

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

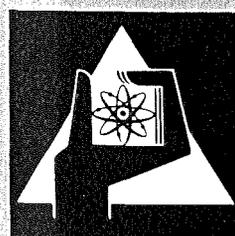
Juni 1977

KFK 2476

Institut für Angewandte Kernphysik

**Herstellung von supraleitendem Vanadiumkarbid
durch Ionenimplantation**

K.-G. Langguth



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2476

Institut für Angewandte Kernphysik

Herstellung von supraleitendem Vanadiumkarbid
durch Ionenimplantation⁺

von

Karl-Günther Langguth

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

⁺ von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (T.H.)

genehmigte Dissertation

Abstract

Production of Superconducting Vanadium Carbide by Ion Implantation

The C/V atom ratio in vanadium carbide single crystals was varied between .88 and 1.24 by implanting carbon ions and the crystals were examined for superconductivity. The implantations were performed at room temperature and between 500 and 850°C.

The radiation damage which was caused by the implantation was investigated by means of backscattering of channeled He⁺ ions. The radiation damage of the single crystals which were implanted at room temperature was annealed in isochronal steps. Using the backscattering technique the C/V atom ratio of the implanted and annealed single crystals was measured.

The vanadium carbide single crystals, which were implanted at elevated temperatures, showed superconductivity. With increasing implantation temperature the transition temperature of stoichiometric vanadium carbide increased and reached at 850°C a value of 3.2 K.

The measured transition temperature is discussed with regard to current theories.

Zusammenfassung

Durch Implantation von Kohlenstoffionen wurde das C/V-Atomzahlenverhältnis in Vanadiumkarbideinkristallen im Bereich von 0,88 bis 1,24 variiert und die Einkristalle auf Supraleitung untersucht. Die Implantationen erfolgten bei Raumtemperatur und zwischen 500 und 850°C.

Art und Ausmaß der bei der Implantation verursachten Strahlenschädigung wurden anhand von Rückstreuenspektren gittergeführter He⁺-Ionen bestimmt. In isochronen Erholungsprogrammen wurde die Strahlenschädigung der bei RT implantierten Proben ausgeheilt. Mit Hilfe der Rückstreuanalyse wurde das C/V-Atomzahlenverhältnis in den implantierten und angelassenen Einkristallen gemessen.

Bei den Einkristallen, die bei erhöhter Temperatur implantiert wurden, konnte erstmals Supraleitung in Vanadiumkarbid nachgewiesen werden. Mit zunehmender Implantationstemperatur nimmt die Übergangstemperatur für stöchiometrisches Vanadiumkarbid zu und erreicht bei 850°C einen maximalen Wert von 3,2 K.

Die gemessene Sprungtemperatur wird im Rahmen bestehender Theorien diskutiert.

INHALTSVERZEICHNIS	Seite
EINLEITUNG	1
1. EXPERIMENTELLES	5
1.1 Herstellung, Analyse und Oberflächenpräparation der VC _y Proben	5
1.1.1 Herstellung der VC _y Einkristalle	5
1.1.2 Analys der VC _y Einkristalle	5
1.1.3 Präparation der Einkristalloberflächen	6
1.2 Implantationsanlage	7
1.3 Anlaßapparatur	8
1.4 Aufbau zur T _c -Messung	9
1.4.1 Elektronik	9
1.4.2 Kryostat	9
1.5 Rückstreu- und Channelingapparatur	10
2. BESCHREIBUNG DER MESSVERFAHREN	14
2.1 Rückstreuuntersuchungen an Vanadiumkarbid	14
2.1.1 Qualitative Beschreibung eines Rückstreupektrums	14
2.1.2 Verfahren zur Bestimmung des C/V-Atomzahlen- verhältnisses	18
2.1.3 Fehlerabschätzung	22
2.1.4 Verfahren zur Bestimmung der Strahlenschadenmenge	28
2.1.5 Umrechnung der Energieskala der Spektren in eine Tiefenskala	30
2.2 Bestimmung der Übergangstemperatur T _c	31
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	32
3.1 Implantationsprofile	32
3.2 Implantationen bei Raumtemperatur	32
3.2.1 Strahlenschädigung	32
3.2.2 Anlaßexperimente	34
3.3 Implantationen bei erhöhter Targettemperatur	37
3.3.1 Strahlenschädigung	37
3.3.2 Übergangstemperaturen T _c	38
3.4 Weitere Experimente	40
3.5 Diskussion der Ergebnisse	42
ZUSAMMENFASSUNG	48
LITERATURVERZEICHNIS	50

Einleitung

Die Karbide und Nitride der Übergangsmetalle der Gruppe IV bis VI des periodischen Systems bilden eine für Technik und Forschung gleichermaßen interessante Stoffgruppe. Einerseits zeigen sie metallischen Charakter, was insbesondere ihre thermischen und elektrischen Eigenschaften anbetrifft. Andererseits erreichen z.B. Schmelzpunkt, Härte und Sprödigkeit sehr hohe Werte, also Merkmale, die für kovalente Verbindungen charakteristisch sind. Dieses gleichzeitige Auftreten von typisch metallischen und kovalenten Eigenschaften bringt Schwierigkeiten beim Verständnis dieser, den Hartstoffen zugerechneten Stoffgruppe mit sich, und sie ist Gegenstand intensiver Untersuchungen, sowohl experimenteller als auch theoretischer Art.

Innerhalb der Stoffgruppe der Karbide und Nitride der Übergangsmetalle nimmt Vanadiumkarbid bezüglich einiger Eigenschaften eine Sonderstellung ein.

Im Gegensatz zu den anderen Monokarbidern der Übergangsmetalle der V. Gruppe zeigt Vanadiumkarbid keine Supraleitung bei Temperaturen ≥ 30 mK ¹⁾²⁾. Dagegen haben NbC und TaC hohe Übergangstemperaturen von 11,5 bzw. 10,4 K.

Außerdem läßt sich Vanadiumkarbid mit metallurgischen Verfahren nur bis zu einem C/V-Atomzahlenverhältnis von 0,88 herstellen ³⁾⁴⁾⁵⁾, während sich die Monokarbide der anderen Übergangsmetalle in stöchiometrischer oder nur geringfügig unterstöchiometrischer Zusammensetzung herstellen lassen. Wird die Grenze von 0,88 im C/V-Atomzahlenverhältnis bei Vanadiumkarbid überschritten, so wird der Kohlenstoff nicht mehr gebunden und in das Gitter eingebaut, sondern er scheidet beim Sintern und Glühen der Proben an den Korngrenzen des polykristallinen Materials aus ⁶⁾.

Die Monokarbide der IV. und V. Gruppe der Übergangsmetalle kristallisieren in der NaCl-Struktur. Bei Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu kleineren Kohlenstoffkonzentrationen zeigt sich, solange die NaCl-Struktur erhalten bleibt, daß das Metalluntergitter voll ausgebildet ist, während das Kohlenstoffuntergitter Leerstellen aufweist.

In Vanadiumkarbid wurde bei C/V-Konzentrationsverhältnissen von 0,833 und 0,875 zudem eine hexagonale bzw. kubische Überstruktur⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ dieser Leerstellen gefunden. Überstrukturen solcher Leerstellen wurden auch in Niobkarbid¹¹⁾ und Titankarbid¹²⁾ nachgewiesen.

Das C/V-Konzentrationsverhältnis von 0,88, das mit metallurgischen Verfahren bei Vanadiumkarbid nicht überschritten werden konnte, könnte nach Modellvorstellungen¹³⁾, die für die Supraleitung in den Karbiden und Nitriden der Übergangsmetalle der IV. und V. Gruppe des periodischen Systems entwickelt wurden, die Ursache dafür sein, daß bisher keine Supraleitung in Vanadiumkarbid beobachtet wurde. Nach diesen Modellvorstellungen ist die Ähnlichkeit in den Eigenschaften dieser Verbindungen auf eine Ähnlichkeit der elektronischen Struktur zurückzuführen und die mit der tight-binding Näherung berechnete Bandstruktur gilt mit guter Näherung für alle diese Verbindungen (rigid-band Modell). Das Auftreten von Supraleitung bei den einzelnen Verbindungen konnte mit der Gesamtzahl der Valenzelektronen pro Einheitszelle (= Summe der Valenzelektronen des Metall- und Nichtmetallatoms pro Einheitszelle) und der daraus bestimmten Lage der Fermikante im Bandschema korreliert werden¹³⁾. Da Vanadiumkarbid mit einem C/V-Atomzahlenverhältnis von 0,88 eine Valenzelektronenzahl von 8,5 hat, konnte nach diesen Modellvorstellungen auch keine Supraleitung in dieser Verbindung auftreten, da die Zustandsdichte an der Fermikante infolge der Lage zwischen zwei Bändern ein Minimum aufweist. Bei Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in Vanadiumkarbid und Herstellung der stöchiometrischen Verbindung wurde nach diesem Modell supraleitendes VC vorausgesagt.

Auch anderen Theorien zufolge sollte stöchiometrisches Vanadiumkarbid Supraleitung zeigen. Haufe et al.¹⁴⁾ berechnen aus den für die Supraleitung relevanten Parametern der Übergangsmetalle die Übergangstemperatur von deren Karbiden und Nitriden. Sie erhalten für stöchiometrisches Vanadiumkarbid eine Übergangstemperatur T_c von 0,9 K. Aus Bandstrukturrechnungen bestimmen K. Schwarz und P. Weinberger¹⁵⁾ nach der Theorie von Gaspari, Gyorffy und Evans¹⁶⁾¹⁷⁾ den McMillan-Hopfield Parameter der Elektron-Phonon Wechselwirkung für eine Reihe von Verbindungen. Mit der gemessenen Phononenzustandsdichte¹⁸⁾ von $VC_{0,88}$ läßt sich daraus nach dem Verfahren von Klein und Papaconstantopoulos¹⁹⁾ (mit den Phasenraumkorrekturen von Winter et al.²⁰⁾ für den akustischen Anteil der Elektron-Phonon

Kopplungskonstanten), eine Übergangstemperatur für stöchiometrisches Vanadiumkarbid von 0,5 K berechnen.

Die ausgeprägte Abhängigkeit der Übergangstemperaturen von der Kohlenstoffkonzentration bei den Karbiden von Niob und Tantal lassen ebenfalls auf supraleitendes Vanadiumkarbid schließen. Bei einem Kohlenstoff-Metallatomverhältnis von etwa 0,8 sind die Übergangstemperaturen jener Verbindungen kleiner als 1 K und steigen mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration stark an. Unter der Annahme ähnlichen Verhaltens von Vanadiumkarbid wäre für seine stöchiometrische Verbindung ebenfalls Supraleitung zu erwarten.

Andererseits steht Vanadium im periodischen System der Elemente am Beginn der Eisenreihe, deren Elemente starke magnetische Momente aufweisen und die durch das Auftreten von Ferromagnetismus bei einigen dieser Übergangsmetalle gekennzeichnet ist. Bei den Legierungen und Verbindungen dieser Übergangsmetalle bleiben diese Eigenschaften mehr oder weniger ausgeprägt erhalten, was zu einer Herabsetzung der Übergangstemperatur zur Supraleitung oder zur Unterdrückung der Supraleitung in diesen Verbindungen und Legierungen führen kann²¹⁾²²⁾. Unterstöchiometrisches Vanadiumkarbid zeigt nun im Vergleich zu den anderen Karbiden der V-Gruppe der Übergangsmetalle eine ungewöhnlich große Suszeptibilität²³⁾. Dies gibt zu der Vermutung Anlaß, daß in Vanadiumkarbid durch magnetische Wechselwirkung (Spinfluktuationen) die Supraleitung unterdrückt wird und dies auch für die stöchiometrische Verbindung eintreten kann.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, stöchiometrisches Vanadiumkarbid herzustellen, um die Frage nach der Supraleitung dieser Verbindung zu klären.

In den hier beschriebenen Experimenten wurde das C/V-Atomzahlenverhältnis durch Implantationen von Kohlenstoffionen in $VC_{0,88}$ -Einkristalle erhöht und die Proben auf Supraleitung untersucht. Die Implantationen erfolgten dabei in Einkristalle, die sich auf Raumtemperatur befanden und weiter in Einkristalle bei erhöhter Temperatur.

Art und Grad der durch den Implantationsprozeß verursachten Strahlenschädigung wurde in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur mit Hilfe der Channelingtechnik bestimmt.

In einer Reihe von isochronen Anlaßexperimenten wurde die Ausheilung der Strahlenschädigung sowie das Verhalten des implantierten Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur gemessen. Die Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration erfolgte mit Hilfe der Rückstreutechnik.

1. EXPERIMENTELLES

1.1 Herstellung, Analyse und Oberflächenpräparation der VC_y-Proben

1.1.1 Herstellung der VC_y-Einkristalle

Die Vanadiumkarbideinkristalle wurden im Zonenschmelzverfahren in der Kristallziehanlage des Instituts für Angewandte Kernphysik hergestellt. Ausgangsmaterial waren gesinterte Vanadiumkarbidstäbe der Firma Cerac mit einem Durchmesser von 12 mm. Das C/V-Atomzahlenverhältnis y betrug 0,88 und die garantierte Reinheit des Materials war 99 %. Um das Abdampfen von Vanadium zu verhindern, wurden die Ziehprozesse unter einem Argongasdruck von 10 atm durchgeführt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 20 mm/h, wobei zur Homogenisierung der untere Teil des VC_y-Stabes mit 6 und der obere Teil mit 5 Umdrehungen pro Minute um die Längsachse rotierte. Um die erforderliche Temperatur von ca. 2700°C in der Schmelzzone zu erreichen, wurde eine Hochfrequenzleistung von 14 kW benötigt. Der Ziehprozeß wurde bei jeder Probe zweimal durchgeführt. Die Proben wurden anschließend langsam abgekühlt und erreichten nach 5 h Raumtemperatur.

Die auf diese Weise hergestellten Vanadiumkarbideinkristalle mit NaCl-Struktur hatten die Abmessungen von etwa 20 x 9 x 6 mm.

1.1.2 Analyse der VC_y-Einkristalle

Die chemische Analyse der Einkristalle ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Werte für die C/V-Verhältnisse und gasförmigen Verunreinigungen.

Tabelle 1

	C_{gesamt}/V	C_{gebunden}/V	H(ppm)	N(ppm)	O(ppm)
Probe I	0,878 ± 0,001	0,877	1530	370	320
Probe II	0,875 ± 0,001	0,874	1020	370	320

Das C/V-Verhältnis der Einkristalle liegt somit an der oberen Grenze der mit metallurgischen Verfahren erreichbaren C/V-Atomzahlenverhältnisse bei Kohlenstoff-Vanadium-Verbindungen³⁾⁴⁾⁵⁾ ohne Kohlenstoffausscheidungen.

Das Konzentrationsverhältnis wurde außerdem durch Messung des Restwiderstandsverhältnisses der Proben bestätigt. Nach W.S. Williams⁷⁾ und L.W. Shacklette et al.⁸⁾ zeigen Vanadiumkarbidverbindungen infolge von Überstrukturen⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ durch periodische Anordnung der Leerstellen eine ausgeprägte Abhängigkeit des spezifischen Restwiderstandes und des Restwiderstandsverhältnisses vom C/V-Konzentrationsverhältnis. So fanden diese Autoren für angelassene VC_{0,875}-Einkristalle ein maximales Restwiderstandsverhältnis von 8,4 mit einem starken Abfall bei geringen Abweichungen von diesem Konzentrationsverhältnis. Bei einem Restwiderstandsverhältnis von 7,7 der in dieser Arbeit verwendeten Einkristalle ist somit nur eine geringfügige Abweichung von maximal $\pm 0,01$ vom obigen C/V-Verhältnis zu erwarten.

1.1.3 Präparation der Einkristalloberflächen

Die Einkristalle wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht, um die Lage der [100]-Achse des Kristalls bezüglich seiner Wachstumsrichtung festzustellen. Die Einkristalle wurden dann mit einer Diamantscheibe etwa senkrecht zur [100]-Achse in 2-3 mm dicke Scheiben geschnitten.

Für die Channeling- und Rückstreuungsmessungen wurde jeweils eine Oberfläche präpariert. Dazu wurde die Oberfläche zunächst mit einer Diamantschleifscheibe geglättet und anschließend durch sukzessive Anwendung von Diamantpasten mit immer kleinerer Korngröße (2 μm , 1 μm , 0,25 μm) weiter poliert. Die durch die mechanische Bearbeitung stark gestörte Oberflächenschicht wurde durch elektrolytisches Ätzen in einer Lösung von 14 vol % H₂SO₄ (96 %) in Methanol abgetragen. Zwischen der VC_y-Probe (Anode) und einer Platin-Kathode wurde eine Spannung von etwa 20 V angelegt. Bei Strömen von 1-2 A

wurde eine gute Oberflächenbeschaffenheit nach etwa 2 min Ätzdauer erreicht.

1.2 Implantationsanlage

Die Implantationen wurden an der Implantationsanlage (Danfysik) des Instituts für Angewandte Kernphysik durchgeführt. Eine schematische Darstellung der gesamten Anlage ist in Abb. 1 gezeigt.

Die Kohlenstoffionen wurden in einem Ar-N₂-CO₂ Gasgemisch in einer Hohlkathodenquelle hergestellt und durch eine Elektrode mit 20 kV abgesaugt. Der extrahierte Strahl durchlief nach einer ersten elektrostatischen Fokussierung einen 90°-Magneten zur Massentrennung. Nach nochmaliger Fokussierung wurde der Kohlenstoffionenstrahl durch eine Kaskade auf die gewünschte Energie beschleunigt. Eine Quadrupollinse fokussierte den durch eine Blende austretenden Ionenstrahl nochmals in vertikaler und horizontaler Richtung. Durch ein elektrostatisches Ablenssystem wurde der Strahl in vertikaler und horizontaler Richtung gewobbelt, um ein homogenes Strahlprofil auf dem Target zu erhalten.

Bei den Implantationen bei Raumtemperatur wurde der Ionenstrom auf dem isoliert angebrachten Target direkt gemessen. Ein Blendensystem²⁴⁾ sorgte für die Unterdrückung von Sekundärelektronen.

Bei den Implantationen bei erhöhter Targettemperatur erfolgte die Heizung der Probe durch eine Elektronenstrahlkanone. Da hier die Probe nicht elektrisch isoliert angebracht werden konnte, wurde der Ionenstrom auf einer Zwischenblende des Blendensystems gemessen. Die Temperatur des Targets wurde pyrometrisch und zusätzlich mit Hilfe eines am Target befestigten Thermoelements gemessen.

Das Vakuum in der Implantationsanlage wurde ausschließlich durch Turbomolekularpumpen erzeugt, was ein weitgehend kohlenwasserstofffreies Implantieren ermöglichte. Im Strahlrohr waren Drücke von $8 \cdot 10^{-7}$ Torr während

der Implantationen typisch. Die Targetkammer wurde zusätzlich durch eine Titanverdampferpumpe und Ionengetterpumpen evakuiert; hier lag der Druck während der Implantationen zwischen $4 \cdot 10^{-8}$ und $8 \cdot 10^{-7}$ Torr. Ein nahe dem Target befindlicher Kühlfinger, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt wurde, verhinderte das Kondensieren noch vorhandener Kohlenwasserstoffe auf der Probe.

Die Implantationen wurden mit Stromdichten zwischen 3,2 und 8,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durchgeführt. Die Implantationsparameter der einzelnen Proben sind in Tabelle 2 aufgeführt.

1.3 Anlaßapparatur

Die Experimente zur Ausheilung der bei der Implantation in den Einkristallen erzeugten Strahlenschäden und zur Diffusion der implantierten Kohlenstoffionen wurden in einer UHV-Kammer durchgeführt. Das Ultrahochvakuum in dieser Kammer wurde durch eine Turbomolekularpumpe (Balzer TVP 900) und eine Ti-Sublimationspumpe erzeugt. Vor Beginn des Anlaßprozesses waren Drücke von $6 \cdot 10^{-9}$ Torr typisch. Beim Anlassen der Proben mit Anlaßzeiten von 200 s stieg der Druck um etwa zwei Größenordnungen an und erreichte Werte um $4 \cdot 10^{-7}$ Torr (siehe Tabelle 2)⁺.

Das Tempern der Proben erfolgte im Elektronenstrahlverfahren. Dazu wurde zwischen der Probe und einer auf Erdpotential liegenden Wolframglühkathode eine variable Gleichspannung angelegt. Durch Wahl der Gleichspannung konnte die Temperatur der Proben in weiten Bereichen eingestellt werden.

Die Probentemperatur wurde mit Hilfe eines Micro-Pyrometers bestimmt.

⁺Durch die kurzen Anlaßzeiten von 200 s wurde eine zu starke Aufheizung und damit Gasabgabe der Wände der UHV-Kammer vermieden.

1.4 Aufbau zur Messung der Übergangstemperatur zur Supraleitung

1.4.1 Elektronik

Die Übergangstemperatur T_c der Proben wurde durch Messung des elektrischen Widerstandes als Funktion der Proben temperatur bestimmt. Dabei mußten bei einem typischen spezifischen Restwiderstand von ca. $10 \mu\Omega\text{cm}$, Probenabmessungen von etwa $10 \times 8 \times 2 \text{ mm}$ und Stromstärken von einigen Milliampere, Spannungsabfälle im 100 nV -Bereich nachgewiesen werden. (Die Begrenzung der Stromstärke ist notwendig, um die Stromdichte in der supraleitenden, implantierten Oberflächenschicht auf etwa 10^3 A/cm^2 zu beschränken).

Der Probenwiderstand wurde mit Hilfe der Lock-in Technik gemessen. Durch den dabei verwendeten Wechselstrom erzielt man den zusätzlichen Vorteil, daß temperaturabhängige Kontaktwiderstände und thermoelektrische Spannungen eliminiert werden. Das im allgemeinen verwendete elektronische System, bestehend aus Differenzvorverstärker, Hauptverstärker, Selektivverstärker und Lock-in Stufe, wies jedoch eine zu geringe Gleichtaktunterdrückung auf. Da der Widerstand der Probe im Vergleich zum Widerstand der Zuführungsdrähte und Kontakte (10Ω) sehr klein war, war ein Gleichtaktunterdrückungsfaktor größer als 100 dB notwendig, um den Spannungsabfall an der Probe zuverlässig zu bestimmen. Dies konnte mit dem obigen System auch bei niederen Frequenzen nicht erreicht werden. Zur Erhöhung des Gleichtaktunterdrückungsfaktors wurde die an der Probe abfallende Spannung zuerst durch einen abgeschirmten Transformator (Typ: TE 9104, Tekelec-Airtronic) um einen Faktor 20 verstärkt und anschließend mit konventioneller Elektronik weiter verstärkt. Abb. 2 zeigt das Blockschaltbild der Elektronik zur T_c -Messung. In Abb. 3 ist der Gleichtaktunterdrückungsfaktor des konventionellen und des modifizierten Systems als Funktion der Frequenz des Meßstromes aufgetragen. Die Abbildung zeigt, daß bei Frequenzen $< 10^3 \text{ Hz}$ eine wesentliche Verbesserung des Gleichtaktunterdrückungsfaktors erreicht werden konnte. Bei der verwendeten Meßfrequenz von 83 Hz wurden 155 dB entsprechend $6 \cdot 10^7$ erreicht.

Durch die Verstärkung mittels Transformator wurde zusätzlich das Signal-Rausch-Verhältnis so verbessert, daß Spannungsabfälle von 3 nV nachgewiesen werden konnten. Damit konnten die Messungen mit Stromstärken bis zu 50 μA entsprechend Stromdichten bis ca. 10 A/cm^2 durchgeführt werden.

1.4.2 Kryostat

Zur T_c -Bestimmung wurden die Proben in einem Badkryostat abgekühlt. Durch Abpumpen des verdampften Heliums mit Hilfe einer Rootspumpe wurden Temperaturen bis 1,2 K erreicht.

Der aus einer Kupferplatte bestehende Probenhalter war mit einem dünnwandigen V2a-Rohr an dem Abschlußflansch des Kryostateinsatzes befestigt. Die Proben wurden durch vier Druckkontakte, die gleichzeitig zur elektrischen Kontaktierung dienten, auf die Kupferplatte gepreßt. Zwischen Kupferplatte und Probe befand sich zur elektrischen Isolation eine dünne Glimmerscheibe. In einer Bohrung der Kupferplatte war als Temperaturfühler eine GaAs-Diode eingekittet. Der gesamte Probenhalter war von einem Abschirmbecher aus Kupferblech umgeben.

1.5 Rückstreu- und Channelingapparatur

Zur Untersuchung des Kohlenstoff-zu-Vanadiumatomzahlenverhältnisses sowie der Strahlenschädigung, die durch die Implantation verursacht wurde, wurden die Energiespektren von gestreuten hochenergetischen $^4\text{He}^+$ -Ionen gemessen. Dabei wurde bei den Messungen der Strahlenschädigung der Gitterführungseffekt (Channeling) in den Vanadiumkarbideinkristallen verwendet. Der Aufbau der Rückstreu- und Channelingapparatur, sowie die Elektronik zum Nachweis der gestreuten Ionen wird im folgenden kurz beschrieben.

Ein Van-de-Graaff-Bandgenerator liefert $^4\text{He}^+$ -Teilchen mit einer Energie von 2 MeV. Nach Durchlaufen eines Ablenkmagneten zur Massentrennung und Energiestabilisierung wird der Teilchenstrahl durch ein Blendensystem auf eine Strahldivergenz $\leq 0,02^\circ$ kollimiert.

In einer Targetkammer treffen die hochenergetischen $^4\text{He}^+$ -Ionen auf die Vanadiumkarbideinkristalle, die auf einem Dreiachsengoniometer (McLean) befestigt sind. Ein Siliziumoberflächensperrschichtzähler registriert die Heliumteilchen, die unter einem festen Winkel Θ_s von 165° von den Atomen des Targets rückgestreut werden. Der vom Detektor erfaßte Raumwinkel beträgt $4,6$ msterad. Zur Sekundärelektronenunterdrückung ist die Probe von einem Faradaybecher mit negativer Vorspannung umgeben. Der auf den Kristall fließende Ionenstrom wird gemessen und in einem Integrator (TRI 2011 AEC) integriert. Dadurch wird gewährleistet, daß bei verschiedenen Messungen immer die gleiche, wählbare Ladungsmenge auf den Kristall fließt und die Spektren unmittelbar verglichen werden können. In der Targetkammer herrschten bei den Messungen Drücke von $\leq 5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Die weitere Verarbeitung der durch die rückgestreuten Heliumionen im Detektor verursachten Spannungsimpulse, deren Scheitelwerte der Energie der Heliumionen proportional sind, wird im Blockschaltbild Abb. 4 gezeigt. Durch Vorverstärker und Hauptverstärker werden die Impulse geformt, linear verstärkt und in einem Vielkanalanalysator nach der Energie der gestreuten He^+ -Ionen sortiert und gespeichert. Als Vielkanalanalysator und Speicher wurde ein Kleinrechner vom Typ ND-812 mit einem vorgeschalteten Analog-Digital-Konverter vom Typ ND-510 verwendet. Zur weiteren Analyse der Meßdaten im Kleinrechner konnte auf vorhandene Software zurückgegriffen werden. Die Ausgabe der Daten erfolgt wahlweise über eine Lochstreifenausgabeeinheit, Plotter oder Drucker.

Infolge der endlichen Verarbeitungsgeschwindigkeit von Impulsen durch das Gesamtsystem ergeben sich bei Messungen mit unterschiedlichen Impulsraten am gleichen Target unterschiedliche Rückstreuausbeuten. Die Impulsraten werden nun durch die Rate der in den Detektor gestreuten He-Teilchen bestimmt, die ihrerseits von der Größe des auf den Kristall fließenden Ionenstroms und von der Ausrichtung des Kristalls bezüglich der Strahlrichtung (Channeling²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾) abhängt. Um solche Verfälschungen von Spektren zu vermeiden, wird mit Hilfe eines Life-time-Correktors (Canberra 1468) die Meßzeit für ein Spektrum derart korrigiert, daß der Prozentsatz der infolge der Totzeit nicht nachgewiesenen Teilchen unabhängig von der Rückstreurrate wird. Außerdem wurden die Messungen dieser Arbeit grund-

sätzlich bei etwa gleichgroßen Ionenströmen, nämlich zwischen 13 und 15 nA, durchgeführt.

Eine weitere Verfälschung der Spektren kann auftreten, wenn sich Impulse überlagern und folglich Teilchen hoher Energie vortäuschen (pulse pile-up). Dies kann durch Diskriminierung all der Impulse umgangen werden, die in zu kurzem zeitlichen Abstand aufeinander folgen. Hierzu wurde im Experiment ein Pulse Pile-up Rejector (Canberra 1468) verwendet, der erst wieder Impulse zur Verarbeitung durch das elektronische System freigab, nachdem der vorher verarbeitete Spannungsimpuls unter einen einstellbaren Schwellenwert abgesunken war. Die Optimierung der Pulse Pile-up Rejection erfolgte im wesentlichen nach dem Meßzweck und der Meßdauer.

Zur Ausrichtung der Kristallachsen in Bezug auf den Ionenstrahl muß die Rückstreurrate der Heliumteilchen in Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls gemessen werden. Dabei tritt bei planarem und axialem Channeling der He^+ -Ionen eine starke Reduzierung der Rückstreuraten auf, deren Minima Channeling entlang von Ebene oder Achsen im Kristall anzeigen. Zur Messung der Rückstreurrate werden Impulse aus einem beliebig wählbaren Energiebereich mittels eines Schwellen- und Fensterverstärkers (NE 4646) verstärkt und von einem Zählratenmeßgerät (Wenzel Elektronik N-R-107) angezeigt. Zur Aufzeichnung der Zählrate in Abhängigkeit von der Kristallorientierung in Bezug auf den Teilchenstrahl wird ein Schreiber verwendet. Um Schwankungen in der Zählrate, verursacht durch Schwankungen des auf den Kristall auftreffenden Ionenstromes, weitgehend zu eliminieren, wird zwischen Fensterverstärker und Zählratenmeßgerät ein Dividierer zwischengeschaltet. An dessen ersten Eingang wird ein Signal eingegeben, das dem Ionenstrom proportional ist, während am zweiten Eingang das zählratenproportionale Signal des Fensterverstärkers anliegt. Der Dividierer bildet elektronisch den Quotienten aus den Eingangssignalen und das sich ergebende Signal wird einem Zählratenmeßgerät eingegeben. Durch die Quotientenbildung werden die durch die Stromstärkeschwankungen bedingten Zählratenschwankungen kompensiert, und es werden nur die orientierungsabhängigen Änderungen registriert, die zur Ausrichtung des Kristalls ausgenutzt werden.

Um die Verstärkung des elektronischen Systems während der einzelnen Messungen und über längere Meßperioden konstant zu halten, wird eine automatische Regelung eingesetzt. Dazu wird zunächst die dem Meßproblem angemessene Verstärkung des Systems durch die entsprechenden Einstellungen am Vor- und Hauptverstärker gewählt. Über den Vorverstärker werden dann dem elektronischen System durch einen Präzisionspulser (Ortec 448) abwechselnd zwei Pulse unterschiedlicher Höhe zugeführt. Diese Pulse werden mit der gewählten Verstärkung verstärkt und im Vielkanalanalysator gespeichert. Mit Hilfe eines Stabilisators (ND 2200) kann nun die Verschiebung der Pulslage überwacht und durch Steuerung eines Baseline-Restorers (Ortec 438) sowie einer internen Verstärkung innerhalb gewisser Grenzen verhindert werden. Auf diese Weise wird die Verstärkung des Gesamtsystems sowie die Lage des Energienullpunkts fixiert. Unabhängig davon kann mit Hilfe des Baseline-Restorers der Energienullpunkt des Systems beliebig verschoben und anschließend in der gewählten Lage gehalten werden.

Die Energie der He^+ -Ionen wurde mit Hilfe der $\text{Li}^7(p,n)\text{Be}^7$ Kernreaktion bestimmt. Dazu wurde das scharfe Einsetzen der Reaktion bei einer Einfallenergie von 1,881 MeV der Protonen registriert und als Bezugspunkt zur Energieeichung verwendet. Um mit diesem Eichpunkt andere Teilchenenergien zu bestimmen, wurde aus der gemessenen Feldstärke des Ablenkmagneten zunächst der apparativ vorgegebene Krümmungsradius der Teilchen im Magnetfeld exakt bestimmt. Bei bekanntem Krümmungsradius kann dann für eine gewünschte Teilchenenergie die zugehörige Magnetfeldstärke berechnet werden. Durch Einstellen dieser Magnetfeldstärken wurde dann erreicht, daß nur Teilchen der gewünschten Art und Energie auf das Target gelangten. Die Magnetfeldstärke wurde mit Hilfe einer Lithium -Kernspinresonanz bestimmt. Der Fehler in der so bestimmten Energie der He^+ -Teilchen wurde bei 2 MeV auf ± 5 keV abgeschätzt.

2. BESCHREIBUNG DER MESSVERFAHREN

2.1 Rückstreuuntersuchungen an Vanadiumkarbid

Die Bestimmung des C/V-Atomzahlenverhältnisses in der implantierten Schicht vor und nach dem Anlassen der VC_y-Einkristalle erfolgte durch die Rückstreuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen an den Vanadiumatomen des Targets. Dabei fielen die He-Teilchen unter einer Richtung auf den Kristall, unter der die Atome statistisch verteilt erschienen. Zur Erfassung der bei der Implantation verursachten Gitterschädigung und deren quantitativen Änderung beim Anlassen der Kristalle wurde der Gitterführungseffekt (Channeling) ausgenutzt, bei dem die He^+ -Ionen entlang einer niedrig indizierten Kristallrichtung in den Kristall eindringen⁺. Da diese Methoden schon häufig eingesetzt und beschrieben worden sind²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾, sollen sie hier nur in ihrer speziellen Anwendung auf Vanadiumkarbid diskutiert werden.

2.1.1 Qualitative Beschreibung eines Rückstreuspektrums

Die Rückstreu- und Channelingmessungen wurden ausschließlich mit 2 MeV $^4\text{He}^+$ -Ionen, die unter einem Winkel von 165° gestreut wurden, durchgeführt. Anzahl und Energie dieser rückgestreuten Ionen wurde mit Hilfe der in 1.5 beschriebenen Elektronik gemessen. Abb. 5 zeigt schematisch die Entstehung eines Rückstreuspektrums von Vanadiumkarbid. Das Spektrum ergibt sich aus der Überlagerung des Rückstreuspektrums bei Streuung an den Vanadiumatomen und des Rückstreuspektrums bei Streuung an den Kohlenstoffatomen des Vanadiumkarbidkristalls.

⁺ Um die etwas schwerfällige, dafür aber vollständige Umschreibung der Einfallsrichtung der He^+ -Ionen, bezogen auf die Kristallachsen, zu umgehen, wird im folgenden Teil der Arbeit eine abkürzende Schreibweise verwendet. Messungen, bei denen der Gitterführungseffekt ausgenutzt wird, werden als Messungen bei ausgerichtetem oder orientiertem Kristall (nämlich einer niedrig indizierten Kristallrichtung parallel zum He^+ -Strahl) bezeichnet. Bei den anderen Messungen, bei denen der Gitterführungseffekt gerade vermieden werden soll, wird von Messungen bei nicht ausgerichtetem oder nicht orientiertem Kristall gesprochen (eine Verfahrensweise hierzu wird in 2.1.4 angegeben).

Ionen haben nach dem Stoß eine Energie $E(0) = k \cdot E_0$. E_0 ist dabei die Energie der Ionen vor dem Stoß, und k ist ein kinematischer Faktor, der eine Funktion des Streuwinkels und der Massen der Stoßpartner ist und sich aus dem Energie- und Impulserhaltungsgesetz berechnen läßt.

Für k gilt:

$$k = \left(\frac{M_1 \cos \theta_s + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta_s}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (1)$$

θ_s = Streuwinkel im Laborsystem
 = 165°

M_1 = Masse des einfallenden Teilchens

M_2 = Masse des Targetatoms.

Im Rückstreuspektrum in Abb. 5 sind die an den Vanadium- bzw. Kohlenstoffatomen an der Oberfläche gestreuten He^+ -Ionen im Kanal $K(E_{V,C}(0))$ registriert. Dabei bezeichnen die Indizes die Atomsorte, an der die Rückstreuung erfolgte.

Beim Eindringen in den Festkörper verlieren die hochenergetischen Teilchen Energie durch elastische Wechselwirkungen mit den Kernen und durch inelastische Wechselwirkungen, vor allem mit den Hüllenelektronen der Targetatome. In dem bei den vorliegenden Messungen verwendeten Energiebereich wird der Energieverlust der He^+ -Teilchen fast ausschließlich durch die inelastischen Wechselwirkungen mit den Elektronen der Targetatome bewirkt. Für die Energie eines He^+ -Ions, das in einer Tiefe t , gemessen senkrecht zur Oberfläche des Targets gestreut wurde, ergibt sich aus Abb. 5:

$$E_{V,C}(t) = k_{V,C} \left[\underbrace{E_0 - \int_0^t \frac{dE}{dx}(E) dx}_{\text{Energie vor Streuung}} - \underbrace{\int_0^t \frac{dE}{dx}(E) dx}_{\text{Energieverlust beim "Herauslaufen"}} \right] \quad (2)$$

Energie nach Streuung

$\frac{dE}{dx}$ = differentieller Energieverlust

θ_1 = Winkel zwischen Oberflächennormale und einfallendem Strahl

θ_2 = Winkel zwischen Oberflächennormale und gestreutem Strahl

Im Rückstreuungsspektrum werden die Signale von diesen He⁺-Ionen, entsprechend ihrer geringeren Energien, bei Kanalzahlen registriert, die in Abb.5 mit $K(E_{V,C}(t_o))$ bezeichnet werden⁺.

Die Wechselwirkung der He⁺-Ionen mit den Targetatomen kann im Energiebereich von 1 bis 2 MeV, der hier in Frage kommt, durch ein Coulombpotential beschrieben werden. Als differentieller Streuquerschnitt gilt dann die Rutherfordformel (Laborsystem):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{2E \cdot \sin\theta_s} \right)^2 \cdot \frac{[\cos\theta_s + [1 - (\frac{M_1}{M_2} \cdot \sin\theta_s)^2]^{1/2}]^2}{[1 - (\frac{M_1}{M_2} \cdot \sin\theta_s)^2]^{1/2}} \quad (3)$$

e = Elementarladung

E = kin. Energie der einfallenden Teilchen
im Laborsystem

Z₁ = Kernladungszahl des einfallenden Teilchens

Z₂ = Kernladungszahl des Targetatoms

θ_s = Streuwinkel im Laborsystem

Nach Einführung eines differentiellen Streuquerschnitts

$$\sigma(E) = \frac{1}{\Omega} \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot d\Omega \quad ,$$

der über den Raumwinkel Ω, der vom Detektor erfaßt wird, gemittelt ist, ergibt sich für die Zahl der in einen Kanal des Rückstreuungsspektrums registrierten Ereignisse:

$$R_{V,C}^{VCy}(E) = \sigma_{V,C}(E) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_{V,C}^{VCy} \cdot \Delta T_{V,C}^{VCy} \quad (4)$$

⁺ In einen Kanal werden Teilchen mit Energien in dem Intervall (E, E+ΔE) registriert, d.h., daß in einen Kanal des Rückstreuungsspektrums alle Ionen, die an Atomen in einem Tiefenintervall (t, t+Δt) zurückgestreut wurden, registriert sind. Die Korrespondenz zwischen dem Energieintervall ΔE im Spektrum und dem Tiefenintervall Δt im Festkörper ist in Abb. 5 schematisch angedeutet.

Dabei wird mit den unteren Indizes wieder die Atomsorte bezeichnet, an der die Rückstreuung erfolgte, während der obere Index das Targetmaterial angibt, in dem sich die Atomsorte befindet.

N_V^{VCy} = Konzentration der Vanadiumatome im Target
 Q = Anzahl der eingeschossenen Teilchen
 ΔT_V^{VCy} = Tiefenintervall entlang der Teilchenbahn, aus dem in einen Kanal gestreut wird und es gilt:

$$\Delta T_V^{VCy} = \frac{\Delta t_V^{VCy}}{\cos \theta_1} \quad (5)$$

Wenn t_V^{VCy} das Tiefenintervall gemessen senkrecht zur Kristalloberfläche ist.

Nimmt man näherungsweise an, daß das einem konstanten Energieintervall ΔE zugeordnete Tiefenintervall Δt unabhängig von der Energie der He^+ -Ionen ist, so ergibt sich aus der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts:

$$R_V^{VCy}(E) \propto \left(\frac{1}{E}\right)^2$$

(Die Abnahmen der He^+ -Ionendichte im Target mit zunehmender Tiefe durch Streuprozesse wird dabei vernachlässigt).

Nach dieser qualitativen Beschreibung eines Rückstreuspektrums sollen nun Ausdrücke hergeleitet werden, mit deren Hilfe das C/V-Atomzahlenverhältnis sowie die Verteilung des implantierten Kohlenstoffs im Einkristall bestimmt werden können.

2.1.2 Verfahren zur Bestimmung des C/V-Atomzahlenverhältnisses

Für die Streuung an Vanadiumatomen läßt sich Ausdruck (2) folgendermaßen umschreiben:

$$E_V(t) = k_V \cdot E_0 - t \left[\frac{1}{t} \cdot \left[(k_V \int_0^{\frac{t}{\cos\theta_1}} \frac{dE}{dx} (E) dx + \int_0^{\frac{t}{\cos\theta_2}} \frac{dE}{dx} (E) dx) \right] \right] \quad (6)$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer wird als Rückstreuenenergieverlustparameter $[S]_{V}^{VC}$ bezeichnet. Setzt man die Gültigkeit der Bragg'schen Regel³¹⁾, die die Additivität der atomaren elektronischen Bremsquerschnitte³²⁾ annimmt, in VC_y voraus, so gilt für den Energieverlust pro Wegeinheit $\frac{dE}{dx} (E)$:

$$\frac{dE}{dx} (E) = N_V \cdot \epsilon_V(E) + N_C \cdot \epsilon_C(E) \quad (7)$$

mit $N_{V,C}$ = Konzentration der V,C-Atome
 $\epsilon_{V,C}$ = elektronischer Bremsquerschnitt³²⁾
 eines V,C-Atoms

Bei der Berechnung des Rückstreuenenergieverlustparameters können die energieabhängigen Bremsquerschnitte $\epsilon_V(E)$ und $\epsilon_C(E)$ näherungsweise durch konstante, aber für das eindringende und für das gestreute Ion jeweils unterschiedliche, Bremsquerschnitte ersetzt werden (Oberflächennäherung). In dieser Näherung werden für das mit der Energie E_0 einfallende Ion $\epsilon_V(E_0)$ und $\epsilon_C(E_0)$ und für das an den Vanadiumatomen gestreute Ion $\epsilon_V(k_V \cdot E_0)$ und $\epsilon_C(k_V \cdot E_0)$ als Bremsquerschnitte verwendet.

Damit erhält man für den Rückstreuenenergieverlustparameter:

$$[S]_{V}^{VC} = k_V \cdot \frac{dE}{dx} (E_0) \frac{1}{\cos\theta_1} - \frac{1}{\cos\theta_1 \cdot \cos\theta_s - \sin\theta_1 \cdot \sin\theta_s} \frac{dE}{dx} (k_V \cdot E_0) \quad (8)^+$$

⁺ Diese Form des Energieverlustparameters ergibt sich, wenn einfallender und gestreuter Strahl, sowie die Oberflächennormale des Kristalls in einer Ebene liegen (Abb. 5). Liegen Oberflächennormale und einfallender Strahl in einer Ebene, die senkrecht zu der Ebene steht, die durch einfallenden und gestreuten Strahl festgelegt wird, so ergibt sich:

$$[S]_{V}^{VC} = k_V \cdot \frac{1}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} (E_0) - \frac{1}{\cos\theta_1 \cdot \cos\theta_s} \cdot \frac{dE}{dx} (k_V \cdot E_0)$$

Mit dem Rückstreuenergieverlustparameter läßt sich die Beziehung aufstellen:

$$t_{V y}^{VC} = \frac{\Delta E}{[S]_{V y}^{VC}} \quad (9)$$

ΔE bezeichnet dabei das Energieintervall, das einem Kanal entspricht und das durch die Primärenergie der Teilchen und durch die Verstärkung des elektronischen Nachweissystems vorgegeben ist. Es wird durch Aufnahme eines Eichspektrums bestimmt, das man durch Rückstreuung an Atomen bekannter Masse erhält, und ist über den gesamten Energiebereich des Rückstreuenspektrums konstant.

Mit (9) und (5) läßt sich (4) umformen:

$$R_{V y}^{VC}(E) = \sigma_V(E) \cdot \Omega \cdot Q \cdot \Delta E \cdot \frac{N_V^{VCy}}{[S]_{V y}^{VC} \cos \theta_1} \quad (10)$$

Aus (10) kann bereits das C/V-Atomzahlenverhältnis bestimmt werden. Hierzu müßten jedoch die Größen $R_{V y}^{VC}$, Ω , Q und ΔE absolut gemessen werden, was einen sehr großen experimentellen Aufwand erfordern würde. Außerdem sind die in (10) eingehenden Bremsquerschnitte mit einem Fehler von etwa $\pm 4\%$ behaftet³²⁾.

Es wurde daher ein Verfahren zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses gewählt, in dem eine Messung der Größen σ , Ω , Q und ΔE , sowie auf die explizite Kenntnis der Bremsquerschnitte, verzichtet werden konnte.

Bei dem Verfahren wird folgendermaßen vorgegangen: Es wird das Rückstreuenspektrum von reinem Vanadium gemessen. Für die Rückstreausbeute gilt:

$$R_V^V(E) = \underbrace{\sigma_V(E) \cdot \Omega \cdot Q \cdot \Delta E}_{f^V} \cdot \frac{N_V^V}{[S]_V^V} \quad (11)$$

Diese wird mit der Rückstreausbeute

$$R_V^{VC1}(E) = \underbrace{\sigma_V(E) \cdot \Omega \cdot Q \cdot \Delta E}_{f^{VC1}} \cdot \frac{N_V^{VC1}}{[S]_V^{VC1}} \quad (12)$$

eines Vanadiumkarbideinkristalls VCl mit bekannter Zusammensetzung verglichen. Bildet man den Quotienten aus (11) und (12), so ergibt sich unter der Voraussetzung

$$f^V = f^{VCl} \quad (13)$$

$$\frac{R_V^V(E)}{R_V^{VCl}(E)} = \frac{N_V^V}{N_V^{VCl}} \cdot \frac{[S]_V^{VCl}}{[S]_V^V}; \quad (14)$$

d.h. das Verhältnis der Rückstreausbeuten ist nur noch vom Verhältnis der Vanadiumkonzentrationen und der Rückstreuenergieverlustparameter abhängig.

Die Voraussetzung (13) ist erfüllt, wenn die einzelnen Faktoren in f^V und f^{VCl} gleich groß sind. Dies ist bei den verschiedenen Messungen wiederum nur unter erheblichem experimentellen Aufwand zu erreichen. Im folgenden sind einige Fehlerquellen und Schwierigkeiten aufgeführt.

- 1.) Die Menge Q der auf das Target geschossene Teilchen wird durch die Messung der Ladungsmenge bestimmt. Sie kann folglich durch He-Neutralteilchen³³⁾, Restgasionen, ungenügende Unterdrückung von Sekundärionen und Elektronen, deren Emission empfindlich von der Oberflächenbeschaffenheit des Targets abhängt, verfälscht werden.
- 2.) Die Größe des Raumwinkels Ω , in dem die vom Target zurückgestreuten Ionen nachgewiesen werden, hängt quadratisch vom Abstand Target-Detektor ab. Geringe Abstandsänderungen bewirken bei den verwendeten kleinen Abständen einen großen relativen Fehler. Kleine Abstände zwischen Target und Detektor sind aber aus Gründen sinnvoller Zählraten notwendig.
- 3.) Durch sogenannte "blinde Flecke"³⁴⁾, die vom Zustand des Detektors (Alter, Strahlenschädigung usw.) abhängig sind, wird auch bei verschiedenen Messungen am gleichen Target eine unterschiedliche Anzahl der zurückgestreuten Ionen vom Detektor nachgewiesen.
- 4.) Zur genauen Einhaltung eines konstanten Energieintervalls ΔE pro Kanal bei verschiedenen Messungen sind aufwendige Eichungen und eine genaue Abstimmung der Rückstreuelektronik erforderlich.

Die Voraussetzung (13) läßt sich aber exakt erfüllen, wenn die Spektren von Vanadium und Vanadiumkarbid gleichzeitig und am selben Target gemessen werden. Dies wurde durch Aufdampfen einer reinen Vanadiumschicht auf einen Vanadiumkarbideinkristall VC1 mit bekannter Konzentration erreicht. Das Rückstreuspektrum des Kristalls mit der aufgedampften Vanadiumschicht ist in Abb. 6 gezeigt. Werden die Kanal-inhalte R_V^V und R_V^{VC1} an der Vanadium-Vanadiumkarbid-Grenzfläche gemessen, so sind auch die Wirkungsquerschnitte für die Streuung von He^+ an den Vanadiumatomen in Vanadium bzw. im Vanadiumkarbid gleich groß (gleiche Energien!), und es ergibt sich der einfache Ausdruck (14) für das R_V^V/R_V^{VC1} -Verhältnis.

Aus (14) ergibt sich mit den Gleichungen (7) und (8) für das C/V-Atom-zahlenverhältnis im Vanadiumkarbid VC1:

$$\frac{N_C^{VC1}}{N_V^{VC1}} = y_1 = \frac{R_V^V}{R_V^{VC1}} \cdot \frac{B_V}{B_C} - \frac{B_V}{B_C} \quad (15)$$

$$\text{mit } B_V = k_V \cdot \epsilon_V(E_o) - \frac{1}{\cos \theta_s} \cdot \epsilon_V(k_V \cdot E_o) \quad (16)$$

$$B_C = k_V \cdot \epsilon_C(E_o) - \frac{1}{\cos \theta_s} \cdot \epsilon_C(k_V \cdot E_o) \quad (17)$$

(bei senkrechtem Einfall des He^+ -Strahls).

Bei bekanntem y_1 (aus chemischer Analyse, Tab. 1) kann durch Messung von R_V^V und R_V^{VC1} das B_V/B_C -Verhältnis aus (15) bestimmt werden.

Für die Rückstreuausbeute eines Vanadiumkarbideinkristalls VC_y mit unbekanntem C/V-Atomzahlenverhältnis y gilt:

$$R_V^{VC_y} = \underbrace{\sigma_V(E) \cdot \Omega \cdot Q \cdot \Delta E}_{f^{VC_y}} \cdot \frac{N_V^{VC_y}}{[S]_V^{VC_y}} \quad (18)$$

Unter der Voraussetzung von

$$f^{VC1} = f^{VC_y} \quad (19)$$

ergibt sich dann mit (12):

$$\frac{R_V^{VC1}}{R_V^{VCy}} = \frac{N_V^{VC1}}{N_V^{VCy}} \cdot \frac{[S]_V^{VCy}}{[S]_V^{VC1}} \quad (20)$$

Die Voraussetzung (19) wird auch hier durch gleichzeitiges Messen der Spektren R_V^{VC1} und R_V^{VCy} an einer Probe erfüllt: die erhöhte Kohlenstoffkonzentration des Kristalls VC_y wurde durch Kohlenstoffimplantation in den Kristall $VC1$ erreicht. Bei der Messung der etwa 3000 Å dicken, implantierten Schicht (VC_y) wird gleichzeitig auch das von der Implantation nicht betroffene Material mit erfaßt (Tiefe etwa 1 µm).

Formel (20) läßt sich folgendermaßen umrechnen:

$$\frac{N_C^{VCy}}{N_V^{VCy}} = y = \frac{R_V^{VC1}}{R_V^{VCy}} \left(\frac{B_V}{B_C} + y_1 \right) - \frac{B_V}{B_C} \quad (21)$$

Mit dem aus (15) bestimmten B_V/B_C -Verhältnis, das bei Gültigkeit der Bragg'schen Regel unabhängig von der Stöchiometrie ist, dem C/V-Atomzahlenverhältnis y_1 des Ausgangsmaterials und den gemessenen Größen R_V^{VC1} und R_V^{VCy} kann das C/V-Atomzahlenverhältnis y in der implantierten Schicht berechnet werden.

2.1.3 Fehlerabschätzung

In den folgenden Abschnitten soll der Fehler abgeschätzt werden, mit dem das C/V-Atomzahlenverhältnis y , so wie es mit dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Meßverfahren bestimmt wurde, behaftet ist.

Oberflächennäherung

Die in 2.1.2 abgeleiteten Ausdrücke zur Berechnung des C/V-Atomzahlenverhältnisses aus Rückstreuenspektren wurden mit Hilfe der Oberflächennäherung gewonnen, die den einfachen Ausdruck (8) für den Rückstreuenergieverlustparameter ergab. In dieser Näherung wird die Energieabhängigkeit der Bremsquerschnitte $\epsilon_V(E)$ und $\epsilon_C(E)$ vernachlässigt und durch konstante Bremsquerschnitte mit unterschiedlichen Werten für das eindringende und das gestreute Ion, ersetzt.

Vernachlässigt man dagegen die Energieabhängigkeit der Bremsquerschnitte nicht und führt die vollständige Integration in (6) numerisch durch, so ergeben sich tiefenabhängige Energieverlustparameter, die im folgenden mit $I[S]_V^{VCy}$ bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich z.B. von den Rückstreuenergieverlustparametern, die mit Hilfe der Oberflächennäherung gewonnen wurden, um 2,2 % bei 1000 Å und um 8,5 % bei 4000 Å Tiefe.

Die Auswirkung auf das berechnete C/V-Atomzahlenverhältnis y ist durch die Quotientenbildung, die bei der Berechnung vorgenommen wird, sehr gering. Der relative Fehler in y , der durch die Verwendung der Oberflächennäherung statt der exakten, durch Integration gewonnenen Lösung entsteht, ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{[S]_V^{VCy} \cdot I[S]_V^{VC1}}{[S]_V^{VC1} \cdot I[S]_V^{VCy}} - 1. \quad (22)$$

Dieser Fehler ist in dem Tiefenbereich, über den sich die Implantation erstreckte und in dem die Bestimmung von y erfolgte, kleiner als 0,1 %.

Fehler bei der Bestimmung des B_V/B_C -Verhältnisses

Das Verhältnis der in (16) und (17) definierten Größen B_V und B_C wurde experimentell mit Hilfe von Rückstreuenspektren der Art, wie sie Abb. 6 zeigt, bestimmt. Dazu wurden im Rückstreuenspektrum an der Vanadium-Vanadiumkarbid-Grenzfläche die Größen R_V^V und R_V^{VC1} gemessen.

Die Größe R_V^V kann jedoch durch Einbau von Sauerstoffatomen während des Aufdampfens der Vanadiumschicht verfälscht werden. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, wurden die Schichten bei einem Druck zwischen $3 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$ Torr mit hohen Raten von 100 - 110 Å/s aufgedampft. Der Sauerstoffgehalt, der unter diesen Bedingungen noch in die Vanadiumschicht eingebaut wird, wurde mit Rückstreuung gemessen. Dazu wurde die Vanadiumschicht gleichzeitig auf ein Kohlenstoffsubstrat aufgedampft. Da hier im Rückstreuenspektrum die von Sauerstoffatomen in der Vanadiumschicht zurückgestreuten He^+ -Ionen sowohl von den an Vanadiumatomen der Schicht als auch von den an Kohlenstoffatomen des Substrats zurückgestreuten Ionen gut getrennt sind, wie Abb. 7 zeigt, läßt sich der Sauerstoffgehalt bestimmen³⁵⁾. Es ergab sich eine Verunreinigung der Vanadiumschicht durch Sauerstoff von $5,2 \pm 0,5$ at.%. Die Verunreinigungen durch Stickstoff lag unterhalb der

Meßgrenze von 0,5 at.% und wurde vernachlässigt. Entsprechend der Sauerstoff-Verunreinigung wurde der Vanadiumpegel, der in den mittleren 30 Kanälen durch eine Kurve $R_V^V(E) = A^V + B^V E^{-2}$ (siehe Seite 17), mit A^V und B^V als Anpassungsparameter, an die Meßwerte angepaßt wurde, um $2,8 \pm 0,3$ % korrigiert³⁶⁾. Der korrigierte Pegel ist in Abb. 6 durch eine gestrichelte Linie wiedergegeben.

Die Größe R_V^{VC1} wurde durch Anpassung einer Kurve der Form $R_V^{VC1}(E) = A^{VC1} + B^{VC1} \cdot E^{-2}$, mit A^{VC1} und B^{VC1} als Anpassungsparametern, an das VC1-Rückstreupektrum über einen Bereich von 60 Kanälen und Extrapolation dieser Kurve bis zur Vanadium-Vanadiumkarbid-Grenzfläche bestimmt (siehe Abb. 6). Durch hohe Rückstreuasubeuten pro Kanal, Anpassung an eine große Anzahl von Meßwerten und durch die Extrapolation der Anpassungskurve, die nur über eine geringe Tiefe erforderlich ist, kann R_V^{VC1} sehr genau bestimmt werden.

Ein wesentlich größerer Fehler bei der Bestimmung von R_V^{VC1} ergibt sich aus der Tatsache, daß dieser Wert durch Rückstreuung an einem Einkristall gewonnen wurde: Die Formeln, die zur Bestimmung von y in 2.1.2 hergeleitet wurden, gelten für Rückstreuung an regellos verteilten Targetatomen, d.h. für Rückstreuung an amorphen Targets. Bei Einkristallen beobachtet man eine Änderung der Rückstreuasubeute im Vergleich zum amorphen Target desselben Materials. Dieser Effekt wurde bei den Elementhalbleitern Silizium³⁴⁾³⁷⁾ und Germanium³⁷⁾ nachgewiesen. Da dieser Effekt aus experimentellen Gründen in Verbindungen wie Vanadiumkarbid nur schwer nachweisbar ist, er andererseits aber nicht ausgeschlossen werden kann, wird bei Vanadiumkarbideinkristallen ebenfalls eine Absenkung der Rückstreuasubeute um 2 % in Rechnung gestellt. Diese mögliche Absenkung geht als Fehler in die Bestimmung der Rückstreuasubeute R_V^{VC1} ein.

Bei Berücksichtigung aller Fehler ergab sich für den Quotienten:

$$\frac{B_V}{B_C} = 2,23 \pm 0,03.$$

Fehler bei der Bestimmung von y aus (21)

Das C/V-Atomzahlenverhältnis y der implantierten Vanadiumkarbideinkristalle wurde aus Rückstreupektren bestimmt. Ein charakteristisches Spektrum ist in Abb. 8 gezeigt. Aus den Spektren wurden dabei die Größen R_V^{VC1} und R_V^{VCy} entnommen und zusammen mit dem vorher bestimmten B^V/B_C^V -Verhältnis und y_1 kann aus (21) y berechnet werden.

R_V^{VC1} und R_V^{VC} y müssen nach den Ausführungen in Kapitel 2.1.2 bei der gleichen Energie der He^+ -Ionen bestimmt werden. Um dies zu erreichen, mußte das Spektrum des von der Implantation nicht betroffenen Kristalls $VC1$ nach höheren Energien hin extrapoliert werden. Dies geschah durch Anpassung einer Kurve der Form $R_V^{VC1}(E) = A^{VC1} + B^{VC1} \cdot E^{-2}$ an den Teil des Spektrums von $VC1$, das sich an das Spektrum des implantierten Kristalls VC_y anschloß und Extrapolation dieser Kurve zu höheren Energien. Zur Überprüfung der Güte des Anpassungs- und Extrapolationsverfahrens wurde die extrapolierte Kurve mit dem gemessenen Spektrum eines nicht implantierten $VC1$ Kristalls verglichen. Hier sollte das extrapolierte Spektrum mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmen. Die Anpassung ergab eine mittlere relative Abweichung des extrapolierten vom gemessenen Spektrum von 0,6 %, wobei für diese Fehlerangabe Messungen von sieben Spektren zugrunde gelegt wurden.

Das zur Berechnung von y notwendige B_V/B_C -Verhältnis wurde aus dem in 2.1.2 beschriebenen Experiment entnommen. Es wurde experimentell an der Vanadium-Vanadiumkarbid-Grenzfläche bestimmt, d.h. bei einer Energie der He^+ -Ionen, die gleich der Einfallenergie E_0 vermindert um den Energieverlust der Teilchen in der aufgedampften Vanadiumschicht ist. Da B_V und B_C , wie aus (16) und (17) ersichtlich, energieabhängig sind, müßte strenggenommen die Bestimmung von y ebenfalls bei dieser Energie (d.h. der entsprechenden Tiefe im Kristall) vorgenommen werden. Extrapoliert man jedoch B_V und B_C auf die Werte bei größtmöglichen Teilchenenergien (= Einfallenergie $E_0 = 2$ MeV) und bildet den Quotienten, so ergibt sich für diese größte verfügbare Energie ein relativer Fehler in y von maximal 1 0/00, der vernachlässigt werden kann.

Grundsätzlich muß noch die Auswirkung von Strahlenschäden auf die Konzentrationsbestimmung³⁴⁾³⁷⁾ berücksichtigt werden. Durch die Implantation wird ja der kristalline Aufbau der Oberflächenschicht gestört, was sich, wie im vorangegangenen Abschnitt besprochen, in einer Änderung der Rückstreausbeute auswirken kann. Allerdings ist der Grad der Schädigung insbesondere bei den "heiß" implantierten Proben gering, so daß eine Auswirkung auf die Konzentrationsbestimmung vernachlässigt werden kann.

Fehler durch Anwendung der Bragg'schen Regel

Bei der Herleitung des Ausdruckes (21) zur Berechnung des C/V-Atomzahlenverhältnisses in implantierten Vanadiumkarbideinkristallen war die Gültigkeit der Bragg'schen Regel³¹⁾ vorausgesetzt worden. Dadurch bleiben aber mögliche Änderungen der Bremsquerschnitte der Atome durch Eingehen von Bindungen unberücksichtigt.

Können derartige Änderungen für Vanadium und Kohlenstoff in der Verbindung Vanadiumkarbid nicht ausgeschlossen werden, so muß auch mit einer Änderung der Bremsquerschnitte ϵ_V und ϵ_C beim Übergang vom unterstöchiometrischen zum stöchiometrischen VC und folglich mit einer Änderung des Quotienten B_V/B_C gerechnet werden. Aus dem in dieser Arbeit gemessenen B_V/B_C -Verhältnis können die Bremsquerschnitte ϵ_V und ϵ_C unter Annahme jeweils gleicher prozentualer Abweichung von den an den Elementen gemessenen, berechnet werden. Man findet, daß die so bestimmten Bremsquerschnitte deutlich außerhalb der Fehlergrenzen der Bremsquerschnitte ϵ_V ³²⁾ und ϵ_C ³²⁾³⁸⁾ liegen, die an festen Targets aus den Elementen Vanadium und Kohlenstoff gemessen wurden. Eine Verletzung der Bragg'schen Regel bei Vanadiumkarbid sollte somit in Rechnung gestellt werden⁺.

Die Veränderung der Bremsquerschnitte von Vanadium und Kohlenstoff im Festkörper Vanadiumkarbid kann durch folgenden Ansatz⁴¹⁾ berücksichtigt werden:

$$\epsilon(V_a C_b) = a \cdot \epsilon_V + b \cdot \epsilon_C + \epsilon_{V_a C_b} \quad . \quad (23)$$

In diesem Ansatz wird mit $\epsilon(V_a C_b)$ der Bremsquerschnitte eines Moleküls $V_a C_b$ bezeichnet, wobei die Veränderung der Bremsquerschnitte ϵ_V und ϵ_C durch Bildung des Moleküls $V_a C_b$ durch den Summanden $\epsilon_{V_a C_b}$ berücksichtigt wird. ϵ_V und ϵ_C sind die an den einzelnen festen Targetmaterialien bestimmte Bremsquerschnitte³²⁾. Das Ausgangsmaterial $VC_{0,875}$, das bei den Experimenten in dieser Arbeit verwendet wurde, kann man sich aus Molekülen $V_8 C_7$ (Überstruktur) aufgebaut denken.

⁺ Abweichungen von der Bragg'schen Regel wurden in letzter Zeit bei mehreren Verbindungen auch bei hohen Energien der einfallenden Teilchen festgestellt³⁹⁾⁴⁰⁾.

Somit gilt:

$$\epsilon(V_8C_7) = 8 \epsilon_V + 7 \epsilon_C + \epsilon_{V_8C_7} \quad (24)$$

Für den Energieverlust pro Wegeinheit im Festkörper $VC_{0,875}(VC1)$ ergibt sich dann:

$$\frac{dE}{dx}(VC1) = N_V^{VC1} \cdot \epsilon_V + N_C^{VC1} \cdot \epsilon_C + \frac{1}{8} N_V^{VC1} \cdot \epsilon_{V_8C_7}, \quad (25)$$

und Gleichung (15) wird:

$$y_1 = \frac{R_V^V}{R_V^{VC1}} \cdot \frac{B_V}{B_C} - \frac{B_V + \frac{1}{8} B_{V_8C_7}}{B_C} \quad (26)$$

mit

$$B_{V_8C_7} = k_V \epsilon_{V_8C_7}(E_o) - \frac{1}{\cos \theta_s} \cdot \epsilon_{V_8C_7}(k_V \cdot E_o). \quad (27)$$

Aus dem Experiment, aus dem bisher das B_V/B_C -Verhältnis entnommen wurde, wird nun das unbekannte $B_{V_8C_7}$ bestimmt, wobei jetzt die an den Elementen gemessenen Bremsquerschnitte $\epsilon_V^{32)}$ und $\epsilon_C^{32)}$ eingesetzt werden. Der Ausdruck (21) zur Bestimmung des C/V-Verhältnisses y eines implantierten Vanadiumkarbideinkristalls mit der chemischen Summenformel V_aC_b wird durch die obigen Überlegungen in der folgenden Weise modifiziert:

$$y(V_aC_b) = \frac{R_V^{VC1}}{R_V^{aC_b}} \left(\frac{B_V}{B_C} + y_1 + \frac{\frac{1}{8} B_{V_8C_7}}{B_C} \right) - \left(\frac{B_V}{B_C} + \frac{\frac{1}{a} B_{V_8C_7}}{B_C} \right). \quad (28)$$

Um hieraus y berechnen zu können, muß zunächst die unbekannte Größe $B_{V_aC_b}$ abgeschätzt werden. Ausgehend vom experimentell bestimmten Wert $B_{V_8C_7}$ muß der Effekt von zusätzlich eingebrachtem Kohlenstoff auf die Bremsquerschnitte abgeschätzt werden. Nimmt man an, daß beim Übergang vom $VC_{0,875}$ zum stöchiometrischen Vanadiumkarbid VC die Bremsquerschnitte unverändert bleiben, so ergibt sich für $B_{VC} = \frac{1}{8} B_{V_8C_7}$. Nimmt man dagegen an, daß sich bei Ausbildung weiterer V-C-Bindungen bei Bildung von stöchiometrischen Vanadiumkarbid, die Bremsquerschnitte ändern, so kann für B_{VC} als obere Grenze abgeschätzt werden: $B_{VC} = \frac{1}{7} B_{V_8C_7}$.

Zur Bestimmung des C/V-Konzentrationsverhältnisses y aus Formel (28) wurde für $B_{V_a C_b}$ der Mittelwert aus den oben abgeschätzten Extremwerten verwendet. Durch Einsetzen der Extremwerte in (28) ergeben sich die obere und untere Schranke des Fehlers in y , der aus der ungenügenden Kenntnis der Bremsquerschnitte in Vanadiumkarbid folgte. Es ergab sich hieraus ein Fehler in y von $\pm 1,4$ %.

Zu diesem Fehler aus den Bremsquerschnitten addieren sich noch die in den vorangegangenen Abschnitten aufgeführten Fehler. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Rückstreuexperimenten mit Rückstreuausbeuten zwischen 20.000 und 30.000 pro Kanal vom implantierten Bereich des Einkristalls ergab sich für das C/V-Konzentrationsverhältnis y ein mittlerer relativer Fehler von ± 3 %.

2.1.4 Bestimmung der Strahlenschadensmenge

Fallen die He^+ -Ionen parallel zu einer niedrig indizierten Kristallrichtung auf einen Einkristall, so wird die Rückstreurrate infolge des Gitterführungseffekts (Channeling)²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾ stark herabgesetzt. Je nach Richtung im Kristall, Strahlkollimation und Kristallgüte ergibt sich dabei eine Reduktion der Rückstreuraten auf etwa 1 bis 5 %, bezogen auf die Raten bei nicht orientiertem Einfall der He^+ -Ionen.

Wird der einkristalline Aufbau z.B. durch Ionenimplantation gestört, so wird die Rückstreurate bei orientierter Probe durch direkte Rückstreuung sowie durch Dechanneling²⁷⁾ an Fehlstellen und Gitterverzerrungen erhöht. Dieser Effekt kann zur quantitativen Erfassung von Gitterschäden benutzt werden²⁷⁾⁴²⁾ und in begrenztem Maße auch Aussagen über die Art⁴³⁾ und Ausdehnung⁴⁴⁾ der Defekte liefern.

Aus den Rückstreupektren von Vanadiumkarbid läßt sich entnehmen, daß bei den Implantationen eine komplexe Art der Strahlenschädigung entsteht. Die Angabe einer Dichte von verlagerten Atomen, wie sie nach den in 45)-48) beschriebenen Verfahren vor allem aus Rückstreupektren von Halbleitereinkristallen gewonnen werden kann, ist deshalb nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde konnte auch keine Verteilung der Strahlenschäden

aus den Spektren extrahiert werden. Stattdessen wurde das Dechanneling das die gesamte Schädigung integral erfaßt, als Maß für die Schädigung verwendet. Dazu wurde die folgende Größe definiert:

$$S = \frac{R_I - R_O}{R_R} \quad (29)$$

R_I und R_O sind dabei die Rückstreuerausbeuten bei orientierter Probe von implantierten bzw. nicht implantierten Vanadiumkarbideinkristallen. Mit R_R wird die Ausbeute bei nichtorientiertem Einfall der He^+ -Ionen bezeichnet. Alle in (29) eingehenden Größen wurden in einer Tiefe von 4000 Å bestimmt. Dabei wurde der Unterschied in den Tiefenskalen der Rückstreuenspektren bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall der He^+ -Ionen, vernachlässigt⁴⁹⁾⁵⁰⁾. Eine Berücksichtigung dieses Sachverhaltes ist nicht nur wegen des angestrebten Maßes an Genauigkeit unnötig, sondern ergibt sich auch aus der Tatsache, daß im folgenden nur relative Änderungen von S diskutiert werden.

Bei der Bestimmung der Strahlenschädigung nach (29) wird die erhöhte Rückstreuerausbeute infolge der Dechannelings an Defekten, auf die Rückstreuerausbeute bei nicht ausgerichteter Probe normiert. Dies ist notwendig, um die Auswirkungen insbesondere apparativer Art, auf die Ausbeute bei der Rückstreuung zu eliminieren. So bringt z.B. der Gebrauch von verschiedenen Detektoren zum Nacheis der gestreuten He^+ -Ionen oder unterschiedliche Raumwinkel Ω durch unterschiedliche Probendicken, jeweils eine systematische Änderung der Ausbeute mit sich, die als konstanter Faktor sowohl in die Ausbeute bei orientierter als auch in die Ausbeute bei nicht orientierter Probe eingeht. Durch die Normierung werden also Beiträge dieser Art kompensiert.

Die Messung der Rückstreuerausbeute bei nicht orientierter Probe muß in einer Richtung erfolgen, unter der die Targetatome regellos verteilt erscheinen und somit keine Gitterführungseffekte für die einfallenden He^+ -Ionen auftreten. Beim willkürlichen Verkippen einer Kristallrichtung aus der Strahlrichtung lassen sich jedoch häufig Gitterführungseffekte nicht vermeiden, und die so gewonnenen Rückstreuenspektren sind nicht reproduzierbar.

Um auch beim Einkristall reproduzierbare Rückstreuerausbeuten bei nicht orientierter Probe zu erhalten, wurde ein Verfahren angewendet, bei dem eine niedrig indizierte Kristallrichtung um das 10fache des kritischen Winkels²⁶⁾ gegen den Heliumstrahl verkippt wird und während der Messung um die Oberflächennormale rotiert. Dieses Verfahren gewährleistet eine Reproduzierbarkeit von $\pm 1\%$ ³⁴⁾.

2.1.5 Umrechnung der Energieabszisse der Spektren in eine Tiefenskala

Aus Gleichung (6) läßt sich bei bekanntem Energieverlustparameter $[S]_V^{VC}$ y die Eindringtiefe t der rückgestreuten He⁺-Ionen senkrecht zur Kristalloberfläche berechnen.

Aus

$$E_V(t) = K_V E_o - t [S]_V^{VC} y$$

ergibt sich

$$t = \frac{K_V E_o - E_V(t)}{[S]_V^{VC} y} = \frac{E(t=0) - E_V(t)}{[S]_V^{VC} y} .$$

Mit der gemessenen Energiedifferenz der Ionen, die an der Oberfläche des Kristalls und die aus der Tiefe t unter der Kristalloberfläche zurückgestreut wurden, kann somit t bestimmt werden. Die Energieskala des Rückstreuenspektrums kann folglich in eine Tiefenskala⁺ umgerechnet werden.

Das Energieintervall ΔE , das eine Kanalbreite festlegte, betrug bei den Messungen etwa 3,7 keV; bei einem Energieverlustparameter von $[S]_V^{VC} y \sim 100 \frac{eV}{\text{\AA}}$ konnte ΔE ein Tiefenintervall Δt von etwa 37 \AA zugeordnet werden.

Die Energieauflösung des Nachweissystems begrenzte die Tiefenauflösung auf 150-200 \AA .

⁺ Die Einheiten der Tiefenskala ändern sich, wenn zur deren Bestimmung Rückstreuereignisse an Kohlenstoffatomen herangezogen wurden. Bei Verwendung dieser Skala dürften zur Tiefenbestimmung dann auch nur derartige Ereignisse benutzt werden.

2.2 Bestimmung der Übergangstemperatur T_c

Mit Hilfe des in 1.4 beschriebenen Aufbaus wurde für die Vanadiumkarbidproben der Widerstand als Funktion der Temperatur gemessen und aufgezeichnet. Diese Widerstandskurven waren durch das Meßverfahren leicht verfälscht, da sich, infolge des sinkenden Widerstandes, durch Einsetzen der Supraleitung in den Proben, die Phasenlage des Meßsignales in Bezug auf das Referenzsignal des Lock-in-Verstärkers änderte. Dadurch ergab sich ein rascherer Abfall des gemessenen Widerstandes mit abnehmender Temperatur, d.h. die Übergangsbreiten der Sprungkurven wurden kleiner. Aus Vergleichen mit Sprungkurven, die erhalten wurden, indem die Phase des Meßsignales der Phase des Referenzsignales nachgeführt wurden, ergab sich, daß die Übergangsbreiten um etwa 0,1 K herabgesetzt wurden.

Um eine Übergangstemperatur anzugeben, die weitgehend unabhängig von diesem Effekt ist, wurde die Temperatur bestimmt, bei der die Supraleitung in der Probe einsetzte. Dazu wurde jeweils der Verlauf des Widerstands vor dem Einsetzen der Supraleitung und nach deren Einsetzen linear extrapoliert, und der Schnittpunkt der Geraden als Übergangstemperatur T_c definiert. Der Meßfehler, der durch den oben beschriebenen Effekt in dem so definierten T_c auftritt, beträgt etwa 1 Hundertstel K.

Berücksichtigt man noch den Eichfehler der verwendeten GaAs-Diode, sowie den Fehler aus der thermischen Ankopplung der Probe an die Diode, so ergibt sich für die Übergangstemperatur T_c in dem Temperaturbereich zwischen 1,2 und 4,2 K ein Fehler von $\pm 0,08$ K.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Implantationsprofile

Die Implantationen der Vanadiumkarbideinkristalle mit Kohlenstoffionen erfolgte stets mit drei verschiedenen Energien, nämlich 50, 90 und 160 keV. Die Fluenz der implantierten Ionen wurde jeweils so gewählt, daß sich ein homogener implantierter Bereich von ca. 1300 Å Breite mit dem gewünschten C/V-Atomzahlenverhältnis ergab. Die Bestimmung der Fluenzen erfolgte rechnerisch durch Überlagerung der gaußförmig angenommenen Einzelprofile der implantierten Ionen, wie sie die LSS-Theorie⁵¹⁾ ergibt und Anpassung des so erhaltenen Kohlenstoffkonzentrationsprofils an das gewünschte C/V-Atomzahlenverhältnis⁵²⁾.

3.2 Implantationen bei Raumtemperatur

3.2.1 Strahlenschädigung

Die Implantationen zur Herstellung von stöchiometrischem Vanadiumkarbid erfolgten zunächst in Einkristalle, die während der Implantation auf Raumtemperatur gehalten wurden. Die Bedingungen, unter denen die einzelnen Implantationen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Typische Rückstreuenspektren von implantierten Kristallen zeigt Abb. 9.

Spektrum 1 in Abb. 9 ergibt sich bei Rückstreuung an dem nicht ausgerichteten Kristall. Die Abnahme der Rückstreuerausbeute im oberflächennahen Bereich, der durch gestrichelte, senkrechte Linien eingerahmt ist, wird durch den implantierten Kohlenstoff verursacht. Die Spektren 2 und 3 erhält man, wenn die He⁺-Ionen entlang der $[100]$ -Richtung in den Kristall eindringen; dabei wurde Spektrum 2 vor und Spektrum 3 nach der Implantation des Vanadiumkarbideinkristalls VCl mit Kohlenstoffionen aufgenommen. Der Unterschied zwischen beiden Spektren wird durch die Strahlenschädigung bei der Implantation bewirkt. Die Pfeile markieren die berechneten Eindring-

tiefen der mit den drei verschiedenen Energien (50, 90 und 160 keV) eingeschlossenen Kohlenstoffionen. Als Eindringtiefen wurden hier die mittleren projizierten Reichweiten genommen, wie sie sich nach Gibbons et al.^{53) 54)} aus der LSS-Theorie⁵¹⁾ mit den elektronischen Bremsquerschnitten für Kohlenstoff von Ormrod und Duckworth⁵⁵⁾ ergeben.

Die implantierten Ionen erzeugen auf ihrem Weg durch den Kristall durch elastische Stöße mit den Targetatomen Verlagerungen der Targetatome. Dabei werden im Mittel Energien von einigen keV übertragen, so daß die angestoßenen Targetatome genügend Energie haben, um ihrerseits wiederum Verlagerungsstöße zu machen, was insgesamt zur Bildung von Verlagerungskaskaden führt. In Metallen lagern sich die Zwischengitteratome (ZGA) zu Agglomeraten zusammen, die meist auch noch bei Temperaturen, die einige Hundert Grad über der Raumtemperatur liegen, stabil sind. Ist die Masse der einfallenden Ionen kleiner oder gleich der Masse der Targetatome, so werden die Verlagerungskaskaden und damit die ZGA-Agglomerate vor allem am Ende des Weges der implantierten Ionen erzeugt; im Bereich der mittleren projizierten Reichweite erreicht also die Gitterschädigung ein Maximum. Folglich muß auch hier die direkte Rückstreuung gechannelt einfallender Ionen ein Maximum erreichen. Spektrum 3 zeigt, daß die Rückstreausbeute im Bereich der mittleren projizierten Reichweite der mit 50 keV implantierten Ionen stark ansteigt und bei der mittleren projizierten Reichweite der mit 160 keV implantierten Ionen ein Maximum erreicht. Die gemessene Verteilung der Strahlenschädigung stimmt also mit der Verteilung recht gut überein, die aus der mittleren projizierten Reichweite der Kohlenstoffionen abgeschätzt wurde.

Aus der Tatsache, daß sich die einzelnen Defektzonen noch trennen lassen und der Tatsache, daß die Rückstreuung im implantierten Bereich größer als die durch Dechanneling an Defekten verursachte Rückstreuung ist, kann geschlossen werden, daß ein großer Anteil der Strahlenschädigung in Form von ZGA-Agglomeraten vorliegt, deren gitterdeformierende Wirkung lokal begrenzt bleibt.

3.2.2 Anlaßexperimente

Die bei Raumtemperatur implantierten Vanadiumkarbideinkristalle zeigten keine Supraleitung bei Temperaturen oberhalb von 1,2 K, obwohl sie ein C/V-Atomzahlenverhältnis von etwa 1 aufwiesen. Da diese Implantationen zu starken Gitterstörungen, insbesondere durch Strahlenschädigung führten, die häufig eine T_c -Absenkung bewirken, mußte der Frage nachgegangen werden, ob dies bei RT-implantiertem Vanadiumkarbid die Ursache dafür ist, daß keine Supraleitung bei Temperaturen oberhalb von 1,2 K beobachtet wird. Um dies zu entscheiden, wurde in einer Serie von isochronen Anlaßexperimenten die Strahlenschädigung ausgeheilt. In Niobkarbid, einem dem Vanadiumkarbid verwandten Hartstoff, konnte nach Kohlenstoffimplantation mit diesem Verfahren eine erhebliche Anhebung der Übergangstemperatur T_c erzielt werden⁵⁶⁾.

Das Anlassen der Proben erfolgte in der in 1.3 beschriebenen Apparatur. Die Anlaßtemperaturen, sowie der Druck in der UHV-Kammer während des Anlassens sind für die verschiedenen Experimente in Tabelle 2 aufgeführt. Die Anlaßzeiten betragen jeweils 200 s.

Die Ausheilung der Strahlenschädigung sowie das Verhalten des implantierten Kohlenstoffs wird anhand einiger typischer Spektren in Abb. 10 demonstriert. Zur besseren Übersicht sind in dieser Abbildung nur die durch die Meßpunkte gefitteten Kurven eingezeichnet. Die Channelingmessungen erfolgten in Richtung der $[100]$ -Achse des Kristalls.

In Ergänzung zu Abb. 10 zeigt Abb. 11 das C/V-Atomzahlenverhältnis in einer 4000 Å dicken Schicht unterhalb der Oberfläche des Vanadiumkarbideinkristalls. (Wegen des begrenzten Energieauflösungsvermögens des Detektors und der Rückstreuelektronik kann mit dem hier verwendeten Auswerteverfahren keine Aussage über die ersten 250 Å unter der Kristalloberfläche gemacht werden).

In Abb. 10 sind mit durchgezogenen Linien die Rückstreuenspektren des nichtimplantierten Vanadiumkarbideinkristalls bei orientiertem (2) und nichtorientiertem (1) Einfall der He^+ -Ionen eingezeichnet. Die zugehörige

Kurve des C/V-Atomzahlenverhältnisses y in Abb. 11 zeigt über die ganze Tiefe das gleichförmige Atomzahlenverhältnis des Ausgangsmaterials von $y = 0,88$.

Die Rückstreuenspektren nach der Implantation der Probe bei Raumtemperatur sind gestrichelt eingezeichnet; sie wurden im vorangehenden Abschnitt näher diskutiert. Das C/V-Atomzahlenverhältnis der Probe in Abb. 11 zeigt zwischen 800 und 2200 Å ein homogenes Implantationsprofil mit steilem Anstieg der Konzentration des implantierten Kohlenstoffs zwischen 200 und 800 Å und raschem Abfall zwischen 2200 und 2800 Å.

Nach dem Anlassen der Probe bei 880° C ergibt sich das Rückstreuungsspektrum, das in Abb. 10 mit (5) bezeichnet ist (wegen besserer Übersicht ist hier nur das Spektrum für den orientierten Kristall gezeigt). Man beobachtet eine Abnahme der Rückstreausbeute vom implantierten Bereich des Kristalls und eine Abnahme des Dechanneling, was auf eine teilweise Ausheilung der Gitterschädigung zurückzuführen ist. An der Oberfläche hat sich ein etwa 700 Å tiefer, schädigungsfreier Bereich ausgebildet. Das Profil des implantierten Kohlenstoffs zeigt bei dieser Anlaßtemperatur eine geringe Änderung, wie sich aus Abb. 11 entnehmen läßt: Die Kohlenstoffkonzentration ist nur geringfügig abgesunken und es deutet sich eine Diffusion des Kohlenstoffs zur Oberfläche und ins Kristallinnere an.

Das Anlassen der Probe bei 980° C bewirkt eine erhebliche Reduktion der Gitterschädigung wie das Rückstreuungsspektrum 6 in Abb. 10 zeigt (auch hier wurde das Rückstreuungsspektrum bei nicht orientiertem Einfall der He⁺-Ionen weggelassen). Die Menge des implantierten Kohlenstoffs hat sich verringert und ist dabei im verstärkten Maße zur Oberfläche diffundiert. Dies ist ersichtlich aus dem Kohlenstoffkonzentrationsprofil dieser Probe in Abb. 11, das eine starke Zunahme der Kohlenstoffkonzentration in den ersten 500 Å unter der Kristalloberfläche zeigt. Das starke Anwachsen der Kohlenstoffkonzentration an der Oberfläche des Kristalls zeigt sich ebenfalls am stark angewachsenen Kohlenstoffpeak des Spektrums 5, aus dessen energetischer Lage im Rückstreuungsspektrum auf die Lokalisierung des Kohlenstoffs an der Oberfläche des Kristalls geschlossen werden kann.

Die Spektren 7 und 8 in Abb. 10 ergeben sich bei Messungen an der bei 1130° C angelassenen Probe. Die Strahlenschädigung ist vollkommen ausgeheilt - das Spektrum 7 ist nahezu identisch mit dem Spektrum 2 der Probe bei Messung vor der Implantation. Dabei ist der implantierte Kohlenstoff zur Kristalloberfläche diffundiert, wie die Kohlenstoffpeaks, in den Spektren 7 und 8 zeigen.⁺

Die Ergebnisse der Anlaßexperimente mit Vanadiumkarbidproben, die bei Raumtemperatur implantiert worden sind, sind in Abb. 12 dargestellt. Hier ist die auf die Ausgangsmenge normierte Menge des implantierten Kohlenstoffs als Funktion der Anlaßtemperatur aufgetragen. Sie wurde durch Integration der Flächen unter den Kohlenstoffprofilen in Abb. 11 von 250 \AA bis 4000 \AA ermittelt. Außerdem ist die durch die Implantation verursachte Strahlenschädigung als Funktion der Anlaßtemperatur T_A dargestellt. Als Maß wurde die in (29) definierte Größe S verwendet. In der Auftragung sind die Ergebnisse der Messungen an Proben mit stark unterschiedlichen C/V-Atomzahlenverhältnissen durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Dabei geben die Kreuze Meßergebnisse an stöchiometrisch implantierten Proben wieder. Bei der Auftragung der Strahlenschädigung bzw. der verbleibenden Kohlenstoffmenge sind die Meßergebnisse an Proben mit dem C/V-Atomzahlenverhältnis im implantierten Bereich von 1,16 bis 1,20 durch Punkte bzw. Kreise gekennzeichnet. Zur besseren Übersicht sind die Meßpunkte durch Linien verbunden worden.

Abb. 12 zeigt, daß mit Einsetzen der Erholung der Gitterschädigung bei etwa 950° C die Ausdiffusion von Kohlenstoff einsetzt. Bei etwa 1150° C ist die Erholung der Gitterschädigung und die Ausdiffusion des implantierten Kohlenstoffs abgeschlossen.

Die Erholungsexperimente zeigen, daß mit einer verstärkten Ausheilung der Gitterstörung auch eine verstärkte Ausdiffusion des implantierten Kohlenstoffs einsetzt. Obwohl eine Reduktion der Strahlenschädigung bei noch ausreichender Konzentration des implantierten Kohlenstoffs (gemessen an den im folgenden besprochenen Meßergebnissen) insbesondere nahe der Oberfläche erreicht wurde, konnte bei keiner der bei RT implantierten Proben Supra-

⁺Mit zunehmender Anlaßtemperatur zeigt sich auf der implantierten Fläche des Kristalls eine durch den Kohlenstoffbelag verursachte, immer deutlicher hervortretende Braunfärbung.

leitung bei Temperaturen oberhalb von 1,2 K festgestellt werden.

Da bei der Ionenimplantation die Temperatur, bei der sich die Probe während der Implantation befindet, häufig für die Bildung bestimmter Verbindungen oder Phasen von ausschlaggebender Bedeutung ist, wurden die weiteren Implantationen dieser Arbeit bei erhöhter Targettemperatur durchgeführt.

3.3 Implantationen bei erhöhter Targettemperatur

3.3.1 Strahlenschädigung

Typische Rückstreupektren von heiß⁺ implantierten Vanadiumkarbid-einkristallen zeigt Abb. 13. Zum Vergleich sind nochmals die Rückstreupektren von orientierten Vanadiumkarbid-einkristallen vor der Implantation und nach der Implantation bei Raumtemperatur eingezeichnet. Die Proben wurden alle mit denselben Fluenzen und Energien implantiert und erreichten im homogenen Bereich ein C/V-Atomzahlenverhältnis von $1,00 \pm 0,02$.

Die Spektren heiß implantierter Proben zeigen im implantierten Bereich charakteristische Unterschiede im Vergleich zu den Spektren von RT-implantierten Proben. Die direkte Rückstreuung gechannelter Ionen im Bereich der Gitterschädigung, die typisch ist für das Vorhandensein von Zwischengitteratomen und Zwischengitteragglomeraten ist hier nicht vorhanden. Die im Kristall noch verbleibende Strahlenschädigung wirkt sich durch ein verstärktes Dechanneling der gechannelt einfallenden Ionen aus. Mit zunehmender Targettemperatur bei der Implantation sinkt das Dechanneling stark ab, was durch eine Abnahme der Strahlenschädigung bewirkt wird.

Derartige charakteristische Rückstreupektren, wie sie hier für heiß implantierte Vanadiumkarbid-einkristalle gemessen wurden, wurden schon mehrfach bei Metallen beobachtet⁵⁷⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾ und die dabei vorliegende Art der

⁺ Implantationen bei erhöhter Targettemperatur wird im folgenden kurz als heiße Implantation bezeichnet.

Gitterschädigung untersucht. Es wurde gefunden⁵⁸⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾, daß das Dechanneling im geschädigten Bereich durch langreichweitige Gitterverzerrungen, die die Struktur nicht wesentlich ändern, wie z.B. Versetzungsringe u.ä. hervorgerufen wird. Zwischengitteratome und Zwischengitteratomagglomerate können nur in geringer Anzahl vorliegen.

Die nach der Implantation bei erhöhter Targettemperatur verbleibende Gitterschädigung unterscheidet sich also wesentlich von der Gitterschädigung bei Raumtemperatur. Sie unterscheidet sich auch von der verbleibenden Gitterschädigung RT-implantierter und anschließend angelassener Proben, wie ein Vergleich der Spektren in Abb. 10 und 13 zeigt. Der starke Anstieg der Rückstreuung von nachträglich angelassenen Proben im Bereich des implantierten Kohlenstoffs zeigt noch das Vorhandensein von Zwischengitteratomagglomeraten. Dagegen ist bei heiß implantierten Proben die Gitterschädigung bis auf Gitterverzerrungen zurückgegangen.

In Abb. 14 ist die Gitterschädigung bei heiß implantierten Proben als Funktion der Implantationstemperatur T_I aufgetragen. Als Maß hierfür wurde wiederum die in (29) definierte Größe S verwendet. Zum Vergleich ist nochmals die Kurve (---), die die Ausheilung der bei RT-implantierten Proben beschreibt, eingezeichnet. Bis ca. 700°C bleibt die Gitterverspannung der heiß implantierten Proben mit y zwischen 0,97 und 1,02 etwa konstant und nimmt dann mit zunehmender Temperatur ab. Abweichungen von diesem Konzentrationsbereich zu höheren bzw. geringeren Kohlenstoffkonzentrationen wirken sich in einer stärkeren bzw. geringeren Gitterverspannung aus. (Diese Meßwerte sind in den Abbildungen durch zusätzliche Symbole gekennzeichnet).

3.3.2 Übergangstemperaturen

Im Gegensatz zu den Implantationen in Vanadiumkarbideinkristalle, die sich auf Raumtemperatur befanden, wurden die heiß implantierten Proben supraleitend bei Temperaturen oberhalb der apparativ bedingten Nachweisgrenze von 1,2 K.

Die Übergangstemperatur T_c wurde als Funktion der Implantationstemperatur und der Stöchiometrie untersucht. In Abb. 15a sind die Übergangstemperaturen T_c der implantierten Proben in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur T_c gezeigt. Abb. 15b gibt die C/V-Atomzahlenverhältnisse im implantierten Bereich wieder.

Für stöchiometrische Proben und Proben mit geringfügiger Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung - in den Abbildungen - sind diese Meßpunkte durch Kreuze gekennzeichnet - nimmt die Übergangstemperatur T_c mit zunehmender Implantationstemperatur rasch zu und erreicht bei 850°C einen maximalen Wert von 3,2 K. Implantationen bei höheren Temperaturen als 850°C wurden nicht durchgeführt, da dann die Ausdiffusion des implantierten Kohlenstoffs einsetzt (heiße Implantation).

Die T_c -Abhängigkeit von der Stöchiometrie wurde bei drei verschiedenen Implantationstemperaturen (650°C , 740°C , 850°C) untersucht. Die Meßpunkte von diesen Implantationen (T_c , y und S) sind in den Abbildungen 14 und 15 mit zusätzlichen Symbolen versehen.

Bei 650°C wurden zwei zusätzliche Implantationen mit unterschiedlichen C/V-Atomzahlenverhältnissen (1,08, 1,15) durchgeführt. Diese Proben zeigten, trotz der großen Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung, die gleichen Übergangstemperaturen wie die bei dieser Temperatur implantierte stöchiometrische Probe. Die Rückstreuerausbeuten der ausgerichteten Kristalle zeigten in der implantierten Schicht den typischen, durch Dechanneling bestimmten Verlauf.

Der Kristall, der bei 740°C implantiert wurde und ein y von 1,24 aufwies, hatte dagegen ein T_c , das um 0,3 K unter dem Wert für die stöchiometrische Probe lag. Das Rückstreuenspektrum dieses Kristalls unterschied sich erheblich von den Rückstreuenspektren der bei 650°C mit hohen Fluenzen implantierten Kristalle: Im Bereich der implantierten Schicht ergab sich ein Peak, wie bei RT-implantierten Proben. Aus dieser verstärkten Rückstreuung folgt, daß die große Menge des überschüssigen Kohlenstoffs eine sehr starke Verspannung des Kristallgitters bewirkt. In dieser Gitterverspannung wird die Ursache für die T_c -Absenkung gesehen, da sich der überschüssige Kohlenstoff bei den 650°C Implantationen auf das T_c nicht auswirkte.

Die Proben, die bei 850°C bis zu den C/V-Konzentrationsverhältnissen von 0,96 und 0,92 implantiert wurden, zeigten eine Abweichung vom T_c der stöchiometrischen Probe von 0,3 bzw. 1,2 K. Im unterstöchiometrischen Bereich ergibt sich also eine starke Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Kohlenstoffkonzentration.

Das rasche Anwachsen der Übergangstemperatur T_c mit zunehmender Implantationstemperatur T_I bis 700°C ist nur von einer geringfügigen Abnahme der Gitterverzerrungen begleitet, wie sich aus Abb. 14 entnehmen läßt. Weiterhin zeigt sich aber an der oben beschriebenen Implantation ($T_I = 740^{\circ}\text{C}$, $y = 1,24$), daß die Übergangstemperatur bei heiß implantierten Proben nicht empfindlich auf die Gitterverspannungen reagiert. Hier ergab sich nur eine T_c -Absenkung von ca. 0,3 K, obwohl die Gitterschädigung in der implantierten Schicht das Ausmaß erreichte, wie es für RT-implantierte Proben gemessen wurde. Es wird daher angenommen, daß mit zunehmender Implantationstemperatur die Besetzung von Gitterleerstellen durch Kohlenstoffatome vollständiger wird, was sich zwar auf die Übergangstemperaturen, aber kaum auf die langreichweitigen Gitterverzerrungen auswirkt.

Bei Implantationstemperaturen oberhalb von 700°C nimmt die Gitterverzerrung stark ab, während die Übergangstemperatur nur noch wenig zunimmt. Die Ausheilung der Strahlenschädigung hat bei hohen Implantationstemperaturen ein Ausmaß angenommen, daß im Bereich des implantierten Kristalls auch von einem nahezu schädigungsfreien Bereich gesprochen werden kann. Der Einfluß dieser Gitterschädigung auf die Übergangstemperatur in Vanadiumkarbid ist gering.

3.4 Weitere Experimente

Im Gegensatz zu Vanadiumkarbid läßt sich Vanadiumnitrid stöchiometrisch herstellen und zeigt Supraleitung mit einer Übergangstemperatur von 8,5 K. Durch Beimischung von Vanadiumkarbid nimmt die Übergangstemperatur zunächst zu und fällt dann, nach Erreichen eines Maximums, mit zunehmender Konzentration ab⁶¹⁾⁶²⁾.

Um auszuschließen, daß bei den Implantationen infolge ungenügender Massentrennung eine zur Supraleitung ausreichende Menge Stickstoff in die Vanadiumkarbidprobengelangte, wurde mit dem bei Vanadiumkarbid angewandten Verfahren eine große Dosis von Kohlenstoffionen in ein hochreines Siliziumtarget, in dem sich Kohlenstoff und dessen benachbarten Elemente wie Stickstoff und Sauerstoff leicht durch Rückstreuung bestimmen lassen, implantiert. Durch die Rückstreuanalyse konnte kein Stickstoff in den Proben nach der Implantation festgestellt werden - die Stickstoffkonzentration lag somit unterhalb der Meßgrenze von 0,5 at. %.

Damit kann ausgeschlossen werden, daß in den implantierten Proben die Supraleitung durch Stickstoff bewirkt wird.

In einem weiteren Experiment wurde Neonionen bei einer Targettemperatur von 850° C in einen Vanadiumkarbideinkristall mit dem C/V-Konzentrationsverhältnis von 0,88 implantiert. Die Anzahl und Energie der Ionen wurde so gewählt, daß sich dieselben Konzentrationsprofile wie bei den Kohlenstoffimplantationen ergaben.⁺ In dem 1300 \AA breiten homogenen Bereich erreichte die Neonkonzentration einen Wert von 12 at. % (bezogen auf Vanadium). Diese Probe zeigte keine Supraleitung bei Temperaturen $\geq 1,2$ K.

Im Rahmen der Modellvorstellungen¹³⁾, die bezüglich der Supraleitung in den Karbiden und Nitriden der Übergangsmetalle der IV. und V. Nebengruppe entwickelt wurden, ist bei diesem Experiment auch keine Supraleitung zu erwarten, da die Edelgasatome keinen Beitrag zur Erhöhung der Gesamtzahl der Valenzelektronen leisten.

Das Experiment zeigt weiterhin, daß sich bei den heißen Implantationen keine Vanadiumausscheidungen bilden, die für die Supraleitung bei den mit Kohlenstoffionen implantierten Proben verantwortlich sind (Ausscheidungen in bestimmten, allerdings sehr unwahrscheinlichen Konfigurationen, lassen sich mit der Rückstreumethode nicht nachweisen).

⁺ Bei diesen Implantationsbedingungen erfolgte keine Bildung von Gasblasen; die Edelgasatome sind homogen im Kristall verteilt.

Diskussion der Ergebnisse

Bei den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde mehrfach supraleitendes, stöchiometrisches Vanadiumkarbid hergestellt. Die entscheidenden Parameter waren dabei die Konzentration des implantierten Kohlenstoffs und die Temperatur, auf der sich die unterstöchiometrischen Vanadiumkarbideinkristalle bei der Implantation mit Kohlenstoffionen befanden.

Nach den RT-Implantationen lag die Gitterschädigung im wesentlichen in der Form von Zwischengitteratomagglomeraten vor. Eine signifikante Ausheilung dieser Strahlenschädigung erfolgte erst bei Temperaturen, bei denen auch der Kohlenstoff diffundierte.

Bei den heißen Implantationen dagegen erfolgte die Ausheilung der Strahlenschädigung in der implantierten Schicht schon bei einer Temperatur, bei der der Kohlenstoff noch keine merkliche Diffusion zeigte. Diese Tatsache geht aus den Anlaßexperimenten dieser Arbeit hervor und steht in Einklang mit den Messungen von Tamman et al.⁶³⁾, die bis zu einer Temperatur von 980°C keine merkliche Diffusion von Kohlenstoff feststellten. Die Strahlenschädigung kann schon bei diesen Temperaturen ausheilen, da durch Rekombination der Zwischengitteratome mit Leerstellen keine bis zu höheren Temperaturen stabile Zwischengitteratomagglomerate gebildet werden können. Die Gitterschädigung besteht in langreichweitigen Gitterverzerrungen. Diese verursachen zwar bis zu einer Implantationstemperatur T_I von 700°C ein ähnlich starkes Dechanneling wie es bei den stark geschädigten Proben der RT-Implantationen auftritt, aber im Bereich der implantierten Schicht ist die Gitterschädigung erheblich geringer.

Als ausschlaggebend für das Auftreten der Supraleitung in heiß implantiertem Vanadiumkarbid wird der vermehrte Einbau der implantierten Kohlenstoffatome in das Kristallgitter angenommen. Bei den RT-Implantationen ist dieser Einbau infolge der Strahlenschädigung nicht gegeben und erfolgt auch nicht beim nachträglichen Anlassen der Proben. Beim Anlassen wird zwar nahe der Oberfläche ein schädigungsfreier Bereich mit Kohlenstoffkonzentrationen erreicht, bei denen heiß implantierte Proben Supraleitung oberhalb 1,2 K

zeigten, aber der implantierte Kohlenstoff bleibt hier bezüglich der Supraleitung unwirksam, und die angelassenen Proben haben kein T_c oberhalb von 1,2 K.

Der Einbau der implantierten Kohlenstoffatome in das Kristallgitter wird durch Anlassen der Proben sogar rückgängig gemacht. So wird die Übergangstemperatur T_c von heiß implantierten Vanadiumkarbideinkristallen durch nachträgliches Anlassen abgesenkt, was nur durch eine Verlagerung der Kohlenstoffatome auf andere Plätze innerhalb des Kristallgitters erklärt werden kann, da die C/V-Atomzahlenverhältnisse y auch nach dem Anlassen einen Wert größer als 1 aufwiesen (siehe Tabelle 2).

Mit der in dieser Arbeit gemessenen maximalen Übergangstemperatur T_c von 3,2 K läßt sich die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ für stöchiometrisches Vanadiumkarbid bestimmen. Dazu wurde die durch Allen und Dynes⁶⁴⁾ modifizierte Interpolationsformel der McMillan Theorie⁶⁵⁾ verwendet:

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1,2} \exp - \frac{1,04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,62\lambda)}$$

Dieser Ausdruck ergibt sich unter bestimmten Voraussetzungen aus der iterativen Lösung der die stark koppelnden Supraleiter beschreibenden Eliashberggleichungen⁶⁶⁾ und hat sich für die Verknüpfung der Materialeigenschaften (λ, μ^* , Phononenspektrum) mit der Übergangstemperatur T_c bewährt⁶⁴⁾. Für den Parameter μ^* , der die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen beschreibt, wurde bei Vanadiumkarbid ein Wert von 0,11¹⁴⁾⁶⁵⁾ angenommen. Dieser Wert steht in Einklang mit den Messungen der Knightverschiebungen⁶⁷⁾¹¹⁾, die auf eine geringe Coulomb-Wechselwirkung in Vanadiumkarbid schließen läßt. Die mittlere Phononenfrequenz ω_{\log} wurde aus der Phononenzustandsdichte, die mit Hilfe von Neutronenstreuung an Vanadiumkarbid mit einem C/V-Atomzahlenverhältnis von 0,88 bestimmt wurde¹⁸⁾, berechnet. Die Änderung der mittleren Phononenfrequenzen beim Übergang zum stöchiometrischen Vanadiumkarbid wurde vernachlässigt, da bei Niobkarbid beim Übergang von der nicht supraleitenden, unterstöchiometrischen zur nahezu stöchiometrischen Verbindung diese Änderung unter 4 % lag⁶⁸⁾ und für Vanadiumkarbid ein ähnliches Verhalten angenommen wird. Es ergab sich für $VC_{0,88}$ eine mittlere Phononenfrequenz ω_{\log} von 37,4 meV. Damit wird aus dem obigen Ausdruck für das maximale T_c von 3,2 K eine Kopplungskonstante von $\lambda = 0,46$ berechnet.

Die Kopplungskonstante λ ist in der McMillan Theorie durch die Gleichung definiert

$$\lambda = \frac{N(E_F) \cdot \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

wobei $N(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante $\langle I^2 \rangle$ das über die Fermifläche gemittelte Quadrat des Elektron-Phonon-Matrixelementes, M die Masse des Atoms und $\langle \omega^2 \rangle$ das gemittelte Phononenfrequenzquadrat bezeichnen.

Diese Gleichung gilt für Metalle, deren Elementarzelle nur Atome gleicher Masse enthält. Für Verbindungen, deren Elementarzelle Atomsorten mit stark unterschiedlichen Massen beinhaltet, wie es für die Karbide der Übergangsmetalle zutrifft, wurde diese Gleichung von Klein und Papaconstantopoulos¹⁹⁾ nach einem Vorschlag von Philipps⁶⁹⁾ erweitert:

$$\lambda = \frac{N(E_F) \cdot \langle I_M^2 \rangle}{M_M \langle \omega^2 \rangle_{ak}} + \frac{N(E_F) \cdot \langle I_C^2 \rangle}{M_C \langle \omega^2 \rangle_{opt}}$$

Dabei bezeichnen die Indizes M und C jeweils die dem Metall- bzw. Kohlenstoffatom zugeordneten Größen und die gemittelten Frequenzquadrate ergeben sich bei Mittelung über den akustischen bzw. optischen Bereich der Phononenzustandsdichten. Das Produkt $N(E_F) \cdot \langle I^2 \rangle$ wird als McMillan-Hopfield Parameter η bezeichnet. Dieser Parameter wurde in einer Theorie von Gaspari und Gyorffy¹⁶⁾ und Evans et. al.¹⁷⁾ in Größen ausgedrückt, die aus Bandstrukturechnungen erhältlich sind. Bei Anwendung dieser Theorie zur Berechnung der Übergangstemperaturen von Übergangsmetallen¹⁶⁾¹⁷⁾ und deren Karbiden⁶³⁾ mit Hilfe der McMillan Theorie konnten die experimentellen T_c gut wiedergegeben werden. Für stöchiometrisches Vanadiumkarbid errechneten Schwarz und Weinberger¹⁵⁾ mit dieser Theorie für das Metallatom einen Beitrag von $\eta_V = 2,43$ und für die Kohlenstoffatome einen Beitrag von $\eta_C = 1,8$. Mit der gemessenen Phononenzustandsdichte von Vanadiumkarbid wurde daraus ebenfalls die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ nach dem folgenden Ansatz

bestimmt:

$$\lambda^{\text{theor.}} = \underbrace{\frac{\eta_V}{M_V \langle \omega^2 \rangle_{\text{ak}}} + \frac{\eta_V}{M_V \langle \omega^2 \rangle_{\text{ak}}} \cdot \frac{2}{3} \frac{\eta_V}{\eta_C}}_{\lambda_{\text{ak}}} + \underbrace{\frac{\eta_C}{M_V \langle \omega^2 \rangle_{\text{opt}}}}_{\lambda_{\text{opt}}}$$

Die Mittelung der Phononenfrequenzquadrate erfolgte nach der Formel

$$\left\langle \frac{1}{\omega^2} \right\rangle = \frac{\int \alpha^2(\omega) \cdot \frac{F(\omega)}{\omega^2} d\omega}{\int \alpha^2(\omega) \cdot F(\omega) d\omega}$$

wobei $\alpha^2(\omega)$ als konstant angenommen wurde. Die Ankopplung der Elektronen an die Kohlenstoffatome bei den akustischen Phononen wurde durch eine Phasenraumkorrektur nach Winter und Ries²⁰⁾, die den zweiten Summanden ergibt, berücksichtigt. Daraus ergibt sich eine Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von $\lambda^{\text{theor.}} = 0,34$, wobei $\lambda_{\text{ak}} = 0,24$ und $\lambda_{\text{opt}} = 0,09$ betragen. Für die Übergangstemperatur folgt daraus $T_c^{\text{theor. opt}} = 0,5$ K.

Der durch optische Phononen bewirkte Beitrag zur Elektron-Phonon-Kopplung in Vanadiumkarbid beträgt nach diesen Berechnungen etwa 40 %. Einen Beitrag von 40 % der optischen Phononen zu λ ergab sich auch nach den Rechnungen von Klein und Papaconstantopoulos¹⁹⁾ für NbC und TaC. Sie wandten ebenfalls die Theorie von Gaspari und Gyorffy¹⁶⁾ und Evans et al.¹⁷⁾ an und erhielten unter Verwendung ihrer Bandstrukturrechnungen und bekannter Phononenzustandsdichten für diese Karbide Übergangstemperaturen, die von den gemessenen T_c 's nur um maximal 16 % abwichen. Die Abweichung der für Vanadiumkarbid berechneten Übergangstemperatur $T_c^{\text{theor.}} = 0,5$ K von der gemessenen mit $T_c = 3,2$ K ist dagegen erheblich. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Schwarz und Weinberger¹⁵⁾ bei der Berechnung der McMillan-Hopfieldparameter für VC, mit Ausnahme der d-Zustandsdichte bei V und der p-Zustandsdichte bei C, die partiellen Bandzustandsdichten mit den partiellen Zustandsdichten in der single site Näherung gleichsetzten. Diese Näherung ist jedoch, wie Bandstrukturrechnungen zeigen, die Klein und Papaconstantopoulos¹⁹⁾ für NbC durchführten, nicht gerechtfertigt.

Die Kohlenstoffimplantationen dieser Arbeit bei 850°C ($y = 1,00; 0,96; 0,92$) zeigen die starke Zunahme der Übergangstemperatur mit zunehmendem C/V-Atomzahlenverhältnis beim Vanadiumkarbid. Es zeigt hierin ein ähnliches Verhalten wie die Karbide von Niob und Tantal⁷⁰⁾. Im rigid band Modell¹³⁾ wird dies mit der Verschiebung der Fermikante in das d-Band und einer damit verbundenen Erhöhung der Bandzustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ durch die Zunahme der Valenzelektronenkonzentration pro Einheitszelle erklärt.

Diese Zunahme von $N(E_F)$ bei den Übergangsmetallkarbiden mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration steht jedoch im Widerspruch zu Messungen an NbC und TaC. Aus Messungen der spezifischen Wärme²³⁾, die an diesen Verbindungen in einem Stöchiometriebereich durchgeführt wurden, der die nicht supraleitenden, unterstöchiometrischen und die supraleitenden, stöchiometrischen Verbindungen umfaßte, ergab sich eine vom Kohlenstoffgehalt nahezu unabhängige Bandzustandsdichte. Messungen der Phononenzustandsdichte mittels Neutronenstreuung¹⁸⁾ bei Niobkarbid in diesem Stöchiometriebereich zeigten, daß sich die Phononenzustandsdichten mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ebenfalls nur unwesentlich änderten. Daraus wurde von W. Reichardt⁶⁸⁾ gefolgert, daß der Anstieg der Übergangstemperatur in NbC mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration auf das starke Anwachsen des Elektron-Phonon-Matrixelementes I zurückzuführen ist. Die Bandzustandsdichte von Vanadiumkarbid, wie sie sich durch Messung der spezifischen Wärme und nach Korrektur mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten aus dieser Arbeit ergibt, nimmt mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration λ bis zu einem C/V-Atomzahlenverhältnis von 0,88 geringfügig ab. Wie bei den anderen Karbiden der Übergangsmetalle der V. Gruppe gibt es somit auch bei Vanadiumkarbid keine Anzeichen für eine Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration. Dies findet eine Bestätigung in den Bandstrukturechnungen von Neckel et.al.⁷¹⁾, die beim Übergang vom unterstöchiometrischen zum stöchiometrischen Vanadiumkarbid ebenfalls eine Abnahme der Bandzustandsdichte an der Fermikante errechneten. In Analogie zu NbC wird deswegen die Ursache für die T_c -Erhöhung bei Vanadiumkarbid mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration in der Zunahme von $\langle I^2 \rangle$ vermutet.

Die maximale Sprungtemperatur von stöchiometrischem Vanadiumkarbid von 3,2 K, die in dieser Arbeit erreicht wurde, ist klein im Vergleich zu den Sprungtemperaturen der anderen stöchiometrischen Karbide dieser Nebengruppe (NbC: 11,5 K; TaC: 10,4 K). Als eine Ursache für diesen Tatbestand muß in Betracht gezogen werden, daß eventuell nur ein unvollständiger Einbau der Kohlenstoffatome in das Vanadiumkarbidkristallgitter während der heißen Implantation erfolgte. Durch verfeinerte Methoden, wie z.B. das gechannelte, heiße Implantieren der Kohlenstoffatome in den Einkristall, oder durch Anwendung der Kathodenzerstäubung kann dieser Einbau eventuell noch verbessert werden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Implantationsexperimente beschrieben, die das Ziel hatten, stöchiometrisches Vanadiumkarbid herzustellen und auf Supraleitung zu untersuchen.

Ausgangsmaterial waren im Zonenschmelzverfahren hergestellte unterstöchiometrische Vanadiumkarbideinkristalle mit NaCl-Struktur. Die Kristalle hatten ein C/V-Atomzahlenverhältnis von 0,88, das durch chemische Analyse bestimmt wurde.

Durch Implantation von Kohlenstoffionen mit verschiedenen Energien und Fluenzen wurde in einer etwa 1300 Å dicken Schicht unter der Kristalloberfläche das C/V-Atomzahlenverhältnis in einem Bereich zwischen 0,88 und 1,24 variiert. Art und Ausmaß der bei der Implantation verursachten Strahlenschädigung wurden anhand von Rückstreuenspektren gechannelter $^4\text{He}^+$ -Ionen bestimmt. In isochronen Erholungsprogrammen wurde die Strahlenschädigung ausgeheilt. Mit Hilfe der Rückstreuanalyse wurde das C/V-Atomzahlenverhältnis y in den implantierten und angelassenen Schichten mit einem mittleren relativen Fehler von $\pm 3\%$ bestimmt.

Bei einer Anlaßtemperatur von etwa 950°C beginnt die Strahlenschädigung auszuheilen und der implantierte Kohlenstoff aus der Schicht zu diffundieren. In Schichten mit C/V-Atomzahlenverhältnissen $y \leq 1,02$ sind diese Vorgänge bei etwa 1150°C abgeschlossen.

Um Supraleitung in den Kristallen festzustellen, wurde der Widerstand bis zu einer Temperatur von 1,2 K gemessen. Durch Anwendung der Lock-in-Verstärkertechnik konnten Spannungsabfälle von 3 nV an der Probe gemessen werden; dadurch wurde die Verwendung von kleinen Meßströmen bis 10 A/cm² möglich.

Bei den Proben, die sich bei der Implantation auf Raumtemperatur befanden, wurde keine Supraleitung bei Temperaturen oberhalb von 1,2 K festgestellt. Auch die nachträglich angelassenen Proben zeigten keine Supraleitung.

Dagegen wurden Proben, die sich während der Implantation auf einer Temperatur zwischen 500°C und 850°C befanden und ein C/V-Atomzahlenver-

hältnis von mindestens 0,92 in der implantierten Schicht aufwiesen, supraleitend mit Übergangstemperatur oberhalb von 1,2 K. Mit zunehmender Implantationstemperatur nahm die Übergangstemperatur T_c zu und erreichte bei 850°C und einem C/V-Atomzahlenverhältnis y von 1,00 einen maximalen Wert von 3,2 K.

Mit Hilfe der Channelingtechnik konnte festgestellt werden, daß es sich bei der Strahlenschädigung in heiß implantierten Proben um langreichweitige Gitterverspannungen handelt. Bei den bei RT implantierten Proben lag dagegen ein erheblicher Teil der Strahlenschädigung in Form von Zwischengitteratomen sowie Zwischengitteragglomeraten vor.

Aus der maximalen Übergangstemperatur, sowie der Phononenzustandsdichte ¹⁸⁾ von $VC_{0,88}$ wurde mit Hilfe der von Allen und Dynes ⁶⁴⁾ modifizierten analytischen Ausdrücke von McMillan ⁶⁵⁾ eine Elektron-Phonon-Kopplungskonstante $\lambda = 0,46$ bestimmt.

Literaturverzeichnis

- 1) D.W. Bloom, L. Finegold, R.G. Lye, R. Radebaugh, J.D. Siegwarth; Phys. Lett. 33 A, 137 (1970).
- 2) N. Pessall, J.K. Hulm, M.S. Walker; Westinghouse Research Laboratories, Final Report AF 33 (615) 2729 (1967).
- 3) E. Rudy, Elisabeth Rudy, F. Benesovsky; Planseebericht für Pulvermetallurgie 10, 42 (1962).
- 4) E.K. Storms; "The Refractory Carbides", Academic Press, New York, 1967.
- 5) L.M. Adelsberg, L.H. Cadolf; J. Am. Ceram. Soc. 51, 213 (1968).
- 6) E.K. Storms, R.J. McNeal; The Journal of Phys. Chem. 66 1401 (1962).
- 7) W.S. Williams; High Temp.-High Press. 4, 627 (1972).
- 8) L.W. Shacklette, W.S. Williams; Phys. Rev. B7, No. 12, 5041 (1973).
- 9) J.D. Venables, D. Kahn, R.G. Lye; Phil. Mag. 18, Ser. 8, 177 (1968).
- 10) M.H. Lewis, J. Billingham; Phil. Mag. 29, No. 2, 241 (1974).
- 11) C. Froidevaux, D. Rossier; J. Phys. Chem. Solids 28, 1197 (1967).
- 12) H. Goretzki; Phys. Stat. Sol. 20, K 141 (1967).
- 13) L.E. Toth, E. Rudy, J. Johnson, E.A. Parker; J. Phys. Chem. Solids, 26, 517 (1965).
- 14) U. Haufe, G. Kerker, K.H. Bennemann; Sol. Stat. Comm. 17, 321 (1975).
- 15) K. Schwarz, P. Weinberger; J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 8, L 01 (1975).
- 16) G.D. Gaspari, B.L. Gyorffy; Phys. Rev. Lett. 28, 801 (1972).
- 17) R. Evans, G.D. Gaspari, B.L. Gyorffy; J. Phys. F: Metal Phys. 3, 39 (1973).
- 18) W. Reichardt, F. Gompf; private Mitteilung.
- 19) B.M. Klein, W.A. Papaconstantopoulos; Phys. Rev. Lett. 32, 1193 (1974).
- 20) H. Winter, G. Ries; Z. Physik B24, 279 (1976).
- 21) B.T. Matthias; Superconductivity in d- and f-Band Metals, AIP Conf. Proc. No. 4, edited by D.H. Douglass, jr.
- 22) G. Gladstone, M.A. Jensen, J.R. Schrieffer; Superconductivity II, edited by R.D. Parks.

- 23) L.E. Toth; Transition Metal Carbides and Nitrides, Series: Refractory Materials, Academic Press.
- 24) L.N. Large, W.S. Whitlock; Proc. Phys. Soc. 79, 148 (1962).
- 25) M.T. Robinson, O.S. Oen; Proceedings of the Conference "Le bombardement ionique", Ed. J.J. Trillat, C.N.R.S. Paris (1962).
- 26) J. Lindhard; Dansk. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34, 14 (1965).
- 27) D.V. Morgan; Channeling: Theory, Observation and Applications, Pub. J. Wiley and sons (1973).
- 28) J.W. Mayer, L. Eriksson, J.A. Davies; Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, New York (1970).
- 29) F. Eisen, Channeling in Solids, Herausgeb. D.V. Morgan (John Wiley and Sons, England, 1973) Kap. 14.
- 30) O. Meyer, G. Linker, B. Kraeft; Thin Solid Films, 19, 217-226 (1973).
- 31) W.H. Bragg, R. Kleeman, Phil. Mag. 10, 317 (1905).
- 32) J.F. Ziegler, W.K. Chu; Proc. of the Int. Conf. on Ion Beam Surface Layer Analysis, Yorktown Heights, 281 (1973).
- 33) H. Grahmann; Dissertation, MPI für Kernphysik, Heidelberg (1974).
- 34) J.F. Ziegler, B.L. Crowder, IBM-Report RC 3 551.
- 35) O. Meyer, J. Gyulai, J.W. Mayer; Surface Science 22 (1970) 263-276.
- 36) G. Linker, O. Meyer, M. Gettings; Thin Solid Films 19 (1973), 177-185.
- 37) K.-G. Langguth, G. Linker, J. Geerk; Proc. Int. Conf. Ion Beam Surface Layer Analysis, Karlsruhe (1975), ed. O. Meyer, G. Linker, F. Käppeler, 273.
- 38) D.I. Porat, K. Ramavataram; Proc. Phys. Soc. 78, 1135 (1961).
- 39) R.A. Langley, R.S. Blewer; Nucl. Instr. Meth. 132, 109 (1976).
- 40) J.F. Ziegler, W.K. Chu, J.S.-Y. Feng; Appl. Phys. Lett. 27, 387 (1975).
- 41) W. Pietsch, U. Hanser, W. Neuwirth; Nucl. Instr. Meth. 132, 79 (1976).
- 42) R. Behrisch, J. Roth; Proc. Int. Conf. Ion Beam Surface Layer Analysis, Karlsruhe (1975), ed. O. Meyer, G. Linker, F. Käppeler, 539, Ref. 9-30.
- 43) P.P. Pronko, J. Böttiger, J.A. Davies, J.B. Mitchell; Rad. Eff., Vol. 21, 25 (1974).
- 44) P.P. Pronko, K.L. Merkle; Proc. Int. Conf. Appl. of Ion Beams to Metals, Albuquerque, N.M., 481 (1973).
- 45) L.C. Feldman, J.W. Rogers; J. Appl. Phys. 41, 3376 (1970).

- 46) F.H. Eisen, B. Welch, J.E. Westmoreland, J.W. Mayer; Proc. of the Int. Conf. on Atomic Collisions Phenomena in Solids, Brighton, Sussex (1969), Herausgeb.: D.W. Palmer, M.W. Thomson, P.D. Townsend, Amsterdam, North Holland, S. 111 (1970).
- 47) J.E. Westmoreland, J.W. Mayer, F.H. Eisen, B. Welch; Rad. Eff. 6, 161 (1970).
- 48) R.R. Hart; Rad. Eff., 6, 51 (1970).
- 49) J. Böttiger, F.H. Eisen; Proc. of the Int. Conf. on Ion Beam Surface Layer Analysis, Yorktown Heights, 239 (1973).
- 50) R.D. Edge, R.L. Dixon; Proc. of the Int. Conf. on Atomic Collisions Phenomena in Solids, Ed.: D.W. Palmer, M.W. Thomson, P.D. Townsend, Amsterdam, North Holland, 435.
- 51) J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiøtt; Mat. Fys. Med. Dan. Vid. Selsk. 33, Nr. 14 (1961).
- 52) G. Linker, Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, KFK 2357, 86 (1975/76).
- 53) J.F. Gibbons, W.S. Johnson, S.W. Mylroie; Projected Range Statistics, Semiconductors and Related Materials, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Distr. by Halsted Press.
- 54) W.S. Johnson, J.F. Gibbons; Proj. Range Statistics in Semiconductors, Stanford University (1969).
- 55) J.H. Ormrod, H.E. Duckworth; Can. J. Phys. 41, 1424 (1973).
- 56) J. Geerk, K.-G. Langguth, Solid State Comm., Sommer 77.
- 57) G. Linker, M. Gettings, O. Meyer; Proc. Int. Conf. on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials, Yorktown Heights, New York, Plenum Press (1972).
- 58) G. Linker, O. Meyer; Sol. Stat. Comm. 20, 695 (1976).
- 59) P.P. Pronko, J. Böttiger, J.A. Davies, J.B. Mitchell; Rad. Eff. 21, 25 (1974).
- 60) D.K. Sood, G. Dearnaley; Int. Conf. on Applications of Ion Beams to Materials, Warwick (1975), Herausgeb.: G. Carter, J.S. Colligon, W.A. Grant.
- 61) N. Pessall, R.E. Gold, H.A. Johansen; J. Phys. Chem. Sol. 29, 19 (1968).
- 62) J.K. Hulm, W.S. Walker, N. Pessall; Physica 55, (1971).

- 63) G. Tamman, K. Schönert; Z. Anorg. Allgem. Chem. 122, 27/43, 28 (1922).
- 64) P.B. Allen, R.C. Dynes; Phys. Rev. B12, 905 (1975).
- 65) W.L. McMillan; Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- 66) Eliashberg; Sov. Phys. JETP, Vol. 11, Nr. 6, 696 (1960).
- 67) A.M. Clogston, V. Jaccarino, Y. Yafet; Phys. Rev. 134, A 650 (1964).
- 68) W. Reichardt; private Mitteilung.
- 69) J.C. Phillips; Superconductivity in d- and f-Band Metals, AIP Conf. Proc. No. 4, ed. by D.H. Douglass, jr.
- 70) A.L. Giorgi, E.G. Szklarz, E.K. Storms, A.L. Bowman, B.T. Matthias; Phys. Rev. 125, 837 (1962).
- 71) A. Neckel, P. Rastl, K. Schwarz, R. Eibler-Mechtler; Zeitschr. f. Naturforschung, 29 a, 107 (1974).

Tabelle 2

Proben Nr.	Ion	T _I [°C]	Implantation								Anlassen															
			Fluenz · 10 ¹⁶ [cm ⁻²]	Energie [keV]	Strom- dichten [μA/cm ²]	P _I [Torr]	C/V Atom- verh.	S	T _c [K]	ΔT _c [K]	T _A [°C]	P _A [Torr]	t _A [s]	C/V Atom- verh.	S	T _c [K]	ΔT _c [K]									
VC(1)	C ⁺	RT	3,6	50	6,4	≤ 8 · 10 ⁻³	1,00												840	≤ 7 · 10 ⁻⁸	200	1,02	,52			
			5,5	90	4,5														980	≤ 2 · 10 ⁻⁷	200	0,97	,32			< 1,2
			9,7	160	6,4														1130	≤ 4 · 10 ⁻⁷	200	0,88	,02			< 1,2
VC(1)	C ⁺	RT	3,2	50	5,1	≤ 1 · 10 ⁻⁷	1,02	0,56	< 1,2										880	≤ 5 · 10 ⁻⁷	200	1,02	,52	< 1,2		
			5,5	90	5,6														970	≤ 4 · 10 ⁻⁷	200	0,98	,43	< 1,2		
			9,7	160	6,6																					
VC(6)	C ⁺	RT	6,2	50	5,7	≤ 2 · 10 ⁻⁷	1,20	0,65	< 1,2										940	≤ 2 · 10 ⁻⁷	200	1,17	,57	< 1,2		
			10,5	90	7,6														1100	≤ 7 · 10 ⁻⁷	200	0,91	,10	< 1,2		
			18,7	160	7,6																					
VC(5)	C ⁺	RT	4,9	50	6,4	≤ 2 · 10 ⁻⁷	1,17	0,65	< 1,2										1100	≤ 2 · 10 ⁻⁶	200	1,10	,58	< 1,2		
			8,4	90	7,6														1000	≤ 3 · 10 ⁻⁶	200	1,06	,48	< 1,4		
			15,0	160	7,6																					

Implantation											Anlassen						
Proben Nr.	Ion	T _I [°C]	Fluenz · 10 ¹⁶ [cm ⁻²]	Energie [keV]	Stromdichten [μA/cm ²]	p _I [Torr]	C/V Atomverh.	S	T _c [K]	ΔT _c [K]	T _A [°C]	p _A [Torr]	t _A [S]	C/V Atomverh.	S	T _c [K]	T _c [K]
VC(2)	C ⁺	500	3,2 5,5 9,7	50 90 160	4,3 4,4 4,7	≤ 6 · 10 ⁻⁸	1,00	0,52	1,46	0,15							
VC(1)	C ⁺	580	3,2 5,5 9,7	50 90 160	4,9 5,0 5,7	≤ 8 · 10 ⁻⁷	0,99	0,52	2,02	0,2							
VC(6)	C ⁺	650	3,2 5,5 9,7	50 90 160	3,0 4,4 4,3	≤ 4 · 10 ⁻⁸	0,99	0,51	2,62	0,3							
VC(5)	C ⁺	650	6,4 10,1 19,3	50 90 160	3,2 4,5 4,6	≤ 8 · 10 ⁻⁸	1,08										
VC(2)	C ⁺	650	6,8 11,7 20,6	50 90 160	5,1 5,7 7,6	≤ 4 · 10 ⁻⁸	1,15	0,53	2,65	0,3	880	≤ 4 · 10 ⁻⁷	200	1,06	,53	1,5	0,3
VC(4)	C ⁺	720	3,2 5,5 9,7	50 90 160	2,8 3,8 4,1	≤ 4 · 10 ⁻⁸	0,99	0,47	2,89	0,2							
VC(3)	C ⁺	720	9,3 16,0 28,3	50 90 160	4,4 6,3 7,6	≤ 1 · 10 ⁻⁷	1,24	0,54	2,64	0,4	940	≤ 6 · 10 ⁻⁷	200	1,24	,53	< 1,2	

Implantation											Anlassen						
Proben Nr.	Ion	T _I [°C]	Fluenz · 10 ¹⁶ [cm ⁻²]	Energie [keV]	Stromdichten [μA/cm ²]	P _I [Torr]	C/V Atomverh.	S	T _C [K]	ΔT _C [K]	T _A [°C]	p _A [Torr]	t _A [s]	C/V Atomverh.	S	T _C [K]	ΔT _C [K]
VC(4)	C ⁺	750	3,2 5,5 9,7	50 90 160	4,9 7,0 7,7	≤ 5 · 10 ⁻⁸	1,02	0,46	3,06	0,2							
VC(5)	C ⁺	770	3,2 5,5 9,7	50 90 160	7,2 7,2 7,6	≤ 4 · 10 ⁻⁸	0,96	0,48	2,88	0,3							
VC(1)	C ⁺	810	3,2 5,5 9,7	50 90 160	5,1 5,1 6,8	≤ 4 · 10 ⁻⁸	1,00	0,44	3,2	0,15							
VC(6)	C ⁺	850	3,2 5,5 9,7	50 90 160	4,8 6,1 6,8	≤ 8 · 10 ⁻⁸	1,00	0,38	3,2	0,17							
VC(2)	C ⁺	850	3,2 5,5 9,7	50 90 160	4,9 5,2 5,2	≤ 5 · 10 ⁻⁸	0,96	0,34	2,9	0,38							
VC(5)	C ⁺	850	1,4 2,4 4,3	50 90 160	5,1 5,3 6,6	≤ 8 · 10 ⁻⁸	0,92	0,33	1,96	0,3							
VC(1)	Ne ⁺	850	3,5 4,9 9,2	90 150 260	3,5 3,4 4,5	≤ 3 · 10 ⁻⁸	12at.% Ne	0,7	1,2								

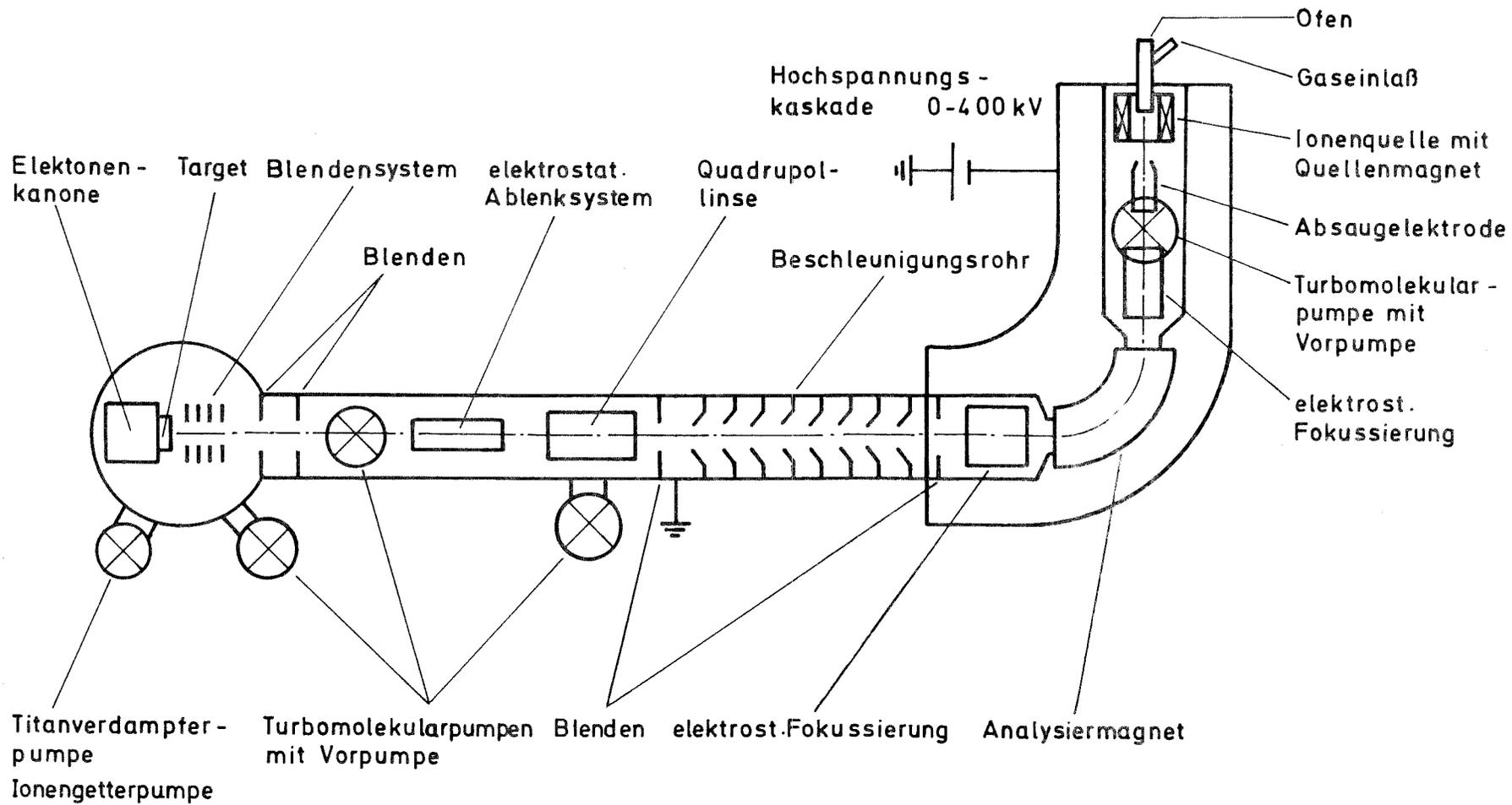


Abb. 1 Schematischer Aufbau der Implantationsanlage

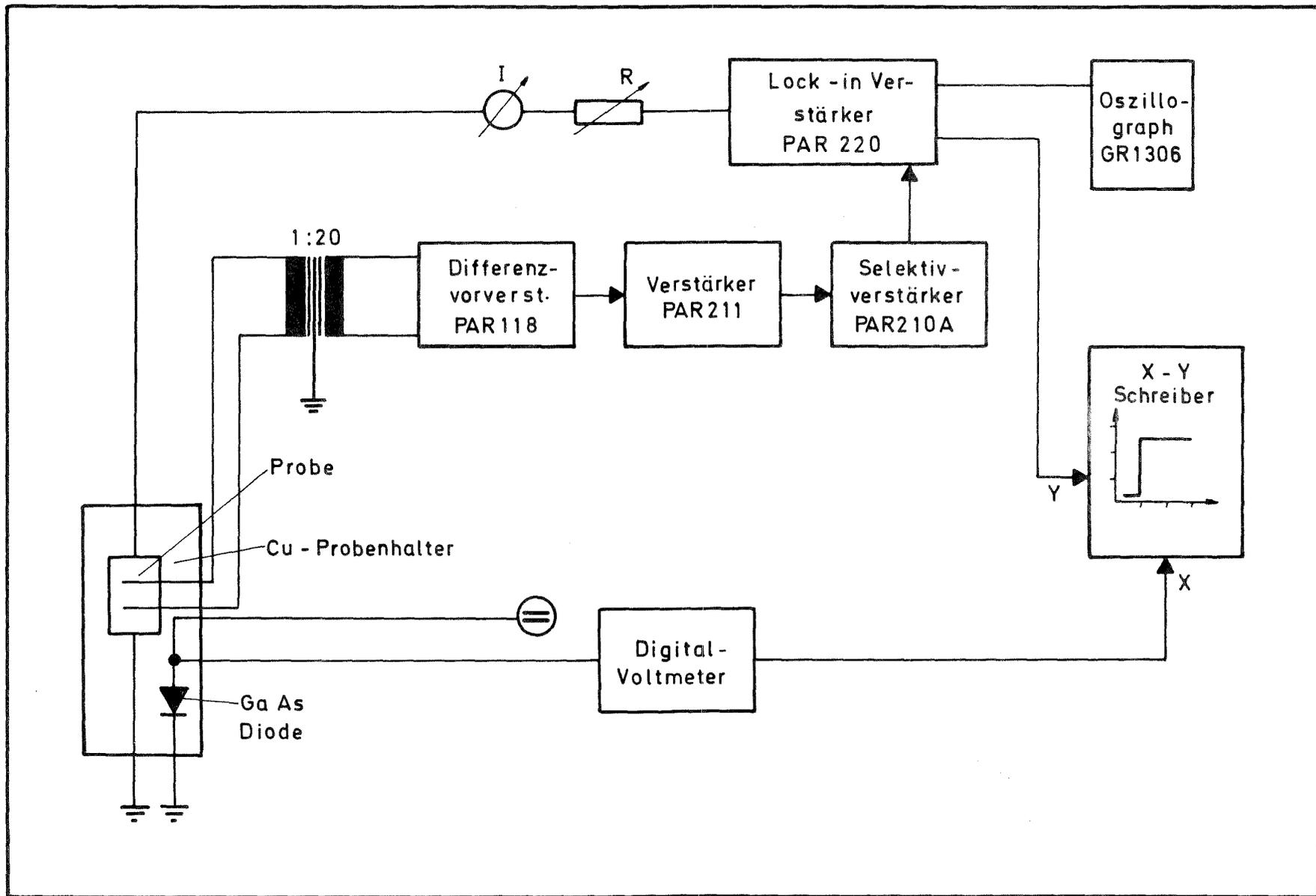


Abb. 2 Blockschaltbild der Elektronik zur T_c -Messung

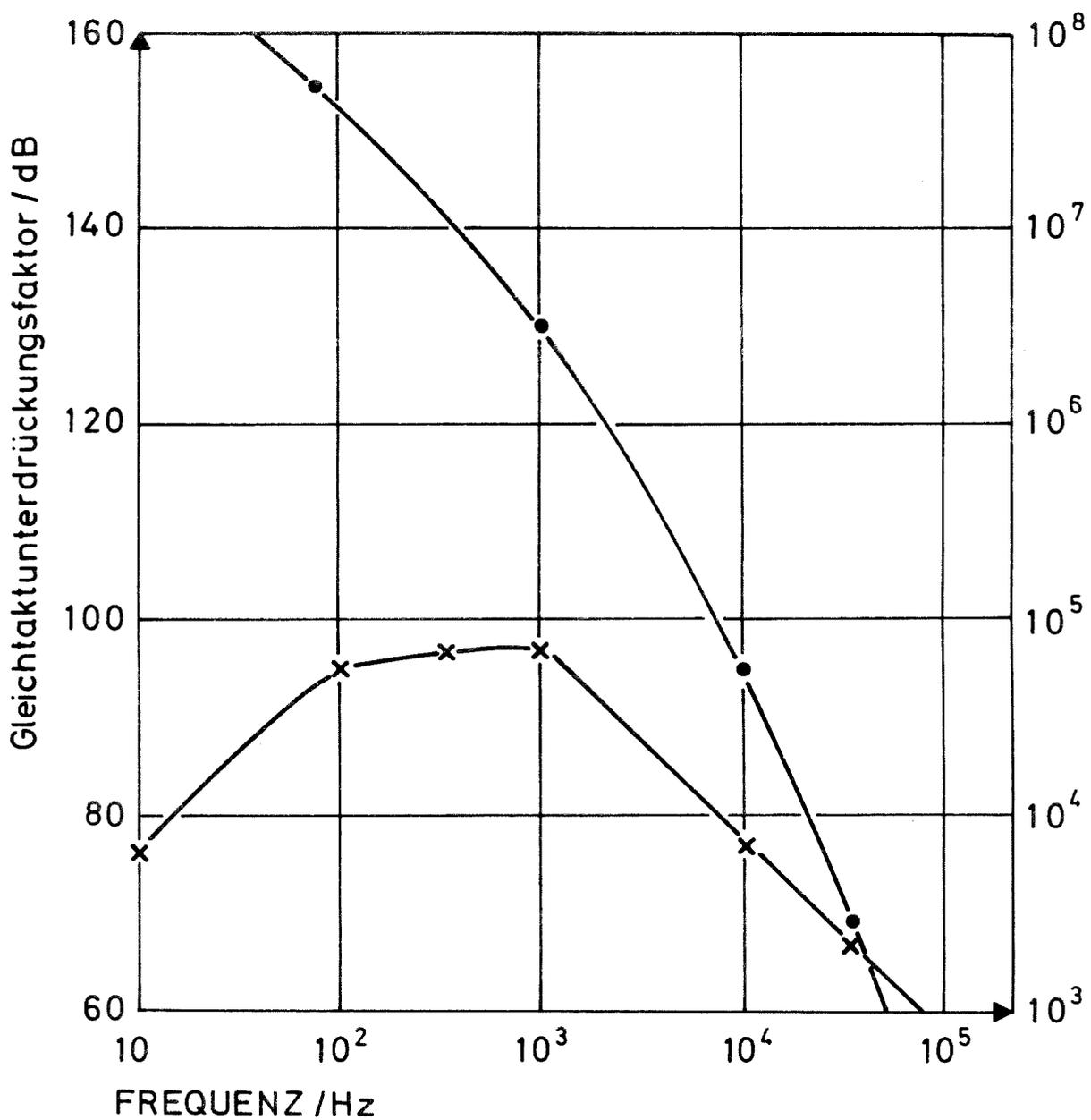


Abb. 3 Gleichtaktunterdrückungsfaktor des elektronischen Systems zur T_c -Messung als Funktion der Frequenz des Meßstromes:

- x ohne Transformator
- mit Transformator

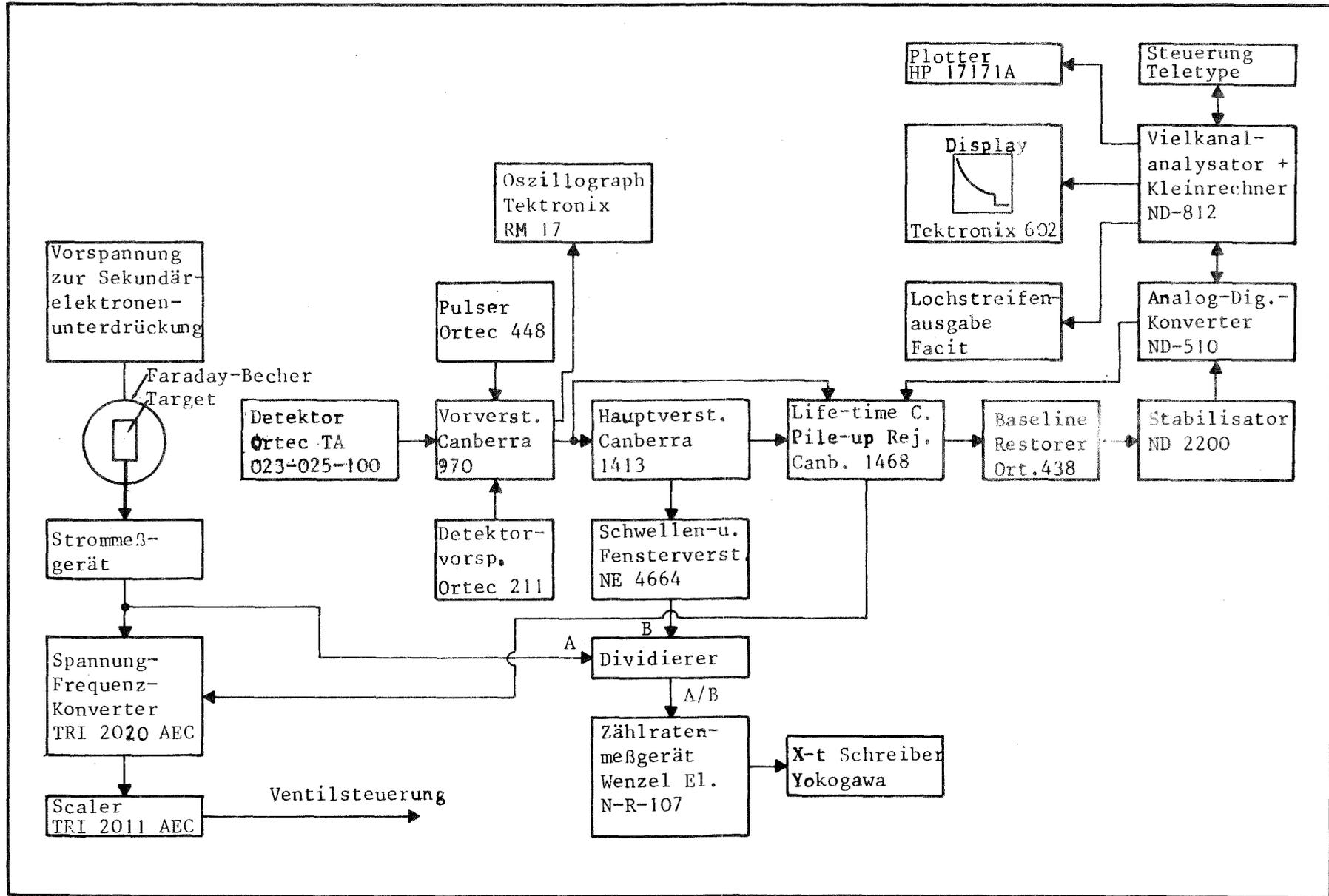


Abb. 4 Blockschaftbild der Rückstreu- und Channelingelektronik

VC_y - Target

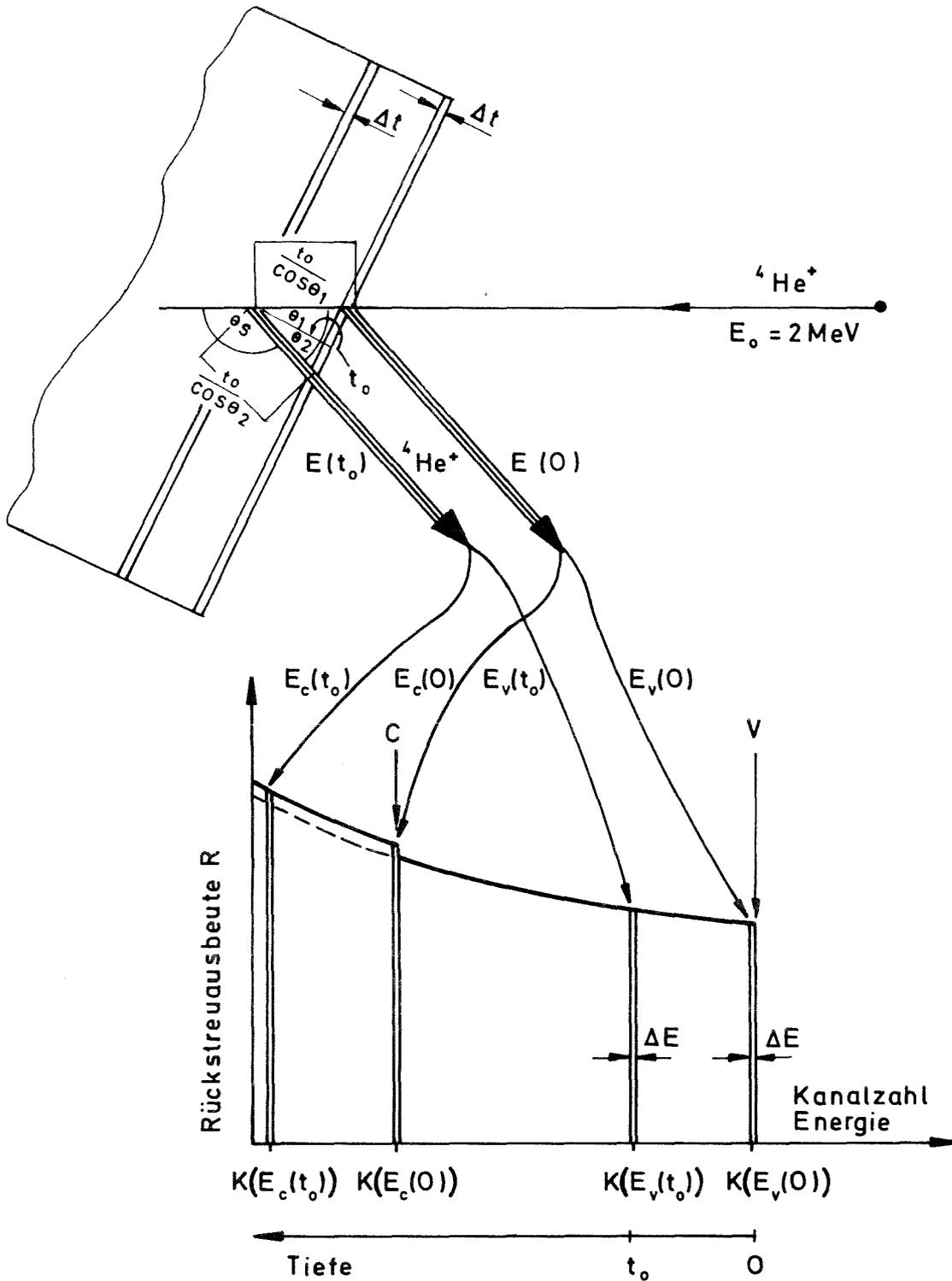


Abb. 5 Skizze zur Beschreibung von Rückstreupektrren (das Spektrum wird hier in vereinfachender Weise durch eine Kurve und nicht durch die Wiedergabe der einzelnen Meßwerte dargestellt).

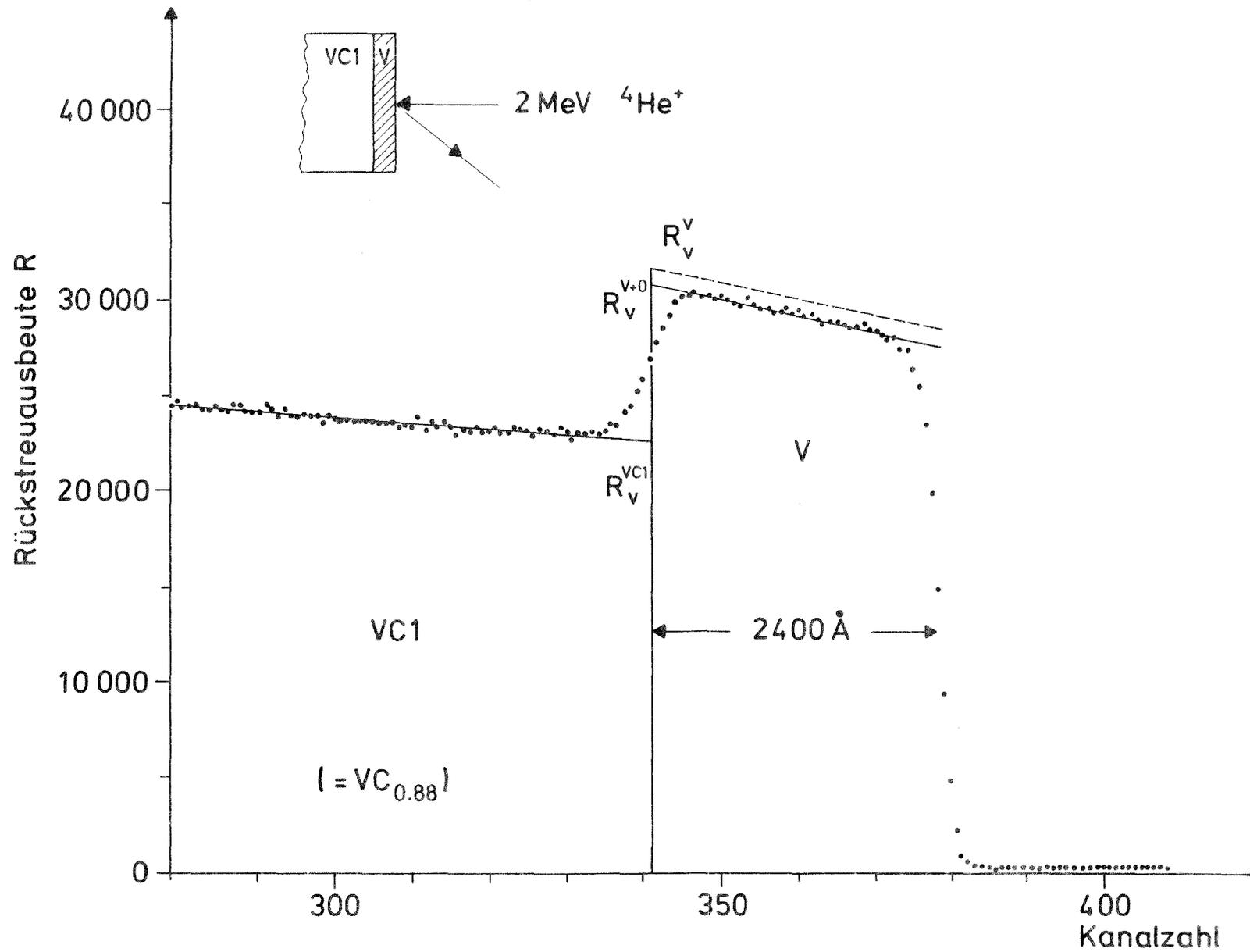


Abb. 6 Rückstreupektrum eines Vanadiumkarbidkristalls ($\text{VC}_{0,88}$) mit einer aufgedampften Vanadiumschicht von 2400 Å Dicke.

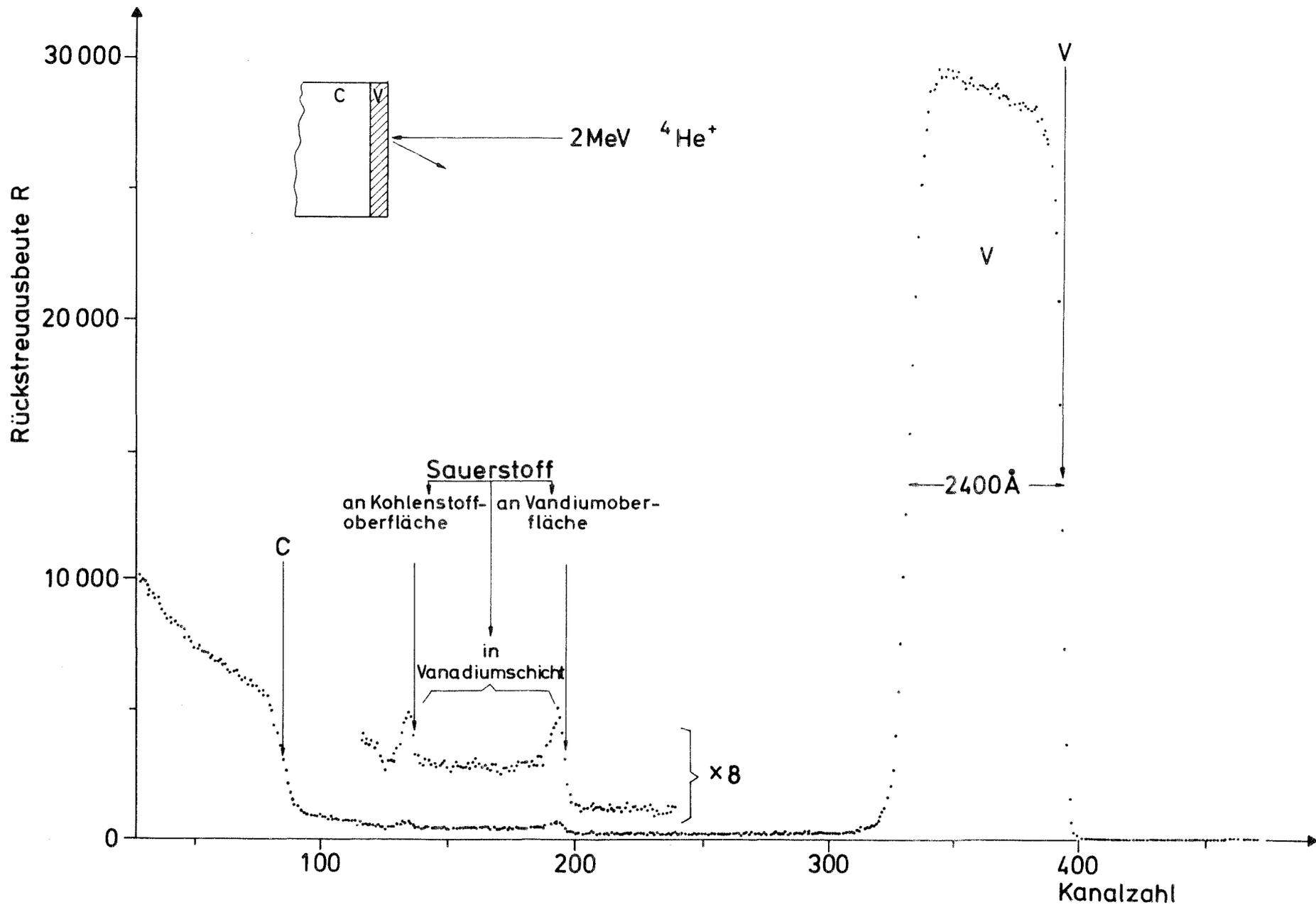


Abb. 7 Rückstreuenspektrum einer aufgedampften 2400 \AA dicken Vanadiumschicht auf einem Kohlenstoffsubstrat. (Ein Ausschnitt des Spektrums ist nochmals in 8facher Vergrößerung eingezeichnet).

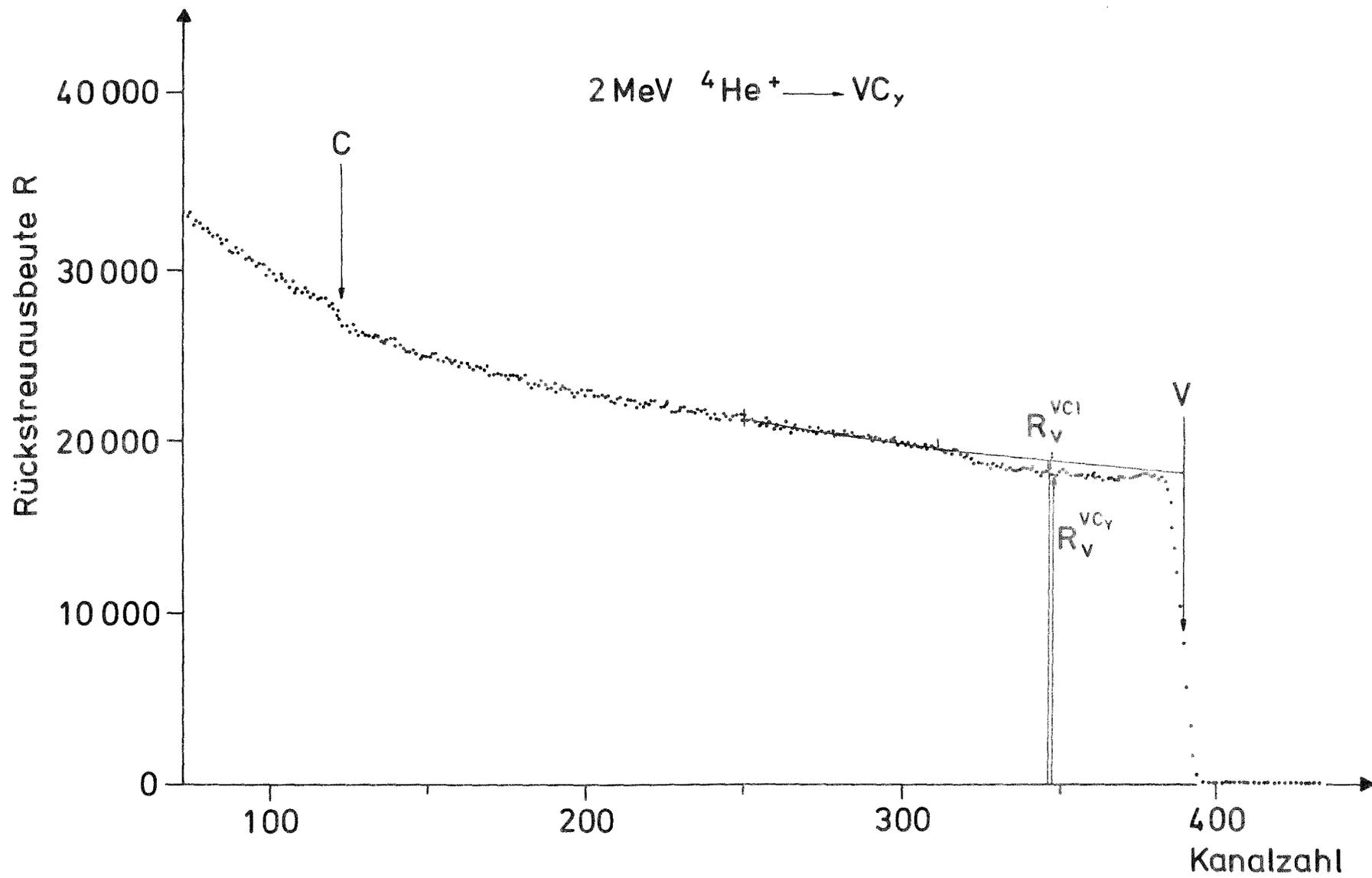


Abb. 8 Rückstreuungsspektrum eines implantierten Vanadiumkarbidkristalls zur Bestimmung des C/V-Atomzahlenverhältnisses

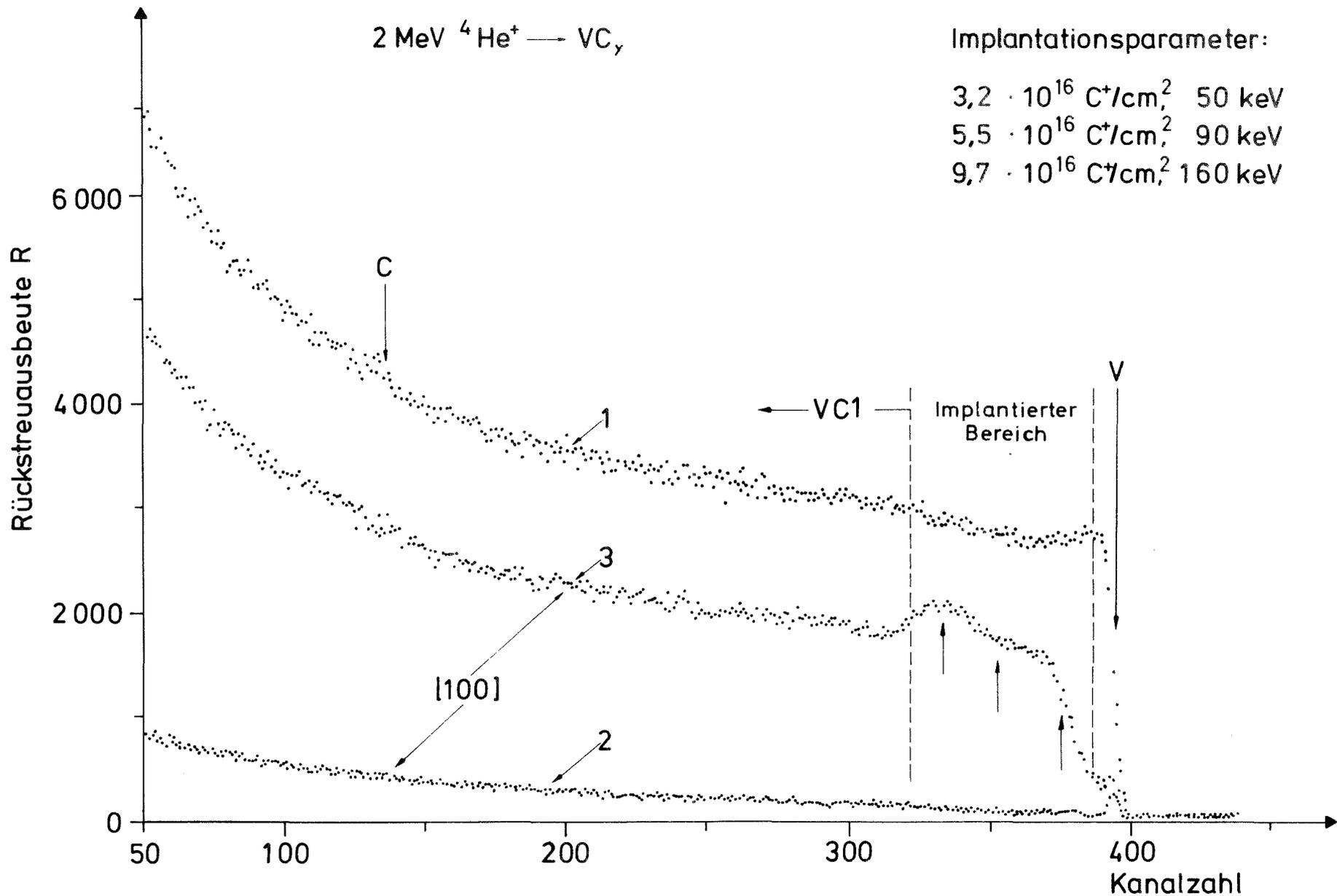


Abb. 9 Rückstreuenspektren eines Vanadiumkarbideinkristalls vor der Implantation (Spektrum 2) und nach der Implantation von Kohlenstoffionen (Spektren 1 und 3). Bei Messung der Spektren 2 und 3 war die $[100]$ -Achse des Kristalls parallel zur Einfallsrichtung der He^+ -Ionen ausgerichtet.

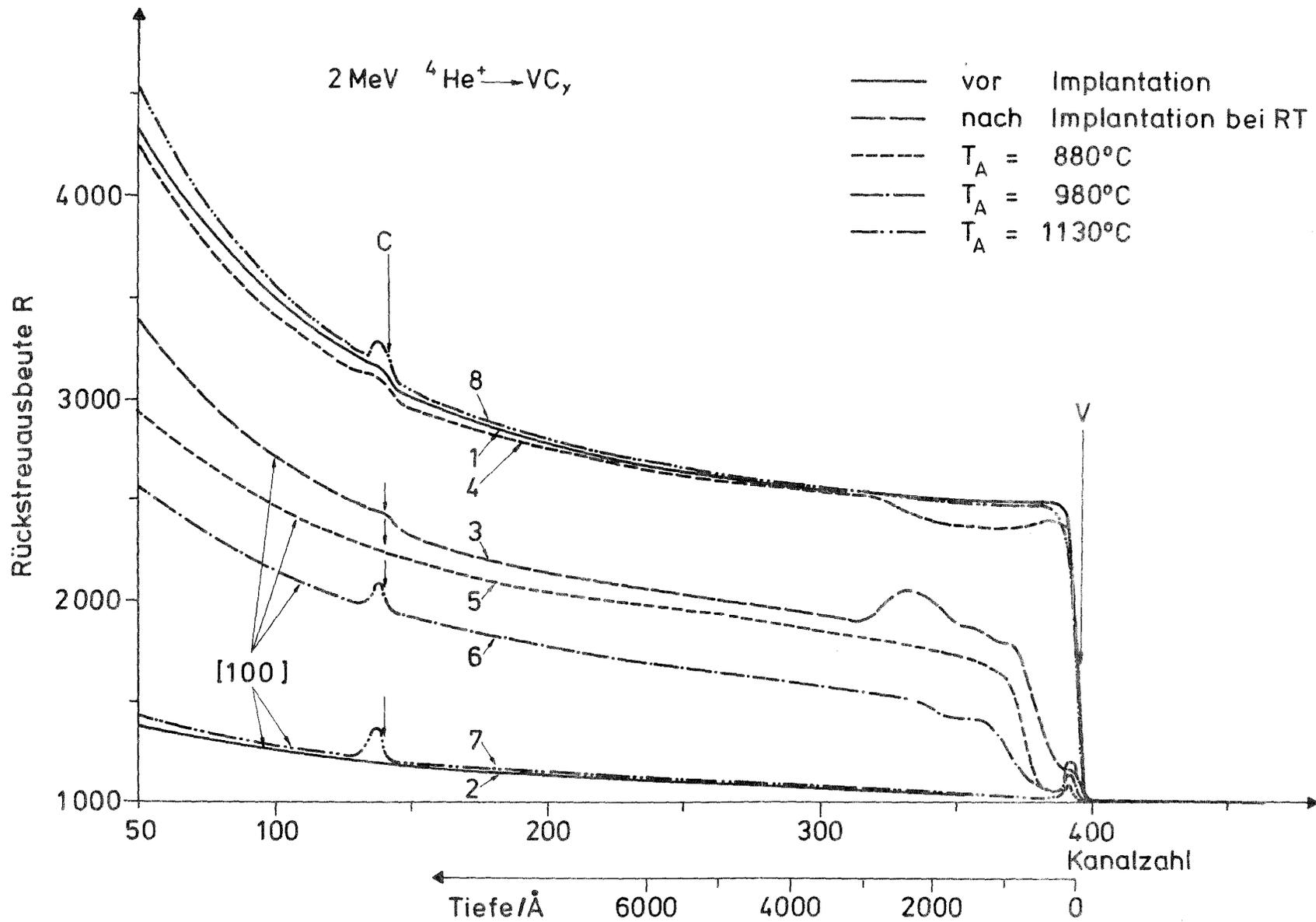


Abb. 10 Rückstreuenspektren eines Vanadiumkarbideinkristalls vor der Implantation (Spektren 1 und 2) und nach der Implantationen von Kohlenstoffionen (Spektren 3 und 4) sowie nach isochronen Anlassen mit zunehmender Temperatur T_A (Spektren 5 bis 8). Bei Messung der Spektren 2, 3 und 5 bis 7 war die [100]-Achse des Kristalls parallel zur Einfallsrichtung der He^+ -Ionen ausgerichtet.

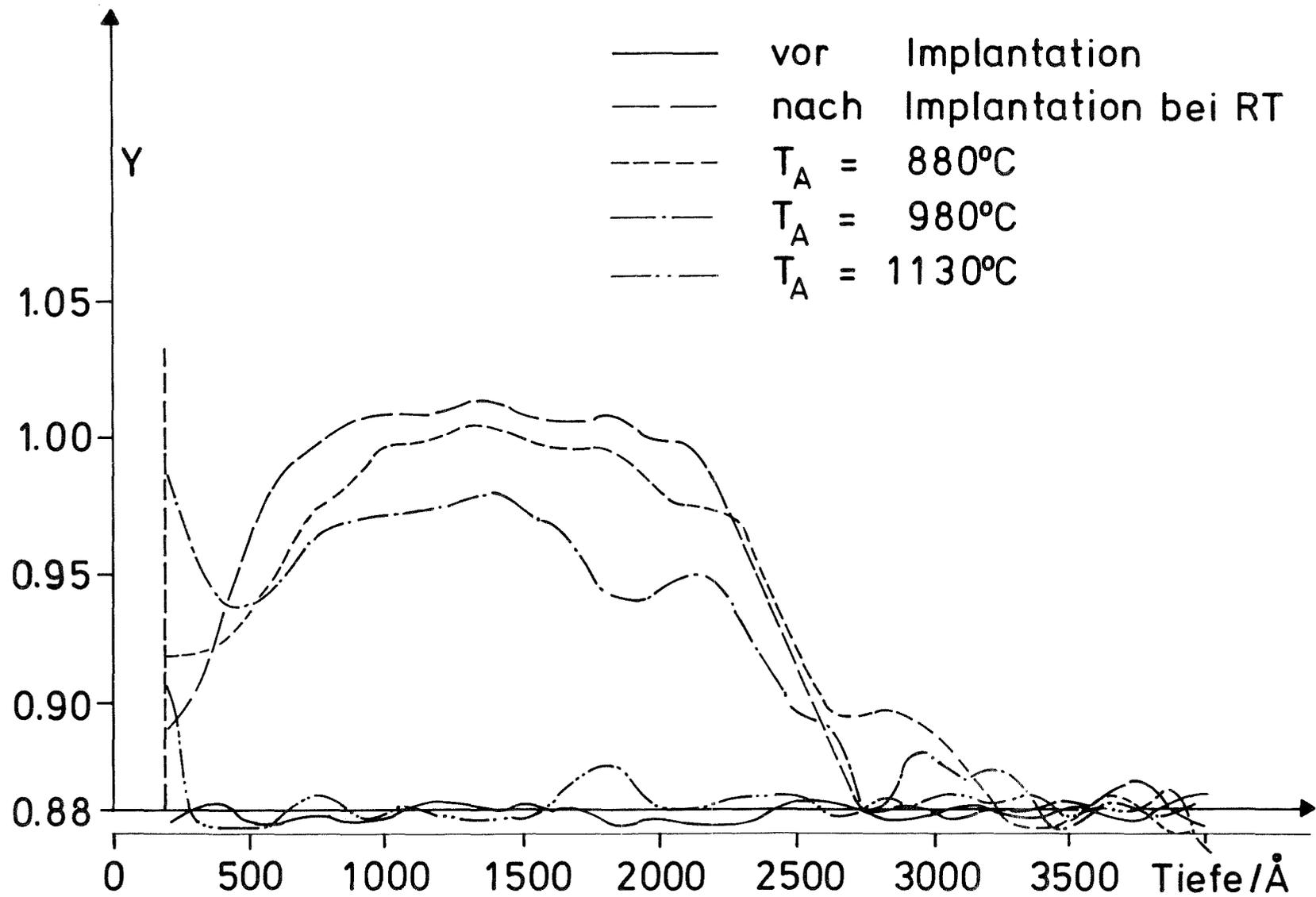


Abb. 11 C/V-Atomzahlenverhältnis y in Abhängigkeit von der Tiefe (= senkrechter Abstand von der Kristalloberfläche) vor der Implantation und nach der Implantation bei RT sowie nach isochronen Anlassen mit zunehmender Temperatur T_A

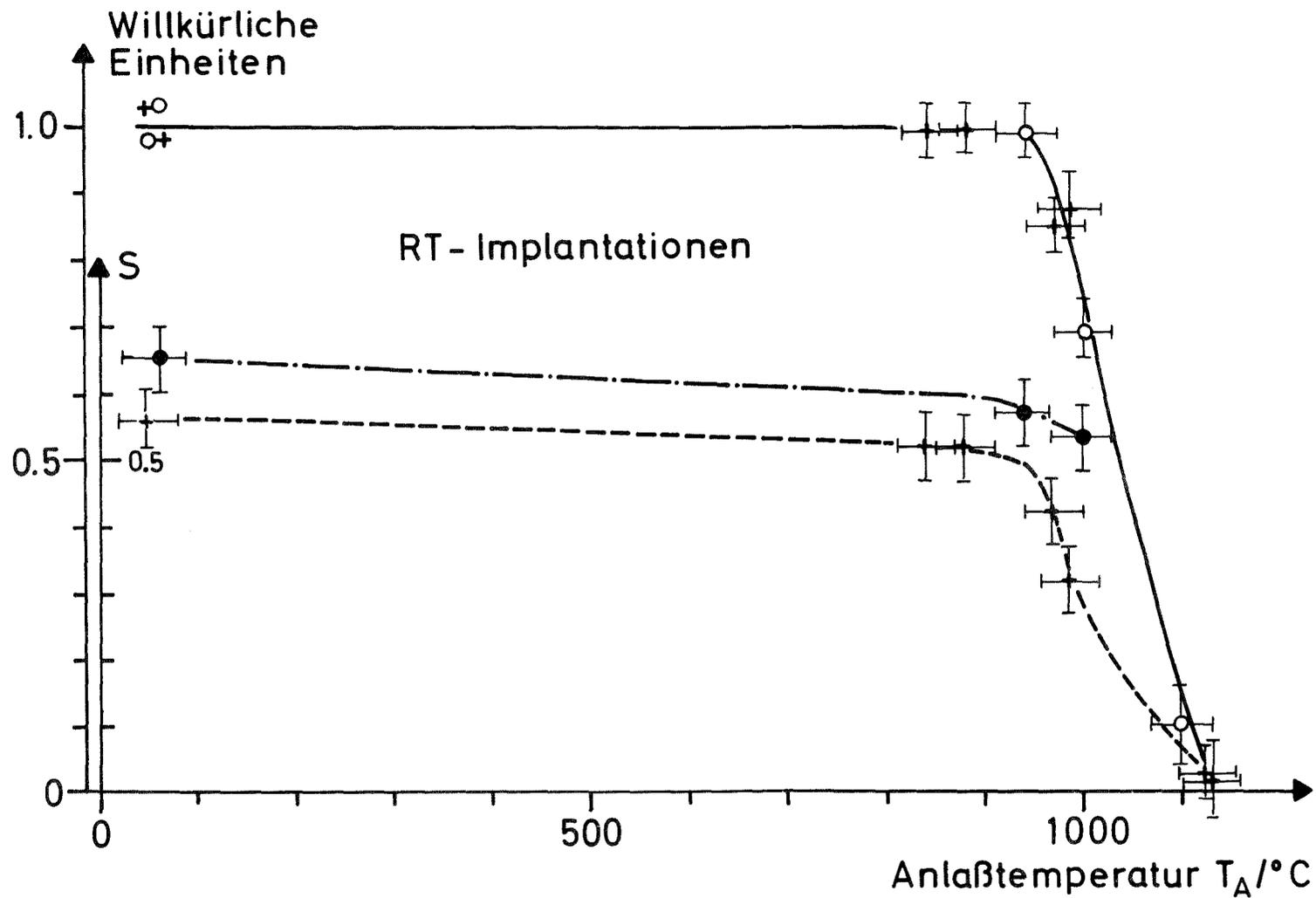


Abb. 12 Isochrone Erholung der Strahlenschädigung S für C/V-Atomzahlenverhältnisse von 1,17-1,2 (\bullet) und 1,00-1,02 (\dagger), sowie die Menge des im Kristall verbliebenen implantierten Kohlenstoffs (+,0) in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur T_A (zur besseren Übersicht sind die Meßpunkte durch Linien verbunden).

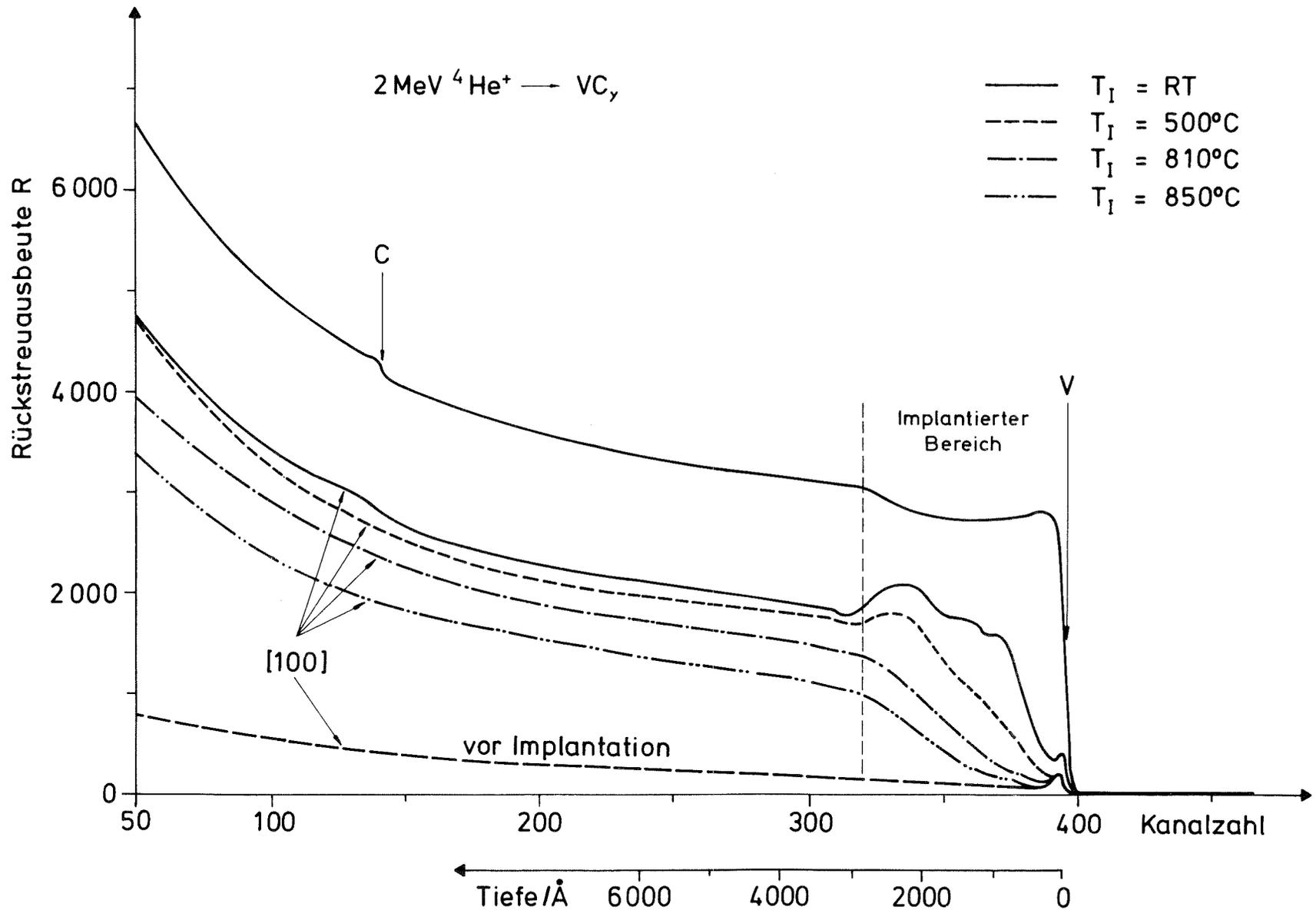


Abb. 13 Rückstreuenspektren von Vanadiumkarbideinkristallen vor der Implantation und nach der Implantation mit Kohlenstoffionen gleicher Menge und Energie bei verschiedenen Implantationstemperaturen T_I .

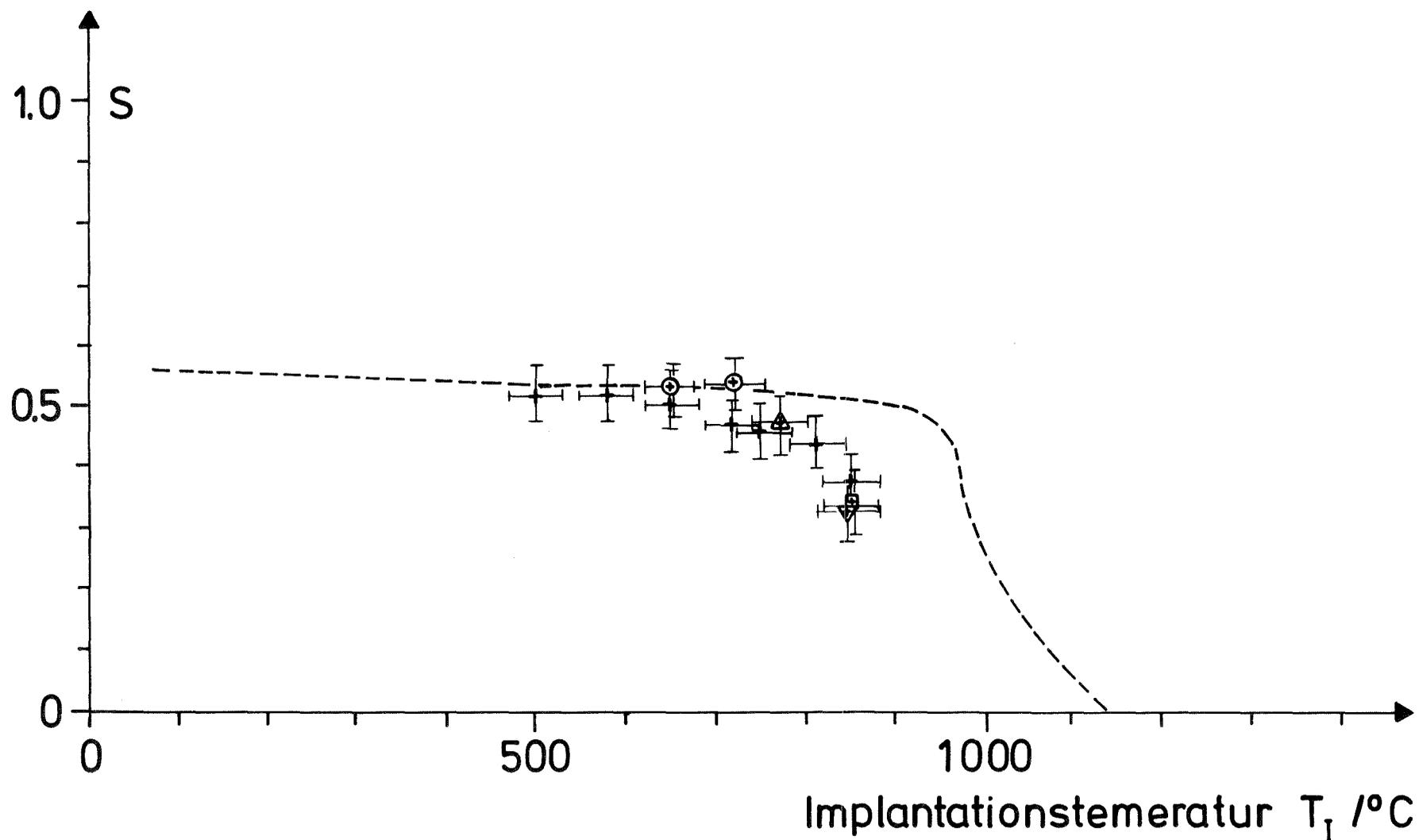


Abb. 14 Strahlenschädigung in Vanadiumkarbidkristallen nach Implantationen von Kohlenstoffionen in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur T_I . Starke Abweichungen des C/V-Atomzahlenverhältnisses von $y=1,00$ sind durch zusätzliche Symbole gekennzeichnet und sind aus Abb. 15b zu entnehmen (zum Vergleich ist nochmals der Verlauf der isochronen Erholung der Strahlenschädigung bei RT-implantiertem Vanadiumkarbid als Funktion der Anlaßtemperatur T_A eingezeichnet ($1,00 \leq y \leq 1,02$)).

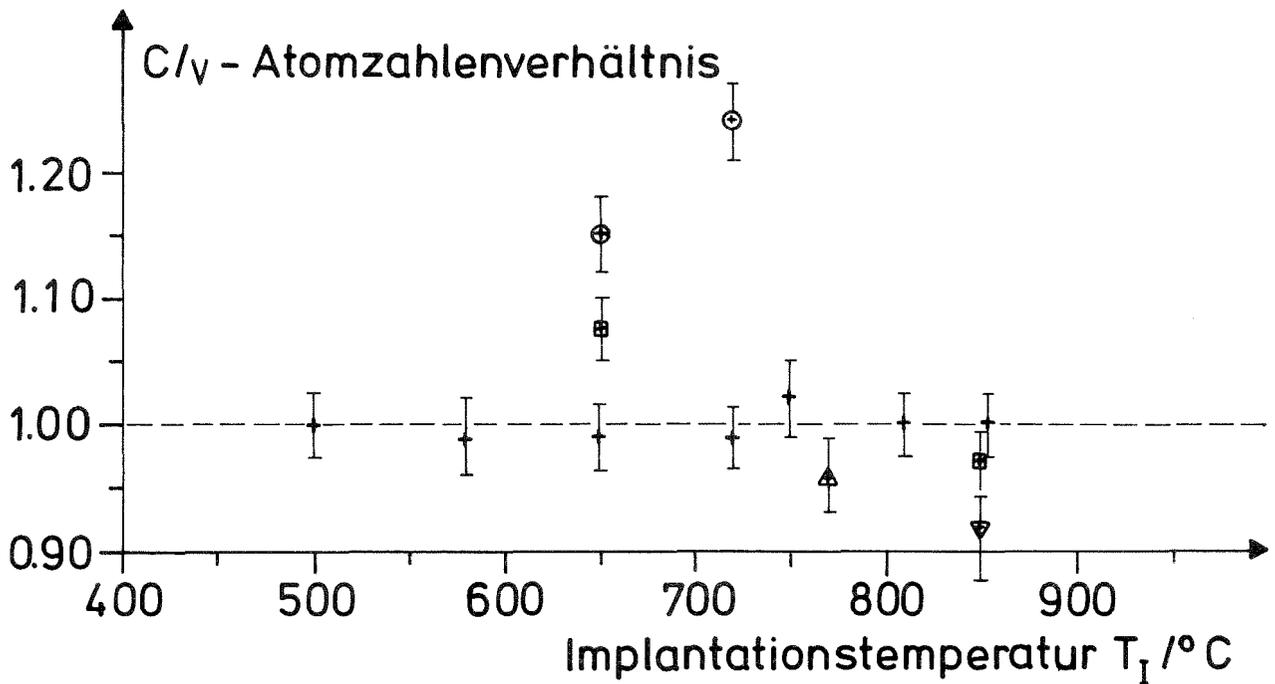
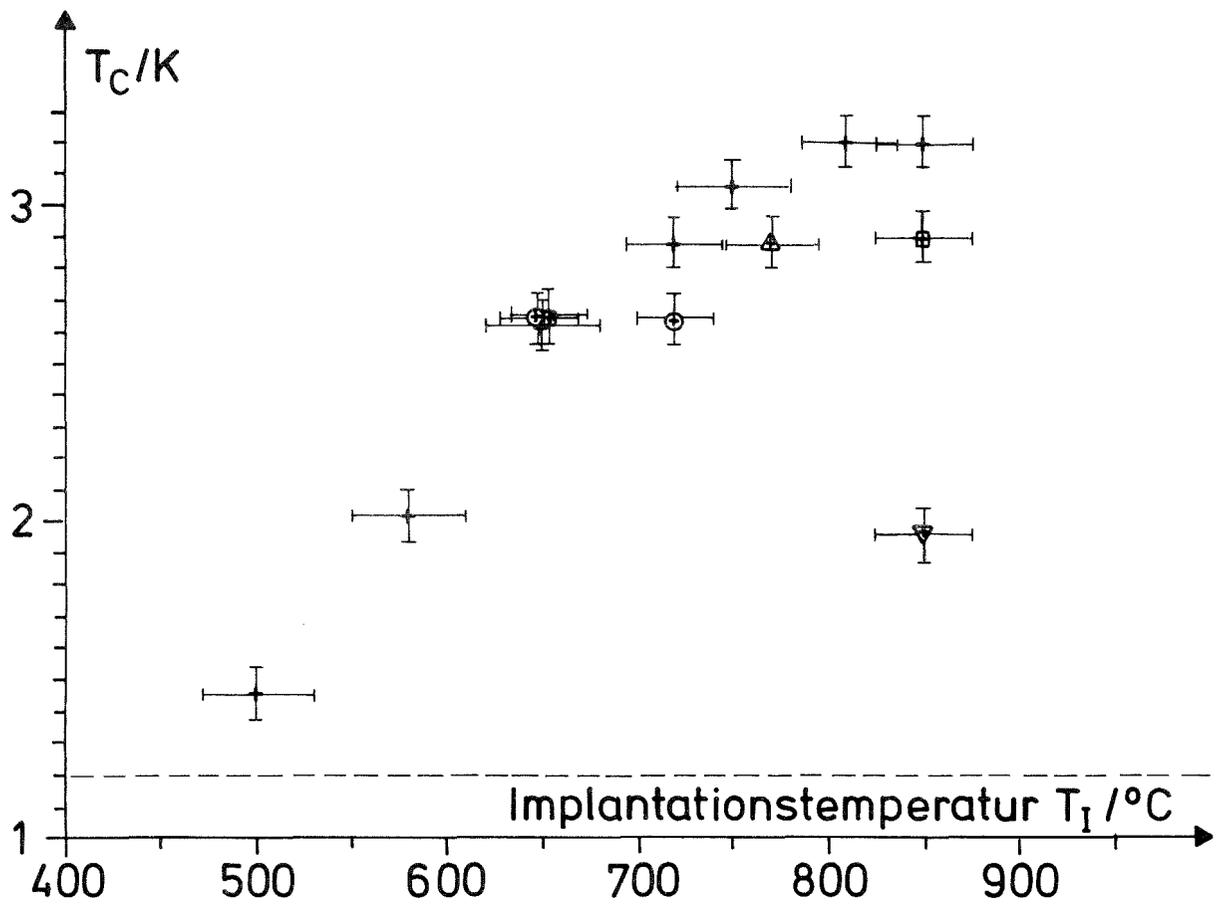


Abb. 15 Übergangstemperatur T_C a) und C/V-Atomzahlenverhältnis b) in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur T_I .