

KfK 2814  
Mai 1979

# Übergangstemperatur zur Supraleitung von metastabilen, kristallinen Blei-Wismut Legierungen

C. Gauss  
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 2814

Übergangstemperatur zur Supraleitung von metastabilen,  
kristallinen Blei-Wismut Legierungen

Cristoph Gauss

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob die Wismut-Konzentration einer Blei-Wismut Legierung über die thermodynamische Löslichkeitsgrenze gesteigert werden kann. Als Methoden wurden die Implantation mit Wismut-Ionen in eine gesättigte Blei-Wismut Legierung, die Rückstoßimplantation mit Argon-Ionen in eine übersättigte Blei-Wismut Legierung und das Abschrecken einer übersättigten Blei-Wismut Legierung angewendet. Es konnte eine Steigerung der Wismut-Konzentration von 11 at% Bi bei Raumtemperatur gemessen werden; in den eutektoiden Bereich konnte nicht vorgestoßen werden. Die höchste, gemessene Übergangstemperatur zur Supraleitung für eine kristalline Blei-Wismut Legierung betrug 9,02 K bei 43 at% Wismut.

### Abstracts

Superconducting transition temperature of metastable, crystalline lead-bismuth alloys.

The increase of the superconducting temperature by ion implantation with bismuth-ions in a saturated lead-bismuth alloy, by recoil-implantation and by quenching of a lead-bismuth alloy with bismuth precipitates was studied. At room-temperature an increase of 11 at% Bi over the thermodynamic solution limit in a lead-bismuth alloy could be measured. The highest superconducting temperature was 9.02 K for a lead-bismuth alloy with 43 at% bismuth.

# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. DAS LEGIERUNGSSYSTEM BLEI-WISMUT	4
2.1 Phasendiagramm	4
2.2 Sprungtemperaturen	6
3. HERSTELLUNGSMETHODEN	8
3.1 Aufdampfen	8
3.2 Ionenimplantation	9
3.2.1 Anlage	9
3.2.2 Grundlagen (Reichweite, Mittlere übertragene Energie, Oberflächeneffekte, Rückstoßimplantation)	11
3.3 Abschrecken dünner Schichten	15
4. ANALYSENMETHODE	16
4.1 Dünnschicht-Röntgenbeugung	16
4.2 Protoneninduzierte Röntgenfluoreszenz (IIXS)	17
4.3 Rutherford-Rückstreuung (RBS)	19
4.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	21
4.5 Messung der Sprungtemperatur $T_c$	23
4.5.1 induktiv	23
4.5.2 widerstandsmäßig	23
5. ERGEBNISSE	25
5.1 Eigenschaften aufgedampfter Blei-Wismut Schichten	25
5.2 Implantation von $Bi^+$ -Ionen	29
5.3 Durchstrahlungsexperimente	31
5.3.1 $T_c$ -Erhöhung als Funktion der Argon Fluenz	31
5.3.2 $T_c$ als Funktion der Schichtzusammensetzung	33
5.3.3 Einfluß der Substrat-Temperatur	35
5.4 Abschreckexperimente	37
5.4.1 $T_c$ -Erhöhung als Funktion der Substrat-Temperatur	37
5.4.2 Ergebnisse der Röntgenbeugung	38
5.5 Prozeß des Ausscheidens - Tempern	39

6. DISKUSSION	41
6.1 Herstellung metastabiler, kristalliner Blei-Wismut Legierungen	41
6.2 Diskussion der Implantationsergebnisse	46
6.3 Modelle zur Erklärung der Durchstrahlungsergebnisse	47
6.3.1 Substitutioneller Austausch von Atomen	47
6.3.2 Allgemeine Erwärmung der Probe	48
6.3.3 "Thermal spike"	49
6.3.4 Einfluß der Korngröße auf die maximale Löslichkeit	49
7. ZUSAMMENFASSUNG	55
8. AUSBLICK	56
ANHANG	58
LITERATURVERZEICHNIS	64

## 1. EINLEITUNG

Innerhalb der Untersuchungen zur Supraleitung spielt heute die Materialforschung eine besondere Rolle. Für den technischen Einsatz der Supraleitung werden Materialien mit besonders günstigen Eigenschaften benötigt. Es ist daher erforderlich, die Zusammenhänge zwischen charakteristischen Größen der Supraleitung, etwa der Übergangstemperatur  $T_c$  oder dem kritischen Magnetfeld  $B_c$ , mit materialspezifischen Größen (Stöchiometrie, Phononenspektrum usw.) quantitativ herzustellen.

Das Auftreten der Supraleitung bei tiefen Temperaturen ist durch die Arbeit von Bardeen, Cooper und Schrieffer /11/ von der Theorie her verstanden. Eine attraktive Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch den Austausch virtueller Phononen möglich und bildet sogenannte "Cooper-Paare". Damit verbunden ist eine Energieabsenkung des Elektronensystems. Dieser so gebildete Zustand hat die Eigenschaft, daß bei seinem Erscheinen der elektrische Widerstand verschwindet. Ein Maß für die Elektron-Elektron Wechselwirkung ist die über den gesamten Impulsraum über alle Polarisationsrichtungen und über alle Frequenzen gemittelte Kopplungskonstante  $\lambda$ .

Für Supraleiter mit starker Elektron-Phonon Kopplung ( $\lambda > 1.5$ ) muß die zeitlich verzögerte Reaktion der Gitterschwingungen auf Elektronenbewegungen mitberücksichtigt werden. Dies ist in den Eliashberg-Gleichungen /2/ eingearbeitet. Diese zwei gekoppelten, nicht linearen Integralgleichungen sind schwer zu handhaben und können nur numerisch durch Iteration gelöst werden. Als Eingangsdaten erfordern sie das Phononenspektrum, die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante und das Matrixelement der abgeschirmten, über die Fermifläche gemittelten Coulomb-Wechselwirkungsenergie.

Die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung wird als die Temperatur definiert, bei der beim Abkühlen der Probe der Ordnungsparameter der Phasenumwandlung von Null verschieden wird. Die Eliashberg-Gleichungen geben für die Sprungtemperatur  $T_c$  keinen expliziten Ausdruck an. Man war daher bestrebt, Näherungslösungen zu finden z.B. /3 - 6/. Die erhaltenen Formeln beschreiben in einfacher Weise das Verhalten der Sprungtemperatur  $T_c$  nur noch mit integralen Größen: Einer gemittelten Phononenfrequenz, der Elektron-Phonon Kopplungskonstante  $\lambda$  und einer Konstante  $\mu^*$ , die die effektive Elektron-Elektron Wechselwirkung charakterisiert.

Die Näherungsformeln /3 - 6/ stimmen für kleine  $\lambda$ -Werte fast vollständig, überein, während für hohe  $\lambda$ -Werte ( $\lambda > 2.0$ ) deutliche Abweichungen im  $T_c(\lambda)$ -Verlauf auftreten.

Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen theoretischen Ansätzen kann nur auf Grund einer experimentellen  $T_c(\lambda)$ -Bestimmung erbracht werden.

Für kristalline Festkörper beträgt der bisher höchste  $\lambda$ -Wert  $\lambda = 2.13$ . Es wurde an der Legierung  $\text{Pb}_{65}\text{Bi}_{35}$  gemessen /7/. Dieser Wert ist jedoch zu niedrig, um eine Entscheidung zugunsten einer der Näherungslösungen herbeizuführen.

Nach den Daten von /7 - 8/ würde man noch höhere  $\lambda$ -Werte für das Legierungssystem Blei-Wismut erwarten, wenn man die Löslichkeit des Wismuts in Blei erhöhen könnte. Die beschränkte Mischbarkeit des Wismuts in Blei verhinderte dies bisher.

Das Ziel dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob die Wismut-Konzentration über die Löslichkeitsgrenze gesteigert und damit die Kopplungskonstante  $\lambda$  weiter erhöht werden kann. Zur Herstellung solcher Blei-Wismut Legierungen sollen die Methoden der Ionenimplantation mit Wismut-Ionen, die Rückstoßimplantation mit Argon-Ionen und das Abschrecken einer übersättigten Legierung angewendet werden. Falls dies zu einem Erfolg führt, soll an diesen metastabilen Legierungen die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung gemessen werden. Damit liefert diese Arbeit einen Beitrag zur Klärung der Frage: Ist es stets günstig die Elektron-Phonon Kopplungskonstante  $\lambda$  zu steigern um zu einer Erhöhung der Sprungtemperatur  $T_c$  zu gelangen?

Für ein erfolgreiches Erreichen dieses Ziels wurde in dieser Arbeit folgendermaßen vorgegangen:

Zuerst wird in Kapitel 2 ein Überblick über wichtige Eigenschaften des Legierungssystems Blei-Wismut gegeben. Es wird von Studien über das Phasendiagramm und die bisher gemessenen Sprungtemperaturen  $T_c$  als Funktion der Zusammensetzung berichtet. Da die verschiedenen Autoren zu unterschiedlichen Resultaten gekommen sind, mußten zu diesen Messungen kritische Anmerkungen gemacht werden. Im nächsten Kapitel, Kapitel 3, werden die Herstellungsmethoden der Proben beschrieben. Die zu untersuchenden Legierungen wurden in der Form von dünnen Schichten (ca. 200 nm) benötigt, sodaß hier die Aufdampfbedingungen aufgelistet sind. Dann wird die benutzte Anlage zur Ionenimplantation vorgestellt. Daran anschließend werden einige wichtige Größen für die Ionenimplantation definiert, wie die Reichweite der Ionen im Festkörper, die mittlere übertragene Energie, die ein Ion pro Stoß an ein Gitteratom abgibt, die Zerstörung der Oberfläche während der Bestrahlung durch das sogenannte "sputtern" und eine einfache Darstellung der Rückstoßimplantation. Als dritte Herstellungsmethode wird das Abschrecken von dünnen Schichten beschrieben.

In Kapitel 4 werden die angewendeten Analysemethoden beschrieben. Diese Analysen erlauben eine Angabe über die Güte der verwendeten Schichten. So werden die Kristalleigenschaften überprüft und die chemische Zusammensetzung der aufgedampften Schichten nachgemessen. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Experimente beschrieben und in Kapitel 6 ausführlich diskutiert. Im ersten Unterkapitel 6.1 wird eingehend nachgewiesen, daß mit der Methode der Rückstoßimplantation und dem Abschrecken übersättigter Blei-Wismut Legierungen die für diese Arbeit erwünschte metastabile, kristalline Blei-Wismut Legierung hergestellt werden kann. In Kapitel 6.2 wird die Ursache für die unbefriedigenden Ergebnisse der Implantationsexperimente mit Wismut-Ionen besprochen. Die gemessenen Ergebnisse der Durchstrahlungsexperimente an übersättigten Blei-Wismut Legierungen mit Argon-Ionen werden anhand von Modellen in Kapitel 6.3 zu erklären versucht. Aus der Literatur war kein Modell bekannt, das die gefundene Temperaturabhängigkeit der Experimente beschreiben kann. Deshalb wurde ein neues Modell entwickelt (Kapitel 6.3.4). Es basiert auf der Änderung der freien Enthalpie des Legierungssystems während der Bestrahlung aufgrund der Verkleinerung der Ausscheidungen durch die Rückstoßimplantation. Dies bewirkt eine Verschiebung der Phasengrenze als Funktion der Temperatur.

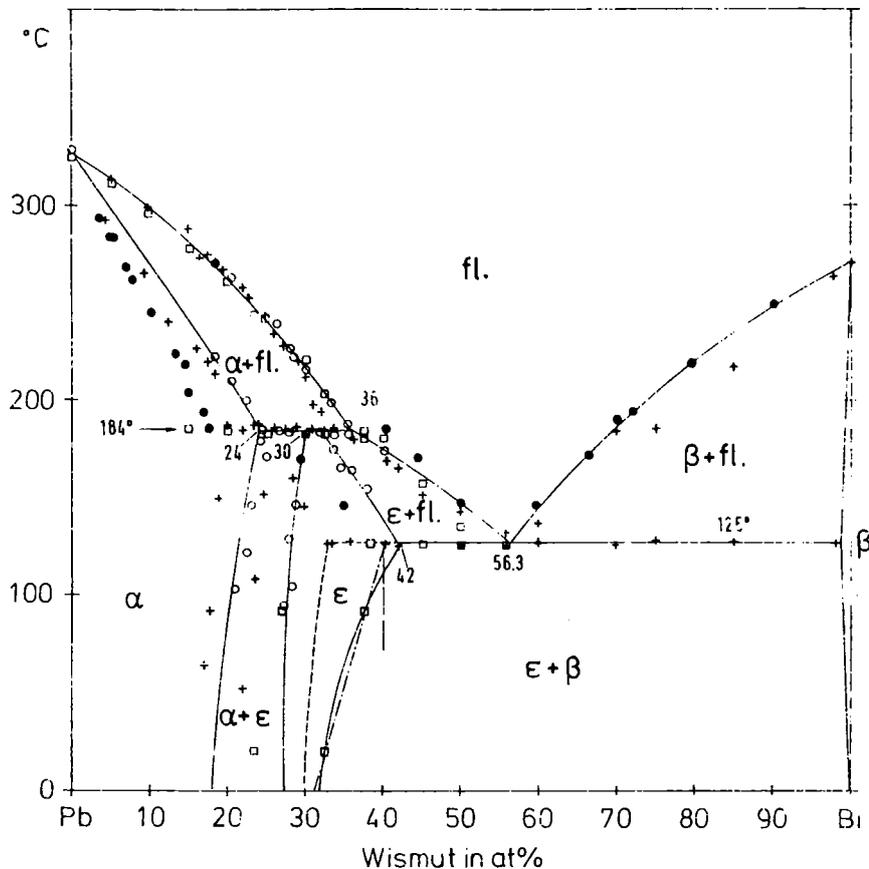
Eine kurze Zusammenfassung aller Ergebnisse steht in Kapitel 7. Den Abschluß bildet ein Ausblick, Kapitel 8. Hier werden Abschätzungen über die  $\lambda$ -Werte gemacht, die mit den genannten Methoden noch erreichbar scheinen. Mit den so gewonnenen  $\lambda$ -Werten und mit den gemessenen Sprungtemperaturen  $T_c$  werden dann die verschiedenen, theoretischen Näherungsmethoden  $T_c(\lambda)$  den eigenen Meßergebnissen gegenübergestellt.

## 2. DAS LEGIERUNGSSYSTEM BLEI-WISMUT

### 2.1 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm des Legierungssystems Blei-Wismut ist schon mehrfach bestimmt worden /9 - 16/. In Abb. 1 ist es in der Form von Predel und Schwermann /9/ dargestellt. Zusätzlich sind in Abb. 1 noch die Phasengrenzen zwischen hexagonaler Phase und Eutektikum und Meßpunkte zu weiteren Phasengrenzen aus den Arbeiten /10 - 12/ eingezeichnet worden.

Blei-Wismut ist ein Legierungssystem mit vollständiger Mischbarkeit im flüssigen und beschränkter Löslichkeit im festen Zustand. Im festen Zustand liegt an der blei-reichen Seite eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) Phase vor, der sich ein Peritektikum aus kfz- und einer hexagonalen Phase anschließt, dem dann die reine hexagonale Phase folgt, die für Raumtemperatur bei ca. 32 at% endet.



- v. Hofe und Hanemann (— — —)
- + Liao (— — — —)
- Oelsen und Bennewitz (— — —)
- Predel und Schwermann (— — —)

Abb. 1 Das Phasendiagramm Blei-Wismut.

Darauf folgt ein Eutektikum aus der hexagonalen Phase und ausgeschiedenem rhomboedrischen Wismut. Ab ca. 99.6 at% Bi /7/ existiert allein die rhomboedrische Phase.

Die Angabe zur maximalen Löslichkeit des Wismuts in einer Blei-Matrix unterscheidet sich in den verschiedenen Arbeiten, wie Abb. 1 zeigt. Predel und Schwermann /9/ sowie v. Hofe und Hanemann /10/ bestimmen eine maximale Wismut-Löslichkeit von 42 at% am Schmelzpunkt, die mit fallender Temperatur abnimmt und bei Raumtemperatur nur noch 32 at% beträgt. Liao /11/ mißt eine fast temperaturunabhängige Phasengrenze bei 32.3 at%, und Oelsen und Bennewitz /12/ zeichnen in ihr Phasendiagramm eine vollständig temperaturunabhängige Grenze bei 40 at% ein.

Die großen Unterschiede für die Bestimmung der maximalen Löslichkeit des Wismuts in Blei lassen sich dadurch erklären, daß auch in dem Konzentrationsbereich für den eine vollständige Löslichkeit des Wismuts erwartet wird, die untersuchten Proben Wismutausscheidungen besitzen können. Adamski /17/ hat in der kfz-Phase die Ausbildung von Dendriten festgestellt, v. Hofe und Hanemann /10/ haben in Gefügebildern von gegossenen Legierungen Wismut-Ausscheidungen erkannt und Predel und Schwermann /12/ erklären die Unterschiede zwischen den verschiedenen Arbeiten durch Kornseigerung bei der Erstarrung der Schmelze.

Die Raumgruppe der kfz-Phase ist nach /18/  $Fm\bar{3}m$ , für die hexagonale Phase  $P6_3/mmc$  und für die rhomboedrische Phase  $R\bar{3}m$ .

Die Gitterkonstante nimmt in der kfz-Phase linear mit der Wismutkonzentration zu (Abb. 2), während sie für die hexagonale Phase nahezu konstant bleibt.

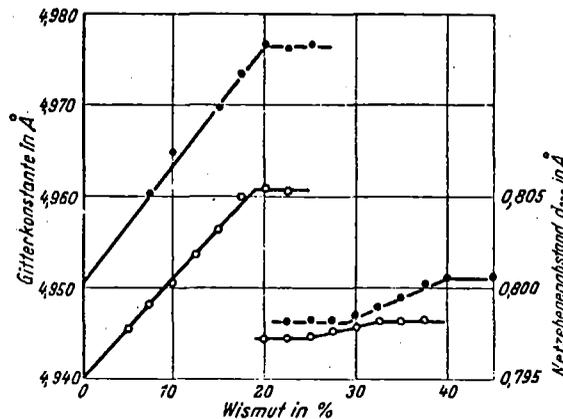
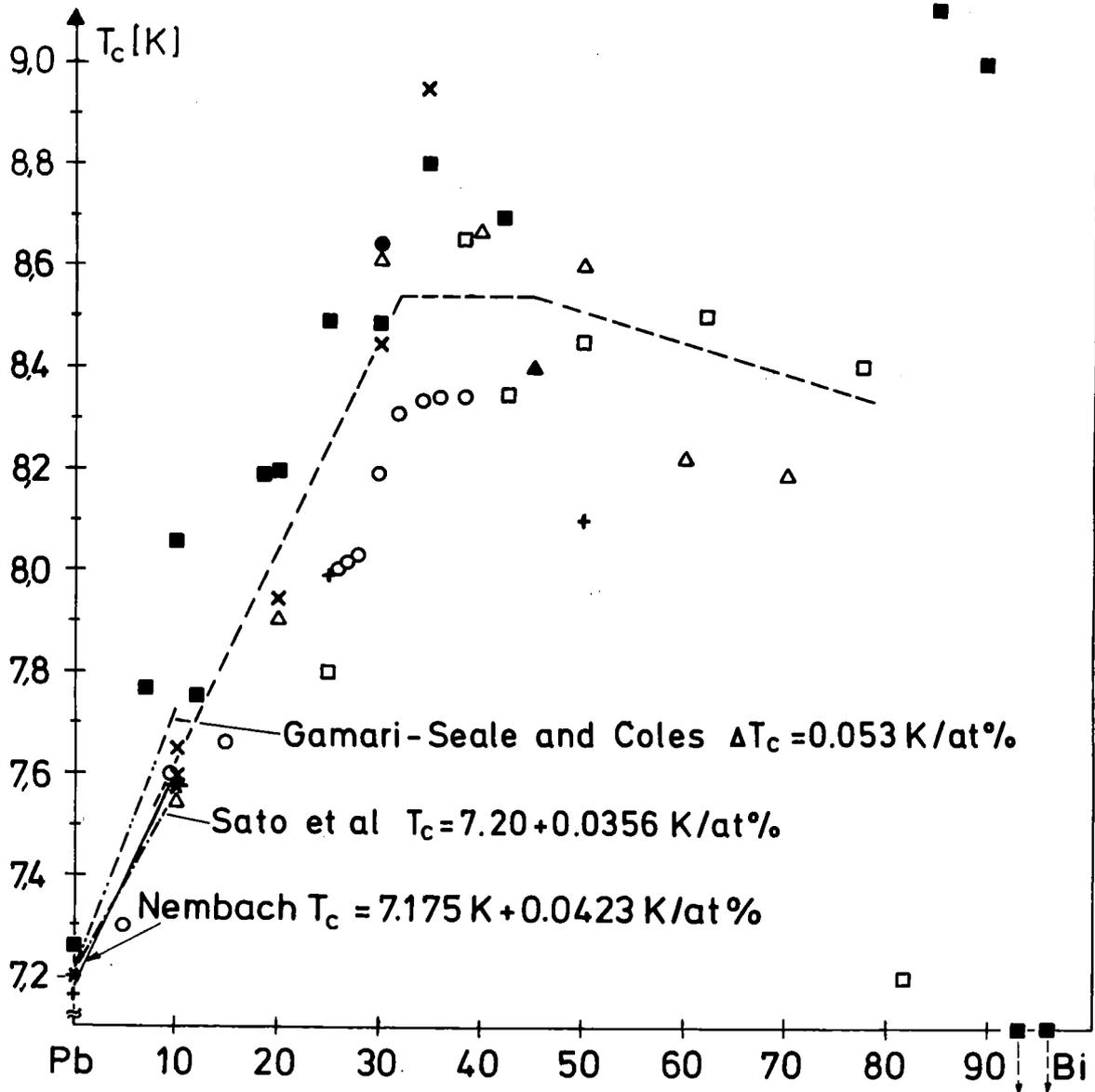


Abb. 2 Gitterkonstanten der kfz- und hexagonalen Phase bei 20° und 91.5° aus /10/.

## 2.2 Sprungtemperaturen

Die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung ist als Funktion der Wismutkonzentration schon mehrfach gemessen worden /7, 19 - 30/. Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 zusammengefaßt.



- x Dynes und Rowell /7/
- + Chen, Leslie und Smith /19/
- Hasse und Seiberth /20/ /21/
- Meißner, Franz und Westerhoff /22/
- △ Adler und Ng /23/
- ▲ Buckel, Hasse und Reichert /24/
- \* Cluxton /25/
- Adler und Chen /26/
- King, Russell und Hulbert /27/

Abb. 3 Bisher gemessene Sprungtemperaturen von Blei-Wismut Legierungen. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aus den Meßwerten.

An der blei-reichen Seite erhält man für wachsende Wismutkonzentrationen einen linearen Anstieg der Sprungtemperaturen von 7.2 K (reines Blei) bis etwa 8.5 K, gefolgt von einem Plateau, dem zuerst ein leichter und für hohe Wismut-Konzentrationen ein steiler Abfall zum reinen Wismut ( $T_c = 0$  K) folgt.

Die großen Schwankungen in  $T_c$  beruhen vermutlich auf experimentelle Gegebenheiten wie verschiedene Eichungen der Temperaturfühler oder auf Inhomogenitäten der Probe, wie sie schon bei der Bestimmung des Phasendiagramms aufgetreten sind.

Der lineare Anstieg in der Sprungtemperatur wird durch die Erhöhung der Zahl der Valenzelektronen erklärt /20/. Während Blei nur vier freie Elektronen besitzt, hat Wismut in seiner metallischen Konfiguration fünf /20/. Der Übergang in den Sättigungsbereich beruht auf der Tatsache, daß ab dieser Wismutkonzentration die Löslichkeitsgrenze erreicht ist und kein weiteres Wismut in die Kristallstruktur eingebaut wird. Der anschließende, leichte Abfall wird vermutlich /23/ durch den Proximity-Effekt zwischen der Legierung und ausgeschiedenem Wismut bewirkt. Wismut in seiner kristallinen Form und ohne äußeren Druck ist nicht supraleitend. Dies erklärt den steilen Abfall zu hohen Wismut-Konzentrationen.

Metastabile Phasen mit hohen Wismutkonzentrationen sind in /20, 31 - 32/ beschrieben. Durch "splat-cooling" auf  $-190^\circ\text{C}$  kann für Wismut-Konzentrationen zwischen 52 - 65 at% eine neue, metastabile Phase X mit nicht bekannter Struktur gebildet werden, die bei  $-30^\circ\text{C}$  peritektoid in die hexagonale und Wismut-Ausscheidungen zerfällt /31/. Eine weitere, metastabile Phase Y wird bei 87 - 91 at% Wismut durch Abschrecken erzeugt /31/. Hasse und Seiberth /20/ und Baier /33/ haben diese beiden metastabilen Phasen durch Tempern einer quasi-amorphen Blei-Wismut Legierung ebenfalls gefunden und supraleitende Übergangstemperaturen gemessen, die unter denen der stabilen Phase liegen.

Diese metastabile /20/ Phasen gelten für eine stark gestörte Legierung und existieren nur bei tiefen Temperaturen ( $< 240$  K). Die Phasenumwandlung entspricht einem irreversiblen Ordnungsprozeß aus einem stark gestörten Zustand in den kristallinen.

In der vorliegenden Arbeit bleibt jedoch die kristalline Ordnung stets erhalten. Es soll die Löslichkeit des Wismuts in der hexagonalen Phase durch die Bildung eines metastabilen, kristallinen Zustands erhöht werden. Bei Raumtemperatur ist dann die Wismut-Konzentration nicht in thermischen Gleichgewicht und erniedrigt sich als Funktion der Zeit auf den stabilen Gleichgewichtswert.

### 3. HERSTELLUNGSMETHODEN

#### 3.1 Aufdampfen

Für die Herstellung der metastabilen Blei-Wismut Legierungen werden dünne Schichten benötigt. Ausgangsmaterialien für das Aufdampfen waren: 99.9995 % Blei (Firma Fluka) mit der angegebenen Verunreinigung von Ag  $\leq$  0.2 ppm und Bi  $\leq$  1 ppm und 99.9995 % Wismut (Firma Fluka) mit der angegebenen Verunreinigung von Ag  $<$  1 ppm, Cu  $<$  1 ppm und Pb  $<$  0.5 ppm.

Die kristallinen Brocken wurden zerkleinert, auf 0.5 mg genau ausgewogen und im Ultrahochvakuum zu Legierungen zusammenschmolzen. Zur Homogenisierung der Proben wurden sie noch mehrmals umgeschmolzen. Die Zusammensetzung der binären Legierungen wurden aus der Einwaage der Materialien entsprechend der Formel

$$Y(\text{at}\%) = \frac{100x}{x + \frac{A}{B} (100 - x)}$$

mit

$$X(\text{Gew}\%) = \frac{\text{Gewicht Pb}}{\text{Gewicht Pb} + \text{Gewicht Bi}}$$

und

$$A - \text{Atomgewicht Blei} = 207.19$$

$$B - \text{Atomgewicht Wismut} = 208.98$$

in at% umgerechnet.

Die schon zusammenschmolzen, homogenisierten Legierungen wurden aus einem Tantalboot in einer UHV-Bedampfungsanlage bei einem Druck von  $< 1 \cdot 10^{-7}$  Torr verdampft. Die Schichten wuchsen mit einer Aufdampftrate von 5 nm/sec auf Quarz- bzw. Saphir-Substraten, die vorher mit heißer Chromschwefelsäure gereingt und mit reinem Alkohol abgewaschen worden waren. Um eine gleichmäßig dicke Schicht zu erhalten, mußten die Substrate auf 77 K gekühlt werden. Die Schichtdicke wurde während des Bedampfens mit einem Schwingquarz kontrolliert. In einem späteren Abschnitt (5.1) wird mit Analysemethoden gezeigt, daß mit dieser Herstellungsmethode die Stöchiometrie der Ausgangslegierung und der aufgedampften Schichten übereinstimmt.

### 3.2 Ionenimplantation

#### 3.2.1 Anlage

Die Bestrahlungsexperimente wurden an einem 350 KV Schwerionenbeschleuniger der Firma Dansfysik durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 5 skizziert. Die Ionen werden in einer Hohlkathodenquelle nach Sidenius /34/ erzeugt und dann durch eine Extraktionslinse auf 20 KeV vorbeschleunigt. Mit dieser Energie treten die Ionen in einen  $90^\circ$ -Ablenkmagneten, der eine Massentrennung mit der Trennschärfe  $\Delta M : M = 1 : 200$  ermöglicht. Intensität, Position und Profil des Ionenstrahls können hinter dem Magneten mit einem "Scanner" gemessen und durch die Linse I beeinflusst werden. Es folgt eine weitere Linse und die eigentliche Beschleunigungsstrecke, deren kontinuierlich einstellbare Hochspannung von einer Kaskade geliefert wird. Dann wird mit einer Quadrupollinse der Strahl fokussiert und schließlich mit elektrostatischen Ablenkplatten horizontal und vertikal mit einer Frequenz von etwa 1 kHz gewobbelt. Dadurch erhält man ein homogenes Strahlprofil ( $\pm 1\%$ ) über die gesamte Probenfläche. Das Vakuum in der Anlage wird mit Turbomolekularpumpen erzeugt. Es wurde ein Enddruck von  $< 1 \cdot 10^{-6}$  Torr in der gesamten Anlage erreicht. Eine Neutralisation der Ionen im Beschleunigungsrohr, die zu einer Energieunschärfe, einer Inhomogenität des bewegten Strahls und zu einer Verfälschung der Fluenz führen würde, beträgt nach /35/ etwa 0.5 %.

Der Probenhalter, Abb. 4, besteht aus einem massiven Kupferwinkel, der die Blendenanordnung trägt und die Wärmebrücke zum Kühltank bildet.

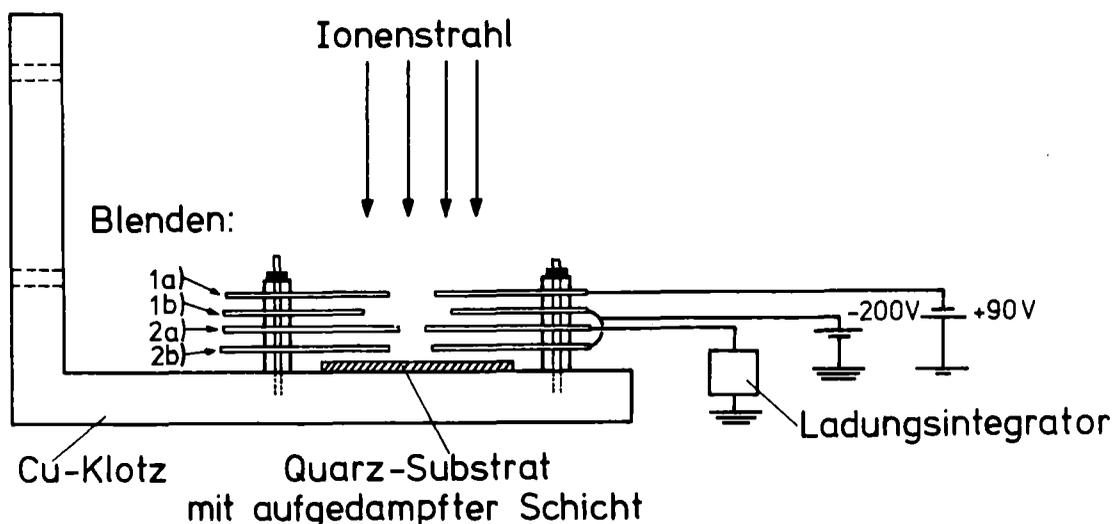


Abb. 4 Der Probenhalter mit der Blendenanordnung.

Die Blende 2a begrenzt ( $6.0 \times 6.0 \text{ mm}^2$ ) den Ionenstrahl der die Probe trifft. Die Blende 1a ist eine Strahlbegrenzung ( $8.7 \times 8.6 \text{ mm}^2$ ) für die Blende 2a. Somit läßt sich Blende 2a für die Bestimmung der Fluenz einsetzen. Die Blenden 1b und 2b dienen zur Unterdrückung von Sekundärelektronen.

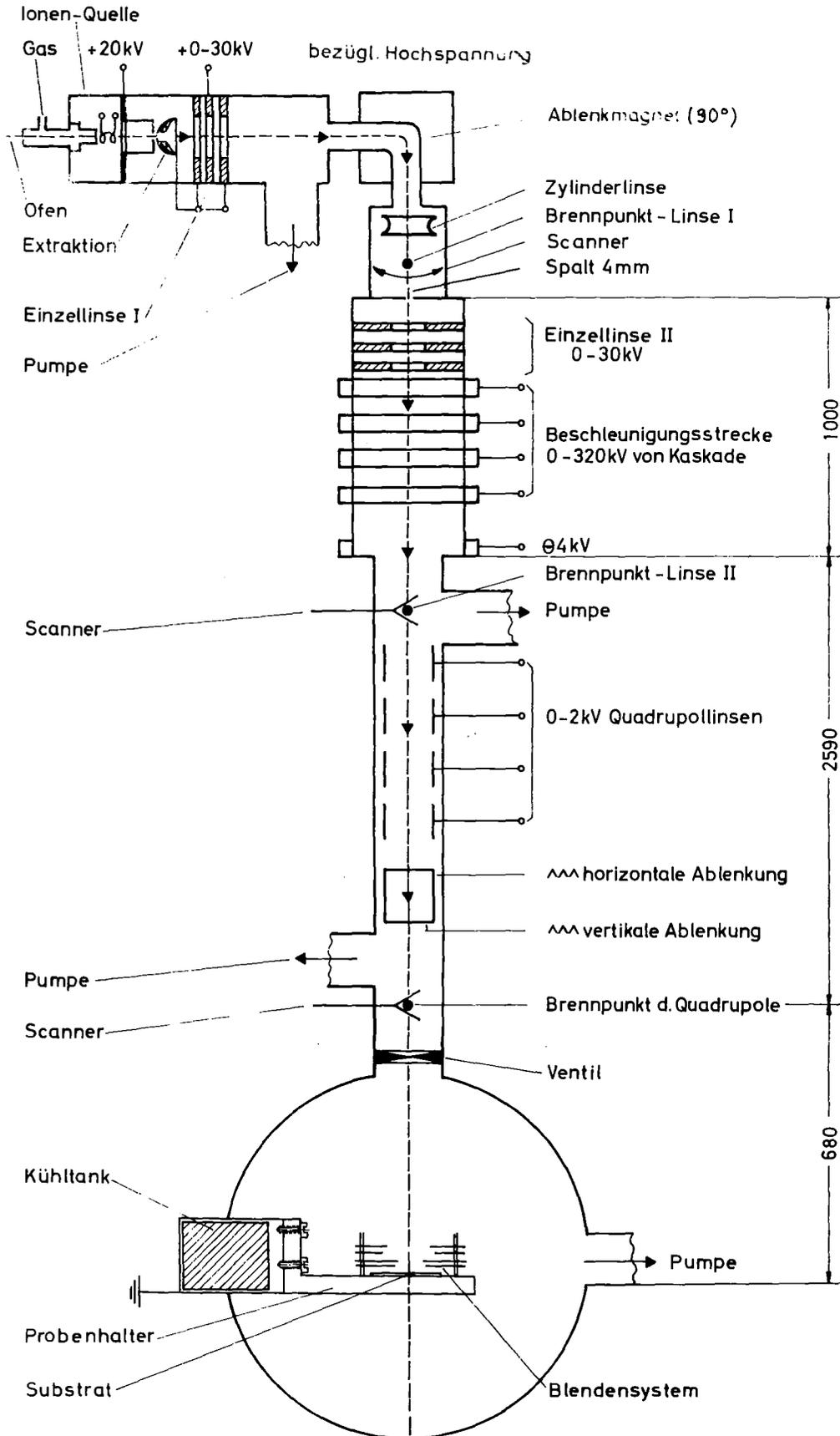


Abb. 5 Die Implantationsanlage.

Der Ionenstrahl durchläuft ein System von vier Blenden. Die Blende 1a begrenzt den Ionenstrahl auf  $8.7 \times 8.6 \text{ mm}^2$  und die Blende 2a weiter auf  $6.0 \times 6.0 \text{ mm}^2$ . Die Blende 2a übernimmt dabei zwei Funktionen; sie beschneidet den Ionenstrahl, der die Probe trifft, und dient zur Messung der Fluenz (Anzahl der Teilchen pro Flächenelement). Die Blenden 1b und 2b sind auf  $- 200 \text{ Volt}$  vorgespannt und dienen zur Unterdrückung der Sekundärelektronen von den Blenden und der Probe.

Die Substrat-Temperatur während der Implantation kann zwischen  $77 \text{ K}$  und  $360 \text{ K}$  eingestellt werden, indem siedender Stickstoff in den Kühltank gefüllt wird. bzw. Heißluft eingeblasen wird. Die Temperatur wird mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement auf dem Kupferblock neben dem Quarz-Substrat gemessen.

### 3.2.2 Grundlagen

Mit der Ionenimplantation können Zwangslegierungen und Verbindungen hergestellt werden, z.B. stöchiometrisches PdH /36/ oder die metallische, metastabile Legierung Ag-Cu /37/. Für bestimmte Ion-Target Kombinationen konnte gezeigt werden, daß die implantierten Atome zu einem großen Anteil Gitterplätze besetzen. So konnte z.B. bei der Implantation von Silber-Ionen mit einer Energie von  $150 \text{ KeV}$  in einen Kupfer-Einkristall eine metastabile Ag-Cu Legierung hergestellt werden. Eine daran anschließende Channeling-Untersuchung konnte nachweisen, daß nach der Implantation mit  $16 \text{ at\%}$  Ag-Ionen alle Silber-Atome Gitterplätze einnehmen /37/.

### R e i c h w e i t e

Für Implantationsexperimente ist die Reichweite und die projizierte Reichweite der Ionen in einer Probe als Funktion der Energie ein wichtiger Parameter. Die Reichweite gibt die gesamte Weglänge des mehrfach gestreuten Ions an. Die projizierte Reichweite gibt die mittlere Eindringtiefe an. Die grundlegende Theorie zur Berechnung der Reichweite, der projizierten Reichweite und die Streuung dieser Werte stammt von Lindhard et al. /38/ und wurden in Form von Integral-Gleichungen formuliert. Diese Integral-Gleichungen lassen sich nur numerisch lösen und sind für die Systeme Wismut in Blei und Argon in Blei mit einem Rechenprogramm /39/ ausgerechnet worden. Die Ergebnisse für die Reichweite, die Standard-Abweichung der Reichweite, die projizierte Reichweite und deren Standard-Abweichung sind für Energien zwischen  $10 \text{ KeV}$  und  $1 \text{ MeV}$  in einer Tabelle im Anhang aufgelistet.

## M i t t l e r e   ü b e r t r a g e n e   E n e r g i e

Für die Rückstoßimplantation, sie wird später beschrieben, ist ein weiterer wichtiger Parameter die mittlere übertragene Energie  $\bar{E}$ . Sie gibt den Mittelwert des Energieübertrags beim elastischen Stoß des Ions mit einem Targetatom an und hängt im allgemeinen Fall selbst noch von der Energie  $E$  des Ions über die Formel

$$\bar{E}(E) = \sqrt{\Lambda E E_2} \quad \text{ab, mit}$$

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

$M_1$  = Masse des Ions

$M_2$  = Masse des Targetatoms

$E_2$  = Verlagerungsenergie von Gitteratomen (25 eV)

Im vorigen Abschnitt wurde hingewiesen, daß die kinetische Energie eines Ions einer bestimmten Reichweite im Target entspricht. Somit ließe sich die mittlere übertragene Energie auch als Funktion der Reichweite darstellen. Für die praktische Anwendung wird aber der Energieübertrag als Funktion der projizierten Reichweite gewünscht. Die nötige Umformulierung des Energieverlustes ( $\frac{dE}{dx}$ ) wurde von Brice /40/ durch eine Entwicklung der Reichweitenverteilung in Momente erreicht. Die Näherungslösung davon kann mit dem Rechenprogramm /41/ gelöst werden. Ergebnisse für die Systeme Argon in Blei mit der Einschußenergie 640 KeV und Blei in Blei mit der Einschußenergie 300 KeV zeigt Abb. 6. Um diese Ergebnisse für unterschiedliche Ion-Atom Kombinationen miteinander vergleichen zu können, wird als Ordinate die Reichweite auf die projizierten Reichweiten normiert.

Für Durchschußexperimente erkennt man am System Argon-Blei einen günstigen, flachen Verlauf. D.h. in jeder Tiefe wird ungefähr die gleiche Energie für die Verlagerung der Blei-Atome abgegeben.

Das System Blei-Blei besitzt dagegen ein ausgeprägtes Maximum bei  $0.58 R_p$ . Dazu hat es aufgrund der gleichen Massen für Ion und Atom ein allgemein höheren Energieübertrag (durchschnittlich 5-fach) als das System Argon-Blei.

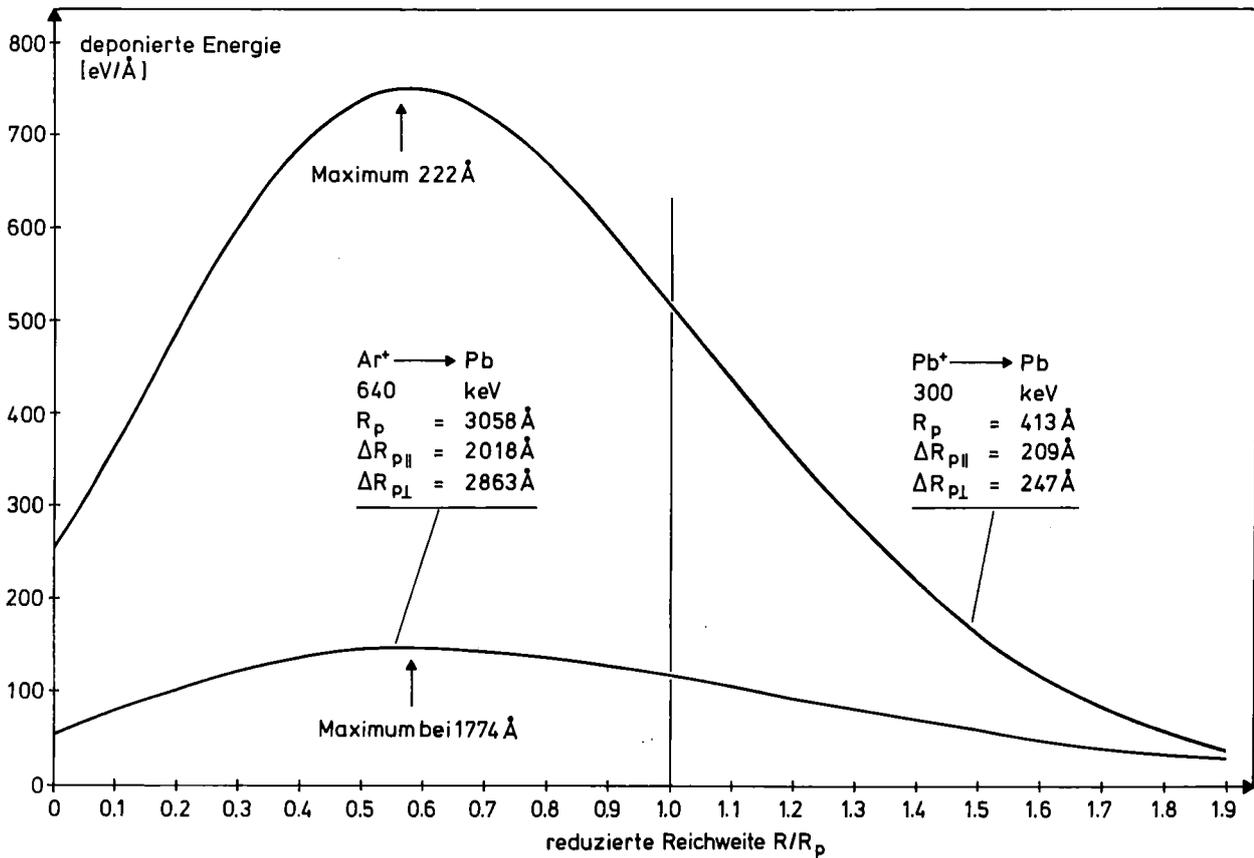


Abb. 6 Die mittlere übertragene Energie als Funktion der reduzierten Reichweite für die Systeme Pb - Pb und Ar - Pb.

### O b e r f l ä c h e n e f f e k t e

Wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist, wird unmittelbar an der Oberfläche soviel Energie abgegeben (Argon-Blei:  $55 \text{ eV/\AA}$ ; Blei-Blei:  $253 \text{ eV/\AA}$ ), daß die Bindungsenergie  $U_0$  der Atome an der Oberfläche überwunden werden kann. Damit verlassen Targetatome die Oberfläche und die Schicht wird abgetragen. Dieser Prozeß wird Kathodenzerstäubung oder Sputtern genannt. Die Zahl, die angibt, wieviel Atome ein Ion aus der Oberfläche herausschlägt, ist der Sputterkoeffizient  $S$ . Er berechnet sich mit der Näherungsformel von Sigmund /42/ zu

$$S(E) = 0.703 \frac{\hat{\rho}}{\hat{\epsilon}} \alpha s_n(\epsilon) \frac{M_2}{U_0}$$

- $\hat{\rho}$  = elementspezifischer Umrechnungsfaktor für die Reichweite (tabelliert in /43/)
- $\hat{\epsilon}$  = elementspezifischer Umrechnungsfaktor für die Energie (nach /38/)
- $\alpha$  = Anpaßparameter, der von  $M_2/M_1$  abhängt (Fig. 13 in /42/)
- $s_n(\epsilon)$  = nuklearer, massenunabhängiger Bremswirkungsquerschnitt in  $\epsilon$ - und  $\rho$ -Einheiten (tabelliert in /38/)
- $M_2$  = Atomgewicht des Targets
- $U_0$  = Bindungsenergie der Atome an der Oberfläche

### R ü c k s t o ß i m p l a n t a t i o n

Energiereiche Ionen verlieren in der Probe ihre Energie durch elastische Stöße mit den Targetatomen. Diese rückgestoßene Atome erhalten bei dem Stoß zum Teil soviel Energie, daß sie ihren Gitterplatz verlassen können und über eine Reichweite von ca. 100 Å verlagert werden können.

Wird eine Probe aus einem mehrkomponentigen System, z.B. einer Legierung mit Ausscheidungen mit Ionen bestrahlt, so werden die Ausscheidungen zum Teil aufgelöst, indem die Atome der Ausscheidung über eine größere Strecke verlagert und in die Legierung implantiert werden. Diesen Prozeß nennt man Rückstoß-implantation.

Wird diese Methode für die Bildung einer metastabilen Phasen eingesetzt, ist eine Voraussetzung, daß dieser metastabile Zustand im Vergleich zur Dauer der Implantation bzw. des Durchschußexperimentes langsam zerfällt.

Günstige Eigenschaften für die Rückstoßimplantation am System Blei-Wismut sind:

a) Werden die Experimente bei Raumtemperatur ausgeführt, so heilen die erzeugten Strahlenschäden sofort aus /44 - 45/.

b) Für den Fall eines Durchschußexperimentes kann der hohe Kaskadenfaktor (siehe unten) ausgenützt werden.

Werden Argon-Ionen mit einer Energie von 640 KeV durch eine 160 nm dicke Blei-Wismut-Schicht geschossen, so wird im Mittel eine Energie von 205 KeV (Integral der Kurve in Abb. 6 von 0 bis 0.52) in der Schicht deponiert. Nach /46/ ist pro Ion die Zahl der insgesamt verlagerten Atome, auch Kaskadenfaktor genannt, etwa 4100 Blei bzw. Wismut Atome. Somit wird für die Anreicherung einer Blei-Wismut Legierung mit Wismut eine wesentlich kleinere Fluenz bei der Rückstoßimplantation benötigt, als bei der direkten Implantation mit Wismut-Ionen.

### 3.3 Abschrecken dünner Schichten

Die Steigerung der Löslichkeit durch Abschrecken der Probe von einer erhöhten Temperatur ist ein seit langem eingeführtes Verfahren. Die wohl bekannteste Anwendung dieser Methode ist die Herstellung des Stahls.

Der Einsatz dieser Methode verlangt die Einhaltung zweier Forderungen. Die erste läßt sich direkt aus dem Phasendiagramm ablesen. Mit steigender Temperatur muß sich die maximale Löslichkeit erhöhen. Dies gilt z.B. auch für die hexagonale Phase der Blei-Wismut Legierung, wie Abb. 1 zeigt. Die zweite Forderung gilt der Abschreckgeschwindigkeit. Sie muß bedeutend schneller als die Diffusionsgeschwindigkeit der Atome im Festkörper sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Abschreckexperimente in einem Rohr-  
ofen ausgeführt. Die Probe war in einem Glaskolben unter Argon-Atmosphäre  
(typisch 1 Torr) eingeschlossen. Eine Oxidation der Legierung konnte so ver-  
mieden werden. Es zeigte sich, daß es für diese Abschreckexperimente ausreichend  
ist, wenn die dünnen Schichten etwa 10 Stunden im Ofen erwärmt und zum Abschrecken  
schnell aus dem Ofen herausgezogen und mit fließendem kaltem Wasser gekühlt werden.

## 4. ANALYSEMETHODEN

Zur Charakterisierung der aufgedampften Schichten wurden Analysemethoden ausgewählt, die folgende Eigenschaften untersuchen

- a) Die Kristallstruktur (Röntgenbeugung)
- b) Die Stöchiometrie der Schicht (IIXS<sup>\*</sup>, RBS<sup>\*\*</sup>, XPS<sup>\*\*\*</sup> und  $T_c$ )
- c) Untersuchung der Schicht auf mögliche Verunreinigungen (RBS)
- d) Kontrolle der Schichtdicke (RBS)

### 4.1 Dünnschicht-Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und der kristallographischen Phasen wurden Röntgenbeugungsaufnahmen an den dünnen Schichten mit einer Dünnschicht-Röntgenkamera gemacht. Dabei handelt es sich um eine Guinier-Kamera in asymmetrischer Aufstellung, die nach dem Prinzip der Selbstfokussierung von Seeman-Bohlin /47/ arbeitet, Abb. 7.

Der Aufbau der Anlage sei in groben Zügen skizziert. Vom Strichfokus einer Röntgenröhre divergent ausgehende polychromatische Strahlung trifft den Monochromatorkristall und wird bei geeigneter Stellung dieses Kristalls als konvergentes nur eine Wellenlänge enthaltendes Bündel gebeugt und auf den Brennpunkt  $f'$  fokussiert. Die dem Monochromator nachgeschaltete Beugungsanordnung einer Guinier-Dünnschichtkammer mit Film-Registrierung basiert auf dem Fokussierungsprinzip nach Seeman-Bohlin. Wesentlicher Bestandteil dieser Beugungsanordnung, ist ein Zylinder, dessen Mantel die Röntgenfilmebene ist. Eine Fokussierung der Röntgenstrahlen auf die Filmebene tritt genau dann ein, wenn der Brennpunkt  $f'$  des Monochromators in der Röntgenfilmebene liegt und das ebene Pulverpräparat den Fokussierungszylinder tangiert. Zur Erzielung einer größeren effektiven Schichtdicke ist es erforderlich, den Einstrahlwinkel  $\psi$  des Röntgenstrahls zur Probenebene möglichst klein zu halten. In unserem Fall betrug  $\psi = 10^\circ$ .

---

\* IIXS  $\equiv$  Ion-induced-X-Ray-Spectroscopy

\*\* RBS  $\equiv$  Rutherford-Backscattering

\*\*\* XPS  $\equiv$  X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy

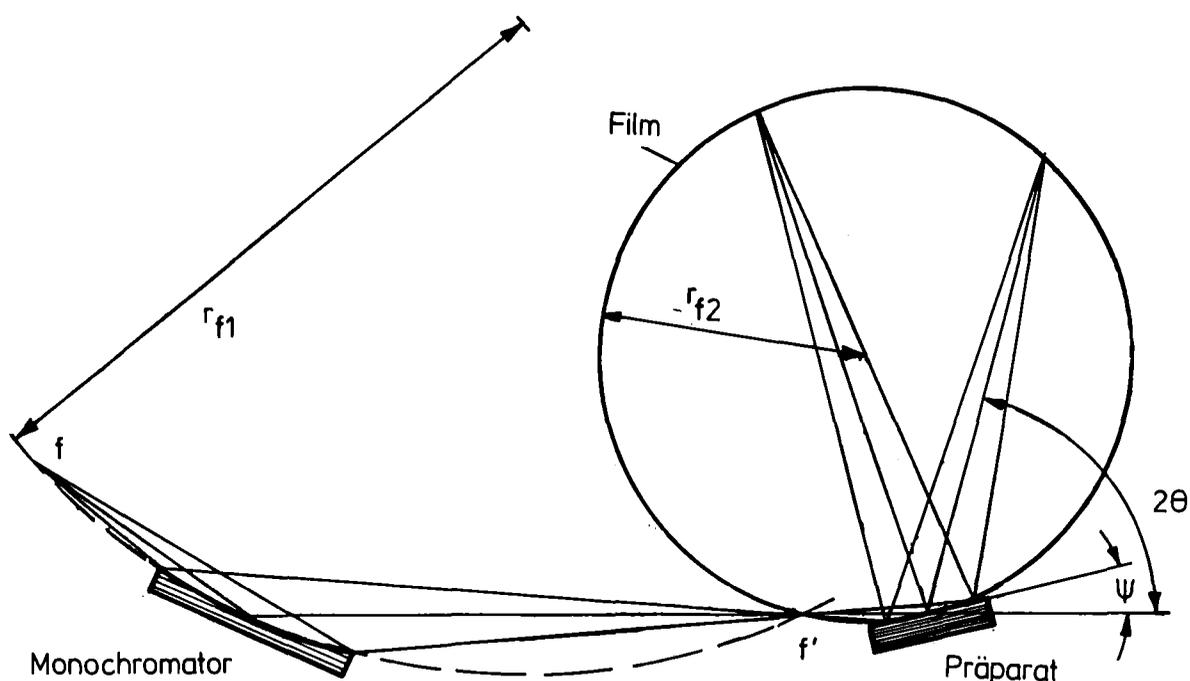


Abb. 7 Strahlengang der Dünnschicht-Röntgenkamera.

#### 4.2 Protoneninduzierte Röntgenfluoreszenz (IIXS)

Jedes Element im Periodensystem besitzt eine charakteristische Röntgenstrahlung, die durch Elektronen, Ionen und Protonen angeregt werden kann. Damit eignet sich diese Methode zur Analyse einer Probe auf ihre Bestandteile - bis hin zur Spurenanalyse /48/.

In dieser Untersuchung wurden Protonen auf 2.5 MeV mit einem Van-de-Graaff Beschleuniger, der im Institut für Angewandte Kernphysik aufgebaut ist, beschleunigt und auf 200 nm dicke Schichten geschossen. Eine schematische Darstellung des Strahlführungssystems zeigt Abb. 8. Nach dem Austritt aus dem Beschleuniger wird der Ionenstrahl durch je zwei Ablenkplattenpaare (Beam-steerer) elektrostatisch in seiner Lage justiert. Anschließend passiert der Strahl den Analysiermagneten, der zur Energieregulierung des Beschleunigers und zum Ausblenden der mitbeschleunigten, schweren Ionen aus dem Restgas in der Beschleunigerröhre dient. Vor dem Kollimatorensystem, das aus einem horizontalen und einem vertikalen Spaltpaar und einer Lochblende besteht, befindet sich eine Pick-up Elektrode, von der im gepulsten Betrieb bei Bedarf ein Zeit-Signal abgenommen werden kann.

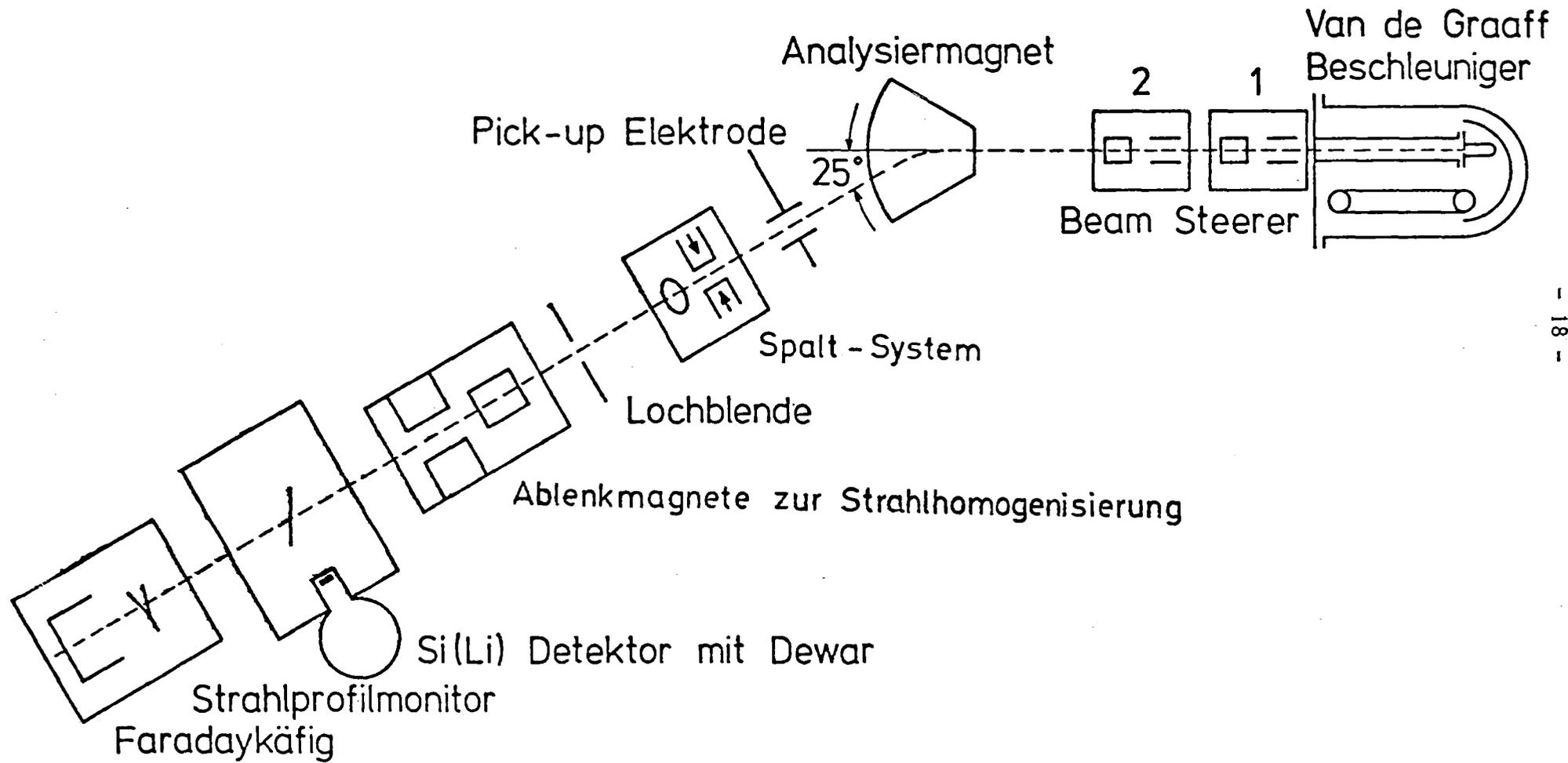


Abb. 8 Schematische Darstellung des Strahlführungssystems.

Nach dem Kollimatorsystem folgt ein elektromagnetischer Quadrupol, ein Strahlprofilmonitor und ein Faradaykäfing zur Strahlstrommessung. Die induzierte Röntgenstrahlung wird mit einem Si(Li)-Detektor nachgewiesen, der eine Energieauflösung bei 6 KeV von ungefähr 250 eV hat. Um die starke Untergrundstrahlung auszufiltern, mußte eine dünne Aluminium-Folie vor den Detektor gespannt werden. Die Elektronik für diesen Aufbau ist ausführlich in /48/ beschrieben.

### 4.3 Rutherford-Rückstreuung (RBS)

Die Charakterisierung dünner Schichten mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung erlaubt Aussagen über die Dicke der Schicht, die Identifizierung ihrer Bestandteile und Verunreinigung und die Erstellung von Konzentrationsprofilen. Abb. 9 zeigt ein schematisiertes Rückstreuspektrum und listet nochmals die möglichen Informationen auf, die mit dieser Methode gewonnen werden können.

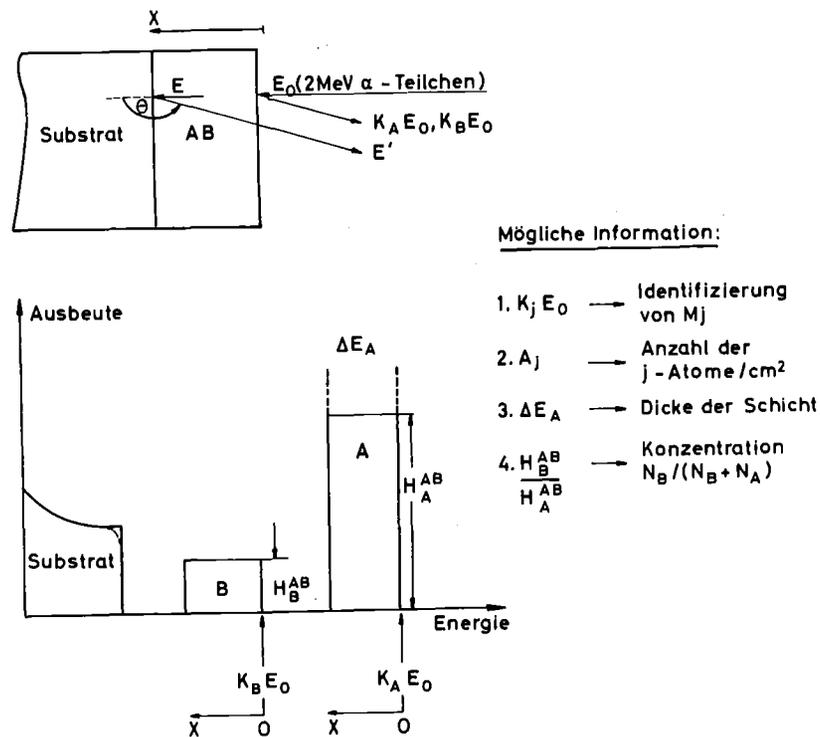


Abb. 9 Schematisches Rückstreuspektrum.

Eine ausführliche Beschreibung der Rückstremethode ist in /49/ zu finden und so sollen hier nur die wichtigsten Gleichungen aufgeführt werden.

Die Spektren bestehen aus der Zahl der rückgestreuten Teilchen als Funktion der Energie bei festem Streuwinkel.

$$E(x) = k_j \left[ E_0 - x \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \right] - \frac{x}{\cos\theta} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{k_j E_0}$$

mit dem kinematischen Faktor

$$k_j = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_j^2 + M_1^2 \sin^2\theta}}{M_1 + M_j} \right]^2$$

$M_1$  = Masse des einfallenden Teilchens

$M_2$  = Masse des Targetatoms

$\theta$  = Streuwinkel

$E_0$  = Einschußenergie

Die Identifizierung der Elemente geschieht über die Messung der Energie der von der Oberfläche ( $x = 0$ ) rückgestreuten Teilchen. Die Schichtdicke wird aus dem Energieverlust der Teilchen beim Durchdringen der Schicht berechnet. Der Energieverlust ist elementspezifisch. Für die Auswertung wurden die Werte aus /50/ benutzt. Bei Verbindungen und Legierungen aus zwei Atomsorten A und B setzt sich der gesamte Energieverlust aus denen der einzelnen Atomsorten, gewichtet mit den entsprechenden Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  nach der Formel

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_{AB} = c_A \left( \frac{dE}{dx} \right)_A + c_B \left( \frac{dE}{dx} \right)_B \quad (\text{"Bragg's rule"})$$

zusammen.

Der apparative Aufbau zur Rückstreuung an dünnen Schichten und die benützte Elektronik ist ausführlich in /51/ beschrieben und so sollen nur die wichtigsten Größen erwähnt werden.

$^4\text{He}^+$ -Teilchen mit einer Energie von 2 MeV werden von einem Van-de-Graaff Beschleuniger erzeugt, auf einen Strahlquerschnitt von  $1 \text{ mm}^2$  begrenzt und treffen senkrecht auf die Schicht. Die rückgestreuten He-Teilchen werden unter einem Winkel von  $\theta = 165^\circ$  mit einem Siliziumoberflächensperrschichtzähler, der einen Raumwinkel von  $4.6 \text{ msterad}$  umfaßt, nachgewiesen. Die Energieauflösung des gesamten Nachweissystems liegt bei 20 KeV.

#### 4.4 Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (XPS)

Mit weicher, monochromatischer Röntgenstrahlung werden aus verschiedenen Orbitalen der Targetatome Elektronen angeregt, die das Atom als Photoelektronen verlassen. Bei der Anwendung dieser Methode verwendet man als Quelle für die Röntgenstrahlung die Mg-K<sub>α</sub>-Strahlung mit einer Energie von 1254 eV und einer Energieunschärfe von ca. 0.7 eV. Nach dem Energieerhaltungssatz gilt für den Emissionsprozeß

$$h\nu = (E_E - E_A) + E'_k + \phi_s, \quad \text{wobei}$$

$h\nu$  = die Energie des einfallenden Photons,

$E_A$  = die gesamte Energie des Atoms (Ions) vor der Entfernung des Elektrons und

$E_E$  = die Energie danach,

$E'_k$  = die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons und

$\phi_s$  = die Austrittsarbeit des Elektrons ist.

$(E_E - E_A)$  entspricht die auf die Fermienergie bezogene Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons.

Da die Vakuumniveaus von Probe und Spektrometer sich in ihren Austrittsarbeiten  $\phi$  unterscheiden, wird im Spektrometer die kinetische Energie  $E_k$  gemessen, wobei

$$E_k = E'_k - (\phi_{\text{Spektr.}} - \phi_s) \text{ ist, gemessen.}$$

Hieraus ergibt sich

$$h\nu = E_B + E_k + \phi_{\text{Spektr.}}$$

Charakteristisch für ein Element ist die Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen aus einem Orbital. Durch die Messung von  $E_k$  kann somit das Element nachgewiesen werden, da  $h\nu$  und  $\phi_{\text{Spektr.}}$  apparative Konstanten sind.

Bei der quantitativen Analyse ist die Intensität der nachgewiesenen Photoelektronen bei der Bindungsenergie  $E_B$  ein Maß für die Oberflächenkonzentration eines Elements. Die Anzahl der emittierten Elektronen ist

$$N_{i,n} = F \cdot \sigma_{i,n} \cdot c_i \cdot S,$$

$F$  = der Röntgenfluß

$\sigma_{i,n}$  = der Wirkungsquerschnitt für Elektronen aus dem n-ten Orbital

$c_i$  = die Konzentration des Elements "i" in Atome/cm<sup>2</sup>

$S$  = eine Spektrometerkonstante

Um vom Röntgenfluß  $F$  und der Spektrometerkonstante  $S$  unabhängig zu werden, wird eine relative Nachweiswahrscheinlichkeit  $NW$  definiert. Sie gibt die relative Intensität bezüglich eines Standardelements an. Als Bezugspunkt wird die Ionisation des Kohlenstoff  $1s_{1/2}$ -Niveaus ( $E_B = 284$  eV;  $NW = 1$ ) benutzt.

Die relative Oberflächenkonzentration zweier Elemente ist dann

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{N_1}{NW_1} \cdot \frac{NW_2}{N_2}$$

Nach /52 - 53/ ist die Nachweiswahrscheinlichkeit  $NW$  und die Bindungsenergie  $E_B$  für die  $4f_{7/2}$ -Ionisation für Blei und Wismut

Blei:  $NW = 13.8$  ;  $E_B = 138$  eV

Wismut:  $NW = 14.6$  ;  $E_B = 158$  eV

In der vorliegenden Arbeit wurde das Röntgen-Photoelektronenspektrometer AEI-ES 200 B der Firma AEI (Manchester) benutzt, das sich im Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, befindet. Seinen prinzipiellen Aufbau zeigt Abb. 10.

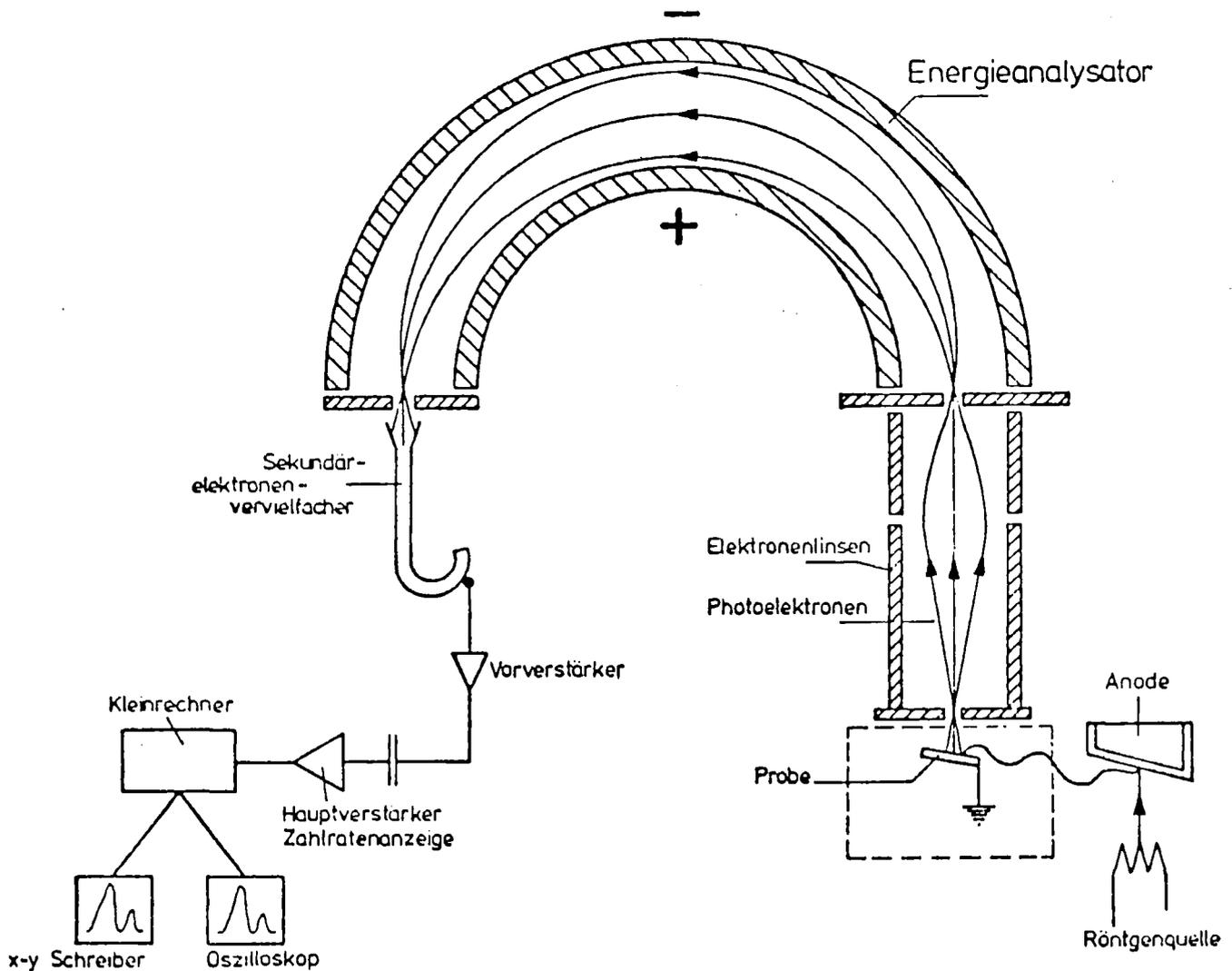


Abb. 10 Prinzipieller Aufbau des Photoelektronenspektrometers AEI-ES 200 B.

Röntgenstrahlen aus der Mg-Anode durchdringen ein 25  $\mu\text{m}$  dickes Aluminiumfenster und treffen auf die Probe. Die emittierten Photoelektronen durchlaufen zur Verminderung ihrer kinetischen Energie eine Verzögerungsspannung und treten in einen Halbkugel-Kondensator ein. Nach energieproportionaler Ablenkung werden sie dann mit einem Sekundärelektronenvervielfacher ("Chaneltron") nachgewiesen.

#### 4.5 Messung der Sprungtemperatur $T_c$

Die Sprungtemperatur wird mit zwei unterschiedlichen Methode, nämlich induktiv und widerstandsmäßig, gemessen.

##### 4.5.1 Induktiv

Bei der induktiven Methode wird der Meißner-Ochsenfeld-Effekt angewendet: Beim Übergang in den supraleitenden Zustand wird bei angelegtem Magnetfeld das innere Magnetfeld an die Oberfläche verdrängt. Für die Bestimmung der Sprungtemperatur  $T_c$  liegt die Probe in einer stromdurchflossenen Spule. Für  $T = T_c$  ändert sich der Feldlinienverlauf des Magnetfeldes in der Spule sprunghaft und verursacht eine Änderung der Selbstinduktion.

In der verwendeten Apparatur war die Spule ein Teil eines Schwingkreises. Durch die Änderung der Selbstinduktion wird die Resonanzfrequenz des Kreises verschoben. Diese Verschiebung wird als Funktion der Temperatur gemessen und daraus die Übergangstemperatur  $T_c$  bestimmt.

Der benutzte Probenhalter und die erforderliche Elektronik ist in /54/ beschrieben.

##### 4.5.2 Widerstandsmäßig

Bei dieser Methode wird die Änderung des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur gemessen. Wir definieren in dieser Arbeit die Sprungtemperatur  $T_c$  als die Temperatur, die sich aus dem Schnittpunkt zweier Geraden - der Tangente am Wendepunkt der Messkurve und der Extrapolationsgeraden des Restwiderstandes unmittelbar oberhalb des Übergangsbereichs - konstruieren läßt.

Für die Messung des Widerstandes fließt durch die Probe ein 100  $\mu\text{A}$  Strom, der von einer Konstantstromquelle geliefert wird. Der Spannungsabfall wird mit einem Digitalvoltmeter, das eine Auflösung von 1  $\mu\text{V}$  hat, gemessen. Als Temperaturfühler dient eine geeichte Si-Diode (Firma Lake Shore Cryophysics, Typ DT-500) der eine Temperaturempfindlichkeit von 50 mV/K im Temperaturbereich zwischen 5 K und 10 K besitzt. Als Eichstandard für die Absolutbestimmung der Temperatur wird eine Nb-Eichprobe ( $T_c = 9.20$  K), die unmittelbar neben der Blei-Wismut Probe angebracht ist und in Serie liegt, bei jeder Messung mitaufgenommen. Eine repräsentative  $T_c$ -Messung ist in Abb. 11 dargestellt.

Als Proben dienten  $30 \times 5 \times 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$  Blei-Wismut-Schichten. Bei den Implantations- und Durchstrahlungsexperimenten wurde jedoch nur ein Bereich von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  bestrahlt, so daß für die Messung der Sprungtemperatur ein bestrahlter und ein nicht bestrahlter Bereich vorhanden ist. Für die Messung des Spannungsabfalls werden drei Federkontakte auf die Schicht gedrückt -  $U_1$  in den nicht bestrahlten,  $U_2$  auf die Grenze zwischen bestrahltem und nicht bestrahltem und  $U_3$  in den bestrahlten Bereich.

Die in Abb. 11 gezeigten Messkurven sind folgendermaßen entstanden (die einzelnen Meßkurven haben einen unterschiedlichen Maßstab für den Spannungsabfall)

Die Kurve 1 - 2 zeigt den nicht bestrahlten Bereich, die Kurve 2 - 3 den bestrahlten Bereich. (In dieser Abbildung war der Kontakt  $U_2$  knapp neben die Grenzlinie auf den nicht bestrahlten Bereich gesetzt worden, sodaß ein Fuß in der Meßkurve entstand.) Die Kurve 1 - 3 zeigt die Summe der beiden Spannungsabfälle und entsteht durch das Hintereinanderschalten zweier Supraleiter mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen.

Die Reproduzierbarkeit der Sprungtemperatur beträgt allgemein  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Als Maß für die Güte der  $T_c$ -Meßapparatur sei die gemessene Übergangsbreite einer Blei-Schicht mit  $\Delta T_c = 19 \text{ mK}$  genannt. (Die kleinste Übergangsbreite aus Messung der spezifischen Wärme beträgt bei Blei  $\Delta T_c = 0.3 \text{ mK} / 55/.$ )

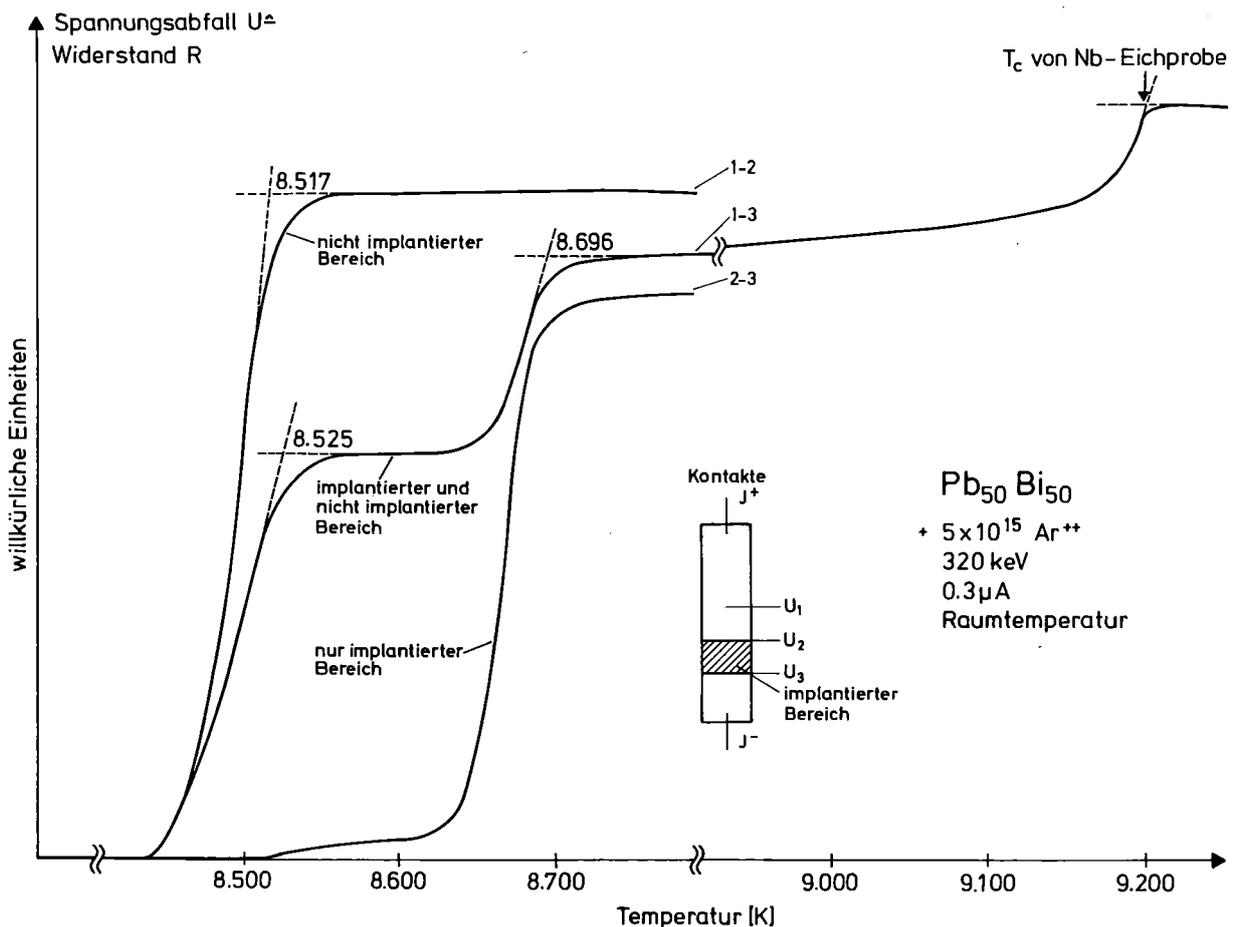


Abb. 11 Beispiel für eine widerstandsmäßige  $T_c$ -Messung.

## 5. ERGEBNISSE

### 5.1 Eigenschaften aufgedampfter Blei-Wismut Schichten

#### a) Kristallstruktur

Die Filmaufnahmen mit der Dünnschicht-Röntgenkamera an den aufgedampften Schichten zeigen scharfe, homogen ausgeleuchtete Linien. Wir nehmen daher an, daß die Schichten polykristallin sind.

Die einzelnen Reflexe können Netzebenen zugeordnet werden, die sich aus den kristallographischen Phasen entsprechend dem Phasendiagramm und den bekannten Gitterkonstanten bestimmen.

Es wurde versucht für die hexagonale Phase die exakten Gitterkonstanten der aufgedampften Schichte zu bestimmen. Diese Untersuchung erfolgte an zwei Schichten mit der Stöchiometrie  $\text{Pb}_{58}\text{Bi}_{42}$ . Aus 18 bzw. 13 Reflexen wurde durch eine Least-Square-Anpassung mit dem Programmteil PARAM des X-Ray Systems /56/ folgende Gitterkonstanten bestimmt:

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & a = b = 3.5108 \quad \pm 0.0008 \\ & c = 5.8056 \quad \pm 0.0019 \\ \\ \text{b)} & a = b = 3.5026 \quad \pm 0.0005 \\ & c = 5.7916 \quad \pm 0.0014 \end{array}$$

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Gitterkonstanten für die einzelnen Schicht recht genau bestimmt werden kann, daß aber aufgrund von inneren Verspannungen der Schicht und von Sauerstoffverunreinigungen der Probe (es können  $\text{PbO}$ -Reflexe und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe indiziert werden) die Gitterabstände zwischen verschiedenen Proben stark differieren. Damit sind die gemessenen Gitterkonstanten der aufgedampften Schichten nicht repräsentativ für eine bestimmte Stöchiometrie.

#### b) Stöchiometrie der Schicht

Die Bestimmung der Zusammensetzung der aufgedampften Schicht erwies sich als so schwierig und ungenau, daß mehrere Analysenverfahren (Röntgenbeugung, protoneninduzierte Röntgenfluoreszenz, Rutherford-Rückstreuung, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und der Vergleich der Sprungtemperaturen einer massiven Probe und der daraus hergestellten Schicht) angewendet wurden.

Die ungenaue Bestimmung der Gitterkonstante mit der Röntgenbeugung gestattet es nicht, aus der Gitteraufweitung den Gehalt der Wismutkonzentration in der hexagonalen Phase zu ermitteln.

Mit der protoneninduzierten Röntgenfluoreszenz wurde versucht, die absolute Wismutkonzentration der aufgedampften Schicht zu messen. Es zeigte sich, daß die intensitätsstarken Linien der angeregten M- und L-Reihe für Blei und Wismut eng (ca. 150 eV) beeinander liegen. Mit der gegebenen Detektorauflösung von 250 eV gelingt es nicht im Spektrum einer  $\text{Pb}_{80}\text{Bi}_{20}$ -Legierung die einzelnen Linien vom Blei und Wismut zu trennen. Somit war keine Zuordnung der Peaks in den gemessenen Spektren zu den genauen Übergängen möglich. Durch die starke Überlappung der Peaks war es ebenfalls nicht möglich mit dieser Methode die Stöchiometrie der Schicht zu bestimmen. (Eine Tabelle der wichtigsten Übergänge für Blei und Wismut, sowie die gemessenen Spektren sind im Anhang abgebildet.)

Mit der Rutherford-Rückstreuung von  $^4\text{He}$ -Teilchen der Energie 2 MeV ist aus Rückstreuenspektren die exakte Identifizierung der Massen von Blei und Wismut wegen der schweren, nahezu identischen Massen nicht möglich. Dadurch ist es auch mit dieser Methode nicht möglich, die Zusammensetzung der Schicht zu bestimmen.

Mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie konnte zumindest untersucht werden, ob bei der Herstellung der Schicht die relative Zusammensetzung an Blei und Wismut sich ändert. Diese Analyse wurde an einer Legierung ausgeführt, die eine aus der Einwaage berechnete Stöchiometrie von  $\text{Pb}_{70.7}\text{Bi}_{29.3}$  hat.

Abb. 12 zeigt die Spektren der Elemente Blei und Wismut einer aufgedampften Schicht und der Legierung im Aufdampfboot.

Als Abszisse ist die Bindungsenergie nach fallenden Werten aufgetragen und auf die Bindungsenergie des Kohlenstoff 1s-Elektrons normiert. Die Ordinate gibt die relative Intensität in Prozent an, wobei die maximale Zählratendifferenz zu 100 % angenommen wird. Das Atomverhältnis Blei zu Wismut ergibt sich aus der graphisch bestimmten Peakzählrate, gewichtet mit der relativen Nachweiswahrscheinlichkeit. Für die Legierung aus dem Aufdampfboot wird eine Zusammensetzung von  $\text{Pb}_{71.9}\text{Bi}_{28.1}$  bestimmt und für die aufgedampfte Schicht von  $\text{Pb}_{70.4}\text{Bi}_{29.6}$ . Der relative Fehler bei dieser Analysenmethode beträgt 10 % /57/.

Mit dieser Methode kann also nachgewiesen werden, daß die Zusammensetzung der Legierung sich bei der Herstellung nicht verändert und aus der Einwaage der einzelnen Elemente berechnet werden darf.

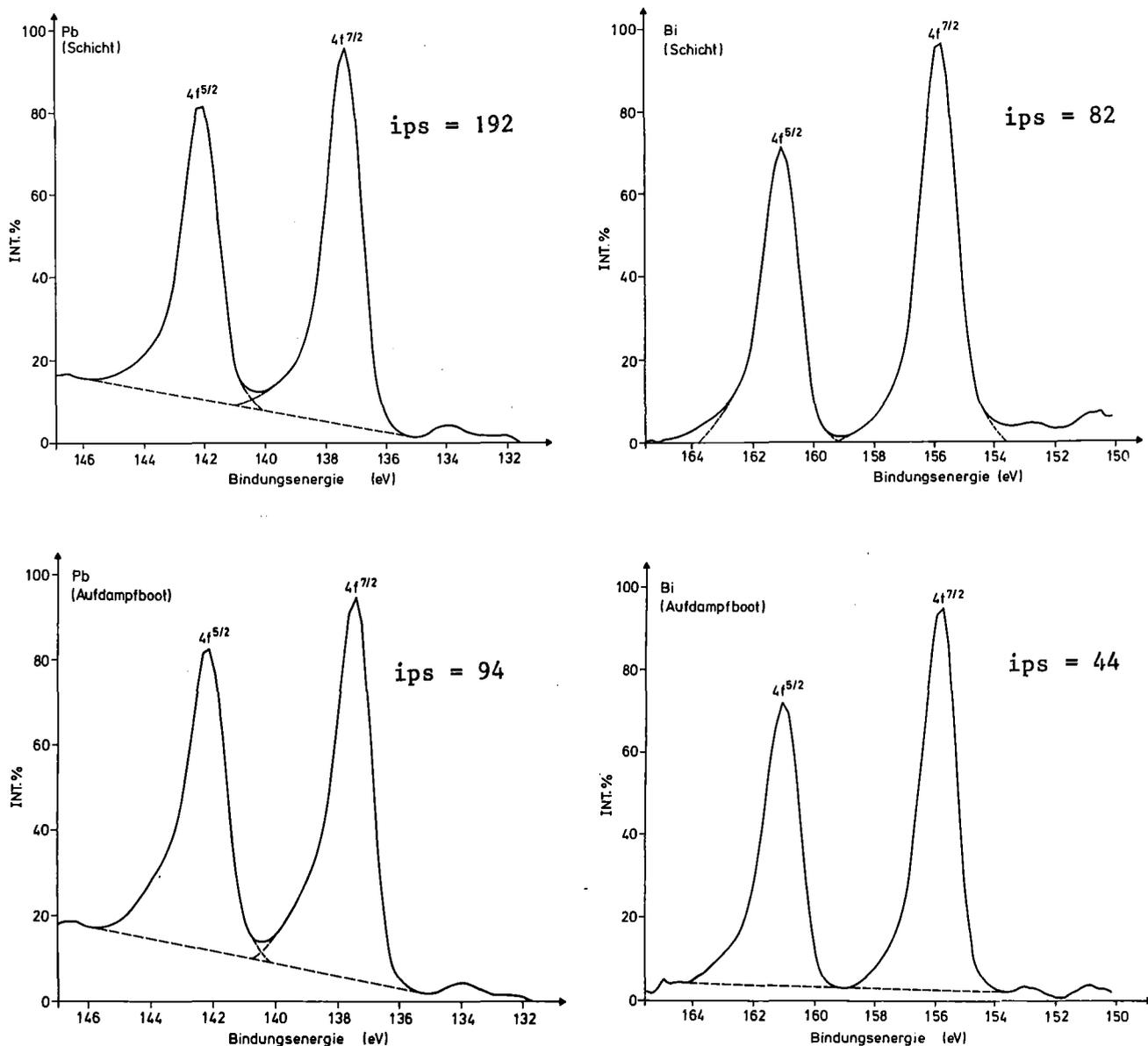


Abb. 12 XPS-Spektrum einer  $Pb_{71}Bi_{29}$ -Legierung.

Eine weitere Möglichkeit, eine Veränderung der Zusammensetzung der Legierung beim Aufdampfen zu messen, ist die Bestimmung der Sprungtemperatur. Wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde, besteht für die Legierung Blei-Wismut im Konzentrationsbereich 0 bis 30 at% eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wismut-Konzentration und der Sprungtemperatur. Verschiebt sich bei der Herstellung der Schicht die Wismut-Konzentration, so hat die Legierung im Aufdampfboot und die aufgedampfte Schicht eine unterschiedliche Sprungtemperatur.

Für diese Analyse wurde die Legierung  $Pb_{75}Bi_{25}$  ausgewählt. Die Bestimmung der Sprungtemperatur mit der induktiven Methode für die Legierung des Aufdampfbootes als auch der Schicht ergaben die gleiche Sprungtemperatur bei einer Übergangsbreite von 100 mK. Mit Hilfe der Beziehung  $T_c$  (at% Bi) = 42 mK/at% Bi kann also gefolgert werden, daß mit einer Unsicherheit von 2.4 at% sich die Wismut-Konzentration bei der Herstellung nicht ändert.

c) Untersuchung der Schicht auf mögliche Verunreinigungen

Die Rutherford-Rückstreuung erlaubt die Untersuchung einer Schicht auf Verunreinigungen (Messung der unterschiedlichen Massen der Verunreinigungen). Abb. 13 zeigt das Rückstreuspektrum einer  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Schicht, die auf ein Quarz-Substrat ( $SiO_2$ ) aufgedampft wurde.

Das gemessene Spektrum zeigt ein kastenförmiges Profil der Blei-Wismut Schicht, im anschließenden Energiebereich zwischen 1.65 und 1.1 MeV ein glattes Minimum und ab 1.1 MeV zu kleinen Energien hin die Rückstreueignisse der  $^4He$ -Teilchen am Silizium des Quarzes und ab 0.71 MeV am Sauerstoff des Quarzes.

Eine Auswertung der Spektren auf Verunreinigungen ist nur in dem Energiebereich ab der niederenergetischen Kante des Blei-Wismut-Profiles und der hochenergetischen Kante des Silizium-Profiles des Substrats möglich. Exakt in diesem

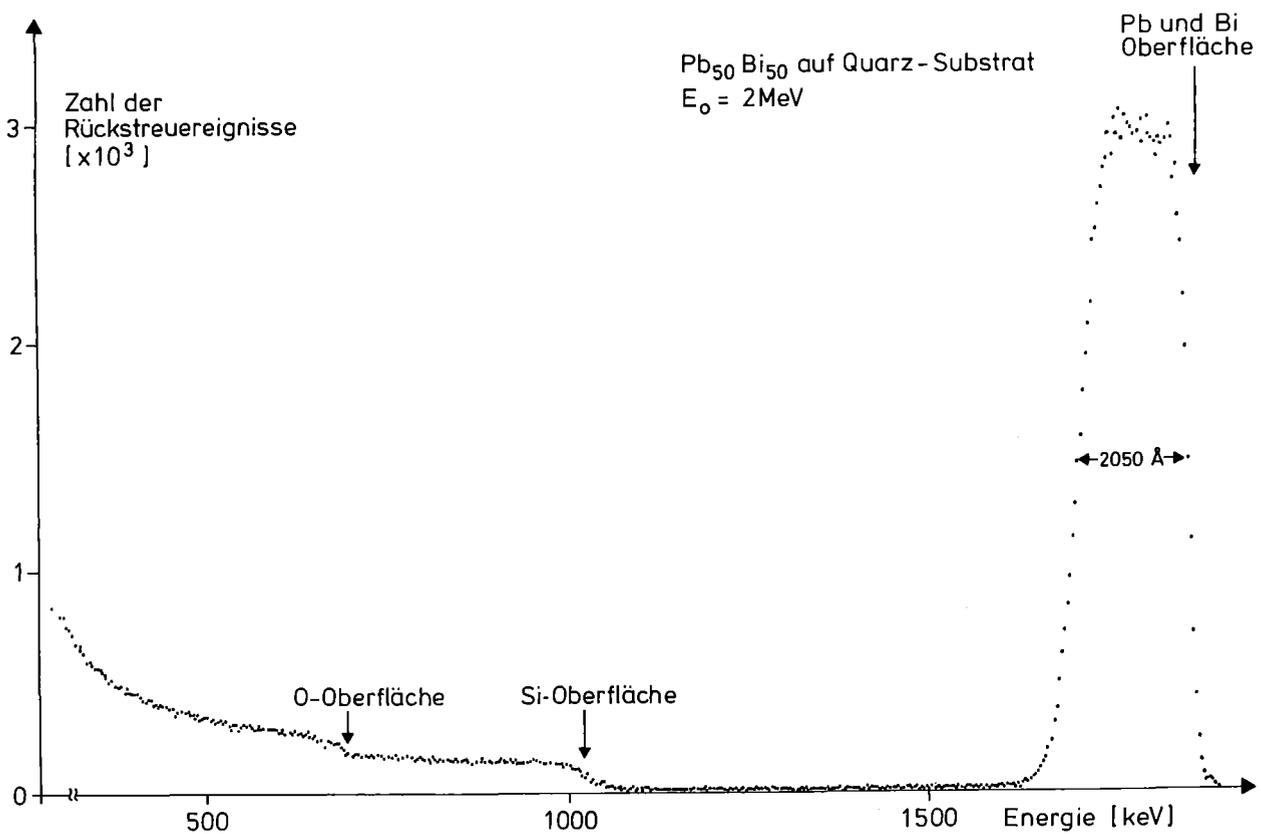


Abb. 13 Rückstreuspektrum einer aufgedampften  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Legierung auf einem Quarz-Substrat.

Energiebereich wird das glatte Minimum der Rückstreuereignisse gemessen. Es wird daher angenommen, daß die Schicht keine Verunreinigungen aus den Elementen der Ordnungszahlen zwischen 14 (Silizium) und 64 (Gadolinium) besitzt.

#### d) Schichtdicke

Für die Implantationsexperimente und die Abschreckexperimente wurde eine Blei-Wismut Schicht der Dicke 200 nm und für die Durchstrahlungsexperimente der Dicke 160 nm aufgedampft. Die endgültige Schichtdicke wurde mit zwei Methoden bestimmt - der Schwingquarz-Methode und der Rutherford-Rückstreuung. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (Schwingquarz  $\pm$  10 %, Rutherford-Rückstreuung 5 %) ergab sich die gleiche Schichtdicke; es werden also keine systematischen Abweichungen festgestellt.

## 5.2 Implantation von Bi<sup>+</sup>-Ionen

Die Ionenimplantation erlaubt die Steigerung der maximalen Löslichkeit eines Elements einer Legierung über den thermodynamischen Grenzwert. Bei der Versuchsdurchführung muß aber beachtet werden, daß bei der Implantation in dünne Schichten Nebeneffekte, wie Strahlenschäden, Inhomogenitäten der Reichweite der Ionen, Schichtdickenabhängigkeit der Sprungtemperatur und der Proximity-Effekt bei der Supraleitung auftreten.

Um diese Nebeneffekte zu studieren wurde zunächst in reine Blei-Schichten Wismut-Ionen geschossen. Anschließend sollte die Änderung der Sprungtemperatur gemessen werden. Diese Sprungtemperaturen sollten dann mit Sprungtemperaturen von Legierungen verglichen werden, die mit konventionellen Methoden (Zusammenschmelzen von Blei und Wismut) hergestellt wurden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Strahlenschäden häufig die Sprungtemperatur beeinflussen /58/. Durchstrahlungsexperimente mit Elektronen und hochenergetischen Sauerstoff-Ionen wiesen jedoch nach /45, 59/, daß für Blei die Strahlenschäden bei Raumtemperatur fast vollständig (98 %) ausgeheilt sind.

Inhomogenitäten der Konzentration durch die gaußförmige Reichweitenverteilung lassen sich durch Implantation mit mehreren verschiedenen Ionenenergien und Fluenzen glätten. Dieses Verfahren läßt sich mit dem Rechenprogramm /61/ optimieren.

Die Dicke der implantierten Schicht hat ebenfalls einen direkten Einfluß auf die Sprungtemperatur. Wegen der geringen Reichweite der Wismut-Ionen in einer Blei-Matrix wurde für diese Experimente stets die höchste Spannung (320 KV) gewählt, die mit unserer Implantationsanlage möglich ist. Für die Energie von 320 KeV beträgt für Wismut-Ionen die projizierte Reichweite  $R_p = 43 \text{ nm}$ . Bei dieser Dicke wird die Sprungtemperatur noch um  $\Delta T = -56 \text{ mK}$  abgesenkt /60/.

Der Proximity-Effekt zwischen implantiertem und nicht implantiertem Bereich, der zu einer  $T_c$ -Absenkung führt, sollte ebenfalls berücksichtigt werden. Er tritt an zwei Grenzflächen auf. Erstens an der seitlichen, scharfen Begrenzung und zweitens an der Zwischenschicht in der Tiefe, die sich aufgrund der begrenzten Reichweite der Wismut-Ionen ergeben kann. An der letzteren Grenzfläche läßt sich der Proximity-Effekt vermeiden, indem eine Schichtdicke gewählt wird, die nach der Implantation genau  $R_p$  beträgt.

Als Ergebnis der Implantationsexperimente findet man, daß mit einer Fluenz von  $1 \cdot 10^{15}$  Wismut-Ionen und der Energie von 320 KeV selbst eine 200 nm dicke Blei-Schicht vollständig abgetragen wird.

Eine Verringerung der Abtragerate wird möglich, wenn die Bindungsenergie  $U_0$  der Atome an der Oberfläche vergrößert wird (siehe Abschnitt 3.2.2). Dies läßt sich im Prinzip erreichen, indem auf die ursprüngliche Schicht noch eine Schutzschicht aufgebracht wird.

Eine 6 nm dicke Kohlenstoff-Schutzschicht, die auf eine 200 nm dicke Blei-Schicht aufgedampft worden war, brachte jedoch keine Verbesserung bezüglich des Sputterns. Die Schichten waren nach der Bestrahlung mit  $1 \cdot 10^{15}$  Wismut-Ionen (320 KeV) stets abgetragen. Es wird daher angenommen, daß die aufgedampfte Kohlenstoff-Schutzschicht nicht absolut dicht geschlossen war.

Auf Grund dieser Mißerfolge erschien es nicht sinnvoll, daß eigentliche Implantationsexperimente - Implantation von Wismut-Ionen in eine gesättigte  $\text{Pb}_{68}\text{Bi}_{32}$ -Legierung - noch auszuführen.

### 5.3 Durchstrahlungsexperimente

Eine zweite Möglichkeit den Sputterkoeffizienten zu senken, bietet die Rückstoßimplantation mit leichten Elementen.

Für die Durchstrahlungsexperimente müssen folgende Versuchsparameter optimiert werden: Leichtere Elemente haben einen kleineren Energieübertrag pro Stoß, so daß der Kaskadenfaktor (siehe Seite 14) auch kleiner wird und man für das Anreichern eine entsprechend höhere Fluenz benötigt. Auch sollten Einflüsse auf die Supraleitung absorbiertes Ionen vermieden werden, sodaß nur Edelgas-Ionen in Betracht kommen. So erwies sich Argon als das am meisten geeignete Element.

Es erwies sich als angenehm, daß die verwendete Ionenquelle einen starken, doppelt-ionisierten Argon-Ionenstrom von etwa  $1 \mu\text{A}$  produzierte. Damit war für die Durchstrahlungsexperimente eine maximale Energie von 640 keV vorhanden. Die mit /39/ berechnete projizierte Reichweite für Argon beträgt dann  $R_p = 305 \text{ nm}$  und einer Standardabweichung von  $\Delta R_p = 202 \text{ nm}$ . Für 160 nm ( $\approx 1/2 R_p$ ) dicke Blei-Wismut-Schichten, die für alle folgenden Experimente benützt wurden, bleiben dann noch etwa 20 % Argon-Ionen in der Schicht stecken.

Da die Art und Größe der Wismut-Ausscheidungen nicht bekannt ist, lassen sich keinerlei Vorhersagen über den Erfolg der Durchstrahlungsexperimente machen.

#### 5.3.1 $T_c$ -Erhöhung als Funktion der Argon-Fluenz

Zuerst wurde die Abhängigkeit der Sprungtemperatur als Funktion der Argon-Fluenz untersucht. Für dieses Experiment waren feste Parameter die Energie (640 keV), der Ionenstrom ( $0.3 \mu\text{A}$ ) und die Substrat-Temperatur (300 K). Es wurde eine 160 nm dicke  $\text{Pb}_{50}\text{Bi}_{50}$ -Schicht durchstrahlt. Abb.14 zeigt die gemessenen Ergebnisse.

Die Kreuze (+) in Abb. 14 bezeichnen die Sprungtemperatur aus dem nicht implantierten Bereich und schwanken um den konstanten Mittelwert 8.45 K. Die Kreise (o) bezeichnen die Sprungtemperaturen aus dem implantierten Bereich. Für eine Argon-Fluenz von  $9 \cdot 10^{14}$  bis  $8 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  ergibt sich ein linearer Anstieg der Sprungtemperatur von 8.45 auf 8.82 K, dem dann eine Sättigung ab  $8 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  folgt. Wie später erläutert wird, führen wir diese  $T_c$ -Erhöhung auf den Einbau der ursprünglich ausgeschiedenen Wismutatome in die hexagonale Phase zurück.

---

Es soll darauf hingewiesen werden, das "implantiert" sich auf die rückstoßimplantierten Wismut-Atome bezieht und nicht auf die dazu durchgeschossenen Argon-Ionen.

Bei der Messung der Fluenzen treten relative Fehler von etwa 1 % auf, während ein großer, systematischer Fehler aufgrund von irrtümlich registrierten Sekundärionen nur schwer abgeschätzt werden kann. Der Fehler für die Bestimmung der Fluenz liegt jedoch innerhalb  $\pm 50\%$  [74].

Der relative Fehler bei der Bestimmung der Sprungtemperatur wird aus der Reproduzierbarkeit der  $T_c$ -Messungen zu  $\pm 0.01$  K angenommen. Der systematische Fehler, der durch die Temperatureichung mit Hilfe der Sprungtemperatur einer Niob-Referenzprobe auftritt, beträgt  $\pm 0.01$  K.

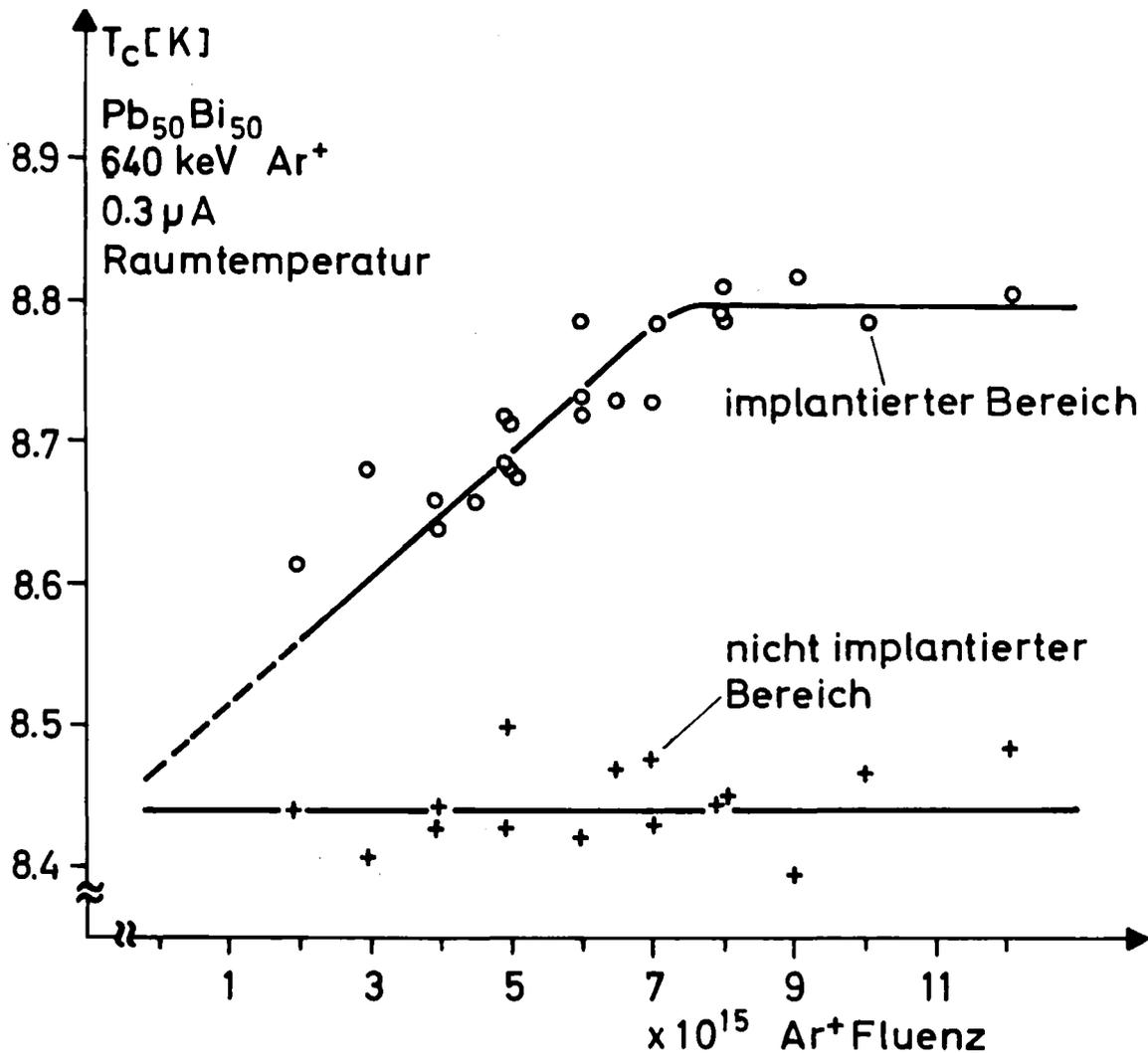


Abb. 14 Erhöhung der Sprungtemperatur  $T_c$  als Funktion der Argon-Fluenz.

### 5.3.2 $T_c$ als Funktion der Schicht-Zusammensetzung

Um zu testen, ob die bei der Bestrahlung gefundene  $T_c$ -Erhöhung durch das Anreichern der Legierung in der hexagonalen Phase mit weiterem Wismut erklärt werden kann, wurde die Änderung der Sprungtemperatur als Funktion der Wismut-Konzentration untersucht.

Alle Durchstrahlungsexperimente hatten als Fluenz den Sättigungswert  $9 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ , ein Ionenstrom von  $0.3 \mu\text{A}$ , eine Ionenenergie von  $640 \text{ KeV}$  und fanden bei Raumtemperatur statt.

Werden die gemessenen Absolutwerte der Sprungtemperatur in Abhängigkeit zu der Schicht-Zusammensetzung aufgetragen erhält man Abb. 15. Im unbehandelten Bereich finden wir ebenfalls die in Kapitel 2.2 beschriebene  $T_c$ -Abhängigkeit von der Wismut-Konzentration wieder (Abb. 15, Kreuze (x)). Für den implantierten Bereich, in Abb. 15 durch Kreise (o) dargestellt, wird eine identische (lineare) Erhöhung der Sprungtemperatur als Funktion der Wismut-Konzentration für  $0 < x < 32 \text{ at\%}$  gefunden. Im Gegensatz zum unbehandelten Bereich setzt sich

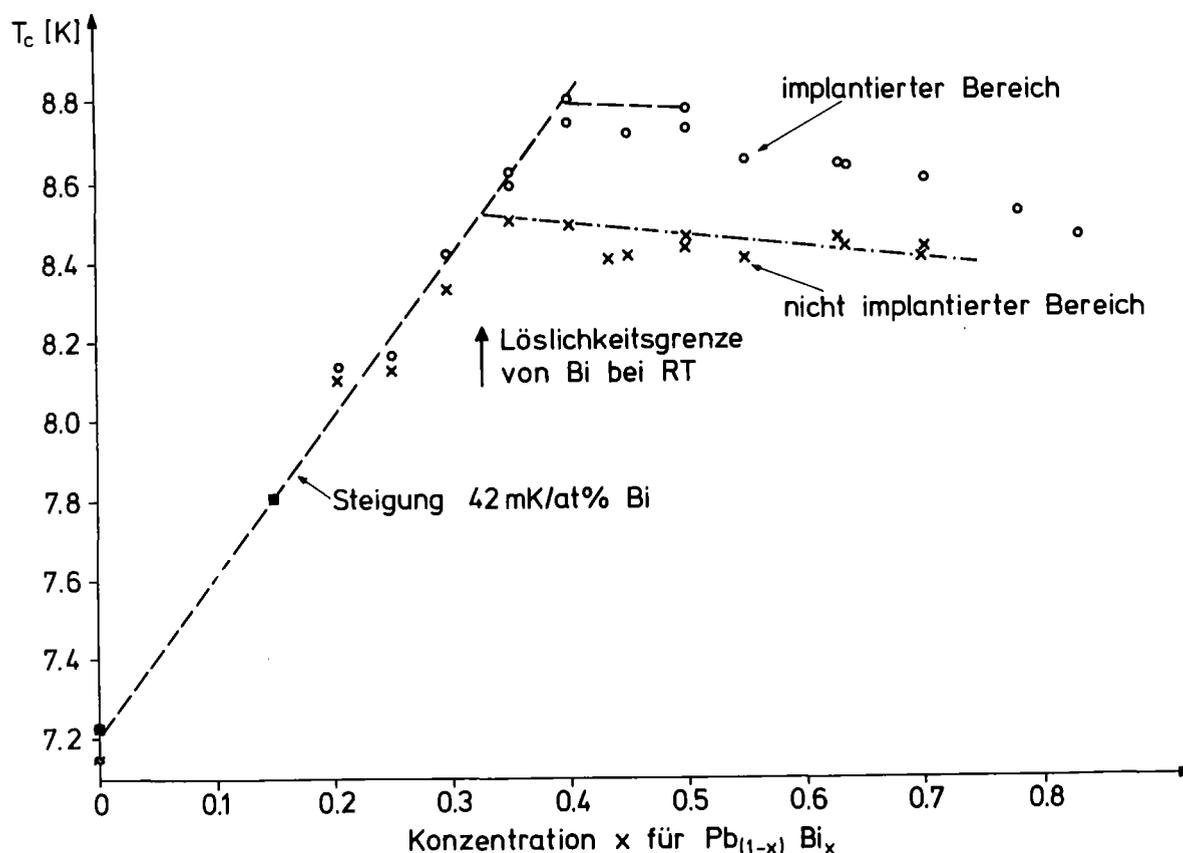


Abb. 15 Die Sprungtemperatur für unterschiedliche Wismutkonzentrationen vor (Kreuze x) und nach der Bestrahlung mit der Sättigungsfluenz von  $9 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$  (Kreise o).

dieses Verhalten hier jedoch bis ca. 39 at% fort. Die  $\text{Pb}_{60}\text{Bi}_{40}$ -Legierung besitzt eine Sprungtemperatur von 8.81 K. Zu noch höheren Wismut-Konzentrationen (> 40 at%) fällt die Sprungtemperatur wieder ab.

Die Differenz der Sprungtemperatur zwischen implantiertem und nicht implantiertem Bereich als Funktion der Wismut-Konzentration zeigt Abb. 16. Zwischen 0 und 32 at% wird meistens keine Differenz in der Sprungtemperatur gemessen. In Ausnahmefällen wird allerdings eine geringe  $T_c$ -Differenz von bis zu 30 mK gefunden. Zwischen 32 und 50 at% Wismut, d.h. ab der Löslichkeitsgrenze des Wismuts in Blei bei Raumtemperatur, steigt diese Differenz dann rasch bis auf  $\delta T_c = 360$  mK an. Aus Legierungen mit 60 und 70 at% Wismut konnten keine guten Schichten mehr aufgedampft werden - sie waren stark oxidiert -, sodaß dort die Meßpunkte stark streuen.

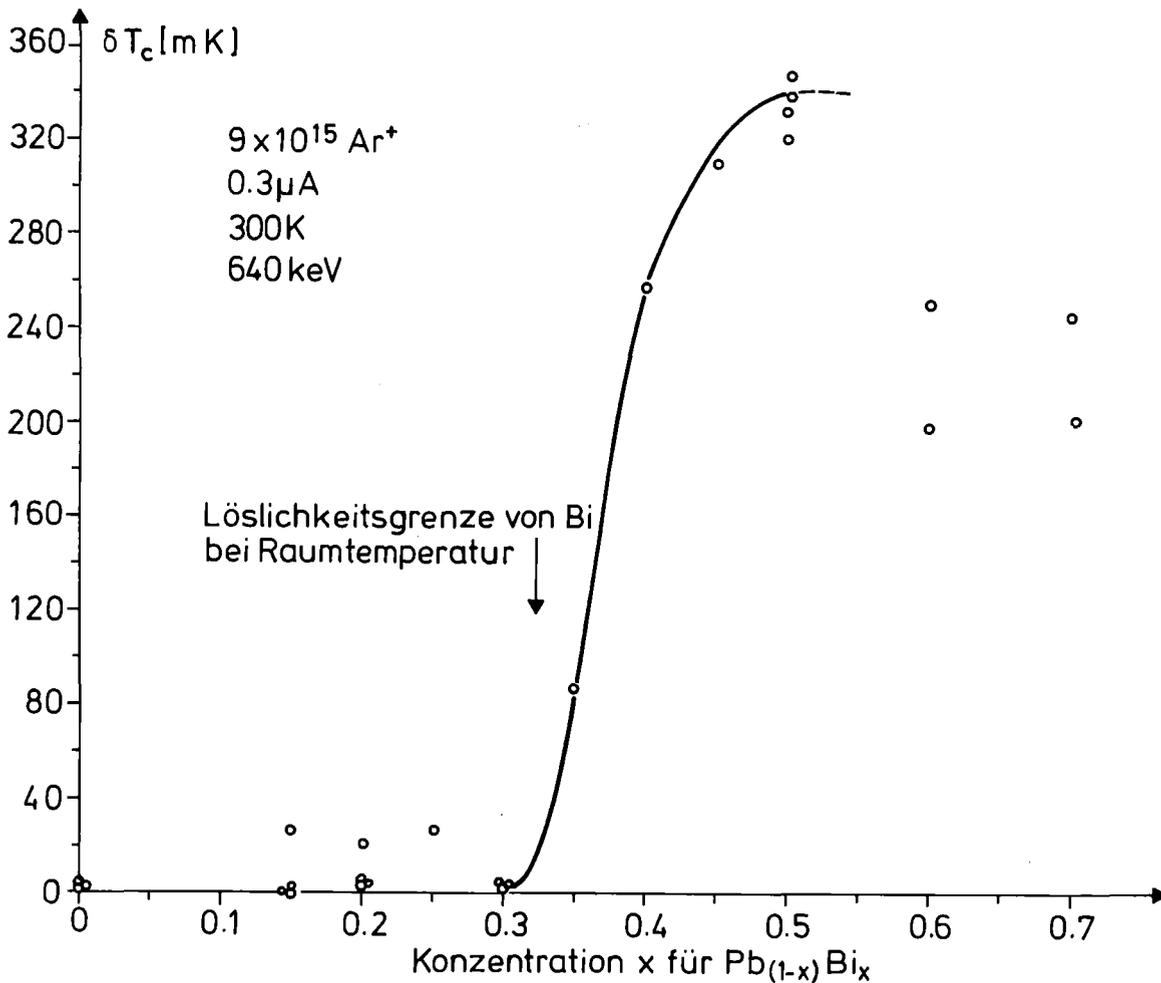


Abb. 16 Erhöhung der Sprungtemperatur  $\delta T_c$  bei unterschiedlichen Wismutkonzentrationen.

### 5.3.3 Einfluß der Substrat-Temperatur

Eine etwaige Abhängigkeit der Substrat-Temperatur während der Bestrahlung auf die  $T_c$ -Erhöhung wurde untersucht, um die Kinematik der Rückstoßimplantation zu studieren.

Dazu wurden  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Schichten mit der Sättigungsfluenz von  $9 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ , eine Ionenenergie von 640 KeV und einem Argon-Ionenstrom von  $0.3 \mu\text{A}$  bei unterschiedlichen Temperaturen während der Bestrahlung beschossen. Abb. 17 zeigt die Meßergebnisse.

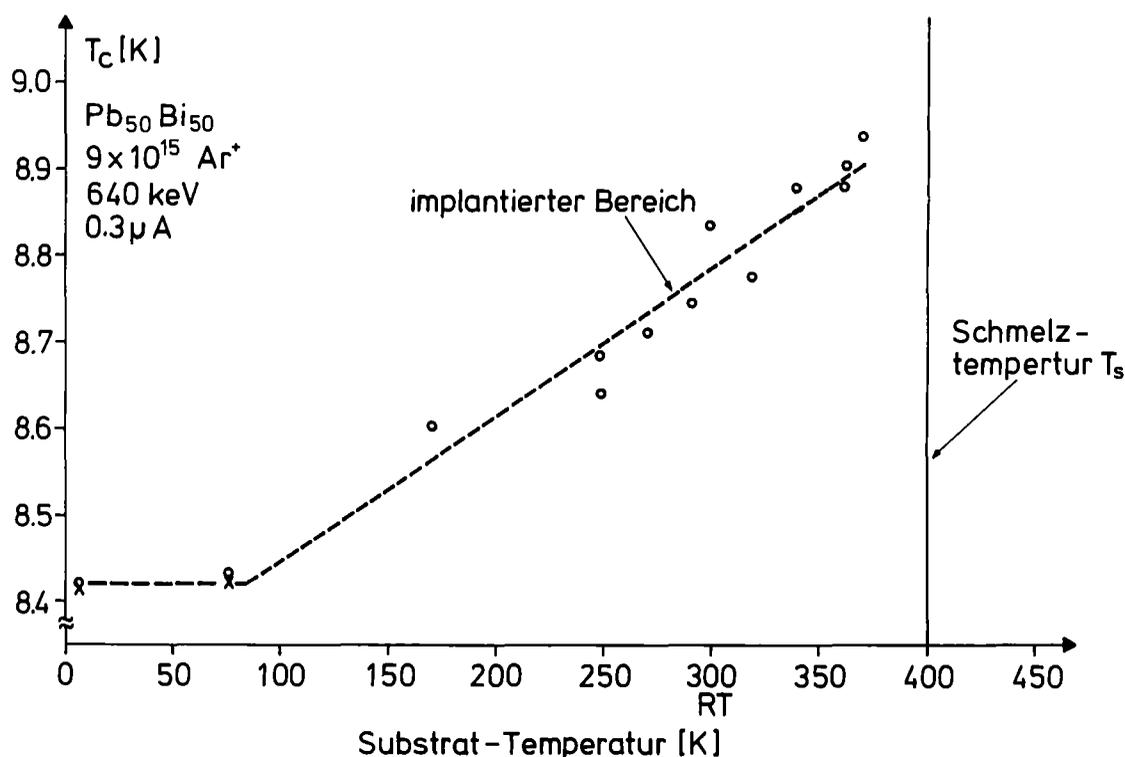


Abb. 17 Einfluß der Substrat-Temperatur  $T_L$  während der Bestrahlung auf die Sprungtemperatur.

Mit steigender Substrat-Temperatur ändert sich die Sprungtemperatur von  $T_c = 8.42 \text{ K}$  zwischen 4.2 K und 80 K nicht meßbar, während ab 80 K und höher eine beinahe lineare Erhöhung der Sprungtemperatur beobachtet wird. Bei der Substrat-Temperatur von  $T_c = 360 \text{ K}$ , der höchsten Temperatur, die mit der Implantationsanlage eingestellt werden kann, beträgt die Sprungtemperatur der bestrahlten  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Legierung  $T_c = 8.94 \text{ K}$ .

Die Temperatur der Probe wurde während der Bestrahlung von Hand geregelt, sodaß die Temperatur auf  $\pm 5 \text{ K}$  konstant war.

Es wurde noch separat nachgeprüft, ob die Temperatur der Schicht verschieden von der Substrat-Temperatur ist z.B., daß der Ionenstrahl die Schicht um einen bestimmten Betrag erwärmt. Die Messung der Temperatur der Schicht mit einem aufgepreßten Thermoelement ist ungeeignet, da durch die große Wärmekapazität des Thermoelements im Vergleich zur Wärmekapazität der Schicht sowie der zusätzliche Wärmetransport der Zuleitungsdrähte des Thermoelements die sonst konstanten Bedingungen stark verändern. Daher wurde als Temperaturfühler die Änderung des Widerstandes einer dünnen, aufgedampften Kupferschicht als Funktion der Temperatur verwendet. Kupfer eignet sich für derartige Untersuchungen besonders, da Kupfer einen großen Temperaturkoeffizienten besitzt und der spezifische Widerstand durch die Bestrahlung mit Argon-Ionen sich nur wenig ändert. Eine 90 nm dicke Kupfer-Schicht, die auf ein Quarz-Substrat aufgedampft worden war, wurde mit zwei unterschiedlich Strahlleistungen bestrahlt. Bei der Strahlleistung von 96 mW, diese Leistung wurde für alle Durchstrahlungsexperimente verwendet, erwärmt sich die Schicht von 23°C auf 32 °C und bei der Strahlleistung von 182 mW auf ca. 36 °C.

Die zugeführte Leistung ließ sich auch simulieren. Wird durch die dünne Kupfer-Schicht ein bekannter Strom geleitet, so erhitzt sich die Schicht durch Joulesche Wärme. Abb. 18 zeigt das Gesamtergebnis. Man erkennt, daß nur eine geringe Differenz zwischen der Temperatur der Schicht und

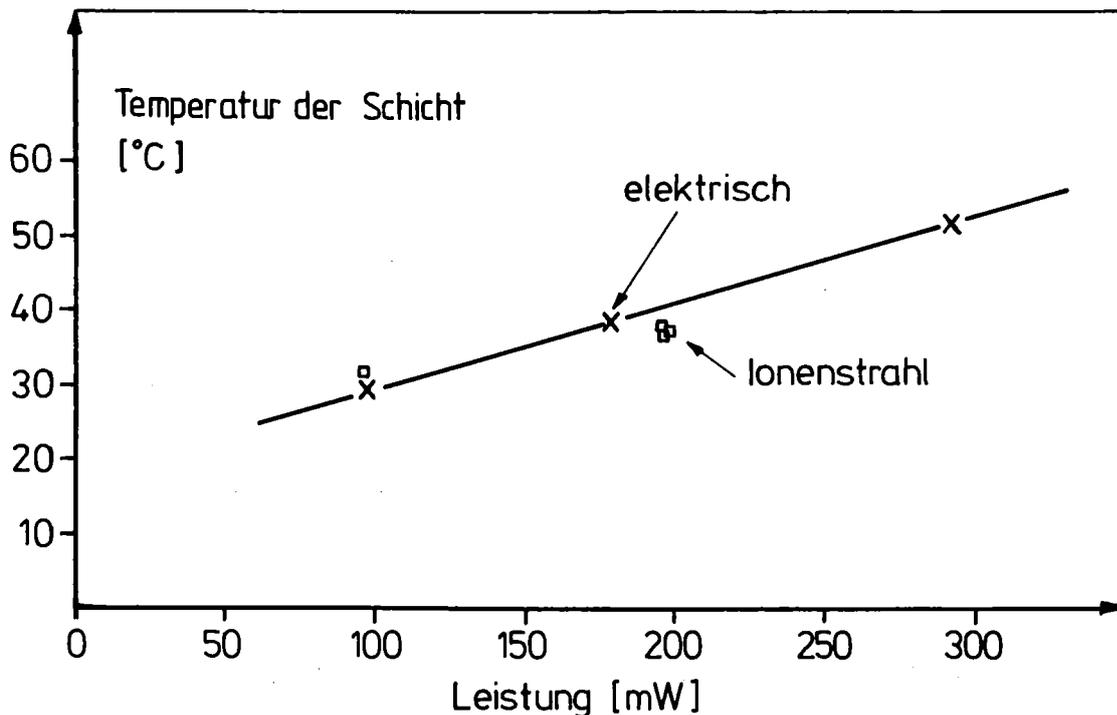


Abb. 18 Erwärmung der Schicht durch den Ionenstrahl (□) und durch Simulation (x). Die Substrat-Temperatur betrug stets 21°C.

der Temperatur des Probenhalters (in dieser Arbeit sonst als Substrat-Temperatur bezeichnet) auftritt. Es genügt daher, wenn man die Substrat-Temperatur bei den Durchstrahlungsexperimenten kennt.

#### 5.4 Abschreckexperimente

Eine andere Möglichkeit metastabile Legierungen herzustellen ist das Abschrecken übersättigter Legierungen. Voraussetzung für derartige Experimente ist, daß die Löslichkeit der entsprechenden Komponente der Legierung mit wachsender Temperatur steigt. In unserem Fall liegt entsprechend dem Phasendiagramm, Abb. 1, eine Steigerung der Wismut-Konzentration in der hexagonalen Phase von 32 at% bei Raumtemperatur bis auf 42 at% bei der Schmelztemperatur vor.

##### 5.4.1 $T_c$ -Erhöhung als Funktion der Substrat-Temperatur

Diese Methode wurde an der Legierung  $Pb_{50}Bi_{50}$  angewendet. Die Dicke der aufgedampften Schichten betrug stets 200 nm. Die von unterschiedlichen Temperaturen abgeschreckten Schichten besitzen eine Sprungtemperatur, wie sie in Abb. 19 dargestellt ist.

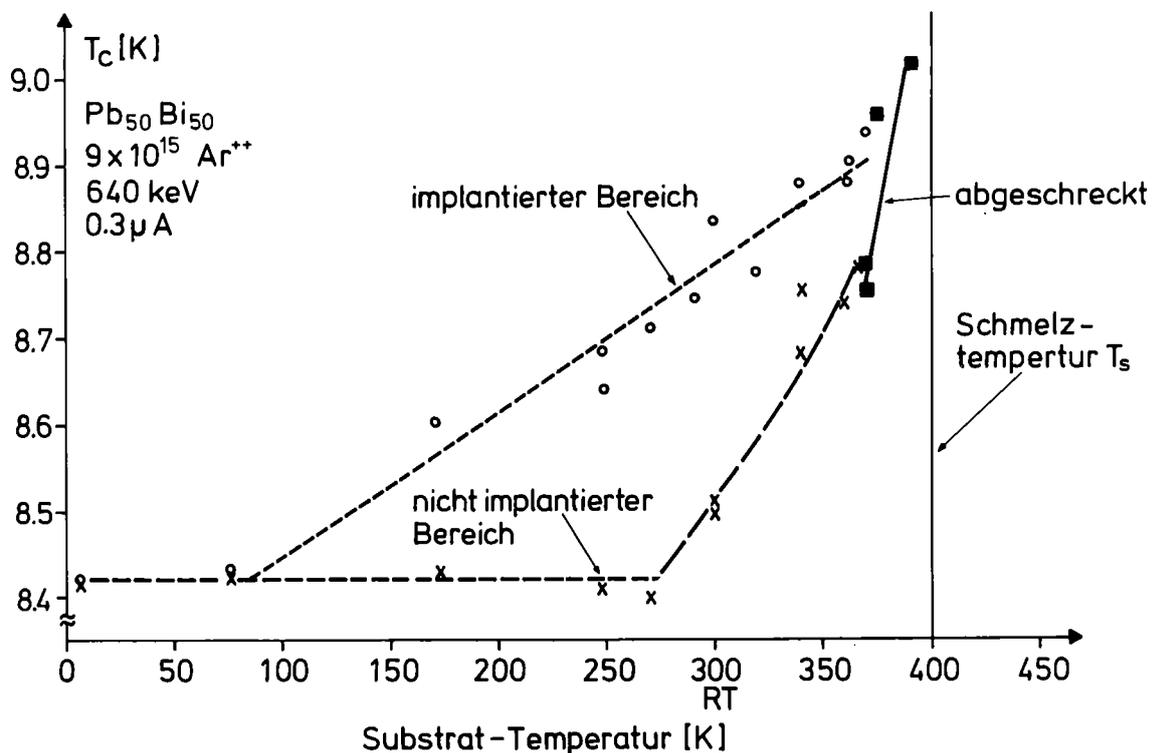


Abb. 19 Einfluß der Substrat-Temperatur  $T_L$  auf die Sprungtemperatur einer  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Legierung.

Die gemessenen Sprungtemperaturen (Quadrate ■) steigen stetig mit wachsender Substrat-Temperatur  $T_L$  ( $T_c = 360$  K bis  $T_c = 390$  K) von  $T_c = 8.76$  K auf die maximale Sprungtemperatur  $T_c = 9.02$  K.

Zusätzlich wurden in Abb. 19 noch die Ergebnisse der Durchstrahlungsexperimente eingezeichnet. Auch bei dieser Untersuchung wurden die Schichten schnell abgekühlt, um den metastabilen Zustand einzufrieren. Für den nicht implantierten Bereich (Kreuze x) steigt im Temperaturbereich  $T_c = 270$  K bis 360 K die Sprungtemperatur von 8.42 K auf 8.78 K. Für Substrat-Temperaturen kleiner als  $T_c = 270$  K wurde eine konstante Sprungtemperatur  $T_c = 8.42$  K beobachtet.

Für die Änderung des Verhaltens der Sprungtemperatur bei  $T_c = 270$  K auf einen konstanten Wert wird folgende Erklärung vorgeschlagen: Die  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Schichten wurden zwar bei 77 K aufgedampft, mußten aber stets auf Raumtemperatur erwärmt werden um die Schichten zu den entsprechenden Apparaturen transportieren und dort einbauen zu können. Die Stöchiometrie der hexagonalen Phase, sie ist für die hohe Sprungtemperatur verantwortlich, nahm daher den thermodynamisch stabilen Gleichgewichtswert bei Raumtemperatur (ca. 32 at%) an. Werden nun Bestrahlungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur ausgeführt, so muß man wegen der kleinen Diffusionskonstante des Wismuts in Blei bei den entsprechenden Temperaturen sehr lange ( $\sim$  Monate) warten bis sich der Gleichgewichtswert für die Stöchiometrie und dieser niedrigen Temperaturen eingestellt hat. Solange konnte aber nicht abgewartet werden. Es wurde bei den temperaturabhängigen Messungen daher maximal nur eine geringfügig niedrigere Sprungtemperatur  $T_c = 8.42$  K beobachtet als der Wert für Raumtemperatur  $T_c = 8.50$  K. Da alle Experimente etwa gleich lange dauerten, war für eine Diffusion nur eine bestimmte Zeitspanne vorhanden um sich dem Gleichgewichtswert zu nähern, sodaß sich eine ungefähr konstante Sprungtemperatur für alle Messungen unterhalb  $T_c = 270$  K einstellte.

#### 5.4.2 Ergebnisse der Röntgenbeugung

Mit dieser Methode wurde versucht, eine Abschätzung über die Phasengrenze zwischen der reinen hexagonalen Phase und der Mischphase des Eutektikums bei der Schmelztemperatur zu machen.

Eine bei Raumtemperatur lang gelagerte  $Pb_{58}Bi_{42}$ -Schicht zeigt in der Röntgenaufnahme die Reflexe sowohl der hexagonalen als auch die der rhomboedriscen Phase. Wird diese Schicht knapp unter der Schmelztemperatur bei  $120^\circ\text{C}$  getempert und auf Raumtemperatur abgeschreckt, zeigt die Röntgenaufnahme nur noch

die Reflexe der hexagonalen Phase. Nach langer Lagerung - etwa 14 Tagen - dieser Schicht bei Raumtemperatur erscheinen dann die Reflexe des ausgeschiedenen Wismuts (rhomboedrische Phase) wieder.

### 5.5 Prozeß des Ausscheidens - Tempern

Entsprechend der Themastellung dieser Arbeit muß noch nachgewiesen werden, daß bei den Durchstrahlungsexperimente und beim Abschrecken dünner Schichten eine metastabile Legierung erzeugt wird.

Es wurde daher die Sprungtemperatur der unterschiedlich behandelten Schichten nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten gemessen.

Für einen Vergleich der unterschiedlichen Meßergebnisse wurde angenommen, daß der Prozeß des Ausscheidens mit der Zeit sich wie eine Exponentialfunktion verhält. Dann kann die relative  $T_c$ -Erhöhung als Funktion der Zeit auf die Erhöhung der Sprungtemperatur zur Zeit  $t = 0$  normiert werden.

Die relative Abnahme der Sprungtemperatur mit steigender Auslagerungsdauer bei Raumtemperatur ist in Abb. 20 dargestellt.

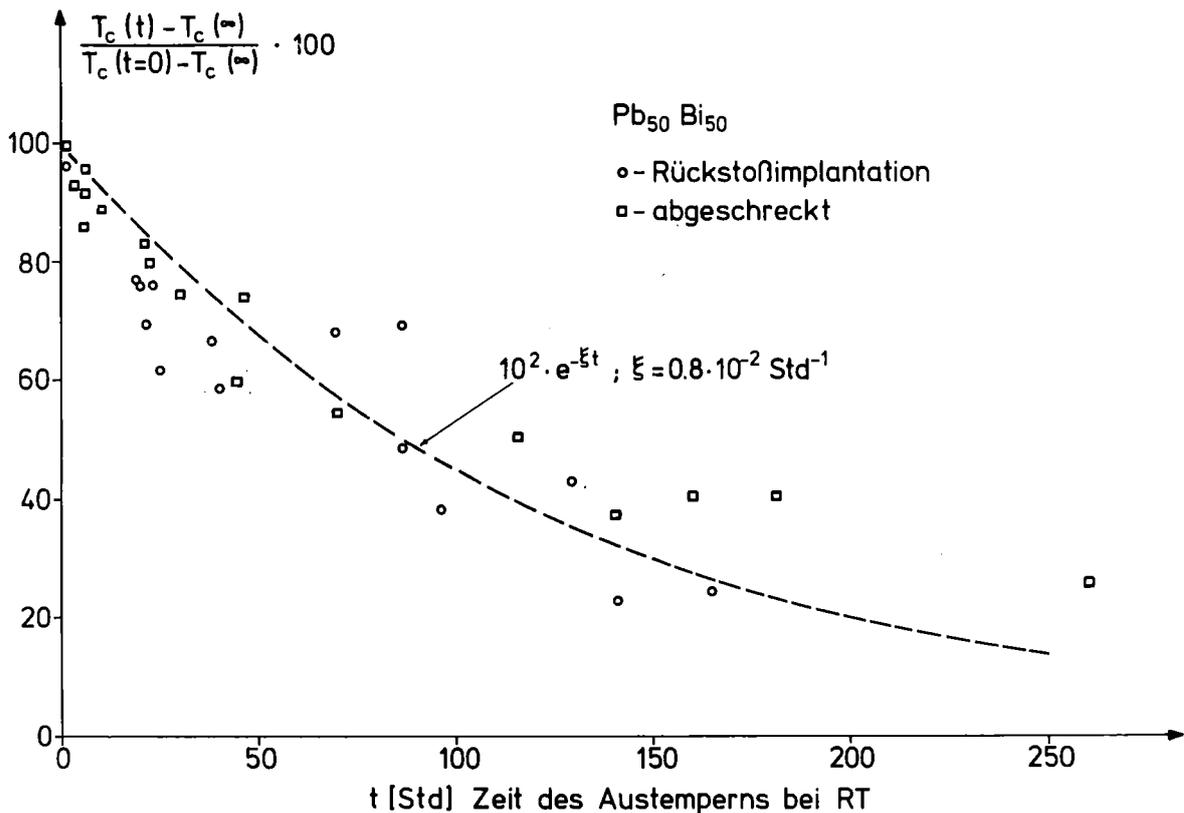


Abb. 20 Relative Abnahme der Sprungtemperatur nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei Raumtemperatur.

Sowohl die Ergebnisse der Durchstrahlungsexperimente (Kreise 0) als auch der abgeschreckten Schichten (Quadrate □) lassen sich durch eine Exponentialfunktion (gestrichelte Linie)

$$\frac{\delta T_c(t)}{\delta T_c(=0)} = 100 \cdot e^{-\xi t}$$

$$\xi = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Std}^{-1}$$

anpassen.

Eine Annahme aller Durchstrahlungsexperimente war, daß die Dauer der Bestrahlung im Verhältnis zur Abklingzeit der  $T_c$ -Erhöhung klein ist. Dieses Experiment demonstriert deutlich, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Die  $T_c$ -Erhöhung ist auf 1/e-Teil in ungefähr 120 Stunden ( $\hat{=}$  5 Tagen!) abgebaut.

## 6. DISKUSSION

Den Anstoß zu dieser Arbeit gab die Veröffentlichung von Dynes und Rowell /7/. Sie führten eine systematische Studie von Tunnelexperimenten an Thallium-Blei und Blei-Wismut-Legierungen aus. Die Autoren versuchten wie die vorliegende Arbeit festzustellen, welche Näherungsformel für  $T_c(\lambda)$  richtig sei. Um zu extrem hohen  $\lambda$ -Werten zu gelangen, hatten die Autoren versucht, die metastabile Phase mit erhöhter Wismut-Konzentration, wie sie vorher von /31/ beobachtet worden war, herzustellen, indem sie auf 77 K und 4.2 K gekühlte Substrate eine entsprechende Blei-Wismut-Legierung aufdampften. Die dann gemessenen Sprungtemperaturen lagen immer unter 8.5 K. Das Phononenspektrum  $\alpha^2F(\omega)$  dieser Schichten glich denen von amorphem Blei oder  $Pb_{65}Bi_{35}$ . Aufgrund dieser drastischen Abweichungen von dem sonst gefundenen Meßwerten wurden diese Daten verworfen.

In dieser Diskussion soll nun gezeigt werden, daß eine metastabile, kristalline Legierung mit einer über die Löslichkeitsgrenze gesteigerten Wismut-Konzentration und einer Sprungtemperatur  $T_c > 8.5$  K hergestellt werden kann. Ein anderes Kapitel befaßt sich dann mit den Ergebnissen der Implantationsexperimenten. Im abschließenden Kapitel werden Modelle besprochen mit denen man die gemessenen  $T_c$ -Erhöhungen bei den Durchstrahlungsexperimenten deuten kann.

### 6.1 Herstellung metastabiler, kristalliner Blei-Wismut-Legierungen

Im Kapitel 2.2 wurde aus Messungen anderer Autoren /7, 19 - 30/ und in Kapitel 5.3.2 aus eigenen Messungen gezeigt, daß im Konzentrationsbereich, in dem Wismut in Blei löslich ist, die Sprungtemperatur mit steigendem Wismutanteil linear ansteigt. Die Sprungtemperatur kann daher als Indikator für die Wismut-Konzentration gewählt werden.

Bei den Durchstrahlungsexperimenten wurde die Änderung der Sprungtemperatur als Funktion der Wismut-Konzentration untersucht, Abb. 16. Es konnte dabei festgestellt werden, daß erst ab der Löslichkeitsgrenze des Wismuts bei Raumtemperatur eine deutliche Steigerung der Sprungtemperatur auftrat. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, daß bei den Durchstrahlungsexperimenten vorher ausgeschiedenes Wismut aktiviert und in die hexagonale Phase der Blei-Wismut-Legierung eingebaut wurde. Wir werden im folgenden einige unabhängige Argumente für diese Deutung zusammentragen.

Ein weiterer Hinweis für diese Deutung entnehmen wir aus einer anderen Auftragung dieser Ergebnisse; Abb. 15. In diesem Bild wird statt der Differenz der Sprungtemperaturen ihr Absolutwert gegen die Wismut-Konzentration aufge-

tragen. Auch für den Konzentrationsbereich mit der gesteigerten Wismut-Konzentration gilt die *gleiche* lineare Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Wismut-Konzentration ( $\Delta T_c = 42 \text{ mK/at\% Bi}$ ), wie wir sie für den stabilen Bereich gemessen hatten.

Ein Einwand gegen diese Interpretation der Ergebnisse könnte sein, daß die bei den Durchschußexperimenten zwangsläufig auftretende Strahlenschäden die Änderung der Sprungtemperatur verursacht haben. Gegen diese Argumentation sprechen die Ergebnisse der Durchstrahlungsexperimente bei kleinen Wismut-Konzentrationen. In dem Löslichkeitsbereich, wo sich Wismut in Blei vollständig löst wurde meistens keine Änderung der Sprungtemperatur beobachtet. Daraus schließen wir, daß zumindest bei Raumtemperatur Strahlenschäden keine Auswirkung auf die Sprungtemperatur haben oder sehr schnell abgebaut werden.

In seltenen Fällen wurde bei den kleinen Wismut-Konzentrationen eine geringe  $T_c$ -Erhöhung nach der Durchstrahlung gemessen; Abb. 16. An diesen Proben wurde aber gleichfalls beobachtet, daß sie entsprechend ihrer angesetzten Wismut-Konzentration eine zu niedrige Sprungtemperatur hatten. Wir nehmen daher an, daß in diesen Proben vor der Bestrahlung ein Teil des Wismuts als Ausscheidung vorgelegen hatte und nach der Durchstrahlung in Lösung gezwungen wurde. Die Inhomogenitäten waren auch von anderen Autoren /10, 12, 17/ beobachtet worden, und es wurde bei der Beschreibung des Phasendiagramms in

Eine weitere Bestätigung für die Deutung, daß wirklich die Wismut-Konzentration über die Löslichkeitsgrenze bei Raumtemperatur gesteigert wurde, brachten die Abschreckexperimente. Denn auch mit dieser Methode wurden Sprungtemperaturen von über 8.50 K erreicht. Diese Abschreckexperimente zeigen, daß mit einer völlig anderen Methode gleichfalls die Sprungtemperatur erhöht werden kann, und daß die Steigerung der Sprungtemperatur nicht spezifisch für Durchschußexperimente ist.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung unterstützen gleichfalls die Interpretation, daß für die gemessene  $T_c$ -Erhöhung eine Änderung der Wismut-Konzentration verantwortlich ist. Die Röntgenaufnahmen an abgeschreckten  $\text{Pb}_{58}\text{Bi}_{42}$ -Schichten - diese Schichten hatten ein  $T_c$  von 8.97 K - zeigen auf den Filmaufnahmen nur die Reflexe der hexagonalen Phasen der Blei-Wismut Legierung. Ließ man dann diese Schichten länger bei Raumtemperatur liegen, so tauchten die Reflexe der rhomboedrischen Phase von reinem Wismut wieder auf - und die Sprungtemperatur nahm ebenfalls ab. Daraus kann man schließen, daß das ausgeschiedene Wismut nach dem Abschrecken zusätzlich in die hexagonale Phase eingebaut wurde und die hohe Sprungtemperatur verursachte.

Schließlich zeigen auch die Temperexperimente, daß die mit den Durchstrahlungsexperimenten und dem Abschrecken erzeugten Legierungen instabil sind und mit der Zeit ihre Zusammensetzung ändern. Der Prozeß des Ausscheidens kann als die Ausdiffusion von Wismut aus dem metastabilen Konzentrationsbereich in den stabilen gedeutet werden.

Im folgenden werden wir zeigen, daß der Exponent der zeitlichen Abnahme der Sprungtemperatur in einer einfachen Näherung mit der Diffusionskonstanten  $D$  von Wismut und Blei bei Raumtemperatur in Verbindung gebracht werden kann.

Eine Annahme für die zeitliche Abnahme der Sprungtemperatur war, daß die Formel

$$\frac{dT_c}{dt} = -\xi (T_c(t) - T_c(\infty)) \quad (1)$$

gültig ist.  $T_c(\infty)$  sei die Sprungtemperatur der stabilen, sich im thermischen Gleichgewicht befindenden Legierung.

Im Kapitel 2.2 und Kapitel 5.3.2 wurde gezeigt, daß die Sprungtemperatur  $T_c$  linear mit der Wismut-Konzentration  $n$  ansteigt, d.h.

$$T_c = \alpha \cdot n \quad \text{mit} \quad \alpha = 42 \text{ mK/at\% Bi}$$

In dieser Arbeit wurde die Sprungtemperatur über das Verhalten des elektrischen Widerstands bestimmt. Dadurch wird nur der Stromfaden mit der höchsten Wismut-Konzentration gemessen. Im folgenden sei dieser Konzentrationswert mit  $n^0$  bezeichnet.

Gleichung (1) läßt sich nun umformulieren in eine Funktion der Wismut-Konzentration zu

$$\frac{dn^0}{dt} = -\xi (n^0(t) - \bar{n}) \quad (2)$$

$\bar{n}$  ist die Wismutkonzentration für den stabilen Zustand.

Die Diffusionskonstante  $D$  ist definiert über die Gleichung

$$j = D \cdot \nabla n$$

$j$  - Teilchenstrom in [Teilchen/cm<sup>2</sup>sec ]

$\nabla n$  - Gradient der Konzentration

Aus dem 1. Fickschen Gesetz und der Kontinuitätsgleichung folgt

$$\frac{dn}{dt} = D \nabla^2 n(x,t) \quad (3)$$

Nun wird eine Annahme über die Ortsabhängigkeit des Konzentrationsprofils  $n(x,t)$  benötigt. Wir wählen ein gaußförmiges Profil mit

$$n(x,t) = \bar{n} + (n^0(t) - \bar{n}) e^{-\frac{x^2}{d(t)^2}}$$

wobei  $d(t)$  die Dicke ist, bei der die Konzentrationsüberhöhung des metastabilen Zustands auf  $1/e$ -tel abgefallen ist.

Wie schon vorher erwähnt wurde, ist die Sprungtemperatur nur an einem bestimmten Ort, dem speziellen Stromfaden, gemessen worden. Wir wählen nun als diesen Ort den Koordinatenursprung mit  $X = 0$ .

Daraus berechnet sich

$$\left. \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \right|_{X=0} = (n^0(t) - \bar{n}) \left( -\frac{2}{d(t)^2} \right) \quad (4)$$

Gleichung (4) in Gleichung (3) eingesetzt, ergibt:

$$D(n^0(t) - \bar{n}) \left( -\frac{2}{d(t)^2} \right) = -\xi (n^0(t) - \bar{n})$$

und

$$\frac{2D}{d(t)^2} = \xi = \xi(t)$$

Innerhalb dieses Bildes ist die Konstante  $\xi$  nur noch eine schwach variierende Funktion der Zeit. Bei der Auswertung der Auslagerungsexperimente, Kapitel 5.5, wurde sie als zeitunabhängig angenommen und aus einer Anpassung nach den kleinsten Quadraten aus den Meßpunkten, Abb. 20, bestimmt zu

$$\xi = 8 \cdot 10^{-3} \text{ Std}^{-1}$$

Um eine grobe Abschätzung (in Zehnerpotenzen) der Diffusionskonstante ausführen zu können, ist eine Angabe über die Größe  $d$  erforderlich. Wenn wir annehmen  $d$  sei etwa  $1/3$  der Schichtdicke, so beträgt für unseren Fall  $d = 50 \text{ nm}$ . Die Diffusionskonstante hat dann den Wert

$$D = 3 \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

Vergleichen wir diesen Wert mit den bekannten Diffusionskonstanten von Wismut in Blei /62/:

$$D = 4.4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad \text{bei} \quad 285 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$D = 4.8 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad \text{bei} \quad 220 \text{ }^\circ\text{C}$$

Trägt man die Diffusionskonstante  $D$  logarithmisch über  $1/T$  auf, Abb. 21 so liegt unser Wert recht gut auf der Extrapolationsgeraden.

Damit kann die zeitliche Annahme der Sprungtemperatur als die Diffusion von zusätzlich gelöstem Wismut in einer gesättigten Blei-Wismut Legierung verstanden werden.

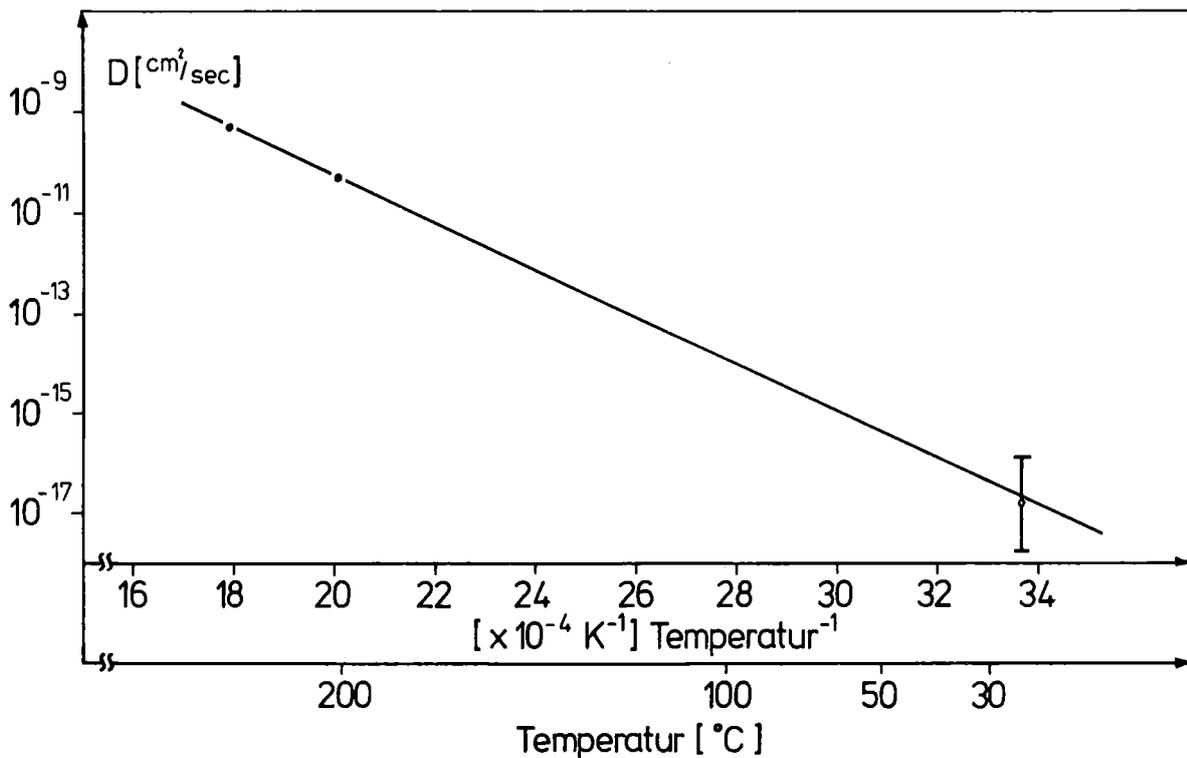


Abb. 21 Diffusionskonstante  $D$  für Wismut in Blei in Abhängigkeit von der Temperatur.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Kapitels zusammen. So deutet der lineare Anstieg von  $T_c$  (at% Bi) in Art und Betrag sowohl der Durchstrahlungsexperimente als auch der Abschreckexperimente, die Ergebnisse der Röntgenbeugung - das Verschwinden und später wieder auftauchende Erscheinen der Wismut-Reflexe -, sowie der Wert der Diffusionskonstante darauf hin, daß mit den vorgestellten Methoden eine metastabile, kristalline Blei-Wismut-Legierung hergestellt werden kann. Diese Legierungen haben eine Wismut-Konzentration, die oberhalb der bei Raumtemperatur stabilen liegt, und besitzen eine Sprungtemperatur von größer als 8.5 K.

## 6.2 Diskussion der Implantationsergebnisse

Die Herstellung der metastabilen Blei-Wismut Legierung mit den Methoden der Implantation ist problematisch, wie die reinen Implantationsexperimente mit Wismut-Ionen demonstrieren.

Das Ergebnis dieser Experimente war, daß die Schichten stets vollständig abgetragen waren. Diese hohe Abtragrates läßt sich nur dadurch erklären, daß ein Wismut-Ion mindestens 66 Blei-Atome aus der Schicht herausschlägt. Einen noch höheren Sputterkoeffizienten  $S$  sagt die Näherungsformel von /51/, in Kapitel 3.2.2 beschrieben voraus. Abb. 22 zeigt den so berechneten Sputterkoeffizienten  $S$  als Funktion der Ionenenergie, sowie die Meßergebnisse von /63-64/ und den eigenen Meßpunkt.

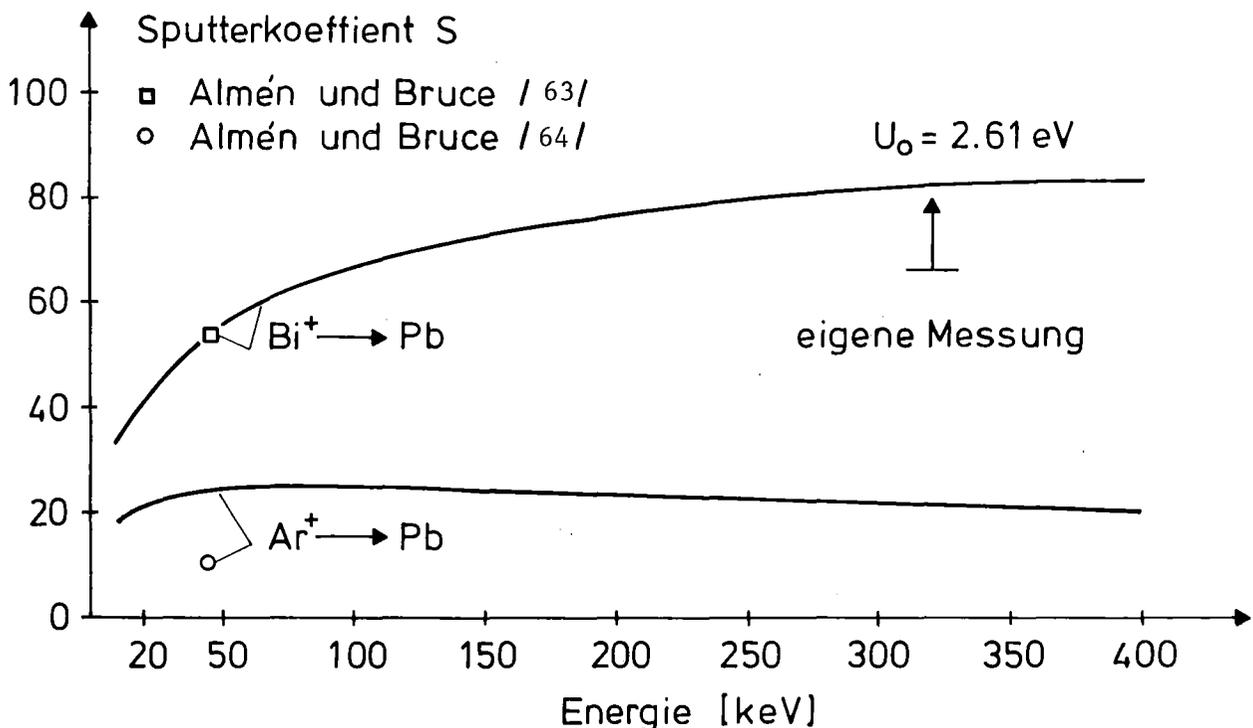


Abb. 22 Sputterkoeffizient  $S$  für Wismut-Ionen in Blei und Argon-Ionen in Blei für verschiedene Ionenenergien.

Aus den Sputterkoeffizient läßt sich die maximal mögliche Anreicherung mit Wismut durch die Beziehung

$$S(\text{at}\%) = 1/S$$

berechnen.

Für  $S = 66$  berechnet sich daraus die geringe Anreicherung mit Wismut von nur 1.5 at%.

Die Implantationsexperimente wurden aufgrund dieses Resultates abgebrochen.

### 6.3 Modelle zur Erklärung der Durchstrahlungsergebnisse

In diesem Kapitel wollen wir auf die Durchstrahlungsexperimente zurückkommen und Modelle besprechen, die die beobachteten Resultate erklären können.

Der Effekt des Zulegierens einer Komponente in eine Legierung tritt bei der Ionenimplantation allgemein dadurch auf, daß zusätzliche Atome, nämlich die implantierten Ionen, in das Metall hineingeschossen werden. Bei der Rückstoßimplantation sind die "Legierungsatome" in der Probe in der Form von Ausscheidungen schon vorhanden. Bei der Durchstrahlung der Probe mit energiereichen, neutralen Ionen erhalten die Atome der Ausscheidungen durch einen elastischen Stoß zum Teil soviel Energie, daß sie aus der Ausscheidung verlagert und in das Wirtsgitter eingebaut werden.

In diesem Kapitel sollen Modelle diskutiert werden, die speziell die Temperaturabhängigkeit und das Sättigungsverhalten für hohe Fluenzen erklären können. Da bisher kein umfassendes Modell aus der Literatur bekannt ist, das die Kinematik der Ionenimplantation vollständig beschreiben kann, müssen wir mehrere Modelle untersuchen. In diesen Modellen werden jeweils nur Teilaspekte während der Implantation bearbeitet. Im folgenden sollen sie vorgestellt werden. Mittels der Eigenschaften der Modelle soll dann geprüft werden, in welchem Maß unsere Meßergebnisse gut erklärt werden können.

#### 6.3.1 Substitutioneller Austausch von Atomen

Die Änderung der Zusammensetzung einer Legierung läßt sich in einfacher Form bildlich darstellen, indem ein energiereiches Ion bzw. ein energiereiches, rückgestreutes Atom ein ruhendes Gitteratom von seinem Gitterplatz stößt und

nun dessen Platz einnimmt. Es findet ein substitutioneller Austausch von Atomen durch Ersetzungsstöße statt.

Die Verlagerungsenergie eines Gitteratoms von seinem Gitterplatz beträgt ungefähr 25 eV /65/. Dieser Wert liegt weit von thermischen Energien (ca. 25 meV) entfernt, sodaß dieser Prozeß in erster Näherung temperaturunabhängig ist. Im Gegensatz dazu wurde bei unseren Experimente eine deutliche Temperaturabhängigkeit gefunden, Abb. 19 .

Eine weitere Eigenschaft dieses Modells ist, daß mit wachsender Fluenz erst dann eine Sättigung erreicht ist, wenn alle Atome aus dem Reservoir an ausgeschiedenem Wismut in das Wirtsgitter eingebaut worden sind. Beobachtet wurde aber eine wesentlich frühere Sättigung, Abb. 14. Z.B. wurde bei Raumtemperatur nur maximal 1/3 des überschüssigen Wismuts aufgelöst.

### 6.3.2 Allgemeine Erwärmung der Probe

Allgemein wird bei der Implantation mit dem Ionenstrahl Leistung auf das Target zugeführt. Es läßt sich aus dieser Überlegung ein Modell konstruieren, indem die Implantation eine Art Abschreckexperimente darstellt. Das Target wird durch den Ionenstrahl aufgeheizt und nach dem Abschalten des Ionenstrahl kühlt sich die Probe rasch ab.

Aus den regulären Abschreckexperimenten lernen wir, daß für eine Erhöhung der Sprungtemperatur auf z.B. 8.85 K die übersättigte Blei-Wismut Legierung von etwa 100 °C abgeschreckt werden muß. Eine derart große Temperaturerhöhung wurde bei den Durchstrahlungsexperimenten auf der dünnen Schicht nie gemessen. Bei den üblich angewendeten Strahlleistungen von 96 mV (320 KV, 0.3 µA) wurde nur eine Temperaturerhöhung auf 32 °C beobachtet, Abb. 18. Dieser Befund steht damit im Widerspruch zu der Annahme dieses Modells.

Auch eine etwaige größere Temperaturerhöhung, die sich auf den Strahlfleck lokalisierte, muß verworfen werden. Bei der gegebenen Anordnung der Probe - einer 200 nm dicken, metallischen Schicht auf einem 1 mm dicken Quarzsubstrat - wird die Abfuhr der zugeführten Wärme nur durch die Wärmeleitung des Quarzes bestimmt. Es sollte sich daher eine stetige, lineare Temperaturabnahme von der heißesten Stelle, dem Strahlfleck, zum Rand der Probe einstellen. Wie Abb. 11 zeigt, war aber knapp neben der Grenze zwischen implantiertem und nicht-implantiertem Bereich die Sprungtemperatur steil auf den Wert der ungetemperten Schicht abgefallen und wir beobachten einen diskontinuierlichen Verlauf der Übergangstemperatur.

Weiterhin würde man erwarten, daß bei gleicher zugeführter Leistung die Temperaturerhöhung  $T_c$  bei unterschiedlichen Substrat-Temperaturen  $T_s$  nahezu konstant ist. Die Temperaturabhängigkeit sollte die gleiche sein wie die bei den Abschreckexperimenten, nur das in diesem Fall die Absolutwerte um einen Betrag  $T_i$  niedriger sind. Widersprechend dazu wurde bei den Durchstrahlungsexperimenten eine völlig andere Temperaturabhängigkeit beobachtet, wie Abb. 19 zeigt.

### 6.3.3 Thermal spike

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Mechanismen während der Ionenimplantation ist von Seitz und Koehler /66/ vorgeschlagen worden. Es ist unter dem Namen "thermal spike" bekannt. In diesem Modell wird die Annahme gemacht, daß jedes einzelne Ion im Festkörper thermische Effekte verursacht, nachdem es auf eine Energie von kleiner 1 KeV abgebremst worden ist und eine Kaskade von rückgestoßenen Gitteratomen mit dem Kaskadenvolumen  $\delta V$  erzeugt hat. Damit liegt eine räumlich begrenzte Temperaturerhöhung von einigen tausend Grad /67/ vor, die äußerst kurzlebig,  $\approx 10^{-11}$  sec /65/ ist. Aktivierungsprozesse, wie die Erzeugung von Unordnung /68/, Ausscheidungen /69/ und einer Kristallisation /70/ wurden als mögliche Meßgrößen vorgeschlagen. Zur Erklärung von Experimenten des Sputterns /71/, der Änderung der Stöchiometrie /71/ und der Messung der Geschwindigkeitsverteilung abgetragener Atome /72/ wurde dieses Modell ebenfalls benutzt.

Die Temperaturerhöhung im "thermal spike" werden als sehr hoch angenommen, sodaß die Eigenschaften dieses Modells nahezu unabhängig von der Substrat-Temperatur  $T_s$  sind. Wenn man sich in unserem Fall die für dieses Modell ungewöhnlich niedrige Temperaturerhöhung von ungefähr 150 °K vorstellt, läßt sich entsprechend der Argumentation im vorherigen Modell die verschiedenen Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit zwischen Durchstrahlungsexperiment und der Abschreckexperimente nicht erklären.

### 6.3.4 Einfluß der Korngröße auf die maximale Löslichkeit

Nun soll ein Modell vorgestellt werden, das die Steigerung der maximalen Löslichkeit von Wismut in Blei durch einfache Energiebetrachtungen erklären kann /73/.

Die geeignete Funktion für Systeme bei fester Temperatur und festem Druck ist die freie Enthalpie  $G$

$$G = U - TS + pV$$

Der Betrag der freien Enthalpie kann in einer Legierung dadurch geändert werden, indem a) die innere Energie  $U$  durch eine Änderung des chemischen Potentials, verändert wird; b) Die Entropie  $S$  durch die Änderung des Mischungsverhältnisses der Komponenten der Legierung verändert wird und c) sich das Volumen ändert. Dabei ist an die Änderung des Volumens der Elementarzelle gedacht, wenn sich die Gitterkonstanten beim Zulegieren ändern oder wenn eine neue Kristallstruktur auftritt.

Die Phasengrenze einer binären Legierung lässt sich nach dem Tangentenverfahren konstruieren. Dazu wird für die einzelnen Phasen (Schmelze, kristallographische Phasen) die Größe der Enthalpie als Funktion der Zusammensetzung benötigt, und sei z.B. wie Abb. 23. Das System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Enthalpie  $G$  im Minimum ist. Die Phase  $\alpha$  habe ihr absolutes Minimum bei der Konzentration  $a$ , die Phase  $\beta$  bei  $b$ . Im Konzentrationsbereich zwischen  $a$  und  $b$  bildet sich ein Mischkristall aus den beiden Phasen. Die Stöchiometrie  $x$  der beiden Komponenten des Mischkristalls bestimmt sich aus den Berührungspunkten der gemeinsamen Tangente an die Kurven  $G_\alpha(x)$  und  $G_\beta(x)$ . Denn genau in diesem Zustand hat die Mischung ihr Minimum in der Enthalpie.

Spezialisieren wir uns nun auf unsere Durchstrahlungsexperimente. Hierbei wurde eine übersättigte Blei-Wismut Legierung mit Wismut-Ausscheidungen bestrahlt. Das ausgeschiedene Wismut liegt in vielen kleinen Körnern eingebettet in der gesättigten Blei-Wismut Legierung vor. Dann besitzt die freie Enthalpie des

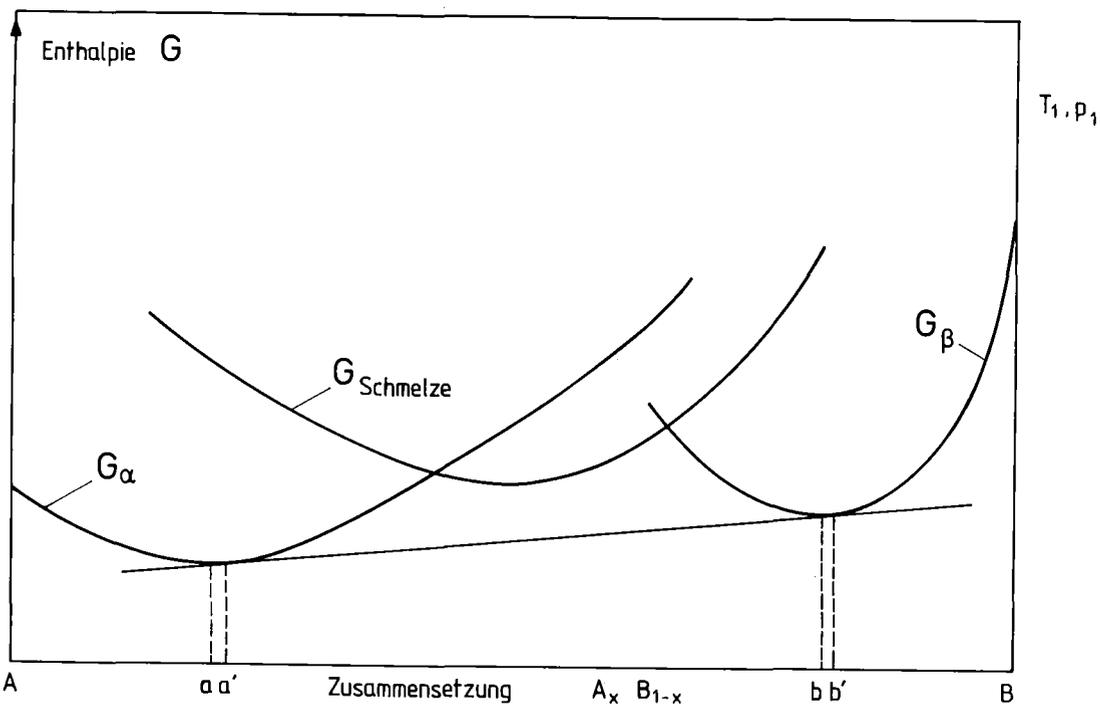


Abb. 23 Konstruktion der Phasengrenze für eine bestimmte Temperatur  $T_1$  und einen bestimmten Druck  $p_1$  nach dem Tangentenverfahren.

Wismuts zu den bisher genannten Beiträgen noch weitere Terme: Die Oberflächenenergie und die Volumenenergie des Korns. Nehmen wir nun an, daß die Körner die Form einer Kugel haben, dann lautet der zusätzliche Energiebeitrag:

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \gamma$$

wobei  $\Delta g_v$  die auf die pro Volumeneinheit bezogene Bildungsenthalpie der festen Phase und  $\gamma$  die Grenzflächenenergie sind.

Der Verlauf der Funktion  $\Delta G(r)$  zeigt Abb. 24. Bei kleinem Keimradius  $r$  ist die Oberfläche gegenüber dem Volumen des Keimes groß, sodaß der Anteil  $\Delta G_o$  überwiegt und damit die gesamte Keimbildungsenthalpie  $\Delta G$  positive Werte annimmt. Erst mit zunehmender Keimgröße wird der aus der Umwandlung herrührende Anteil  $\Delta G_v$  größer als  $\Delta G_o$ , sodaß die Funktion  $\Delta G(r)$  ein Maximum beim kritischen Keimradius  $r^*$  durchläuft. Ist  $r > r^*$ , wird der Keim stabil und wächst unter Verringerung der Enthalpie des Systems an.

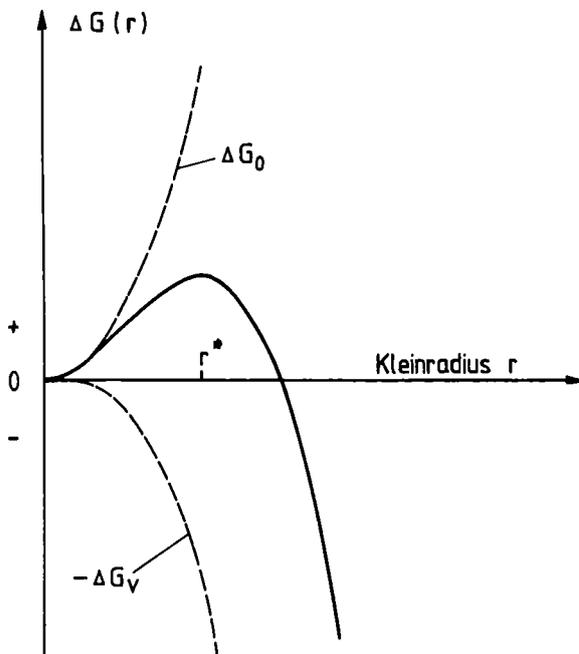


Abb. 24

Freie Enthalpie  $\Delta G$  als Funktion des Keimradius  $r$ .

Wird eine Legierung mit Ausscheidungen bestrahlt, so verkleinert sich die Größe des Korns unter gewissen Bedingungen. Elektronenoptische Untersuchungen am System Ni-Cr-Al konnten dieses Verhalten nachweisen /75/. In unserem Fall bedeutet die Verkleinerung der Korngröße eine Vergrößerung der Enthalpie der Wismut-Phase. Bestimmen wir nun die Phasengrenze für die bestrahlte Probe nach dem Tangentenverfahren (Abb. 25). Wie man in Abb. 25 erkennen kann, ist die Löslichkeit des Wismuts im Blei in der bestrahlten Probe höher als in der unbestrahlten.

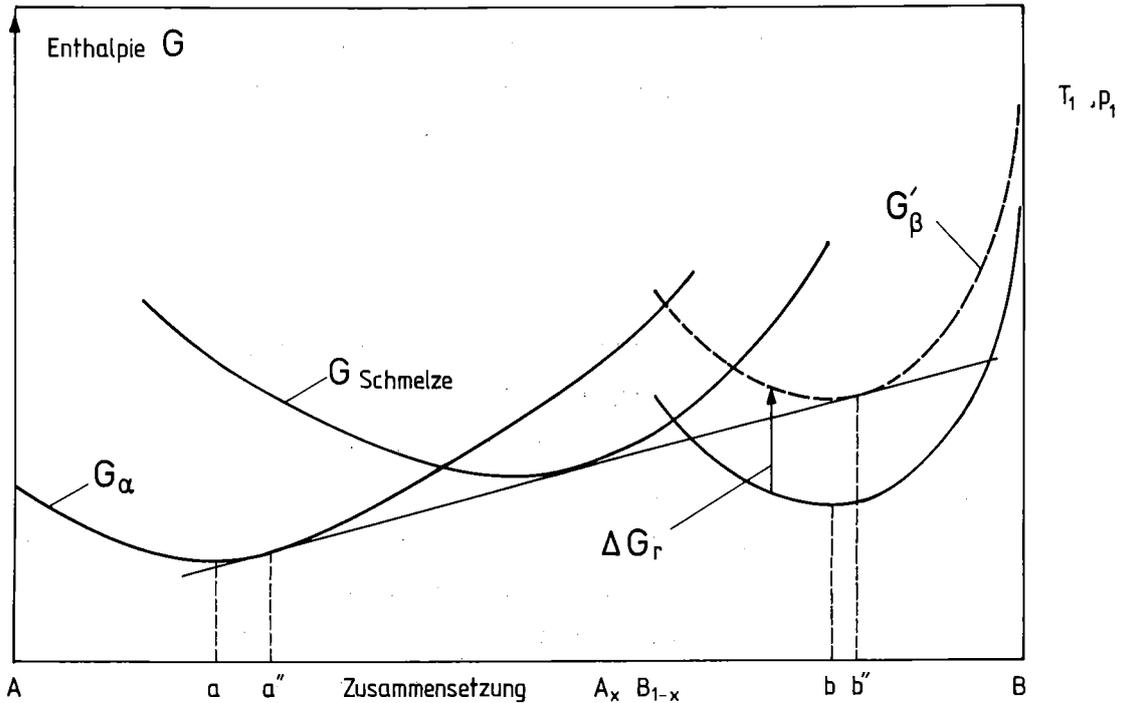


Abb. 25 Änderung der freien Enthalpie durch die Bestrahlung und die daraus folgende Verschiebung der Phasengrenzen.

Für die Temperaturabhängigkeit der maximalen Löslichkeitskonzentration der Solvus-Kurve wird in vielen Fällen /76/ die Gleichung

$$x = \exp \left( - \frac{G(o) - G(x)}{kT} \right) = \exp \left( - \frac{H(o) - H(x)}{kT} \right) \exp \left( \frac{S(o) - S(x)}{k} \right) \quad (A)$$

angegeben. Dabei bedeutet  $H(x)$  die die Bildungswärme der Legierung mit der Konzentration  $x$  und  $H(0)$  der Bildungswärme des reinen Ausgangselements. Man nimmt an, daß  $H(x)$  selbst keine Funktion der Temperatur ist.

Indem die durchstrahlten Legierungen einen metastabilen Zustand einnehmen, läßt sich schließen, daß die latente Bildungswärme  $H(x)$  für die bestrahlte Legierung höher ist als für die nicht bestrahlte.

In Kapitel 6.1 wurde gezeigt, daß die Sprungtemperatur eine lineare Funktion der Wismut-Konzentration in Blei-Wismut Legierungen ist, sodaß die Gleichung (A) umgeschrieben werden kann in

$$\Delta T_c = \alpha \cdot x = \alpha \exp \left( - \frac{H}{kT} + C \right); \ln x = \ln \frac{\Delta T_c}{\alpha} = \frac{\Delta H}{kT} + C$$

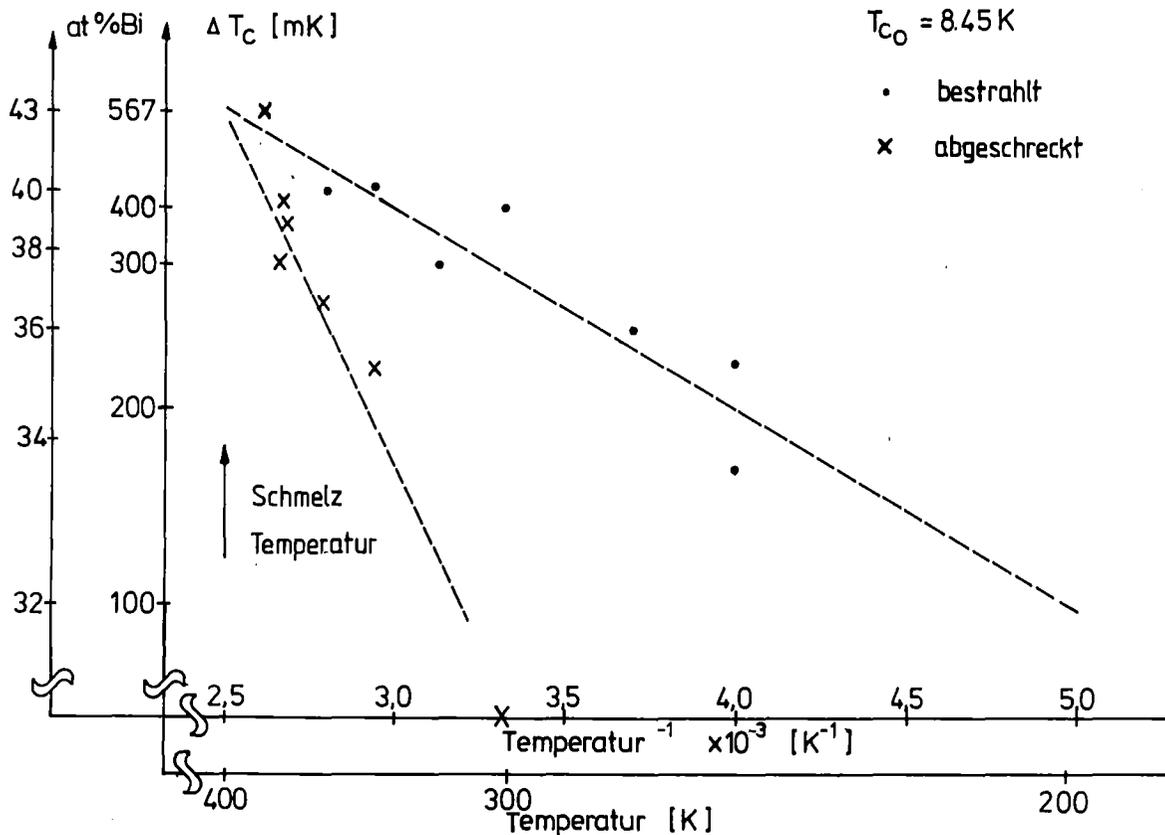


Abb. 26 Einfluß der Substrat-Temperatur auf die Erhöhung der Wismut-Konzentration einer  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Legierung (vgl. Abb. 19).

Tragen wir die Meßergebnisse aus Kapitel 5.3.3 in einem logarithmischen Maßstab über  $1/T$  auf. Abb. 26 zeigt, daß die Ergebnisse der abgeschreckten Schichten relativ gut durch eine Gerade angepaßt werden kann.

Auch die Ergebnisse der durchstrahlten Schichten kann durch eine Gerade mit der erwarteten flacheren Steigung angepaßt werden. Die Meßwerte bei sehr tiefen Temperaturen (4.2 K und 77 K) passen auch in dieses Bild. Extrapoliert man die Gerade zu diesen tiefen Temperaturen, berechnet man eine  $T_c$ -Erhöhung von nun  $\Delta T_c < 0.5$  mK, die mit der verwendeten  $T_c$ -Meßapparatur nicht mehr gemessen werden kann. Insoweit kann dieses Modell die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der abgeschreckten und durchstrahlten Proben recht gut erklären.

Nun soll noch die Fluenzabhängigkeit für dieses Modell diskutiert werden. Die Stabilität der Ausscheidung während der Bestrahlung wird durch die beiden Prozesse der Diffusion der gelösten Atome in die Ausscheidung und die durch die

Rückstoßimplantation befreite Atome aus der Ausscheidung - kontrolliert /77/. Ab einer gewissen Bestrahlungsdosis stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen der Auflösung der Ausscheidung und eine Vergrößerung der Ausscheidung aufgrund der Diffusion von Bi-Atomen in die Ausscheidung ein. Bei kleinen Fluenzen überwiegt der Anteil der Auflösung der Ausscheidung, sodaß der beobachtete, lineare Anstieg der Sprungtemperatur mit wachsender Fluenz, Abb. 14, verständlich ist. Aus der Steigung der Geraden entnehmen wir, daß die Fluenz von  $8.3 \cdot 10^{14}$  Argon-Ionen/cm<sup>2</sup> benötigt wird um ein Atomprozent Wismut zusätzlich in das Kristallgitter einzubauen. Diese Größe in atomaren Einheiten ergibt: (Ein Atomprozent der Blei-Wismut Lagerung in einer 160 nm dicken Schicht entsprechen ungefähr  $5.3 \cdot 10^{15}$  Atome.).

$$\frac{\text{Zahl der verlagerten Wismut-Atome}}{\text{Zahl der aufgewendeten Argon-Atome}} = \frac{5.3 \cdot 10^{15}}{8.8 \cdot 10^{14}} = 6.4$$

D.h. ein Argon-Ion bringt bei den Durchstrahlungsexperimenten im Mittel 6.4 Wismut-Atome auf Gitterplätze, die zuvor von Blei-Atomen besetzt worden waren. Im Vergleich dazu kann die direkte Implantation mit Wismut-Ionen höchstens eine Ausbeute von 1 erreichen!

Die Sättigung der T<sub>c</sub>-Erhöhung bei großen Argon-Fluenzen zeigt das Gleichgewicht zwischen der Auflösung der Wismut-Ausscheidung durch die Rückstoßimplantation und die Diffusion der gelösten Wismut-Atome in die Ausscheidung an.

Daß bei den Durchstrahlungsexperimenten der Festkörper stark verändert werden kann, verdeutlicht uns die Zahl der Verlagerungen die jedes Atom in der Schicht nach der Bestrahlung ausgeführt hat. Für die Sättigungsfluenz von  $9 \cdot 10^{15}$  Argon-Ionen pro cm<sup>2</sup> und dem Kaskadenfaktor von 4100, siehe Seite 14, wird

$$\frac{9 \cdot 10^{15} \cdot 4100}{5.3 \cdot 10^{17}} \approx 70$$

jedes Atom im Mittel 70-mal verlagert! Man sollte daher äußerst vorsichtig die quantitative Wertangaben bewerten.

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die Wismut-Konzentration der Blei-Wismut Legierung über die thermodynamische Löslichkeitsgrenze gesteigert werden kann. Falls dies gelingt, soll an diesen metastabilen Legierungen die Übergangstemperatur  $T_c$  zur Supraleitung gemessen werden.

Die Untersuchung an diesen Legierungen erfolgte an 160 nm dicken, aufgedampften Schichten. Die Analyse dieser Schichten durch Röntgenbeugung, Rutherford-Rückstreuung mit 2 MeV  $He^+$ -Teilchen, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erbrachte, daß diese Schichten polykristallin sind, die chemische Zusammensetzung aus der Einwaage der Elemente bestimmt werden darf und die Legierung frei von Verunreinigungen war.

Das Anreichern der Legierung mit zusätzlichem Wismut durch die Implantation von Wismut-Ionen erlaubt wegen der hohen Zerstäubungsrate (bei einer Einschußenergie von 320 KeV schlägt ein Wismut-Ion ein Mittel mindestens 66 Atome aus dem Target) nur eine Erhöhung um 1.5 at%.

Erfolgreicher ist das Abschrecken dünner Schichten einer übersättigten Blei-Wismut Legierung auf Raumtemperatur. Die größte Steigerung der Wismut-Konzentration gelang durch Abschrecken einer dünnen Schicht von 390 K auf Raumtemperatur. Die metastabile Legierung hatte dann ungefähr 11 at% Wismut zusätzlich in Lösung und besaß die höchste, gemessene Sprungtemperatur von 9.02 K.

Ein ebenfalls erfolgreiches Verfahren ist die Durchstrahlung einer übersättigten Blei-Wismut Legierung mit Argon-Ionen. Wird eine  $Pb_{50}Bi_{50}$ -Legierung mit der Sättigungsfluenz von  $9 \cdot 10^{15} Ar^+/cm^2$  bei Raumtemperatur bestrahlt, bekommt man eine Steigerung der Sprungtemperatur von 8.50K auf 8.81 K. Dies entspricht einer Erhöhung der gelösten Wismut-Konzentration von 32 at% auf 39 at%.

Die Ergebnisse der Durchstrahlungsexperimente lassen sich am besten mit einem neu entwickelten Modell erklären. Dieses Modell basiert auf einer einfachen Energiebetrachtung des gesamten Legierungssystems. Die Steigerung der Wismut-Konzentration in der hexagonalen Phase läßt sich nach dem Tangentenverfahren bestimmen, wenn man annimmt, daß bei der Bestrahlung der Probe die freie Enthalpie der Ausscheidungskörner sich vergrößert aufgrund der Verkleinerung der Körner. Die deutliche Temperaturabhängigkeit der Durchstrahlungsergebnisse versteht man mit einer bekannten Formel für die Temperaturabhängigkeit von Phasengrenzen. Das Verhalten der Proben für unterschiedliche Argon-Fluenzen wird durch das Gleichgewicht zweier gegenläufiger Prozesse - der Verkleinerung der Wismut-Ausscheidungen durch die Rückstoßimplantation und die Diffusion von gelöstem Wismut in die Ausscheidungen - verstanden.

## 8. AUSBLICK

Es war das Ziel dieser Arbeit, im Hinblick auf supraleitende Eigenschaften eine Legierung mit ungewöhnlich starker Elektron-Phonon-Kopplung herzustellen. Die Elektron-Phonon-Kopplung ist für die Höhe der Sprungtemperatur  $T_c$  ein entscheidender Parameter.

Die exakte Berechnung der Sprungtemperaturen für einen "schmutzigen", verunreinigten Supraleiter ist bisher nur für den Fall der schwachen Elektron-Phonon-Kopplung ( $\lambda < 1.0$ ) möglich /1/. Für Supraleiter mit starker Elektron-Phonon-Kopplung existieren nur Näherungslösungen /3 - 6/, die aus theoretischen Abschätzungen der Eliashberg-Gleichungen /2/ entstanden sind.

Die Eliashberg-Gleichungen sind zwei gekoppelte Integral-Gleichungen für die Gap-Funktion  $\Delta(\omega)$  und die Renormalisierungsfunktion  $Z(\omega)$ . In diese Gleichungen gehen als Materialgrößen das mit der Elektron-Phonon-Kopplung gewichtete Phononenspektrum  $\alpha^2F(\omega)$ , die elektronische Zustandsdichte  $N(0)$  an der Fermikante und das über die Fermifläche gemittelte Matrixelement  $V_c$  der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung ein.

Die verschiedenen Näherungsformeln  $T_c(\lambda)$  für die Berechnung der Sprungtemperatur  $T_c$  stimmen für kleine  $\lambda$ -Werte ( $\hat{=}$  schwache Elektron-Phonon-Kopplung) fast vollständig überein, während für hohe  $\lambda$ -Werte ( $\lambda > 2.0$ ) deutlich Abweichungen auftreten.

Für hohe  $\lambda$ -Werte berechnet McMillan mit seiner  $T_c(\lambda)$ -Formel /3/ ein Maximalverhalten für  $T_c$ , Hertel /4/ erhält ein Sättigungsverhalten von  $T_c$  für wachsendes  $\lambda$  und Allen und Dynes /5 - 6/ sagen für  $T_c$  als Funktion von  $\lambda$  ein stetiges Anwachsen von  $T_c$  voraus - auch für sehr hohe  $\lambda$ -Werte.

Tunnelexperimente, die eine Entscheidung zugunsten einer dieser Näherungen erlauben würden, sind an Blei-Wismut Legierungen ausgeführt worden /7 - 8/. Den bisher höchsten gemessenen  $\lambda$ -Wert für einen kristallinen Festkörper von  $\lambda = 2.13$  /7/ besitzt die  $Pb_{65}Bi_{35}$  Legierung. Mit diesem  $\lambda$ -Wert ist eine sichere Entscheidung für eine der obigen Näherungslösungen noch nicht möglich, denn im Bereich  $\lambda = 1.51$  bis  $2.13$  besitzen die verschiedenen Formeln noch ähnliches Verhalten. Man wünscht sich daher eine Substanz mit noch höheren  $\lambda$ -Werten.

Die bisher gemessenen  $\lambda$ -Werte von Blei-Wismut-Legierungen zeigen für wachsende Wismut-Konzentrationen einen linearen Anstieg von  $\lambda = 1.51$  (Blei) auf  $\lambda = 2.13$  ( $Pb_{65}Bi_{35}$ ); Abb. 27, durchgezogene Gerade. Extrapoliert man diese Gerade bis auf eine Wismut-Konzentration von 43 at% (gestrichelte Linie), berechnet sich ein  $\lambda$ -Wert von  $\lambda = 2.30$ .

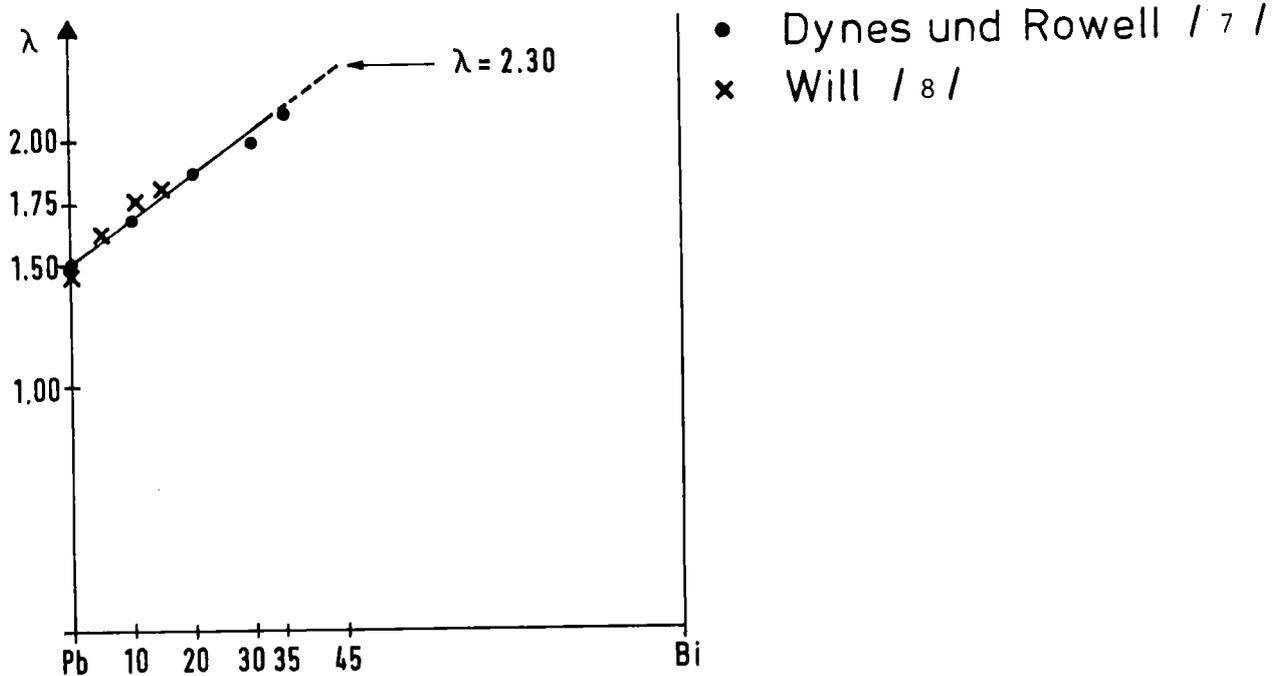


Abb. 27 Die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $\lambda$  als Funktion der Wismut-Konzentration.

In der vorliegenden Arbeit wurden für hohe Wismut-Konzentrationen die Sprungtemperaturen  $T_c$  gemessen. Sie ergaben eine stets lineare Erhöhung der Sprungtemperatur mit steigender Wismut-Konzentration.

Verknüpft man nun die gemessenen  $T_c$ -Werte mit den extrapolierten  $\lambda$ -Werten, so kann man über die unterschiedlichen Näherungslösungen  $T_c(\lambda)$  spekulieren.

Da  $T_c$  linear mit der Wismut-Konzentration ansteigt und  $\lambda$  eine lineare Funktion der Wismut-Konzentration ist, läßt sich die Sprungtemperatur nur mit der Formel von Allen und Dynes /6/ beschreiben. Die Formeln von McMillan /3/ und Hertel /4/ hätten zumindest eine Abweichung vom linearen Trend  $T_c(\lambda)$  erwarten lassen.

Noch auszuführende Tunnelexperimente aus Blei-Wismut-Legierungen wie sie in dieser Arbeit hergestellt wurden, würden die wahren  $\lambda$ -Werte messen. Damit ließe sich dann die Vermutung über das richtige  $T_c(\lambda)$  absichern.

LOSS RANGE STATISTICS FOR		ENERGY	PROJECTED RANGE	PROJECTED STANDARD DEVIATION	RANGE	STANDARD DEVIATION	FP/R	ION DOSE
1% ARGON IN BLEI		(KEV)	(MIKRONS)	(MIKRONS)	(MIKRONS)	(MIKRONS)		(IONS/SQCM)
SUBSTRATE PARAMETERS:		10	0.0032	0.0042	0.0295	0.0070	0.2762	3.225E+14
Z 82		20	0.0136	0.0051	0.0470	0.0110	0.2887	3.924E+14
M 207.190		30	0.0195	0.0055	0.0621	0.0143	0.2574	4.233E+14
N 0.3296E+23		40	0.0232	0.0050	0.0760	0.0172	0.3055	3.861E+14
RHC/R C.4785E+01		50	0.0279	0.0030	0.0891	0.0200	0.3130	2.351E+14
EPS/E C.3642E-02		60	0.0325	0.0333	0.1016	0.0226	0.3199	2.582E+15
CASE C.3658E+02		70	0.0372	0.0292	0.1137	0.0250	0.3269	2.259E+15
MU 5.186		80	0.0418	0.0310	0.1255	0.0274	0.3333	2.398E+15
GAMMA 0.5421		90	0.0464	0.0334	0.1370	0.0296	0.3391	2.586E+15
SNC C.4288E+03		100	0.0510	0.0359	0.1482	0.0318	0.3443	2.783E+15
IGN: ARGON		110	0.0556	0.0385	0.1593	0.0335	0.3491	2.981E+15
Z 1E		120	0.0601	0.0410	0.1701	0.0359	0.3536	3.177E+15
M 35.950		130	0.0646	0.0435	0.1807	0.0378	0.3577	3.371E+15
CRSS SECTION SUB. E=54.CC		140	0.0691	0.0460	0.1912	0.0397	0.3616	3.563E+15
ELECTRONIC CROSS SECTIONS OF LINDHAF, SCHARFF, SCHICIT		150	0.0736	0.0484	0.2015	0.0415	0.3653	3.752E+15
		160	0.0781	0.0509	0.2117	0.0433	0.3688	3.939E+15
		170	0.0826	0.0532	0.2218	0.0450	0.3723	4.123E+15
		180	0.0870	0.0556	0.2318	0.0466	0.3756	4.306E+15
		190	0.0915	0.0579	0.2416	0.0483	0.3786	4.486E+15
		200	0.0960	0.0602	0.2514	0.0498	0.3820	4.665E+15
		220	0.1051	0.0648	0.2707	0.0525	0.3883	5.018E+15
		240	0.1143	0.0692	0.2898	0.0555	0.3945	5.363E+15
		260	0.1237	0.0736	0.3088	0.0587	0.4008	5.703E+15
		280	0.1332	0.0779	0.3272	0.0615	0.4072	6.037E+15
		300	0.1428	0.0821	0.3457	0.0641	0.4132	6.360E+15
		320	0.1524	0.0862	0.3639	0.0667	0.4189	6.673E+15
		340	0.1620	0.0901	0.3818	0.0691	0.4243	6.980E+15
		360	0.1716	0.0940	0.3996	0.0715	0.4294	7.280E+15
		380	0.1812	0.0978	0.4172	0.0738	0.4343	7.576E+15
		400	0.1908	0.1016	0.4346	0.0761	0.4390	7.867E+15
		420	0.2004	0.1053	0.4518	0.0782	0.4435	8.153E+15
		440	0.2099	0.1089	0.4688	0.0803	0.4478	8.434E+15
		460	0.2195	0.1125	0.4857	0.0823	0.4520	8.710E+15
		480	0.2291	0.1160	0.5024	0.0843	0.4561	8.982E+15
		500	0.2387	0.1194	0.5189	0.0862	0.4600	9.249E+15
		550	0.2627	0.1278	0.5597	0.0907	0.4693	9.896E+15
		600	0.2866	0.1358	0.5996	0.0945	0.4781	1.052E+16
		650	0.3107	0.1436	0.6387	0.0986	0.4864	1.113E+16
		700	0.3347	0.1512	0.6772	0.1025	0.4942	1.171E+16
		750	0.3587	0.1585	0.7149	0.1059	0.5018	1.227E+16
		800	0.3827	0.1655	0.7520	0.1092	0.5089	1.282E+16
		850	0.4066	0.1723	0.7885	0.1123	0.5157	1.334E+16
		900	0.4305	0.1788	0.8244	0.1152	0.5222	1.385E+16
		950	0.4543	0.1850	0.8597	0.1179	0.5284	1.433E+16
		1000	0.4779	0.1911	0.8945	0.1205	0.5342	1.480E+16

BLEI

ARGON

LSS RANGE STATISTICS FOR		ENERGY	PROJECTED RANGE	PROJECTED STANDARD DEVIATION	RANGE	STANDARD DEVIATION	RP/R	IUN=DCSE
1% WISMUT IN LEAD		(KLV)	(MIKRONS)	(MIKRONS)	(MIKRONS)	(MIKRONS)		(IONS/SQCM)
SUBSTRATE PARAMETERS:		10	0.0040	0.0018	0.0062	0.0022	0.6536	1.368E+14
		20	0.0083	0.0027	0.0097	0.0034	0.6557	2.124E+14
		30	0.0082	0.0030	0.0120	0.0044	0.6556	2.719E+14
LEAD		40	0.0099	0.0042	0.0151	0.0053	0.6568	3.280E+14
		50	0.0115	0.0049	0.0175	0.0061	0.6577	3.780E+14
Z	82	60	0.0130	0.0055	0.0197	0.0069	0.6587	4.255E+14
		70	0.0144	0.0061	0.0219	0.0076	0.6603	4.726E+14
M	207.190	80	0.0158	0.0067	0.0239	0.0083	0.6619	5.174E+14
		90	0.0172	0.0072	0.0259	0.0090	0.6632	5.596E+14
N	0.3290E+23	100	0.0185	0.0078	0.0277	0.0096	0.6644	5.997E+14
		110	0.0197	0.0083	0.0297	0.0103	0.6655	6.385E+14
RHO/R	0.5985E+01	120	0.0210	0.0088	0.0315	0.0109	0.6668	6.780E+14
		130	0.0222	0.0093	0.0333	0.0115	0.6681	7.173E+14
EPS/E	0.3866E-03	140	0.0235	0.0098	0.0350	0.0121	0.6695	7.561E+14
		150	0.0247	0.0103	0.0368	0.0127	0.6708	7.941E+14
CNSE	0.5316E+02	160	0.0259	0.0108	0.0385	0.0133	0.6720	8.312E+14
		170	0.0270	0.0112	0.0402	0.0139	0.6732	8.675E+14
MU	0.991	180	0.0282	0.0117	0.0418	0.0145	0.6743	9.029E+14
		190	0.0294	0.0121	0.0435	0.0151	0.6754	9.376E+14
GAMMA	1.0000	200	0.0305	0.0126	0.0451	0.0156	0.6763	9.716E+14
		220	0.0327	0.0134	0.0463	0.0167	0.6781	1.038E+15
		240	0.0349	0.0142	0.0514	0.0178	0.6797	1.102E+15
SNO 0.5052E+04		260	0.0371	0.0151	0.0544	0.0188	0.6811	1.164E+15
		280	0.0392	0.0159	0.0574	0.0198	0.6825	1.225E+15
		300	0.0413	0.0166	0.0604	0.0208	0.6838	1.287E+15
		320	0.0434	0.0174	0.0633	0.0218	0.6851	1.348E+15
		340	0.0454	0.0182	0.0662	0.0228	0.6864	1.408E+15
ION: WISMUT		360	0.0475	0.0190	0.0690	0.0237	0.6876	1.467E+15
		380	0.0495	0.0197	0.0719	0.0247	0.6888	1.526E+15
Z	83	400	0.0515	0.0205	0.0747	0.0256	0.6900	1.584E+15
		420	0.0535	0.0212	0.0775	0.0266	0.6911	1.641E+15
M	208.900	440	0.0555	0.0220	0.0802	0.0275	0.6923	1.699E+15
		460	0.0575	0.0227	0.0830	0.0284	0.6934	1.756E+15
		480	0.0595	0.0234	0.0857	0.0293	0.6944	1.812E+15
		500	0.0615	0.0242	0.0884	0.0302	0.6955	1.868E+15
		550	0.0664	0.0259	0.0951	0.0325	0.6980	2.006E+15
		600	0.0713	0.0277	0.1017	0.0347	0.7005	2.143E+15
		650	0.0762	0.0295	0.1083	0.0369	0.7030	2.279E+15
		700	0.0810	0.0312	0.1149	0.0391	0.7053	2.413E+15
ELECTRONIC CROSS SECTIONS OF LINDHARD,SCHARFF,SCHIOTT		750	0.0859	0.0329	0.1214	0.0412	0.7076	2.546E+15
		800	0.0907	0.0346	0.1278	0.0434	0.7097	2.676E+15
		850	0.0955	0.0363	0.1342	0.0455	0.7117	2.805E+15
		900	0.1003	0.0379	0.1406	0.0476	0.7136	2.932E+15
		950	0.1051	0.0395	0.1469	0.0496	0.7154	3.057E+15
		1000	0.1099	0.0411	0.1532	0.0517	0.7171	3.181E+15

LEAD

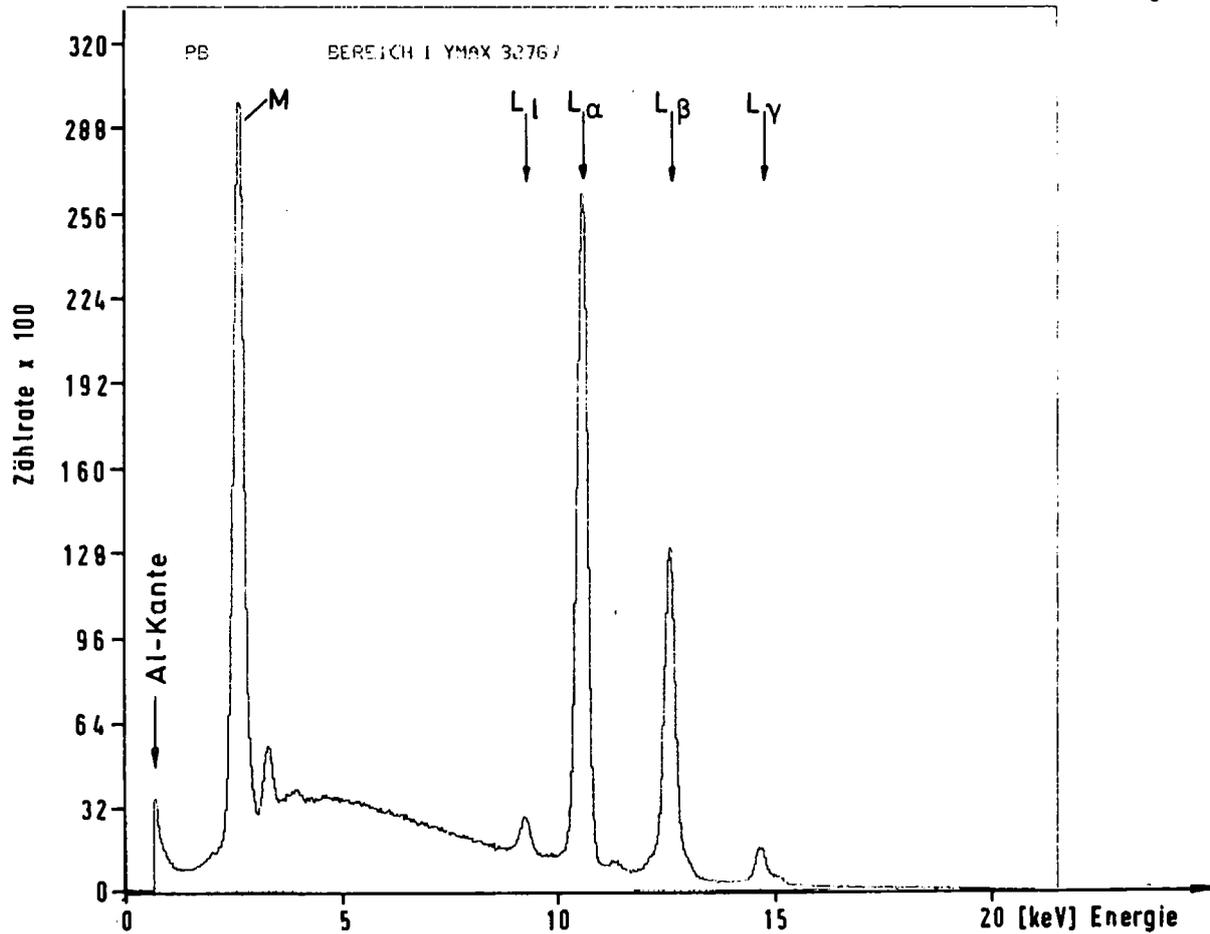
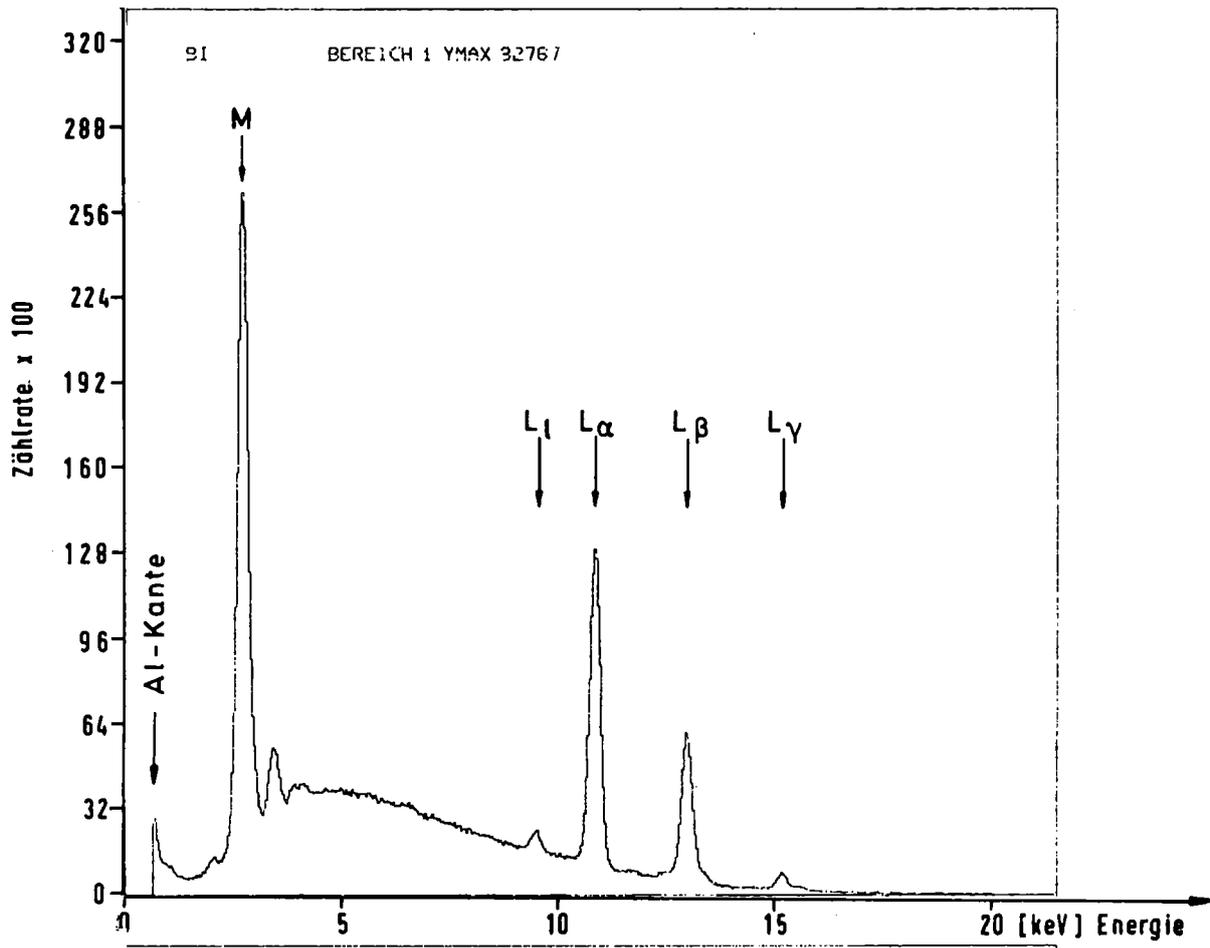
WISMUT

Tabelle 1

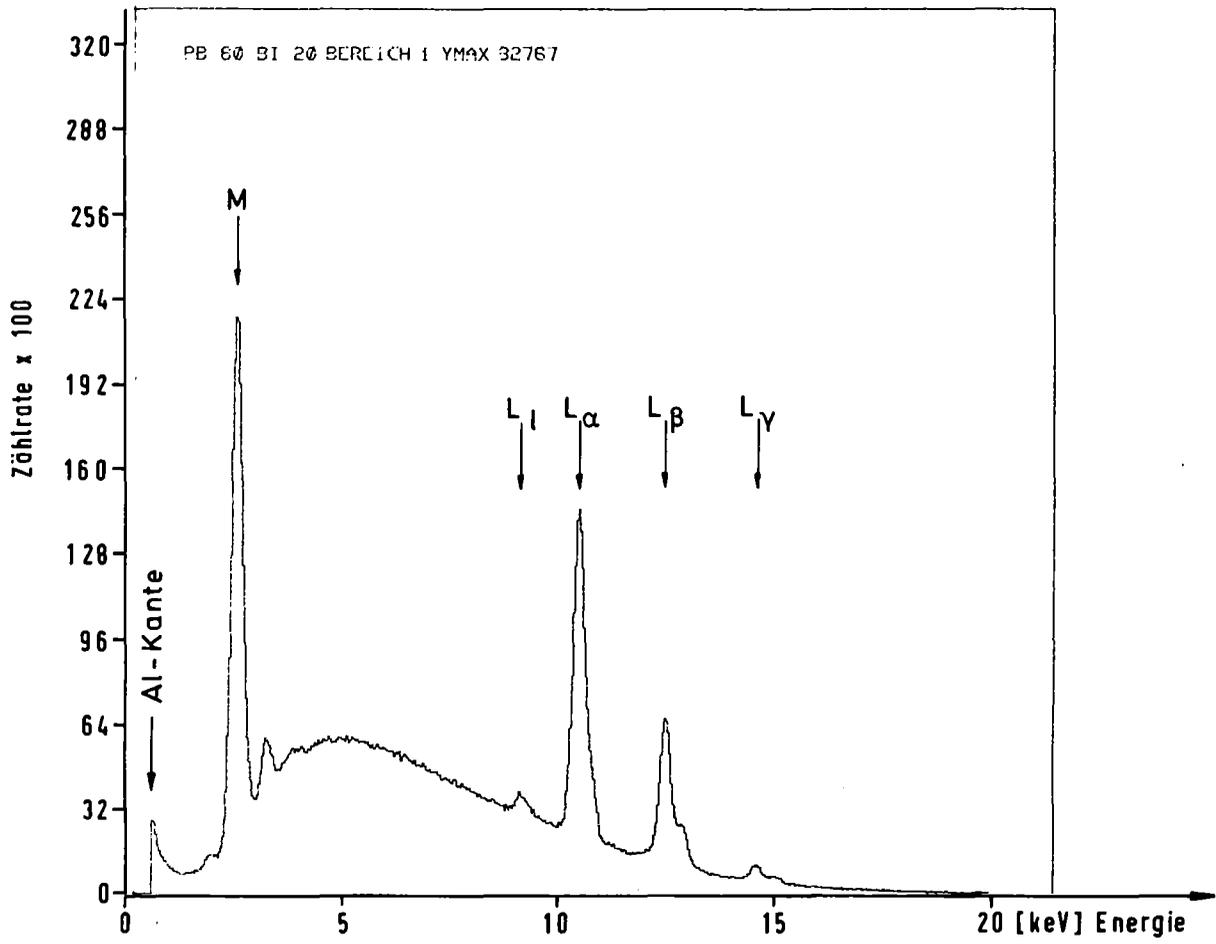
RÖNTGENLINIEN FÜR BLEI UND WISMUT

Aus: J.A. Bearden, Rev. of Modern. Physics  
39, 78 (1967)

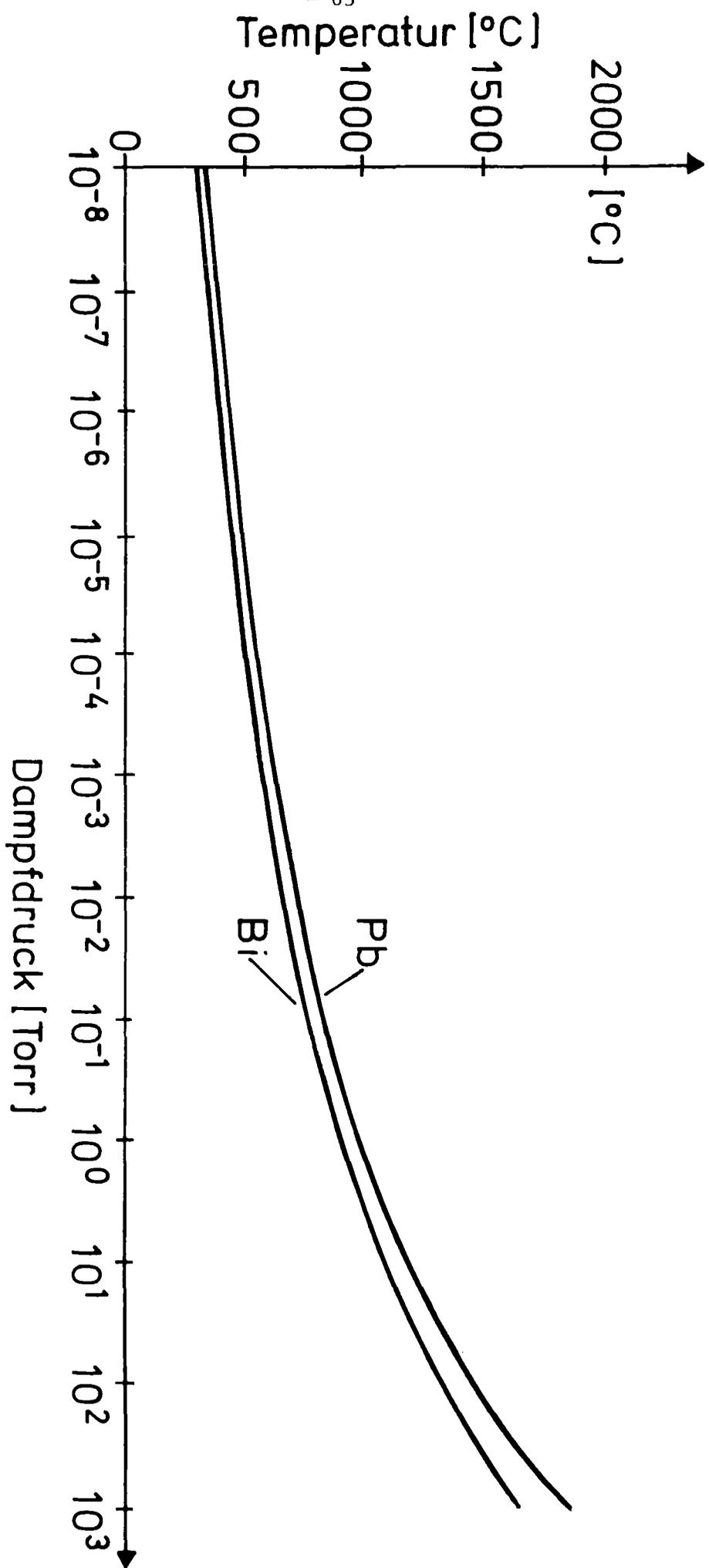
	Blei [keV]	Wismut [keV]
$M\alpha_1$	2.3455	2.4226
$M\alpha_2$	2.3397	2.4170
$M\beta$	2.4427	2.5255
$L\alpha_1$	10.5515	10.8388
$L\alpha_2$	10.4495	10.73091
$L\beta_1$	12.6137	13.0235
$L\beta_2$	12.6226	12.9799
$L\beta_3$	12.7933	13.2098
$L\beta_4$	12.306	12.6912
$L\beta_6$	12.143	12.4816
$L\beta_7$	12.888	13.2593
$L\beta_9$	13.377	13.8077
$L\beta_{10}$	13.275	13.7002
$L\beta_{15}$	12.6011	12.9549
$L\beta_{17}$	12.127	12.5344
$L\gamma_1$	14.7644	15.2477
$L\gamma_2$	15.101	15.5824
$L\gamma_3$	15.218	15.7102
$L\gamma_4$	15.777	16.2947
$L\gamma_{4'}$	15.752	16.2709
$L\gamma_5$	14.3075	14.7732
$L\gamma_6$	15.1783	15.6853
$L\gamma_8$	15.0527	15.551
$L\gamma_{11}$	15.453	15.951
$L\gamma_{13}$	-	16.3802



Ergebnisse der protoneninduzierten Röntgenfluoreszenz



Ergebnisse der protoneninduzierten Röntgenfluoreszenz einer  $Pb_{80}Bi_{20}$ -Legierung.



## LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J. Bardeen, L.N. Cooper und J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- /2/ G.M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP 11, 696 (1960) und 12, 1000 (1961)
- /3/ W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- /4/ P. Hertel, Z. Phys. 248, 272 (1971)  
W. Klose und P. Hertel, Z. Physik 239, 331 (1970)
- /5/ P.B. Allen und R.C. Dynes, Phys. Rev. B11, 1895 (1975)
- /6/ P.B. Allen und R.C. Dynes, J. Phys. C8, L158 (1975)  
P.B. Allen und R.C. Dynes, Phys. Rev. B12, 905 (1975)
- /7/ R.C. Dynes und J.M. Rowell, Phys. Rev. B11, 1884 (1975)
- /8/ T.A. Will, Ph.D. thesis at Case Western Reserve University, Cleveland, USA (1968)
- /9/ B. Predel und W. Schwermann, Z. Metallkunde 58, 553 (1967)
- /10/ H.v. Hofe und H. Hanemann, Z. Metallkunde 32, 112 (1940)
- /11/ K.C. Liao, D.L. Johnson und R.C. Nelson, Mat. Res. Bull. 10, 1225 (1975)
- /12/ W. Oelsen und R. Bennewitz, Archiv Eisenhüttenwesen 29, 663 (1958)
- /13/ H. Hansen und K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Book Comp., (1958)
- /14/ R.P. Elliott, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", McGraw-Hill Book Comp., (1965)
- /15/ R.B. Gershman, Zh. Fiz. Khim. 31, 1573 (1957)
- /16/ C.M. Preece und H.W. King, Scripta Metal. 3, 859 (1969)

- /17/ C. Adamski, Arch. Hutnictwa 6, 231 (1961).  
C. Adamski, Chem. Abstracts 56, 5742 (1962)
- /18/ Landold-Börnstein, Band 6/III "Strukturdaten der Elemente und intermetallischer Phasen" Herausgeber P. Eckerlin und H. Kandler, Springer-Verlag (1971)
- /19/ T.T. Chen, J.D. Leslie und H.J.T. Smith, Physica 55, 439 (1971)
- /20/ J. Hasse und J. Seiberth, Z. Physik 213, 79 (1968)
- /21/ J. Hasse und J. Seiberth, Naturwissenschaften 51, 188 (1964)
- /22/ W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff, Annalen der Physik 57 13, 967 (1932)
- /23/ J.G. Adler und S.C. Ng, Can. J. Phys. 43, 594 (1965)
- /24/ W. Buckel, J. Hasse und V. Reichert, Phys. Lett. 37A, 457 (1971)
- /25/ D.H. Cluxton, Ph.D. thesis, Kent State University (1972)
- /26/ J.G. Adler und T.T. Chen, Sol. Stat. Comm. 9, 1961 (1971)
- /27/ H.W. King, C.M. Russell und J.A. Hulbert, Phys. Lett. 20, 600 (1966)
- /28/ E. Nembach, Phys. Rev. 172, 425 (1968)
- /29/ M. Sato, N. Kumasaka und M. Mitani, J. Phys. Soc. Japan 21, 1617 (1966)
- /30/ H. Gamari-Seale und B.R. Coles, Proc. Phys. Soc. 86, 1199 (1965)
- /31/ C. Borromeo-Gautier, R.C. Giessen und N.J. Grant, J. Chem. Phys. 48, 1905 (1968)
- /32/ S. Fujime, Japan J. Appl. Phys. 5, 59 und 5, 764 (1966)  
S. Fujime, Chem. Abstracts 64, 9249 und 65, 14987 (1966)
- /33/ P. Baier, Z. Physik 213, 89 (1968)

- /34/ Gut beschrieben in  
G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson und J. Stephan  
"Ion Implantation", North-Holland Publishing Comp., Amsterdam (1973), Seite 346 ff
- /35/ J.H. Freeman, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 28, 340 (1976)
- /36/ W. Buckel, "Supraleitung", Physik Verlag, 2. Auflage (1977), Seite 221 ff.
- /37/ J.M. Poate, J.A. Borders, A.G. Cullies und J.K. Hirvonen, Appl. Phys. Lett.  
30, 365 (1977)
- /38/ J. Lindhard, V. Nielsen und M. Scharff, Kgl. Danske Videnskab. Mat.-Phys.  
Medd. 36, 10 (1968)
- /39/ W.S. Johnson und J.F. Gibbons "Projected Range Statistics in Semiconductors",  
Stanford, Kalifornien (1970)
- /40/ D.K. Brice, J. Appl. Phys. 46, 3385 (1975)  
D.K. Brice, J. Nucl. Mater. 53, 213 (1974)
- /41/ D.K. Brice, Sandia Laboratories Report, Sand. 75-0622
- /42/ P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969) und 187, 768 (1969)
- /43/ K.B. Winterbon, Chalk River Report, Nr. AECL-3194 (1968)
- /44/ H. Schroeder und W. Schilling, Rad. effects 30, 243 (1976)
- /45/ E.A. Ryan, Y.N. Lwin, J.J. Jackson und D.L. Emerson, Rad. effects 24, 89 (1975)  
E.A. Ryan, J.J. Jackson, R.C. Birtcher und Y.N. Lwin, Rad. effects 33, 43 (1977)
- /46/ G.H. Kinchin und R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. 18, 1 (1955)
- /47/ H. Neff, "Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur Analyse",  
Verlag R. Oldenbourg, München (1962)
- /48/ H. Sobiesiak, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Kernphysik, Kern-  
forschungszentrum Karlsruhe (1976)
- /49/ J.F. Ziegler in "New Uses of Ion Accelerators", Herausgegeben von J.F. Ziegler,  
Plenum Press, N.Y. und London (1975); Kapitel 2

- /50/ J.F. Ziegler und W.K. Chu, Atomic Data and Nucl. Data Table 13, 463 (1974)
- /51/ K.-G. Langguth, KFK-Bericht 2776, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1977)
- /52/ W.J. Carter, ORNL-Bericht Nr. TM 4669
- /53/ K. Siegbahn, G. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Kamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg "Esca: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almquist und Wiksells, Boktryckeri AB, Uppsala, Schweden (1967)
- /54/ B. Hofmann-Kraeft, KFK-Bericht Nr. 2524, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1977)
- /55/ J.E. Neighbor, J.F. Cochran und C.A. Shiffman, Proc. 9<sup>th</sup> Inter. Conf. Low Temp. Phys. Columbus, Ohio, 479/81 (1964)
- /56/ J.M. Stewart, Technical Report TR-446, The X-ray System, Version of 1976, Uni of Maryland
- /57/ H.-J. Schmidt, private Mitteilung
- /58/ O. Meyer in "New Uses of Ion Accelerators", herausgegeben von J.F. Ziegler, Plenum Press, N.Y. (1975); Kapitel 6
- /59/ S. Klaumünzer, G. Ischenko und H. Neumüller, Rad. effects 35, 45 (1978)
- /60/ W. Rühl und P. Hilsch, Z. Phys. 126, 161 (1977)
- /61/ G. Linker; in Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, Ges. f. Kernforschung, Karlsruhe, KFK 2357, 86 (1976)
- /62/ W. Seith und J.G. Laird, Z. Metallkunde 24, 193 (1932)
- /63/ O. Almén und G. Bruce, Nucl. Instr. Methods 11, 279 (1961)
- /64/ O. Almén und G. Bruce, Nucl. Instr. Methods 11, 257 (1961)
- /65/ M.W. Thompson "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge, 1963, Seite 245 ff

- /66/ F. Seitz und J.S. Koehler, in Solid State Physics, herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, N.Y., (1956) Vol. 2, Seite 305 ff
- /67/ G.H. Vineyard, Rad. effects 29, 245 (1976)
- /68/ H. Blank, Phys. Stat. Sol. A10, 465 (1972)
- /69/ R. Chang, Acta Met. 5, 275 (1957)
- /70/ J.H. Greiner, J. Appl. Phys. 45, 32 (1974)
- /71/ H.M. Naguib und R. Kelly, Rad. effects 25, 1 (1975)
- /72/ D.A. Thompson und R.S. Nelson, Phil. Mag. 7, 2015 (1962)  
D.A. Thompson, R.S. Walker und J.A. Davies, Rad. effects 32, 135 (1977)
- /73/ In Anlehnung an folgende Lehrbücher:  
W. Hume-Rothery, R.E. Smallman und C.W. Haworth  
"The Structure of Metals and Alloys", Monograph und Report Series Nr. 1,  
The Metals and Metallurgy Trust of the Institute of Metals and the  
Institution of Metallurgists, London, 1969  
J.D. Verhoeven  
"Fundamentals of Physical Metallurgy", John Wiley and Sons, N.Y., 1975  
W. Schatt (Herausgeber)  
"Einführung in die Werkstoffwissenschaft"  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, ohne Datum
- /74/ O. Meyer, private Mitteilung
- /75/ W.V. Vaidya, KfK-Bericht 2567, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1977)
- /76/ R.B. McLellan, Mat. Sci. und Eng. 9, 121 (1972)
- /77/ R.S. Nelson, J.A. Hudson und D.J. Mazey, J. Nucl. Mat. 44, 318 (1972)