



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Der Einfluß von Wasserstoff
auf die Supraleitung
von Nichtübergangsmetallen**

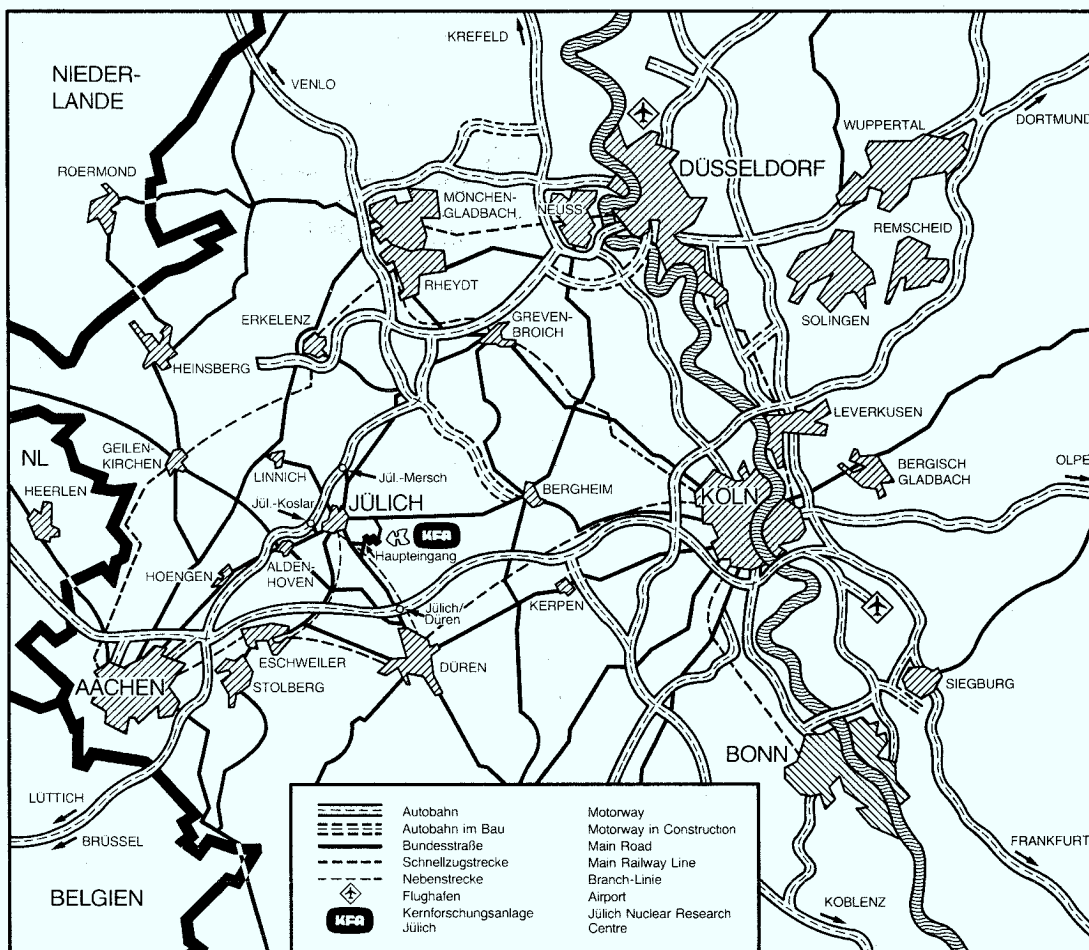
von

F. Ochmann

Jül - 1849

Mai 1983

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1849

Institut für Festkörperforschung Jülich - 1849

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d

Der Einfluß von Wasserstoff auf die Supraleitung von Nichtübergangsmetallen

von

F. Ochmann

Abstract

The aim of this work was to perform a systematic study of the hydrogen influence on the superconductivity of the non-transition elements Be, Zn, Cd, In, Sn, Tl and Pb. For hydrogen is almost insoluble in these metals it was introduced into the host lattices by ion implantation at low temperatures. In all cases the critical temperature could be enhanced. In comparison the implantation of deuterium also lead to an improved superconductivity. The observed isotope effects are not understood. By implantation of He those effects on the critical temperature were measured, which occur by radiation damage caused by H(D) implantation. The critical temperatures achieved in these experiments were always significantly smaller than those caused by H and D respectively. By an application of McMillan's theory it was possible to show that a phononic origin of the hydrogen effect can explain the experimental results.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung des Wasserstoffeinflusses auf die Supraleitung der Nichtübergangsmetalle Be, Zn, Cd, In, Sn, Tl und Pb durchgeführt. Da der Wasserstoff in diesen Metallen nahezu unlöslich ist, wurde er durch Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen in das Wirtsgitter eingebracht. In allen Fällen konnte dadurch die kritische Temperatur erhöht werden. Die in Vergleichsexperimenten durchgeführte Implantation von Deuterium führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Supraleitung, wobei die auftretenden Isotopeneffekte nicht verstanden sind. Durch Implantation von He wurden die Effekte auf die Sprungtemperatur gemessen, die bei der Implantation von H und D durch Strahlenschäden entstehen. Die dabei gemessenen Erhöhungen der kritischen Temperaturen waren in allen Fällen kleiner als die entsprechenden Werte nach H(D)-Implantation. Durch eine Anwendung der Theorie von McMillan konnte gezeigt werden, daß ein phononischer Einfluß des Wasserstoffs die experimentellen Resultate erklärt.

"Ich glaube aber ..., daß der eigentliche Zweck seines (des Weißen) Denkens ist, hinter die Kräfte des großen Geistes zu kommen. Ein Tun, das er selber mit dem wohlklingenden Titel "Erkennen" bezeichnet...

Er zerteilt alle ... Dinge, bis er an einen Punkt kommt, wo sich nichts mehr zerbrechen und zerteilen läßt. Obwohl dieser Punkt allemal der kleinste ist, so ist er doch zumeist der allerwesentlichste, denn er ist der Eingang zur höchsten Erkenntnis, die nur der große Geist besitzt. Dieser Eingang ist auch dem Papalagi (Weißen) verwehrt, und seine besten Zauberaugen haben noch nicht hineingeschaut.

Deshalb wird jeder, der allem Denken genau nachspürt, sicherlich herausfinden, daß er am Ende dumm bleibt und dem großen Geist die Antworten lassen muß, die er sich selber nicht geben kann."

Aus einer Rede des Südsee-Häuptlings
Tuiavii aus Tiavea, Samoa

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Supraleitung von Metall-Wasserstoff Systemen	3
2.1 Übergangsmetall-H	3
2.2 Al-H	6
2.3 Offene Fragen	7
3. Experimenteller Aufbau und Methodik	9
3.1 Ionenimplantation	9
3.2 Proben und Meßverfahren	11
4. Einfluß von H(D) auf die supraleitende Sprungtemperatur von Be, Zn, Cd, In, Sn, Tl und Pb	15
5. Zusammenfassende Diskussion	29
Anhang: Aufbau eines in situ Tieftemperatur Seemann-Bohlin Diffraktometers	38
Literaturverzeichnis	45

1. Einleitung

Die Geschichte der Metall-Wasserstoff Systeme reicht zurück bis 1866, als Graham die Absorption großer Mengen Wasserstoff in Palladium entdeckte. Seitdem ist diese Materialklasse unter vielen Aspekten interessant geworden. /1/

Auf die supraleitenden Eigenschaften wurde man aufmerksam als Satterthwaite und Toepke /2/ im Jahre 1970 für Th_4H_{15} eine kritische Temperatur $T_c = 9 \text{ K}$ fanden, ein Wert, der um den Faktor 6.5 über der kritischen Temperatur des reinen, kristallinen Thoriums liegt. Skoskiewicz /3/ konnte 1973 zeigen, daß Palladium durch den Zusatz von Wasserstoff supraleitend wird und Stritzker und Buckel /4/ erzielten durch Ionenimplantation von H und D eine Sprungtemperatur von 11 K für PdH und sogar von 17 K für PdCuH. /5/

Diese zunächst überraschenden Ergebnisse gaben zu einer Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen Anlaß. Interessant wurden die Systeme auch, weil man vermutete, daß das einfachste Element Wasserstoff eine der geringsten möglichen Änderungen des Wirtsmetalls verursachen sollte. Die erzielten Ergebnisse widersprechen dieser Annahme jedoch deutlich. Weder ist vorherzusagen, wie ein Supraleiter qualitativ auf die Anreicherung mit Wasserstoff reagiert, noch können gar quantitativ Änderungen von T_c ausgerechnet oder Unterschiede zwischen Wasserstoff und Deuterium, der Isotopeneffekt, angegeben werden.

Letztlich kann der Wasserstoff auf drei Parameter, die für die Supraleitung bestimmend sind, Einfluß nehmen:

- a) die Elektron-Phonon Wechselwirkung
- b) die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante
und
- c) das Phononenspektrum.

Für eine Klärung der Frage, ob Supraleitung in einem vorher normalleitenden Metall auftritt, ist es von Vorteil, die Zahl der relevanten Parameter zu reduzieren.

Die elektronische Struktur der Nichtübergangsmetalle ist verhältnismäßig einfach und ohne zu große Variation als Funktion der Energie.

Ein Beispiel zeigt die Abb. 1, wo die totalen elektronischen Zustandsdichten des Übergangsmetalls Palladium und des Nichtübergangsmetalls Blei im Vergleich dargestellt sind.

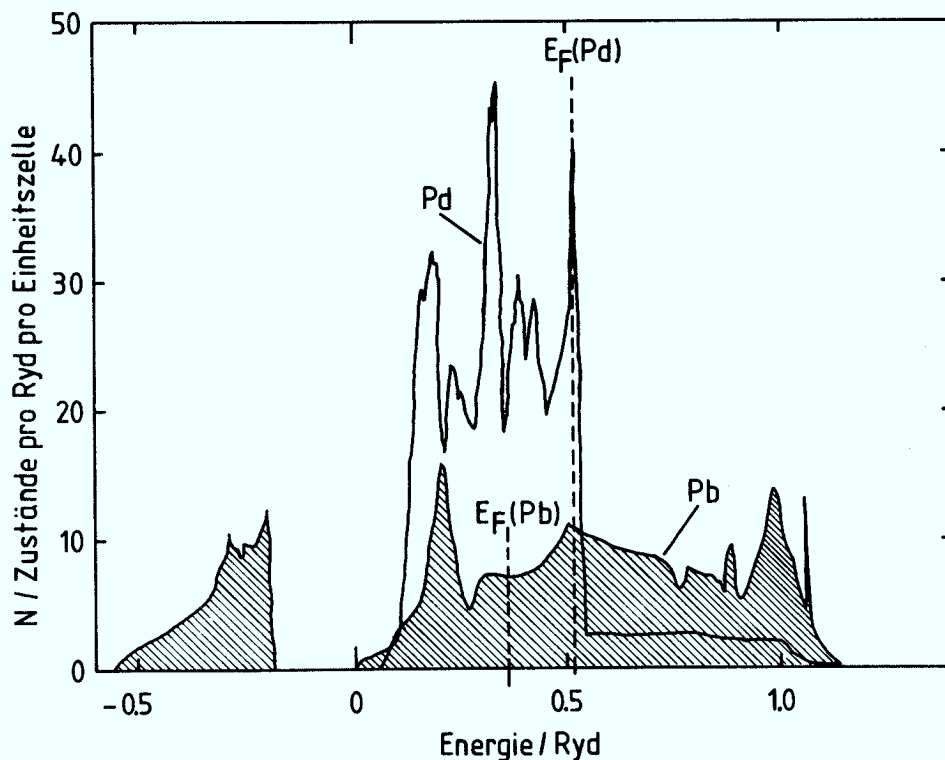


Abb. 1 Gerechnete elektronische Zustandsdichte N für Pd und Pb nach Papaconstantopoulos et al. /6,7/

Es ist deshalb zu vermuten, daß bei einfachen Metallen Änderungen der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante weniger Bedeutung für einen Einfluß auf die Sprungtemperatur T_c haben, als die phononischen Parameter der Supraleitung. Unter diesem Aspekt wurden die systematischen Untersuchungen über den Einfluß des Wasserstoffs auf supraleitende Nicht-Übergangsmetalle durchgeführt, die in der vorliegenden Arbeit dargestellt werden.

2. Supraleitung von Metall-Wasserstoff Systemen

2.1 Übergangsmetall-H

Supraleitung tritt in einem Material dann ein, wenn es über eine Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen zu einer anziehenden, paarbildenden Kraft zwischen den Leitungselektronen kommt, die eine Überwindung des abstoßenden Coulomb-Potentials ermöglicht. Die wesentlichen Parameter für diesen Zustand sind dann: die Zahl der beteiligten Elektronen, der Charakter der Gitterschwingungen und die Wechselwirkung zwischen beiden. So ergibt sich nach der BCS-Theorie /8/ die kritische Temperatur der Supraleitung als

$$(1) \quad T_c = 1.14 \theta_D \exp \left\{ -1/N(0) \cdot V \right\}$$

mit der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(0)$, der das Phononenspektrum charakterisierenden Debyetemperatur θ_D und dem effektiven paarbildenden Potential V . Trotz verschiedener näherer Beschreibungen dieses Potentials oder ganzer Umformulierungen der Theorie sind es letztlich immer die drei oben genannten Parameter, die für Supraleitung bestimmend sind.

Aufbauend auf den grundlegenden Gleichungen von Eliashberg /9/ hat McMillan /10/ einen vereinfachenden Formalismus für die Theorie der Supraleitung entwickelt, der eine relativ einfache Anwendung auf das Experiment gestattet. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen auf einen einzigen Parameter λ zurückgeführt:

$$(2) \quad \lambda = \frac{N(0) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

$\langle J^2 \rangle$ ist das Matrixelement der Elektron-Phonon Wechselwirkung, M die Ionenmasse und $\langle \omega^2 \rangle$ eine gemittelte quadratische Phononenfrequenz.

Mit einer mittleren Phononenfrequenz $\langle \omega \rangle$ und der effektiven Coulombabstoßung μ^* ergibt sich die kritische Temperatur zu

$$(3) \quad T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.12} \exp \left\{ \frac{-1.04 (1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62 \lambda \mu^*} \right\}$$

Physikalisch kann T_c bei konstantem μ^* also nur über eine Anhebung des Kopplungsparameters λ erhöht werden. λ selbst wächst bei einer zunehmenden elektronischen Zustandsdichte, einer stärkeren Elektron-Phonon Kopplung und für niedrigere Phononenfrequenzen, was durch "Aufweichung" des Gitters oder zusätzliche Phononenmoden erzielt werden kann. Das sind die theoretischen Grundlagen des Wasserstoffeinflusses auf ein supraleitendes Wirtsmetall. Auf Grenzen dieses Modells wird später noch einzugehen sein.

Nach der Entdeckung der hohen Sprungtemperaturen von PdH und Th_4H_{15} wurden die Untersuchungen auf eine ganze Reihe von

Übergangsmetallen ausgedehnt. Einige Übersichtsartikel fassen deren Ergebnisse zusammen. /11-14/

Nur noch bei den Metallen der vierten Nebengruppe führte die Hydrierung zu Erhöhung der T_c -Werte. /15/ Versucht man, die Ergebnisse bei den Elementen Th, Pd, Ti, Zr und Hf zu verstehen, dann ergibt sich folgendes uneinheitliches Bild.

Beim Palladium muß zunächst der "paarschwächende" Effekt von Spinfluktuation abgebaut werden, der groß genug ist, um die eigentlich für Supraleitung günstigen Bedingungen (hohe elektronische Zustandsdichte und genügend weiches Phononenspektrum) zu überwiegen. Diese Funktion erfüllt der Wasserstoff für Konzentrationen $H/Pd \geq 0.65$. /16/ Steigert man die Konzentration weiter, so tritt Supraleitung ein und T_c erreicht schließlich bei $H/Pd = 1.0$ den Maximalwert von 9 K. Der Abbau von Spinfluktuationen allein erklärt diese Sprungtemperatur nicht. Neutronenstreuexperimente zeigen, daß durch die Beladung mit Wasserstoff die Frequenzen des akustischen Phononenspektrums des Pd deutlich abgesenkt werden und daß zusätzliche optische Phononenmoden des Wasserstoffs, der auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird, ausgebildet werden. Durch Tunnelmessungen /17/ konnte nachgewiesen werden, daß diese letzteren Moden auch deutlich an die Elektronen ankoppeln und somit zur Supraleitung beitragen. Phononeneinflüsse sind also beim PdH der wesentliche Grund für den hohen Wert von T_c .

Für das System Th_4H_{15} sind die Ursachen der hohen Sprungtemperatur zunächst anderer Natur. In diesem Fall scheint die Kristallstruktur für das Eintreten der Supraleitung ausschlaggebend zu sein. Das beweist z.B., daß nur das stöchiometrische Hydrid Th_4H_{15} bei 9 K supraleitend wird, während ThH_2 bis 1.2 K normalleitend bleibt. Neutronenstreuexperimente /18/ konnten auch hier zeigen, daß der Wasserstoff optische Phononenmoden ausbildet. Da das akustische Spektrum von Th_4H_{15} härter ist als das des normalleitenden ThH_2 , kann man auch hier davon ausgehen, daß die Kopplung der Elektronen an die optischen H-Moden hauptsächlich die hohe Sprungtemperatur ausmacht. Rechnungen zeigen aber auch, daß das f-Band auf die Fermikante hin steil ansteigt und somit in recht kritischer Weise Einfluß auf die Zustandsdichte $N(0)$ und darum auch auf die Höhe von T_c hat.

Bei der vierten Nebengruppe erzielt man gegenüber den reinen Elementen ebenfalls deutlich höhere Sprungtemperaturen nach Hydrierung. Allerdings liegen nur spärliche zusätzliche Informationen vor, die vermuten lassen, daß hauptsächlich elektronische Effekte für die T_c -Anhebung verantwortlich sind.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei den Übergangsmetallen nur im Fall des Palladiums ein detailliertes Verständnis des H-Einflusses auf die Supraleitung erreicht werden konnte.

2.2 Aluminium-H

AlH war bisher das einzige Nichtübergangsmetall-Wasserstoffsystem, das auf Supraleitung untersucht worden ist. /19,20/

Eine Klärung der interessanten Ergebnisse mit $T_c \approx 6$ K gegenüber

1.2 K für reines Al ist derzeit schwierig, da ergänzende Messungen zur elektronischen und phononischen Struktur kaum vorhanden sind. Aus theoretischen Untersuchungen /21,22/ läßt sich vermuten, daß phononische Einflüsse den Hauptanteil der T_c -Anhebung ausmachen und die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante nur um 25% angehoben wird. Noch unklar ist, ob auch bei diesem System optische Moden des Wasserstoffs wichtig sind. Tunnelmessungen zeigen, daß zumindest unterhalb einer Energie von 50 meV keine Ankopplung an das Elektronensystem existiert. /23/ Nach den Rechnungen können auch Aufweichungen des akustischen Phononenspektrums eine große Rolle spielen. Gewißheit können aber nur weitere Messungen geben.

2.3 Offene Fragen

Im folgenden soll versucht werden, die wichtigsten offenen Fragen der Supraleitung von Metall-Wasserstoff-Systemen darzustellen.

Zunächst ist aus der Darstellung der bisherigen Ergebnisse deutlich geworden, daß nur für PdH eine recht befriedigende, experimentell weitgehend abgesicherte Erklärung gegeben werden kann. Hier sind es die optischen Phononenmoden, die nach dem Abbau der paramagnetischen Suszeptibilität gut an die Leitungselektronen ankoppeln und dadurch zu einer wesentlichen Verbesserung der Supraleitung führen. Überhaupt lassen die bisherigen Untersuchungen eine große Bedeutung der zusätzlichen Wasserstoffschwingungen im Wirtsmetall erkennen. Ob der Einfluß einer Aufweichung des akustischen Phononenspektrums vernachlässigt werden kann, ist ungeklärt und erscheint zumindest im Fall des AlH zweifelhaft.

Noch weniger verständlich sind die Ergebnisse, wenn man den Wasserstoff durch Deuterium ersetzt und den Isotopeneffekt untersucht. Nach der BCS-Theorie und den meisten experimentellen Arbeiten gilt für die kritische Temperatur T_c als Funktion der Ionenmasse m die Proportionalität

$$(4) \quad T_c \sim m^{-1/2}$$

Legt man diese Beziehung zugrunde, so sind beim Übergang $H \rightarrow D$ Änderungen der kritischen Temperatur von maximal -2% zu erwarten. Die oben zitierten Messungen zeigen aber, daß die Beziehung (4) nahezu ausnahmslos verletzt wird. Dabei ist nicht nur der Absolutbetrag des T_c -Unterschieds erheblich zu groß, sondern im Fall PdH, ZrH und HfH ist der Isotopeneffekt zudem invers: PdD, ZrD, HfD haben höhere T_c -Werte. Auch unter diesem Aspekt ist Pd bisher am genauesten untersucht worden. Nach dem bisherigen Stand ist zu vermuten, daß unterschiedliche elektronische Eigenschaften, insbesondere die Bildung von mehr bindenden Zuständen beim H zu verschiedenen Zustandsdichten an der Fermikante führen, was den Kopplungsparameter für PdD gegenüber PdH erhöhen würde. Auch hierfür gibt es experimentelle Hinweise. Doch bleiben die Isotopeneffekte schwer verständlich.

Um wenigstens für eine Systemklasse, die supraleitenden Nicht-Übergangsmetalle, den Einfluß des Wasserstoffs deutlicher werden zu lassen, wurden die Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit dargestellt und diskutiert werden sollen.

3. Experimentelles

3.1 Ionenimplantation

Wasserstoff und Deuterium sind in allen Nichtübergangsmetallen nahezu unlöslich. Von daher scheiden übliche Beladungsmethoden wie Druckbeladung oder Elektrolyse aus. Die Ionenimplantation gestattet es, alle thermodynamischen Löslichkeitsbeschränkungen zu umgehen. Allerdings muß das Target bei genügend tiefen Temperaturen gehalten werden, um anschließendes Ausscheiden des H zu vermeiden. Für die vorliegende Arbeit wurden alle Implantationen bei Targettemperaturen unterhalb von 10 K durchgeführt. Die Jülicher Ionenbeschleuniger gestatten Beschleunigungsspannungen von maximal 400 bzw. 30 kV. In Abb. 2 ist die 400 kV-Anlage mit dem Kryostaten, in dem sich das Target befindet, schematisch dargestellt. /23/ Der 30 kV-Beschleuniger ist im Prinzip gleich aufgebaut.

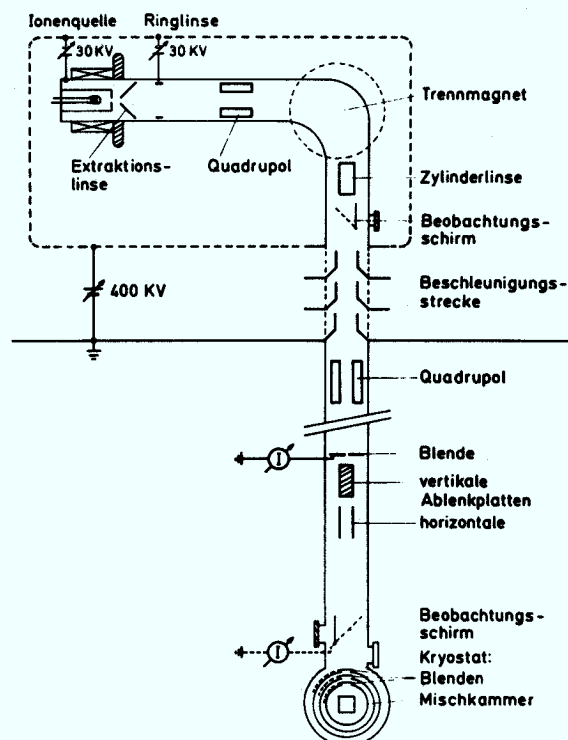


Abb. 2 Schematischer Aufbau des 400 kV-Beschleunigers

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden mit 30 kV vorbe-
schleunigt, durch die Extraktionslinse aus der Quelle gesogen,
und der so erzeugte Strahl wird mittels einer Ringlinse gebün-
delt. Bevor er in den massenseparierenden Magneten eintritt,
kann seine Form durch einen Quadrupol variiert werden. Nach dem
Aussortieren, d.h. Umlenken der gewünschten Ionen, wird der
Strahl nochmals gebündelt und erreicht dann die Hauptbeschleu-
nigungsstrecke, an die maximal 400 kV angelegt werden können.
Das nachfolgende Blendensystem erlaubt eine nochmalige Korrektur
der Form und der Größe des Ionenstrahls, der dann auf das Target
trifft, welches sich bei allen Untersuchungen dieser Arbeit in
einem Kryostaten befand. Die einfallenden Teilchen werden im
Targetmaterial abgebremst und es kommt zur Bildung eines etwa
gaußförmigen Konzentrationsprofils, wie es in Abb. 3 gezeigt
ist. /24/

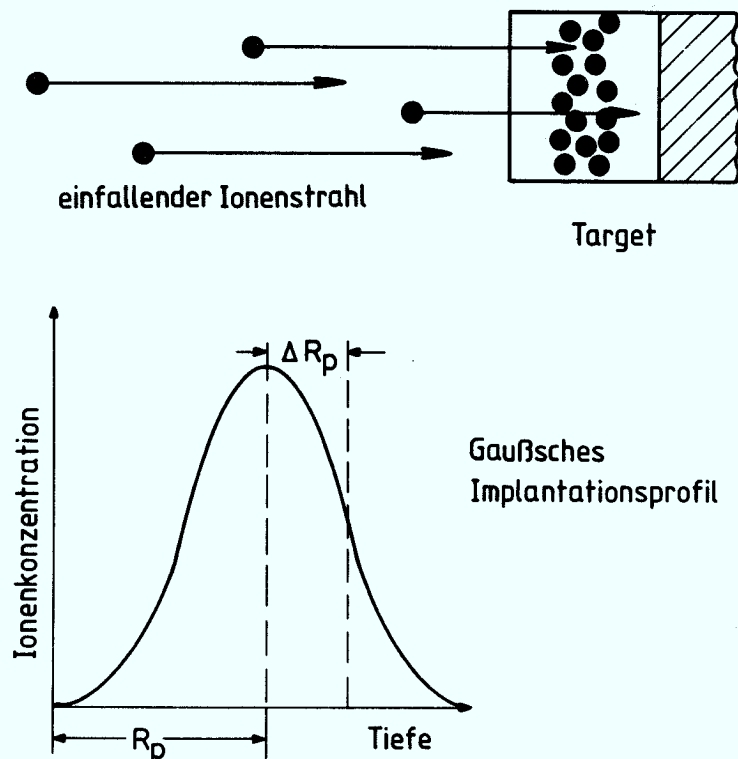


Abb. 3 Durch Ionenimplantation erzeugtes Konzentrationsprofil

Die meisten Teilchen dringen bis zu einer Tiefe R_p in das Material ein, die von der Energie der Ionen und den Ordnungszahlen Z_I und Z_T der Ionen bzw. des Target abhängen. Bei konstanten Z_I und Z_T kann das Profil (Tiefe des Maximums, R_p , und Halbwertsbreite ΔR_p) durch Wahl der Einschußenergie E_0 variiert werden: kleinere Energien führen zu kleinerem R_p bzw. ΔR_p . Praktisch kann das genutzt werden, um durch Implantation mit verschiedenen E_0 Profile zu addieren. So können z.B. Konzentrationsverteilungen verbreitert werden, was bei einigen Experimenten dieser Arbeit nötig war, um Gebiete mit höheren kritischen Temperaturen so weit auszudehnen, daß Effekte, wie der paarbrechende Einfluß normalleitender Grenzflächen auf ein supraleitendes Gebiet, vernachlässigbar wurden.

Gerade bei der Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften von implantierten Proben ist zu berücksichtigen, daß es bei Ionenbeschuß zu erheblichen Störungen des Gitters kommt, was später noch näher betrachtet wird.

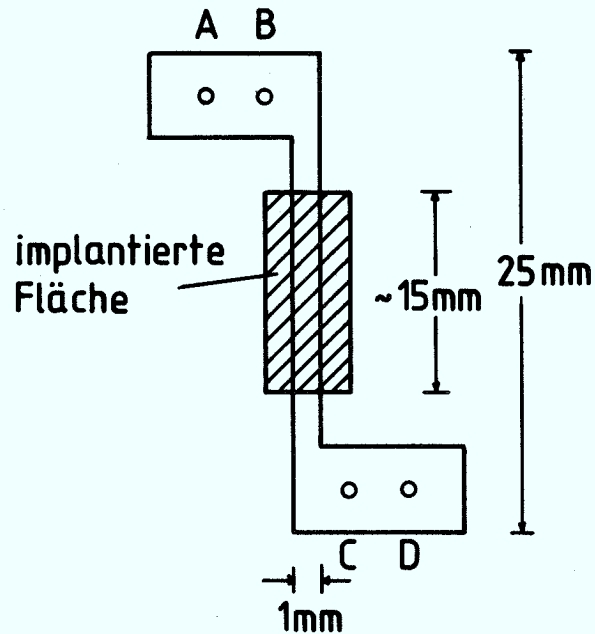
3.2 Proben und Meßverfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Nichtübergangsmetalle Be, Zn, Cd, In, Sn, Tl und Pb untersucht. Für diesen Zweck mußte die Probenform der Ionenimplantationsmethode angepaßt werden. Um eine möglichst gleichmäßige Wasserstoffbeladung über die ganze Probendicke zu erzielen, wurde angestrebt, durchweg Schichten zu verwenden, deren Dicke die Breite des Implantationsprofils nicht übersteigt. Die Filme wurden so dimensioniert, daß bei gegebener Einschußenergie der Ionen (meist 25 kV) das Profilmaximum in der Probenmitte lag und die Dicke der Filme gleich

der doppelten Halbwertsbreite des Implantationsprofils war. Dies ergab Probendicken zwischen 1000 und 2000 Å (typische Implantationsparameter bei 20-25 kV H_2^+ bzw. D_2^+ : Eindringtiefe $R_p \approx 700$ Å, Halbwertsbreite $\Delta R_p \approx 400$ Å). Bei den Elementen Zn, In, Sn, Tl und Pb wurden daher dünne Filme auf einkristalline Quarzsubstrate aufgedampft. Der Aufdampfprozeß erfolgte aus Wolframschiffchen bei einem Vakuum von mindestens 10^{-6} Torr und mit Ausgangsmaterialien der Reinheit 99,9999% bzw. 99.999%. Die Aufwachsraten betrugen zwischen 5 und 20 Å/s und wurden ebenso wie die Gesamtdicke mit einem Schwingquarz [25] überwacht. Die Restwiderstandsverhältnisse der Proben erreichten die schlechtesten Werte bei In, Tl und Zn (5-35) und lagen sonst zwischen 50 und 100. Bei den Elementen Be und Cd konnte die Aufdampftechnik wegen der hohen Giftigkeit nicht angewandt werden, so daß die Implantation in Folien der Firmen Balzers bzw. Universal-Matthey Products erfolgte, die 10-20 µm dick waren. An Pb wurden für später zu begründende Kontrollzwecke zusätzlich Messungen an etwa 15 µm dicken Folien durchgeführt, die dazu mit einem Cyanokleber auf die Quarzsubstrate aufgebracht wurden. Die Form der Proben war in allen Fällen gleich und ist in Abb. 4 dargestellt.

Der Widerstand der Proben wurde über eine herkömmliche Vierpunktmethode gemessen: die Stromzuführung ($I=1\mu A$) erfolgte über vergoldete Federkontakte an den Punkten A und D, die Spannung wurde zwischen den Punkten B und C abgegriffen. Für die Implantation wurde über die selben Kontakte eine integrierende Messung des Ionenstroms vorgenommen. Da die implantierte Fläche kleiner ist als die Abmessungen der Probe, ergaben sich für die Supraleitung

Sprungkurven des Typs, wie er in Abb. 5 für den Fall einer T_c -Anhebung durch Ionenimplantation dargestellt ist.



A,D: Stromkontakte
B,C: Spannungskontakte

Abb. 4 Probengeometrie

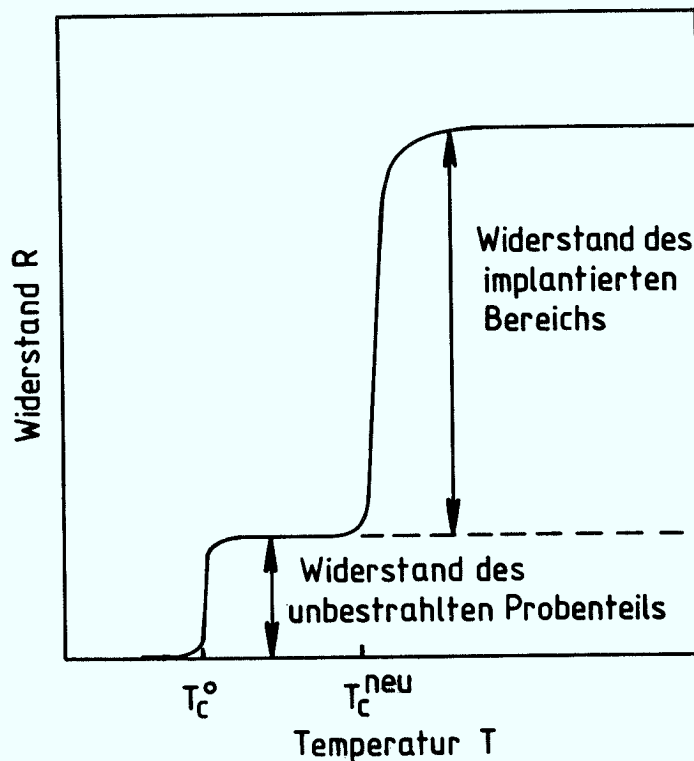


Abb. 5 Charakteristischer Sprungkurventyp für eine implantierte Probe (vgl. Abb. 4)

Bei Folien, deren Dicke wesentlich größer als die Breite des Implantationsprofils ist, können nur T_c -Erhöhungen beobachtet werden. Kommt es zu einer Absenkung der kritischen Temperatur, so verursachen die tiefer liegenden Bereiche der Probe außerhalb des Implantationsprofils schon bei der ursprünglichen Sprungtemperatur einen supraleitenden Kurzschluß, der die Absenkung im implantierten Oberflächenteil unbeobachtbar macht.

Da der durch einen Wobbler homogenisierte Ionenstrahl nur einen Teil der Probe beeinflusst, setzt die Supraleitung bei unterschiedlichen Temperaturen T_c^0 und T_c^{neu} ein, so daß ein "Widerstandsfuß" entsteht, der Gewißheit darüber verschafft, daß der Ionenstrahl korrekt auf der Probe positioniert ist. Um diese Geometrie zu gewährleisten, wurde vor der Probe eine CuBe-Blende angebracht, an deren probenzugewandter Seite außerdem eine Spannung von -110 V angelegt wurde, um den Austritt von Sekundärelektronen während der Implantation zu verhindern und damit die Genauigkeit der Dosismessung zu gewährleisten.

4. Einfluß von H(D) auf die supraleitende Sprungtemperatur von Be, Zn, Cd, In, Sn, Tl und Pb

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Implantationen in die oben genannten Nichtübergangsmetalle dargestellt werden. In jedem Fall wurden drei verschiedene Ionentypen in die Ausgangsmaterialien eingebracht: H, D und He. Außer Wasserstoff, dessen Einfluß hauptsächlich untersucht werden sollte, wurde Deuterium implantiert, um Unterschiede zwischen den beiden Isotopen zu beobachten, die eigentlich nur massenbedingt sein sollten. Da die Implantation prinzipiell zu erheblichen Störungen des Gitters führt, mußte versucht werden, den Einfluß des Wasserstoffs von dem der Gitterfehler zu trennen. Um also Störungen zu erzeugen, wie sie bei der Implantation von Ionen wie H_2^+ und D_2^+ entstehen, wurde das Edelgasion He^+ unter gleichen Implantationsbedingungen in den Wirt eingebracht, so daß elektronische Wechselwirkungen aufgrund des inerten Charakters von Helium auszuschließen waren. Eine andere Art, Störungen in ein Material einzubringen, ist die abschreckende Kondensation aus der Dampfphase. Diese Methode und ihr Einfluß auf die Supraleitung sind sehr genau untersucht worden. Die so erzielten Ergebnisse werden im folgenden zum Vergleich der He-Implantation herangezogen. Über den Einfluß der Probenreinheit, insbesondere des Sauerstoffgehalts, wird an gegebener Stelle noch eingegangen werden.

Ein erstes Beispiel der Meßergebnisse zeigt Abb. 6 für Implantationen in eine Zn-Folie (Dicke 12 μm ; Restwiderstandsverhältnis 40). Aufgetragen ist die kritische Temperatur T_c als Funktion der implantierten Ionendosis.

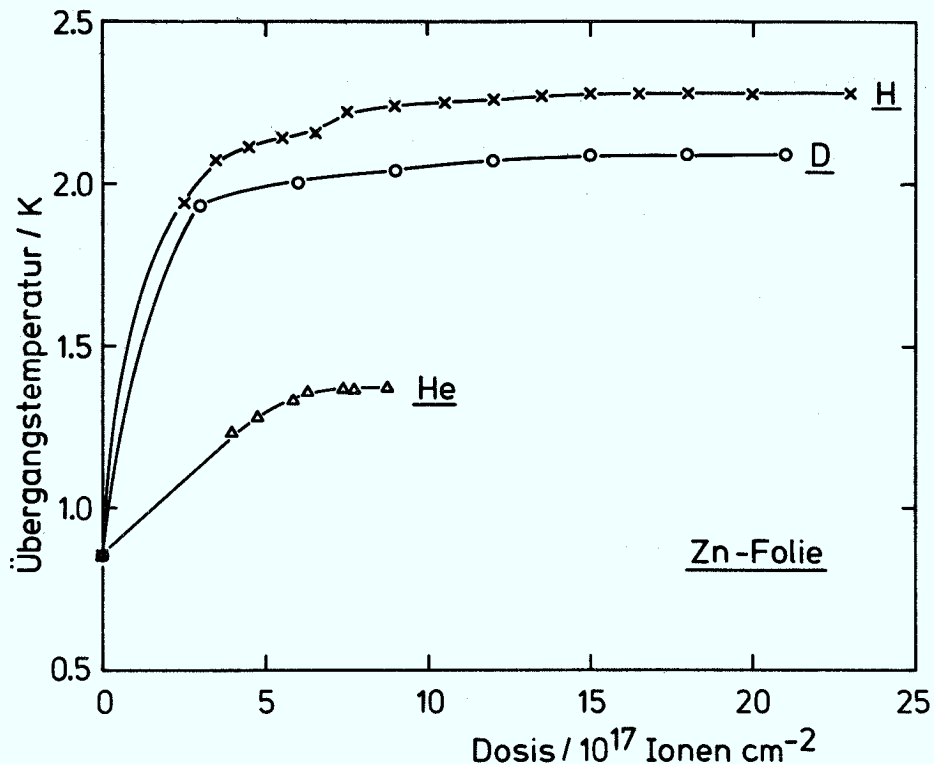


Abb. 6 Sprungtemperatur T_c als Funktion der Ionendosis für eine Zn-Folie nach Implantation von H, D und He

Für alle drei implantierten Ionensorten erzielt man eine deutliche Steigerung von T_c . Nach einem relativ steilen Anstieg schon für kleine Dosen kann T_c mit zunehmender Konzentration nur noch langsamer erhöht werden, bevor die Kurven einen Sättigungswert annehmen, der auch für höhere Konzentrationen erhalten bleibt. Für Wasserstoff ist dieser Sättigungswert höher als für Deuterium und beide liegen wiederum deutlich über dem Maximal- T_c , das für He-Implantation erzielt werden kann. Schon an diesem Beispiel wird deutlich, daß der Wasserstoff die Supraleitung des Wirtsmaterials nicht nur durch Gitterstörungen ändert, sondern daß eine zusätzliche Wirkung ausgeübt wird, die für den Unterschied zwischen H und He verantwortlich ist. Wie in Abschnitt 2.3 angedeutet, sollte ein rein massenbedingter Isotopeneffekt auf die Sprungtemperatur zu einer maximalen Änderung von 2% zwischen Zn-H und Zn-D führen. Der beobachtete Unterschied liegt bei knapp 14% und ist auf einfache Art nicht zu verstehen.

In Abb. 7 sind die Meßergebnisse für Implantationen einer Cadmium-Folie dargestellt.

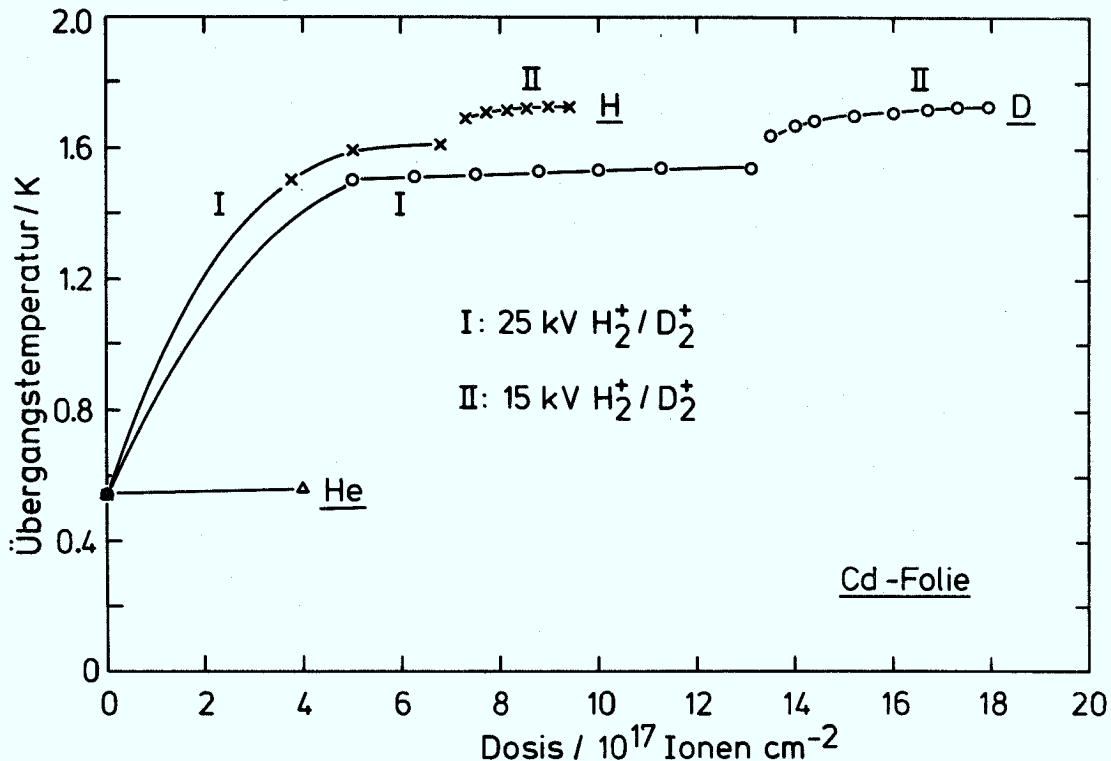


Abb. 7 Sprungtemperatur T_c als Funktion der Ionendosis für eine Cd-Folie nach Implantation von H, D und He

Auch für dieses Element führt die Beladung mit H und D zu einer merklichen Anhebung der kritischen Temperatur T_c . Nach einem verhältnismäßig steilen Anstieg bei kleineren Ionendosen sättigt die Sprungtemperatur in der vom Zn bekannten Weise ab. Anschließend wurde die Energie der implantierten Ionen auf fast die Hälfte abgesenkt, so daß Profile überlagert wurden und es so zu einer Verbreiterung der Konzentrationsverteilung kam. Wie in Abschnitt 3.1 dargestellt, kann dies von Vorteil sein, um den Einfluß von Proximity-Effekten auszuschließen. Die Ergebnisse in Abb. 7 zeigen, daß die kritische Temperatur tatsächlich weiter erhöht werden konnte. Für beide Ionensorten, H und D, wurde ein maximales T_c von 1.73 K erzielt. Ein Isotopeneffekt konnte für die Sättigungswerte nicht

beobachtet werden. Da die Massenänderung ($H \rightarrow D$) für Cadmium nur 0.8% beträgt, entspricht das den theoretischen Erwartungen (vgl. Abschnitt 2.3). Auffällig ist die sehr geringe T_c -Erhöhung durch Implantation von He. Doch läßt sich die Supraleitung von Cd auch durch abschreckende Kondensation nur verhältnismäßig gering verbessern: T_c liegt dann zwischen 0.7 und 0.9 K.

Für die Untersuchung des Wasserstoffeinflusses auf die Supraleitung von In wurde ebenfalls eine Konzentrationsverbreiterung durch Implantation mit zwei Energien vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abb. 8, aufgetragen ist wieder die Sprungtemperatur T_c als Funktion der implantierten Ionendosis.

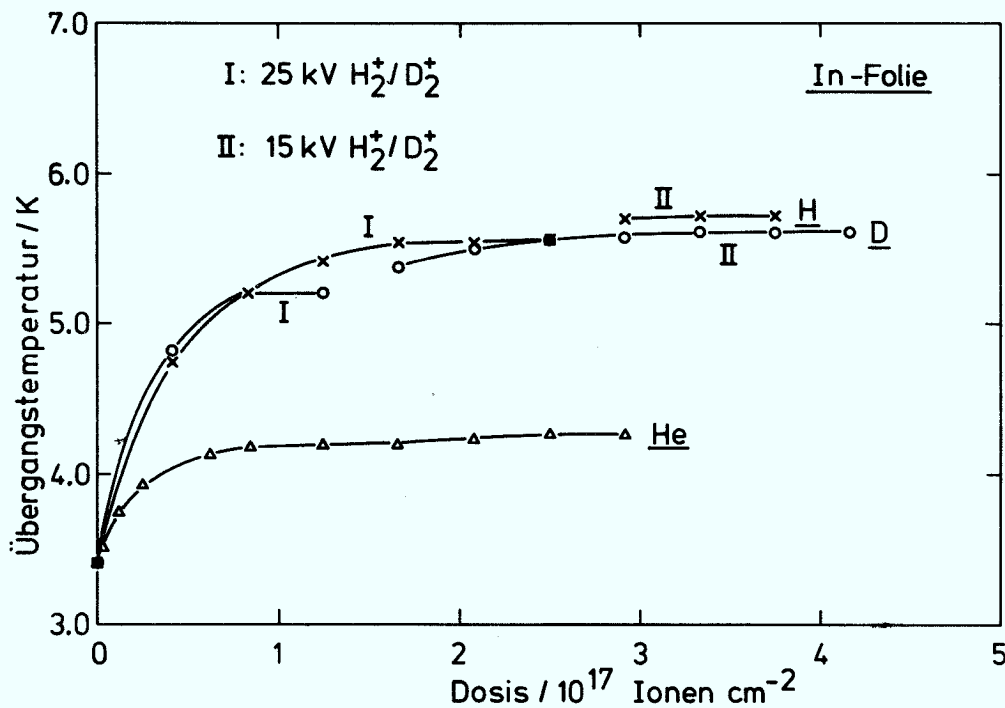


Abb. 8 Sprungtemperatur T_c als Funktion der Ionendosis für eine In-Folie nach Implantation von H, D und He

Man erkennt den schon typischen Verlauf: ein recht steiler Anstieg der kritischen Temperatur bei kleinen Dosen und ein anschließendes Sättigungsverhalten mit Maximalwerten der wasser-

stoffimplantierten Proben, die leicht über denen liegen, die mit Deuterium beladen wurden. Auch für He-Implantation kann eine Erhöhung der supraleitenden Sprungtemperatur beobachtet werden. Dabei erreicht T_c einen Sättigungswert von 4.24 K.

Die in Abb. 9 aufgetragenen Meßergebnisse für Implantationen in einen Sn-Aufdampffilm zeigen ein Beispiel für einen sehr ausgeprägten Isotopeneffekt.

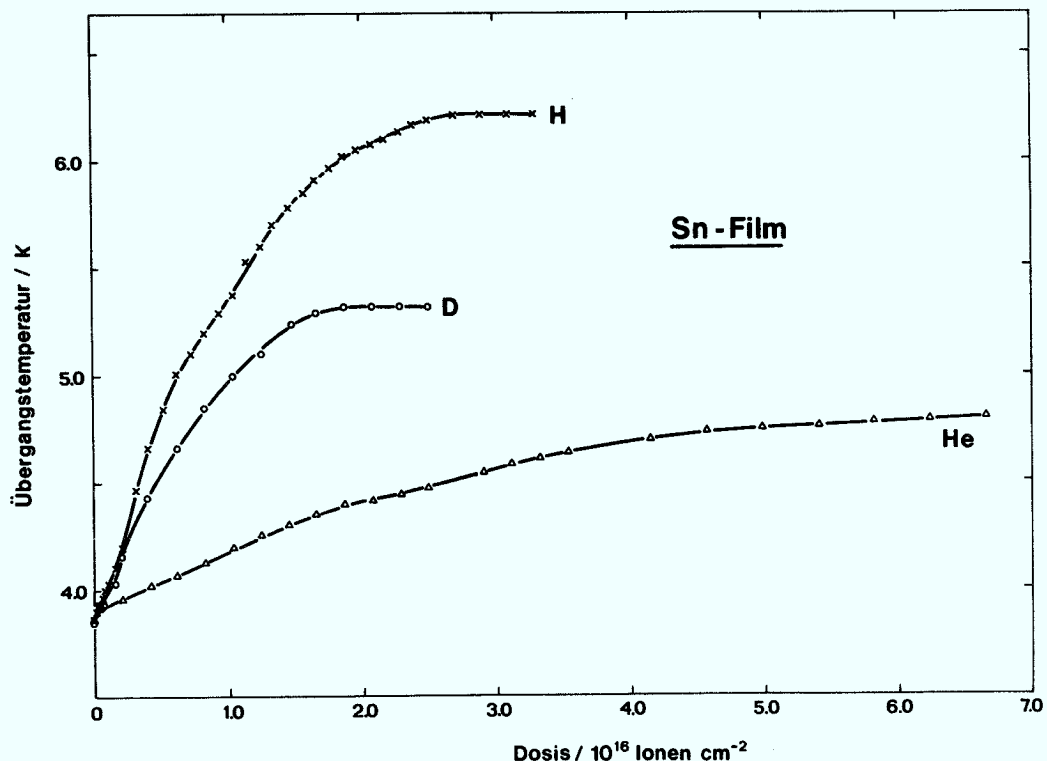


Abb. 9 Kritische Temperatur T_c als Funktion der Ionendosis für einen Sn-Film nach Implantation von H, D und He

Wie schon bei allen bisher vorgestellten Elementen, führt auch bei Sn die Implantation von H, D und He zu einer erheblichen Erhöhung der kritischen Temperatur. Dabei ist der Sättigungswert von T_c für H um 16.5% höher als für D. Für He-Implantation erzielt man einen relativ flachen Anstieg der Sprungtemperatur, die allerdings einen Sättigungswert von 4.8 K erreicht.

Abschreckend kondensierte Sn-Proben haben ein maximales T_c von 4.5 K. In anderen Bestrahlungsexperimenten /31/ wurde für gestörtes Sn eine maximale Sprungtemperatur von 3.6 K erzielt. Die in Abb. 9 dargestellten Resultate wurden mit denen verglichen, die durch Implantation der gleichen Ionen in eine Sn-Folie erzielt wurden. Die maximalen T_c -Werte lagen für die Aufdampfschicht in allen drei Fällen höher.

An dieser Stelle soll ein Problem erörtert werden, das auch bei den folgenden Meßergebnissen zu berücksichtigen ist. Durchweg überstiegen nämlich die Sättigungssprungtemperaturen von Aufdampffilmen jene von Folien. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits für Aluminium beobachtet werden. /23,24/ Abschreckend kondensierte Al-Filme konnten, je nach Sauerstoffgehalt, auf T_c -Werte bis 5.8 K gebracht werden. Es scheint, daß der Sauerstoff in besonderer Weise geeignet ist Störungen zu stabilisieren und somit höhere Störgrade zu schaffen, als das in reinen Proben möglich ist. Der positive Einfluß von Störungen auf die Supraleitung der meisten Nichtübergangsmetalle ist seit langem bekannt. /25,26,27,28/ Auch für Zn konnte inzwischen ein derartiges Verhalten nachgewiesen werden. /29/ Weitere Untersuchungen deuten darauf hin, daß der Einfluß des Sauerstoffs nicht für alle Nichtübergangsmetalle gleich ist, wobei zu beachten ist, inwieweit die für die Supraleitung bestimmenden Parameter bereits optimale Werte annehmen. Während Pb praktisch keine Änderung der Spannungstemperatur aufweist, erhält man für In einen schwachen Anstieg von einigen hundertstel K und für Sn eine Erhöhung um ≈ 0.1 K. /30/ Es bleibt zu beachten, daß der Sauerstoffgehalt einer Probe zur Stabilisierung höherer Störgrade

führen kann. Aufgedampfte Filme werden im Normalfall sauerstoffreicher als Folien sein, so daß die unterschiedlich hohen Sättigungs- T_c -Werte bei Filmen und Folien des gleichen Materials auf unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen zurückgeführt werden können.

Unter den Nichtübergangsmetallen gibt es nur ein Element, Pb, bei dem die Supraleitung durch Störungen nicht zu verbessern ist und bei dem nur ein Zulegieren anderer Elemente zu einer höheren kritischen Temperatur führt (vgl. /25-28/).

In Abb. 10 sind die Resultate der Ionenimplantation in eine Pb-Folie dargestellt.

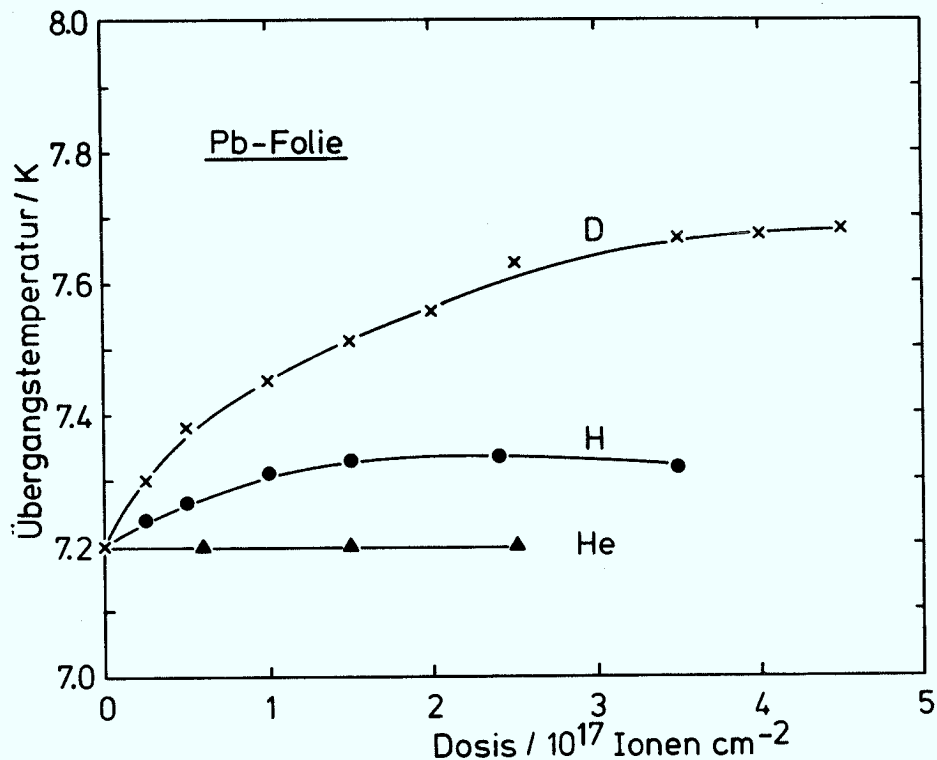


Abb. 10 Sprungtemperatur als Funktion der Ionendosis für eine Pb-Folie nach Implantation von H, D und He

Sowohl für H, als auch für D kann die supraleitende Sprungtemperatur merklich erhöht werden: maximale T_c -Werte erreichen für H 7.60 K und für D 7.81 K. Aus den in Abschnitt 3.2 erwähnten Geometrieverhältnissen bei der Implantation in Folien ist in Abb. 10 keine erwartete Absenkung der kritischen Temperatur durch He-Implantation zu beobachten. Der He-Einfluß wurde zusätzlich an Pb-Aufdampfschichten untersucht und wird weiter unten diskutiert.

Ein weiteres unerwartetes Ergebnis ist der sehr starke negative Isotopeneffekt. Auf ihn muß im folgenden näher eingegangen werden, da er wohl teilweise auf ein anderes Phänomen zurückgeführt werden muß. Implantiert man eine bestimmte Menge Wasserstoff in Pb und mißt die Sprungtemperatur, so beobachtet man zwar zunächst ein erhöhtes T_c , das aber nach einigen Minuten teilweise wieder absinkt. Da die kritische Temperatur von PbH konzentrationsabhängig ist, bedeutet dies, daß sich die Verteilung des Wasserstoffs im Implantationsprofil verändert. Wenn man es tatsächlich mit der Diffusion von H(D) bei Temperaturen $T \leq 10$ K zu tun hat, dann müßte dieser, unter der wegen der Oberflächenbarriere berechtigten Annahme, daß er die Probe nicht verlassen kann, auch in unbestrahlte Teile eindringen und dort ebenfalls zu einer Anhebung der kritischen Temperatur führen. Im Abschnitt 3.2 wurde in Abb. 5 eine typische Sprungskurve dargestellt. Wenn nun T_c im unbestrahlten Probenteil erhöht wird, dann muß dies in einem Absinken des "Widerstandsfußes" mit der Zeit zu sehen sein. In Abb. 11 ist das Ergebnis einer solchen Messung des Restwiderstands einer D-implantierten Pb-Probe gezeigt.

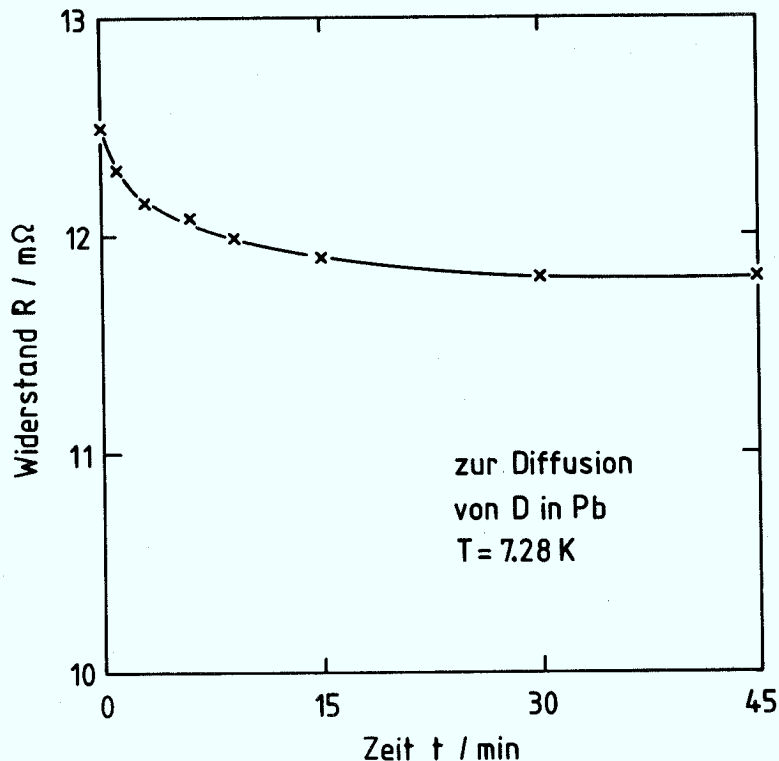


Abb. 11 Widerstand des unbestrahlten Probenteils (vgl. Abb. 5) als Funktion der Zeit für eine D-implantierte Pb-Probe

In das Pb wurde eine gewisse Menge D implantiert, danach wurde die Probentemperatur auf 4.34 K gebracht und der Widerstand in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Wie vermutet beobachtet man einen Abfall des Widerstands, der zunächst relativ steil ist und danach in ein Sättigungsverhalten ausklingt. Dieser Verlauf entspricht einem Konzentrationsausgleich zwischen wasserstoffreichen und -armen Gebieten. Es wäre wünschenswert, aus der gemessenen Zeitabhängigkeit des Widerstands Informationen über die Wasserstoffkonzentration als Funktion der Zeit zu gewinnen. Doch wäre dafür die Kenntnis des Widerstands-Konzentrationsverhaltens erforderlich. Dieses könnte höchstens aus den Implantationsexperimenten bestimmt werden, wo der Widerstand aber zusätzlich durch Strahlenschäden beeinflusst wird. Somit ist eine isolierte Messung der Konzentrationsabhängigkeit so nicht möglich.

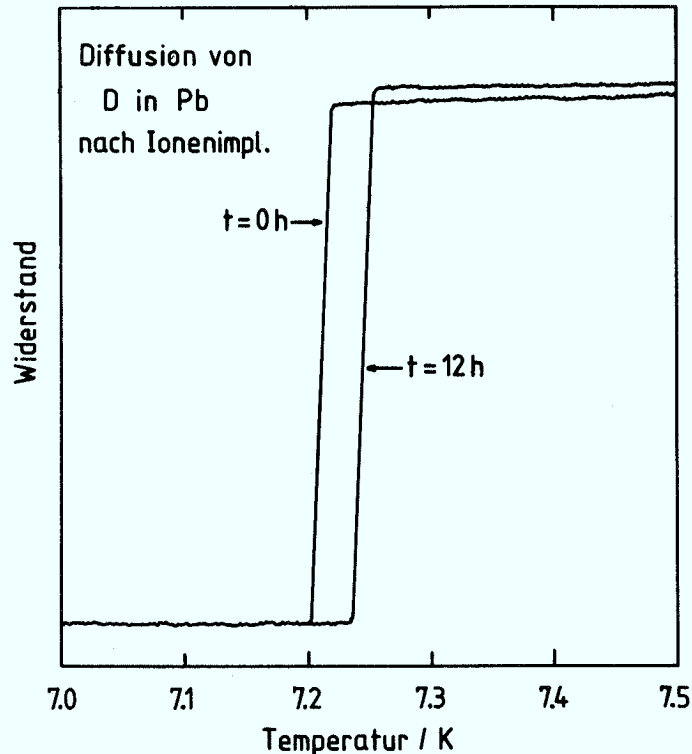


Abb. 12 Supraleitende Sprungkurve für Pb direkt nach D-Implantation ($t=0$ h) und für $t=12$ h)

In einem zweiten Versuch wurde die in Abb. 4 gezeigte Proben-geometrie so geändert, daß der Widerstand nur noch in einem unbestrahlten Gebiet gemessen wurde, welches 2 mm neben dem implantierten Probenteil lag. Für den Fall der Diffusion mußte auch hier mit einem Ansteigen der kritischen Temperatur gerechnet werden. Nach einer Zeit von 12 Stunden bei einer Temperatur von 4.2 K ergab sich eine Verschiebung der Sprungkurve, wie sie in Abb. 12 zu sehen ist.

Alle gezeigten Ergebnisse waren einwandfrei reproduzierbar, so daß an der Existenz der Wasserstoffdiffusion bei tiefen Temperaturen kein Zweifel sein kann. Überraschend ist die hohe Diffusionsgeschwindigkeit, die bisher unbekannt war /35/. Aus den Experimenten läßt sich die Diffusionskonstante für H in Pb grob

zu $10^{-3} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ abschätzen. Ihr Ursprung ist nicht verstanden, aber es ist zu bezweifeln, ob es bei den untersuchten Temperaturen bis herunter zu 1.2 K noch thermisch verursachte Diffusion sein kann. Sicherlich kommt es während der Implantation auch zu strahlungsinduzierter Diffusion, doch kann dies nicht die Ursache der beschriebenen Beobachtung sein, die ja Minuten nach der Bestrahlung erfolgte. Über den Diffusionsmechanismus /36/ kann zur Zeit keine Aussage gemacht werden, so daß weitere Messungen abzuwarten sind, bis ein tieferes Verständnis der Ergebnisse möglich ist.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, daß die Diffusion von Wasserstoff um etwa den Faktor 7 bis 8 höher ist, als die von Deuterium. Daher kann geschlossen werden, daß es nicht möglich ist, gleich große Konzentrationen von Wasserstoff wie von Deuterium zu erzielen, so daß der starke negative Isotopeneffekt von PbH(D) (vgl. Abb. 10) zumindest teilweise durch den Diffusionsunterschied vorgetäuscht ist. Bei keinem anderen untersuchten Element waren zeitabhängige T_c -Werte zu beobachten.

Durch wiederholtes Anheben der Temperatur auf etwa 25 K konnte die Geschwindigkeit der Diffusion erhöht werden, und so gelang es größere Konzentrationen des Wasserstoffs in unbestrahlte und damit auch ungestörte Probenteile zu bringen. Dadurch wurden kritische Temperaturen bis 7.9 K gemessen, was etwa 0.1 K über den Werten liegt, die in implantierten Bereichen zu beobachten waren. Daß Störungen und Wasserstoff entgegengesetzte Wirkungen auf die Sprungtemperatur von Pb haben, konnte durch Messungen von T_c für sehr kleine Ionendosen D in einem Pb-Aufdampffilm gezeigt werden (vgl. Abb. 13).

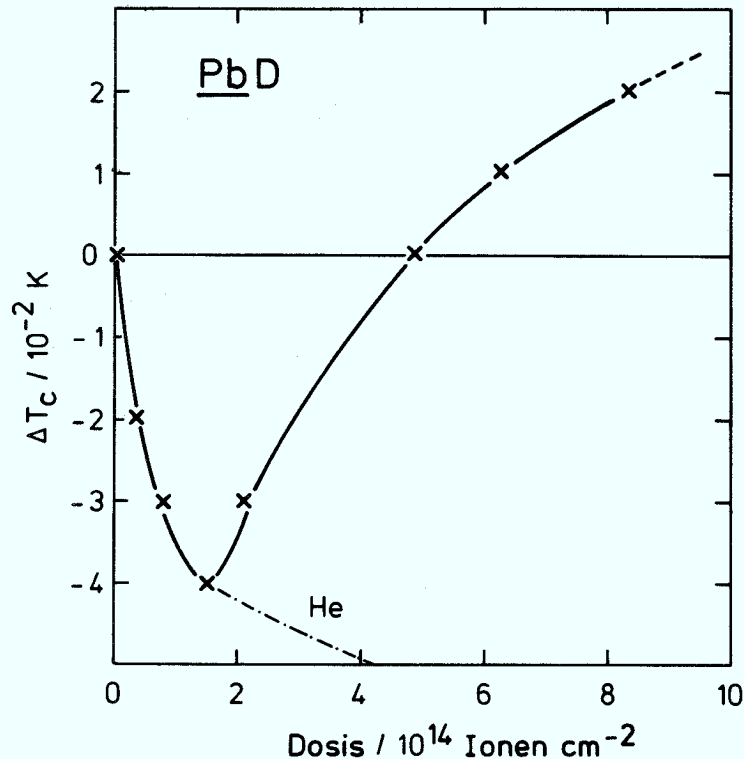


Abb. 13 Differenz der Sprungtemperatur T_c als Funktion der Ionendosis für PbD

Zunächst sinkt T_c aufgrund der durch Implantation verursachten Gitterstörungen. Nach einer Dosis von knapp $2 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$ wird der positive Deuteriumeinfluß dominierend und T_c steigt über die Werte, die man für Implantation von He erhält (strichpunktierte Linie).

Die Sprungtemperatur von Pb ist deswegen schwer zu erhöhen, weil die Elektron-Phonon Kopplung recht hoch ist. Wie gezeigt, gelingt eine T_c -Anhebung trotzdem durch H(D)-Implantation. Darum sollte untersucht werden, ob dies auch für Materialien mit noch höherer Elektron-Phonon Kopplung möglich ist. Dazu wurden Messungen am System $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$ durchgeführt. Folgende drei Legierungen wurden gewählt: $\text{Pb}_{90}\text{Bi}_{10}$, $\text{Pb}_{85}\text{Bi}_{15}$ und $\text{Pb}_{50}\text{Bi}_{50}$. Aus dem Phasendiagramm

dieses Systems ist ersichtlich /37/, daß für Legierungen bis etwa 20 at.% Bi-Gehalt die fcc-Struktur des Pb erhalten bleibt. Für größere Bi-Konzentrationen wird diese zerstört und man erhält ein Phasenmischgebiet, die sogenannte ϵ -Phase. Innerhalb des gesamten untersuchten Bereichs steigt T_c mit zunehmender Bi-Konzentration an ($T_c = 7.65$ K für $\text{Pb}_{90}\text{Bi}_{10}$, $T_c = 7.80$ K für $\text{Pb}_{85}\text{Bi}_{15}$, $T_c = 8.48$ K für $\text{Pb}_{50}\text{Bi}_{50}$). Für die beiden fcc-Legierungen mit 10 bzw. 15 at.% Bi-Gehalt erhält man eine Erhöhung der Sprungtemperatur durch H(D)-Implantation, wie sie schon vom Pb bekannt ist. Abb. 14 zeigt die Ergebnisse der D-Implantation für diese beiden Legierungen.

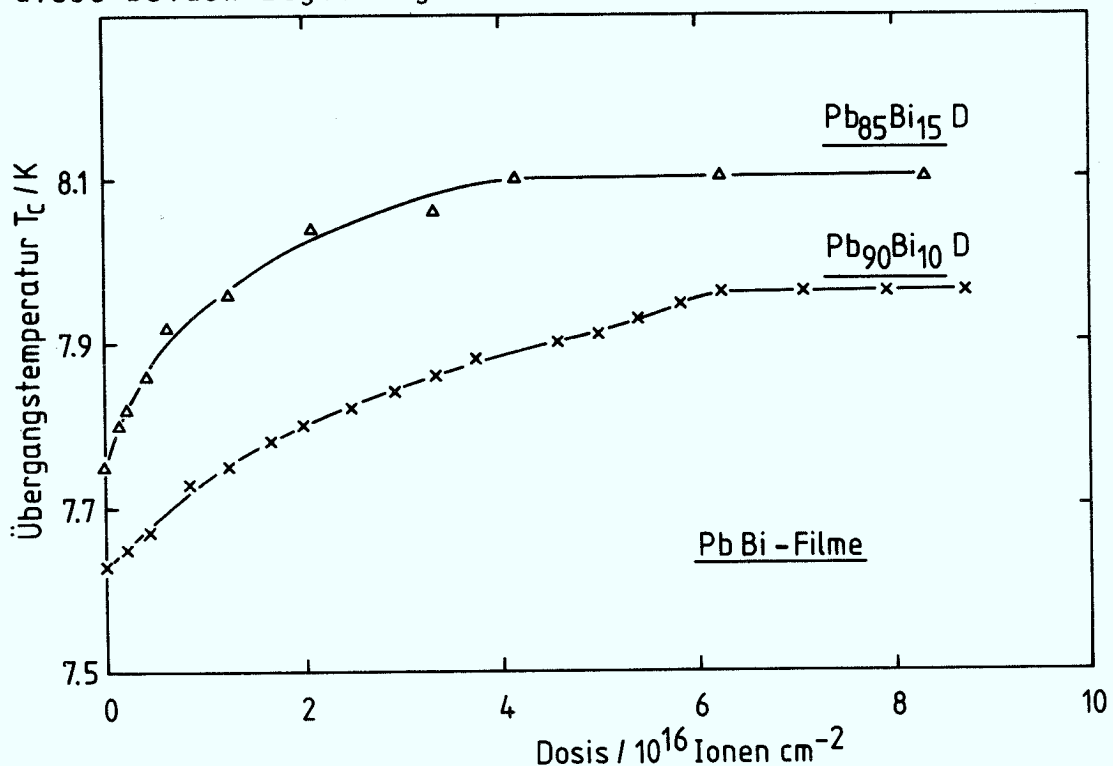


Abb. 14 Kritische Temperatur T_c als Funktion der Ionendosis für $\text{Pb}_{85}\text{Bi}_{15}$ und $\text{Pb}_{90}\text{Bi}_{10}$ nach D-Implantation

Für die Legierung $\text{Pb}_{50}\text{Bi}_{50}$ ist keine T_c -Erhöhung durch H(D)-Implantation mehr zu erzielen: T_c bleibt zunächst konstant und wird für sehr große Ionendosen leicht abgesenkt. Offenbar ist

also für das System $Pb_{1-x}Bi_x$ die fcc-Struktur eine notwendige Voraussetzung für eine Erhöhung der supraleitenden Sprungtemperatur durch H(D)-Implantation.

In der nachfolgenden Tabelle sind noch einmal alle Ergebnisse für die Implantation der untersuchten Nichtübergangsmetalle aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die T_c -Werte der reinen Materialien angegeben /38/.

Element	T_c/K				
	reines Element		Maximalwerte nach Impl. von		
	kristallin	abschr. kondens.	He ⁺	H ₂ ⁺	D ₂ ⁺
Be	0.026	8.60	1.20	1.64	1.64
Zn	0.85	1.51	1.37	2.28	2.09
Cd	0.52	0.91	0.57	1.73	1.73
In	3.41	4.65	4.24	5.72	5.72
Tl	2.39	2.90	2.06	3.13	3.73
Sn	3.72	4.50	4.80	6.21	5.33
Pb	7.20	7.03	7.10	7.60	7.81

Allgemein konnte für alle untersuchten Substanzen eine Verbesserung der Supraleitung durch H(D)-Implantation beobachtet werden, so daß sich für Nichtübergangsmetalle ein sehr einheitliches Bild ergibt, im Gegensatz zu Übergangsmetallen (vgl. Abschnitt 2.1). Die gemessenen Isotopeneffekte jedoch sind unterschiedlich und stimmen mit den einfachen theoretischen Erwartungen (vgl. Abschnitt 2.3) nicht überein. Wie bereits beschrieben, ist der negative Isotopeneffekt für Pb zumindest teilweise auf die beobachtete Tieftemperaturdiffusion von H und D zurückzuführen.

Dies gilt wahrscheinlich nicht für den inversen Isotopeneffekt bei Tl, da in diesem Fall keine Diffusion beobachtet werden konnte.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse diskutiert und es soll versucht werden, ein Verständnis des beobachteten systematischen T_c -Verhaltens zu gewinnen.

5. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Es soll jetzt versucht werden, aus den beschriebenen Ergebnissen ein Bild davon zu gewinnen, welche Funktion des Wasserstoffs zu den beobachteten Anhebungen der Sprungtemperatur von Nichtübergangsmetallen führt.

Dazu sind zunächst einige theoretische Vorüberlegungen nötig. Nimmt man die Stärke der Elektron-Phonon Kopplung als Charakterisierung eines Supraleiters, dann wird das Spektrum dieser Kopplung von drei Theorien abgedeckt: für schwache Kopplung gilt die ursprüngliche Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer /8/, den Bereich mittlerer Kopplungsstärke beschreibt die McMillan-Theorie /10/, ausgehend von den grundlegenden Gleichungen, die Eliashberg /9/ aus einer Erweiterung der BCS-Theorie erhielt und schließlich haben Rainer /39/ und unabhängig Allen und Dynes /40/ eine Theorie zur Beschreibung der Sprungtemperatur von starkkoppelnden Supraleitern hergeleitet.

McMillan hat für den Grad der Kopplung den schon in Abschnitt 2.1 erwähnten Parameter λ eingeführt:

$$\lambda = \frac{N(0) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (5)$$

Dieser Parameter vereinigt die wesentlichen Größen der Supraleitung: die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante $N(0)$, das mittlere Matrixelement der Kopplung $\langle J^2 \rangle$, sowie die Atommasse M und eine mittlere quadratische Phononenfrequenz $\langle \omega^2 \rangle$, die das Phononenspektrum charakterisiert. In Werten von λ konnten Allen und Dynes zeigen, daß die McMillan-Theorie eine gute Beschreibung des T_c -Verhaltens für $\lambda < 1.5$ liefert, während für noch stärkere Kopplungsgrade einige Modifikationen dieser Theorie erforderlich sind.

Allen drei Theorien ist ein Phänomen gemeinsam: die kritische Temperatur der Supraleitung zeigt ein Sättigungsverhalten als Funktion der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke. Da die BCS Theorie nur für schwachkoppelnde Supraleiter gilt, soll dieses Verhalten im folgenden für die McMillan-Theorie gezeigt werden.

McMillan gelangt zur folgenden Beschreibung der kritischen Temperatur T_c :

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.2} \exp \left\{ -\frac{1.04 (1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62 \lambda)} \right\} \quad (6)$$

Hierbei ist $\langle \omega \rangle$ eine mittlere Phononenfrequenz und μ^* die effektive Coulombabstoßung.

Dieser Ausdruck kann für die folgenden Betrachtungen vereinfacht werden, da $\lambda \gg \mu^*$:

$$T_c = \langle \omega \rangle \exp \left\{ -\frac{1+\lambda}{\lambda} \right\} \quad (7)$$

Nun muß eine Beobachtung berücksichtigt werden, die bisher nicht verstanden ist. Sowohl für gewisse Klassen von Übergangsmetallen als auch für die Nichtübergangsmetalle gilt nämlich, daß das Produkt aus der elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante $N(0)$ und dem mittleren Matrixelement $\langle J^2 \rangle$ eine Konstante ist (innerhalb einer Genauigkeit von ca. 10%):

$$N(0) \cdot \langle J^2 \rangle = \text{const} = C \quad (8)$$

Damit ist der Kopplungsparameter

$$\lambda = C/M\langle \omega^2 \rangle \quad (9)$$

Durch Einsetzen von Glg. (9) in Glg. (7) erhält man einen Ausdruck für die kritische Temperatur T_c als Funktion der mittleren Phononenfrequenz $\langle \omega \rangle$, wenn man zusätzlich annimmt, daß gilt:
 $\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega \rangle^2$

$$T_c = \langle \omega \rangle \exp \left\{ -\frac{M\langle \omega \rangle^2}{C} - 1 \right\} \quad (10)$$

Unabhängig von der Art des Mechanismus hat diese Funktion ein Maximum. Zunächst erhält man als Ableitung nach $\langle \omega \rangle$:

$$\frac{dT_c}{d\langle \omega \rangle} = \left(1 - \frac{2M\langle \omega \rangle^2}{C} \right) \exp \left\{ -\frac{M\langle \omega \rangle^2}{C} - 1 \right\} \quad (11)$$

Daraus ergibt sich ein maximales $\langle \omega \rangle$:

$$\langle \omega \rangle^{\text{max}} = \sqrt{\frac{C}{2M}} \quad (12)$$

und man erhält den Maximalwert von T_c durch Variation von $\langle \omega \rangle$ als

$$T_c^{\text{max}} = \left(\frac{C}{2M} \right)^{1/2} e^{-3/2} \quad (13)$$

oder unter Berücksichtigung von Glg. (9):

$$T_c^{\max} = 0.158 (\lambda \langle \omega \rangle^2)^{1/2} \quad (14)$$

Allen und Dynes haben gezeigt, daß dieses Ergebnis für $\lambda > 1.5$ einer Korrektur bedarf. Die Änderung beschränkt sich aber auf den Vorfaktor und sie erhalten /40/

$$T_c^{\max} = 0.182 (\lambda \langle \omega \rangle^2)^{1/2} \quad (15)$$

Da die untersuchten Nichtübergangsmetalle durchweg einen Kopplungsparameter kleiner 1.5 haben, wird im folgenden die Diskussion im McMillan-Bild fortgesetzt. Es soll nun das in Glg. (14) dargestellte theoretische Ergebnis auf die Resultate dieser Arbeit angewandt werden.

Dazu wird eine Umformulierung von Glg. (14) eingeführt. Wir betrachten im folgenden das Verhältnis $T_c^{\max}/T_c^0$, ausgehend von Glg. (13) und Glg. (10), wobei T_c die ursprüngliche kritische Temperatur ist:

$$\frac{T_c^{\max}}{T_c^0} = \left(\frac{\lambda^0}{2}\right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{1}{\lambda^0} - \frac{1}{2} \right\} \quad (16)$$

Es ergibt sich also, daß das Verhältnis $T_c^{\max}/T_c^0$ ausschließlich eine Funktion der ursprünglichen Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten λ^0 ist. Wie oben dargestellt, unterscheidet sich dieser Ausdruck der McMillan-Theorie von der entsprechenden Gleichung der Theorie von Allen und Dynes nur durch einen konstanten Vorfaktor.

Wir vergleichen nun das Verhältnis T_C^H/T_C^0 (T_C^H ist der maximale, durch Wasserstoffimplantation erzielte Wert der kritischen Temperatur) mit den theoretischen Werten der Glg. (16). Das Resultat ist für die untersuchten Nichtübergangsmetalle in Abb. 15 dargestellt.

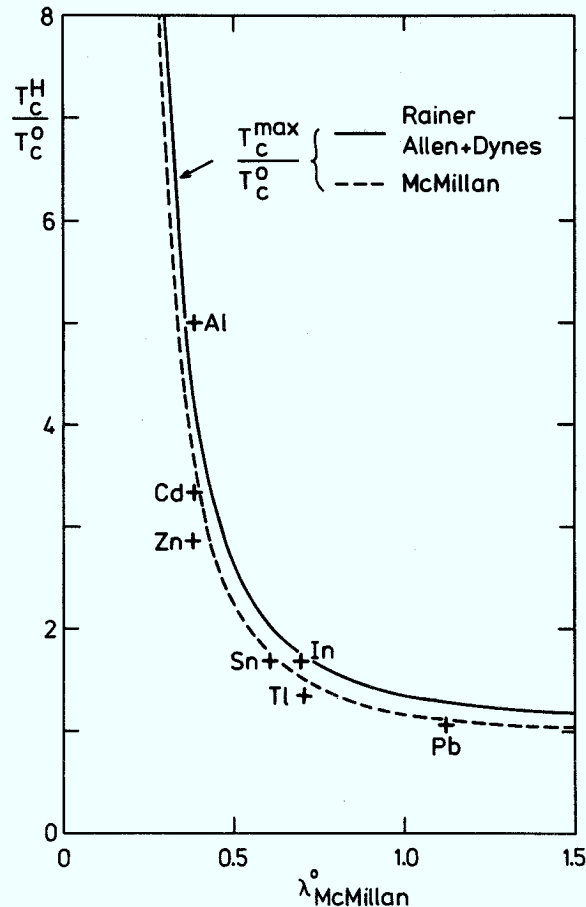


Abb. 15 Experimentell ermittelte Werte von T_C^H/T_C^0 als Funktion von $\lambda^0_{\text{McMillan}}$ des Ausgangsmaterials im Vergleich mit T_C^{max}/T_C^0 nach den Gleichungen von McMillan bzw. Rainer und Allen und Dynes

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den dargestellten theoretischen Kurven.

Eine erste Schlußfolgerung aus Abb. 15 ist, daß der Einfluß des Wasserstoffs die kritische Temperatur der Nichtübergangsmetalle

offenbar nahezu auf den theoretisch zu erwartenden Maximalwert anhebt.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich aus Abb. 15 auch Aussagen über die Art des Wasserstoffeinflusses auf die Supraleitung der Nichtübergangsmetalle herleiten lassen. Glg. (16), deren graphischer Verlauf im Abb. 15 dargestellt ist, wurde unter zwei Voraussetzungen hergeleitet. Einmal wurde angenommen, daß das Produkt aus elektronischer Zustandsdichte an der Fermikante und dem mittleren Matrixelement der Elektron-Phonon Kopplung eine Konstante ist. Die zweite Bedingung war $\langle \omega^2 \rangle = \langle \omega \rangle^2$ für das Phononenspektrum. Nur unter diesen beiden Prämissen ist Glg. (16) herzuleiten. Da nun die experimentellen Resultate diesem Verlauf der Glg. (16) entsprachen, ist es nicht unberechtigt anzunehmen, daß auch die genannten Voraussetzungen erfüllt sind. Aus

$$N(0) \langle J^2 \rangle = \text{const}$$

kommt man zu der Schlußfolgerung, daß der Einfluß des Wasserstoffs auf die Supraleitung der Nichtübergangsmetalle phononischen Charakter hat. Zwar ist anzunehmen, daß das vom Wasserstoff eingebrachte Elektron zu einer Erhöhung von $N(0)$ führt. Jedoch wird dieser Einfluß offenbar durch eine entsprechende Änderung von $\langle J^2 \rangle$ kompensiert. Dann aber ist die Anhebung der supraleitenden Sprungtemperatur nur auf eine Änderung von $\langle \omega^2 \rangle$ und somit des Phononenspektrums des Wirtsmetalls zurückzuführen.

Für den phononischen Einfluß des Wasserstoffs auf Nichtübergangsmetalle gibt es auch in anderen Untersuchungen Hinweise. Nedrud und Ginsberg /41/ haben Tunnelmessungen an PbH und PbD vorgenommen.

Dabei konnten zusätzliche Phononen nachgewiesen werden, die auf optische Schwingungen von H bzw. D zurückgeführt wurden. Das bedeutet, daß diese zusätzlichen Phononenmoden stark an das Elektronensystem ankoppeln. Somit sollten sie auch einen wesentlichen Einfluß auf die Supraleitung haben. Zwar wurde in der zitierten Untersuchung eine leichte Absenkung der Sprungtemperatur beobachtet, doch ist dies auf die Art der Probenpräparation zurückzuführen. Dabei wurde Pb unter einem Wasserstoffstrom auf ein heliumkaltes Substrat aufgedampft. Dadurch kam es zu einer vergleichbaren Situation, wie sie in Abb. 13 gezeigt ist: die bei der abschreckenden Kondensation erzeugten Gitterstörungen senken T_c ab, während die H-Konzentration noch nicht ausreicht, um die kritische Temperatur über den Ausgangswert anzuheben. Die Existenz solcher optischer Phononen in Metall-Wasserstoff Systemen ist z.B. auch von PdH(D) bekannt (vgl. Abschnitt 2.1).

Wie in Abschnitt 2.2. erwähnt, gibt es theoretische Überlegungen für AlH /21,22/, die ebenfalls einen wesentlichen Anteil der T_c -Anhebung in diesem System auf phononische Einflüsse zurückführen. Dabei ist unklar, ob eine Aufweichung der akustischen Phononen des Wirtsgitters oder zusätzliche optische Phononen des Wasserstoffs den Hauptanteil haben.

Die Untersuchungen von Dynes und Rowell /42/ am System PbBi haben gezeigt, daß die kritische Temperatur für den fcc-Bereich dieser Legierungen eine monotone Funktion des Verhältnisses der Elektronen pro Atom ist. Auch für die bei höheren Bi-Gehalten auftretende ϵ -Phase steigt T_c zunächst weiter an (Z.B. $Pb_{50}Bi_{50}$: $T_c = 8.48$ K). Die Wasserstoffimplantation führt jedoch nur für

die fcc-Phase zu einer T_c -Erhöhung. Unter der Annahme, daß der Wasserstoff nicht negativ vorliegt, kann die T_c -Anhebung nicht elektronischen Ursprungs sein, sondern ist auf Variationen des Phononenspektrums und der Elektron-Phonon Kopplung zurückzuführen.

Das vorgestellte "Phononenbild" der T_c -Erhöhungen bei Nicht-Übergangsmetall-Wasserstoffsystemen erklärt die experimentellen Resultate am besten. Einflüsse anderer Parameter, besonders der Elektron-Phonon Kopplung, können nicht ausgeschlossen werden, doch konnte gezeigt werden, daß phononische Änderungen zur Beschreibung der Meßergebnisse ausreichen. Zudem deuten andere Untersuchungen dieser Systeme in die gleiche Richtung. Ein weiteres Indiz erhält man, wenn man die T_c -Erhöhungen der Nichtübergangsmetalle durch abschreckende Kondensation betrachtet. Dabei ist das T_c -Verhalten qualitativ gleich mit den Ergebnissen der Abb. 15 für Wasserstoffimplantation.

Für abschreckende Kondensation aber ist bekannt, daß die T_c -Erhöhung auf eine durch Störungen bedingte Aufweichung des Gitters und Änderungen der Elektron-Phonon Kopplung zurückgeht, nicht aber auf Variationen von $N(0)$. Selbst quantitativ ist der Unterschied zwischen den T_c -Werten bei abschreckender Kondensation und bei Wasserstoffimplantation nur gering, so daß man vermuten kann, daß auch die zugrundeliegenden Mechanismen ähnlich sind.

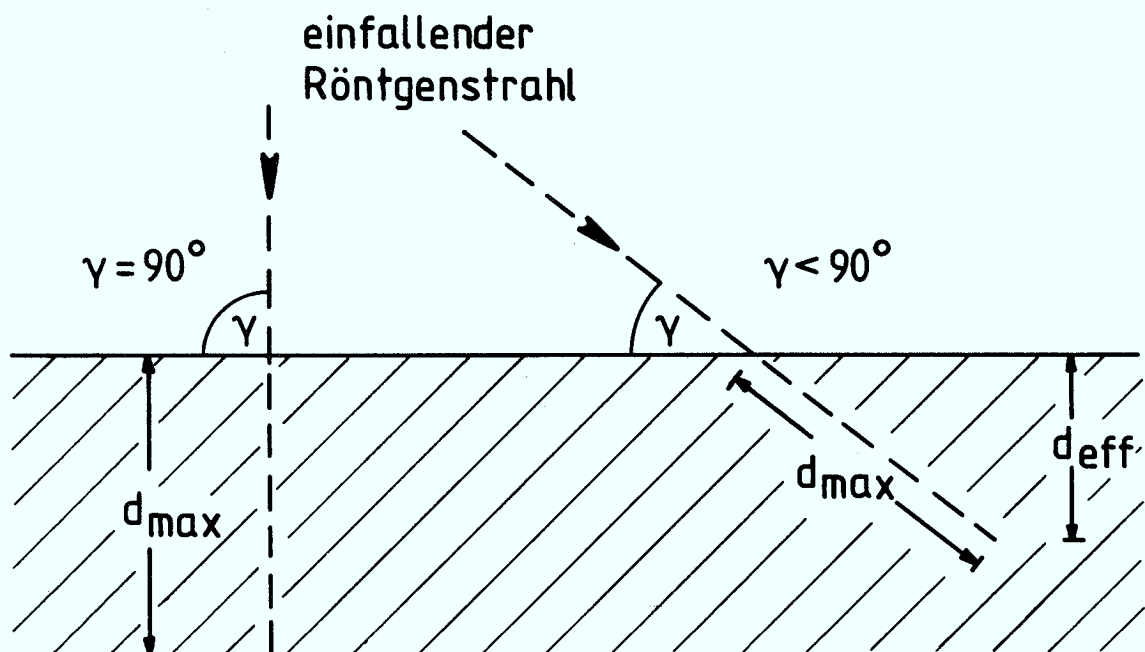
In Zukunft wäre es sinnvoll Gitteraufweitungen zu messen, wozu ein Diffraktometer dienen könnte, wie es im Anhang dieser Arbeit beschrieben ist.

Ungeklärt sind immer noch die auftretenden Isotopeneffekte, deren Betrag und Vorzeichen zumindest in herkömmlichen theoretischen Bildern nicht zu verstehen sind. In diesem Zusammenhang scheinen auch weitere Untersuchungen der interessanten Tieftemperaturdiffusion von H(D) in Pb lohnenswert, die möglicherweise ein Verständnis des Diffusionsmechanismus, aber auch seines Anteils am negativen Isotopeneffekt von PbH(D) herbeiführen könnten.

Anhang: Aufbau eines in situ Tieftemperatur
Seemann-Bohlin Diffraktometers

Im folgenden sollen Prinzip und Realisierung eines Röntgenverfahrens vorgestellt werden, das es gestattet, Strukturänderungen an ionenimplantierten Schichten bei tiefen Temperaturen zu beobachten.

Vergleicht man die Eindringtiefe von Ionen mit den Absorptionstiefen von Röntgenstrahlen, so beträgt das Verhältnis ungefähr 1:10. Will man also Strukturbeobachtungen solcher Implantationsprofile vornehmen, so wird dies sehr schwierig, da die Hauptintensität der Röntgenreflexe aus unbestrahltem Material kommt. Die Absorptionstiefe $d_{\max}$ des einfallenden Röntgenstrahls ist materialabhängig und kann bei gleicher Wellenlänge nicht geändert werden. Anders verhält es sich mit der effektiven Eindringtiefe d_{eff} , die bei einem Einfallswinkel des Primärstrahls $\gamma < 90^\circ$ deutlich unter die Absorptionstiefe gedrückt werden kann (vgl. Abb. 16).



$$d_{\text{eff}} < d_{\max} \text{ für } \gamma < 90^\circ$$

Abb. 16 Verhältnis von d_{eff} zu $d_{\max}$ für $\gamma = 90^\circ$ und $\gamma < 90^\circ$

Um auf diese Art die effektive Eindringtiefe an typische Implantationstiefen des H bei Energien um 100 keV anzupassen, benötigt man für den einfallenden Röntgenstrahlwinkel um 10° . So kann der im Implantationsprofil zurückgelegte Weg des Primärstrahls gegenüber senkrechtem Einfall mindestens verzehnfacht werden.

Bei den im Implantationskryostaten verwendbaren Proben handelt es sich um verhältnismäßig dicke Folien oder Aufdampfschichten, die meist auch hochabsorbierend sind. Es eignet sich deshalb für Röntgenuntersuchungen nur ein Rückstrahlverfahren. Außerdem muß monochromatisches Röntgenlicht verwendet werden, da die Proben polykristallin bis amorph sind. Eine letzte Forderung an das Verfahren, die Fokussierung, ergibt sich aus einer Intensitätsbetrachtung. Gelangen Reflexe, die zum gleichen Braggwinkel gehören, aber aus verschiedenen Teilen der Probe stammen, an unterschiedliche Orte einer Film- oder Detektorebene, dann sind deren Intensitäten sehr schwach, und die Meßzeiten werden entsprechend lang. Darum fordert man, daß alle Reflexe mit gleichem Braggwinkel an den selben Ort der Detektorebene gelangen, so daß sich ihre Intensitäten dort addieren. Ein Satz aus der Geometrie hilft hier weiter:

Wenn sich bei einem divergierenden Primärstrahlenbündel die an verschiedenen Stellen mit gleichem Winkel reflektierten Sekundärstrahlen in einem gemeinsamen Punkt schneiden, dann liegen der Ausgangspunkt des Primärbündels, die Reflektionsorte und der Schnittpunkt der reflektierten Strahlen auf einem gemeinsamen Kreis, wie es in Abb. 17 gezeigt ist.

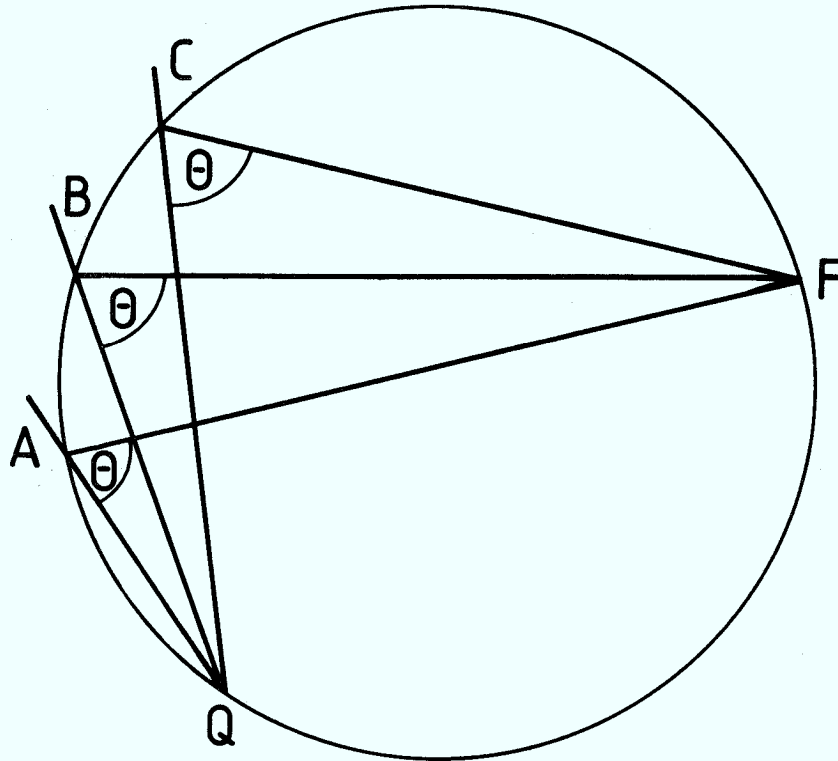


Abb. 17 Geometrische Herleitung der Fokussierung

Darauf beruhen alle fokussierenden Röntgenverfahren, deren Einführung auf Seemann und Bohlin zu Anfang des Jahrhunderts zurückgeht. /44,45/ Der letzte Schritt zum Diffraktometer ist jetzt einfach: Punkt Q wird zum Ort des Monochromatorfokus und somit zum eigentlichen Ausgang des Primärstrahlenbündels, die Punkte A, B und C liegen auf der Probe, die im Prinzip dem Radius des Fokuskreises angepaßt werden muß und der Detektor befindet sich im Punkt F, wo alle Reflexe zum gleichen Braggwinkel zusammentreffen. In Abb. 18 ist das dargestellt. Der Röntgenstrahl wird an einem Konkavkristall (meist Quarz) monochromatisiert, so daß die Gesamtanordnung praktisch eine Kombination aus zwei separaten Seemann-Bohlin Kreisen darstellt.

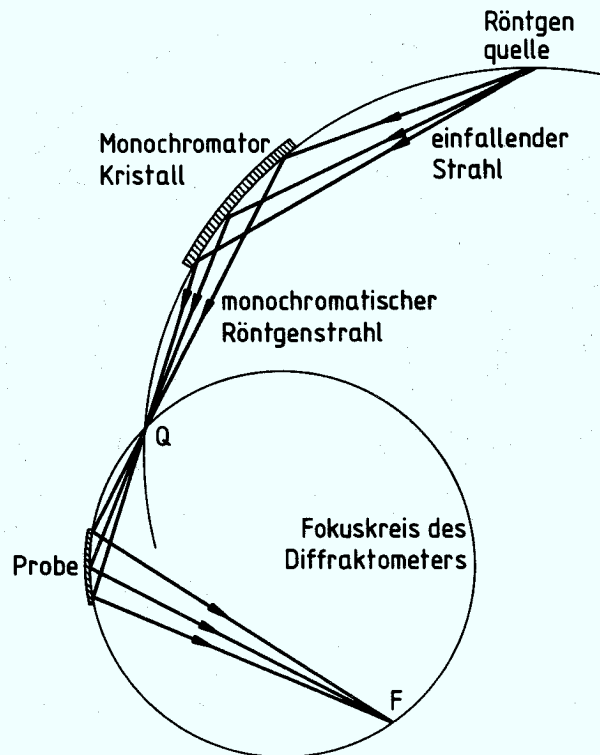


Abb. 18 Geometrie einer Seemann-Bohlin Anordnung

Bezüglich einer detaillierten Diskussion des Seemann-Bohlin-Verfahrens sei besonders auf Veröffentlichungen von Feder und Berry sowie Mack und Parrish hingewiesen. /46-49/

Aus der Forderung einer Kombination des Diffraktometers mit einem Implantationskryostaten ergab sich eine apparative Anordnung, die im folgenden beschrieben wird. (vgl. dazu die schematische Darstellung in Abb. 19).

Der Fokuskreis befindet sich vollständig in einer Vakuumkammer, die direkt an das Strahlrohr des Beschleunigers angeflanscht ist. Der Kryostat mündet in diese Vakuumkammer, so daß sich die Probe im kalten Zustand gegenüber dem Austritt des Strahlrohres befindet. Außerhalb der Kammer ist die Röntgenröhre mit aufgesetztem Konkavkristallmonochromator so positioniert, daß der

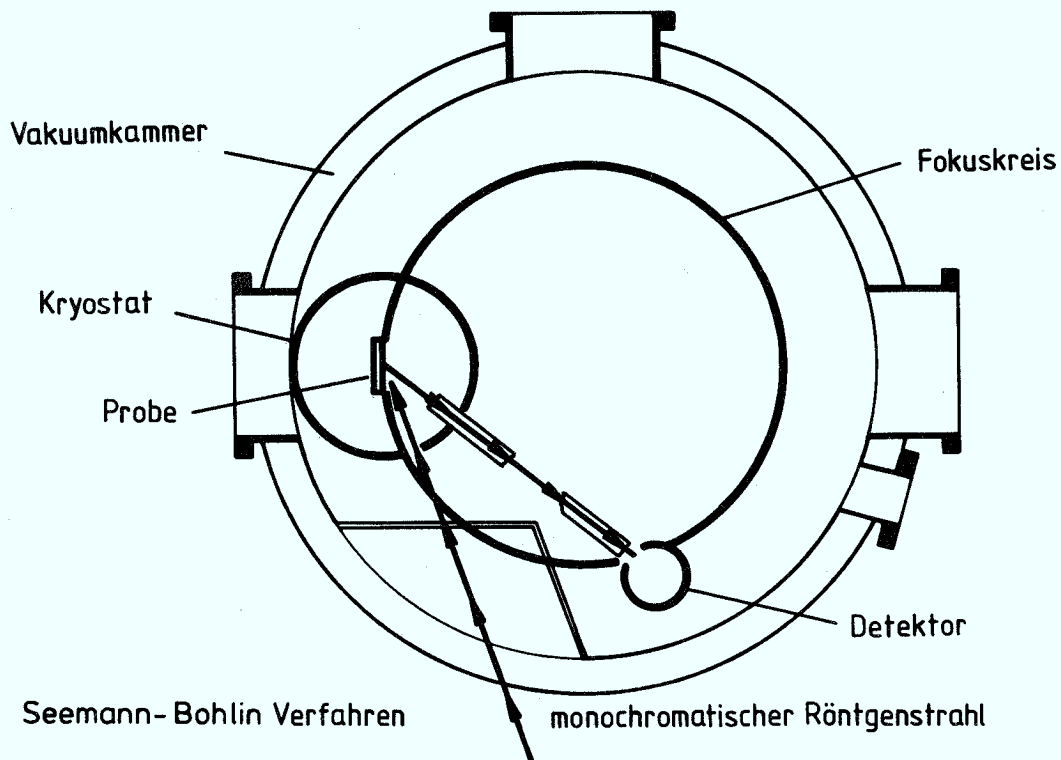


Abb. 19 Schematischer Aufbau des Seemann-Bohlin Diffraktometers

monochromatische $\text{CuK}\alpha_1$ -Röntgenstrahl durch ein Hostaflon-Fenster unter Winkeln zwischen 0 und 30° auf die Probe treffen kann. Über einen Goniometertisch kann jetzt ein Proportionalzählrohr auf dem eingezeichneten Fokuskreis entlangefahren werden. So ist es möglich, ein Spektrum etwa zwischen Braggwinkeln von 20 bis 180° aufzunehmen. Die Mechanik erlaubt eine Justierung des gesamten Fokuskreises relativ zur Probe selbst im heliumkalten Zustand.

Zusätzliche Einrichtungen dieser Anlage gestatten es außerdem, Proben direkt im Kryostaten aufzudampfen und somit auch schnell oxidierende Materialien zu untersuchen. Schließlich kann durch einen in Richtung auf die Probe positionierten Quarzflansch ein Laserstrahl eingeschossen werden, so daß auch Strukturuntersuchungen von Proben nach Laserannealing in Kombination mit der Ionenimplantation möglich sind.

Da Röntgenmessungen in Abhängigkeit von implantierten Ionendosen recht langwierig sind und außerdem eine sehr genaue Winkelpositionierung erforderlich ist, wurde die Gesamtanlage automatisiert und mit einem Rechnersystem ausgestattet. In Abb. 20 ist der schematische Aufbau der Meßanordnung dargestellt.

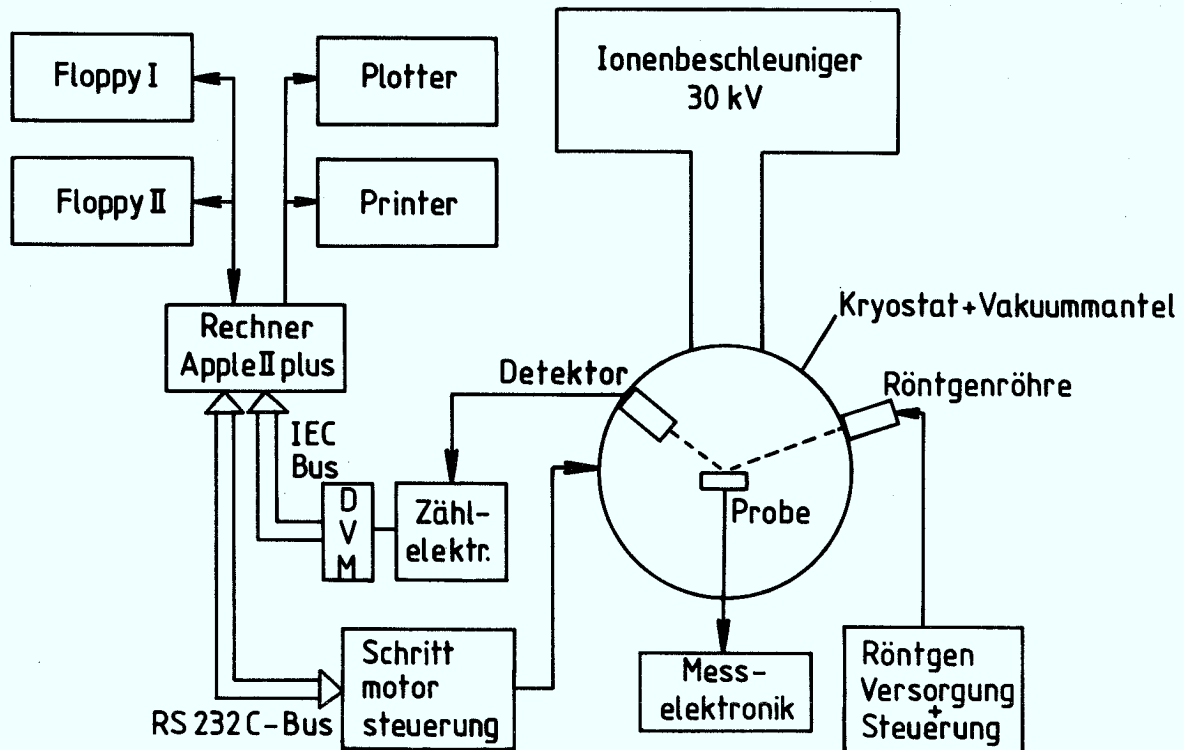


Abb. 20 Schematischer Aufbau der Meßanordnung

Der Apple II plus - Rechner steuert über einen RS 232 C-Bus eine halbintelligente Schrittmotorsteuerung, die direkt einen Schrittmotor mit 500 Schritten pro Winkelgrad antreibt und so das Zählrohr in eine definierte Position bringt. Der Rechner legt die Zeit fest, während der eine integrierende Meßelektronik die Zählrohrimpulse verarbeitet. Eine der Pulsrate proportionale Analogspannung wird dann vom Rechner über einen IEC-Bus von einem Digitalvoltmeter abgerufen. Danach ordnet der Computer jeder Winkelposition einen, der Intensität des reflektierten Röntgenlichts entsprechenden Spannungswert zu und man erhält

so ein Röntgenspektrum der Probe, welches auf Floppy disks abgespeichert wird und zur weiteren, rechnergestützten Datenverarbeitung jederzeit abrufbar ist. Über einen Plotter können so auch graphische Darstellungen angefertigt werden. Ein Beispiel für einen Quarzpeak zeigt Abb. 21.

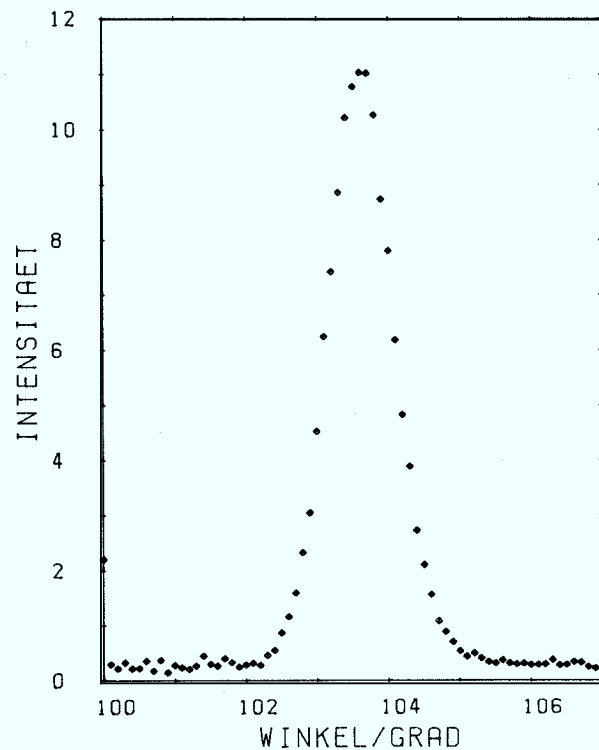


Abb. 21 Beispiel einer rechnergestützten Messung für einen Quarzreflex

Literaturverzeichnis

- /1/ Topics in Applied Physics, Vol. 28+29, Hydrogen in Metals I + II, Hrsg. G. Alefeld, J. Völkl, Springer-Verlag Berlin (1978)
- /2/ Satterthwaite, C.B., I.L. Toepke, Phys.Rev.Lett. 25, (1970) 741
- /3/ Skoskiewicz, T., Phys. Status Solidi (a) 11 (1972) K 123
- /4/ Stritzker, B., W. Buckel, Z. Physik 257 (1972) 1
- /5/ Buckel, W., B. Stritzker, Phys.Lett. 43A (1973) 403
- /6/ Papaconstantopoulos, D.A., B.M. Klein, E.N. Economou, L.L. Boyer, Physical Review B 11 (1978) 141
- /7/ Zdetsis, A.D., D.A. Papaconstantopoulos, E.N. Economou J.Phys. F: Metal Phys. 10 (1980) 1149
- /8/ Bardeen, J., L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys.Rev. 108 (1957) 1175
- /9/ Eliashberg, G.M., Soviet Phys. JETP 11 (1960) 696 und 12 (1961) 1000
- /10/ McMillan, W.L., Phys.Rev. 267 (1968) 331
- /11/ Stritzker, B., H. Wühl in /1/ S. 243
- /12/ Stritzker, B., wird veröffentlicht in Proceedings of the Int. Symp. on the Electronic Structure and Properties of Hydrogen in Metals, Richmond, Virginia, 1982
- /13/ Westlake, D.G., C.B. Satterthwaite, J.H. Weaver, Physics Today 31 (1978) 22
- /14/ Buckel, W., Z.Phys.Chem. 116 (1979) 135

- /15/ Meyer, J.D., B. Stritzker, Nucl.Instr.Methods 182/183
(1981) 933
- /16/ Jamieson, H.C., F.D. Manchester, J.Phys, F: Metal Physics
2 (1972) 323
- /17/ Eichler, A., H. Wühl, B. Stritzker, Solid State Commun.
17 (1975) 213
- /18/ Dietrich. M., W. Reichardt, H. Rietschel, Solid State
Commun. 21 (1977) 603
- /19/ Lamoise, A.M., J. Chaumont, F. Meunier, H. Bernas, J.Phys.
Lett. 36 (1975) L271 und L305
- /20/ Sekula, T.S., J.R. Thompsom, Nucl.Instr.Meth. 182/183
(1981) 937
- /21/ Gupta, M., J.P. Burger, J.Less Common Metals 73 (1980) 321
- /22/ Gupta, M., J.P. Burger, wird veröffentlicht in Proceedings
of the Int.Symp.on the Electronic Structure and Properties
of Hydrogen in Metals, Richmond, Virginia 1982
- /23/ Heim, G., B. Stritzker, Appl.Phys. 7 (1975) 239
- /24/ Dearnaley G., J.H. Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen, Ion
Implantation, North Holland Publishing Comp. Amsterdam,
London 1973
- /25/ Fa. Sloan, Technical Bulletin T-4d
- /26/ Ziemann, P., O. Meyer, G. Heim, W. Buckel, Z.Phys. B:
Condensed Matter 35, (1979) 141
- /27/ Nittmann, M., P. Ziemann, W. Buckel, G. Linker, Z.Phys. B:
Condensed Matter 41 (1981) 205
- /28/ Buckel, W., R. Hilsch, Zeitschr.f.Physik 138 (1954) 109

- /29/ v. Minnigerode, G., Zeitschr.f.Physik 254 (1959) 442
- /30/ Knorr, K., N. Barth, Solid State Comm. 8 (1970) 1085
- /31/ Bergmann, G., Phys.Rev. B 3 (1971) 3797
- /32/ Gerber, R., M. Hitzfeld, P. Ziemann, W. Buckel, Verhandl.
DPG (VI) 18 (1983) 892
- /33/ Eichele R., W. Kern, R.P. Huebener, Appl.Phys. 25 (1981) 95
- /34/ Klaumünzer, S., G. Ischenko, H. Adrian, H. Neumüller,
J.Low Temp.Phys. 36 (1979) 89
- /35/ Völkl, J., G. Alefeld, in /1/ S. 321
- /36/ Kehr, K.W., wird veröffentlicht in Proceedings of the Int.
Symp. on the Electronic Structure and Properties of Hydrogen
in Metals, Richmond, Virginia 1982 and private Mitteilung
- /37/ Dynes, R.C., J.M. Rowell, Phys.Rev.B 11 (1975) 1884
- /38/ Roberts, B.W., J.Phys.Chem.Ref.Data 5 (1976) 581
- /39/ Rainer, D., Symposium on Superconductivity and Lattice
Instabilities, Gatlinburg, Tenn. 1973 (unveröffentlicht)
und private Mitteilung
- /40/ Allen, P.B., R.C. Dynes, Phys.Rev.B. 12 (1975) 905
- /41/ Nedrud, B.W., D.M. Ginsberg, Physica 108B (1981) 1175
und private Mitteilung
- /42/ Hasse, J., W. Seiberth, Z.f.Physik 213 (1968) 79
- /43/ Becker, J., Techn.Rpt. Jül-1358, KFA Jülich (1976)
- /44/ Seemann, H., Ann.d.Physik 59 (1919) 455

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Pobell für sein förderndes Interesse und für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. B. Stritzker danke ich herzlich für seine freundliche Betreuung der Arbeit, seine stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Von Herrn Dr. J. D. Meyer habe ich in der Anfangsphase meiner Arbeit viel über Tieftemperaturphysik und Ionenimplantation gelernt, wofür ich ihm sehr danke.

Frau S. Mesters und Herrn M. Gebauer danke ich für ihre technische Unterstützung, die mir eine große Hilfe war.

Bei der Konstruktion des Seemann-Bohlin-Diffraktometers war Herr W. Bünten unersetzlich. Mein Dank gilt auch der Werkstatt des IFF, besonders Herrn H. Cremer.

Allen Mitgliedern des Instituts danke ich sehr herzlich für die gute Atmosphäre, in der diese Arbeit durchgeführt werden konnte. Ganz besonders erwähnen möchte ich Frau Dr. I. Kramer, die Herren Dipl.-Phys. W. Kalsbach und H. Schröder, sowie Herrn IR. A. Wolthuis.

Schließlich danke ich Frau L. Moll für ihre Geduld beim Tippen und ihre freundliche Hilfsbereitschaft.

