (unter Vernachlässigung der Absorption in der Probe) erhöht werden. Der Primärstrahl wurde nach Durchlaufen eines Sollerschlitzsysteams durch eine Blende auf eine Höhe von 5 mm begrenzt. Als Strahlquelle wurde eine Cu-Feinfokusröhre ( $8 \times 0,1 \text{ mm}^2$ ) und als Monochromator ein Ge-Kristall verwendet. Durch Feinjustierung wurde eine saubere Trennung der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Linien erreicht. Als Primärstrahl wurde die  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Linie mit einer Wellenlänge von  $1,5405 \text{ \AA}$  verwendet. Die Winkeleichung der Apparatur wurde mit Hilfe eines Au-Eichpräparates durchgeführt.

Bei dieser Geometrie sind aufgrund der festen Anordnung der Probe zum Primärstrahl und des beweglichen Detektors bei jeder Messung nur die Körner in Reflexionsstellung, deren Normalenvektoren auf die Netzebenen in der durch den ein- und den ausfallenden Strahl aufgespannten Ebene liegen. Nach der Bragg-Bedingung (s. Kap. 3.7.1) gehört zu jeder Netzebenschar mit einem Netzebenenabstand  $d$  ein Beugungswinkel  $2\Theta$ , d.h. Bragg-Reflexe bei verschiedenen Winkeln  $2\Theta$  werden von verschiedenen Körnern verursacht.

Alle verwendeten Schichten zeigten ein nahezu einkristallines Wachstum. Daher traten bei Röntgenbeugung in dieser Geometrie keine oder nur ein paar intensitätsschwache Reflexe auf. Weiterhin führte der variable Abstand des Detektors von der Probe und somit vom Primärstrahl zu einer deutlichen Winkelabhängigkeit des Untergrunds. Eine Auswertung der integralen Linienintensitäten und Linienbreiten war deshalb nicht möglich und wurde aus Messungen an einem anderen Diffraktometer in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie gewonnen.

### 3.6.2 Zweikreis-Diffraktometer

Das in dieser Arbeit vorrangig verwendete Zweikreis-Diffraktometer in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie (s. Abb. 9) wird im folgenden kurz beschrieben. Vom Strichfokus  $f$  eines Drehanodengenerators DA geht ein divergenter Primärstrahl aus, trifft auf einen gebogenen Monochromatorkristall M und wird von diesem als konvergenter monochromatischer Strahl gebeugt. Der Strichfokus des Drehanodengenerators wird dabei auf den Fokalkpunkt  $f'$  abgebildet. Von hier geht ein divergentes Strahlenbündel aus, wird an der Probe P gebeugt und auf den Detektor D fokussiert. Die Abstände vom Fokalkpunkt  $f'$  zur Probe und von der Probe zum Detektor sind dabei gleich und konstant. Ohne Verkippungen um die Winkel  $\psi$  und  $\Phi$ , die in den nächsten Abschnitten diskutiert werden, liegt in dieser Geometrie immer die Oberfläche des Probenhalters tangential zum Fokussierkreis, d.h. die Winkel zwischen einfallendem Strahl und Oberfläche und zwischen Oberfläche und gebeugtem Strahl sind gleich groß. Deshalb wird während einer Messung über Schrittmotoren der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie der Probenhalter bewegt ( $\Theta$ - $2\Theta$ -Geometrie). Bei dieser Beugungsgeometrie sind, im Gegensatz zum Seemann-Bohlin-Diffraktometer, immer solche Körner in Reflexionsstellung, deren Netzebenen parallel zur Probenoberfläche orientiert sind.

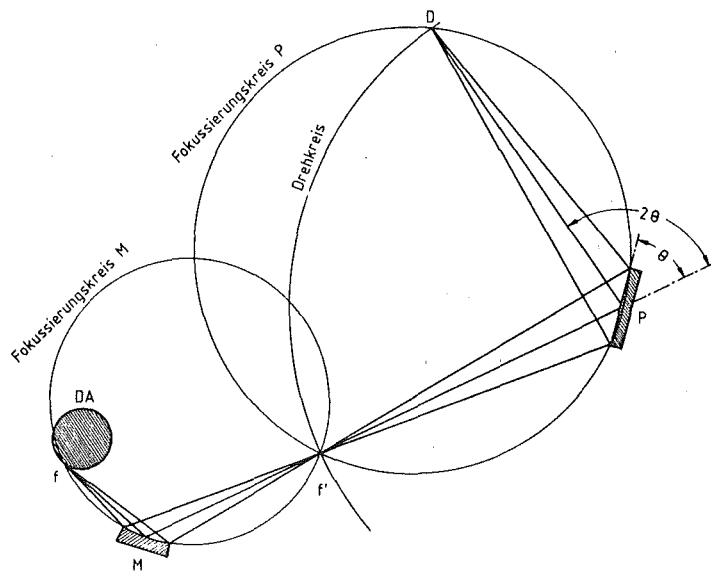


Abb. 9: Geometrie des Zweikreis-Diffraktometers mit Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie unter Verwendung eines Monochromators

Da in dieser Geometrie nur die Netzebenen, die parallel zur Probenhalteroberfläche orientiert sind, zur Streuung beitragen, muß zur Auswertung der integralen Linienintensitäten ein reproduzierbarer Einbau der Proben gewährleistet sein. Hierzu wurden die Proben auf der Substratunterseite gekennzeichnet. Kleine Verkippungen der Richtungsnormalen der Schicht zu der des Substrats und kleine Verkippungen bedingt durch den Probeneinbau in den Halter wurden durch  $\omega$ -Scans (s. Kap. 3.6.3) korrigiert. Dieses Verfahren wurde durch mehrmaligen Einbau einer Schicht, Orientierung durch  $\omega$ -Scans und anschließenden Messungen in  $\Theta$ - $2\Theta$ -Geometrie überprüft. Hierbei wurde immer dieselbe integrale Intensität gemessen. Weiterhin können auch anders orientierte Körner durch Verkippen der Probe um die Winkel  $\Psi$  und  $\phi$  (s. Kap. 3.6.4) in Reflexionsstellung gebracht werden /30/.

Der Cu-Drehanodengenerator wurde mit einer Leistung von max. 8 kW (Beschleunigungsspannung max. 40 kV, max. Emissionsstrom 200 mA) betrieben. Ein gebogener Quarzkristall diente als Monochromator und ermöglichte eine Trennung der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Linien. Auch hier wurde - wie in der Seemann-Bohlin-Beugungsgeometrie - als Primärstrahl die  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Linie verwendet. Die Positionierung der Schrittmotoren erfolgte über einen programmierbaren Mikrocontroller, die Datenaufnahme und -auswertung auf einem DG30-Computer der Firma Data General.



Da die Messungen in dieser Geometrie zur Bestimmung der Linienlagen, der integralen Linienbreiten und -intensitäten verwendet wurden, wurden genaue Kalibrierungen der Linienlagen mit Hilfe eines Si-Pulvers nach jeder Feinjustierung und Kalibrierungen der Primärintensität mit Hilfe einer auf Saphir aufgedampften Mo-Schicht vor jeder Messung durchgeführt. Die apparative Auflösung des Diffraktometers  $\delta 2\Theta$  wurde für Beugungswinkel  $2\Theta$  bis  $90^\circ$  aus /31/ übernommen und auf den Bereich bis  $2\Theta = 130^\circ$  erweitert. Für den Bereich zwischen  $90^\circ$  und  $130^\circ$  ergab sich ein linearer Zusammenhang:

$$\delta 2\Theta = 0.022 + 9.34 \cdot 10^{-4} \cdot 2\Theta \quad (2)$$

Diese Beziehungen zwischen dem Beugungswinkel  $2\Theta$  und der apparativen Verbreiterung  $\delta 2\Theta$  wurden zur Korrektur der gemessenen Linienbreiten verwendet, die in Kap. 3.7.3 beschrieben ist.

Da die gemessenen Linienformen weder als reine Lorentz- noch als reine Gaußkurven reproduziert werden konnten, wurde zur Bestimmung der Linienlagen und der integralen Linienbreiten und -intensitäten das in /31/ beschriebene Verfahren benutzt.

### 3.6.3 $\omega$ -Scan

Die Körner in den Filmen, deren Wachstumsrichtung ( $[100]$ ,  $[001]$  bzw.  $[110]$ ) zur Normalen der Oberfläche des Probenhalters leicht verkippt sind, können durch  $\omega$ -Scans in Reflexionsstellung gebracht werden. Diese Verkipnungen können durch das Wachstum des Films während der Deposition oder durch den Einbau in den Probenhalter verursacht werden. Beim  $\omega$ -Scan wird die Reflexionsbedingung für eine bestimmte Netzebenenschar entsprechend der Bragg-Bedingung in Bragg-Brentano-Geometrie eingestellt. Hierbei werden normalerweise starke, nicht überlappende Reflexe genommen, um nur die Verteilung der zu untersuchenden Netzebenenschar auszumessen. Bei festgehaltenem Detektor wird die Probe auf dem  $\omega$ -Kreis über einen geeigneten Winkelbereich  $\Delta\Psi$  gedreht. Dies ist in Abb. 10 dargestellt. Die gegen die Normale verkippten Netzebenen werden nun bei der Variation von  $\Psi$  nach  $-\Psi$  nacheinander in Reflexionsstellung gebracht (Rocking-Kurve). Theoretisch ergibt sich für eine ideal gewachsene Probe unter Nichtberücksichtigung der apparativen Auflösung eine  $\delta$ -Funktion, in der Praxis erhält man Halbwertsbreiten FWHM der Verteilung für SEBaCuO-Filme bis zu  $0.1^\circ$ . Diese Halbwertsbreiten werden auch als "mosaic spread" bezeichnet. Der

Untergrund der Kurven ist ein Maß für die Körner, die stark mißorientiert und somit polykristallin aufgewachsen sind.

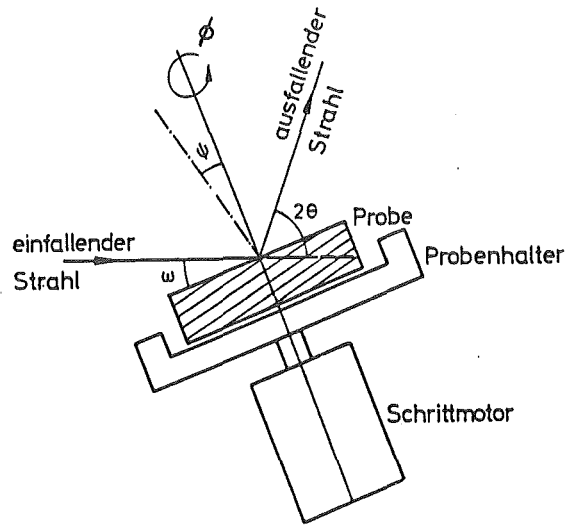


Abb. 10: Schematische Skizze zu den Winkelbezeichnungen beim Zweikreis-Diffraktometer

### 3.6.4 $\phi$ -Scan

Um die Orientierung der einzelnen Körner eines Films in der Substratebene und somit mögliche Verzwilligungen bestimmen zu können, wurden  $\phi$ -Scans durchgeführt. Hierzu wurde die bestehende Anordnung in Bragg-Brentano-Geometrie erweitert /30/. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit nicht nur zum Studium der Orientierung der einzelnen Körner, sondern auch zur Bestimmung der Gitterparameter  $a$  und  $b$  eines bestrahlten, [110]-orientierten YBaCuO-Filmes verwendet. Das Vorgehen hierbei wird im folgenden kurz anhand Abb. 11 erklärt.

Der Winkel  $\gamma$  zwischen zwei Kristallrichtungen  $[hk\ell]$  und  $[h'k'\ell']$  ist für eine orthorhombische oder tetragonale Struktur folgendermaßen gegeben /32/:

$$\cos \gamma = \frac{\frac{hh'}{a^2} + \frac{kk'}{b^2} + \frac{\ell\ell'}{c^2}}{\left[ \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \right) \left( \frac{h'^2}{a^2} + \frac{k'^2}{b^2} + \frac{\ell'^2}{c^2} \right) \right]^{1/2}} \quad (3)$$

wobei:  $h, h', k, k', \ell, \ell'$ : Millersche Indizes  
 $a, b, c$ : Gitterparameter

Für den Winkel zwischen der [100]- und der [110]-Richtung folgt:

$$\cos \gamma(\llcorner [100], [110]) = \frac{1}{\left[1 + \frac{a^2}{b^2}\right]^{1/2}} \quad (4)$$

Sind die Gittervektoren  $a$  und  $b$  der Struktur bekannt, so kann man den Winkel  $\gamma$ , den die Richtungen  $[100]$  und  $[110]$  einschließen, berechnen und die Probe um den Winkel  $\psi = \gamma$  verkippen. Stellt man jetzt in Bragg-Brentano-Geometrie den dem Netzebenenabstand  $d_{400}$  entsprechenden Winkel  $\Theta$  ein und dreht um die Wachstumsrichtung  $[110]$  des Films, so ist die Braggsche Reflexionsbedingung aufgrund der orthorhombischen Struktur für zwei bestimmte Winkel  $\phi$  erfüllt, die um  $180^\circ$  differieren. Das Experiment ergibt alle  $90^\circ$  einen Reflex, was die Verzwilligung der  $[110]$ -Filme widerspiegelt.

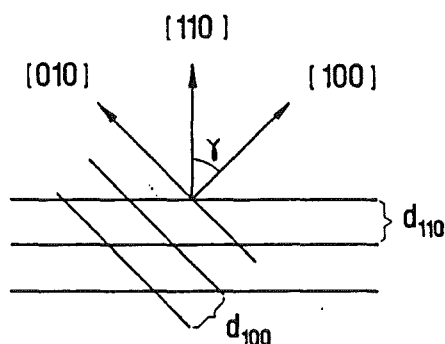


Abb. 11: Schematische Darstellung der Winkelbezeichnungen bei einem  $\Phi$ -Scan

Da die Gitterparameter  $a$  und  $b$  unter Ionenbeschuss aufweiten (s. Kap. 5.2.2) und sich die Winkel  $\gamma$  und  $\Theta$  somit leicht verändern, wurde bei den Messungen an dem bestrahlten Film nach jeder Fluenz iterativ vorgegangen, d.h. sukzessives Verändern von  $\gamma$ ,  $\Theta$  und  $\phi$  bis zur jeweiligen Übereinstimmung. Der Winkel  $\gamma$  zwischen der  $[110]$ - und der  $[100]$ -Richtung beträgt, da die Gitterparameter  $a$  und  $b$  der SEBaCuO-Strukturen fast gleich groß sind, annähernd  $45^\circ$ . Daher können nur Reflexe mit einem Beugungswinkel  $\Theta$  größer als  $45^\circ$  gemessen werden, da für kleinere Winkel  $\Theta$  der gebeugte Strahl die Probe nicht mehr durch ihre Oberfläche verlassen würde, und man daher nicht mehr in Reflexion messen könnte. Somit ist aufgrund der Geometrie der Anlage der  $(400)$ -Reflex der einzig meßbare  $(h00)$ -Reflex. Eine einfache Möglichkeit, die Gitterparameter  $a$  und  $b$  zu

bestimmen, besteht jetzt darin, ohne Verkippung die Netzebenenabstände  $d_{hh0}$  und dann mit Verkippung den Netzebenenabstand  $d_{400} = a/4$  zu bestimmen. Nach Gleichung (6) kann dann der Gitterparameter  $b$  bestimmt werden. An (110)-gewachsenen Filmen ist es also möglich, die Gitterparameter  $a$  und  $b$  eines Kornes zu messen. Für (100)- und (001)-gewachsene Filme ist in der Bragg-Brentano-Geometrie immer nur die Messung eines Gitterparameters ( $a$  bzw.  $c$ ) möglich. Zeigen (100)- bzw. (001)-Filme kleine Anteile der jeweilig anderen Phase, so kann man in Bragg-Brentano-Geometrie zwar die Gitterparameter  $a$  und  $c$  bestimmen, jedoch sind dies Werte, die zu zwei unterschiedlichen Körnern gehören.

Prinzipiell kann durch einen  $\phi$ -Scan auch gleich der Gitterparameter  $b$  einer (110)-Schicht durch "Hereindreuen" des (040)-Reflexes bestimmt werden. Hierzu sind in Gleichung (4) die Gitterparameter  $a$  und  $b$  zu vertauschen. Der Gittervektor  $b$  des Films und des Substrats sind jedoch fast gleich groß und die Filme wachsen so orientiert auf dem Substrat auf, daß die [010]-Richtungen von Film und Substrat zusammenfallen /30/. Somit überlappen die (040)-Reflexe von Substrat und Film und eine genaue Bestimmung des Gitterparameters  $b$  des Films ist auf diesem Weg nicht möglich.

### 3.7 Röntgenographische Auswerteverfahren

#### 3.7.1 Linienlage

Zur Bestimmung von strahlungsinduzierten strukturellen Änderungen der Filme wurde im Rahmen dieser Arbeit die Röntgenbeugung eingesetzt. Eine konstruktive Überlagerung der an einem Kristall gebeugten Wellen tritt auf, falls die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist /32,33/:

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = \lambda \quad (5)$$

- mit  $d_{hkl}$ : Netzebenenabstand der reflektierenden Gitterebenen mit den Millerschen Indizes  $h, k, l$   
 $\Theta$ : Winkel zwischen Einfallsrichtung des Röntgenstrahls und der reflektierenden Netzebene  
 $\lambda$ : verwendete Wellenlänge des Röntgenstrahls.

Der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  der Ebenen  $(hkl)$  ermittelt sich für orthorhombische und tetragonale Strukturen zu /32/:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left( \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right)^{1/2}} \quad (6)$$

Bei bekannter Struktur lassen sich die Reflexlagen theoretisch berechnen, und es kann eine Indizierung der aufgetretenen Reflexe und somit eine Phasenbestimmung durchgeführt werden. Für die Reflexlagen wurden die gemäß Kap. 3.6.2 bestimmten Schwerpunktslagen für hohe Ordnungen der Reflexe, d.h. große Winkel  $\Theta$  verwendet. Durch Differentiation der Braggschen Reflexionsbedingung folgt:

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cos \Theta \Delta \Theta \quad (7)$$

d.h. systematische Fehler in der Bestimmung des Netzebenenabstandes  $d_{hkl}$  streben für  $\Theta \rightarrow 90^\circ$  gegen 0 /33/.

Da der Gitterparameter des als Substrat verwendeten  $\text{SrTiO}_3$  mit einem Wert von  $3.905 \text{ \AA}$  sehr nahe bei den Gitterparametern  $a$ ,  $b$  und  $c/3$  der "123"-Struktur liegt (s. Kap. 2), führt dies zu einer guten Gitteranpassung des Films zum Substrat. Im Röntgenbeugungsdiagramm führt dies aber zu einer Überlappung der  $(00\ell)$ -Reflexe des Substrats mit jedem dritten  $(00\ell)$ -Reflex eines  $c$ -Achsen gewachsenen Films. So konnten nur die verbleibenden  $(00\ell)$ -Reflexe der Filme zu einer Auswertung herangezogen werden. Weiterhin können die  $(h00)$ -Reflexe eines  $a$ -Achsen gewachsenen Films erst ab der zweiten Ordnung von den  $(h00)$ -Reflexen des Substrats getrennt werden.

### 3.7.2 Linienintensitäten

Die Intensität verschiedener Röntgenreflexe hängt vom Aufbau der Basis, vom Streuvermögen der Basisatome und von vielen anderen Faktoren, wie z.B. der Absorption und der Temperatur ab /34/. Unter der Annahme, daß sich die zuletzt erwähnten Faktoren unter Bestrahlung nicht verändern, werden sie bei der Quotientenbildung der Intensitäten vor und nach der Bestrahlung eliminiert. Für die Intensität eines gebeugten Röntgenstrahls gilt:

$$I \sim \left| F_{hkl} \right|^2 \quad (8)$$

wobei sich der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  folgendermaßen berechnet:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i e^{iGR_i^0} \quad (9)$$

mit  $N$ : Anzahl der Basisatome  
 $f_i$ : atomarer Streufaktor

- G:** reziproker Gittervektor  
**R<sub>i</sub><sup>0</sup>:** Ortsvektor zur Ruhelage des Atoms.

Der atomare Streufaktor des i-ten Atoms wiederum berechnet sich zu:

$$f_i = \int n_i(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} dV \quad (10)$$

wobei: **R:** Ortsvektor von der Ruhelage eines Atoms zu einem Volumenelement der Elektronenhülle des betreffenden Atoms.

**n<sub>i</sub>(R):** Verteilung der Elektronenzahldichte des i-ten Basisatoms um sein Zentrum.

Sind  $\rho_i$ ,  $\sigma_i$  und  $\tau_i$  die Koordinaten der Basisatome in einem Bezugssystem, welches durch die primitiven Translationen  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  bestimmt ist, so gilt für den Ortsvektor:

$$\mathbf{R}_i^0 = \rho_i \mathbf{a}_1 + \sigma_i \mathbf{a}_2 + \tau_i \mathbf{a}_3 \quad (11)$$

Setzt man nun Gl. (11) in Gl. (9) ein, so ergibt sich:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i e^{2\pi i (h\rho_i + k\sigma_i + l\tau_i)} \quad (12)$$

Die Strukturfaktoren der (00 $\ell$ )-Reflexe der „123“-Struktur beispielsweise lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$F(00\ell) = \sum_{i=1}^N f_i e^{2\pi i \ell z_i}$$

wobei die Position  $z_i$  der einzelnen Atome den Tabellen 3a und 3b entnommen werden kann. Es folgt:

$$\begin{aligned} F(00\ell) &= f_{\text{Eu}} \cos(2\pi\ell z_{\text{Eu}}) + 2f_{\text{Ba}} \cos(2\pi\ell z_{\text{Ba}}) \\ &+ f_{\text{Cu}} \cos(2\pi\ell z_{\text{Cu}(1)}) + 2f_{\text{Cu}} \cos(2\pi\ell z_{\text{Cu}(2)}) \\ &+ 2f_0 \cos(2\pi\ell z_{\text{O}(1)}) + 4f_0 \cos(2\pi\ell z_{\text{O}(2)}, \text{O}(3)) \\ &+ f_0 \cos(2\pi\ell z_{\text{O}(4)}) \end{aligned}$$

Die durch Bestrahlung induzierten Defekte verändern die Intensität der Röntgenreflexe, da jeder Defekt und die ihn umgebenden Gitteratome, die er je nach Abstand zu ihm unterschiedlich stark auslenkt, den Strukturfaktor verändern. Die dadurch bedingte Abnahme der Intensitäten wird im folgenden quantitativ hergeleitet /35,36/.

Die nach Streuung von Röntgenstrahlung an einem Kristall, der Defekte enthält, auftretende Intensität eines Reflexes kann nach der kinematischen Streutheorie berechnet werden. Bei diesen Defekten kann es sich z.B. um Verunreinigungsatome, Leerstellen, Fremdphasenpartikel oder Stapelfehler handeln. Die Einführung von Defekten in den Kristall verursacht statische Verlagerungen der Atome und kann auch den Strukturfaktor verändern, indem ein Atom durch ein anderes oder durch eine Leerstelle ersetzt wird.

Im folgenden wird ein Gitter mit einem Atom  $s$  pro Elementarzelle betrachtet. Weiterhin wird die Annahme gemacht, daß die Defekte statistisch über die Gitterplätze verteilt sind. Der Defekt liege am Gitterplatz  $t$  (im Falle z.B. eines Punktdefekts liegt der Defekt selbst bei  $t$ ). Dies verändert den Strukturfaktor um  $\Phi_{ts}$ . Weiterhin betrachten wir eine Verlagerung  $u_{ts}$  eines Atoms aus seiner Ruhelage  $R_s^0$ , die durch den Defekt am Ort  $t$  verursacht wird. Diese Änderung ist für den Fall eines Punktdefekts nur in einer Zelle von Null verschieden. Der Ortsvektor  $R_s$  des verlagerten Atoms  $s$  läßt sich in einen gitterperiodischen Anteil  $R_s^0$  und die Abweichung  $\delta R_s$  davon, die durch den Defekt verursacht wird, zerlegen. Es gilt:

$$R_s = R_s^0 + \delta R_s \quad (13)$$

Die gesamte statische Verlagerung des Atoms in der  $s$ -ten Zelle, die durch alle Defekte im Kristall verursacht wird, ergibt sich aus der Superposition aller Verlagerungen, die durch jeden einzelnen Defekt verursacht werden:

$$\delta R_s = \sum_t c_t u_{ts} \quad (14)$$

wobei:  $c_t$ : Besetzungszahl des Gitterplatzes  $t$  mit einem Defekt.  $c_t$  ist entweder 0 oder 1, je danach, ob am Ort  $t$  sich ein Defekt befindet oder nicht.

Der veränderte Strukturfaktor der Elementarzelle berechnet sich zu:

$$f_s = f + \sum_t c_t \Phi_{ts} \quad (15)$$

wobei:  $f$ : Strukturfaktor des defektfreien Kristalls.

Die gestreute Intensität berechnet sich zu:

$$I = \left| \sum_{s=1}^N f_s e^{iGR_s^0} e^{iG\delta R_s} \right|^2 \quad (16)$$

mit:  $N$ : Gesamtzahl der streuenden Atome.

Für den Fall, daß die Defekte die Struktur Faktoren nicht beeinflussen ( $\Phi_{ts}=0$ ), z.B. wenn keine Punktdefekte erzeugt werden, erhält man für die gestreute Intensität:

$$I=f^2 \left| \sum_{s=1}^N e^{iGR_s^0} e^{-T} \right|^2 \quad (17)$$

wobei:  $e^{-T}$ : über alle Verlagerungen gemittelter Wert von  $e^{iG\delta R_s}$

Die Phase von  $e^{-T}$  führt zu einer Verschiebung der Bragg-Peaks, was an deren Intensität jedoch nichts ändert. Die Streuintensität  $I_0$  des ungestörten, defekt-freien Gitters berechnet sich nach Gleichung (8). Somit ergibt sich für die Intensität  $I$  des gestörten Gitters I:

$$I=I_0 e^{-2M} \quad (18)$$

wobei:  $e^{-2M}$ : Betragsquadrat von  $e^{-T}$

Für diesen Fall läßt sich die Auswirkung von Defekten auf die Intensitäten der Bragg-Reflexe auf die Berechnung von  $e^{-2M}$  beschränken. Dieser Faktor wird analog zum thermischen Fall **statischer Debye-Waller-Faktor** genannt.

Für den allgemeineren Fall einer mehratomaren Elementarzelle ergibt sich unter der Annahme, daß die Verlagerungen  $u_{ts}$  der betrachteten Atomsorten nur wenig voneinander abweichen, der folgende Ausdruck für  $M$ :

$$M = -\frac{1}{2} \sum_s \ell n \left[ 1 + 2c(1-c)(\cos G u_s - 1) \right] \quad (19)$$

wobei:  $c$ : Defektkonzentration (Wert zwischen 0 und 1, da er das Verhältnis von erzeugten Defekten zu Gitterplätzen, auf den Defekte erzeugt werden können, angibt).

Nach Krivoglaz/35/ lassen sich Defekte in zwei Klassen einteilen:

- ▶ Die erste Klasse von Defekten führt zu einer Linienverschiebung, zu einer Änderung der integralen Intensität aufgrund der Änderung des gemittelten Struktur factors und des Faktors  $e^{-2M}$  und zu einer diffusen Streuung. Bei dieser Klasse von Defekten fallen die statischen Verlagerungen  $u_{ts}$  mit der Entfernung vom Ort  $t$  genügend schnell ab, so daß der Ausdruck für  $M$  beschränkt bleibt. Im Beugungsbild führt dies zu einer winkelabhängigen Abschwächung der Bragg-Reflexe. Zu dieser Klasse von Defekten gehören Punktdefekte und neu gebildete Phasen, wenn deren Abmessungen genügend klein sind.



- Bei der zweiten Klasse von Defekten divergiert der Ausdruck für  $M$ . Hier sieht man im Beugungsbild diffuse Streuung, eine Trennung von Peak und Untergrund ist nicht mehr möglich. Zu dieser Klasse gehören Versetzungen, wenn die Versetzungslinie unendlich ausgedehnt ist. Ist dies nicht der Fall und die Dimensionen der Versetzungen sind endlich (z.B. Zerfalls des Kristalls in kleinere, kohärent streuende Bereiche (Domänen)), so gehören diese Versetzungen zur ersten Klasse. Hierbei wird der im Beugungsbild hauptsächlich beobachtete Effekt eine Linienverbreiterung sein, die von der Größe der Domänen abhängt /33/. Dieser Effekt wird separat in Kap. 3.7.3 behandelt.

Bei der Auswertung der Linienintensitäten der Bragg-Reflexe wurden nur Defekte der ersten Kategorie (Punktdefekte, endliche Versetzungen) berücksichtigt. Dies erscheint aufgrund der in Kap. 5.3 dargestellten Ergebnisse gerechtfertigt.

Für kleinere Defektkonzentrationen  $c$  läßt sich der Ausdruck von  $M$  in Gl. (19) vereinfachen:

$$M = c \sum_s (1 - \cos \mathbf{G} \mathbf{u}_s) \quad (20)$$

Falls die statischen Verlagerungen  $\mathbf{u}_s$  aller Atome hinreichend klein sind und somit  $\mathbf{G} \mathbf{u}_s \ll 1$  gilt, kann der Kosinus entwickelt werden. Es ergibt sich:

$$M = \frac{1}{2} c (1 - c) \left( \sum_s \mathbf{G} \mathbf{u}_s \right)^2 \quad (21)$$

und mit Gl. (14):

$$M = \frac{1}{2} (\mathbf{G} \delta \mathbf{R})^2 \quad (22)$$

wie im Falle thermischer Auslenkungen. Die Gleichungen (21) bzw. (22), die aus der Taylor-Entwicklung resultieren, gelten jedoch nur, wenn die lokalen Verlagerungen in der Nähe *jedes* Defekts klein sind und nicht nur die mittleren quadratischen Auslenkungen in deren Nähe /35/.

Zur experimentellen Bestimmung der defektbedingten statischen Verlagerungen von Atomen werden die Abschwächungen der Bragg-Reflexe gemessen. Hierzu wird die integrale Intensität eines jeden Reflexes vor ( $I_0$ ) und nach der Bestrahlung ( $I$ ) nach dem in Kap. 3.6.2 beschriebenen Verfahren bestimmt. Danach wird dann entsprechend Gl. (18)  $-\ln I/I_0$  gegen  $\sin^2 \theta / \lambda^2$  aufgetragen (Wilson-Plot). Aus der Steigung  $M$  der durch lineare Regression gewonnenen Geraden kann die statische Verlagerung der Atome der gestörten Probe relativ zur ungestörten bestimmt werden.

Aus dieser Auftragung lassen sich nicht nur die durch Bestrahlung induzierten statischen Verlagerungen, sondern auch der amorphe Volumenanteil der

Proben bestimmen. Jede Abnahme der Anzahl der streuenden Atome der betrachteten Phase, z.B. durch Materialabtrag durch Sputtering während der Bestrahlung oder durch teilweise Amorphisierung, wird zu einer Intensitätsabnahme der betrachteten Reflexe führen. Diese Effekte führen zu einer beugungswinkelunabhängigen Intensitätsabnahme und äußern sich somit im Wilson-Plot in einem Achsenabschnitt  $b$ .

Eine Intensitätsabnahme bedingt durch Materialabtrag während der Bestrahlung kann ausgeschlossen werden. Hierzu wurden zuerst Simulationsrechnungen gemäß einem Modell von Yamamura et al. /37/ durchgeführt, die den Materialabtrag durch Ionenbeschuss berechnen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Ionensorten ( $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^{++}$ ) und -energien (300 keV, 600 keV) beträgt der Materialabtrag nach einer Fluenz, bei der eine vollständige Amorphisierung der Proben festgestellt wurde, weniger als 7 Å. Dieses Modell wurde später durch EDAX-Messungen an mit einer Maske teilweise bedeckten bestrahlten Schichten /38/ und durch RBS-Messungen, bei denen jeweils kein Materialabtrag festgestellt wurde, bestätigt.

Der amorphe Volumenanteil  $\alpha$  einer Probe läßt sich dann, eventuell bereinigt um Strukturfaktoreinflüsse, folgendermaßen schreiben:

$$\alpha = 1 - e^{-b} \quad (23)$$

Weiterhin kann, wie in diesem Kapitel schon diskutiert, eine Änderung des Strukturfaktors, z.B. bedingt durch Punktdefekte oder Verlagerungen von Atomen, die Linienintensität beeinflussen. Unter der Annahme, daß nur wenige Punktdefekte erzeugt werden /36/, erhält man in Anlehnung an Gl. (18):

$$I = \left( \frac{\bar{f}}{f_0} \right)^2 I_0 e^{-2M} \quad (24)$$

mit:  $\bar{f}$ : mittlerer Strukturfaktor des gestörten Gitters  
 $f_0$ : Strukturfaktor des ungestörten Gitters.

Hierbei ist es problematisch, zwischen Intensitätsabnahmen bedingt durch Änderungen des Strukturfaktors und durch andere Einflüsse zu unterscheiden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Einflüsse durch Änderungen des Strukturfaktors für die Auswertung der Linienintensitäten ein großes Problem darstellen können. Sind diese Änderungen jedoch verhältnismäßig klein oder bekannt, so können nach der Methode des Wilson-Plot-Technik aus der Steigung  $m$  die statischen Verlagerungen und aus dem Achsenabschnitt  $b$  der amorphe Volumenanteil  $\alpha$  der Proben bestimmt werden. Ein Beispiel für einen derartigen Wilson-Plot zeigt Abb. 12 für einen mit einer Fluenz von  $21 \times 10^{15}$  He/cm<sup>2</sup>

bestrahlten c-Achsen-gewachsenen YBaCuO-Film. Die durch die Punkte gelegte Gerade wurde mittels linearer Regression bestimmt.

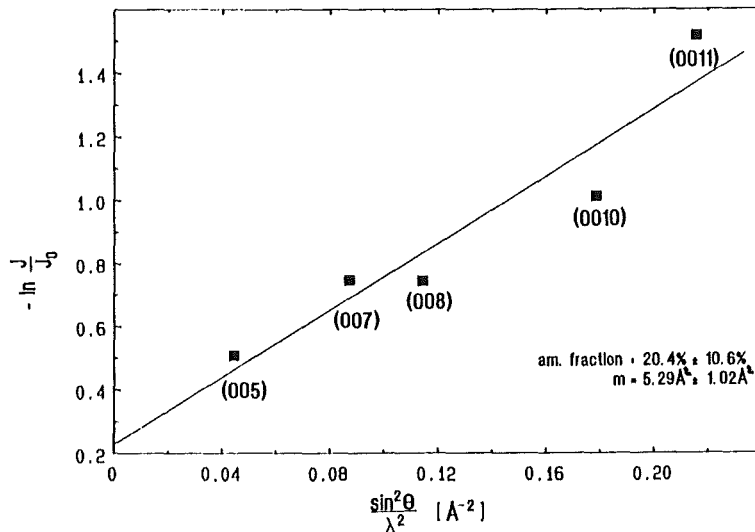


Abb. 12: Logarithmisches Verhältnis der Linienintensitäten eines mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlten c-Achsen-orientierten YBaCuO-Films vor und nach der Bestrahlung mit einer Fluenz von  $21 \times 10^{15}$  He/cm<sup>2</sup> aufgetragen gegen  $\sin^2 \theta / \lambda^2$  (Wilson-Plot). Die Steigung  $m$  ist ein Maß für die Verlagerungen der Atome, der Achsenabschnitt  $b$  für den amorphen Volumenanteil.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß Faktoren, von denen man annehmen kann, daß sie durch die Bestrahlung nicht verändert werden, wie z.B. die Absorption, durch die Quotientenbildung  $I / I_0$  eliminiert werden. Für den thermischen Debye-Waller-Faktor, der die Auslenkung der Atome aufgrund ihrer thermischen Bewegung beschreibt, ist dies ebenfalls der Fall. Die bevorzugte Orientierung der Proben (Einkristallinität) muß jedoch auf jeden Fall berücksichtigt werden. Hierzu wurde experimentell nach jeder Bestrahlung für einen Reflex die Linienlage bestimmt ( $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan). Dann wurde ein  $\omega$ -Scan zur Bestimmung der Orientierung der Kristalle der Probe durchgeführt. Unter Berücksichtigung dieser Verkippung wurde dann über den gesamten Meßbereich ein  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan gemessen.

### 3.7.3 Linienverbreiterung

Die Auswertung der Linienbreiten der Röntgenbeugungsdiagramme in Bragg-Brentano-Geometrie wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Domänengröße und der Verspannungen der Filme angewendet. Für einen genügend dicken ein-kristallinen verzerrungsfreien Film sollten die Röntgenbeugungsdiagramme aus einem Satz extrem scharfer Linien bestehen. Dies war für die hier behandelten

Filme schon im unbestrahlten Zustand nicht der Fall; mit zunehmenden Fluenzen trat weiterhin eine zunehmende Linienverbreiterung auf. Die Auswertung der Linienbreiten wird im folgenden erklärt.

Ein Beitrag zur Linienverbreiterung ist apparativ bedingt. Für kleine Beugungswinkel spielen hierbei Abbildungsfehler wie z.B. die Winkeldivergenz des Primärstrahls, die ebene Probenoberfläche und die Breite der Schlitzblenden am Detektor eine Rolle. Für höhere Beugungswinkel muß die spektrale Breite des Primärstrahls berücksichtigt werden /33/. Diese apparativ bedingte Verbreiterungen der Röntgenreflexe wurden für verschiedene Blendenkombinationen für die verwendete Anlage experimentell bestimmt (s. Kap. 3.6.2).

Der verbleibende restliche Beitrag zur Linienverbreiterung ist probenbedingt und gibt Aufschluß über den Realbau der Probe. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen:

1. Der betrachtete Film besteht aus vielen kleinen kohärent streuenden Domänen (Kristalliten), die gegeneinander leicht verkippt sind. Diese Domänen sind gegeneinander so verkippt, daß sich die von ihnen gestreute Strahlung inkohärent überlagert. Hierfür genügen schon sehr kleine Verkippungswinkel. Ein Maß für diese Verkippungen gibt die Halbwertsbreite der  $\omega$ -Scans. Die so bestimmte Domänengröße ist i.a. kleiner als die Korngröße /33,39/.
2. Die Versetzungen, die zum Zerfall der anfänglich großen Domänen in kleinere führen, verursachen Zug- und Druckspannungen innerhalb der Domänen. Weitere Ursachen für Spannungen in den Filmen sind die Gitteranpassung zwischen Film und Substrat sowie die Herstellungsmethode der Filme (z.B. 2-Schritt-Verfahren). Diese Spannungen verursachen eine Variation in den Gitterparametern und somit im reziproken Raum eine Linienverbreiterung der Röntgenreflexe.

Bei einer Auswertung der experimentell bestimmten Linienverbreiterungen ist der Einfluß der apparativen und der probenbedingten Verbreiterungen, die alle gleichzeitig auftreten, zu berücksichtigen. Zur Bestimmung der probenbedingten aus der experimentell bestimmten Linienbreite wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Hierzu muß das apparativ bedingte Linienprofil durch Messungen einer "idealen" Probe bestimmt und durch Entfaltung von dem experimentell bestimmten Linienprofil abgetrennt werden. Die hierzu verwendeten Verfahren beruhen alle auf Fouriertransformationen (z.B. die Methode von Stokes /40/). Weiterhin müssen die Kurvenverläufe der beiden Anteile (z.B. Gaußverteilung) bekannt sein. Eine Trennung der beiden Anteile nach einem dieser Verfahren war nicht möglich.

Deshalb wurde auf ein vereinfachtes Verfahren nach Klug und Alexander /33/ zurückgegriffen. Hierbei wird die integrale Breite (Fläche dividiert durch Höhe) als Maß für die experimentelle Linienbreite verwendet. Die hieraus ermittelten Werte für die Domänengröße und Spannungen stimmen gut mit den aus Fouriertransformationen ermittelten überein /33/. Um aus der experimentell bestimmten die probenbedingte Breite zu ermitteln, müssen Annahmen über die Linienprofile der Einzelbeiträge gemacht werden. So kann dann nach einer "parabolischen Beziehung" /41/ die probenbedingte Breite bestimmt werden:

$$\frac{(\delta 2\Theta)_p}{(\delta 2\Theta)_{exp}} = 1 - \frac{(\delta 2\Theta)_{app}^2}{(\delta 2\Theta)_{exp}^2} \quad (25)$$

wobei:  $(\delta 2\Theta)_p$ : probenbedingte integrale Breite  
 $(\delta 2\Theta)_{exp}$ : experimentell bestimmte integrale Breite  
 $(\delta 2\Theta)_{app}$ : apparativ bedingte integrale Breite.

Hierzu sind die integralen Breiten in Bogenmaß zu nehmen.

Die so ermittelte probenbedingte Breite setzt sich aus Beiträgen, die durch die Domänengrößen und durch Spannung verursacht werden, zusammen.

Die integrale Breite  $(\delta 2\Theta)_D$ , die nur durch die Domänengröße verursacht wird, kann nach der Scherrer-Formal /42/ bestimmt werden:

$$(\delta 2\Theta)_D = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\Theta} \quad (26)$$

mit: K: numerischer Faktor der Größenordnung 1, der von der Gestalt der Domänen abhängt  
 $\lambda$ : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung  
L: mittlere Größe der Domänen  
 $\Theta$ : Beugungswinkel, bei dem der Reflex auftritt (Schwerpunktslage).

Die integrale Breite  $(\delta 2\Theta)_V$ , die durch Verspannungen verursacht wird, ist nach Wilson /43/ gegeben:

$$(\delta 2\Theta)_V = 4e \tan \Theta \quad (27)$$

mit: e: Maß für die Verspannungen im Gitter.

Sind mindestens zwei Ordnungen eines Reflexes und nur eine Ursache der Linienverbreiterung vorhanden, so kann aufgrund der verschiedenen Winkelabhängigkeiten der Linienverbreiterungen prinzipiell über deren Ursache entschieden werden. In der vorliegenden Arbeit war diese Trennung jedoch nicht möglich.

Allgemein wird angenommen, daß sich die durch die Domänengröße verursachte Linienform gut durch ein Cauchy-Profil und die durch Verspannungen verursachte gut durch ein Gauß-Profil beschreiben läßt /33/. Halder und Wagner /44/ zeigten, daß unter diesen Annahmen eine weitere "parabolische Beziehung" gilt:

$$\frac{(\delta 2\Theta)_D}{(\delta 2\Theta)_p} = 1 - \frac{(\delta 2\Theta)_V^2}{(\delta 2\Theta)_p^2} \quad (28)$$

Hieraus ergibt sich nach Einsetzen:

$$\frac{(\delta 2\Theta)_p^2}{\tan^2\Theta} = \frac{K \cdot \lambda}{L} \frac{(\delta 2\Theta)_p}{\tan\Theta \sin\Theta} + 16 e^2 \quad (29)$$

Trägt man für verschiedene Ordnungen eines Reflexes (z.B. (00ℓ)-Reflexe)  $(\delta 2\Theta)_p / \tan^2\Theta$  gegen  $(\delta 2\Theta)_p / (\tan\Theta \sin\Theta)$  auf, so entsteht durch lineare Regression eine Ausgleichsgerade mit der Steigung  $K \cdot \lambda / L$  und dem Achsenabschnitt  $16 e^2$ , d.h. die Domänengröße und die Verspannungen in der Richtung der Normalen zu den betrachteten Netzebenen können bestimmt werden. Da der Faktor K nur gering

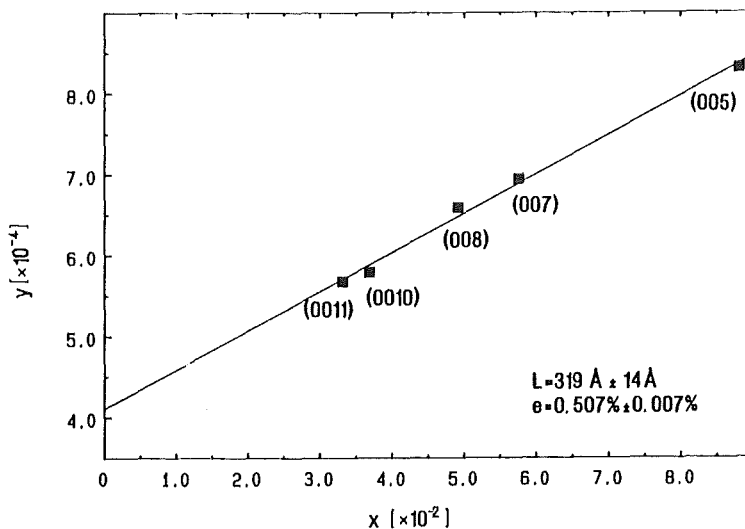


Abb. 13: Bestimmung der Domänengröße L und der Verspannung e in c-Richtung eines mit einer Fluenz von  $29 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup> bestrahlten c-Achsen orientierten YBaCuO-Films ( $x = \delta 2\Theta_p / \tan\Theta \sin\Theta$ ,  $y = (\delta 2\Theta)_p^2 / \tan^2\Theta$ )

von 1 abweicht, wurde er für alle Auswertungen gleich 1 gesetzt. Ein Beispiel für eine solche Auftragung zeigt Abb. 13 für einen mit einer Fluenz von  $29 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup> bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Film.

## 4. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER IONENBESTRAHLUNG UND IONENSTRAHLANALYTIK

Sowohl die Ionenbestrahlung als auch die Ionenstrahlanalytik beruht auf der Wechselwirkung von energetischen Ionen mit den Atomen des Targets und den darauffolgenden Prozessen. Bei der Ionenbestrahlung steht der nukleare Energieverlust und die damit verbundene Defekterzeugung im Vordergrund, bei der Rutherford-Rückstreuanalyse ist der unvermeidliche Effekt der Defekterzeugung eher unerwünscht. Eine weitere wichtige Rolle spielt der elektronische Energieverlust, der bei der Rückstreuanalyse erst eine Messung und eine Tiefenauflösung zuläßt.

### 4.1 Ionenbestrahlung

#### 4.1.1 Energieverlustmechanismen

Bei Bestrahlung von Materie mit Ionen können mehrere Energieverlustmechanismen, wie z.B. nukleare Anregungen und Reaktionen, Bremsstrahlung sowie elektronische Verluste und nukleare Stöße auftreten. Nukleare Anregungen und Reaktionen sind relativ selten, können aber bewußt, z.B. als Analysemethode (siehe Kap. 4.2) eingesetzt werden. Die Bremsstrahlung spielt nur für sehr leichte Teilchen, wie z.B. Elektronen, eine Rolle. So sind die elektronischen und nuklearen Energieverluste die verbleibenden wesentlichen Prozesse. Unter der Annahme, daß die Prozesse nicht korreliert sind, gilt eine Additivität der einzelnen Energieverluste  $dE/dx$  /45/:

$$\frac{-dE}{dx} = \sum_i \left( \frac{-dE}{dx} \right)_i \quad (30)$$

Bei vorgegebenem Projektil und Target können verschiedene Verlustmechanismen gleichzeitig oder auch nacheinander auftreten; dies hängt von der jeweiligen Energie des Projektils ab, das beim Durchlaufen der Materie Energie verliert. Für hohe Energien, wie sie bei der Rückstreuanalyse mit 2 MeV He<sup>+</sup>-Ionen vorkommen, dominieren die elektronischen Verluste. Für kleinere Energien, wie sie bei den hier verwendeten Ionenbestrahlungen bis 600 keV verwendet wurden, spielt der nukleare Energieverlust eine wesentliche Rolle. Im folgenden bezeichnet Z die Ordnungszahl und M die Masse, wobei der Index 1 für das einfallende Ion und der Index 2 für das Targetatom steht.

### Elektronischer Energieverlust

Die elektronischen Energieverluste werden durch einen Energieübertrag an die Targetelektronen, der zu Anregungen oder einer Ionisierung der Targetatome führt, hervorgerufen. Der Verlust von Elektronen des Projektils oder ein Elektronenaustausch zwischen dem Projektil und den Targetatomen sind weitere Ursachen.

Der elektronische Energieverlust erreicht, wie in Abb. 14 ersichtlich, ein Maximum bei der Ionengeschwindigkeit

$$v_1 = Z_1^{2/3} \cdot v_o \quad (31)$$

wobei:

$$v_o = \alpha \cdot c \approx \frac{c}{137}$$

$\alpha$ : Feinstrukturkonstante

$c$ : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Für Geschwindigkeiten größer als  $v_1$  nimmt  $(-dE/dx)$  mit  $1/E$  ab. Dieser Energiebereich wird als Bethe-Bloch-Bereich bezeichnet. In ihm erfolgt der Energieübertrag auf einzelne Elektronen. Der elektronische Energieverlust ist hier durch

$$\left( \frac{-dE}{dx} \right)_e = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 N}{m_e v^2} \ln \varepsilon_B \quad (32)$$

mit:

$$\varepsilon_B = \frac{2m_e v^2}{I_o}$$

$m_e$ : Ruhemasse des Elektrons

$I_o$ : Blochsche Konstante

$N$ : atomare Dichte

gegeben /46/. Dieser Energiebereich muß für Rückstremessungen mit 2 MeV He-Ionen betrachtet werden.

Für den Energiebereich der während dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente kann der elektronische Energieverlust als kontinuierlicher Prozeß betrachtet werden. Hier ist der Energieverlust proportional zur Geschwindigkeit des Ions /47/. In dimensionslosen reduzierten Größen für die Energie und Tiefe ergibt sich:

$$\left( \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e = k \varepsilon^{1/2} \quad (33)$$



mit der reduzierten Energie:

$$\varepsilon = E \cdot \frac{a \cdot M_2}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot (M_1 + M_2)}$$

wobei:  $a = 0.8853 \cdot a_0 \cdot (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$  (Thomas-Fermi-Abschirmparameter)

$$a_0 = 0.053 \text{ nm (Bohrscher Radius)}$$

und der reduzierten Reichweite:

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

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  hängt in einer komplizierten Weise von den Massen- und Ordnungszahlen ab.

### Nuklearer Energieverlust

Der nukleare Energieverlust wird durch die Wechselwirkung der Ionen mit den Targetatomen verursacht. In dem in dieser Arbeit verwendeten Energiebereich kann die Wechselwirkung als elastischer Stoß betrachtet werden, der als primäres Ereignis bezeichnet wird. Die Beschreibung erfolgt im Bild der klassischen Zweikörperstreuung /45/.

Die bei einem elastischen Stoß vom Ion auf das Targetatom übertragene Energie beträgt:

$$T = T_m \sin^2 \left( \frac{\Theta}{2} \right) \quad (34)$$

wobei  $T_m$  die maximal übertragbare Energie ist. Sie wird bei einem Stoß mit dem Streuwinkel  $\Theta = 180^\circ$  (im Schwerpunktssystem) übertragen und beträgt:

$$T_m = \Lambda \cdot E \quad (35)$$

mit:

$$\Lambda = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (36)$$

Falls der Energieübertrag  $T$  größer ist als eine Schwellenenergie  $E_d$ , kann das angestoßene Targetatom die Potentialmulde seines Gitterplatzes verlassen. Die Verlagerungsenergie  $E_d$  hängt von der Kristallrichtung und der Atomsorte ab. Da

bisher für die SEBaCuO-Verbindungen keine genauen Werte vorliegen, wurde ein für Metalle typischer Wert von 20 eV angenommen /48/. Überträgt das Ion auf das ruhende Atom weniger Energie als  $E_d$ , so wird das Targetatom nicht verlagert. Ein verlagertes Targetatom wiederum kann seinerseits durch elastische Stöße weitere Targetatome verlagern (sekundäres Ereignis) und damit eine Stoß- oder Subkaskade auslösen.

Der gesamte nukleare Energieverlust  $S_n$  eines Ions, der durch Verlagerungsstöße auftritt, berechnet sich unter der Annahme, daß  $(dE/dx)_n$  energieunabhängig ist, zu:

$$S_n = \left( \frac{-dE}{dx} \right)_n \cdot \frac{1}{N} = \int_{E_d}^{\Lambda E} T \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (37)$$

wobei  $d\sigma/dT$  der differentielle Verlagerungsquerschnitt ist. Stöße mit Energieüberträgen unterhalb  $E_d$  regen das getroffene Atom zu Oszillationen an. Die hierbei aufgenommene Energie wird als Wärme an das Gitter abgegeben.

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

$$S_n = \bar{T} \frac{n_p}{N \cdot dx} = \bar{T} \cdot \sigma_d \quad (38)$$

wobei  $\sigma_d$  der totale Verlagerungsquerschnitt ist. Ihn erhält man durch Integration über den differentiellen Verlagerungsquerschnitt in den Grenzen von  $E_d$  bis  $\Lambda E$ . Der Vergleich der Gleichungen (37) und (38) ergibt für die mittlere übertragene Energie

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_d} \int_{E_d}^{\Lambda E} T \frac{d\sigma}{dT} dT \quad (39)$$

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

$$\frac{n_p}{dx} = N \cdot \sigma_d \quad (40)$$

Daraus folgt für die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  des Ions zwischen zwei primären Stößen:

$$\lambda = \frac{dx}{n_p} = \frac{1}{N \cdot \sigma_d} \quad (41)$$

Für den differentiellen Streuquerschnitt gilt:

$$d\sigma = 2\pi p dp \quad (42)$$

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

Der Zusammenhang zwischen  $p$  und dem Streuwinkel  $\Theta$  lautet gemäß der elastischen Streutheorie /45/:

$$\Theta = 180^\circ - 2p \cdot \int_{r_m}^{\infty} \frac{1/r^2}{(1 - V(r)/E_1 - \frac{p^2}{r^2})^{1/2}} d^3r \quad (43)$$

mit:

$$E_1 = \frac{M_2}{(M_1 + M_2)} E$$

$r$ : interatomarer Abstand

$r_m$ : minimaler Annäherungsabstand

Die Integration in Gleichung (43) läßt sich nur für sehr wenige Potentiale  $V(r)$  analytisch durchführen. Geeignet ist das reine Coulomb-Potential oder das Nielsen-Potential. In dem in dieser Arbeit betrachteten Energiebereich der Ionenimplantation eignet sich ein Coulombpotential mit einer Abschirmfunktion  $\phi$  /45/:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (44)$$

Die Abschirmfunktion stellt hierbei keinen geschlossenen Ausdruck dar, sie wird durch inverse Potenzpotentiale approximiert /47/.

Die nukleare Wechselwirkung der in dieser Arbeit verwendeten leichten Ionen ( $H^+$ ,  $He^+$ ) mit den Targetatomen kann durch das reine Coulombpotential beschrieben werden. So ergibt sich für den totalen Verlagerungsquerschnitt:

$$\sigma_d = \frac{4\pi a_o^2 M_1 Z_1^2 Z_2^2 E_R^2 \left(1 - \frac{E_d}{\Lambda E}\right)}{M_2 E E_d} \quad (45)$$

mit:  $E_R = e^2 / 2 a_o$  (Rydberg-Energie).

Die Wahrscheinlichkeit, daß die bei einem Stoß auf das Targetatom übertragene Energie im Bereich zwischen  $T$  und  $T + dT$  liegt, ist umgekehrt proportional zu  $T^2$ . Daher werden bei den hier besprochenen Stoßprozessen kleine Energieüberträge bevorzugt.

Die mittlere bei einem primären Stoß übertragene Energie ist:

$$\bar{T} = \frac{E_d \ln\left(\frac{\Lambda E}{E_d}\right)}{1 - \frac{E_d}{\Lambda E}} \approx E_d \ln\left(\frac{\Lambda E}{E_d}\right) \quad (46)$$

Zur Beschreibung der Wechselwirkung der verwendeten  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen mit den Targetatomen eignet sich das Nielsen-Potential:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{e^*} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (47)$$

wobei:  $e^* = 0.5772 \dots$  (Eulersche Zahl).

Hiermit folgt für den totalen Verlagerungsquerschnitt:

$$\sigma_d = \frac{\pi^2 a^2 E_a \Lambda^{1/2}}{4(E E_d)^{1/2}} \quad (48)$$

mit:

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

und für die mittlere übertragene Energie:

$$\bar{T} = (\Lambda E E_d)^{1/2} \quad (49).$$

Einen Überblick über den Verlauf des elektronischen und nuklearen Energieverlusts als Funktion der reduzierten Energie  $\epsilon^{1/2}$  für beide betrachteten Energiebereiche gibt Abb. 14 /49,50/.

Die für den nuklearen Energieverlust aufgetragene Kurve ist mit Hilfe eines analytischen Ausdrucks nach /51/ berechnet. Tabelle 4 enthält Werte für  $\epsilon^{1/2}$  für die in dieser Arbeit verwendeten Ionensorten und das Targetmaterial YBaCuO, wobei zur Bestimmung der Masse  $M_2$  und der Ordnungszahl  $Z_2$  über die Zusammensetzung gemittelt wurde.

Reichweiten

Die gesamte Wegstrecke, die das Ion im Targetmaterial zurücklegt, bis es zur Ruhe kommt, bezeichnet man als Reichweite R. Die projizierte Reichweite  $R_p$  ist die senkrechte Projektion der Bahn des Ions auf die Einfallsrichtung. Diese gibt an, in welcher Schichttiefe das Ion zur Ruhe kommt. Bei senkrechtem Einfall ist  $R_p$  mit der Schichttiefe identisch. Da der nukleare Energieverlust ein statistischer

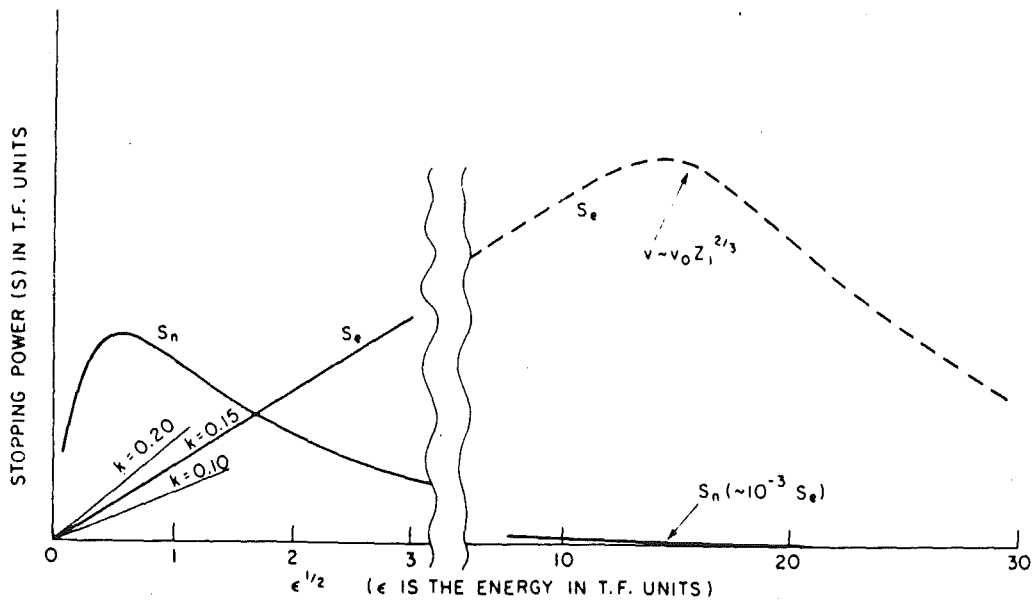


Abb. 14 : Abhängigkeit des elektronischen ( $S_e$ ) und des nuklearen ( $S_n$ ) Energieverlusts von der reduzierten Energie  $\epsilon^{1/2}$  /52/

Ion	$\epsilon^{1/2}$
300 keV H <sup>+</sup>	12.1
300 keV He <sup>+</sup>	8.0
600 keV Ar <sup>++</sup>	2.6

Tabelle 4: Werte der reduzierten Energie  $\epsilon^{1/2}$  für die verwendeten Ionensorten und das Targetmaterial YBaCuO

Prozeß ist, kommt es weiterhin zu einer Reichweitenverteilung. Auch hier kann eine Projektion auf die Einfallrichtung, die projizierte Reichweitenverteilung  $\Delta R_p$ , definiert werden.

#### 4.1.2 Defektproduktion

Wie bei der Beschreibung des nuklearen Energieverlusts bereits erwähnt, kann ein Targetatom durch einen Energieübertrag  $T \geq E_d$  von seinem Gitterplatz verlagert werden. Löst das primär verlagerte Atom sekundäre Ereignisse aus, so entsteht eine Stoßkaskade.

Geht das angestoßene Targetatom von seinem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz, so bilden die entstandene Leerstelle und das Zwischengitteratom einen Frenkel-Defekt, geht es an die Probenoberfläche, so spricht man von einem Schottky-Defekt. Abb. 15 zeigt ein Frenkel-Paar, das, wie in den nachfolgenden Ergebnissen gezeigt wird, bei den während dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimenten auftritt.

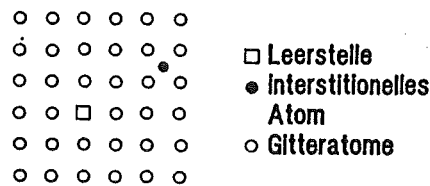


Abb. 15: Frenkelpaar

Die mittlere Anzahl der durch ein primär verlagertes Atom der Energie  $T$  verlagerten Atome wird durch die Kaskadenfunktion  $\nu$  angegeben. Kinchin und Pease /53/ schätzen die Zahl  $\nu$  der produzierten Frenkel-Paare folgendermaßen ab:

$$\nu = \begin{cases} 0 & \text{für } T < E_d \\ 1 & \text{für } E_d < T \leq 2 E_d \\ E / 2E_d & \text{für } T > 2 E_d \end{cases} \quad (50)$$

Die nach Gleichung (50) bestimmte Zahl gibt nicht die Zahl der stabilen Frenkelpaare wieder, da das Gitter auf den erzeugten Nichtgleichgewichtszustand reagiert. Die Umgebung des verlagerten Atoms und der Leerstelle relaxiert. Danach entscheidet sich, ob der erzeugte Defekt stabil ist oder nicht. Dies hängt von der Umgebungstemperatur, den im Gitter erzeugten Spannungen und der Entfernung zwischen Leerstelle und Atom ab. Es kann auch zu Ersetzungsstößen kommen, bei denen entlang einer Atomreihe durch Stöße ein

Atom das benachbarte ersetzt, so daß das zuletzt verlagerte Atom weit von der Leerstelle entfernt ist. Ist der Defekt nicht stabil, so kommt es zu einer spontanen Rekombination.

Stabile Defekte können die sie umgebenden Gitteratome je nach Abstand unterschiedlich weit statisch aus ihrer Lage im ungestörten Gitter auslenken. Die thermischen Schwingungen der Atome erfolgen dann um neue Ruhelagen und können ebenfalls gegenüber dem ungestörten Gitter verändert sein.

Ist der Energieübertrag auf ein Atom beim Stoß genügend groß, so stößt dieses Atom weitere, und es kommt zu Kaskaden (Abb. 16). Diese sind erst dann beendet, wenn die Energien aller getroffenen Atome kleiner als die Schwellenenergie  $E_d$  ist. Auch hier kann es zu spontanen Rekombinationen kommen. Eine Kaskade resultiert in einer räumlichen Verteilung von Leerstellen und verlagerten Atomen. Wie Abb. 16 zeigt, gibt es im Innern der Kaskade mehr Leerstellen und im Äußeren mehr in das ursprüngliche Kristallgitter eingebaute Atome.

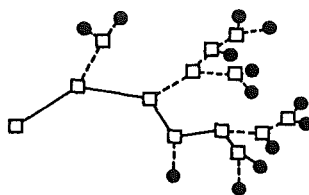


Abb. 16: Kaskade

Neben den bisher diskutierten Verlagerungsstößen kann es auch zu Ersetzungsstößen kommen. Hierbei bleibt das stoßende Atom auf dem Gitterplatz des Atoms, das es verlagert hat, da seine Energie kleiner als  $E_d$  wird. Da die hier betrachteten HTSL Verbindungen sind, kann es Ersetzungsstöße zwischen gleich- und verschiedenartigen Atomen geben. Interessant ist hierbei die zweite Art, denn sie führt wie der Einbau auf Zwischengitterplätze zur Abnahme der Fernordnung.

Eine von der einfallenden Teilchensorte unabhängige Größe für die Schädigung sind die Verlagerungen pro Atom (displacements per atom = dpa). Sie geben an, wie oft im Mittel ein Atom während der Bestrahlung verlagert wird und berechnet sich zu /45/:

$$dpa = 0.8 \times \frac{F_D \cdot \Phi}{2 \cdot E_d \cdot N} \quad (51)$$

wobei:  $F_D$ : durch nukleare Stöße deponierte Energie oberhalb  $E_d$  pro Einheitstiefe  
 $\Phi$ : Fluenz

### 4.1.3 Simulationsrechnungen

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente wurden mit dem Programm TRIM /54/ Simulationsrechnungen durchgeführt. Diese simulieren den Weg eines Projektils durch einen Festkörper unter Berücksichtigung des elektronischen und des nuklearen Energieverlusts und der verschiedenen Gültigkeitsbereiche der Potentiale. Hierbei wird angenommen, daß die Targetatome zufällig im Festkörper verteilt sind (Flüssigkeitsmodell). Alle Stoßpartner werden deshalb nach einem Zufallsverfahren bestimmt (Monte-Carlo-Simulation). Für kristalline Strukturen, wie die in dieser Arbeit behandelten Schichten, darf dieses Verfahren eigentlich nur angewendet werden, um den ersten Stoßpartner auszuwählen. Nach dem ersten Stoß sind die nachfolgenden Prozesse determiniert, da die Positionen aller möglichen Stoßpartner fest und bekannt sind. Der Vorteil von Monte-Carlo-Programmen liegt jedoch darin, daß sie gegenüber Programmen, die die beschriebenen Prozesse berücksichtigen, wesentlich weniger Rechenzeit benötigen. Als Schwellenergie  $E_d$  für alle Atome wurde 20 eV /48/ angenommen.

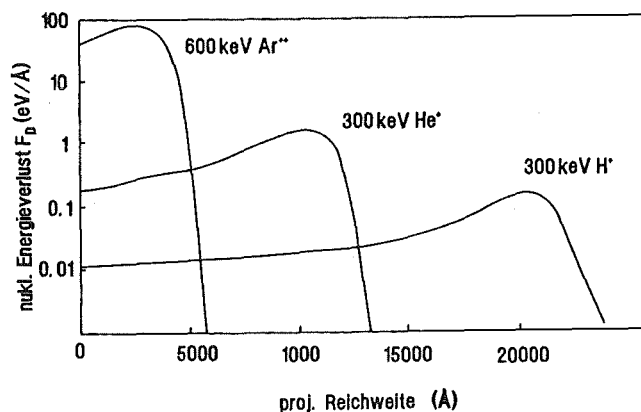


Abb. 17: Nuklearer Energieverlust als Funktion der projizierten Reichweite für verschiedene Ionensorten (Targetmaterial: YBaCuO)

Das Programm TRIM liefert als Ergebnis die projizierten Reichweiten der Teilchen und die Energieverluste. Der nukleare Energieverlust als Funktion der



projizierten Reichweite ist für die während dieser Arbeit verwendeten Ionenarten und -energien für das Targetmaterial YBaCuO in Abb. 17 dargestellt. Für eine in der Tiefe homogene Schädigung, die in den hier behandelten Experimente erreicht werden sollte, sollte der nukleare Energieverlust konstant sein. Für Bestrahlungen z.B. mit 300 keV-Protonen bedeutet dies, daß die Schichtdicke kleiner als 14000 Å sein muß. Zur Berechnung der dpa wurde zur Bestimmung der Größe  $F_D$ , die dazu benötigt wird, über alle Werte bis zu einer Schichtdicke von 2000 Å gemittelt. Es ergaben sich die in Tabelle 5 angegebenen Werte. Eine Substitution von Y durch ein anderes seltenes Erdatom ändert  $F_D$  nur geringfügig. Nur für  $Ar^{++}$ -Ionen als Projektil traten deutliche Kaskadeneffekte auf, die den nuklearen Energieverlust vergrößerten.

Projektil		$F_D$ (eV / Å·Teilchen)
300 keV	H <sup>+</sup>	0.01
300 keV	He <sup>+</sup>	0.2
600 keV	Ar <sup>++</sup>	58.3

Tabelle 5: Aus Simulationsrechnungen mit dem Programm TRIM /54/ ermittelte Werte für  $F_D$  für verschiedene Bestrahlungsexperimente (Targetmaterial YBaCuO)

Abb. 18 zeigt für das obige Beispiel die zur Ruhe gekommenen Teilchen als Funktion der projizierten Reichweite. Man sieht, daß für Schichtdicken, für die ein konstanter nuklearer Energieverlust auftritt, keine Teilchen implantiert werden, d.h. substitutionelle oder interstitutionelle Projektilatome durch Ionenbeschuß der Filme sind auszuschließen, die Projektilatome werden im Substrat implantiert.

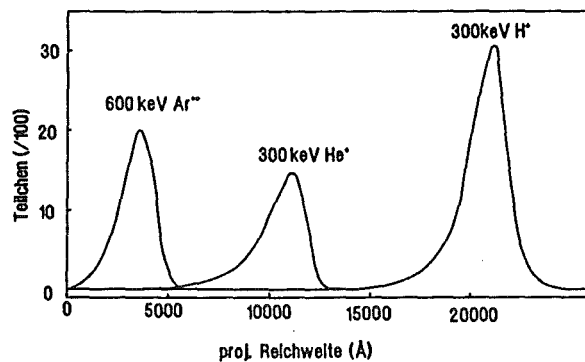


Abb. 18: Zur Ruhe gekommene Teilchen als Funktion der projizierten Reichweite (Targetmaterial: YBaCuO)

### Berechnete Daten für YBaCuO

Zur Diskussion der erzielten Ergebnisse wurden für YBaCuO exemplarisch Werte für die mittlere bei einem primären Stoß übertragene Energie  $\bar{T}$  und für die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  des Ions zwischen zwei primären Stößen berechnet.

Projektil	$\Lambda$	$\bar{T}$ (keV)	$\lambda$ (Å)
H <sup>+</sup>	0.075	0.22	11796
He <sup>+</sup>	0.27	1.27	737
Ar <sup>++</sup>	0.93	3.44	0.9

Tabelle 6: Berechnete Werte für die mittlere, bei einem primären Stoß übertragene Energie  $\bar{T}$  und die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  zwischen zwei primären Stößen

Hierbei wurde für die Verlagerungsenergie  $E_d$  ebenfalls 20 eV angenommen /48/. Für die Masse  $M_2$  und die Ordnungszahl  $Z_2$  wurde über die Zusammensetzung von YBaCuO gemittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6. Man erkennt an den mittleren freien Weglängen, daß für Bestrahlungen mit Protonen zum Erreichen einer annähernd gleichen Schädigung wie bei Ar<sup>++</sup>-Ionenbestrahlungen eine etwa 10<sup>4</sup>-fach höhere Fluenz nötig ist. Der für Ar<sup>++</sup>-Ionenbestrahlung berechnete Wert für  $\lambda$  von 0.9 Å ist zwar unrealistisch, da er kleiner als der Abstand zweier Atome im Kristallgitter ist, doch zeigt er, daß Ar<sup>++</sup>-Ionen auf ihrem Weg durch den Film fortwährend Targetatome treffen. He<sup>+</sup>-Ionen treffen bei einer 2000 Å dicken Schicht etwa drei Targetatome, und für Protonenbestrahlungen stößt nur etwa jedes siebte Proton ein Atom der "123"-Struktur. Aus den mittleren übertragenen Energien können Abschätzungen gemacht werden, wie weit ein primär getroffenes Atom der "123"-Struktur fliegt. Die mittlere Masse und Ordnungszahl von YBaCuO entspricht der von Vanadium. Nimmt man den aus Abb. 17 ermittelten Wert von  $F_D$  für Ar<sup>++</sup>-Ionenbestrahlung als Vergleichswert, so ergibt sich, daß ein von einem Proton verlagertes Atom der "123"-Struktur im Mittel 2 Å von seinem ursprünglichen Platz weg verlagert wird. Nach einem Stoß mit einem He<sup>+</sup>-Ion sind es 13 Å und nach einem Stoß mit einem Ar<sup>++</sup>-Ion 37 Å.

## 4.2 Rutherford-Rückstreuung

Die Rutherford-Rückstreuospektroskopie ist eine gut bekannte und dokumentierte Analysenmethode oberflächennaher Gebiete in Festkörpern. Zahlreiche

Veröffentlichungen beschreiben ihre Grundlagen und ihre Anwendungen /55,56/. Daher wird im folgenden nur auf die wichtigsten Grundgleichungen eingegangen.

### Massentrennung

Trifft ein Teilchen der Energie  $E_0$  und der Masse  $M_1$  auf ein ruhendes Teilchen der Masse  $M_2$ , so hat das nach einem elastischen Stoß unter einem Streuwinkel  $\Theta$  rückgestreute Teilchen die Energie  $E_1$ . Im Laborsystem gilt:

$$E_1 = KE_0 \quad (52)$$

wobei:

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

der kinematische Faktor genannt wird.

Bei bekannter Projektilenergie  $E_0$  und -masse  $M_1$  und festem Streuwinkel  $\Theta$  kann der kinematische Faktor zur Massentrennung herangezogen werden. Eine Energieanalyse der rückgestreuten Teilchen erlaubt daher eine Massenbestimmung der in der Probe vorhandenen Atome. Da die Empfindlichkeit der Massentrennung  $dE_1/dM_2$  für Streuwinkel nahe  $180^\circ$  am besten ist, werden bevorzugt Winkel nahe  $180^\circ$  verwendet ("Rückstreuung").

### Tiefenskalierung

Dringt ein Teilchen mit einer Energie von 2 MeV in das Target ein, so verliert es wie in Kap. 4.1.1 beschrieben vorrangig durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Targets Energie. Der spezifische Energieverlust pro Einheitstiefe  $dE/dx$  hängt von der verwendeten Ionensorte, der Zusammensetzung und der Dichte des Targetmaterials und der Ionenenergie ab. Bei den in dieser Arbeit verwendeten dünnen Schichten kann die Oberflächennäherung verwendet werden. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen Teilchen, die an der Oberfläche gestreut wurden, und Teilchen, die in der Tiefe  $x$  gestreut wurden, ist somit:

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad (53)$$

Den Proportionalitätsfaktor  $[S]$  nennt man Rückstreuenergieverlustparameter:

$$[S] = \left[ K \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \phi} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right] \quad (54)$$

Der Faktor [S] für die Streuung eines Ions an einem Atom der Sorte A in einem zweikomponentigen Target  $A_m B_n$  ist durch

$$[S]_A^{A_m B_n} = N \cdot \left( K_A \cdot \varepsilon_{E_o}^{A_m B_n} + \frac{1}{\cos \Phi} \cdot \varepsilon_{K_A E_o}^{A_m B_n} \right) \quad (55)$$

gegeben. Dabei ist der Abbremsquerschnitt  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx}$$

wobei N die atomare Dichte ist. In einem Target der Zusammensetzung  $A_m B_n$  wird  $\varepsilon$  nach der Braggschen Regel berechnet. Der Energieverlust in einem mehrkomponentigen Target ist gleich der Summe der Energieverluste der einzelnen Komponenten gewichtet mit den Konzentrationen:

$$\varepsilon_{E}^{A_m B_n} = m \cdot \varepsilon^A(E) + n \cdot \varepsilon^B(E) \quad (56)$$

mit:  $\varepsilon^A, \varepsilon^B$ : Abbremsquerschnitte der einzelnen Komponenten.

Die Werte der Abbremsquerschnitte werden durch halbempirische Polynomfits approximiert. Diese liegen tabelliert vor /57/.

### Atomare Zusammensetzung

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein rückgestreutes Ion auf den Detektor trifft, ist durch den Streuquerschnitt  $\sigma$  gegeben:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (57)$$

wobei  $\Omega$  der Raumwinkel ist, den der Detektor erfährt. Die Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatom kann im betrachteten Energiebereich durch das Coulomb-Potential beschrieben werden. Für den differentiellen Streuquerschnitt im Laborsystem gilt die Rutherford'sche Streuformel:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \Theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \Theta \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \Theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (58)$$

mit  $Z_1$ : Ordnungszahl des einfallenden Ions  
 $Z_2$ : Ordnungszahl des streuenden Atoms  
 $e$ : Elementarladung

E: Energie des Ions unmittelbar vor dem Stoß.

Die Größenordnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts wird hauptsächlich durch den ersten Faktor  $(Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2$  bestimmt. Dies bedeutet, daß die Nachweisempfindlichkeit quadratisch mit der Ordnungszahl der nachzuweisenden Atomsorte ansteigt. In dem in dieser Arbeit behandelten System der HTSL heißt dies, daß der Sauerstoffgehalt der Filme mit der Rückstreuanalyse nur sehr ungenau bestimmt werden konnte. Eine genauere Aussage über den Sauerstoffgehalt kann jedoch durch Kernresonanzen /55,58/ erzielt werden, die wie Kernreaktionen bei der herkömmlichen Rückstreuanalyse vermieden werden.

Die Rückstreuausbeute  $H$  ist dann in guter Näherung gegeben durch:

$$H = \sigma \Omega \frac{Q}{e} Nt \quad (59)$$

mit  $Q$ : auf das Target geflossene Ladung

$t$ : Tiefe, aus der rückgestreut wird.

Die Zusammensetzung kann aus den Rückstreuausbeuten  $H_{A,B}$  der beiden Elemente bestimmt werden. Es gilt:

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\sigma_A(E_o)}{\sigma_B(E_o)} \cdot \frac{[S]_B^{A m B n}}{[S]_A^{A m B n}} \cdot \frac{m}{n} \quad (60)$$

wobei die beiden Wirkungsquerschnitte und die beiden Rückstreuennergieverlustparameter entsprechend der Oberflächennäherung für  $E = E_o$  (Einfallenergie) berechnet werden. Zur Berechnung der Zusammensetzung eines Targets wurde ein Computerprogramm entwickelt, das die Bremsquerschnitte, die ja von der Zusammensetzung abhängen, und die Zusammensetzung selbst iterativ berechnet.

In Abb. 19 ist als Beispiel das Rückstreupektrum einer YBaCuO-Schicht auf einem SrTiO<sub>3</sub>-Substrat gezeigt.

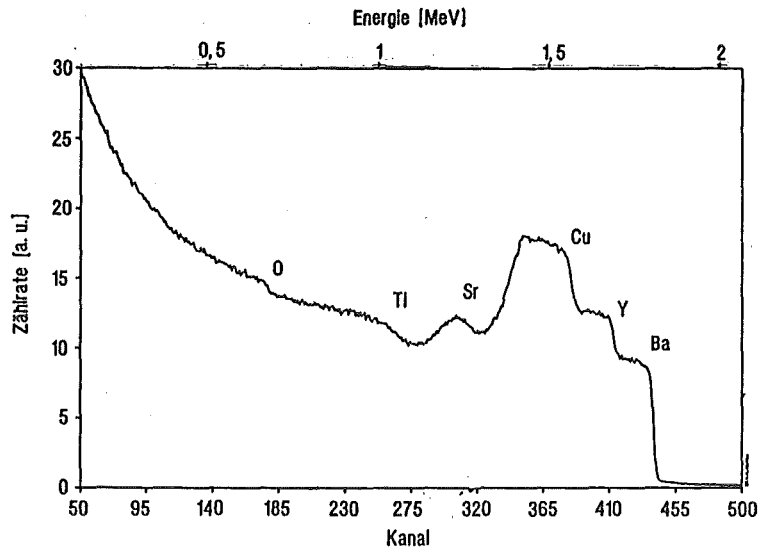


Abb. 19: Rückstreuenspektren einer YBaCuO-Schicht auf einem SrTiO<sub>3</sub>-Substrat

### Channeling

Bei der bisherigen Behandlung der Rückstreuanalyse wurde vorausgesetzt, daß die Targetatome regellos angeordnet sind. Diese Bedingung ist jedoch nur erfüllt, wenn das Target amorph ist oder aus vielen kleinen willkürlich angeordneten Kristalliten besteht. Für einkristalline Targets kann der Gitterführungs- bzw. Channelingeffekt auftreten. Dies ist der Fall, wenn eine Richtung hoher kristallographischer Symmetrie parallel zum einfallenden Strahl liegt. Die einfallenden Ionen werden durch eine Reihe korrelierter Stöße mit kleinen Ablenkswinkeln in einem "Kanal" geführt, wenn ihr Einfallswinkel gegen die Atomreihen, die den "Kanal" bilden, klein ist. Dieser Effekt vergrößert die Reichweite der Ionen deutlich. Die Rückstreuerausbeute nimmt drastisch ab und erreicht typische Werte um 2% der Ausbeute eines gleichartig zusammengesetzten Targets mit regelloser Atomanordnung /59/.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 5.1 Herstellung der Filme

Im Laufe dieser Arbeit wurden einkristalline Schichten mit verschiedenen Wachstumsrichtungen ( $[100]$ ,  $[001]$  und  $[110]$ ) auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten verwendet, deren Herstellungsbedingungen kurz erklärt werden. Diese Wachstumsrich-

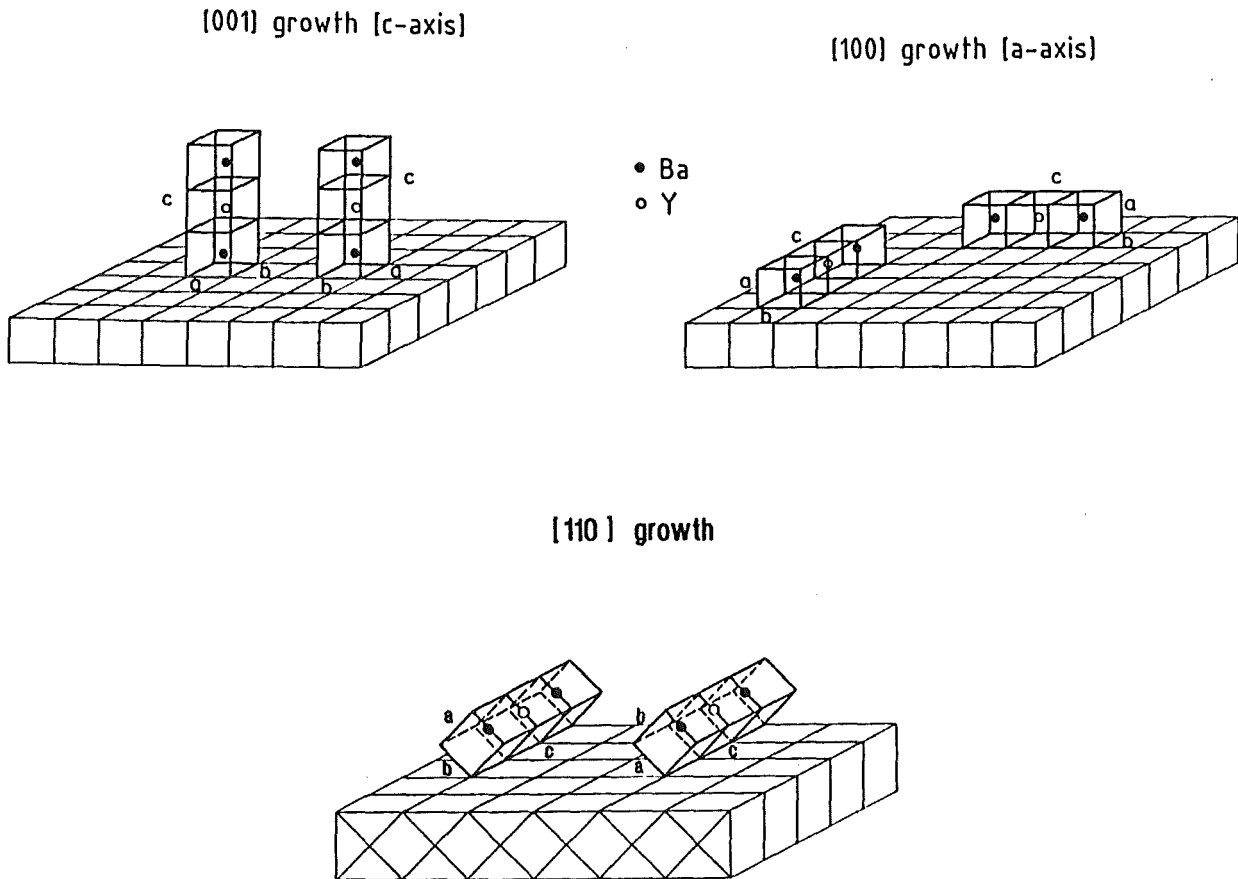


Abb. 20 : Wachstumsrichtungen von SEBaCuO-Filmen auf einem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat

tungen sind in Abb. 20 dargestellt. Als besonders wichtige Parameter für ein einkristallines Wachstum einer Schicht erwiesen sich das Substrat und dessen Anschnittsrichtung (Gitteranpassung) und die Substrattemperatur. Für  $a$ - und  $c$ -Achsen gewachsene Filme wurden  $(100)$ -geschnittene Substrate, für  $(110)$ -gewachsene Filme wurden  $(110)$ -geschnittene Substrate verwendet. In dieser Arbeit wurden nur einkristalline Filme verwendet, deren Anteile anderer Wachstumsrichtungen (z.B.  $a$ -Achsenanteil in einem  $c$ -Achsen gewachsenen Film) unter 1% lag. Dieser Anteil wurde nach dem in /30/ beschriebenen Verfahren bestimmt. Sämtliche Filme wurden von verschiedenen Experimentatoren durch

Kathodenzerstäubung im invertierten zylindrischen Magnetron (siehe Kap. 3.1) hergestellt.

Beim c-Achsen-Wachstum weist die [001]-Richtung des Films senkrecht von der Substratoberfläche. Die [100]-Richtung der orthorhombischen Einheitszelle der SEBaCuO-Struktur fällt mit der [100]- oder mit der [010]-Richtung des Substrats zusammen /30/. Da dies für jede Einheitszelle verschieden sein kann, kann es zu einer vielfachen Verzwilligung der Filme kommen /80/. Rein c-Achsen-orientierte Filme können in einem Temperaturintervall von 800-900°C hergestellt werden /20,30,60/.

Beim a-Achsen-Wachstum weist die [100]-Richtung des Films senkrecht von der Substratoberfläche. Auch hier gibt es, da die Gitterparameter b und c/3 der orthorhombischen Struktur fast gleich groß sind (siehe Kap. 2) zwei Möglichkeiten, die Einheitszelle auf einem (100)-geschnittenen Substrat zu orientieren. Somit tritt auch bei diesen Filmen vielfache Verzwilligung auf /61/. Reines a-Achsen-Wachstum kann bei einer Depositionstemperatur von 620-700°C erreicht werden /20,30,60/. Die supraleitenden Eigenschaften dieser Schichten können durch eine sog. "template procedure" verbessert werden /62/. Hierbei wird das Filmwachstum bei der für optimales a-Achsen-Wachstum geeigneten Temperatur begonnen und bei der für optimales c-Achsen-Wachstum fortgesetzt. Die in dieser Arbeit verwendeten a-Achsen-Filme wurden nach der "template procedure" hergestellt.

Bei Filmen mit (110)-Wachstum bilden die a- und die b-Achse jeweils einen Winkel von ca. 45° zur Substratoberfläche. Da die Gitterparameter a und b der orthorhombischen Struktur nahezu gleich groß sind, gibt es auch hier eine vielfache Verzwilligung der Filme /30/. Ein weiteres Problem ist, daß die Gitterparameter b und c/3 annähernd gleich groß sind. Somit können neben der (110)-Wachstumsrichtung auch die Wachstumsrichtungen (103) und (013) auftreten. Filme dieser Wachstumsrichtungen können in einem Temperaturbereich von 750°C bis 800°C hergestellt werden.

Abb. 21 zeigt exemplarisch Röntgenspektren eines c-Achsen gewachsenen GdBaCuO-Films, die die gute Wachstumsqualität der in dieser Arbeit verwendeten Filme belegen. Das obere Diagramm wurde in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie, bei der nur Netzebenen tangential zum Fokussierkreis zur Streuung beitragen, aufgenommen und zeigt starke (00ℓ)-Reflexe sowie schwache (h00)-Reflexe und kleine Fremdphasenanteile. Das mittlere Bild zeigt eine Rockingkurve über den (005)-Reflex mit einer Halbwertsbreite von 0.32°. Das untere Diagramm wurde in Seemann-Bohlin-Geometrie aufgenommen, bei der



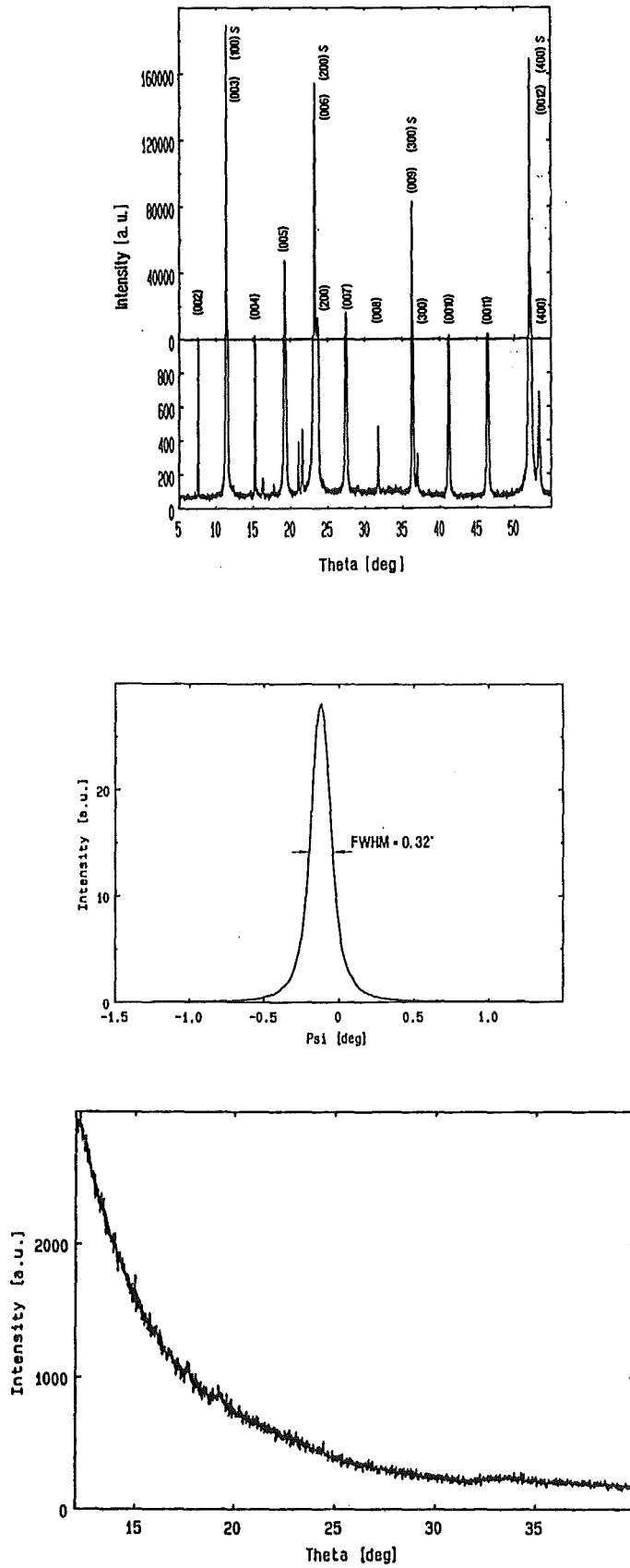


Abb. 21: Röntgendiagramme eines c-Achsen gewachsenen Films  
oben: Bragg-Brentano-Geometrie  
Mitte: Rockingkurve über den (005)-Reflex  
unten: Seemann-Bohlin-Geometrie

Körner, die vom einkristallinen Wachstum abweichen, zur Streuung beitragen. Es belegt, daß der Film nahezu keine Fremdphasenanteile enthält.

## 5.2 Bestrahlungsexperimente mit kleinen Fluenzen

Während dieser Arbeit wurden sowohl die durch Bestrahlung induzierten Änderungen der Transporteigenschaften als auch die der Struktur untersucht. Letztere helfen bei einem Verständnis der beobachteten Transporteigenschaften wesentlich. Zum besseren Verständnis der ioneninduzierten strukturellen Änderungen erwies es sich als hilfreich, Schichten mit verschiedenen Wachstumsrichtungen ([100], [001] und [110]) zu untersuchen. Weiterhin wurden Temperexperimente an bestrahlten Filmen durchgeführt. Nach der Entdeckung der HTSL an polykristallinen Proben durchgeführte Bestrahlungsexperimente /z.B. 5,63/ zeigten bereits, daß die Probenqualität einen großen Einfluß auf die Ergebnisse hat. Jedoch auch die während dieser Arbeit an einkristallinen Schichten durchgeführten Experimente zeigen eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Ausgangsqualität. Im folgenden werden die Ergebnisse nach den erwähnten drei Punkten und nach Ionensorten geordnet vorgestellt.

### 5.2.1 Änderungen der Transporteigenschaften

Eine typische Reihe von Widerstandsverläufen  $R(T)$  eines unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen mit Protonen bestrahlten  $c$ -Achsen gewachsenen  $\text{YBaCuO}$ -Films zeigt Abb. 22. Es ist der jeweilige Verlauf mit zunehmender Fluenz aufgetragen. Unbestrahlt zeigt der Film ein lineares Verhalten des Widerstands bis zum Einsetzen der Supraleitung. Mit zunehmender Fluenz zeigen die Verläufe weiterhin dieses Verhalten, sie werden jedoch zu höheren Widerstandswerten hin verschoben. Ab einer Fluenz von  $6 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$  zeigen die Kurven sowohl einen linearen als auch bei tieferen Temperaturen einen thermisch aktivierten Anteil. Es ergibt sich ein Widerstandsminimum bei einer Temperatur von etwa 100 K. Dieser Effekt wurde auch an mit Neutronen bestrahlten  $\text{YBaCuO}$ -Bulk Proben beobachtet /28/. Mit weiter zunehmender Fluenz tritt ein Metall-Halbleiter-Übergang auf /64/. Die Übergangstemperatur zur Supraleitung nimmt mit zunehmender Fluenz ab, die Übergangsbreite vergrößert sich.

Der auftretende Metall-Halbleiter-Übergang ist in Abb. 23 für einen weiteren mit Protonen bestrahlten  $c$ -Achsen gewachsenen  $\text{YBaCuO}$ -Film gezeigt. Wie durch Röntgendiffraktometrie in Seemann-Bohlin-Geometrie festgestellt wurde,

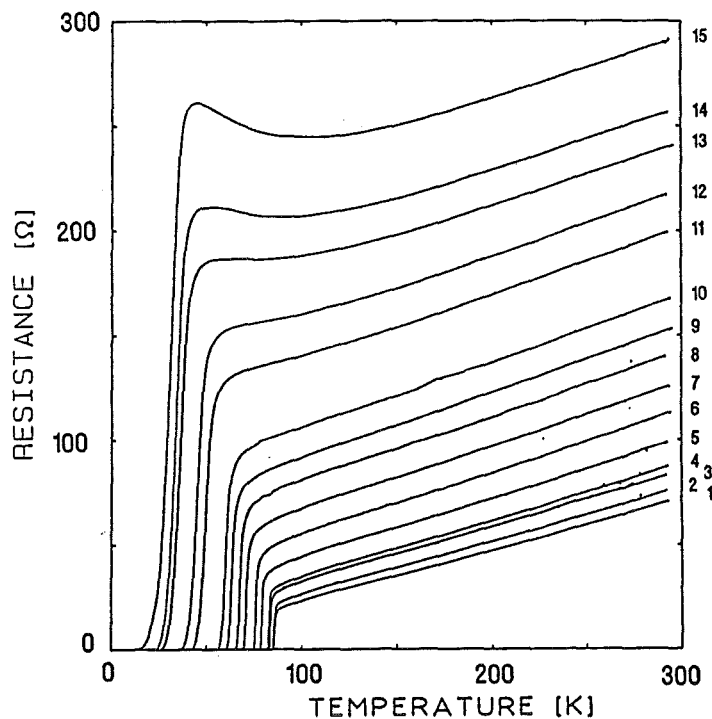


Abb. 22: Widerstandsverläufe eines unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen mit Protonen bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films mit folgenden Fluenzen: 1: unbestrahlt; 2-15:  $0,5x, 1x, 1,3x, 2x, 2,3x, 2,8x, 3,5x, 4x, 4,5x, 5x, 6x, 6,5x, 7x, 7,3 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup>, aus /64/

enthielt diese Probe mehr polykristalline Anteile als die in Abb. 22 dargestellt. Da bekannt ist, daß diese Anteile unter Ionenbeschuß schneller als einkristallin gewachsene degradieren /65,66/, kommt es zu einer Reihenschaltung von schwach und stark geschädigten Bereichen. Dies führt zu einer im Vergleich zu völlig einkristallinen Proben vergrößerten Übergangsbreite und schnelleren  $T_c$ -Absenkung. Die Degradation geht hierbei von den Korngrenzen aus /65,66/. Auffallend ist, daß das Verschwinden einer metallischen Leitfähigkeit mit dem Verschwinden der Supraleitung verbunden ist.

Neben c-Achsen gewachsenen Filmen wurden auch a-Achsen-Filme vor und nach Bestrahlung hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften charakterisiert. Unbestrahlt zeigten sie ebenfalls einen linearen Widerstandsverlauf  $R(T)$  bis zum Einsatzpunkt der Supraleitung. Nach Protonenbestrahlung ergaben sich qualitativ dieselben Kurvenverläufe wie in Abb. 22 und 23. Jedoch degradieren ihre Transporteigenschaften unter Bestrahlung schneller als die c-Achsen gewachsener Proben.

Einen Überblick über den Einfluß der Wachstumsrichtung der Schichten als auch über den Einschußwinkel der Ionen auf die Degradation der supraleitenden Eigenschaften gibt Abb. 24. Der im folgenden dargestellte Zusammenhang ist prinzipiell für alle mit Protonen bestrahlten SEBaCuO-Filme derselbe. In diesem

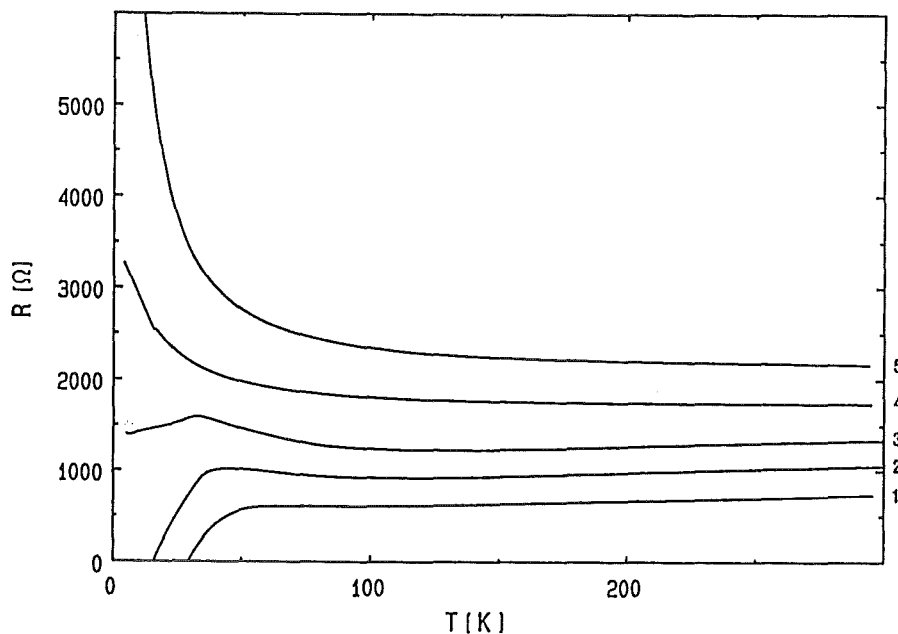


Abb. 23: Widerstandsverläufe eines mit Protonen bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films mit folgenden Fluenzen: 1-5:  $6 \times 10^{16}$ ,  $7 \times 10^{16}$ ,  $7.5 \times 10^{16}$ ,  $8 \times 10^{16}$ ,  $8.5 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup>

Schaubild ist für die in Abb. 22 beschriebene c-Achsen gewachsene unter  $0^\circ$  zur Schichtnormalen bestrahlte Probe die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  und die Übergangsbreite  $\Delta T_c$  dargestellt. Auffallend ist für sehr kleine Fluenzen bis etwa  $4 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup>, daß  $\Delta T_c$  annähernd konstant bleibt,  $T_c^{\text{mid}}$  sich jedoch schon deutlich erniedrigt. Dies sind Anzeichen für eine homogen gewachsene Schicht, aber auch für eine homogene Schädigung durch die Protonen.

Weiterhin sind in Abb. 24 Bestrahlungsexperimente an einer a-Achsen gewachsenen Probe eingetragen. Diese Probe wurde unbestrahlt geteilt. Beide Teile waren von Wachstum und Schichtqualität, die durch Röntgendiffraktometrie kontrolliert wurden, gleichwertig. Für den unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen bestrahlten Teil sinkt die Übergangstemperatur im Vergleich zur c-Achsen gewachsenen Probe schneller ab. Wie später gezeigt wird, degradieren die supraleitenden Eigenschaften für Proben, deren Gitterparameter vom Wert einer vollständig Sauerstoff-beladenen Probe /15/ abweichen, d.h. deren Sauerstoff-Untergitter gestört ist, schneller. Dieser Effekt spielt bei den hier betrachteten Filmen keine Rolle, da beide Filme die Gitterparameter der vollständig Sauerstoff-beladenen Phase /15/ zeigten. Ein möglicher Grund der schnelleren Degradation dürfte in der im Vergleich zu c-Achsen gewachsenen Filmen noch nicht so guten Wachstumsqualität der in dieser Arbeit verwendeten a-Achsen Filme liegen.

So waren auch kurz nach der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter /3/ am INFP hergestellte c-Achsen gewachsene SEBaCuO-Schichten, deren Schicht-

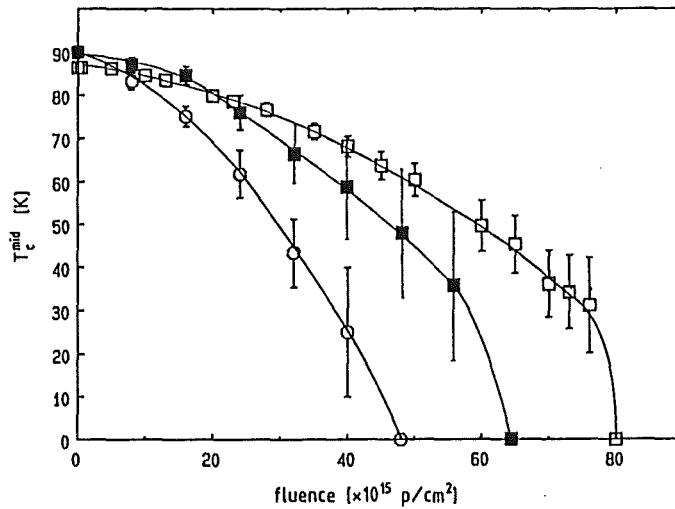


Abb. 24: Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  und Übergangsbreite  $\Delta T_c$  (Fehlerbalken) zur Supraleitung für Protonen-bestrahlte Filme:  
 $\square$ : c-Achsen gewachsener YBaCuO-Film, bestrahlt unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen  
 $\blacksquare$ : a-Achsen gewachsener EuBaCuO-Film, bestrahlt unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen  
 $\circ$ : a-Achsen gewachsener EuBaCuO-Film, bestrahlt unter  $15^\circ$  zur Wachstumsnormalen

qualität noch nicht der in dieser Arbeit verwendeten entsprach (z.B. enthielten sie polykristalline Anteile), wesentlich empfindlicher auf Bestrahlung als die in dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Schichten /65,66/.

Ein weiterer Grund für eine schnellere Degradation der supraleitenden Eigenschaften von a-Achsen-Filmen dürfte in der Anisotropie der Transporteigenschaften /13/, die durch die im „123“-System vorhandenen CuO-Ebenen und CuO-Ketten verursacht wird, liegen. Sowohl die in dieser Arbeit verwendeten c-Achsen-Filme als auch die a-Achsen-Filme waren verzwillingt /61/. Für verzwillingte c-Achsen-Filme grenzen immer noch die CuO-Ebenen zweier benachbarter Einheitszellen aneinander, für verzwillingte a-Achsen-Filme ist dies nicht mehr der Fall (s. Kap. 5.1). Wie in Kap. 5.2.2 beschrieben, wird die CuO-Kettenstruktur durch Ionenbeschuss beeinflusst. Durch die Bestrahlung wird das Sauerstoffatom O(4) von seinem ursprünglichen Platz in den Ketten in b-Richtung verlagert, es diffundiert jedoch nicht aus der Probe, sondern wird auf einem anderen Gitterplatz in die Struktur eingebaut /67/. Ein bevorzugter Platz ist der O(5)-Platz (siehe Kap. 2), so daß es dann auch zu CuO-Ketten in a-Richtung kommt. Es konnte theoretisch gezeigt werden, daß eine solche Strukturänderung den Ladungs-

transfer von den CuO-Ketten zu den CuO-Ebenen derart beeinflußt, daß die Ladungsträgerkonzentration in den Ebenen deutlich abnimmt /68/. Hierdurch wird auch die Übergangstemperatur zur Supraleitung erniedrigt. Inwiefern die Verzwilligung hierbei eine weitere Rolle spielt, kann experimentell erst geklärt werden, wenn es gelingt, zwillingsfreie c- und a-Achsen-Filme herzustellen. Es wäre auch denkbar, daß die ioneninduzierte Umverteilung der Sauerstoffatome die Anisotropie der Transporteigenschaften teilweise aufhebt und der beobachtete Effekt rein in der Wachstumsgüte der verwendeten Filme begründet liegt.

Der zweite Teil der bisher diskutierten a-Achsen gewachsenen Probe wurde unter einem Winkel von  $15^\circ$  zur Schichtnormalen bestrahlt. Die Ergebnisse der Bestrahlungen sind ebenfalls in Abb. 24 eingetragen. Es zeigt sich im Vergleich zum ersten Teil der Probe eine etwa 2-fach stärkere Absenkung von  $T_c^{\text{mid}}$  und eine weitere Vergrößerung von  $\Delta T_c$ . Der Einfluß eines gerichteten bzw. ungerichteten Einschusses der Ionen wird in Kap. 5.2.2 im Rahmen der beobachteten strukturellen Änderungen diskutiert.

Das Verschwinden des Einsetzens der Supraleitung lag für alle im Laufe dieser Arbeit mit Protonen unter  $0^\circ$  bestrahlten c-Achsen gewachsenen SEBaCuO-Filmen bei Fluenzen zwischen  $7,3 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> und  $8 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> und für Bestrahlungsexperimente unter  $15^\circ$  bei Fluenzen zwischen  $4,5 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> und  $5 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup>. Diese Schwellenfluenz wird durch den später diskutierten Zusammenhang der  $T_c$ -Degradation und dem Sauerstoffgehalt der Proben beeinflußt.

Wie schon erwähnt, beeinflußt die Einschußrichtung der Ionen bezüglich der Wachstumsrichtung (ausgerichtet bzw. nicht ausgerichtet) die Degradation der supraleitenden Eigenschaften. Weitere Ursachen einer unterschiedlichen Degradation sind die Kongruenzen, die unter Beschuß schneller als das Korninnere degradieren /65, 66/. Um Aufschluß zu bekommen, welche weiteren Eigenschaften der Schichten Einfluß auf die Degradation haben, wurden verschiedene c-Achsen gewachsene SEBaCuO-Filme unter  $15^\circ$  zur Wachstumsrichtung mit einer Fluenz von  $8 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Diese Filme unterschieden sich im seltenen Erdatom, im Gitterparameter c und in der Halbwertsbreite der Rockingkurven, die ein Maß für die Verteilung der Netzebenen um die Wachstumsrichtung ist. Es stellte sich heraus, daß nur die Abweichung des Gitterparameters c im unbestrahlten Zustand vom Literaturwert einer vollständig Sauerstoff-beladenen Probe /15/ ein Parameter war, der Einfluß auf eine verschiedenartige Degradation hatte. Den Zusammenhang zeigt Abb. 25. In dieser Abbildung ist die Absenkung der Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  nach der Bestrahlung gegen die Abweichung des

Gitterparameters  $c$  im unbestrahlten Zustand vom Literaturwert einer vollständig Sauerstoff-beladenen Probe nach /15/ aufgetragen. Alle Filme zeigten trotz der unterschiedlichen Gitterparameter unbestrahlt ein  $T_c^{\text{mid}}$  oberhalb 90 K. Die Gitterparameter  $c$  wurden röntgenographisch in Bragg-Brentano-Geometrie bestimmt. Die Abweichung der Gitterparameter ist ein Maß für ein Sauerstoffdefizit  $\delta$  oder einen Sauerstoff-Fehleinbau im Kristallgitter. Wie in Kap. 2 beschrieben, vergrößert sich der Gitterparameter  $c$  mit zunehmendem Defizit  $\delta$ , wobei sich annähernd ein linearer Zusammenhang ergibt /15,75/. Mit der während dieser Arbeit zur Bestimmung der Zusammensetzung der Filme verwendeten Rutherford-Rückstreuunganalyse ist es nicht möglich, den Sauerstoffgehalt der Proben exakt zu bestimmen. So kann keine Aussage getroffen werden, ob die hier betrachteten Proben ein Sauerstoffdefizit aufweisen oder aber vollständig mit Sauerstoff beladen sind und dieser auf Zwischengitterplätze verteilt ist und so zu einer Gitteraufweitung führt. Es ergibt sich in Abb. 25 ein nahezu linearer Zusammenhang der  $T_c$ -Absenkung und der Abweichung der Gitterparameter vom Literaturwert. Die Wahl des seltenen Erdatoms und die Halbwertsbreite der Rockingkurven spielt demnach für die Geschwindigkeit der Degradation keine Rolle. Die verbleibende Streuung kann durch die erwähnten Korngrenzeneffekte erklärt werden.

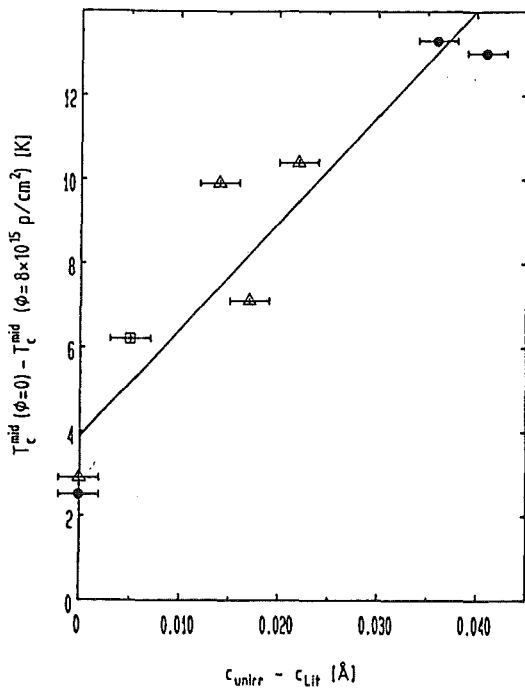


Abb. 25: Absenkung der Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  nach Bestrahlung mit einer Fluenz von  $8 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  gegen die Abweichung des Gitterparameters im unbestrahlten Zustand  $c_{\text{unirr}}$  vom Wert einer vollständig Sauerstoff-beladenen Probe  $c_{\text{Lit}}$  /15/ für c-Achsen gewachsene Filme:  
 ●: EuBaCuO-Filme,  
 Δ: YBaCuO-Filme,  
 □: GdBaCuO-Film

Ein Zusammenhang zwischen der Degradation der Transporteigenschaften und dem Sauerstoffgehalt  $\delta$  wurde in /70/ für 3.5 GeV Xe-Ionenbestrahlungen an

gesinterten Sauerstoff-defizitären  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben festgestellt. Auch hier ergab sich ein stärkerer Abfall von  $T_c^{\text{mid}}$  bei sauerstoffarmen Proben. Es zeigt somit, daß das Sauerstoff-Untergitter der "123"-Struktur einen großen Einfluß auf die durch Bestrahlung induzierte Schädigung hat.

Um den Einfluß verschiedener Ionensorten und deren unterschiedlichen Energieverlustmechanismen auf die Änderungen der Transporteigenschaften beurteilen zu können, wurden Bestrahlungsexperimente mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen durchgeführt. Mit dieser Ionensorte wurde nur unter einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  zur Schichtnormalen bestrahlt. Eine typische Reihe von Widerstandsverläufen  $R(T)$  eines solchen Experiments an einem c-Achsen gewachsenen  $\text{YBaCuO}$ -Film zeigt Abb. 26. Wiederum sind die Verläufe mit zunehmender Fluenz dargestellt. Im Vergleich zu Protonenbestrahlungen erkennt man für kleine Fluenzen wiederum nur einen linearen Verlauf des Widerstands  $R(T)$ . Mit zunehmender Fluenz bleibt dieser zunächst rein linear und wird nur zu höheren Widerstandswerten verschoben, für höhere Fluenzen geht er jedoch in einen rein thermisch aktivierten Verlauf über. Die Kurven zeigen bei diesem Metall-Halbleiter-Übergang kein Widerstandsminimum. Auch für  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlungen wird die Übergangstemperatur erniedrigt, und die Übergangsbreite vergrößert sich. Ab einer Fluenz von  $52 \times 10^{12} \text{ Ar/cm}^2$  tritt keine Supraleitung mehr auf. Im Gegensatz zu Bestrahlungen mit Protonen fällt für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen das Verschwinden einer metallischen Leitfähigkeit und der Supraleitung nicht zusammen.

Im folgenden werden die Ergebnisse von Protonen- und  $\text{Ar}^{++}$ -Bestrahlungen verglichen und diskutiert. Abb. 27 zeigt die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  und die Übergangsbreite  $\Delta T_c$  auf einer gemeinsamen dpa-Skala (dpa = displacements per atom) für die in den Abb. 22 und 26 dargestellten Filme. Man erkennt, daß für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen  $T_c^{\text{mid}}$  wesentlich langsamer abgesenkt wird als für Bestrahlungen mit Protonen. Für eine bestimmte  $T_c^{\text{mid}}$ -Absenkung ergibt sich für  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlung eine wesentlich größere Übergangsbreite als für Protonen-Bestrahlung. Dies läßt auf eine nahezu homogene Schädigung für Protonenbestrahlungen schließen, so daß weiterhin der ganze Film eine konstante Übergangstemperatur zeigt, was in einer kleinen Übergangsbreite resultiert.  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen dagegen schädigen inhomogener und lokaler. Da die Übergangstemperaturen resistiv bestimmt wurden, genügt schon ein ungestörter Strompfad, um die Probe beim Eintritt der Supraleitung kurzzuschließen, was in einem hohen  $T_c^{\text{on}}$  resultiert. Da es mit zunehmender Fluenz aber eine Serienschaltung von verschiedenartigst geschädigten Bereichen gibt, tritt eine starke Verbreiterung des Übergangs auf /27/. Die in Kap. 5.2.2 beschriebenen,



durch  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbeschuss induzierten, strukturellen Änderungen belegen dieses Bild. Die relative Abnahme der Übergangstemperatur  $T_c$  durch Ionenbestrahlung liegt somit für das SEBaCuO-System zwischen der der Chevrelphasen, die schneller degradieren, und den A15-Materialien /79/.

Sowohl für Bestrahlungen mit Protonen als auch mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen blieb der lineare Verlauf des Widerstands  $R(T)$  bei Bestrahlungen mit kleinen Fluenzen erhalten. Dieser lineare Verlauf bis weit unter die Debye-Temperatur, die für die „123“-Materialien im unbestrahlten Zustand bei etwa 250 K liegt /71/, ist bis heute nicht verstanden. Aufgrund der einsetzenden Supraleitung, die auch durch hohe Magnetfelder nicht unterdrückt werden kann, kann der Verlauf des Widerstands zu tiefen Temperaturen und eine möglicherweise eintretende Sättigung nicht beobachtet werden. Die Steigung des linearen Verlaufs nahm unter Bestrahlung um maximal 30% zu. Dieser Effekt wurde auch an mit Neutronen und mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen bestrahlten Proben festgestellt /28,72/. Der Prozeß, der das lineare Widerstandsverhalten  $R(T)$  verursacht, wird daher anscheinend durch die Bestrahlung mit niederen Fluenzen nur wenig beeinflusst.

Betrachtet man den spezifischen Widerstand bei 100 K für die in Abb. 22 und 26 dargestellten Proben, so ergibt sich für beide Ionensorten ein exponentieller Anstieg mit der Fluenz /64,65/. Eine Sättigung der Werte bei hohen Fluenzen wurde nie beobachtet. Dieser Effekt wurde auch nach Bestrahlungen mit anderen Ionensorten gefunden /28,70,73/. Im Gegensatz dazu nahm für die klassischen Supraleiter (z.B. die A15-Materialien) der Restwiderstand unter Bestrahlung linear mit der Fluenz zu und sättigte bei höheren Fluenzen /74/. Bei diesen Materialien erzeugte jedes einfallende Ion einen Defekt, so daß der spezifische Widerstand linear mit der Defektdichte zunahm und beim Erreichen einer kritischen Defektdichte sättigte. Abb. 28 zeigt den Logarithmus des spezifischen Widerstands bei 100 K der beiden Filme auf einer gemeinsamen dpa-Skala.

Die Steigung der in Abb. 28 eingezeichneten Geraden stellt für alle während dieser Arbeit mit Protonen und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten Proben einen Minimalwert dar und läßt Rückschlüsse auf die Wachstumsqualität der Filme zu. Filme, die deutliche polykristalline Anteile enthielten oder ein Sauerstoffdefizit aufwiesen, zeigten eine stärkere Zunahme des spezifischen Widerstands. Dies ist in Übereinstimmung mit 3.5 GeV Xe-Ionenbestrahlungen an Sauerstoffdefizitären YBaCuO-Bulk-Proben /70/ und mit 200 keV He-Ionenbestrahlungen an YBaCuO-Filmen, die polykristalline Anteile aufwiesen /73/. Bei diesen

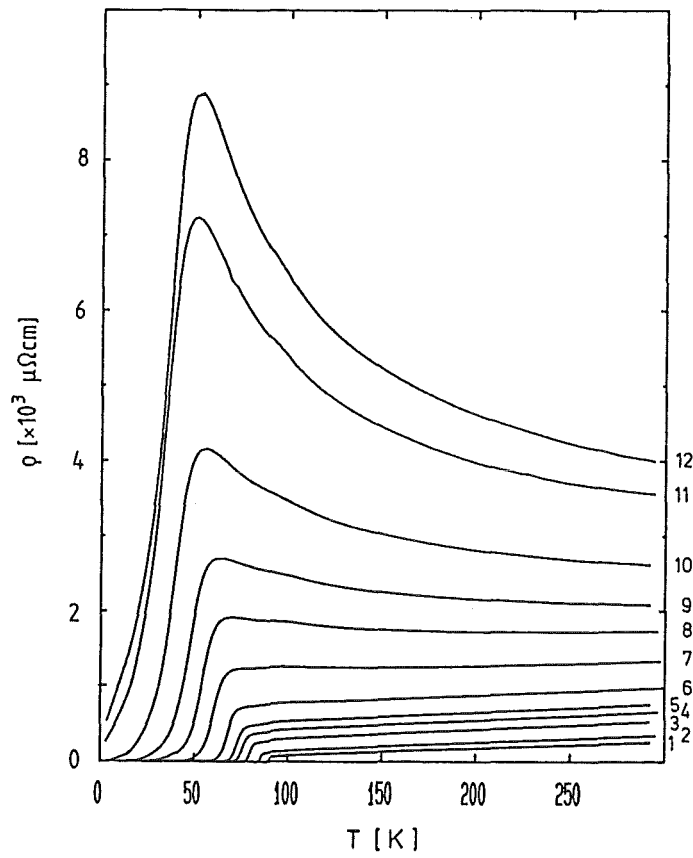
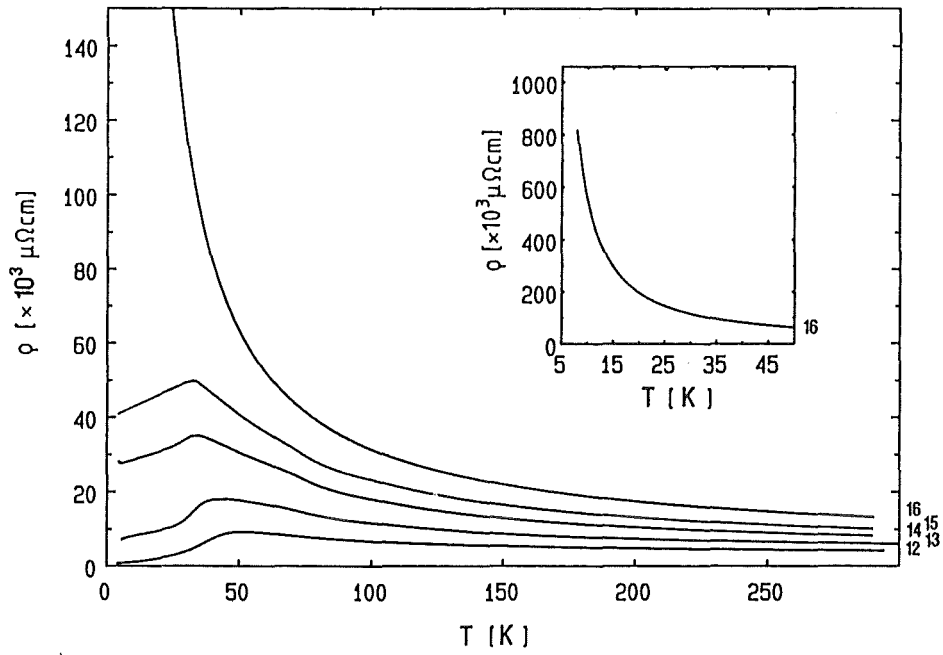


Abb. 26: Widerstandsverläufe eines mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films mit folgenden Fluenzen: 1: unbestrahlt, 2-16: 3x, 7x, 11x, 14x, 18x, 22x, 25x, 28x, 32x, 35x, 41x, 46x, 49x, 52x, 55x  $10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup>

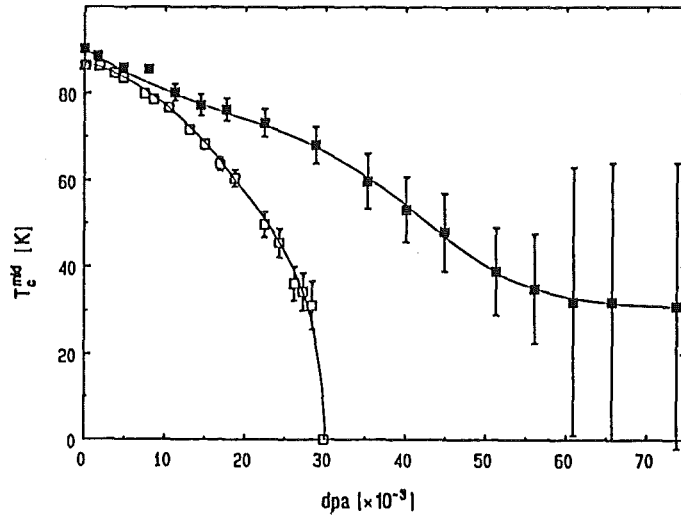


Abb. 27: Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  und Übergangsbreite  $\Delta T_c$  (Fehlerbalken) für einen mit Protonen bestrahlten ( $\square$ ) und einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten ( $\blacksquare$ ) YBaCuO-Film

Experimenten stieg der Widerstand ebenfalls für alle Proben exponentiell mit der Fluenz an, wobei der Anstieg umso schneller ging, je höher das Sauerstoffdefizit bzw. die polykristallinen Anteile waren.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die beobachtete exponentielle Widerstandszunahme ist ein von Gibbons /75/ für Bestrahlungsexperimente an Halbleitern vorgeschlagenes Modell: Jedes Ion erzeugt im Targetmaterial einen zylindrischen Defekt mit einem Radius  $R_{el}$ , der durch das ganze Material geht. Die Widerstandszunahme mit der Fluenz ergibt sich damit zu:

$$\rho(\varnothing) = \rho_0 \exp(2\pi R_{el}^2 \cdot \varnothing) \quad (61)$$

mit:  $\rho_0$ : Widerstand im unbestrahlten Zustand  
 $\varnothing$ : Fluenz

Wendet man diesen Ausdruck auf die Bestrahlungsexperimente an den "123"-Materialien an, so ergibt sich für Protonenbestrahlungen ein Radius  $R_{el}$  von 0.2 Å und für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen ein Wert von 20 Å. Der für Protonenbestrahlungen erhaltene Wert des Radius  $R_{el}$  liegt unterhalb des Abstandes der Atome in Festkörpern und scheint daher physikalisch nicht sinnvoll zu sein. Der in Kap. 5.3.1 dargestellte Amorphisierungsprozeß für Protonenbestrahlungen wird ebenfalls zeigen, daß die geschädigten Bereiche keine zylindrischen Gebiete sind, die durch das „123“-Material gehen. Dagegen beschreibt der für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen berechnete Clusterradius  $R_{el}$  die Struktur der geschädigten Bereiche relativ gut, wie ein Vergleich mit dem in Kap. 5.3.3 dargestellten Amorphisierungsprozeß bei  $\text{Ar}^{++}$ -Bestrahlungen zeigt.

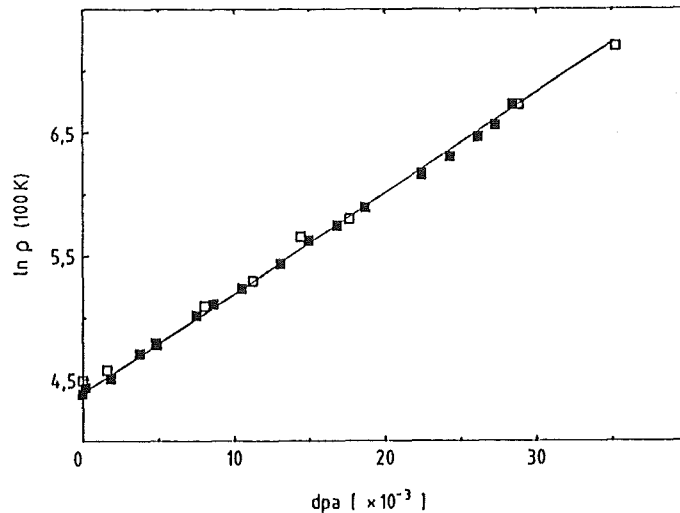


Abb. 28: Logarithmus des spezifischen Widerstands bei 100 K gegen dpa für einen mit Protonen bestrahlten (■) und einen mit Ar<sup>++</sup>-Ionen bestrahlten (□) YBaCuO-Film

Mit zunehmender Fluenz trat für beide Ionensorten ein Metall-Halbleiter-Übergang auf. Goshchitskii et al. /28, 74/ schlugen unabhängig von der Ionensorte zur Erklärung der nach Bestrahlung von „123“-Proben gemessenen Widerstandskurven  $\rho(T)$  bis zum Eintritt der Supraleitung empirisch folgende Formel vor:

$$\rho(T, \emptyset) = f(T) \cdot \exp\left(\frac{\Delta \cdot \emptyset}{k_B \cdot T^\alpha}\right) \quad (62)$$

- mit: T: Temperatur  
 Ø: Fluenz  
 Δ: Aktivierungsenergie  
 k<sub>B</sub>: Boltzmann-Konstante  
 α: Konstante

Die Funktion  $f(T)$  beschreibt den im unbestrahlten Zustand vorhandenen linearen Verlauf. Der beobachtete exponentielle Anstieg des Widerstands mit zunehmender Fluenz ist in Gleichung (62) bereits enthalten. Die von Goshchitskii /28, 74/ gemessenen Widerstandsverläufe  $R(T)$  an mit Neutronen bestrahlten Proben konnten für kleine Fluenzen durch ein rein lineares Verhalten erklärt werden. Mit zunehmender Fluenz konnten die gesamten Widerstandsverläufe  $R(T)$  von 4 K bis 300 K durch eine konstante Funktion  $f$  und  $\alpha = 1/4$  beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie  $\Delta$  nahm hierbei mit zunehmender Fluenz zu.

Die nach Bestrahlung mit Protonen gemessenen Widerstandsverläufe  $R(T)$  lassen sich auch nach Gleichung (62) beschreiben, wobei drei Fluenzbereiche zu unterscheiden sind. Unbestrahlt und bei kleinen Fluenzen tritt ein rein linearer Verlauf ein, die Aktivierungsenergie ist Null. Mit zunehmender Fluenz tritt eine

thermisch aktivierte Leitfähigkeit auf. Letztere kann durch eine mit zunehmender Fluenz zunehmende Aktivierungsenergie (bis auf Wert von 9 meV) und eine Konstante  $\alpha$  von eins beschrieben werden. Eine Energie von 9 meV entspricht einer Temperatur von 100 K, so daß oberhalb dieser Temperatur der exponentielle Anteile in Gleichung (62) zu vernachlässigen sein sollte. Bei einer Temperatur von 100 K trat in den Widerstandskurven  $R(T)$  ein Minimum auf, oberhalb dieser Temperatur wurde ein rein linearer Verlauf beobachtet. Die berechneten Werte scheinen daher physikalisch sinnvoll zu sein. Bei noch höheren Fluenzen wurde eine rein thermisch aktivierte Leitfähigkeit beobachtet. Diese kann ebenfalls nach Gleichung (62) beschrieben werden, wobei sich die Konstante  $\alpha$  mit abnehmender Temperatur von eins zu  $1/4$  verändert.

Für  $Ar^{++}$ -Bestrahlungen lassen sich die beobachteten Widerstandsverläufe  $R(T)$  wie die von Goshchitskii /28, 74/ nach Bestrahlung mit Neutronen gemessenen Kurven beschreiben. Unbestrahlt und bei kleinen Fluenzen tritt ein rein linearer Verlauf auf. Mit zunehmender Fluenz wird aus der Funktion  $f(T)$  eine Konstante und  $\alpha$  nimmt einen Wert von  $1/4$  an. Gleichung (62) beschreibt dann die Widerstandskurven  $R(T)$  über den gesamten Temperaturbereich zwischen 4 K und 300 K. Abb. 29 verdeutlicht dies für die in Abb. 26 dargestellte Probe. In dieser Abbildung ist der Logarithmus des spezifischen Widerstands gegen  $T^{-1/4}$  mit zunehmender Fluenz aufgetragen. Es ergeben sich bis zum Einsetzen der Supraleitung entsprechend Gleichung (62) lineare Verläufe, wobei die Steigung, d.h. die Aktivierungsenergie  $\Delta$ , zunimmt. Das Modell einer Serienschaltung von stark und leicht geschädigten Gebieten, das zur Erklärung der großen Übergangsbreiten nach  $Ar^{++}$ -Bestrahlungen angeführt wurde, scheint hier nicht zu gelten. Möglicherweise gibt es aber in den Filmen auch Gebiete, deren strukturelle Änderungen und somit auch deren Widerstandsverläufe denen mit Protonen bestrahlten Proben ähneln. Ihre Temperaturabhängigkeit fällt möglicherweise durch die stärker geschädigten Gebiete und deren dominantem resistivem Verhalten nicht auf. Für Bestrahlungen mit  $Ne^+$ -Ionen wurde von White et al. /72/ dagegen für höhere Fluenzen ein exponentieller Anstieg des Widerstands  $R(T)$  mit  $T^{-1/2}$  bis zum Einsetzen der Supraleitung gefunden. Die Aktivierungsenergie  $\Delta$  nahm auch für diese Bestrahlungen mit zunehmender Fluenz zu.

Alle berechneten Werte der Aktivierungsenergie  $\Delta$  und der Konstanten  $\alpha$  können im Rahmen einer Lokalisierung von Ladungsträgern verstanden werden /76, 77/. Demnach verschiebt sich die Fermienergie mit zunehmender Fluenz unter die Mobilitätskante, was zur Lokalisierung der Ladungsträger führt. Für Bestrahlungen mit Protonen konnten die Widerstandsverläufe  $R(T)$  in einem mittleren Fluenzbereich durch eine Konstante  $\alpha$  von eins und eine zunehmende

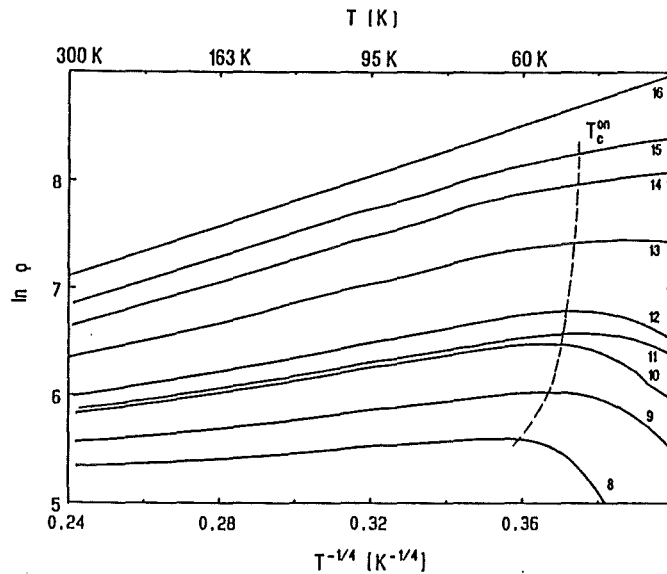


Abb. 29: Logarithmus des spezifischen Widerstands  $\rho$  gegen  $T^{-1/4}$  für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Film mit folgenden Fluenzen: 8-16: 25x, 28x, 32x, 35x, 41x, 46x, 49x, 52x, 55x  $10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup>

Aktivierungsenergie  $\Delta$  beschrieben werden. Eine derartige Abhängigkeit ergibt sich für zwei Prozesse. Erstens für thermische Anregungen der Ladungsträger von der Fermienergie  $E_F$  zur Mobilitätskante  $E_C$ , wobei deren Energiedifferenz ( $E_C - E_F$ ) mit zunehmender Fluenz zunimmt. Eine zweite Möglichkeit ist ein thermisch aktiviertes Hopping der Ladungsträger von Zuständen unterhalb der Fermienergie zu Zuständen oberhalb der Fermienergie, wobei dieses Hopping zwischen nächsten Nachbarplätzen auftritt. Mit weiter zunehmender Fluenz veränderte sich die Konstante  $\alpha$  bei niedrigeren Temperaturen von eins zu  $1/4$ , für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen und mit Neutronen [28, 74] wurde mit zunehmender Fluenz ebenfalls eine Konstante von  $1/4$  beobachtet. Diese Temperaturabhängigkeit entspricht einem 3-dimensionalen "variable range hopping" von Ladungsträgern. Bei diesem Prozeß werden die Ladungsträger von Zuständen unterhalb der Fermienergie zu Zuständen oberhalb der Fermienergie angeregt, wobei die Energiedifferenz zwischen beiden minimiert wird. Daher ist es energetisch günstiger, "Hoppingprozesse" über eine Distanz  $R$ , die größer als der Abstand nächster Nachbarplätze ist, durchzuführen. Die für Bestrahlungen mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen bei höheren Fluenzen beobachtete Konstante  $\alpha$  von  $1/2$  [72] kann als "variable range hopping"-Prozeß mit zusätzlicher Coulomb-Wechselwirkung, die bei den bisher dargestellten Prozessen nicht berücksichtigt wurde, verstanden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Ursachen des Einsetzens der Supraleitung nach einem thermisch aktivierten Verlauf des Widerstands  $R(T)$  nicht geklärt werden. Möglicherweise ist die durch Bestrahlung verursachte Schädigung nicht vollständig homogen. Bei der resistiven Messung kommt es dann zu einer Serienschaltung von ungeschädigten Gebieten, die weiterhin Supraleitung zeigen und damit die Probe resistiv kurzschließen und von geschädigten Bereichen, die den Widerstandsverlauf bei höheren Temperaturen prägen. Goshchitskii et al. /28, 74/ erklärten das von ihnen nach Bestrahlung mit Neutronen beobachtete Verschwinden der Supraleitung mit einem anderen Modell. Mit zunehmender Fluenz nimmt die Abklinglänge der lokalisierten Wellenfunktion, die sich aus der Aktivierungsenergie  $\Delta$  unter gewissen Annahmen berechnen läßt, ab. Kommt die Abklinglänge in die Größenordnung der Kohärenzlänge der Cooper-Paare von etwa  $15 \text{ \AA}$  in dem „123“-Material /19/, so ist keine Supraleitung mehr möglich. Für die während dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente mit Protonen und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen erreicht die Abklinglänge unter der Annahme eines freien Elektronenmodells beim Verschwinden der Supraleitung ebenfalls die Größenordnung der Kohärenzlänge. Diese Annahme ist jedoch für die „123“-Materialien nicht ausreichend erfüllt, wie z.B. Messungen des Hall-Effekts /72, 78/ zeigen. Um die nach Bestrahlung mit verschiedenen Ionensorten veränderten Transporteigenschaften erklären zu können, sind daher ein besseres Verständnis der Eigenschaften im unbestrahlten Zustand und zusätzliche Messungen, auch anderer physikalischer Eigenschaften, von bestrahlten Proben notwendig. Eine Erzeugung von Zufallspotentialen, die für eine Lokalisierung der Ladungsträger Voraussetzung ist, kann jedoch durch die durch Ionenbestrahlung erzeugten strukturellen Änderungen verstanden werden.

## 5.2.2 Strukturelle Änderungen

### Protonenbestrahlungen

Für einen mit verschiedenen Fluenzen mit Protonen bestrahlten c-Achsen gewachsenen  $\text{GdBaCuO}$ -Film zeigt Abb. 30 den in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommenen (007)-Röntgenreflex. Der (005)- und der (007)-Reflex sind für c-Achsen gewachsene Proben die stärksten Reflexe, die nicht mit Substratreflexen überlappen. In Abb. 30 sind mehrere repräsentative Einflüsse der Bestrahlungen auf die Struktur zu erkennen. Erstens verschiebt sich die Schwerpunktslage des Reflexes, aus der der Gitterparameter  $c$  berechnet wurde, zu kleineren Winkeln, d.h. der Gitterparameter  $c$  nimmt zu. Dieses Ergebnis wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet. Zweitens nimmt die Linienbreite, aus der die Verspannungen

näher betrachtet. Zweitens nimmt die Linienbreite, aus der die Verspannungen des Films berechnet wurden, zu. Auf dieses Ergebnis wird in Kap. 5.3.1 eingegangen. Drittens ändert sich die integrale Linienintensität mit zunehmender Fluenz. Dieses Verhalten hängt von der Ordnungszahl des Reflexes ab. Auf diesen Effekt wird in einem späteren Abschnitt näher eingegangen.

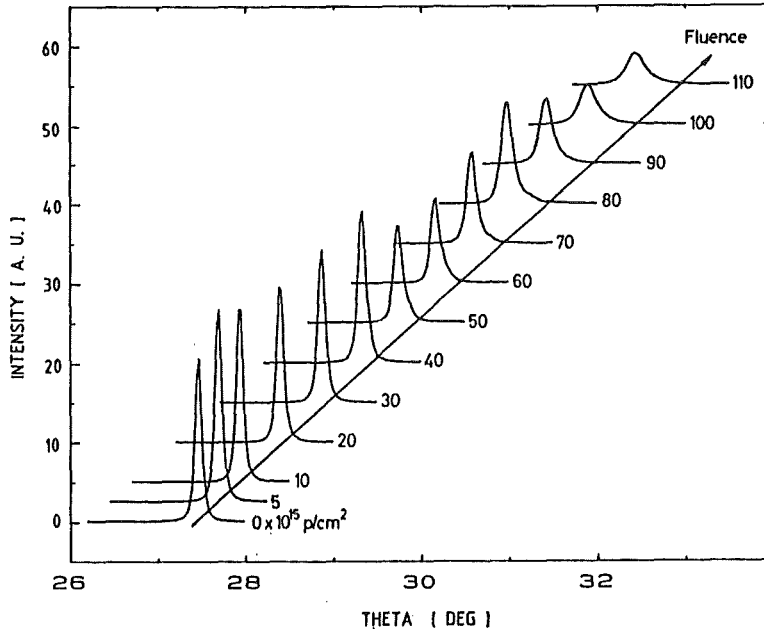


Abb. 30: (007)-Reflex eines mit Protonen bestrahlten c-Achsen orientierten GdBaCuO-Films mit zunehmender Fluenz, aufgenommen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie

#### a) Gitterparameter

Viele der verwendeten a- oder c-Achsen gewachsenen Proben enthielten auch wenige Körner einer anderen Wachstumsrichtung, so daß in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie die gleichzeitige Bestimmung der zwei Gitterparameter möglich war. Die Verläufe mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 31 für eine GdBaCuO-Probe /67,79/. Unbestrahlt zeigt der Film die Gitterparameter einer vollständig Sauerstoff-beladenen ( $\delta=0$ ) GdBaCuO-Probe. Beide Gitterparameter steigen sofort nach der ersten verwendeten Fluenz an und zeigen mit zunehmender Fluenz einen linearen Anstieg, der ab einer Fluenz von  $4 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> steiler verläuft. Die bei dieser Fluenz erreichten Gitterparameter entsprechen nach Buchgeister et al. /15/ einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5. Diese Gruppe bestimmte an Sauerstoff-defizitären Bulk-Proben die Gitterparameter und die Sprungtemperaturen. Der Gitterparameter a zeigt relativ, d.h. bezogen auf den Ausgangswert im unbestrahlten Zustand, einen geringfügig größeren Anstieg als c. Die Werte der Gitterparameter a und c der tetragonalen Gd<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phase /15/ werden nach einer Fluenz von  $6 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> erreicht. Ab einer Fluenz von  $7 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> konnte kein Reflex der a-Achsen orientierten



Körner mehr beobachtet werden. Mögliche Gründe hierfür werden später im Abschnitt "Intensitätsschwankungen und -änderungen" angeführt.

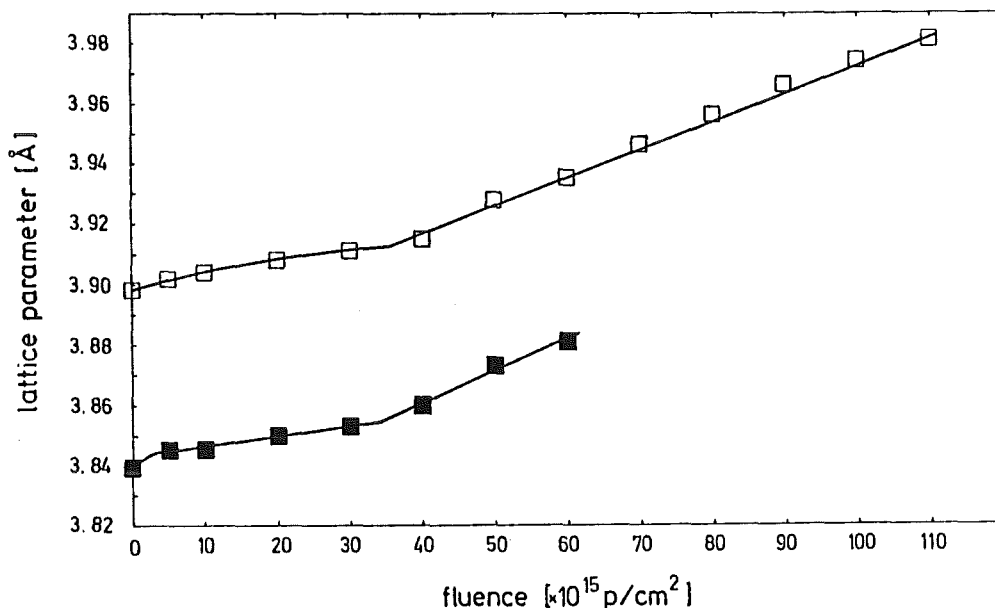


Abb. 31: Anstieg der Gitterparameter a (■) und c/3 (□) eines GdBaCuO-Films, der mit Protonen bestrahlt wurde.

Exemplarisch für a-Achsen gewachsene Proben zeigt Abb. 32 für einen EuBaCuO-Film die Verläufe der Gitterparameter mit zunehmender Fluenz. Hier handelt es sich um die in Kap. 5.2.1 erwähnte Probe, die geteilt wurde. Ein Teil wurde unter  $0^\circ$  und der andere unter  $15^\circ$  zur Wachstumsnormalen bestrahlt. Der Gitterparameter a der unbestrahlten Teile entspricht dem Wert einer vollständig Sauerstoff-beladenen ( $\delta = 0$ ) EuBaCuO-Probe, c dagegen liegt oberhalb des Wertes aus /15/ von  $11.709 \text{ \AA}$ . Dieser erhöhte Wert läßt auf ein Sauerstoffdefizit der c-Achsenanteile schließen oder ist durch die größeren Verkippungen der a-Achsenanteile zueinander (siehe Abb. 40) und die daraus resultierenden Spannungen bedingt. Auch bei diesen Bestrahlungsexperimenten steigen die Gitterparameter linear an. Der relative Anstieg der Gitterparameter der unter  $15^\circ$  bestrahlten Probe beträgt etwa das Doppelte des Wertes der unter  $0^\circ$  bestrahlten Probe. Für die Werte von c zeigt sich wiederum eine Änderung im Anstieg. Der dort erreichte Wert entspricht nach /15/ ebenfalls einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5. Bei diesen Experimenten können die Gitterparameter a nur bis zu einer Fluenz von  $64 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  bestimmt werden, da dann die Intensität der (h00)-Reflexe zu schwach wurde. Auch bei der Gitteraufweitung von a-Achsen-Filmen werden die Gitterparameter der tetragonalen Phase überschritten.

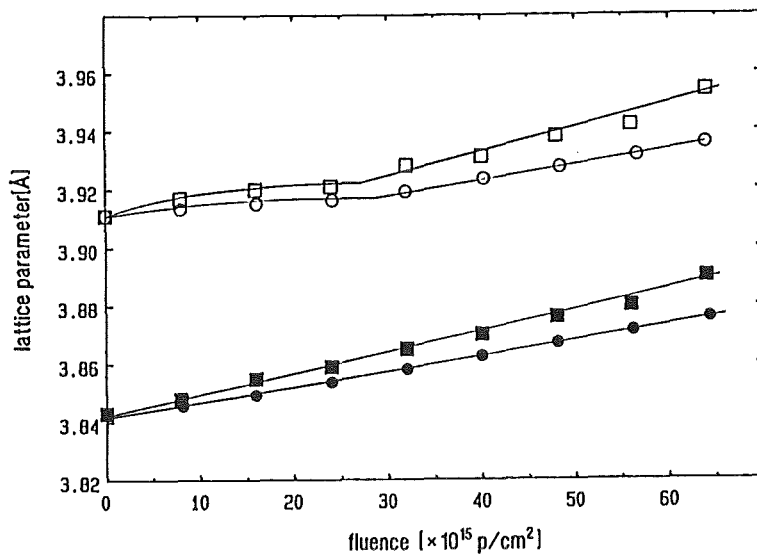


Abb. 32: Anstieg der Gitterparameter  $a$  (ausgefüllte Symbole) und  $c/3$  (unausgefüllte Symbole) eines geteilten  $a$ -Achsen-orientierten EuBaCuO-Films, der mit Protonen bestrahlt wurde.  
 Kreise: Bestrahlung unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen  
 Quadrate: Bestrahlung unter  $15^\circ$  zur Wachstumsnormalen

Der für die Anstiege der Gitterparameter beobachtete Unterschied der Degradation um einen Faktor zwei zwischen gerichtetem und ungerichtetem Einfall der Ionen wurde in Kap. 5.2. 1 auch für die unterschiedliche  $T_c$ -Absenkung festgestellt. Unterschiede um diesen Faktor ergaben sich auch für die kritischen Ausbeuten bei Channelingmessungen an mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Filmen /27/.

Ionen, die unter einem ausgerichtetem Einfall zur Filmnormalen ("aligned") auf einen einkristallinen Film geschossen werden, zeigen den Channelingeffekt, d.h., sie werden in einem "Kanal", den die Atomreihen bilden, geführt (vgl. Kap. 4.2). So werden wesentlich höhere Reichweiten im Film erreicht, da die Ionen erst sehr spät so weit aus dem "Kanal" ausgelenkt werden, daß sie gegen die Atome stoßen. Für einen Einschub unter  $15^\circ$  tritt dieser Effekt nicht auf, und die auftreffenden Ionen stoßen sofort mit den Atomen des Films. Dies führt zu einer größeren Schädigung der Kristallstruktur und somit zu einer größeren Gitteraufweitung und schnelleren  $T_c$ -Absenkung.

Den Gitterparametern läßt sich wie in Kap. 2 beschrieben ein Sauerstoffdefizit  $\delta$  der Probe zuordnen. Für bestrahlte Proben bleibt der Sauerstoffgehalt jedoch konstant /26-28/. Ordnet man trotzdem den in Abb. 32 gegebenen Werten Sauerstoffdefizite der Proben zu und betrachtet die in Abb. 24 für diese Proben gezeigten  $T_c$ -Werte bei den jeweiligen Fluenzen, so ergeben sich die in Abb. 33

dargestellten Verläufe. Weiterhin eingezeichnet sind die an verschiedenen EuBaCuO-Bulkproben gemessenen Werte für die Sprungtemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  und das Sauerstoffdefizit  $\delta$ , das gravimetrisch bestimmt wurde /15/. Typisch für alle

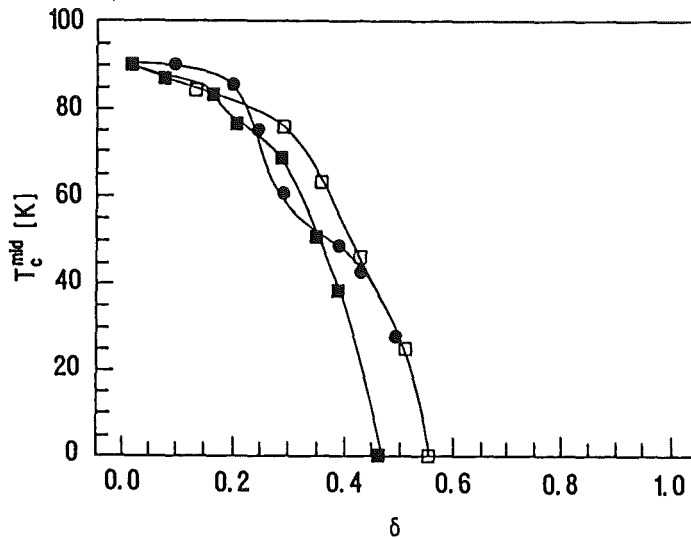


Abb. 33: Sprungtemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  gegen Sauerstoffdefizit  $\delta$  für verschiedene EuBaCuO-Proben:  
 ●: Sauerstoff-defizitäre bulk-Proben, aus /15/  
 ■: Film, bestrahlt unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen  
 □: Film, bestrahlt unter  $15^\circ$  zur Wachstumsnormalen

sauerstoffarmen EuBaCuO-Proben ist das Plateau von  $T_c^{\text{mid}}$  zwischen  $\delta=0.2$  und  $0.4$ , das den in Kap. 2 beschriebenen  $\text{SEBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Überstrukturen zuzuordnen ist.

Die Kurven für die bestrahlten Proben zeigen kein Plateau und einen ähnlichen Verlauf, da sich die Effekte der unterschiedlichen  $T_c$ -Absenkung und der unterschiedlichen Gitteraufweitung unter gerichteter bzw. ungerichteter Bestrahlung nahezu aufheben. Typisch für alle mit Protonen bestrahlten SEBaCuO-Filme ist das Verschwinden der Supraleitung bei den Gitterparametern, die einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von etwa 0.5 entsprechen. Diese Darstellung wie auch die kleinen Übergangsbreiten zur Supraleitung nach Protonenbestrahlung zeigen, daß Protonen die Schichten homogen schädigen und die dadurch verursachten Änderungen in den Transporteigenschaften und der Struktur dem Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal bei sauerstoffdefizitären Proben vergleichbar sind.

Bei den bisher dargestellten Experimenten an c- und a-Achsen gewachsenen Proben gelingt es in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie nicht, Aussagen über den Gitterparameter b zu treffen. Nach dem in Kap. 3.6.4 beschriebenen

Verfahren ist dies jedoch an (110)-gewachsenen Filmen möglich. Ergebnisse solcher Messungen an einer YBaCuO-Schicht zeigt Abb. 34. Man erkennt wiederum eine lineare Zunahme des Gitterparameters a, der Gitterparameter b sättigt bei einem Wert von 3.91 Å. Die Probe zeigt somit auch nach dem Überschreiten des Wertes für den Gitterparameter a, bei dem in sauerstoffdefizitären Proben der Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal beobachtet wird /15/, eine orthorhombische Struktur. Dieser Effekt wurde auch bei Bestrahlungsexperimenten an YBaCuO-Einkristallen mit Protonen und Neutronen beobachtet /28,80/.

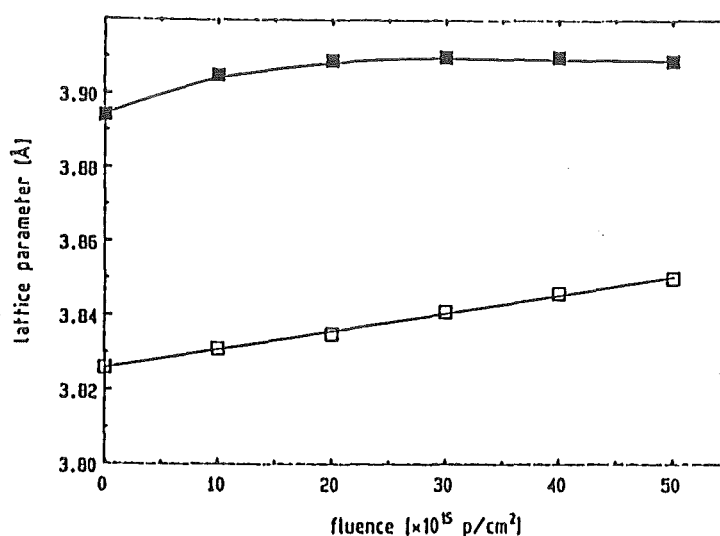


Abb. 34: Anstieg der Gitterparameter a (□) und b (■) für einen mit Protonen bestrahlten (110)-gewachsenen YBaCuO-Film mit zunehmender Fluenz

Um Aufschlüsse über den Einfluß des Sauerstoff-Untergitters der Proben auf die Gitteraufweitung unter Bestrahlung zu bekommen, wurden c- und a-Achsen gewachsene Proben unter 15° zur Wachstumsrichtung mit einer Fluenz von  $8 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Abb. 35 zeigt die Ergebnisse. Auf der Abszisse wurde die Abweichung der Gitterparameter a und c vom Literaturwert vollständig Sauerstoff-beladener Proben /15/ aufgetragen. Diese kann ein Maß für den Sauerstoffgehalt der Filme sein. Es kann jedoch auch sein, daß die Proben kein Sauerstoffdefizit haben und der Sauerstoff auf Zwischengitterplätze eingebaut ist und somit zu einer Gitteraufweitung führt. Auf der Ordinate sind die Abweichungen vom Literaturwert /15/ nach Bestrahlung aufgetragen. Man erkennt, daß die Gitterparameter von Proben, die schon im unbestrahlten Zustand eine Abweichung von der Literaturwerten zeigen, nach Bestrahlung mehr aufweiten als die, die den Werten einer vollständig sauerstoffbeladenen

Probe entsprechen. Die Aufweitung ist um so größer, je größer die Abweichung von den Literaturwerten im unbestrahlten Zustand ist. Da sowohl a- als auch c-

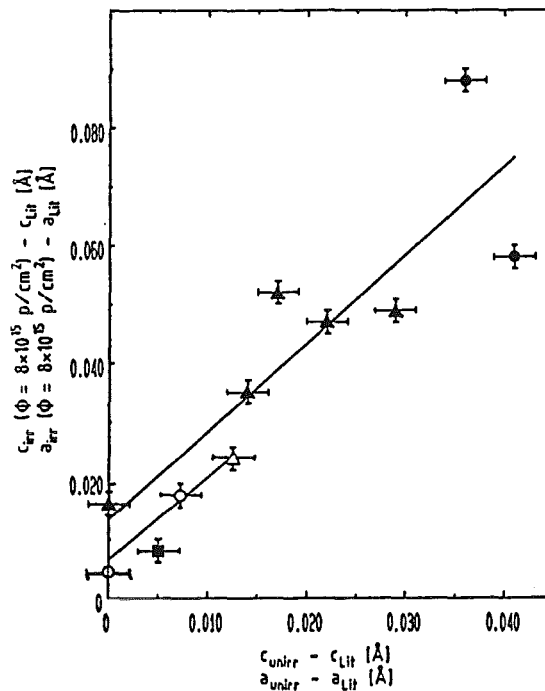


Abb. 35: Abweichungen der Gitterparameter a (nicht ausgefüllte Symbole) und c (ausgefüllte Symbole) nach Bestrahlung mit einer Fluenz von  $8 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  von den Literaturwerten /15/ in Abhängigkeit von den Abweichungen von den Literaturwerten im unbestrahlten Zustand:

- o, ●: c-Achsen gewachsene EuBaCuO-Filme
- Δ, ▲: c-Achsen gewachsene YBaCuO-Filme
- : a-Achsen gewachsener EuBaCuO-Film

Achsen gewachsene Filme untersucht wurden, zeigt sich, daß die Aufweitung der Minoritätsphase nicht von Verzerrungen an den Korngrenzen sondern nur von den Werten im unbestrahlten Zustand abhängt.

### b) Entstehung von Überstrukturen

a-Achsen-Filme bieten die Möglichkeit, durch Röntgendiffraktometrie Änderungen in der Cu(1)-O(4)-Kettenstruktur sichtbar zu machen, da hier die (h00)-Ebenen in Bragg-Brentano-Geometrie in Reflexionsstellung gebracht werden können. Aufgrund der beobachteten Gitteraufweitung in a- und b-Richtung scheinen hier Veränderungen in der Struktur am wahrscheinlichsten. Ausschnitte von in Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommenen Röntgendiagrammen eines bestrahlten a-Achsen gewachsenen EuBaCuO-Films zeigt Abb. 36. Hier sind mehrere Effekte, die durch Protonenbestrahlung induziert werden, zu sehen.

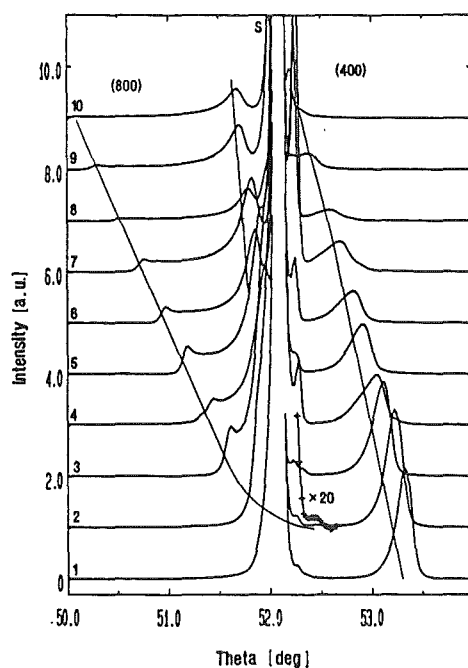


Abb. 36: Ausschnitte aus Röntgenspektren eines für verschiedene Fluenzen mit Protonen bestrahlten a-Achsen orientierten EuBaCuO-Films  
 1: unbestrahlt; 2-10: 8x, 16x, 24x, 32x, 40x, 48x, 56x, 64x, 72x $10^{15}$  p/cm<sup>2</sup>  
 S... (400)-Substratreflex

Erstens erkennt man ab einer Fluenz von  $8 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> das Herauswachsen eines zusätzlichen Reflexes. Da bei dieser Fluenz in den Röntgenbeugungsdiagrammen weitere Reflexe zum erstenmal auftraten, konnte eine Indizierung und somit eine Bestimmung des Gitterparameters  $a$  dieser Struktur vorgenommen werden. Der in Abb. 36 dargestellte Reflex ist der (800)-Reflex dieser Struktur. Zur Bestimmung der Einheitszelle wurden in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich Elektronendiffraktometrie-Bilder von unbestrahlten und bestrahlten YBaCuO-Filmen aufgenommen /81/. Diese Filme zeigten ein c-Achsen-Wachstum mit kleinen a-Achsenanteilen. Es wurden zwei Proben halbiert und jeweils eine Hälfte mit einer Fluenz von  $6.7 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> bzw.  $13.4 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Abb. 37 (oben) zeigt ein Bild eines unbestrahlten Teils. Die hellen Punkte entsprechen den (hk0)-Reflexen der c-Achsenanteile, die schwächeren den (00 $l$ )-Reflexen der a-Achsenanteile. Im unteren Bildteil ist aufgrund der Aufspaltung der Reflexe die Verzwilligung der Filme und die Orthorhombizität der Einheitszelle der "123"-Struktur zu erkennen. Bilder der zwei bestrahlten Hälften zeigten zusätzliche Reflexe. Ein Elektronendiffraktometrie-Bild der mit einer Fluenz von  $6.7 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> bestrahlten Schicht zeigt Abb. 37 (unten).

In Kombination von Röntgen- und Elektronenbeugung war es möglich, diese zusätzlichen Reflexe zu indizieren. Die in Kap. 2 vorgestellten Überstrukturen erfüllen nicht die zur Erklärung der zusätzlichen Reflexe nötigen Auslöschungsgesetze. Deshalb wird hier eine bisher nicht bekannte Überstruktur vorgeschla-

gen, die unter Beachtung von Auslöschungsgesetzen die aufgetretenen Reflexe reproduziert. Die in Abb. 37 (unten) auftretenden Reflexe können als (hk0)-Reflexe einer  $SE_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ -Überstruktur mit einer Einheitszelle von  $\sqrt{2} a_c \times \sqrt{2} a_c \times 3 a_c$  ( $a_c \approx 3.8 \text{ \AA}$ ) indiziert werden. Einen Blick auf die Basalebene dieser Struktur zeigt Abb. 38. Im Vergleich zu der ursprünglichen "123"-Struktur ist hier jeder zweite O(4)-Platz unbesetzt. Zusätzlich sind mögliche O(5)-Positionen, die von verlagerten O(4)-Atomen besetzt werden können und die Symmetrien der Struktur erhalten, eingezeichnet. So entsteht aus einer  $SE_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ -Überstruktur wieder eine Struktur, die sieben Sauerstoffatome enthält. Da die vorgeschlagene Struktur C-flächenzentriert ist, sind nur Reflexe mit der Bedingung  $h+k=2n$  sichtbar. Dies ist in Übereinstimmung mit den Elektronendiffraktometrie-Bildern und den Röntgendiagrammen. Die maximale Intensität des (800)-Reflexes dieser Struktur bei der Röntgenbeugung tritt bei einem Wert des Gitterparameters  $a$  auf, der einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.4 entspricht /15/; dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Defizit der  $SE_1Ba_2Cu_3O_{6.5}$ -Struktur von  $\delta=0.5$ . Es ist jedoch aus verschiedenen Messungen bekannt, daß ionenbestrahlte „123“-Proben kein Sauerstoffdefizit zeigen, d.h. der verlagerte Sauerstoff bleibt in den Proben /26-28/. Die in Abb. 38 dargestellte Struktur, die kein Sauerstoffdefizit aufweist, erscheint daher zur Erklärung der aufgetretenen Reflexe angebracht.

Der (800)-Reflex der Überstruktur in den Röntgendiagrammen liegt nicht auf dem (400)-Reflex der "123"-Struktur, somit ergeben sich für die Überstrukturen deutlich größere Gitterparameter  $a$  als für die Teile des Films, die keine Überstruktur ausbilden. Sie reichen von  $3.888 \text{ \AA}$  nach einer Fluenz von  $8 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  bis zu  $4.000 \text{ \AA}$  nach  $64 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$ . Die Elektronendiffraktometrie-Bilder zeigen jedoch das Gegenteil. Betrachtet man z.B. in Abb. 37 (unten) die (hk0)-Überstrukturreflexe an den äußeren Bildrändern, so sieht man, daß sie nicht im Mittelpunkt der durch die (hk0)-Reflexe der "123"-Struktur erzeugten Quadrate, sondern etwas weiter weg vom (000)-Reflex, d.h. bei kleinerem Gitterparameter als dem der "123"-Struktur liegen. Eine mögliche Erklärung für diese im Vergleich zu den übrigen a-Achsenanteilen verschiedenen Gitteraufweitungen könnten geänderte Atompositionen, speziell der Sauerstoffatome sein. Diese würden zu geänderten Bindungslängen und somit zu anderen Gitterparametern führen. Weitere Erklärungsmöglichkeiten sind Ba- und Cu(2)-Verlagerungen in a-Richtung, die später diskutiert werden.

Durch Simulation der Elektronenbeugungsbilder mit Hilfe eines Computerprogramms konnte weiterhin nachgewiesen werden, daß es keine periodische Stapelung dieser Überstruktur und der noch bestehenden "123"-

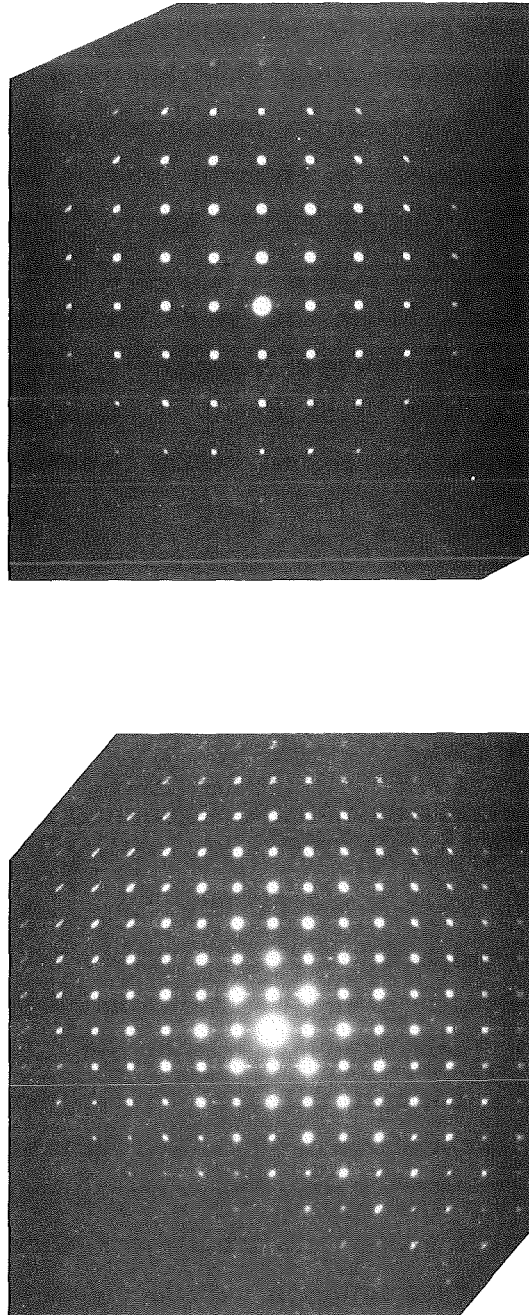


Abb. 37: Elektronendiffraktometrie-Bilder eines c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films, der kleine a-Achsenanteile enthielt  
oben: unbestrahlt  
unten: bestrahlt mit einer Fluenz von  $6.7 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup>.



Struktur in c-Richtung gibt. Deshalb konnte durch Röntgendiffraktometrie an bestrahlten c-Achsen-Filmen diese Überstruktur auch nicht sichtbar gemacht werden. Dies ist in Übereinstimmung mit Elektronenbeugungsaufnahmen von Alario-Franco et al. an der  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.875}$ -Überstruktur /16, 17/. Diese Gruppe beobachtete, daß sich diese Überstruktur ebenfalls nur in der ab-Ebene ausbildet.

In Abb. 37 (unten) sieht man außerdem an den Reflexaufspaltungen (Bildränder), daß die Schichten auch nach Bestrahlung mit einer Fluenz von  $6.7 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> noch verzwillingt und orthorhombisch sind. Elektronenbeugungsbilder, die mit einer Fluenz von  $13.4 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> bestrahlten YBaCuO-Schicht zeigten ebenfalls noch diese Effekte. Dies ist in Übereinstimmung mit den im vorherigen Abschnitt durch Röntgendiffraktometrie an (110)-gewachsenen Filmen gewonnenen Ergebnissen. Somit kann es zumindest bis zu dieser Fluenz nur dann zu einer Gleichbesetzung der O(4)- und O(5)-Plätze kommen, wenn die orthorhombische Struktur dabei erhalten bleibt.

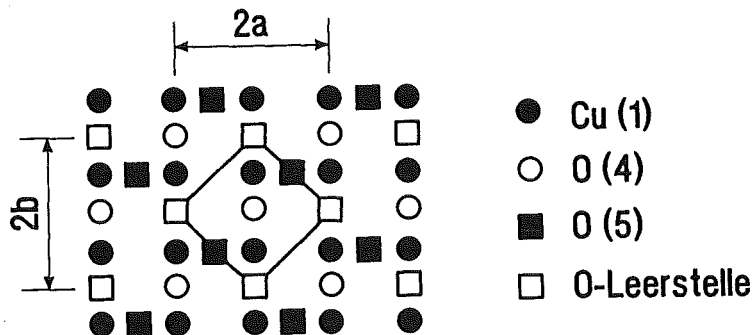


Abb. 38: Basalebene einer  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Überstruktur

Zweitens sieht man in Abb. 36 eine Aufspaltung des (400)- $\text{SrTiO}_3$ -Substratreflexes. Wie durch Bestrahlung eines reinen Substrates mit Protonen im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte /67/, kommt es in den Gebieten des  $\text{SrTiO}_3$ , in die Protonen implantiert werden, zu einer Gitteraufweitung. Dies führt in den Röntgenbeugungsdiagrammen zu einer Reflexaufspaltung.

Drittens erkennt man den (400)-Reflex der "123"-Struktur. Der Reflex verschiebt sich mit zunehmender Fluenz zu kleineren Beugungswinkeln, d.h. der Gitterparameter a nimmt zu. Dieser Effekt wurde bereits diskutiert. Seine

Intensität wie die aller (hier nicht dargestellten) (h00)-Reflexe nimmt im Vergleich zu den (00 $\ell$ )-Reflexen c-Achsen gewachsener Filme mit zunehmender Fluenz schnell ab.

c) Intensitätsschwankungen und -abnahmen

In diesem Abschnitt werden die nach Bestrahlung auftretenden Intensitätsschwankungen von (00 $\ell$ )-Reflexen und die rasche Abnahme der (h00)-Reflexe in den Röntgenbeugungsdiagrammen behandelt. Zuerst wird auf die Intensitätsschwankungen bei Bestrahlung c-Achsen gewachsener Filme eingegangen, danach auf die Intensitätsabnahmen a-Achsen gewachsener Filme.

Intensitätsschwankungen der (00 $\ell$ )-Reflexe traten nach Bestrahlung aller c-Achsen gewachsener Filme auf, wobei die Schwankungen von der Ordnungszahl des Reflexes und dem seltenen Erdatom abhingen. Erst für höhere Fluenzen wurde eine eintretende Amorphisierung, die zu einer Intensitätsabnahme führt, beobachtet. Diese wird in Kap. 5.3.1 behandelt.

Schwankungen der Intensität von Röntgenreflexen können nach Kap. 3.7.2 durch eine Veränderung der Strukturparameter erklärt werden. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Modelle entwickelt, die durch geänderte Atompositionen in der „123“-Struktur nach Bestrahlung Änderungen der Strukturparameter und somit der Intensitäten erklären können. Sie wurden in Computerprogramme umgesetzt, die die auf die Werte der unbestrahlten Probe normierten Intensitätsverhältnisse der (00 $\ell$ )-Reflexe nach Bestrahlung als Eingabeparameter benötigen. Die Modelle nehmen an, daß alle Atome der Einheitszelle im unbestrahlten Zustand auf den regulären Positionen nach Tabelle 3a sitzen und mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von eins besetzt sind. Die atomaren Formfaktoren bei den jeweiligen Beugungswinkeln wurden /32/ entnommen. Danach wurden entweder die Atompositionen der Cu(2)-Atome in z-Richtung und die Besetzungswahrscheinlichkeit der O(4)- und O(5)-Plätze, die für die Intensität der (00 $\ell$ )-Reflexe gleichwertig sind, oder die Atomposition der Ba-Atome in z-Richtung und die Besetzungswahrscheinlichkeiten der erwähnten O-Atome so verändert, bis die Intensitätsänderungen reproduziert werden konnten. Diese Atompositionen und Besetzungswahrscheinlichkeiten ändern sich nach Tabelle 3 vorrangig beim Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal /10/. Da die Gitterparameter unter Bestrahlung einen Anstieg bis über die Werte der tetragonalen Phase zeigten und der Abfall von  $T_c$  als Funktion des Gitterparameters mit dem von sauerstoffdefizitären Bulk-Proben vergleichbar ist (s. Abb. 33), scheint ein Vergleich mit dem Phasenübergang orthorhombisch-

tetragonal bei sauerstoffdefizitären Proben angebracht. Weiterhin bewegt sich das O(1)-Atom bei diesem Phasenübergang auf die Basalebene der Einheitszelle zu  $1/10$ . Diese Bewegung blieb bei den Simulationsrechnungen aufgrund des kleinen atomaren Streufaktors des Sauerstoffs unberücksichtigt. Änderungen der Atompositionen in x- oder y-Richtung haben keinen Einfluß auf die Intensität der (00 $\ell$ )-Reflexe und bleiben deshalb ebenfalls unberücksichtigt. Weiterhin wurden eventuelle Änderungen der thermischen Debye-Waller-Faktoren durch geänderte Atompositionen nicht berücksichtigt. Da alle Röntgenmessungen bei derselben Temperatur (RT) durchgeführt wurden, wurde angenommen, daß sich bei Quotientenbildung die Einflüsse der thermischen Debye-Waller-Faktoren auf die Intensitäten wegheben.

Die Intensitätsänderungen der (00 $\ell$ )-Reflexe aller bestrahlten Filme können mit diesen Modellen entweder durch Änderungen der Cu(2)-Positionen und geänderte Besetzungswahrscheinlichkeiten der Sauerstoffplätze O(4) und O(5) oder durch geänderte Ba-Positionen und veränderte Besetzungswahrscheinlichkeiten der Sauerstoffplätze erklärt werden. Mit zunehmender Fluenz ergaben sich stetige Änderungen der Cu(2)-Position bis hin zu  $z=0.3560$  bzw. der Ba-Positionen bis hin zu  $z=0.1855$ , d.h. in Richtung SE-Atom, bei Fluenzen, bei denen der Gitterparameter  $c$  die Werte annahm, die einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5 entsprechen. Die minimale Besetzungswahrscheinlichkeit der Sauerstoffpositionen O(4) und O(5) bei diesen Fluenzen ergab sich zu je 0.5  $/67/$ . Aufgrund des kleinen atomaren Streufaktors des Sauerstoffs im Vergleich zu den übrigen Atomen der „123“-Struktur verursachen veränderte Kationpositionen die größten Effekte, die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Sauerstoffplätze sind daher nicht so genau. Bei höheren Fluenzen konnten die Intensitäten mit diesen Modellen nicht mehr reproduziert werden, Intensitätsänderungen können hier jedoch durch die einsetzende Amorphisierung verursacht werden.

Für die rasche Intensitätsabnahme der (h00)-Reflexe nach Bestrahlung wurde ein ähnliches Modell wie für die Intensitätsschwankungen der (00 $\ell$ )-Reflexe entwickelt. Eine sofort bei kleinen Fluenzen einsetzende Amorphisierung der a-Achsen-Filme und damit eine starke Intensitätsabnahme der Röntgenreflexe findet, wie aus Channelingmessungen bekannt ist  $/27/$ , nicht statt. Dort wurden bei 2 MeV He<sup>+</sup>-Channelingexperimenten an a- und c-Achsen gewachsenen SEBaCuO-Filmen ein gleicher Anstieg der minimalen Ausbeute unter Bestrahlung beobachtet. Bei Channelingmessungen erhöhen amorphe Volumenanteile in den Filmen die minimale Ausbeute, daher muß deren Anteil für beide Wachstumsrichtungen mit zunehmender Fluenz gleich ansteigen. Da jetzt bei den Simulationen Intensitäten von (h00)-Reflexen reproduziert werden sollten, wur-

den Verlagerungen der Ba-Atome in a-Richtung und Besetzungswahrscheinlichkeiten der O(4)- und O(5)-Plätze, die jetzt verschieden zur Intensität beitragen, berücksichtigt. Auch hier ergab sich ein ähnliches Bild wie bei den Simulationen für die (00 $\ell$ )-Reflexe. Der rasche Intensitätsabfall konnte durch stetige Ba-Verlagerungen in a-Richtung reproduziert werden. So ergaben sich maximale Ba-Verlagerungen auf die Position  $x=0.625$  bzw. auf die für die Ausgangslage  $x=0.5$  symmetrisch äquivalente Position  $x=0.375$ , diesmal bei dem Gitterparameter  $a$ , der einem Sauerstoffdefizit von 0.5 entspricht. Diese neuen Positionen entsprechen einer Verlagerung von  $0.48 \text{ \AA}$ . Alario-Franco /17/ simulierte die experimentellen Intensitäten bei Elektronenbeugung an der  $2\sqrt{2}a_c \times 2\sqrt{2}a_c \times 3a_c$ -Überstruktur mit Ba-Verlagerungen von  $0.1 \text{ \AA}$  in (110)-Richtung und Cu(1)-Verlagerungen von  $0.07 \text{ \AA}$  in (110)-Richtung. Es zeigt sich somit, daß die Entstehung von Überstrukturen Kationen-Verlagerungen zur Folge hat. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Sauerstoffpositionen sind wiederum fehlerbehafteter und ergaben sich zu je 0.5. Eine Gleichverteilung der Sauerstoffatome auf die Plätze O(4) und O(5), wie sie hier aus den Simulationsrechnungen erhalten wurde, entspricht dem in Abb. 38 angenommenen Modell einer Überstruktur mit periodisch besetzten O(5)-Plätzen. Für höhere Fluenzen konnten die Intensitäten wiederum nicht mehr mit einem Modell, das veränderte Ba- und Sauerstoffpositionen nach Bestrahlung annimmt, erklärt werden. Auch hier kann eine einsetzende Amorphisierung der Filme der Grund sein.

#### d) Halbwertsbreiten der Rockingkurven

Neben der ioneninduzierten Änderung von Atompositionen in der „123“-Einheitszelle und der Entstehung einer Überstruktur wurden auch Veränderungen der Netzebenen zueinander nach Bestrahlung beobachtet. Ein Maß hierfür sind die Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven.

Exemplarisch für c-Achsen gewachsene Proben zeigt Abb. 39 mit zunehmender Fluenz die Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex des GdBaCuO-Films, dessen Gitteraufweitung unter Bestrahlung in Abb. 31 dargestellt ist. Die dargestellten Halbwertsbreiten sind ein Maß für die Verkippung der Netzebenen um die c-Achsen-Wachstumsrichtung.

Unbestrahlt zeigt die Probe eine Halbwertsbreite von  $0.45^\circ$ . Dieser Wert steigt schon für sehr kleine Fluenzen ( $1 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$ ) um  $0.10^\circ$  an und bleibt danach annähernd konstant. Bei einer Fluenz von  $6 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$  fällt er auf den Ausgangswert der unbestrahlten Probe ab. Dies entspricht der Fluenz, bei der die Gitterparameter  $a$  und  $c$  die Werte der tetragonalen Phase erreicht haben. Der

Wert der unbestrahlten Probe bleibt bis zur nächsten Fluenz erhalten, danach steigt die Halbwertsbreite wieder an.

Für a-Achsen gewachsene Filme ergibt sich ein ähnliches Verhalten mit zunehmender Fluenz. Abb. 40 zeigt die Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven über den (200)-Reflex, d.h. die Verkippung der Netzebenen um die a-Wachstumsrichtung für die unter  $15^\circ$  bestrahlte Probe, deren Gitteraufweitung in Abb. 32 gezeigt wurde. Diese Probe zeigt unbestrahlt eine Halbwertsbreite von  $0.55^\circ$ . Mit zunehmender Fluenz bleibt die Halbwertsbreite bis zu einer Fluenz von  $24 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  annähernd konstant, danach steigt sie an und fällt bei einer Fluenz von  $56 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  wieder auf den Ausgangswert der unbestrahlten Probe ab, d.h. auch die Orientierung der (h00)-Netzebenen zueinander erreicht noch einmal den Ausgangswert.

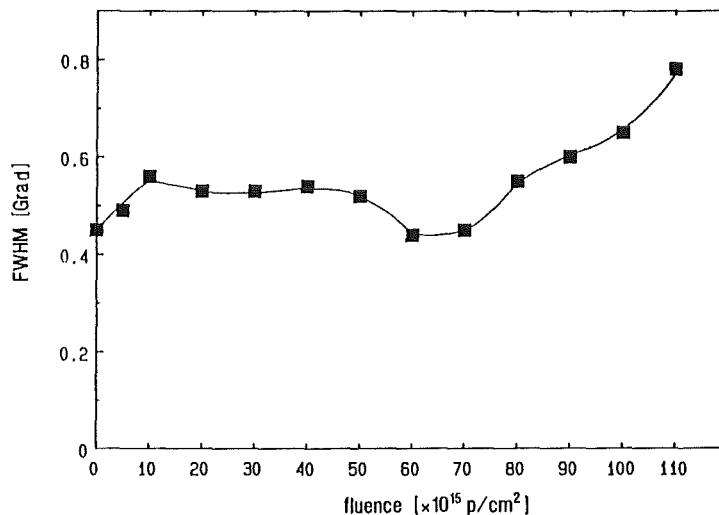


Abb. 39: Halbwertsbreite FWHM der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex für einen Protonen-bestrahlten c-Achsen orientierten GdBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen.

Diese Effekte können mit einem Modell, das aus Beobachtungen nach Elektronenbestrahlungen von YBaCuO-Einkristallen entwickelt wurde, verstanden werden. Müller et al. /82/ stellten bei Elektronenbestrahlungsexperimenten fest, daß bei kleinen Fluenzen ausgehend von den Zwillingsgrenzen in (110)-Richtung die Proben einen Phasenübergang orthorhombisch-tetragonal vollziehen. Die tetragonale Phase wird dabei zuerst an den Zwillingsgrenzen erreicht. Hierbei wird das Kristallgitter durch das gleichzeitige Auftreten der orthorhombischen und der tetragonalen Phase verzerrt. Der Gitterparameter im Endzustand war hierbei ein Mittelwert aus den unbestrahlten Werten der Gitterparameter a und b, der Gitterparameter c blieb unverändert. Aufgrund

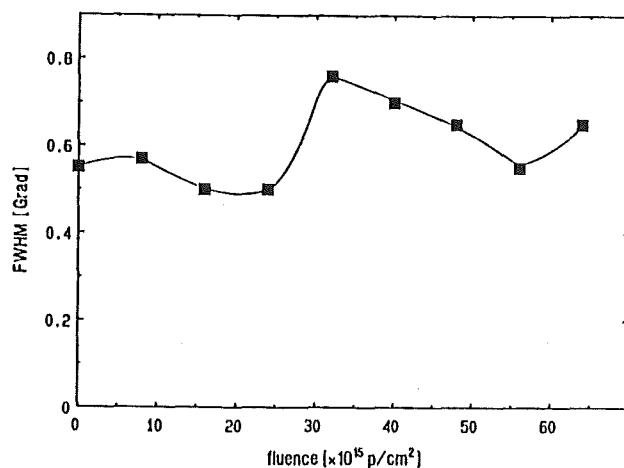


Abb. 40: Halbwertsbreite FWHM der Rocking-Kurven über den (200)-Reflex für einen Protonen-bestrahlten a-Achsen orientierten EuBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen.

dieser Beobachtung wurde auf eine Gleichverteilung der Sauerstoffatome auf die O(4)- und O(5)-Plätze nach Elektronenbestrahlung geschlossen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente an a- und c-Achsen gewachsenen SEBaCuO-Filmen zeigen ein lineares Ansteigen des Wertes des Gitterparameters a, wogegen der Gitterparameter b nur leicht ansteigt und dann konstant bleibt. Der Gitterparameter c steigt ebenfalls linear an. Für beide Wachstumsrichtungen erreicht die Mosaikverteilung beim Erreichen der Gitterparameter a und c der tetragonalen Phase nach einem Anstieg nochmals die Werte der unbestrahlten Proben. Das nachfolgende Modell erklärt analog zu den Ergebnissen bei Elektronenbestrahlung diese Effekte.

Durch den Protonenbeschuß bildet sich im Kristallgitter durch eine Neuverteilung der O(4)-Sauerstoffatome, ausgehend von den (110)-Zwillingsgrenzen eine neue Struktur mit Gitterparametern a und b, die größer als die Werte der orthorhombischen Phase sind. Hierbei steigt der Gitterparameter a stärker als b an. Dies führt zu einer Zunahme der Mosaikverteilung und der Spannungen in den Filmen. Letztere wird in Kap. 5.3.1 diskutiert. Abb. 41 zeigt die Basalebene der "123"-Struktur bei diesem strukturellen Übergang. Beim Erreichen der Gitterparameter a und c der tetragonalen Phase relaxiert das Gitter. Dies führt dazu, daß die Mosaikverteilung wieder die Werte der unbestrahlten Schichten zeigt. Hierbei wird jedoch keine tetragonale Phase erreicht, die Werte der Gitterparameter a und b sind bei diesen Fluenzen noch deutlich verschieden, wie durch Röntgen- und Elektronenbeugung gezeigt wurde.

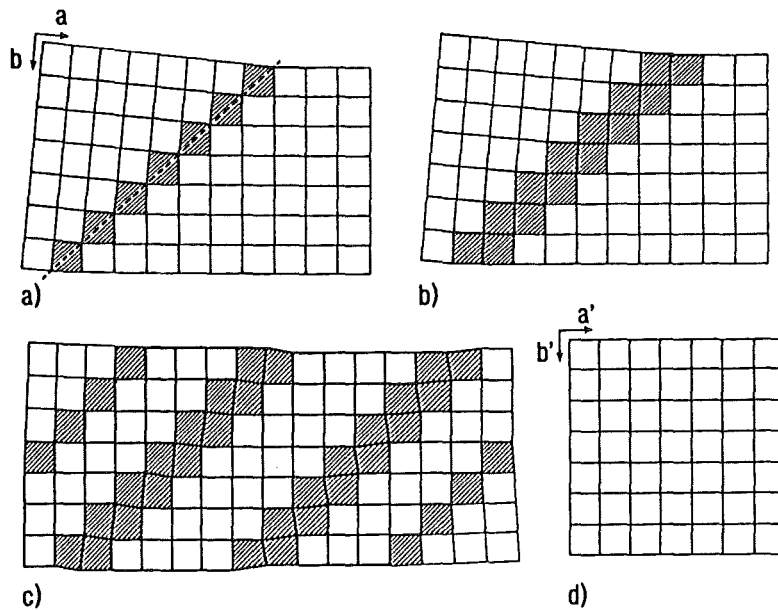


Abb. 41: Modell der Basalebene der „123“-Struktur nach Bestrahlung mit verschiedenen Fluenzen

e) Zusammenfassung und Diskussion

Sowohl die Experimente an c-Achsen gewachsenen als auch die an a-Achsen gewachsenen Filmen zeigten eine Gitteraufweitung der „123“-Struktur nach Bestrahlung. Für die Gitterparameter a und c wurde ein linearer Anstieg bis zu Werten, die einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5 entsprechen, beobachtet. Danach setzt sich der lineare Anstieg mit einer größeren Steigung fort. Der Gitterparameter b nimmt nur leicht zu. Der Anstieg der Gitterparameter a und c hängt hierbei vom Ausgangswert der unbestrahlten Proben ab. Proben, deren Gitterparameter die Werte der vollständig sauerstoffbeladenen „123“-Phase zeigen, haben nach Bestrahlung eine geringere Gitteraufweitung als Proben, deren Werte von der einer vollständig beladenen Probe abweichen.

Die Proben zeigten beim Erreichen der Werte der Gitterparameter a und c der tetragonalen „123“-Phase /15/ immer noch eine orthorhombische Struktur, jedoch keine Supraleitung mehr. Das Verschwinden der Orthorhombizität ist bei Bestrahlungsexperimenten somit im Gegensatz zu sauerstoffdefizitären Bulk-Proben keine Bedingung für das Verschwinden der Supraleitung. Dieser Effekt wurde auch bei Bestrahlungsexperimenten mit Neutronen /28/ und  $\text{He}^+$ -Ionen /83/ gefunden.

Weiterhin wurde sowohl durch Röntgen- als auch durch Elektronenbeugung die Entstehung einer bisher unbekannt SEBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,5</sub>-Überstruktur beobachtet. Diese Struktur entsteht durch periodisch fehlende Sauerstoffatome in den Cu(1)-O(4)-Ketten. Es ist aber bekannt, daß der Sauerstoffgehalt der Proben bei

Ionenbestrahlung unverändert bleibt /26-28/. Daher wurde unter Beachtung der für diese Struktur geltenden Auslöschungsgesetze eine Überstruktur, die wieder sieben Sauerstoffatome enthält, vorgeschlagen. Hierbei sind die ursprünglich leeren O(5)-Plätze regelmäßig besetzt. Baetzold /84, 85/ führte Potentialrechnungen für  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  durch und fand, daß am Sauerstoffplatz O(4) am leichtesten eine Leerstelle erzeugt werden kann. Bedingt durch diese Leerstelle bewegen sich die Cu(1)-Atome voneinander weg, was die beobachtete Vergrößerung des Gitterparameters  $b$  erklären kann. Die Ba- bzw. Cu(2)-Atome bewegen sich diesen Rechnungen nach, wie auch durch Röntgenbeugung /10/ an sauerstoffdefizitären Proben nachgewiesen wurde, von dieser Leerstelle weg und hin zum seltenen Erdatom. Diese Bewegungen konnten die Intensitätsschwankungen der (00 $l$ )-Reflexe in den Röntgendiagrammen nach Bestrahlung mit kleinen Fluenzen erklären. Das verlagerte O(4)-Atom besetzt den Potentialrechnungen nach den ursprünglich leeren O(5)-Platz in  $a$ -Richtung mit einem höchsten Energiegewinn, was die Annahme, mit dem verlagerten Sauerstoff die O(5)-Plätze der entstandenen Überstruktur regelmäßig zu besetzen, verstärkt. Eine Besetzung der O(5)-Position kann auch die beobachtete Zunahme des Gitterparameters  $a$  erklären.

Die Mosaikverteilung sowohl der Körner mit  $a$ -Achsenwachstum als auch der mit  $c$ -Achsenwachstum zeigt eine Zunahme und geht beim Erreichen der Gitterparameter der tetragonalen Phase auf den Ausgangswert der unbestrahlten Probe zurück. Um diesen Effekt erklären zu können, wurde ein Modell vorgeschlagen, nach dem die Gitteraufweitung von den (110)-Zwillingsgrenzen durch eine Verteilung der O(4)-Atome ausgeht, was zu einer Gitterverzerrung führt. Beim Erreichen der Werte der tetragonalen Phase relaxiert das Gitter, und es werden wieder die Mosaikverteilungen der unbestrahlten Proben erreicht.

Zusammenfassend läßt sich somit für Protonenbestrahlungen in einem niederen Fluenzbereich sagen, daß vorrangig Änderungen im Sauerstoff-Untergitter induziert werden, die auch Einfluß auf die sie umgebenden Atome haben.

### Ar<sup>++</sup>-Ionenbestrahlungen

Wie bei Protonenbestrahlungen ändern sich auch bei Ar<sup>++</sup>-Ionenbestrahlung die Linienlagen, die Linienbreiten und die Linienintensitäten der Röntgenreflexe mit zunehmender Fluenz. Auch hier verschieben sich die Linienlagen hin zu kleineren Beugungswinkeln, d.h. auch hier weiten die Gitterparameter unter Ionenbeschuß auf. Auf diesen Effekt wird im folgenden Abschnitt eingegangen. In einem weiteren Abschnitt wird die Änderung der Linienintensitäten diskutiert.



Die Veränderung der Linienbreiten wird in Kap. 5.3.3 behandelt. Mit dieser Ionensorte wurden nur Bestrahlungen unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen durchgeführt.

a) Gitterparameter

Für einen YBaCuO-Film zeigt Abb. 42 das Ansteigen der Gitterparameter  $a$  und  $c$  mit zunehmender Fluenz. Die Probe zeigt schon unbestrahlt leicht höhere Werte für die Gitterparameter als eine vollständig sauerstoffbeladene Probe. Aus diesen Werten ergibt sich nach /15/ ein Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.2. Auffallend ist, daß der Gitterparameter  $a$  bis zu einer Fluenz von  $6 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup> und der Gitterparameter  $c$  bis zu einer Fluenz von  $4 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup> konstant bleibt. Die Konstanz der Werte bis zu diesen Schwellenfluenzen wurde auch für Filme, für die sich im unbestrahlten Zustand aus den Gitterparametern kein Sauerstoffdefizit ergab, gefunden und hängt demnach nicht vom Ausgangszustand der Proben ab. Im Gegensatz zu Protonenbestrahlungen werden bei Bestrahlung mit Ar<sup>++</sup>-Ionen aufgrund der etwa  $10^4$ -fach kleineren Fluenzen, die trotzdem zu denselben dpa-Werten führen, große Gebiete nicht getroffen. Dies führt zu einer inhomogenen Schädigung der Kristallstruktur. Erst beim Erreichen einer kritischen Defektdichte kommt es zum Überlappen der geschädigten Bereiche und somit zu einem Anstieg der Gitterparameter. Danach steigen die Werte für  $a$  linear an. Die (h00)-Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm dieser Probe verschwanden bei einer Fluenz von  $29 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup>, so daß ab dieser Fluenz kein Wert für den Gitterparameter  $a$  bestimmt werden konnte. Die Werte für  $c$  steigen an und bleiben bei einem Wert von  $11.76 \text{ \AA}$ , dem nach /15/ ein Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5 entspricht, noch einmal konstant. Ab einer Fluenz von  $24 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup> steigen sie dann linear mit der Fluenz an. Die Werte der tetragonalen „123“-Phase werden auch bei Ar<sup>++</sup>-Bestrahlungen erreicht und überschritten.

Nach den Ergebnissen bei Protonen-bestrahlten Filmen wurde auch bei Bestrahlungen mit Ar<sup>++</sup>-Ionen ein Einfluß des Sauerstoff-Untergitters auf die Ergebnisse überprüft. Es ergab sich wiederum ein Zusammenhang zwischen der Abweichung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  vor der Bestrahlung vom Literaturwert für eine vollständig sauerstoffbeladene Probe /15/ und der Abweichung nach Bestrahlung von diesem Wert. Diesen zeigt Abb. 43 für mehrere bestrahlte Filme, wobei die vergrößerten Gitterparameter nach einer Fluenz von  $17 \times 10^{12}$  Ar/cm<sup>2</sup> betrachtet wurden. Auch hier zeigt sich, daß die Gitterparameter für Proben, die schon unbestrahlt eine deutliche Abweichung von den Werten einer vollständig sauerstoffbeladenen Probe zeigen, nach der Bestrahlung deutlich mehr zunehmen

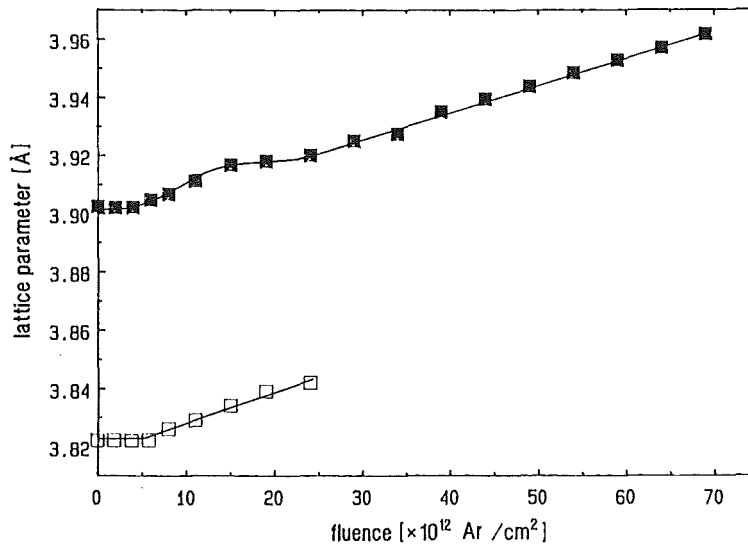


Abb. 42: Gitterparameter a (□) und c/3 (■) für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen

als für Proben, die nahe an den Werten einer vollständig beladenen Probe liegen. Es zeigt sich somit sowohl in den Änderungen der Transporteigenschaften als auch bei den strukturellen Änderungen, die durch Ionenbeschuss induziert werden, daß Proben, die keine sehr gute Wachstumsqualität haben (z.B. Proben, die polykristalline Anteile oder Abweichungen der Gitterparameter von den Werten einer vollständig Sauerstoff-beladenen Probe zeigen) schneller degradieren.

### b) Entstehung von Überstrukturen

Um Aufschlüsse zu bekommen, welche Rolle Sauerstoff-Verlagerungen bei  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlungen spielen, wurden a-Achsen-Filme bestrahlt. Ausschnitte aus Röntgendiffraktogrammen, aufgenommen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie, eines a-Achsen-gewachsenen GdBaCuO-Films zeigt Abb. 44. Mit zunehmender Fluenz erkennt man bei einem Beugungswinkel von  $6.1^\circ$  das Heraushängen eines Reflexes. Dieser Reflex ist auch schon für die unbestrahlte Probe zu erkennen. Da in den Diagrammen noch zusätzliche Reflexe auftraten, konnte eine Indizierung und Bestimmung des Gitterparameters a der auftretenden Struktur vorgenommen werden. Bei dem Reflex in Abb. 44 handelt es sich um den (100)-Reflex einer Struktur mit einem Gitterparameter a von  $7.4 \text{ \AA}$ . Dieser Wert bleibt bis zu einer Fluenz von  $11 \times 10^{12} \text{ Ar cm}^2$  konstant. Bei einer Fluenz von  $14 \times 10^{12} \text{ Ar/cm}^2$  verschwindet der Reflex, und es tritt ein breiter Reflex einer amorphen Struktur auf. Diese wird in Kap. 5.3.3 diskutiert.

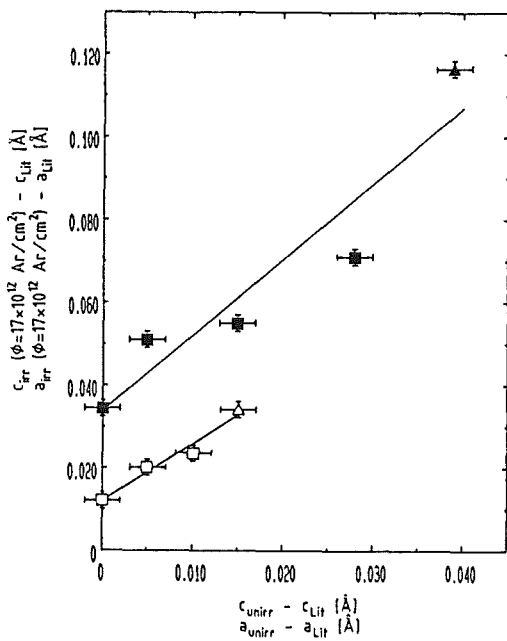


Abb. 43:  
 Abweichungen der Gitterparameter a (nicht ausgefüllte Symbole) und c (ausgefüllte Symbole) nach der Bestrahlung mit einer Fluenz von  $17 \times 10^{12}$   $\text{Ar}/\text{cm}^2$  von den Literaturwerten /15/ in Abhängigkeit von den Abweichungen von den Literaturwerten im unbestrahlten Zustand:  
 $\square, \blacksquare$ : c-Achsen gewachsene YBaCuO-Filme  
 $\Delta, \blacktriangle$ : a-Achsen gewachsener GdBaCuO-Film

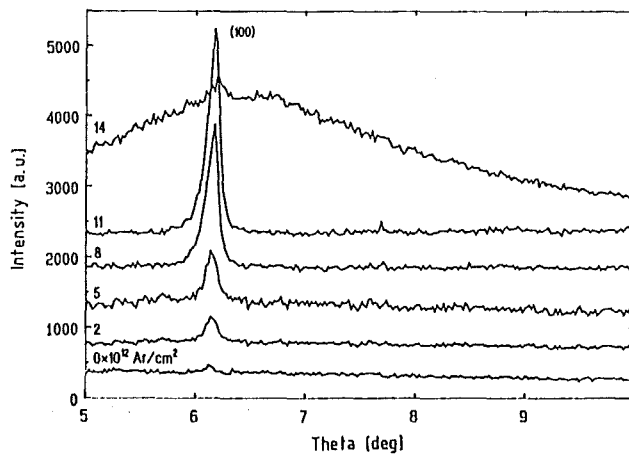


Abb. 44: Auschnitte aus Röntgendiagrammen eines mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten a-Achsen-gewachsenen GdBaCuO-Films für verschiedene Fluenzen, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie

Auch hier wurden zur Strukturbestimmung Elektronenbeugungsbilder zweier bestrahlter c-Achsen gewachsener YBaCuO-Filme, die kleine a-Achsenanteile enthielten, aufgenommen /81/. Die Proben wurden mit Fluenzen von  $1.6 \times 10^{13}$   $\text{Ar}/\text{cm}^2$  und  $3.2 \times 10^{13}$   $\text{Ar}/\text{cm}^2$  bestrahlt. Diese Fluenzen entsprechen als dpa-Werte denen, die auch für die Experimente an Protonen-bestrahlten Filmen gewählt wurden. Zum Vergleich der Bilder wurden auch hier die Proben geteilt und

jeweils nur ein Teil bestrahlt. Die Bilder der unbestrahlten Teile waren mit dem in Abb. 37 (oben) dargestellten Bild identisch. Ein Elektronenbeugungsbild der mit der niedrigeren Fluenz bestrahlten Probe zeigt Abb. 45. Wie schon bei den Protonen-bestrahlten Filmen sind die (h00)- und (0k0)-Reflexe sehr stark und die (00ℓ)-Reflexe, die von den geringen a-Achsenanteilen erzeugt werden, schwach. Weiterhin sind auch hier schwache Reflexe der schon erwähnten  $\sqrt{2} a_c \times \sqrt{2} a_c \times 3 a_c$ -Überstruktur zu erkennen. Es bildet sich demnach bei  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbeschuß eine ähnliche Überstruktur wie bei Protonenbeschuß. Im Gegensatz zu Protonenbestrahlungen hat diese Struktur entsprechend den Röntgenbeugungsuntersuchungen bei  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen-Bestrahlungen einen kleineren Gitterparameter  $a$  als die „123“-Struktur, der mit zunehmender Fluenz konstant bleibt. Da die Reflexe dieser Struktur in den Elektronenbeugungsbildern sehr schwach sind und zu höherer Ordnung hin verschwinden, können aufgrund dieser Aufnahmen keine vergleichenden Aussagen über die Größe des Gitterparameters  $a$  dieser Struktur getroffen werden. Der kleinere Wert des Gitterparameters  $a$  der Überstruktur als der der „123“-Struktur, der hier durch Röntgendiffraktometrie beobachtet wurde, steht jedoch in Übereinstimmung mit den Elektronenbeugungsbildern von Protonen-bestrahlten Filmen.

Für die bisher vorgeschlagenen  $\sqrt{2} a_c \times \sqrt{2} a_c \times 3 a_c$ -Überstrukturen gelten Auslöschungsgesetze, nach denen z.B. der (100)-Reflex, der in der Röntgenbeugung beobachtet wurde, nicht sichtbar sein sollte. Die Beobachtungen der Röntgenbeugung an bestrahlten Filmen können durch eine im Vergleich zu der bisher vorgeschlagenen Überstruktur (Abb. 38) leicht veränderten Sauerstoffanordnung erklärt werden. Verlagern sich die Sauerstoffatome unter Bestrahlung derart, daß sich Cu(1)-O(5)-Reihen ausbilden, so entsteht eine Struktur, für die keine Auslöschungsgesetze mehr gelten. Diese Struktur zeigt wiederum kein Sauerstoffdefizit ( $\delta=0$ ); ihre Basalebene ist in Abb. 46 dargestellt. Da in den Röntgendiffraktogrammen der unbestrahlten Probe schon Reflexe dieser Struktur erkennbar sind, bildete sie sich wahrscheinlich schon bei der Deposition des Filmes durch einen Fehleinbau der Sauerstoffatome. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nach Bestrahlung mit Protonen und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen Überstrukturen mit verschiedenen Anordnungen der Sauerstoffatome in der Basalebene beobachtet wurden. Die Besetzung der O(5)-Plätze nach Bestrahlung hängt hierbei von den Potentialen der die möglichen Positionen umgebenden Atome ab.

Die Elektronenbeugungsbilder lassen weitere Aussagen über die „123“-Struktur nach Bestrahlung zu. An den Bildrändern in Abb. 45 (oben) erkennt man eine Aufspaltung der Reflexe. Dies zeigt, daß die Proben auch nach Bestrahlung noch verzwilligt und orthorhombisch sind.

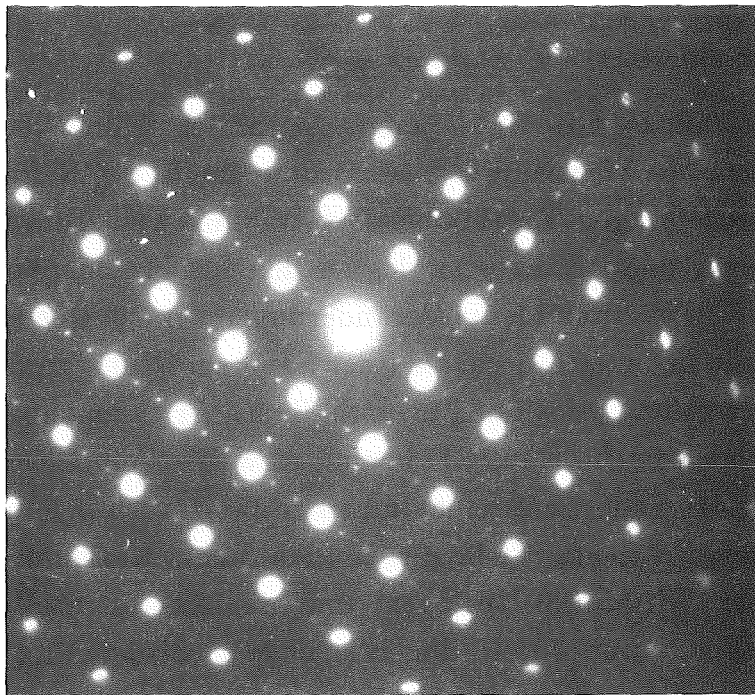
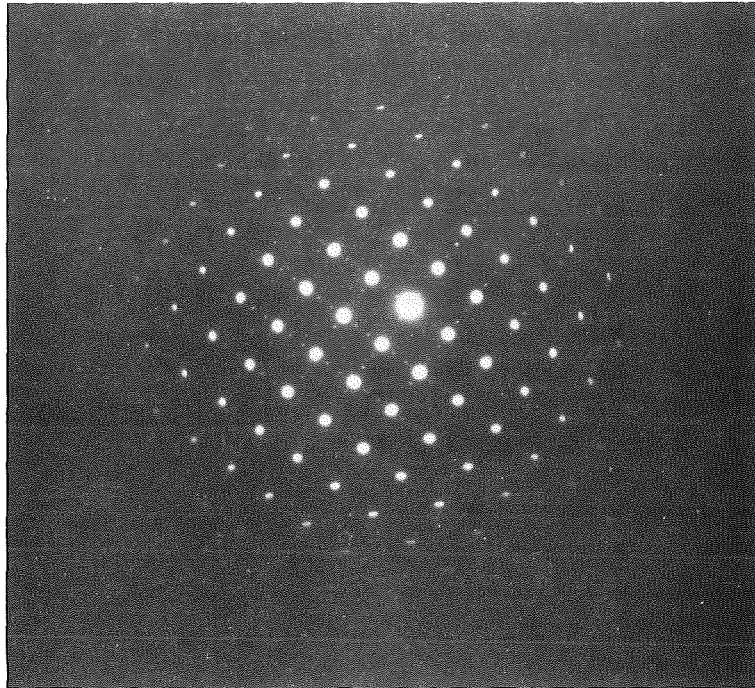


Abb. 45: Elektronendiffraktometrie-Bilder eines *c*-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films, der kleine *a*-Achsenanteile enthielt:  
oben: bestrahlt mit einer Fluenz von  $1.6 \times 10^{13}$  Ar/cm<sup>2</sup>  
unten: Ausschnitt aus dem oberen Bild

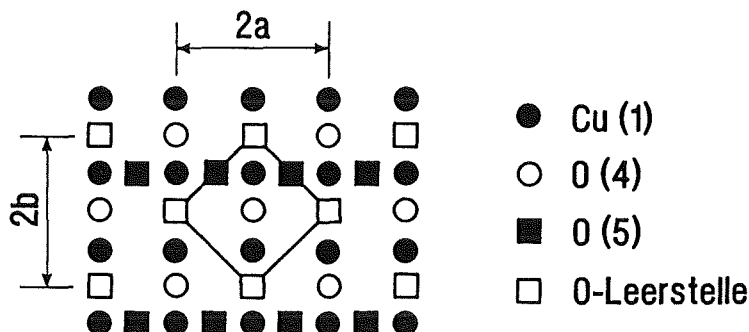


Abb. 46: Basalebene einer  $SE_1Ba_2Cu_3O_7$ -Überstruktur

c) Intensitätsänderungen und -abnahmen

Die  $(00\ell)$ -Reflexe mit  $Ar^{++}$ -Ionen bestrahlter Filme zeigten Intensitätsschwankungen, die wiederum von der Ordnungszahl des Reflexes und vom seltenen Erdatom abhängen. Die  $(h00)$ -Reflexe nahmen wiederum sehr schnell ab. So wurde versucht, diese Effekte analog zu den für Protonenbestrahlungen entwickelten Modellen durch kleine Veränderungen der Cu(2)- oder der Ba-Position und durch eine geänderte Besetzung der Sauerstoffplätze in der Basalebene zu erklären. Dies gelang jedoch nicht. Durch die bei  $Ar^{++}$ -Ionenbestrahlung auftretenden Kaskaden (siehe Kap. 4.1) kommt es wahrscheinlich nicht nur zu einer Umbesetzung der Sauerstoffatome und einer damit verbundenen Relaxation der sie umgebenden Atome. Vielmehr werden auch Kationen weg von ihrem ursprünglichen Gitterplatz verlagert und an anderen Stellen in das Gitter eingebaut. Dies kann durch die inhomogene Schädigung zu einer völlig veränderten Streuintensität bei der Röntgenbeugung führen. Hierfür spricht auch, daß ein Vergleich der ioneninduzierten  $T_c$ -Absenkung mit sauerstoffdefizitären Bulk-Proben nicht gelingt. Weiterhin zeigen die Proben im Gegensatz zu Protonen-bestrahlten erst bei einem Gitterparameter, der einem Sauerstoffdefizit von eins entspricht, ein Verschwinden der Supraleitung, was ebenfalls auf eine inhomogene Schädigung hindeutet.

d) Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven

Neben der Entstehung einer Überstruktur durch veränderte Atompositionen wurden auch Veränderungen der Netzebenen zueinander nach Bestrahlung beobachtet. Für c-Achsen gewachsene Proben exemplarisch zeigt Abb. 47 die Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex für den Film, dessen Gitteraufweitung unter Bestrahlung in Abb. 42 gezeigt wurde.

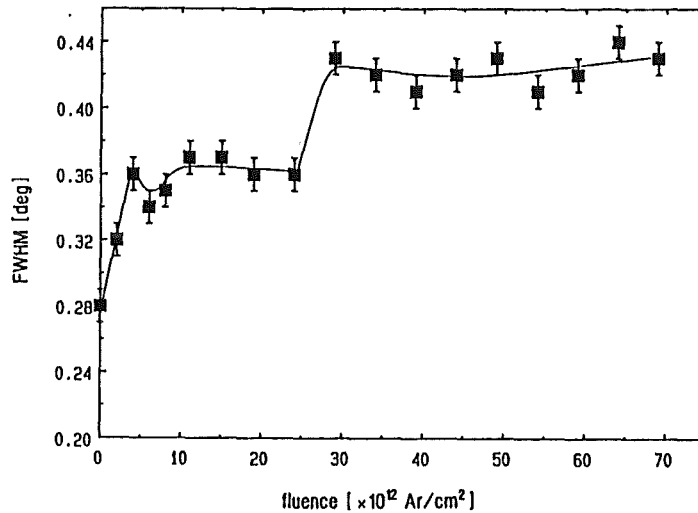


Abb. 47: Halbwertsbreite FWHM der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen

Unbestrahlt zeigt der Film eine Halbwertsbreite der Rocking-Kurve von  $0.28^\circ$ . Die Breite nimmt bis zu der Fluenz, bis zu der der Gitterparameter c konstant bleibt ( $4 \times 10^{12}$  Ar/cm $^2$ ), um  $0.08^\circ$  zu. Danach zeigt sie nach einer kleinen Relaxation, die mit dem ersten Anstieg von c verbunden ist, bis zu einer Fluenz von  $24 \times 10^{12}$  Ar/cm $^2$ , ab der der Gitterparameter c deutlich ansteigt, einen nahezu konstanten Wert. Bei der nächsten verwendeten Fluenz erhöht sich die Halbwertsbreite deutlich um  $0.07^\circ$ , um dann den erreichten Wert beizubehalten. Hier tritt, im Gegensatz zu den Protonenbestrahlungsexperimenten, kein Minimum der Halbwertsbreite beim Erreichen des Gitterparameters der tetragonalen Phase auf. Dafür gibt es eine Korrelation zwischen dem Anstieg der Halbwertsbreiten in den Rocking-Kurven und dem Anstieg des Gitterparameters c.

e) Zusammenfassung und Diskussion

Für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen wurde ein Anstieg der Gitterparameter a und c beobachtet, der erst beim Erreichen einer kritischen Defektdichte einsetzt. Der Gitterparameter c bleibt bei einem Wert, der einem Sauerstoffdefizit von 0.5

entspricht, kurz konstant. Auch hier zeigen Proben, deren Gitterparameter im unbestrahlten Zustand von denen einer vollständig sauerstoffbeladenen „123“-Probe abweichen nach Bestrahlung eine größere Gitteraufweitung als Proben, deren Gitterparameter denen einer vollständig Sauerstoff-beladenen Probe entspricht. Die Gitterparameter stiegen über die Werte der tetragonalen „123“-Phase an, wobei die Struktur aber wiederum orthorhombisch blieb. Die Ionenbestrahlung führte zur Entstehung einer Überstruktur, die sich nur in der Anordnung der Sauerstoffatome in der Basalebene von der durch Protonenbeschuß induzierten unterscheidet. Die beobachteten Intensitätsschwankungen und -abnahmen konnten nicht durch kleine Atomverlagerungen erklärt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wird geschlossen, daß ioneninduzierte Änderungen im Sauerstoffuntergitter auch bei  $\text{Ar}^{++}$ -Bestrahlungen eine große Rolle spielen. Weiterhin gibt es aber nach der Bestrahlung Gebiete, in denen alle Atomsorten der „123“-Struktur durch Kaskadeneffekte weg von ihrer ursprünglichen Position verlagert sind. Diese Gebiete sind, wie später gezeigt (s. Kap. 5.3.3) jedoch nicht gleich amorph. Sie sind in eine Matrix, in der nur Sauerstoffverlagerungen und die daraus resultierenden kleinen Kationenrelaxationen auftreten, eingebettet. Dieser Effekt führt zu einer inhomogenen und lokalen Schädigung und somit zu der beobachteten geringeren  $T_c$ -Absenkung und einer größeren Übergangsbreite zur Supraleitung als bei Protonenbestrahlungen.

### *He<sup>+</sup>-Ionen-Bestrahlungen*

Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die strukturellen Änderungen nach Bestrahlung mit  $\text{He}^+$ -Ionen eingegangen. Der Schwerpunkt der  $\text{He}^+$ -Bestrahlungsexperimente lag jedoch auf dem Amorphisierungsprozeß, der bei höheren Fluenzen einsetzt, und wird in Kap. 5.3.2 näher beschrieben.

Die Gitteraufweitung nach Bestrahlung mit  $\text{He}^+$ -Ionen wird exemplarisch für den Gitterparameter  $c$  eines  $\text{YBaCuO}$ -Films in Abb. 48 gezeigt. Mit zunehmender Fluenz steigt der Gitterparameter an und bleibt bei  $11.75 \text{ \AA}$ , was nach /15/ einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5 entspricht, kurz konstant. Danach steigt er mit erhöhter Steigung linear an. Der Wert der tetragonalen Phase wird nach einer Fluenz von  $8 \times 10^{15} \text{ He/cm}^2$  erreicht. Dieses Verhalten des Gitterparameters  $c$  stellt eine Mischung aus dem Verhalten unter Protonen- und unter  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbeschuß dar. Bei Protonenbestrahlung stieg  $c$  sofort an, blieb jedoch nicht wie bei  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlung beim Erreichen eines Wertes, der einem Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5 entspricht /15/, konstant. Gemeinsam ist allen in dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimenten, daß der Anstieg danach steiler verläuft.



Auch bei  $\text{He}^+$ -Bestrahlungen zeigten die Intensitäten der  $(00\ell)$ -Reflexe Zu- und Abnahmen mit zunehmender Fluenz, die von der Ordnungszahl des Reflexes abhängen. Die  $(h00)$ -Reflexe verschwanden ebenfalls relativ schnell. Wie schon bei den  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlungen war es auch bei  $\text{He}^+$ -Ionenbestrahlungen nicht möglich, diese Variationen im Rahmen von Simulationsrechnungen durch kleine Verlagerungen der Ba-, Cu(2)- oder der Sauerstoffatome in der Basalebene zu erklären. Nach den in Kap. 4.1 für  $\text{He}^+$ -Ionenbestrahlung ermittelten mittleren freien Weglängen und beim Stoß übertragenen Energien, kommt es hier zu wesentlich weniger Kaskaden als bei  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlungen. Doch werden wohl auch hier alle Atomsorten der "123"-Struktur aus ihrer ursprünglichen Position verlagert. So kommt es zu einer inhomogenen Schädigung, die jedoch in ihrer Art zwischen  $\text{H}^+$ - und  $\text{Ar}^{++}$ -Bestrahlungen liegen wird.

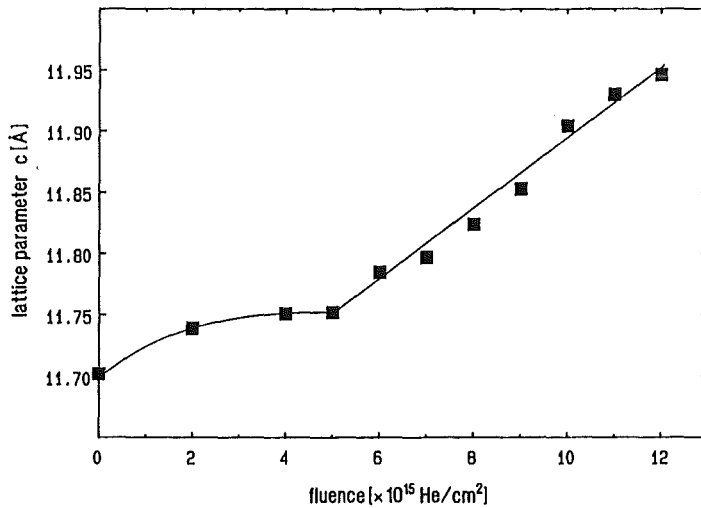


Abb. 48: Anstieg des Gitterparameters  $c$  eines mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Films mit zunehmender Fluenz

### 5.2.3 Temperexperimente

Um weitere Aufschlüsse über die durch Bestrahlung entstandenen Schäden und deren Ausheilverhalten zu bekommen, wurden an mit Protonen und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten Filmen Temperexperimente bei  $80^\circ\text{C}$  ( $p=10^{-2}$  mbar) durchgeführt. Bei dieser Temperatur beobachteten Venkatesan et al. /24,25/ an mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Filmen bei Plasmaoxidation ein teilweises Ausheilen der  $T_c$ -Degradation von einer erniedrigten Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  von 71 K auf einen Wert von 85 K, der nur noch 6 K unter dem Wert der unbestrahlten Probe liegt. Sie schlossen daraus, daß unter Bestrahlung Sauerstoff aus den Proben diffundiert und durch die Plasmaoxidation bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  wieder eingebaut werden kann. Diese Gruppe führte jedoch keine Temperversuche unter Vakuumbedingungen durch, die belegen könnten, daß Sauerstoffatome unter Bestrahlung die Probe verlassen. Im Widerspruch dazu stehen andere Experimente /26-28 /, die zeigten, daß „123“-Proben unter Bestrahlung keinen Sauerstoff verlieren. Daher wurden eigene Versuche durchgeführt. Die Proben wurden für 30 Minuten auf der erhöhten Temperatur gehalten. Eine längere Temperdauer veränderte die Ergebnisse nicht, eventuelle Diffusionsvorgänge sind daher nach 30 Minuten abgeschlossen. Die Ergebnisse werden im folgenden nach den beiden Ionensorten geordnet vorgestellt und diskutiert.

Zur Überprüfung eines eventuellen Sauerstoffverlusts beim Tempern wurde eine unbestrahlte Probe getempert. Sie zeigte nach dem Tempern denselben Widerstandsverlauf  $R(T)$  und denselben Gitterparameter  $c$  wie vor dem Tempern. Deshalb wird geschlossen, daß die Proben bei den Temperexperimenten keinen Sauerstoff verlieren.

Für Temperexperimente nach Bestrahlung mit Protonen wurde ein  $c$ -Achsen gewachsener EuBaCuO-Film ausgewählt. Die Ergebnisse zeigt Abb. 49. Nach einer Fluenz von  $16 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> trat eine Degradation der Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  auf 61 K auf, der lineare Widerstandsverlauf  $R(T)$  verschob sich zu höheren Werten. Die Übergangstemperatur konnte durch ein anschließendes Tempern um 4 K verbessert werden, der Widerstand  $R(T)$  nahm wieder kleinere Werte an. Der Gitterparameter  $c$  wurde durch die Bestrahlung deutlich vergrößert, beim anschließenden Tempern nahm er weiter zu. Durch eine zweite Bestrahlung, die zu einer Gesamtfluenz von  $32 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> führte, wurde die Übergangstemperatur weiter abgesenkt. Der Widerstand  $R(T)$  behielt nach der zweiten Bestrahlung seinen linearen Verlauf bei, der gesamte Verlauf wurde jedoch zu höheren Widerstandswerten verschoben. Nach dem anschließenden Tempern ergab sich unterhalb 80 K eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit. Oberhalb dieser

Temperatur blieb der lineare Verlauf erhalten. Die Widerstandswerte wurden durch das Tempern weiter erhöht, die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  blieb konstant. Der Gitterparameter  $c$  stieg nach der zweiten Bestrahlung nur wenig an, durch das anschließende Tempern wurde er weiter erhöht. Nach einer dritten Bestrahlung, die zu einer Gesamtfluenz von  $42 \times 10^{15} \text{ p/cm}^2$  führte, zeigte die Probe einen rein thermisch aktivierten Widerstandsverlauf  $R(T)$ . Die Widerstandswerte nahmen beim anschließenden Tempern weiter zu, wobei der thermisch aktivierte Verlauf erhalten blieb. Durch die dritte Bestrahlung wurde der Gitterparameter  $c$  wiederum erhöht, das anschließende Tempern führte zu einer weiteren Aufweitung. Durch das Tempern konnten auch keine anderen strukturellen Verbesserungen wie z.B. ein Abbau der Verspannungen, die nach den Bestrahlungen auftraten (siehe Kap. 5.3.1), erreicht werden. Der Film zeigte auch nach der dritten Bestrahlung keine amorphisierten Volumenanteile, wie die Auswertung der integralen Linienintensitäten nach der Wilson-Plot-Technik ergab.

Temperexperimente nach Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen wurden an einem  $c$ -Achsen gewachsenen YBaCuO-Film durchgeführt. Die nach den Bestrahlungen und dem anschließenden Tempern aufgenommenen Widerstandsverläufe  $R(T)$  und die zugehörigen Gitterparameter  $c$  zeigt Abb. 50. Nach Bestrahlung mit einer Fluenz von  $2 \times 10^{13} \text{ Ar/cm}^2$  war die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  auf 78 K abgesenkt, der Widerstandsverlauf  $R(T)$  blieb rein linear und verschob sich zu höheren Werten. Durch das anschließende Tempern konnte die Übergangstemperatur um 3 K verbessert werden. Der Widerstandsverlauf  $R(T)$  behielt seinen linearen Verlauf bei, die Absolutwerte konnten durch das Tempern wieder erniedrigt werden. Der Gitterparameter  $c$  stieg nach der ersten Bestrahlung an, durch das anschließende Tempern verkleinerte er sich. Nach einer zweiten Bestrahlung, die zu einer Gesamtfluenz von  $3,2 \times 10^{13} \text{ Ar/cm}^2$  führte, war die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  auf 76 K erniedrigt. Der Widerstandsverlauf  $R(T)$  war nach der zweiten Bestrahlung wiederum rein linear. Ein anschließendes Tempern verbesserte die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  um 2 K, wobei der Widerstandsverlauf  $R(T)$  rein linear blieb. Der gesamte Verlauf konnte jedoch zu kleineren Werten verschoben werden. Durch die zweite Bestrahlung wurde der Gitterparameter  $c$  weiter erhöht, das anschließende Tempern führte im Gegensatz zum Tempern nach der ersten Bestrahlung jedoch zu einer weiteren Vergrößerung. Die nach der Wilson-Plot-Technik berechneten amorphisierten Volumenanteile des Films betragen nach der ersten Bestrahlung 13%. Dieser Wert blieb im Rahmen der möglichen Fehler bei den anschließenden Temper- und Bestrahlungsexperimenten konstant.

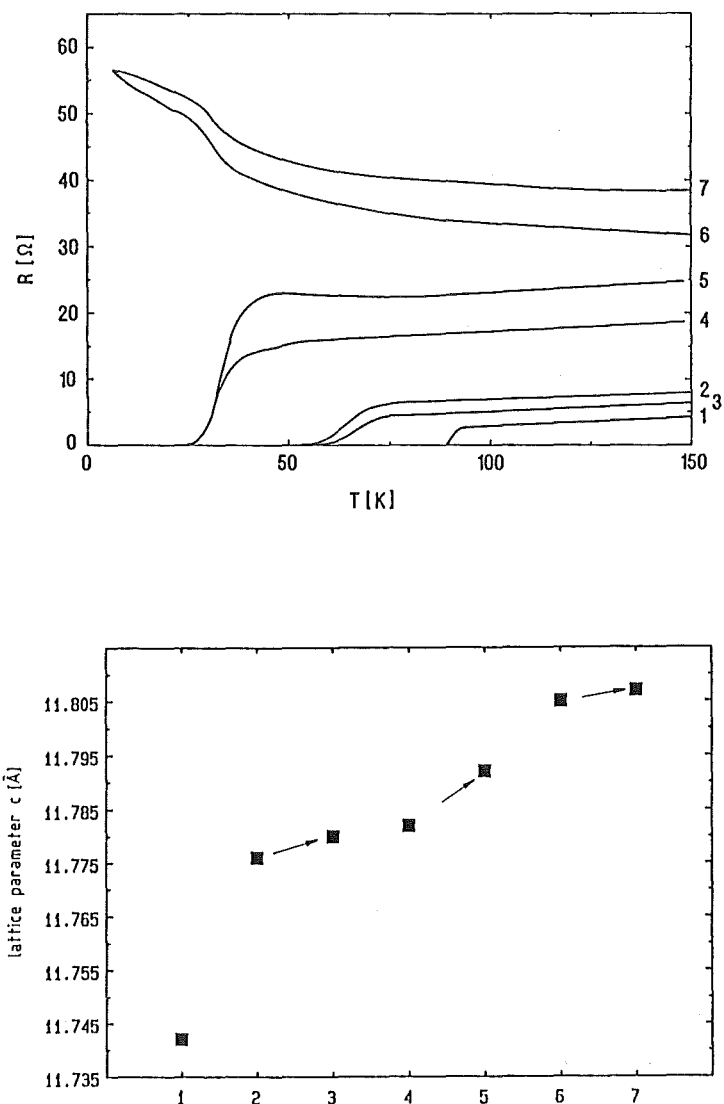


Abb. 49: Widerstandskurven (oben) und Gitterparameter  $c$  (unten) eines mit Protonen bestrahlten EuBaCuO-Films, der bei  $80^\circ\text{C}$  ( $p=10^{-2}$  mbar) getempert wurde. 1: unbestrahlt, 2: bestrahlt mit einer Fluenz von  $16 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup>, 3: getempert, 4: bestrahlt mit einer Gesamtfluenz von  $32 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup>, 5: getempert, 6: bestrahlt mit einer Gesamtfluenz von  $42 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup>, 7: getempert

Weiterhin wurde auch hier nach dem Tempern kein Abbau der Verspannungen beobachtet.

Im folgenden wird ein Modell entwickelt, das die während dieser Arbeit durchgeführten Temperexperimente als auch die von Venkatesan et al. /24,25/ durchgeführten erklären kann. Für  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlungen mit kleinen Fluenzen werden sowohl Kaskaden, in denen alle Atome der „123“-Struktur verlagert werden, als auch nur Sauerstoffverlagerungen, bevorzugt von der O(4)-Position in den CuO-Ketten auf O(5)-Plätze verursacht. Das Gebiet, in dem nur

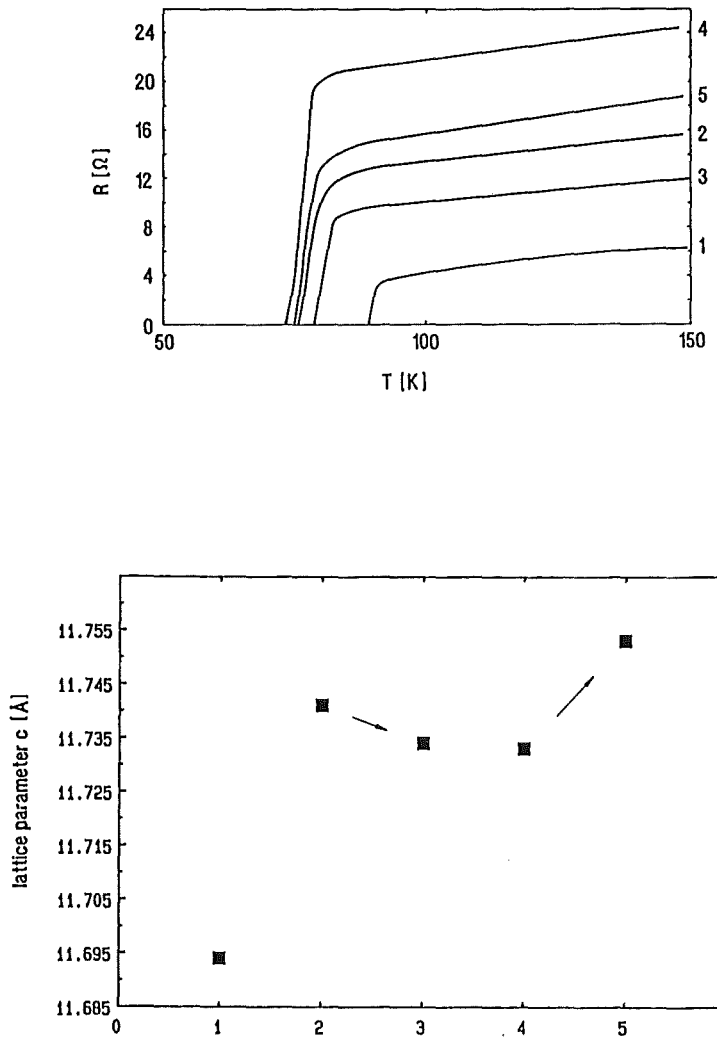


Abb. 50: Widerstandskurven (oben) und Gitterparameter  $c$  (unten) eines mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Films, der bei  $80^\circ\text{C}$  ( $p=10^{-2}$  mbar) getempert wurde. 1: unbestrahlt, 2: bestrahlt mit einer Fluenz von  $2 \times 10^{13}$  p/cm<sup>2</sup>, 3: getempert, 4: bestrahlt mit einer Gesamtfluenz von  $3.2 \times 10^{13}$  Ar/cm<sup>2</sup>, 5: getempert.

Sauerstoffatome verlagert werden, bildet eine Matrix, die die durch Kaskaden geschädigten Bereiche enthält. Letztere liegen so weit auseinander, daß die Diffusionslänge des Sauerstoffs von  $20 \text{\AA}$  bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  /86/ nicht ausreicht, um zu einem durch Kaskaden geschädigten Bereich zu diffundieren. Das verlagerte Sauerstoffatom geht daher auf seinen ursprünglichen Platz in den Cu(1)-O(4)-Ketten zurück. Dies führt zu einer Verkleinerung des Gitterparameters  $c$  und zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften.

Nach Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen mit höheren Fluenzen ist sowohl die Dichte der durch Kaskaden geschädigten Bereiche als auch die der Sauerstoffverlagerungen größer. Für Bestrahlungen mit Protonen mit niederen Fluenzen werden nur einzelne Atome verlagert (siehe Kap. 4.1), wobei es sich vorrangig um die Sauerstoffatome auf den O(4)-Positionen handelt. Jetzt tritt beim Tempern eine Diffusion der verlagerten Sauerstoffatome zueinander bzw. zu den durch Kaskaden geschädigten Gebieten auf /87/. Es bilden sich Versetzungslinien und Cluster (Blasen), in die diese Sauerstoffatome eingebaut sind, d.h. der Sauerstoff wird den Gebieten, in die er ursprünglich eingebaut war, entzogen. Dies führt dort wie beobachtet zu einer Vergrößerung des Gitterparameters  $c$ . In den Röntgendiagrammen der verwendeten Filme traten keine neuen Reflexe auf. Es wird daher geschlossen, daß die Gebiete, in die der Sauerstoff eingebaut wird, keine kristalline Phase ausbilden. Trotzdem zeigen die nun sauerstoffärmeren Gebiete zunächst eine Verbesserung der Transporteigenschaften. Berechnet man aus den mit diesen Experimenten gewonnenen Gitterparametern  $c$  ein Sauerstoffdefizit  $\delta$ , so ergeben sich Werte, für die die Sprungtemperatur  $T_c$  ein Plateau ausbildet /12,15/, d.h. hier bewirkt eine Änderung des Sauerstoffgehalts keine  $T_c$ -Änderung. So kann es durch die Wegdiffusion der Sauerstoffatome und den daraus resultierenden Relaxationen des Gitters sogar zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften kommen. Beim Tempern von Filmen, die mit höheren Fluenzen mit Protonen bestrahlt wurden, diffundieren mehr Sauerstoffatome zueinander hin und entziehen der ursprünglichen Struktur somit Sauerstoff. Dies führt zu einer Aufweitung des Gitterparameters  $c$  beim Tempern und zu einer weiteren Degradation der Transporteigenschaften. Aus den nach diesen Fluenzen berechneten Gitterparametern  $c$  ergibt sich ein Sauerstoffdefizit  $\delta$ , das außerhalb des  $T_c$ -Plateaus liegt /12,15/. Ein weiterer Sauerstoffverlust bewirkt daher eine weitere  $T_c$ -Degradation.

Die von Venkatesan et al. /24,25/ nach Plasmaoxidation bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  beobachtete deutliche Verbesserung der Transporteigenschaften  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlter  $\text{YBaCuO}$ -Filme kann ebenfalls in diesem Modell verstanden werden. Bei der Plasmaoxidation wird den Gebieten, denen bei dieser Temperatur Sauerstoff durch Wegdiffusion zu den Defekten entzogen wird, wieder Sauerstoff zugeführt. So zeigen diese Bereiche nach der Behandlung fast kein Sauerstoffdefizit und nahezu die Transporteigenschaften der unbestrahlten Probe.

Zusammenfassend läßt sich für die während dieser Arbeit durchgeführten Temperexperimente sagen, daß die durch Bestrahlung degradierten Transporteigenschaften nach Bestrahlung in einem niederen Fluenzbereich, die zu einer  $T_c$ -

Absenkung auf minimal 60 K führt, wieder verbessert werden können. Die Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  konnte hierbei maximal um 4 K angehoben werden. Bei Bestrahlung mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen konnte auch die durch Bestrahlung induzierte Gitteraufweitung teilweise rückgängig gemacht werden. Tempern nach Bestrahlungen mit höheren Fluenzen, die in einer Absenkung der Sprungtemperatur auf Werte unter 60 K resultierte, führte zu einer weiteren Degradation der Transporteigenschaften. Die beobachteten Effekte konnten in einem Modell, das keine Sauerstoffdiffusion aus den Proben während der Bestrahlung voraussetzt, erklärt werden. Der Sauerstoffgehalt der Proben ist diesem Modell nach während der Bestrahlung und dem anschließenden Tempern konstant. Die von Venkatesan et al. /24,25/ beobachtete Verbesserung der Übergangstemperatur  $T_c^{\text{mid}}$  um 14 K bei Plasmaoxidation kann ebenfalls in diesem Modell verstanden werden.

### 5.3 Amorphisierungsprozeß

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Änderungen der Transporteigenschaften und der Struktur nach Ionenbeschuß mit kleinen Fluenzen gezeigt. Für größere Fluenzen trat zum ersten Mal ein Achsenabschnitt im Wilson-Plot (siehe Kap. 3.7.2) auf. Dieser läßt Rückschlüsse auf amorphisierte Volumenanteile zu. Für das Eintreten einer ioneninduzierten Amorphisierung sind mehrere Prozesse denkbar, die von der verwendeten Ionensorte abhängen können /45/. Um Aufschlüsse über diese Mechanismen und den Verlauf der Amorphisierung mit zunehmender Fluenz in den „123“-Materialien zu bekommen, wurden Bestrahlungsexperimente mit  $\text{H}^+$ -,  $\text{He}^+$ - und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen durchgeführt. Weiterhin werden diese Kenntnisse zum Einsatz der ioneninduzierten Amorphisierung zur Strukturierung, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde (siehe Kap. 3.4), benötigt. Im folgenden werden die erzielten Ergebnisse nach Ionensorten geordnet vorgestellt und anschließend diskutiert.

#### 5.3.1 Protonen-Bestrahlungsexperimente

Für den in Kap. 5.2.2 besprochen c-Achsen gewachsenen  $\text{GdBaCuO}$ -Film zeigt Abb. 51 den (007)-Reflex mit zunehmender Fluenz. Die Reflexe bis zu einer Fluenz von  $11 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$  wurden schon in Abb. 30 gezeigt. Man erkennt eine deutliche Linienverschiebung, eine Linienverbreiterung und eine Intensitätsabnahme, die bei einer Fluenz von  $9 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$  einsetzt. Aus den Röntgendiagrammen lassen sich mehrere physikalische Größen bestimmen, die im folgenden gezeigt werden.

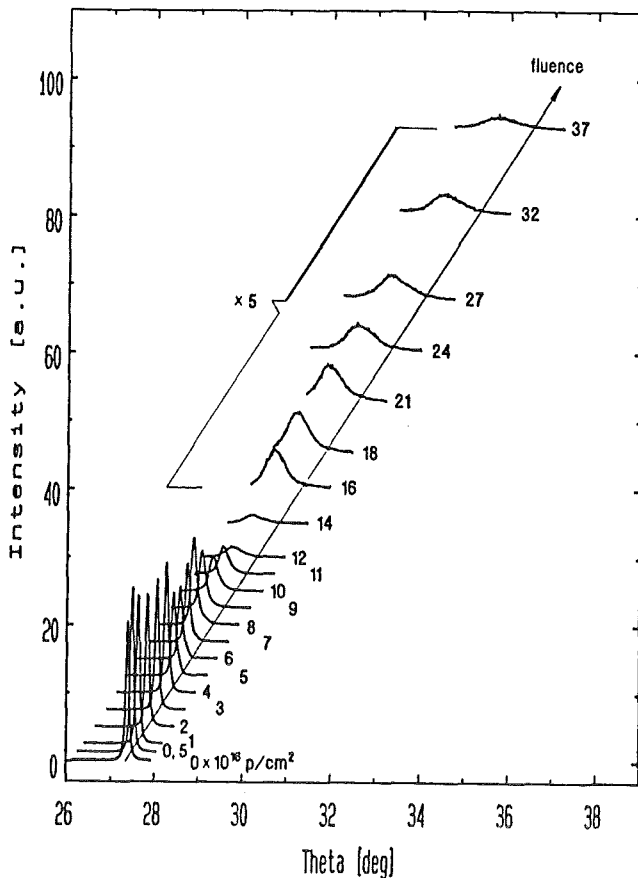


Abb. 51:  
(007)-Reflex eines mit Protonen bestrahlten c-Achsen orientierten GdBaCuO-Films mit zunehmender Fluenz, aufgenommen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie

Die aus den Intensitäten mit der Wilson-Plot-Technik bestimmten amorphisierten Volumenanteile mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 52. Man erkennt ein abruptes Einsetzen der Amorphisierung bei einer Fluenz von  $9 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$ , bei der die Intensität der Reflexe deutlich abnahm.

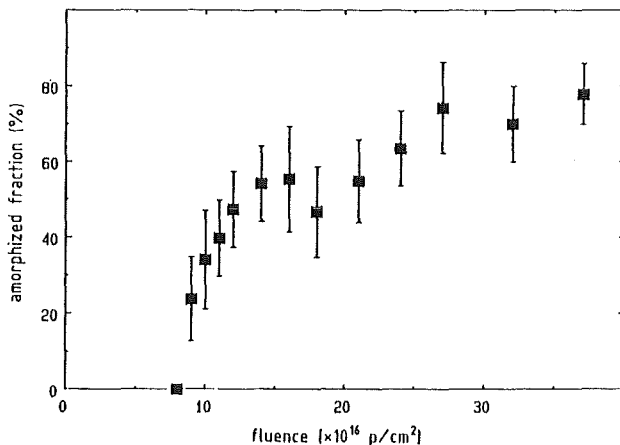


Abb. 52  
Amorpher Volumenanteil eines Protonen-bestrahlten GdBaCuO-Films als Funktion der Fluenz

In Kap. 5.2.2 wurden kleine Änderungen der Intensität durch ioneninduzierte Änderungen von Atompositionen, die sich auf die Struktur faktoren auswirken, erklärt. Ab der erwähnten Fluenz nahm die Intensität der Röntgenreflexe jedoch stark ab. Bei kleinen Fluenzen auftretende Änderungen der Struktur faktoren wurden deshalb bei der Auswertung nach der Wilson-Plot-Technik vernach-



lässigt. Die amorphisierten Volumenanteile steigen schnell bis auf etwa 50% an, danach nehmen sie wesentlich langsamer zu und sättigen bei einem Wert von 80%. Wie Abb. 51 zeigt, ist nach Bestrahlung mit einer Fluenz von  $3.7 \times 10^{17}$  p/cm<sup>2</sup> noch deutlich der (005)-Reflex der kristallinen Phase erkennbar. In /79/ wurden nach Bestrahlung mit Protonen nach einer Fluenz von  $4 \times 10^{17}$  p/cm<sup>2</sup> ebenfalls noch deutliche Reflexe der kristallinen Phase beobachtet. Aufgrund dieser Beobachtung wird geschlossen, daß bei Bestrahlungen mit Protonen bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen der Defektproduktion und einem Ausheilen der erzeugten Defekte erreicht wird. Zum Erreichen einer vollständigen Amorphisierung sind daher das Erreichen einer kritischen Defektdichte oder Kaskadeneffekte notwendig. Wie die nachfolgenden Bestrahlungsexperimente mit He<sup>+</sup>- und Ar<sup>++</sup>-Ionen zeigen, wird mit diesen Ionen eine vollständige Amorphisierung der Filme erreicht.

Die Steigungen  $m$  der Ausgleichsgeraden der Wilson-Plots, die ein Maß für die statischen Verlagerungen der Gitteratome darstellen, sind in Abb. 53 als Funktion der Fluenz aufgetragen. Man erkennt auch hier zwei Bereiche: Nach einem abrupten Einsetzen nimmt die Steigung bis auf einen Wert von etwa  $7.5 \text{ \AA}^2$  zu, danach bleibt sie annähernd konstant. Wie in Kap. 3.7.2 beschrieben, hängt der mit dieser Methode bestimmte statische Debye-Waller-Faktor (DWF) von einer Summe über die statischen Verlagerungen aller Gitteratome um einen Defekt ab. Nur im Fall kleiner lokaler Verlagerungen wird der DWF proportional zum mittleren Auslenkungsquadrat wie im Fall thermischer Schwingungen. Die Berechnung der statischen Verlagerungen, die hier in dieser Näherung einen Maximalwert von  $0.22 \text{ \AA}$  ergeben, kann jedoch aufgrund der Näherung sehr fehlerbehaftet sein. In unmittelbarer Nähe des verlagerten Atoms, hier speziell des O(4)-Atoms, können die Verlagerungen wesentlich größer sein.

Den aus den Linienlagen berechneten Anstieg des Gitterparameters  $c$  mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 54. Der Verlauf für kleine Fluenzen wurde schon in Kap. 5.2.2 diskutiert. Die aus den Linienbreiten berechneten Verspannungen in  $c$ -Richtung sind in Abb. 55 dargestellt. Unbestrahlt zeigen alle in dieser Arbeit verwendeten SEBaCuO-Filme Verspannungen unter 0.2%, was die gute Gitteranpassung der „123“-Struktur zum SrTiO<sub>3</sub>-Substrat widerspiegelt. Ein Zusammenhang zwischen den Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven, die ein Maß für die Verteilung der Netzebenen um die Wachstumsnormale sind, und den Verspannungen konnte nicht ermittelt werden. Die Kurven in Abb. 54 und Abb. 55 zeigen prinzipiell mit zunehmender Fluenz denselben Verlauf. Sie steigen mit zunehmender Fluenz stetig an. Der Wert des Gitterparameters nimmt ab einer Fluenz von  $14 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> einen konstanten Wert von  $12 \text{ \AA}$  an. Ab dieser Fluenz zeigt sich

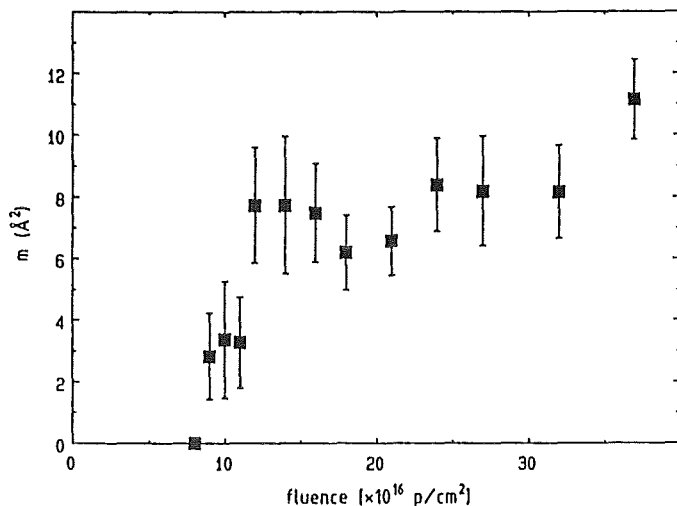


Abb. 53  
Steigung  $m$  der Ausgleichsgeraden in den Wilson-Plots als Maß der statischen Verlagerungen der Gitteratome für einen Protonen-bestrahlten GdBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen

auch im Verlauf der Verspannungen bei einem Wert von etwa 0.35% ein Plateau. Ab einer Fluenz von  $24 \times 10^{16} \text{ p/cm}^2$  steigen beide Werte wieder an. Der Gitterparameter erreicht zuletzt eine Maximalwert von etwa  $12.13 \text{ \AA}$ , die Verspannungen einen Wert von 0.7%. Der Gitterparameter ist ein Maß für die langreichweitige Korrelationen der Atompositionen. Änderungen des Gitterparameters

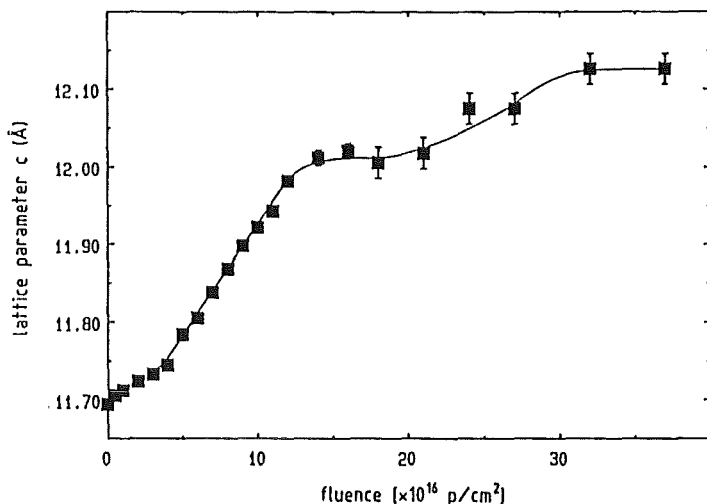


Abb. 54:  
Gitterparameter  $c$  für einen Protonen-bestrahlten GdBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen

geben daher Auskunft über die langreichweitigen elastischen Verzerrungsfelder, d.h. die makroskopische Deformation des Gitters. Es wird daher geschlossen, daß die beobachtete Gitteraufweitung mit zunehmender Fluenz auf den Einbau von verlagerten Atomen der "123"-Struktur, im besonderen von O(4)-Atomen auf O(5)-Plätze zurückzuführen ist. Durch Röntgendiffraktometrie kann nur eine Gitteraufweitung der Bereiche, die noch kristallin und somit periodisch angeordnet sind, gemessen werden; über eine Volumenzu- oder -abnahme der amorphen Bereiche kann mit dieser Methode keine Aussage getroffen werden.

Aus der Kombination des Anstiegs der amorphisierten Anteile (Abb. 52) und der Verspannungen (Abb. 55) lassen sich Rückschlüsse über den Mechanismus,

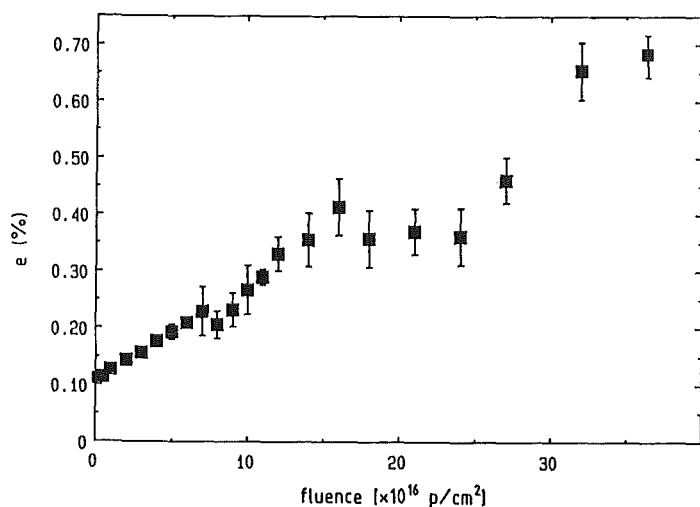


Abb. 55:  
Verspannungen in c-Richtung für einen Protonenbestrahlten GdBaCuO-Film als Funktion der Fluenz

der zum abrupten Einsetzen der Amorphisierung führt, ziehen. Abb. 56 zeigt beide für niedere Fluenzen.

Die Verspannungen nehmen bis zu einer Fluenz von  $7 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> linear zu. Bei der nächsten verwendeten Fluenz zeigt sich eine schwache Abnahme. Danach ergibt sich wieder ein Anstieg. Ab einer Fluenz von  $9 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> ergaben sich zum ersten Mal amorphisierte Volumenanteile in diesem Film. Es zeigt sich somit ein Zusammenhang zwischen der Abnahme von Verspannungen und einer eintretenden teilweisen Amorphisierung des Films (Akkumulationsmodell). Dieser wird bei den im folgenden beschriebenen He<sup>+</sup>-Ionenbestrahlungsexperimenten noch deutlicher. Das abrupte Einsetzen einer Amorphisierung kann mit einem von Linker /88,89/ vorgeschlagenen Modell für die Ionenimplantation, das in Übereinstimmung mit einem theoretischen Modell von Egami und Waseda /90/ steht, verstanden werden. In den Filmen werden durch die Bestrahlungen Atome der "123"-Struktur auf Zwischengitterplätze verlagert und bauen dort lokale Verspannungen auf. Erreichen diese Verspannungen einen Schwellenwert, so ist es für das System energetisch günstiger, in eine andere kristalline Phase überzugehen oder teilweise zu amorphisieren. Das räumliche Ausmaß, über das die Energie minimiert wird, d.h. die Größe der amorphisierten Bereiche bzw. der neu entstandenen kristallinen Phase, hängt hierbei von der Fluenz, der Art der Schädigung und der Temperatur ab. Da bei den Experimenten keine zusätzlichen Röntgenreflexe in den Beugungsdiagrammen auftraten, die auf eine Phasenumwandlung in eine andere kristalline Phase hindeuten würden, ist eine abrupt einsetzende Amorphisierung der Filme, die mit einer Spannungsabnahme verbunden ist, die einzige verbleibende Erklärungsmöglichkeit.

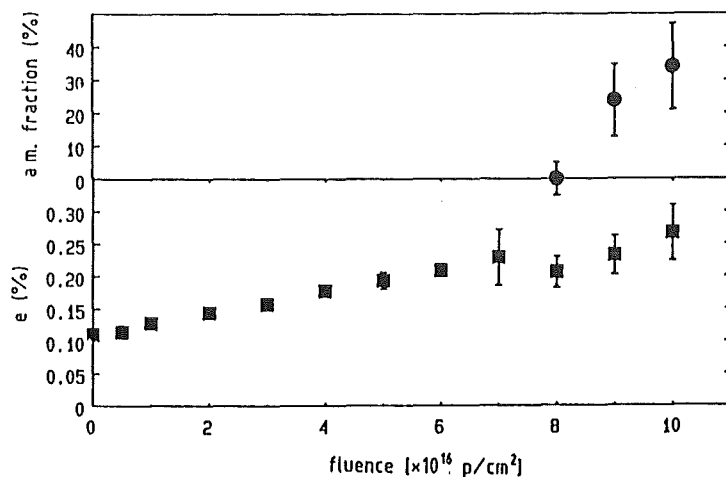


Abb. 56: Verspannungen in c-Richtung (unten) und amorphisierte Volumenanteile (oben) für einen mit Protonen bestrahlten c-Achsen gewachsenen GdBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen

Neben den Verspannungen können aus den Linienbreiten auch Werte für die kohärent streuenden Bereiche des Films in c-Richtung bestimmt werden. Diese zeigt Abb. 57 mit zunehmender Fluenz. Bis zum Einsetzen der teilweisen Amorphisierung des Films ist der Wert im Rahmen der Fehler konstant und mit der durch Rutherford-Rückstreuanalyse bestimmten Schichtdicke im Rahmen der Fehlermöglichkeiten identisch. Dies zeigt wiederum die gute Wachstumsqualität der verwendeten Schichten. Bei einer Fluenz von  $8 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> nimmt sie stark ab. Diese Abnahme beim Einsetzen der Amorphisierung wurde bei allen Bestrahlungsexperimenten unabhängig von der Ionensorte beobachtet. Bei großen Fluenzen nimmt die Größe der kohärent streuenden Bereiche einen Minimalwert von ca. 100 Å an.

Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex zeigt Abb. 58. Auch hier wurde der Verlauf für kleine Fluenzen schon in Kap. 5.2.2 diskutiert. Ab einer Fluenz von  $8 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> nimmt die Mosaikverteilung stark zu. Die Relaxation der Verspannungen wie die Zunahme der Mosaikverteilung bei dieser Fluenz zeigt, daß durch die teilweise Amorphisierung des Films die Netzebenen der noch kristallinen Teile stark gegeneinander verkippt werden. Durch diese Versetzungen zerfallen, wie Abb. 57 zeigt, die ursprünglich großen kristallinen Gebiete in kleine. Diese sind jetzt von amorphisierten Bereichen umgeben. Der Verlauf der Mosaikverteilung zeigt ebenfalls ein kleines Plateau, was die Korrelation des Gitterparameters, der Verspannung und der Mosaikverteilung aufzeigt.

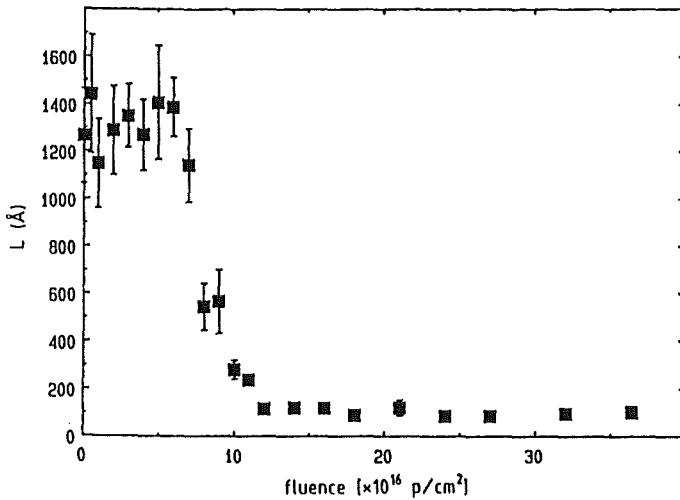


Abb. 57  
Größe der kohärent streuenden Bereiche in c-Richtung eines Protonen-bestrahlten GdBaCuO-Films für verschiedene Fluenzen

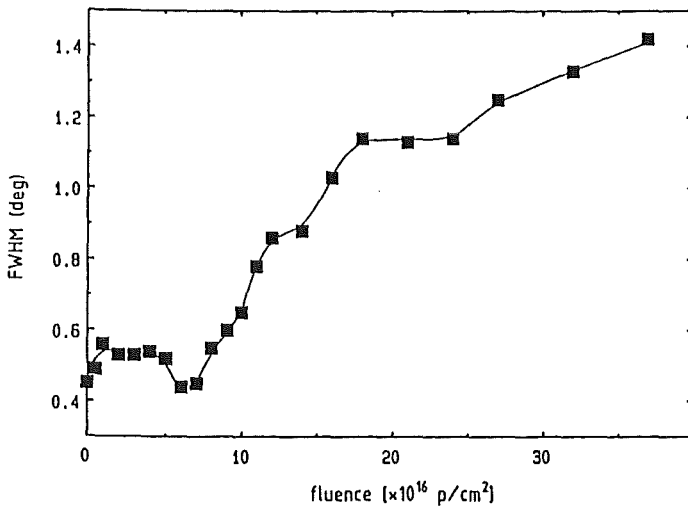


Abb. 58  
Halbwertsbreite FWHM der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex für einen Protonen-bestrahlten GdBaCuO-Film für verschiedene Fluenzen

In Zusammenarbeit mit der ETH Zürich /81/ wurden an den Filmen, von denen in Kap. 5.2.2 Elektronendiffraktometrie-Bilder gezeigt wurden, zur Aufklärung der Amorphisierungsprozesse auch TEM-Aufnahmen in Aufsicht auf die Proben aufgenommen. Abb. 59 zeigt eine solche Aufnahme für den mit einer Fluenz von  $13.4 \times 10^{16}$  p/cm $^2$  bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Film. Die nach der Wilson-Plot-Technik bestimmten amorphisierten Volumenanteile betragen 14%. Deutlich zu sehen ist ein variierender Kontrast, der auf eine gestörte Kristallstruktur hinweist. Die Punktpositionen der Atome bilden keine "schöne" gerade Linie mehr wie bei unbestrahlten Filmen, vielmehr sind die Atome anscheinend innerhalb des Kristallgitters durch die Bestrahlung geringfügig verschoben. Diese kleinen Verschiebungen können als die mit der Wilson-Plot-Technik beobachteten statischen Verlagerungen gedeutet werden. Im Rahmen der Auflösung sind keine amorphisierten Bereiche erkennbar. Es ist daher anzu-

nehmen, daß sich im Film Volumina mit kleinen Dimensionen bilden, die amorphisieren

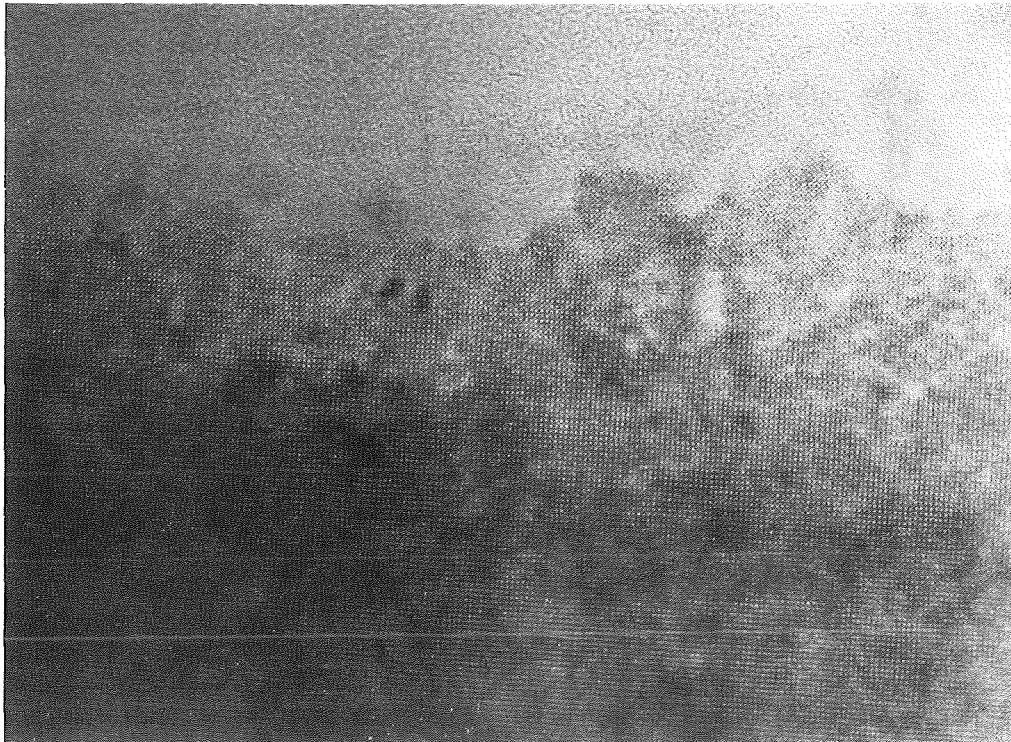


Abb. 59 TEM-Aufnahme eines mit einer Fluenz von  $13.4 \times 10^{16}$  p/cm<sup>2</sup> bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films in Aufsicht (Maßstab: 1 cm  $\approx$  50 Å).

### 5.3.2 He<sup>+</sup>-Bestrahlungsexperimente

Schon bei der Degradation der Transporteigenschaften und der Struktur nach Ionenbeschuß in einem niederen Fluenzbereich zeigte sich, daß die Ausgangsqualität der Filme eine wichtige Rolle spielt. Daher wurden, um weitere Aufschlüsse über das Einsetzen der Amorphisierung und deren Verlauf zu bekommen, zwei Filme verschiedener Wachstumsgüte mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlt. Röntgenspektren, die für diese Filme im unbestrahlten Zustand in Seemann-Bohlin-Beugungsgeometrie aufgenommen wurden und somit eine Aussage über polykristalline Anteile und Fremdphasen in den Filmen liefern, sind in Abb. 60 wiedergegeben. Für Film 2 ist der (005)-Reflex von YBaCuO stärker ausgeprägt als für Film 1. Der zum (005)-Reflex gehörige Einfallswinkel des Strahls beträgt 19.3°. Die Differenz von über 9° zum Einfallswinkel  $\gamma$  von 10° des Strahls zur Schichtoberfläche in dieser Geometrie zeigt, daß es in diesem Film mehr Körner als in Film 1 gibt, die schlecht orientiert zur [001]-Wachstumsrichtung gewachsen sind. Deutlich wird dies auch in den in Abb. 68 dargestellten Mosaikverteilungen, die durch Rocking-Kurven über den (005)-Reflex gemessen wurden. Film 2 zeigt

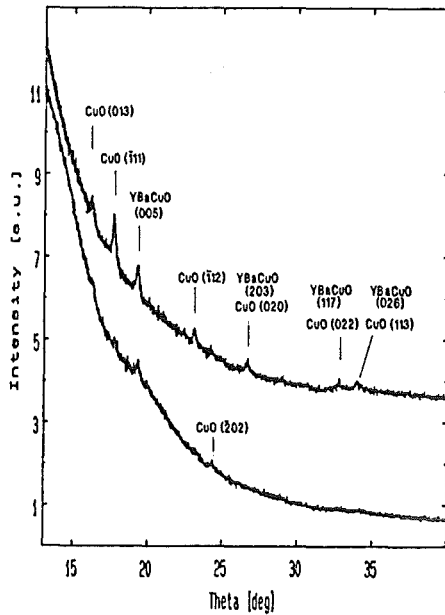


Abb. 60  
Röntgenspektren zweier unbestrahlter YBaCuO-Filme, aufgenommen in Seemann-Bohlin-Beugungsgeometrie: Film 2 (oben), Film 1 (unten)

weiterhin viel mehr polykristalline Anteile und CuO-Ausscheidungen als Film 1. Beide Filme wurden unter  $0^\circ$  zur Wachstumsnormalen bestrahlt.

Für Film 1 zeigt Abb. 61 den (005)-Reflex, aufgenommen in Bragg-Brentano-

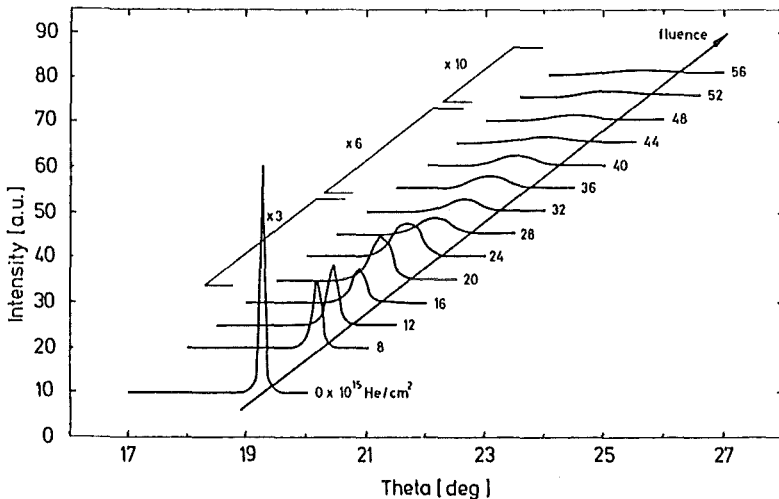


Abb. 61  
(005)-Reflex eines mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Films (Film 1) mit zunehmender Fluenz, aufgenommen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie

Beugungsgeometrie, für verschiedene Fluenzen. Wie schon bei den Protonenbestrahlungsexperimenten ist hier ebenfalls eine deutliche Linienverschiebung, eine Linienverbreiterung und eine Intensitätsabnahme erkennbar. Mit zunehmender Fluenz verschwindet der Reflex völlig.

Die ioneninduzierten amorphisierten Volumenanteile der beiden Filme mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 62. Wie schon bei den Protonenbestrahlungen

zeigen die Filme ein abruptes Einsetzen der Amorphisierung. Ihr Wert steigt auf etwa 40 Volumenprozent an. Nach einem kleinen Plateau zeigen die Filme ab einer Fluenz von  $2 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> immer mehr amorphisierte Volumenanteile. Sie sind bei einer Fluenz von  $5 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> vollständig amorph.

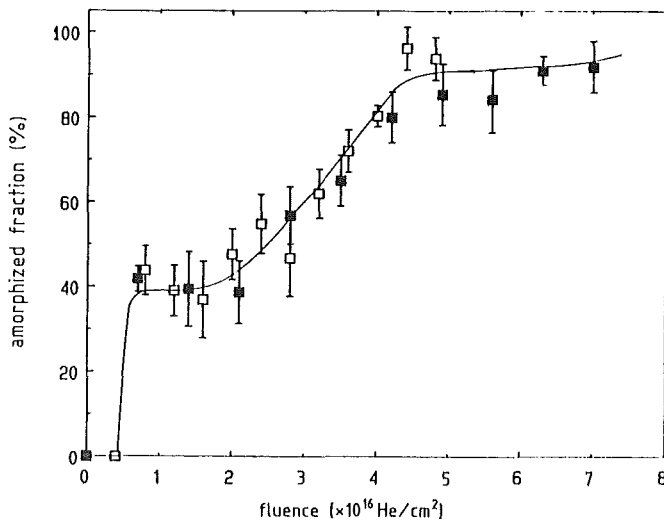


Abb. 62  
Amorpher Volumenanteil zweier mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlter YBaCuO-Filme als Funktion der Fluenz (Film 1 (□), Film 2 (■)).

Die Steigungen  $m$  der Ausgleichsgeraden der Wilson-Plots, die ein Maß für die statischen Verlagerungen sind, sind in Abb. 63 dargestellt. Für beide Proben nimmt die Steigung mit zunehmender Fluenz zu, wobei der Anstieg für Film 1 wesentlich steiler ist. Es ergibt sich für beide Proben im Vergleich zu den amorphisierten Anteilen mit zunehmender Fluenz kein Plateau. Beide Proben erreichen Maximalwerte von etwa  $39 \text{ \AA}^2$ .

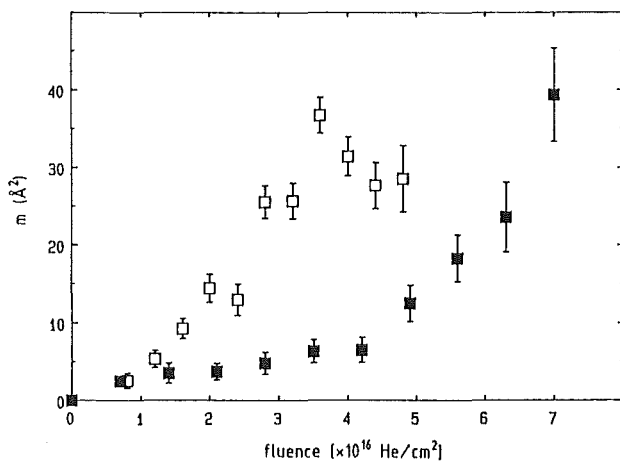


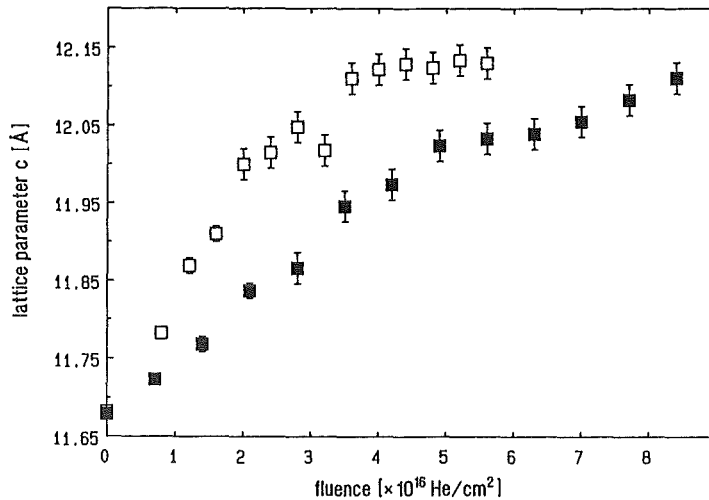
Abb. 63  
Steigung  $m$  der Ausgleichsgeraden in den Wilson-Plots als Maß der statischen Verlagerungen der Gitteratome für zwei mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlte YBaCuO-Filme als Funktion der Fluenz (Film 1: □, Film 2: ■).

Die Gitterparameter  $c$  beider Filme bei verschiedenen Fluenzen sind in Abb. 64 dargestellt. Die Werte der tetragonalen Phase /15/ wurden bei einer Fluenz von  $1 \times 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> (Film 1) bzw.  $19 \times 10^{15}$  p/cm<sup>2</sup> (Filme 2) erreicht. Beide Filme zeigen einen nahezu linearen Anstieg des Gitterparameters  $c$  mit der Fluenz bis ein Wert



von etwa 12 Å erreicht wird, danach bleibt der Wert konstant und steigt zuletzt auf einen Maximalwert an. Der aufgrund des Verschwindens der Reflexe letzte meßbare Wert lag bei 12.12 Å.

Abb. 64  
Gitterparameter  $c$  zweier mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlter Filme mit zunehmender Fluenz: Film 1 (□), Film 2 (■)



Die Verspannungen der Filme mit zunehmender Fluenz sind in Abb. 65 dargestellt. Beide Filme haben unbestrahlt annähernd denselben Wert. Für beide Filme steigen die Verspannungen mit zunehmender Fluenz im Rahmen der Fehler linear an, wobei der Anstieg für Film 1 steiler verläuft. Diese stärkeren Verspannungen führen, wie oben beschrieben, auch zu einem schnelleren Anstieg des Gitterparameters  $c$  in Film 1 mit zunehmender Fluenz. Beide Filme erreichen einen Maximalwert der Verspannungen von etwa 1%, bei Fluenzen, bei denen der Gitterparameter einen Wert von 12.0 Å erreicht..

Das abrupte Einsetzen einer Amorphisierung kann, wie schon erwähnt, für alle während dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimente mit einem Akkumulationsmodell /88,89/ verstanden werden. Abb. 66 zeigt für einen  $c$ -Achsen gewachsenen YBaCuO-Film, der mit  $\text{He}^+$ -Ionen bestrahlt wurde, die Verspannungen und die amorphisierten Volumenanteile mit zunehmender Fluenz. Man erkennt eine deutliche Zunahme der Verspannung bis zu einer Fluenz von  $9 \times 10^{15}$  He/cm $^2$ . Danach ergibt sich eine starke Abnahme, die mit einem Einsetzen der Amorphisierung verbunden ist. Es zeigt sich somit wiederum, daß es beim Erreichen eines Schwellenwertes für die Verspannungen für das System energetisch günstiger ist, teilweise zu amorphisieren und dadurch

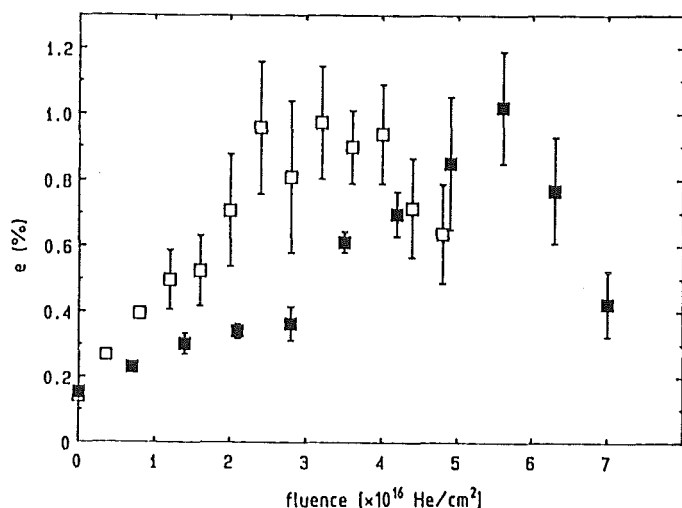


Abb. 65  
Verspannungen in c-Richtung für Film 1 ( $\square$ ) und Film 2 ( $\blacksquare$ ) mit zunehmender He $^+$ -Fluenz

Verspannungen abzubauen. Da He $^+$ -Ionen die Proben inhomogener als Protonen schädigen, resultiert daraus eine inhomogene Spannungsverteilung. Diese wiederum führt dazu, daß das Volumen über das Energie beim Spannungsabbau minimiert wird mit 40 Volumenprozent kleiner als das bei Protonenbestrahlungen mit einem Wert von 50 Volumenprozent ist.

Wie ein Vergleich mit den in Abb. 65 dargestellten Verspannungswerten zeigt, hängt die abrupt einsetzende Amorphisierung nicht vom Erreichen eines kritischen Wertes für die Verspannungen ab. So zeigt Film 1 wie der im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Film beim Erreichen eines Wertes von etwa 0.5% für die Verspannungen zum ersten Mal eine teilweise Amorphisierung. Film 2 dagegen, der mehr polykristalline Anteile enthält, amorphisiert schon beim halben Wert teilweise. Diese polykristallinen Anteile bauen die Spannungen durch die vielen vorhandenen Korngrenzen anscheinend ab. Auch die Degradation der strukturellen Eigenschaften, wie z.B. der Anstieg des Gitterparameters c, sind durch diesen Effekt verlangsamt.

Ein weiteres Beispiel hierfür sind die Größen der kohärent streuenden Bereiche, die Abb. 67 zeigt. Für beide Filme nehmen die Werte ab dem Einsatz der Amorphisierung mit zunehmender Fluenz ab, wobei der Abfall für Film 1, der weniger polykristalline Anteile enthält, schneller erfolgt. Beide Filme erreichen einen Endwert von etwa 160 Å.

Für Fluenzen oberhalb von  $48 \times 10^{15}$  He/cm $^2$  bzw.  $7 \times 10^{16}$  He/cm $^2$  konnten aufgrund des Verschwindens aller (00 $\ell$ )-Reflexe außer des (005)-Reflexes keine Verspannungen und Größen der kohärent streuenden Bereiche mehr bestimmt werden, da nach dem in Kap. 3.7.3 beschriebenen Verfahren hierzu die Linienbreiten von mindestens zwei Reflexen derselben Ordnung benötigt werden.

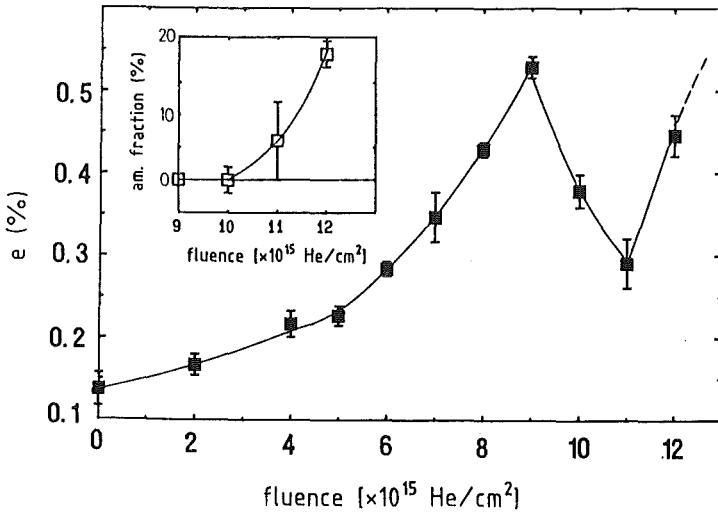


Abb. 66  
Verspannungen in c-Richtung und amorphisierte Volumenanteile für einen mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlten YBaCuO-Film mit zunehmender Fluenz

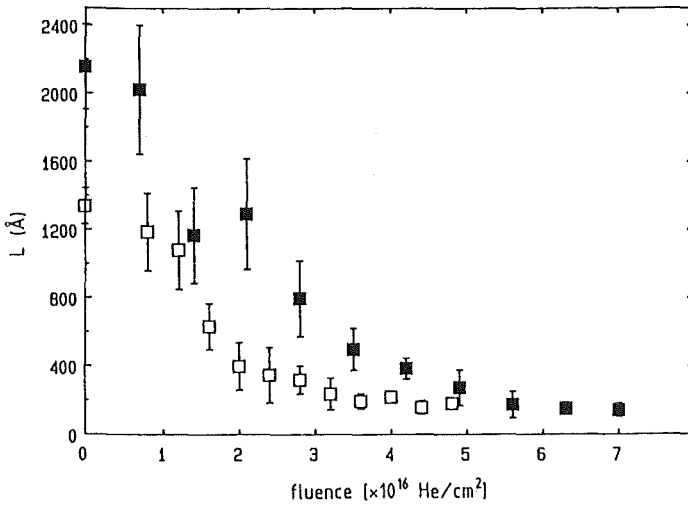


Abb. 67  
Größe der kohärent streuenden Bereiche in c-Richtung für zwei mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlte YBaCuO-Filme mit zunehmender Fluenz: Film 1 (□), Film 2 (■)

Die Mosaikverteilung der zwei Filme um die c-Achsen-Wachstumsrichtung, gemessen durch Rocking-Kurven über den (005)-Reflex, zeigt Abb. 68. Unbe-

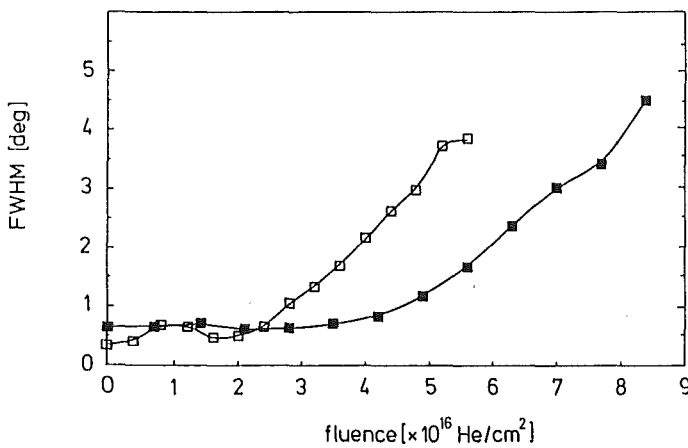


Abb. 68  
Halbwertsbreite FWHM der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex für Film 1 (□) und Film 2 (■) mit zunehmender Fluenz

strahlt zeigt Film 1 eine Verteilung von  $0.32^\circ$ , Film 2 zeigt mit einem Wert von  $0.64^\circ$  eine schlechtere Wachstumsqualität, wie dies auch schon in den Seemann-Bohlin-Röntgendiagrammen deutlich wurde. Für beide Filme ergibt sich eine deutliche Zunahme der Mosaikverteilung ab einer Fluenz von  $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ , bei der die amorphisierten Volumenanteile nach Erreichen eines Plateaus wieder zunahmten. Der für Film 1 beobachtete leichte Anstieg in einem niederen Fluenzbereich kann möglicherweise ebenfalls durch das in Abb. 41 für eine Neuorientierung der Netzebenen nach Protonenbeschuss vorgeschlagene Modell erklärt werden.

### 5.3.3 $\text{Ar}^{++}$ -Bestrahlungsexperimente

Der (005)-Reflex eines mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten c-Achsen-gewachsenen YBaCuO-Films, aufgenommen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie, ist für verschiedene Fluenzen in Abb. 69 dargestellt. Auch hier ist eine Linienverschiebung, eine Linienverbreiterung und eine Intensitätsabnahme zu erkennen; diese Effekte sind jedoch nicht so groß wie bei den Bestrahlungsexperimenten mit Protonen und  $\text{He}^+$ -Ionen.

Die amorphisierten Volumenanteile des Films mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 70. Nach dem abrupten Einsetzen der teilweisen Amorphisierung des Films auf einen Wert von etwa 30 Volumenprozent zeigt sich auch hier ein Plateau. Erst ab einer Fluenz von  $12 \times 10^{13} \text{ Ar/cm}^2$  steigen die amorphisierten Volumenanteile wieder deutlich an. Das Einsetzen der Amorphisierung kann für  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen mit einem von Gibbons /75/ vorgeschlagenen Modell für Ionenbestrahlungen an Halbleitern verstanden werden. Nach diesem Modell erzeugt jedes einfallende Ion einen zylindrischen Cluster der Grundfläche A, der durch die ganze Probe

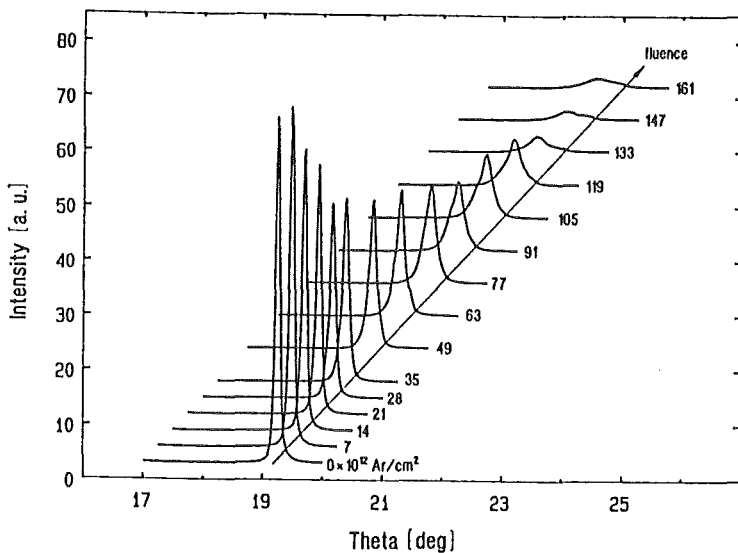


Abb. 69  
(005)-Reflex eines mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films mit zunehmender Fluenz, aufgenommen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie

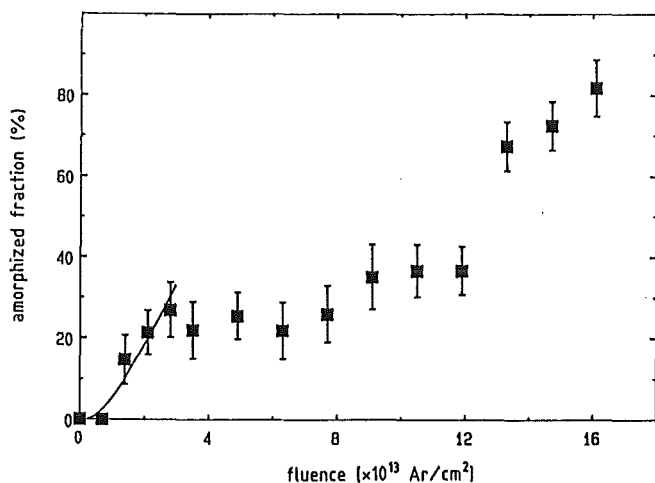


Abb. 70  
Amorpher Volumenanteil eines mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Films als Funktion der Fluenz; die nach /75/ berechnete Exponentialfunktion mit  $n=2$  und  $R_{\text{am}}=11 \text{ \AA}$  ist ebenfalls eingezeichnet.

geht. Diese Cluster sind jedoch noch nicht amorph, sondern bauen Verspannungen in dem Film auf. Erst wenn  $n$  solche Cluster überlappen, ergibt sich ein amorpher Bereich. Die Entstehung dieser amorphen Bereiche kann durch Differentialgleichungen beschrieben werden, deren Lösungen sich folgendermaßen darstellen lassen:

$$\alpha = 100\% - \left[ 1 - \left( \sum_{\ell=0}^n \frac{(A\emptyset)^\ell}{\ell!} e^{-A\emptyset} \right) \right] \quad (63)$$

wobei gilt:  $\alpha$ : amorphisierte Anteile in Prozent  
 $n$ : Anzahl der Cluster, die beim Eintreten der Amorphisierung überlappen  
 $\emptyset$ : Fluenz

Nach diesem Modell überlappen beim Eintreten der Amorphisierung nach  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbeschuß zwei Cluster mit einem Radius  $R_{\text{am}}$  von  $11 \text{ \AA}$ . Die so erhaltene Kurve ist ebenfalls in Abb. 70 eingezeichnet.

Der in Kap. 5.2.1 aus dem Anstieg des spezifischen Widerstands unter  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlung berechnete Clusterradius  $R_{\text{el}}$  betrug  $20 \text{ \AA}$  und war somit etwas größer als  $R_{\text{am}}$ . Dies ist in Übereinstimmung mit dem von Gibbons /75/ vorgeschlagenen Modell für Halbleiter. Die strukturell veränderten Cluster mit einem Radius  $R_{\text{am}}$  bilden um sich ein Volumen, das nur wenige oder keine Ladungsträger enthält. So steigt der "elektrische" Clusterradius auf  $R_{\text{el}}$  an. Die Clusterradien sind auch in Übereinstimmung mit den in Kap. 4.2 berechneten Größen für die mittlere freie Weglänge eines  $\text{Ar}^{++}$ -Ions im „123“-Material und die bei einem Stoß übertragene Energie. Hieraus ergab sich, daß sich durch Kaskaden eine Defektreihe, von der die Atome der „123“-Struktur im Mittel  $37 \text{ \AA}$  weit verlagert

sind, ausgebildet. Diese muß jedoch nicht amorph sein. Das Plateau und der weitere Anstieg der amorphisierten Anteile kann jedoch nicht mehr mit diesem Modell verstanden werden. Bei den weiteren Ergebnissen zeigt sich auch, daß  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen keine zylindrischen Defekte, die durch die ganze Probe gehen, erzeugen. Zur Erklärung des Verlaufs der amorphisierten Anteile nach  $\text{Ar}^{++}$ -Bestrahlung muß das Modell daher unter Berücksichtigung der auftretenden Defekte modifiziert werden. Für Bestrahlungen mit Protonen und mit  $\text{He}^+$ -Ionen konnte mit dem Modell von Gibbons /75/ die einsetzende Amorphisierung nicht reproduziert werden. Die in den beiden vorhergehenden Kapiteln nach Bestrahlung mit Protonen und  $\text{He}^+$ -Ionen vorgestellten strukturellen Änderungen zeigten auch, daß die für dieses Modell notwendige Annahme zylindrischer Defekte nicht erfüllt war.

Die Steigungen  $m$  als Maß der statischen Verlagerungen zeigt Abb. 71 mit zunehmender Fluenz. Man erkennt einen leichten Anstieg bis zu einer Fluenz von  $105 \times 10^{12} \text{ Ar/cm}^2$ , bei der ein Wert von etwa  $4 \text{ \AA}^2$  erreicht wird, danach steigt  $m$  bis auf einen Wert von  $14.5 \text{ \AA}^2$  an. Diese Werte entsprechen in der Näherung kleiner lokaler Auslenkungen, die bei  $\text{Ar}^{++}$ -Ionenbestrahlung durch die auftretenden Kaskadeneffekte nicht für alle Atome erfüllt sein dürfte, Werten von  $0.16 \text{ \AA}$  bzw.  $0.31 \text{ \AA}$ .

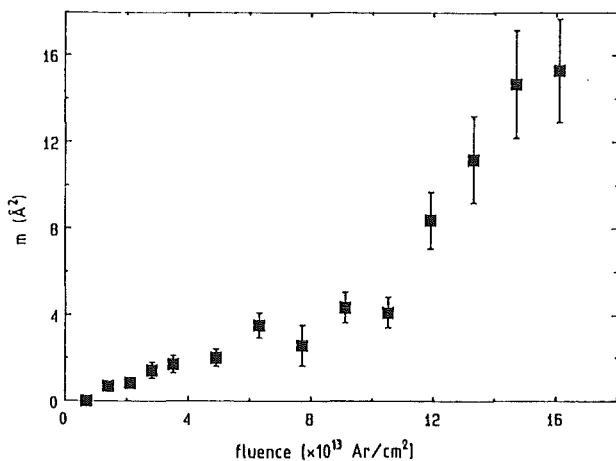


Abb. 71  
Steigungen  $m$  der Ausgleichsgeraden in den Wilson-Plots als Maß der statischen Verlagerungen der Gitteratome für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Films als Funktion der Fluenz.

Die aus den Linienlagen berechneten Gitterparameter  $c$  mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 72. Mit zunehmender Fluenz steigt  $c$  nahezu linear an und erreicht den Wert der tetragonalen Phase /15/ nach einer Fluenz von  $77 \times 10^{12} \text{ Ar/cm}^2$ . Der maximale Wert beträgt  $11.9 \text{ \AA}$ . Die ermittelten Verspannungen in  $c$ -Richtung mit zunehmender Fluenz zeigt Abb. 73. Die Verspannungen nehmen wie der Gitterparameter  $c$  linear zu. Die ebenfalls aus den Linienbreiten berech-

neten Größen der kohärent streuenden Bereiche nehmen auch hier ab dem Einsetzpunkt der Amorphisierung ab und erreichen einen Endwert von etwa 110 Å.

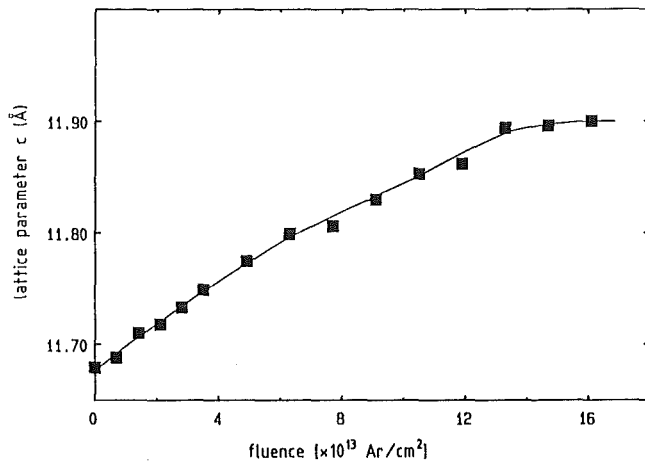


Abb. 72  
Gitterparameter  $c$  für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Film als Funktion der Fluenz

Die Mosaikverteilung um die  $c$ -Achsen-Wachstumsrichtung für diesen Film, aufgenommen durch Rocking-Kurven über den (005)-Reflex, zeigt Abb. 74. Hier ergibt sich ein qualitativ gleiches Bild wie für die Bestrahlungen mit  $\text{He}^+$ -Ionen. Die Mosaikverteilung bleibt bis zum Ende des Plateaus der amorphisierten Anteile nahezu konstant und nimmt erst dann deutlich zu.

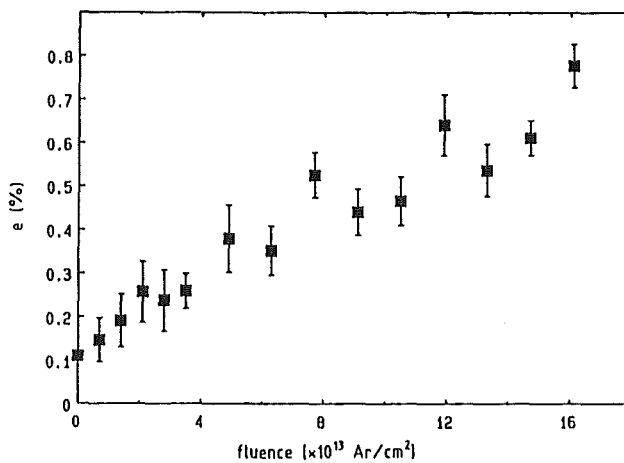


Abb. 73: Verspannungen in  $c$ -Richtung für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Film mit zunehmender Fluenz

Auch für  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlte YBaCuO-Filme wurden in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich /81/ TEM-Aufnahmen in Aufsicht aufgenommen. Abb. 75 zeigt exemplarisch eine Aufnahme für den in Kap. 5.2.2 beschriebenen  $c$ -Achsen gewachsenen Film, der mit einer Fluenz von  $3.2 \times 10^{13} \text{ Ar/cm}^2$  bestrahlt wurde.

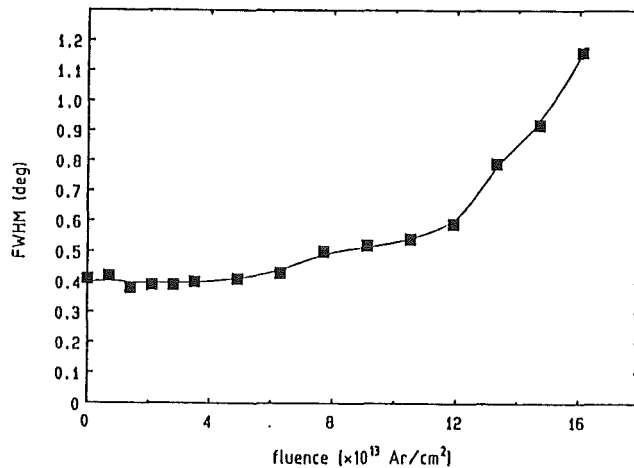


Abb. 74: Halbwertsbreite FWHM der Rocking-Kurven über den (005)-Reflex für einen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten YBaCuO-Film mit zunehmender Fluenz

Nach der Wilson-Plot-Technik ergaben sich die amorphisierten Volumenanteile für diesen Film zu 16%. Bereiche mit regelmäßigem Kontrast sind mit Bereichen, in denen keine regelmäßige Struktur mehr erkennbar ist, durchsetzt. Diese Kontrastvariation kann durch Atome, die durch die Bestrahlung weit weg von ihrer ursprünglichen Position im Gitter verlagert wurden oder durch eingeschlossene amorphe Bereiche verursacht werden. Ihre laterale Größe beträgt etwa 50 Å. Kanäle bzw. Zylinder, die mit amorphem Material gefüllt sind, sind jedoch nicht zu erkennen.

#### 5.3.4 Zusammenfassung und Diskussion

Für alle Ionensorten wurde mit zunehmender Fluenz eine Verspannungszunahme in den Filmen beobachtet. Da auch die Gitterparameter stetig zunehmen, wird geschlossen, daß diese Verspannungen durch den Einbau von Atomen, speziell von O(4)-Atomen auf O(5)-Plätze, verursacht werden. Nimmt diese Verspannung einen kritischen Wert an, so ist es für das System energetisch günstiger, teilweise zu amorphisieren (Akkumulationsmodell) /88,89/, um so die langreichweitigen Verspannungen abzubauen. Dieser kritische Wert hängt u.a. von den polykristallinen Anteilen in den Filmen ab, die diesen Wert herabsetzen. Es konnte gezeigt werden, daß das Erreichen eines Schwellenwertes für die Gitterparameter jedoch keine Bedingung ist. Der Einsatzpunkt der Amorphisierung liegt für alle Ionensorten bei einer dpa von etwa 0.02. Die Endwerte des abrupten Anstiegs der amorphisierten Anteile hängen von der Ionensorte ab. Mit dem Eintreten einer Amorphisierung wurde eine deutliche Abnahme der



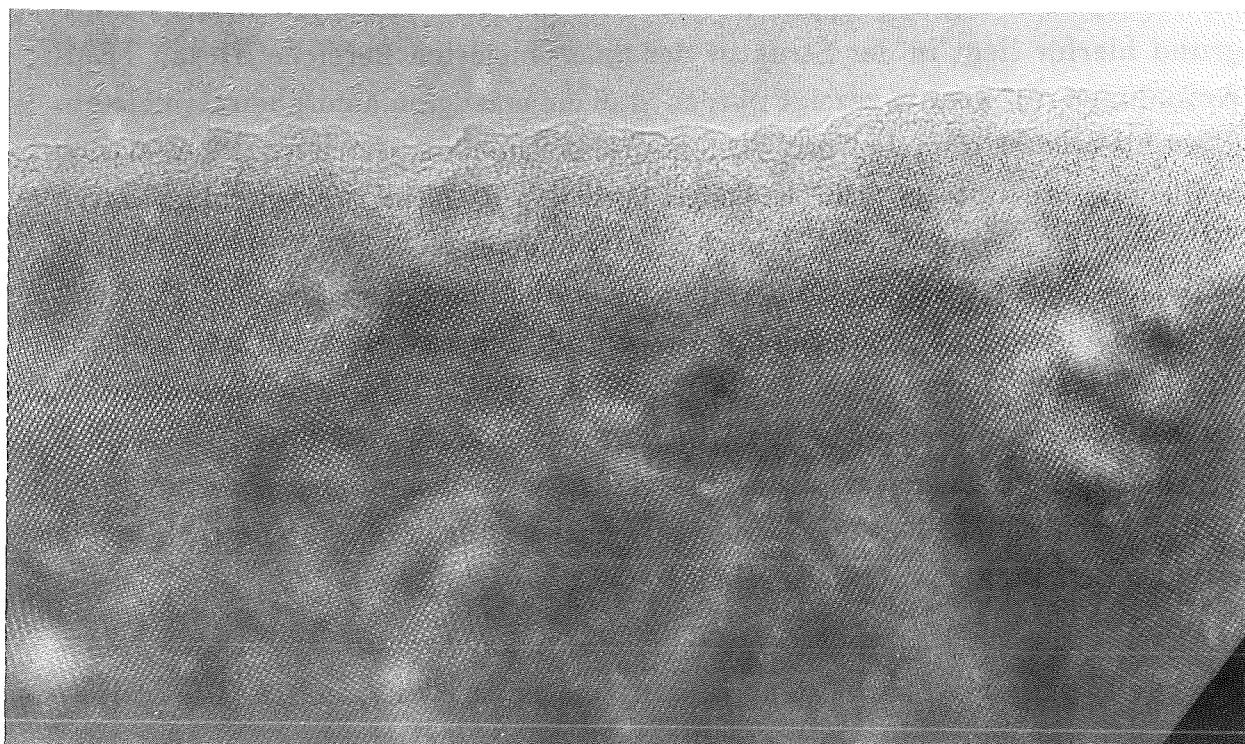


Abb. 75: TEM-Aufnahme eines mit einer Fluenz von  $3.2 \times 10^{13}$  Ar/cm<sup>2</sup> bestrahlten c-Achsen gewachsenen YBaCuO-Films in Aufsicht (Maßstab: 1 cm  $\approx$  50 Å)

kohärent streuenden Bereiche beobachtet, die im unbestrahlten Zustand mit der Filmstärke übereinstimmten. Auch hier zeigt sich, wie schon bei den ioneninduzierten Änderungen der Transporteigenschaften und der Struktur nach Bestrahlungen mit kleinen Fluenzen, daß die Inhomogenität der ioneninduzierten Schädigung mit zunehmender Ordnungszahl der Ionen aufgrund von Kaskadeneffekten zunimmt. Für Protonen wurde ein Anstieg auf 50 Volumenprozent beobachtet, für Ar<sup>++</sup>-Ionen dagegen nur auf 30 Volumenprozent. Dieser Effekt ist aufgrund des Spannungsabbaus, der über die bestrahlten Gebiete langreichweitig erfolgt, verständlich.

Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Ionenbestrahlungen werden somit im Gegensatz zu Bestrahlungen mit schweren Ionen hoher Energie (z.B. /6,91/) nicht schon bei kleinen Fluenzen amorphe Bereiche erzeugt. Vielmehr entstehen diese abrupt, nachdem andere strukturelle Änderungen, wie z.B. eine Gitteraufweitung der „123“-Struktur einsetzen.

Der Eintritt und weitere Verlauf der Amorphisierung für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente kann nach einem Modell von Gibbons /75/, das zylindrische Cluster annimmt, die durch die ganze Probe gehen und beim Eintritt

der Amorphisierung überlappen, nur annähernd beschrieben werden. Der Hauptgrund hierfür liegt in der Struktur der amorphisierten Bereiche. Durch TEM-Aufnahmen /81/ konnte gezeigt werden, daß die erzeugten amorphen Gebiete ein kleines Volumen (Durchmesser etwa 50 Å) einschließen. Auch Ruault et al. /92/ beobachten an mit 480 keV Kr-Ionen bestrahlten GdBaCuO-Kristallen durch TEM-Aufnahmen nur kleine Bereiche (Durchmesser etwa 20 Å), die überlappen und dabei amorphisieren. Eine weitere Übereinstimmung ergibt sich mit TEM-Aufnahmen von van Tendeloo et al. /93/ an mit 200 keV Ne-Ionen bzw. mit 300 keV Xe-Ionen bestrahlten GdBaCuO-Kristallen. Diese Gruppe entdeckte sphärische amorphe Bereiche mit Durchmessern zwischen 15 Å und 100 Å nach Bestrahlung. Im Gegensatz dazu erzeugen schwere Ionen hoher Energie durch den elektronischen Energieverlust zylindrische Cluster, die für Bestrahlungen mit 360 MeV Xe-Ionen einen Durchmesser von etwa 30 Å haben /6/.

Nach dem Einsetzen der Amorphisierung kam es bei He<sup>+</sup>- und Ar<sup>++</sup>-Bestrahlungen zu einem Plateau in den amorphisierten Anteilen. Die weitere Zunahme war dann mit einer Zunahme der Mosaikverteilung verbunden. Für Protonen dagegen fiel der Einsatz der Amorphisierung mit einer deutlichen Zunahme der Mosaikverteilung zusammen, was wiederum die Homogenität der durch Protonen erzeugten Schädigung aufzeigt. Die Auswertung der Röntgenreflexe nach der Wilson-Plot-Technik ergab, daß für Bestrahlungen mit He<sup>+</sup>- und Ar<sup>++</sup>-Ionen die Proben bei einer dpa von 0.2 vollständig amorphisiert sind. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Anstieg der minimalen Ausbeute durch amorphisierte Anteile bei Channelingexperimenten an mit He<sup>+</sup>-Ionen bestrahlten YBaCuO-Filmen /27/. Bei diesen Experimenten wurde die Ausbeute, die für einen ungerichteten Einfall der Ionen beobachtet wird, ebenfalls bei einer dpa von 0.2 erreicht. Ein solcher dpa-Wert deutlich unter einem Wert von eins, bei dem jedes Atom im Durchschnitt einmal einen Stoß mit den einfallenden Ionen erfährt, bestätigt das Bild, daß die Amorphisierung bei diesen Materialien durch den Abbau langreichweitiger Verspannungen verursacht wird. Für Bestrahlungen mit Protonen wurde bei einer 80%-igen Amorphisierung der Filme ein Gleichgewicht zwischen der Defektproduktion und einem Ausheilen der Defekte beobachtet. Eine vollständige Amorphisierung der Filme durch Bestrahlung mit Protonen ist daher bei Raumtemperatur nicht möglich.

Der Gitterparameter  $c$  nimmt unter Bestrahlung für alle Ionensorten deutlich bis über die Werte der tetragonalen „123“-Phase zu, wobei sich auch hier im Verlauf ein Plateau bei einem Wert von 12.0 Å ergab. Der letzte meßbare Wert der Aufweitung des Gitterparameters lag bei 12.12 Å. Die Ursachen für die

auftretenden Plateaus in den amorphisierten Anteilen und dem Gitterparameter konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und bedürfen daher einer weiteren Untersuchung.

## 6. Zusammenfassende Diskussion

Während dieser Arbeit wurden Bestrahlungsexperimente mit leichten und schwereren Ionen ( $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Ar^{++}$ ) an dünnen einkristallinen Filmen des SEBaCuO-Systems mit verschiedenen Wachstumsrichtungen ([100], [001] und [110]) durchgeführt. Schon bei früheren Bestrahlungsexperimenten an polykristallinen Filmen zeigte sich, daß die supraleitenden Eigenschaften unter Ionenbeschuß degradieren und die Geschwindigkeit dieser Degradation von der Wachstumsgüte der Filme abhängt /z.B. 5/. Aber auch bei den im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Bestrahlungsexperimenten an einkristallinen Schichten zeigte sich eine unterschiedliche Degradation, die von Störungen im Sauerstoff-Untergitter abhängen. Die Proben wurden sowohl hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften als auch hinsichtlich ihrer strukturellen Änderungen untersucht.

Bei Bestrahlungsexperimenten mit niederen Fluenzen wurde eine Abnahme der Sprungtemperatur  $T_c$  und eine Zunahme der Übergangsbreite  $\Delta T_c$  beobachtet. Hierbei stellte sich heraus, daß für Bestrahlungen mit  $Ar^{++}$ -Ionen im Vergleich zu Bestrahlungen mit Protonen auf einer gemeinsamen dpa-Skala die Übergangstemperatur  $T_c$  wesentlich langsamer abgesenkt wird. Die Übergangsbreite dagegen vergrößerte sich für Bestrahlungen mit  $Ar^{++}$ -Ionen wesentlich mehr als für Bestrahlungen mit Protonen. Diese Effekte konnten im Zusammenhang mit den beobachteten ioneninduzierten strukturellen Änderungen verstanden werden. Die Proben zeigten spätestens bei einer dpa von 0.07 kein Eintreten der Supraleitung mehr. Sie liegen damit in der Degradation der Übergangstemperatur  $T_c$  zwischen den Chevrelphasen, die noch schneller degradieren, und den A15-Supraleitern.

Mit zunehmender Fluenz wurde ein Metall-Halbleiter-Übergang beobachtet. Die im unbestrahlten Zustand gemessenen linearen Widerstandsverläufe  $R(T)$  bis zum Einsetzen der Supraleitung veränderten ihren Verlauf in einen rein thermisch aktivierten, wobei die Kurvenverläufe im Rahmen einer Lokalisierung von Ladungsträgern verstanden werden konnten. Die Art der Lokalisierung hängt hierbei von der Temperatur und den von der jeweiligen Ionensorte verursachten spezifischen strukturellen Änderungen ab. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Zusammenspiel der Transportmechanismen der Supraleitung und der Lokalisierung nicht eindeutig geklärt werden. Einerseits kann es zu einer Reihenschaltung von ungeschädigten und geschädigten Gebieten kommen. Die ungeschädigten Gebiete zeigen weiterhin Supraleitung, wenn auch mit

erniedrigter Übergangstemperatur  $T_c$ , die geschädigten Gebiete prägen den Widerstandsverlauf  $R(T)$  oberhalb der Sprungtemperatur, der durch Lokalisierung verstanden werden kann. Goshchitskii et al. /28,74/ dagegen schlagen ein anderes Modell vor. Mit zunehmender Fluenz verkleinert sich die Abklinglänge der lokalisierten Wellenfunktion, bis sie die Größenordnung der Kohärenzlänge  $\xi$  der ungeschädigten „123“-Materialien /14/ erreicht. Dann ist keine Cooper-Paar-Bildung und somit keine Supraleitung mehr möglich.

Der spezifische Widerstand  $\rho(100\text{ K})$  zeigte für alle Ionensorten eine exponentielle Zunahme mit der Fluenz. Durch jedes einfallende Ion wird im Gegensatz zu den A15-Materialien /74/ nicht nur ein Defekt erzeugt, sondern auch dessen Umgebung beeinflusst, was zu einer exponentiellen Zunahme des Widerstands mit der Fluenz führt. Dieses Bild konnte durch das Erreichen einer vollständigen Amorphisierung der Filme bei einem dpa-Wert von 0.2 belegt werden. Da dieser Wert weit unter einem Wert von eins liegt, bei dem jedes Atom statistisch einmal von einem einfallenden Ion getroffen wird, wird durch jeden Defekt die Umgebung über langreichweitige Kräfte mit beeinflusst.

Durch Röntgenbeugung wurde eine Zunahme aller drei Gitterparameter der „123“-Struktur unter Ionenbeschuss bis über die Werte der tetragonalen „123“-Phase beobachtet, wobei sich in den Anstiegen für Bestrahlungen mit Protonen bei einem Wert, dem nach /15/ ein Sauerstoffdefizit  $\delta$  von 0.5 in Bulk-Proben entspricht, Änderungen in den Steigungen ergaben. Für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen ergab sich beim Erreichen dieses Wertes ein kleines Plateau. Bei Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen wurde eine Schwellenfluenz beobachtet, bis zu der die Gitterparameter konstant blieben. Da für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen etwa  $10^4$ -fach kleinere Fluenzen als für Bestrahlungen mit Protonen verwendet wurden, die aber trotzdem zu denselben dpa-Werten führen, wurden große Gebiete nicht getroffen. Dies führte zu einer inhomogenen Schädigung und verursachte die an mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen bestrahlten Proben gemessenen großen Übergangsbreiten. Erst beim Erreichen einer kritischen Defektdichte überlappen die geschädigten Bereiche und die Gitterparameter steigen an. Alle Proben zeigten beim Verschwinden der Supraleitung im Gegensatz zu sauerstoffdefizitären Bulk-Proben weiterhin eine orthorhombische Struktur.

An bestrahlten a-Achsen-Filmen wurde durch Röntgenbeugung die Entstehung einer bisher unbekanntes Überstruktur beobachtet. Durch Elektronendiffraktometrie an bestrahlten Proben in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich /81/ konnte ihre Einheitszelle bestimmt werden. Es handelt sich um eine  $\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 3a_c$  ( $a_c \approx 3.8\text{ \AA}$ )-Struktur, die durch eine Neuordnung der O(4)-Atome

in der Basalebene der „123“-Struktur entsteht. Da die Sauerstoffatome während den Bestrahlungen nicht aus den Proben diffundieren /26-28/, wurden zusätzliche Besetzungen der ursprünglich leeren O(5)-Plätze in dieser Struktur vorgeschlagen, die weiterhin die Auslöschungsgesetze der Struktur erfüllen. Änderungen im Sauerstoff-Untergitter beeinflussen auch die Degradation der Transporteigenschaften und der Struktur unter Ionenbeschuß, die jedoch von anderen strukturellen Unterschieden wie z.B. der Wahl des seltenen Erdatoms oder der Mosaikverteilung unabhängig ist. So wurden Zusammenhänge zwischen der Zunahme der Gitterparameter  $a$  und  $c$  nach Bestrahlung und ihren Werten vor der Bestrahlung sowohl für Bestrahlungen mit Protonen als auch mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen gefunden. Für Bestrahlungen mit Protonen ergab sich weiterhin ein Zusammenhang zwischen der  $T_c$ -Absenkung durch Bestrahlung und den Gitterparametern im unbestrahlten Zustand, der für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen aufgrund der auftretenden inhomogenen Schädigung anscheinend nicht meßbar war.

Für sämtliche Ionensorten traten in den Röntgenbeugungsdiagrammen Intensitätsänderungen der Reflexe auf. Bei Bestrahlungen mit Protonen konnten diese entweder durch kleine Veränderungen der Ba-Position oder des Cu(2)-Atoms hin zum seltenen Erdatom und veränderten Besetzungswahrscheinlichkeiten der O(4)- und O(5)-Position in der Basalebene der „123“-Struktur, die jeweils einen Einfluß auf den Strukturfaktor haben, erklärt werden. Für Bestrahlungen mit  $\text{He}^+$ - und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen gelang dies aufgrund der inhomogenen Schädigung, die auch zu Kaskadeneffekten führt, nicht. Für Bestrahlungen mit niederen Fluenzen stellten sich somit Änderungen im Sauerstoff-Untergitter und die daraus resultierenden Kationenverlagerungen als die hauptsächlich durch Bestrahlung induzierten strukturellen Änderungen heraus.

Mit zunehmender Fluenz wurde ein Anstieg der Verspannungen beobachtet, der zum Eintritt einer teilweisen Amorphisierung der Filme führt. Dieser Eintritt erfolgt abrupt unter Minimierung langreichweitiger Kräfte bei einer dpa von 0.02 (Akkumulationsmodell) und resultiert je nach Ionensorte in einem unterschiedlichen Anstieg der amorphisierten Anteile. Für Bestrahlungen mit Protonen kam es aufgrund der homogenen Schädigung und den damit verbundenen Spannungsabbau über große Gebiete zu einer abrupten 50%-igen Amorphisierung. Aufgrund der inhomogenen Schädigung für Bestrahlungen mit  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen wurde dagegen nur ein 30%-iger Anstieg beobachtet. Die verwendeten Proben waren für Bestrahlungen mit  $\text{He}^+$ - und  $\text{Ar}^{++}$ -Ionen nach einer dpa von 0.2 vollständig amorph, wobei es vorher zu einem Plateau in der Zunahme der amorphisierten Anteile kam. Dieser Wert stimmt mit Messungen des Channelingeffektes überein, bei

denen die minimale Ausbeute ebenfalls bei einem Wert von 0.2 dpa den Wert für einen ungerichteten Einfall des Ionenstrahls erreichte /27/, was auf eine vollständige Amorphisierung schließen läßt. Ursachen für das beobachtete Plateau konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Für Bestrahlungen mit Protonen trat bei einer 80%-igen Amorphisierung ein Gleichgewicht zwischen der Defektproduktion und einem Ausheilen der Defekte ein /79/.

Die Struktur der amorphisierten Gebiete kann durch Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig bestimmt werden. Durch TEM-Aufnahmen /81/ gelang es jedoch, weitere Aufschlüsse zu bekommen. Die Bilder bestrahlter Proben zeigten eine Variation des Kontrasts, wobei die Atomreihen aber noch deutlich erkennbar waren. Aufgrund der beobachteten Kontrastvariation wurde geschlossen, daß durch die Bestrahlungen sphärische amorphe Bereiche mit einem Durchmesser von etwa 50 Å entstehen.

Der Einsatz und das Verhalten der SEBaCuO-Hochtemperatursupraleiter unter Bestrahlung, z.B. in Reaktoren, kann mit dieser Arbeit für die verwendeten Ionensorten und -energien beurteilt werden. Weitere technische Einsatzmöglichkeiten ergeben sich im Rahmen der Strukturierung durch Ionenbestrahlung, indem Gebiete in einen isolierenden, amorphen Zustand gebracht werden. Der Einsatz der im Laufe dieser Arbeit gefundenen Effekte der Gitteraufweitung und  $T_c$ -Absenkung für technische Anwendungen konnte bereits demonstriert werden /94/. Durch Bestrahlung eines YBaCuO-Einkristalls über eine geeignete Maske gelang es, die ganze Oberfläche des Kristalls mit Stegen mit einer Periodizität von 5 µm zu strukturieren und die Gitteraufweitung als Volumeneffekt durch Kraftmikroskopie sichtbar zu machen.

## LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ M. Gurvitch, A.K. Ghosh, B.L. Gyorffy, H. Lutz, O.F. Kammerer, J.S. Rosner, M. Strongin, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1616
- /2/ O. Meyer, R. Kaufmann, R. Flükiger, Superconductivity in d- and f-Band Metals (W. Buckel, W. Weber, ed., Karlsruhe) (1982) 111
- /3/ J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189
- /4/ C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 405
- /5/ B. Egner, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1989)
- /6/ B. Roas, High-Temperature Superconductors, Materials Aspects (1990) (H.C. Freyhardt, R. Flükiger, M. Penckert, ed., Verlag: DGM-Informationsgesellschaft, Oberursel ) (1990) 227
- /7/ S. Orbach, S. Hensen, G. Müller, H. Piel, M. Lippert, W. Schindler, G. Saemann-Ischenko, B. Roas, High-Temperature Superconductor Thin Films (L. Corraera, ed., Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam) (1992) 107
- /8/ B.D. Weaver, J.M. Pond, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz, H.S. Newman, G.P. Summers, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 1563
- /9/ R.H. Koch, C.P. Umbach, G.J. Clark, P. Chaudhari, R.B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 200
- /10/ M. Höbel, J. Geerk, G. Linker, C. Schultheiss, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 973
- /11/ M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
- /12/ J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tournier, Europhys. Lett. 3 (1987) 1301
- /13/ J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok, Phys. Rev. B 41 (1990) 1863
- /14/ Y. Iye, Transport Properties of High- $T_c$  Cuprates, Technical Reports of ISSP, No. 2488 (1991)



- /15/ M. Buchgeister, W. Hiller, S.M. Hosseini, K. Kopitzki, D. Wagener, Proceedings of the Int. Conf. on Transport Properties of Superconductors (World Scientific Publ., Singapore) (1990)
- /16/ M.A. Alario-Franco, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, M. Marezio, Mat. Res. Soc. Symp., Proc. **99** (1988) 41
- /17/ M.A. Alario-Franco, C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas, Mat. Res. Bull. **22** (1987) 1685
- /18/ R.P. Gupta, M. Gupta, Phys. Rev. B **44** (1991) 2739
- /19/ J.W. Lynn, High-Temperature Superconductivity (Springer Verlag) (1990)
- /20/ J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, Mat. Sci. Rep. **4** (1989)
- /21/ A. Rutscher, H. Deutsch: Plasmatechnik, Grundlagen und Anwendungen (Carl-Hanser-Verlag, München, Wien) (1984)
- /22/ G. Linker, X.X. Xi, O. Meyer, Q. Li, J. Geerk, Sol. State Comm. **69** (1989) 249
- /23/ ASTM, Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient, Designation F 76 (1986)
- /24/ S. Vadlamannati, P. England, N.G. Stoffel, R. Ramesh, T.S. Ravi, D.M. Hwang, A. Findikoglu, Q. Li, T. Venkatesan, W.L. McLean, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 2265
- /25/ S. Vadlamannati, P. England, N.G. Stoffel, A. Findikoglu, Q. Li, T. Venkatesan, W.L. McLean, Phys. Rev. B **43** (1991) 5290
- /26/ A.D. Marwick, C.R. Guarnieri, J.M. Manoyan, Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 2713
- /27/ O. Meyer, T. Kroener, J. Rimmel, J. Geerk, G. Linker, B. Strehlau, Th. Wolf, Nucl. Instr. Meth. B (1992) angenommen
- /28/ B.A. Aleksashin et al., JETP **68** (1989) 382
- /29/ G. Linker, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht 3146 (1981)
- /30/ E. Brecht, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1991)
- /31/ A. Seidel, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht 4665 (1989)

- /32/ Int. Tables for X-Ray Crystallography (The Kynoch Press, Birmingham, 1968)
- /33/ H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures (J. Wiley & Sons, New York) (1974)
- /34/ K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik (Teubner-Verlag) (1986)
- /35/ M.A. Krivoglaz, Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals (Plenum Press, New York) (1969)
- /36/ M.A. Krivoglaz, Phys. Met. Metallogr. 12 (1961) 465
- /37/ Y. Yamamura, N. Matsunami, N. Itoh, Rad. Eff. 71 (1983) 65
- /38/ B. Rauschenbach, priv. Mitteilung
- /39/ L.H. Schwartz, J.B. Cohen, Diffraction from Materials (Springer Berlin) (1987) 391
- /40/ A.R. Stokes, Proc. Phys. Soc. (London) A 61 (1948) 382
- /41/ C.N.J. Wagner, E.N. Aqua, Advances in X-Ray Analysis, (Plenum Press, New York) 7 (1964) 46
- /42/ P. Scherrer, Gött. Nachr. 2 (1918) 98
- /43/ A.J.C. Wilson, X-Ray Optics (Methuen, London) (1949) 5
- /44/ N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Acta Crystallogr. 20 (1966) 312
- /45/ M.W. Thompson, Defects and Radiation Damage in Metals (Cambridge, At the University Press) (1969)
- /46/ H. Bethe, Handbuch der Physik 24, 2 (Springer-Verlag, Berlin) (1933)
- /47/ J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, Mat. Fys. Medd. 36 (1968) 10
- /48/ M.A. Kirk, M.C. Baker, J.Z. Lin, D.J. Lam, H.W. Weber, High-Temperature Superconductors (M.B. Brodsky et al., ed.), Mat. Res. Soc., Pittsburgh (1988) 209
- /49/ C. Lehmann, Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production (North Holland Publ. Co.) (1977)
- /50/ W. Eckstein, Computer Simulation of Ion-Solid Interactions (Springer Verlag) (1991)
- /51/ K.B. Winterbon, Range-Energy Data for keV Ions in Amorphous Materials (AECL-3194, Chalk River (1968))

- /52/ J.A. Davies, Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electronic Beams (Plenum Press, New York) (1983) 189
- /53/ G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. 18 (1955) 1
- /54/ J.P. Biersack, L.G. Hagmark, Nucl. Instr. Meth. 174 (1980) 257
- /55/ W.-K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry (Academic Press, New York) (1978)
- /56/ Ion-Beam Handbook for Material Analysis, J.W. Mayer und E. Rimini, Hrsg. (Academic Press, New York) (1977)
- /57/ J.F. Ziegler, W.K. Chu, Energy Loss and Backscattering of  $^4\text{He}$  Ions in Matter (IBM Research, RC 4288, Yorktown Heights) (1973)
- /58/ J. Rimmel, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, R.L. Wang, Th. Wolf, Nucl. Instr. and Meth. B 64 (1992) 174
- /59/ D.V. Morgan, Channeling: Theory, Observations and Applications (Wiley, London) (1973)
- /60/ J. Geerk et al., Physica C 180 (1991) 11
- /61/ G. Linker, E. Brecht, J. Geerk, O. Meyer, B. Rauschenbach, J. Reiner, J. Rimmel, Ch. Ritschel, High-Temperature Superconductor Thin Films (L. Correra, ed.) (1992) 359
- /62/ A. Inam, C.T. Rogers, R. Ramesh, K. Remschnig, L. Farrow, D. Hart, T. Venkatesan, B. Wilkens, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2484
- /63/ G.C. Xiong, H.C. Li, G. Linker, O. Meyer, Phys. Rev. B 38 (1988) 240
- /64/ O. Meyer, J. Geerk, T. Kröner, Q. Li, G. Linker, B. Strehlau, X.X. Xi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 157 (1990) 493
- /65/ O. Meyer, Studies of High-Temperature Superconductors 1 (Nova Science Publ., New York) (1989) 139
- /66/ G.J. Clark, F.K. LeGoues, A.D. Marwick, R.B. Laibowitz, R. Koch, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1462
- /67/ T. Kroener, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, B. Strehlau, R.L. Wang, High-Temperature Superconductor Thin Films (L. Correra, ed., Elsevier Science Publishers, B.V. Amsterdam) (1992) 813
- /68/ R.P. Gupta, M. Gupta, Preprint, bei Phys. Rev. B angenommen (1992)

- /69/ R. Flükiger, T. Müller, W. Goldacker, Th. Wolf, E. Seibt, I. Apfelstedt, H. Küpfer, W. Schauer, *Physica C* **153-156** (1988) 1574
- /70/ D. Bourgault, S. Bouffard, M. Toulemonde, D. Groult, J. Provost, F. Studer, N. Nguyen, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6549
- /71/ O. Meyer, J. Geerk, T. Kroener, G. Linker, J. Rimmel, B. Strehlau, *Proc. of Effects of Strong Disorder in HTSC, Zarechny* (1990) 107
- /72/ J.M. Valles, A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, A.F.J. Levi, M. Anzlowar, K. Baldwin, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11599
- /73/ R. Huber, *Verhandl. Deutsche Phys. Gesellschaft (TT 8.8)* (1992)
- /74/ B.N. Goshchitskii, V.I. Voronin, S.A. Davydov, A.E. Karkin, A.V. Mirmelstein, *Proc. of Strong Disorder in HTSC, Zarechny* (1990) 14
- /75/ J.F. Gibbons, *Proc. IEEE* **60** (1972) 1062
- /76/ H. Böttger, V.V. Bryksin, *Hopping Conduction in Solids* (Akademie-Verlag, Berlin) (1985)
- /77/ N.F. Mott, *J. Non-Cryst. Sol.* **1** (1968) 1
- /78/ S. Blüm, *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe* (1991)
- /79/ G. Linker, J. Geerk, T. Kroener, O. Meyer, J. Rimmel, R. Smithey, B. Strehlau, X.X. Xi, *Nucl. Instr. Meth. B* **59 / 60** (1991) 1458
- /80/ M.A. Kirk, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **209** (1991) 743
- /81/ M. Cantoni, *ETH Zürich, laufende Dissertation*
- /82/ J.-H. Müller, R. Gruehn, *Physica C* **159** (1989) 527
- /83/ M.-O. Ruault, H. Bernas, J. Lesueur, L. Dumoulin, M. Nicolas, J.-P. Burger, M. Gasgnier, H. Noël, P. Gougeon, M. Potel, J.C. Levet, *Europhys. Lett.* **7** (1988) 435
- /84/ R.C. Baetzold, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 11304
- /85/ R.C. Baetzold, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 56
- /86/ Th. Wolf, *priv. Mitteilung*
- /87/ O. Meyer, A. Turos, *Mat. Sci. Rep.* **2** (1987) 371
- /88/ G. Linker, *Nucl. Instr. Meth. B* **19/20** (1987) 526
- /89/ G. Linker, *Sol. State Comm.* **57**(1986) 773

- /90/ T. Egami, Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Sol.* **64** (1984) 113
- /91/ V. Hardy, D. Groult, M. Hervieu, J. Provost, B. Raveau, S. Bouffard,  
*Nucl. Instr. Meth. B* **54** (1991) 472
- /92/ M.-O. Ruault, H. Bernas, M. Gasgnier, J.-C. Levet, H. Noël, P.  
Gougeon, M. Potel, *Rev. Phys. Appl.* **25** (1990) 49
- /93/ G. van Tendeloo, M.-O. Ruault, H. Bernas, M. Gasgnier, *J. Mat. Res.* **6**  
(1991) 677
- /94/ T. Kroener, G. Linker, O. Meyer, B. Strehlau, Th. Wolf, H.J. Hug,  
T.A. Jung, H.-J. Güntherodt, *Physica C* **191** (1992) 243