

GSI-P2-75

NOVEMBER 1975

GSI - ARBEITSTAGUNG

SCHWERE IONEN -
EIN WERKZEUG DER FESTKÖRPERPHYSIK ?

GSI - BERICHT P2-75

GESELLSCHAFT FÜR SCHWERIONENFORSCHUNG MBH, DARMSTADT

GSI-P2-75

November 1975

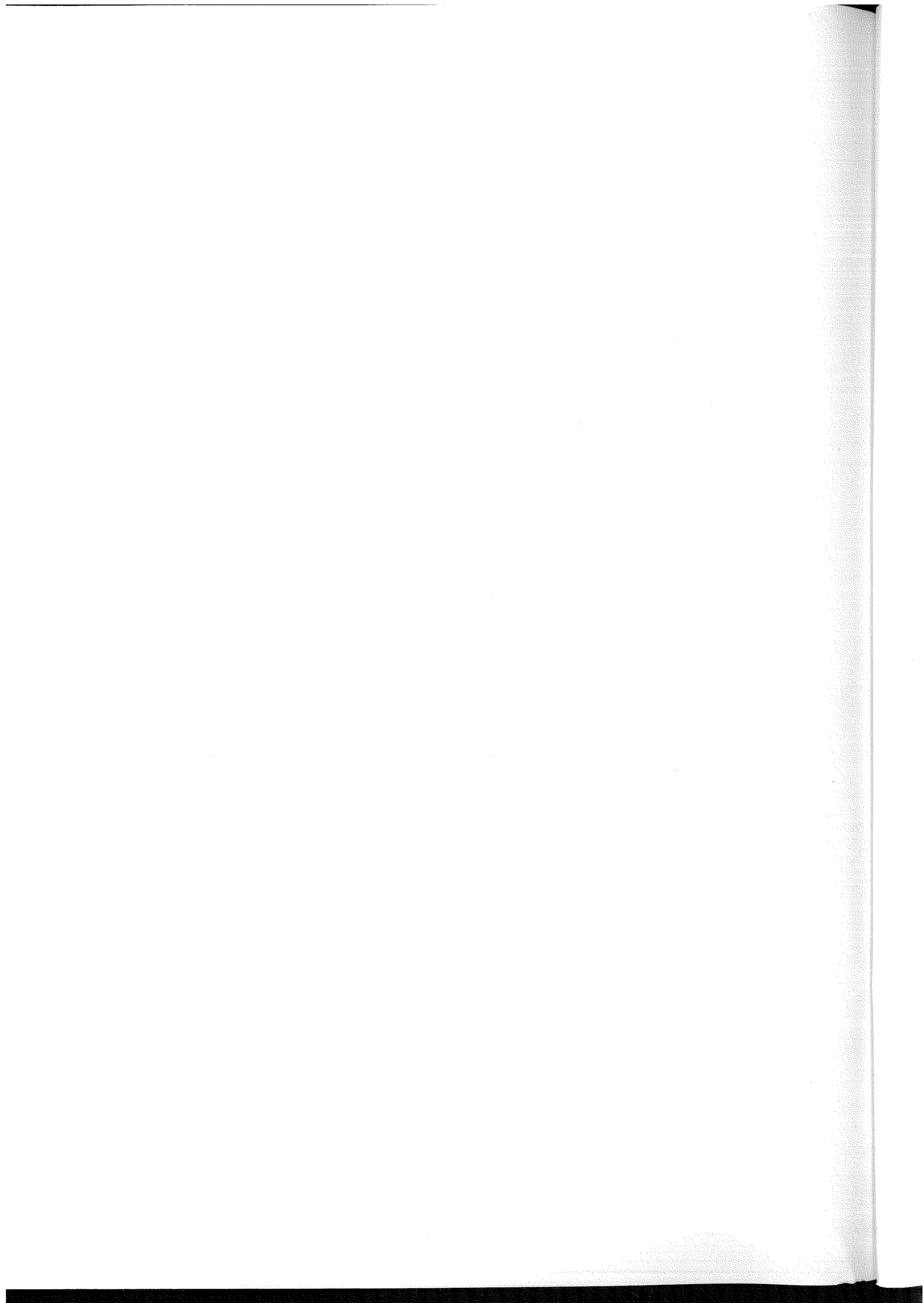
GSI - ARBEITSTAGUNG

SCHWERE IONEN -

EIN WERKZEUG DER FESTKÖRPERPHYSIK ?

GSI - BERICHT P2-75

GESELLSCHAFT FÜR SCHWERIONENFORSCHUNG MBH, DARMSTADT



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Vorwort	
Programm der GSI-Arbeitstagung	
Teilnehmerliste	
Grundlagen zur Bestrahlung von Festkörpern mit schnellen schweren Ionen	R. Sizmann 1
Strahlenschäden in Reaktor- materialien und ihre Simu- lation durch leichte und schwere Ionen	W. Schilling, H. Ullmaier 8
Strahlungsinduzierte Poren- bildung in Reinstaluminium und der ausscheidungshärten- den Legierung AlMgSi	P. Giesecke, B. Jahnke 19
Ionenimplantation - ein nützliches Hilfsmittel zur Herstellung neuartiger Materialien	W. Buckel 26
Schwerionenexperimente an supraleitenden Tunnelelemen- ten und Hochfeldsupralei- tern	G. Ischenko 29
Untersuchungen der Wechsel- wirkung von Leitungselektro- nen mit magnetischen Fehl- stellen in Metallen	H. Gärtner, H. Spörl, H.-J. Werner 40
Ionenimplantation in Halb- leitern	S. Kalbitzer 42

Vorwort

Schwere Ionen - ein Werkzeug der Festkörperphysik?
Diese für niederenergetische, leichte Ionen ($E < 100$ keV) eindeutig mit ja zu beantwortende Frage ist für die bei GSI erzeugten energiereichen, schweren Ionen noch offen. Nach Inbetriebnahme der Wideroe-Struktur- und der Bestrahlungseinrichtungen bei 1,4 MeV/Nukleon im Frühjahr dieses Jahres erschien es sinnvoll, Experten der Festkörperphysik und Materialkunde mit den Gegebenheiten unseres Labors direkt vor Ort zu konfrontieren. Ihre Meinung zu den neuen, hier eröffneten Bestrahlungsmöglichkeiten und deren Verwendung für festkörperphysikalische Untersuchungen zu erfahren, war eines unserer Anliegen, einen Erfahrungsaustausch der Experten mit Interessenten anderer Arbeitsgebiete der GSI anzuregen, ein anderes.

Im folgenden Bericht sind bis auf eine Ausnahme die Hauptvorträge zusammengefaßt. Sie vermitteln einen Überblick über einen Teil der heute aktuellen Probleme, zu deren Lösung schwere Ionen eingesetzt werden. Ihr Studium bestätigt, daß neue Werkzeuge neue Möglichkeiten eröffnen. Gepaart mit Phantasie und Kreativität wird das neue Werkzeug - das schnelle schwere Ion - auch in der Festkörperphysik neue Lösungen offener Fragen bringen. Mit der Versendung des Tagungsberichts möchten wir noch einmal auffordern, sich dieses Werkzeugs zu bedienen. Vorschläge für Experimente interessierter Gruppen sind willkommen. Sie sind zu richten an das Sekretariat des Wissenschaftlichen Direktoriums der GSI, zu Händen von Herrn Dr. Stümpfig.

Oktober 1975

Chr. Schmelzer

P. Armbruster

ARBEITSTAGUNG

SCHWERE IONEN - EIN WERKZEUG DER FESTKÖRPERPHYSIK ?

19.-20. JUNI 1975, GSI, Darmstadt

PROGRAMM

Donnerstag, 19. 6. 75

Einleitende Worte	(Chr. Schmelzer, GSI, Darmstadt)
Grundlegende Aspekte der Wechselwirkung von Schwerionen mit Materie	(R. Sizmann, Universität München)
Erzeugung von Strahlenschäden mit Schwerionen	(W. Schilling, FKA Jülich)
Simulation von Strahlenschäden in Reaktormaterialien	(J. Ullmayer, KFA, Jülich)
Über die Erzeugung von Defektstrukturen in Metallen durch Gasionenimplantation	(K. Ehrlich, D. Kalletta, GfK, Karlsruhe)
Strahlenschäden beim Beschuß mit Schwerionen: Einfluß von Ausscheidungen und gelösten Atomen in Legierungen auf die Porenbildung	(P. Giesecke, B. Jahnke, TH Darmstadt)
Beeinflussung von Supraleitungseigenschaften durch Beschuß mit Schwerionen	(W. Buckel, TU Karlsruhe)
Diskussionsbeitrag zur Ionenimplantation in supraleitendes Molybdän, Rhenium und Niobkarbid	(Otto Meyer, GfK, Karlsruhe)
Schwerionenexperimente an supraleitenden Tunnelementen und Hochfeldsupraleitern	(G. Ischenko, Universität Erlangen)
Untersuchungen der Wechselwirkung von Leitungselektronen mit magnetischen Fehlstellen in Metallen	(H. Gärtner, Gesamthochschule Kassel)

Freitag, 20. 6. 75

Implantierung in Halbleiter

(S. Kalbitzer, MPI,
Heidelberg)

Kernmomente als Sonden beim Studium innerer Felder in kondensierter Materie

(E. Recknagel, Universität Konstanz)

Die Beschleuniger der GSI, Arbeitsdaten

(N. Angert, GSI,
Darmstadt)

Teilnehmerliste

Baumgärtner	Universität Heidelberg
Bätjer, K.	Universität Bremen
Bethge, K.	Universität Frankfurt
Biersack, J.	HMI, Berlin
Blasche, K.	GSI, Darmstadt
Bock, R.	" "
Bokemeyer, H.	" "
Buckel, W.	Universität Karlsruhe
Dohmann, H.	GSI, Darmstadt
Dormann, E.	Techn. Hochschule Darmstadt
Ehrlich, K.	GfK, Karlsruhe
Elschner, B.	Techn. Hochsch. Darmstadt
Fertig, W.	" " "
Fischer, B.	GSI, Darmstadt
Folger, H.	" "
Folkmann, F.	" "
Frank	Techn. Hochsch. Darmstadt
Fuhs	Universität Marburg
Garten, R.	Universität Frankfurt
Gärtner, H.	GhK, Kassel
Giesecke, P.	Techn. Hochsch. Darmstadt
Groeneveld	IKF, Frankfurt
Grundinger, U.	GSI, Darmstadt
Güttner, K.	Universität Giessen
Haas, H.	HMI, Berlin
Hartwig, D.	GSI, Darmstadt
Heim	Universität Karlsruhe
Heitz, C.	CRN, Straßburg
Hildenbrand, K.	GSI, Darmstadt
Hilscher, D.	HMI, Berlin
Hodges, C.	KFA, Jülich
Hüfner, Stefan	Universität Saarbrücken
Ischenko, G.	Universität Erlangen
Jahnke, B.	Techn. Hochsch. Darmstadt

Kaletta, D.	GfK, Karlsruhe
Kankeleit	Techn. Hochsch. Darmstadt
Kienle, P.	Techn. Univers. München
Kohl, W.	GSI, Darmstadt
Kolb, D.	" "
Kraft, G.	" "
Krimmel	Siemens-AG
Krug, K.	Techn. Hochsch. Darmstadt
Levi	HMI, Berlin
Lieser	Techn. Hochsch. Darmstadt
Lindenberger	HMI, Berlin
Maier, D.	GSI, Darmstadt
Marx, D.	" "
Meyer	GfK, Karlsruhe
Mokler, P.	GSI, Darmstadt
Nickel, F.	" "
von Oertzen, W.	HMI, Berlin
Pagnia, M.	Techn. Hochsch. Darmstadt
Philipps	Universität Marburg
Prange, H.	GSI, Darmstadt
Recknagel, E.	Universität Konstanz
Renfordt, R.	GSI, Darmstadt
Ricatto, A.	Universität Marburg
Richter	" "
Rössler, K.	KFA, Jülich
Prüß	Universität Frankfurt
Schäfer, W.	Techn. Hochsch. Darmstadt
Schmidt-Böcking	IKF, Frankfurt
Schmidt-Ott	Universität Göttingen
Schött, W.	BMFT
Schuch, R.	Universität Heidelberg
Sigmund, P.	Universität Kopenhagen
Sorensen, W.	GSI, Darmstadt
Spörl, H.	Techn. Hochsch. Darmstadt
Stelzer, H.	GSI, Darmstadt
Stock	Universität Marburg
Sturm	" "
Trundt	" "
Ullmaier, H.	KFA, Jülich

Voland, G.
Wehmeyer, A.
Werner, H.-J.
Wirth, G.
Wolf, B.
Wolf, G.
Wollenberger, H.

Techn. Hochsch. Darmstadt
Ortec, München
Techn. Hochsch. Darmstadt
GSI, Darmstadt
" "
Universität Heidelberg
KFA, Jülich

Grundlagen zur Bestrahlung von Festkörpern mit schnellen schweren Ionen

R. Sizmann, Sektion Physik der Universität München

1. Einleitung

Beim Beschuss von Festkörpern mit schnellen schweren Ionen ("Projektilen") sind folgende Aspekte von Interesse:

1. Ionenimplantation. Mit den hohen bei der GSI verfügbaren Projektilenergien lassen sich Schichtdicken der Größenordnung 100 μm durch Implantation dotieren oder legieren. Diese Dicken erlauben es - im Gegensatz zu den üblichen Implantationstiefen von einigen hundert nm - bewährte makroskopische Messmethoden zur Prüfung z.B. der mechanischen oder elektrischen Eigenschaften einzusetzen (Verwendung der Projektilen zum Transport zusätzlicher Materie in den Festkörper).
2. Veränderungen am Projektil, wie Anregung seiner elektronischen oder nuklearen Struktur, einschliesslich Kernreaktionen: Erzeugung eines Energieverlustspektrums und einer räumlichen Streuverteilung (Der Festkörper dient als Agens zur Beeinflussung der Projektileigenschaften).
3. Veränderungen im Target, wie elektronische und nukleare Anregungen von Targetatomen, Übertragung kinetischer Energie an Targetrümpfen ("cores") und an Targetelektronen. Hierzu gehören die Folgeerscheinungen: interne Atomverlagerungen, externe Effekte wie Emission von (neutralen oder geladenen) Targetatomen (Sputtering) oder von Sekundärelektronen. (Anwendung der Projektilen zur Erzeugung von "Radiation Damage".)
4. Die Gitterführung der Projektilen im kristallinen Festkörper (Channeling). Sie bedingt eine mit der Einschussrichtung variable Flussdichteverteilung mit Maxima zwischen den Targetatompositionen im Gitter. Diese besondere Flussverteilung lässt sich ausnutzen zur Bestimmung der Struktur von Gitterfehlern oder der kristallographischen Lokalisierung von Fremdatomen. (Verwendung des Projektilstrahles als Sonde zur Bestimmung von Festkörpereigenschaften.)

Im folgenden sollen insbesondere die Veränderungen in Festkörpern durch Beschuss mit hochenergetischen schweren Ionen betrachtet werden (Fall 3 in der vorangegangenen Aufzählung).

Als Projektilenergie wird 10 MeV/ Nukleon angenommen, entsprechend dem Hochenergiebereich des Linearbeschleunigers der GSI.

Der Energieverlust der Projektilen pro Weglänge, dE/dx , kann in guter Näherung aufgeteilt werden in einen Anteil, der zustandekommt durch Energieübertragung an den Targetatomen (nuklearer Energieverlust) und einen Anteil, der zustandekommt durch Energieübertragung an den Valenz- und Core-Elektronen des Targets (elektronischer Energieverlust).

Die gebräuchlichen Definitionen sind

$$\frac{dE}{dx} = - SN_0 \quad S = S_n + S_e \quad (1)$$

N_0 , Atomzahldichte; S , gesamtes Bremsvermögen; S_n , nukleares Bremsvermögen; S_e , elektronisches Bremsvermögen.

Der Energieübertrag an Elektronen dissipiert z.B. bei Metallen so rasch im Elektronensystem des Festkörpers, dass keine nennenswerte lokale Beeinflussung des Targets beobachtet wird.

Bei den Stossprozessen, die S_n bedingen, ist eine Unterteilung nützlich:

Falls die im Stossprozess an einem Targetatom übertragene kinetische Energie T geringer ist als ein (strukturierter) Schwellwert E_d , dissipiert diese Energie über Phononanregung im Gitter. Dabei treten lokal in Zeiträumen der Größenordnung 10^{-10}s hohe Phonondichten auf. Für $T \leq E_d$ kann intermediär eine Atomverlagerung stattfinden, die sich jedoch, eventuell unter lokalen Atomverschiebungen, spontan zurückbildet.

Falls $T > E_d$, entsteht eine oder, für $T \gg 2 E_d$, entstehen zahlreiche Atomverlagerungen, die zumindest bei tiefer Temperatur stabil sind. Bei $T \gtrsim E_d$ ist die Defektstruktur eine Gitterplatz-Leerstelle und ein räumlich nahes, auf einem Zwischengitterplatz verlagertes Gitteratom (Frenkeldefekt). Bei $T \gg E_d$ können diese einfachen Strukturen durch Überlappung der zahlreichen, oft örtlich konzentrierten Verlagerungen und durch weitreichende Verlagerungsmechanismen (Fokusson, Crowdionen), als Stosskaskaden komplexe Strukturen annehmen. Dabei bleibt in vielen Fällen das Gebiet um die ursprüngliche Stossenergieübertragung vorzugsweise mit Gitterleerstellen versehen; die Zwischengitteratome umgeben dieses "verdünnte" Gittergebiet.

Auch bei der Gitteratomverlagerung erscheint die übertragene Stossenergie schliesslich zu

rund 90 % in der Erwärmung des Targets. E_d ist von der Grössenordnung 25 eV, die potentielle Energie eines Frenkeldefekts (d.i. die Energie, die bei der Rekombination von Leerstelle und Zwischengitteratom kalorisch gemessen wird) rund 5 eV. Der hierzu verhältnismässig hohe Wert der Verlagerungsenergie ist bedingt durch die Notwendigkeit, dass das verlagerte Atom noch genügend kinetische Energie hat, um so weit aus der unmittelbaren Umgebung der erzeugten Leerstelle zu entkommen, so dass keine spontane Rekombination mehr möglich ist.

Reichweite und Defekterzeugung pro Projektil sind die beiden wichtigsten Grössen, die mit den Energieverlustprozessen S_n und S_e verknüpft sind. Für ihre Berechnung werden S_n und S_e zuerst näher betrachtet.

2. Das elektronische Bremsvermögen S_e

Der prinzipielle Verlauf von S_e mit der Projektilgeschwindigkeit v_1 ist in Abb. 1 skizziert. Die Lage des Maximums des Bremsvermögens liegt bei rund $v_1 = Z_1^{2/3} v_0$.

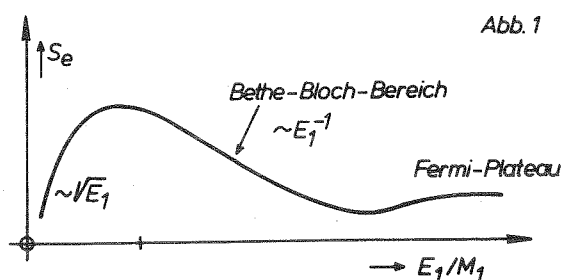


Abb. 1

Für $E_p = 10$ MeV/Nukleon beträgt die Geschwindigkeit $v_1 = \sqrt{40 E_p} \cdot v_0 = 20 v_0$, mit $v_0 = e^2/\hbar = 2,19 \cdot 10^6$ m/s. Die Projektilladungszahl Z_1 ist höchstens 92; damit wird $Z_1^{2/3} v_0 \lesssim 20 v_0$. Für Projektile mit 10 MeV/Nukleon trifft deshalb vornehmlich der sog. Bethe-Bloch-Bereich des elektronischen Bremsvermögens zu, in dem S_e angenähert wie $1/E$ abfällt. Erst bei starker Abbremsung gelangt man über das Maximum von S_e in den Anfangsbereich der Kurve Abb. 1, wo S_e wie E ansteigt.

Im Hinblick auf den folgenden Abschnitt 5 über die Änderung von S_e bei Gitterführung der Projektile soll hier eine Aufteilung in einen Beitrag S_{eg} aus der kollektiven Anregung des Elektronengases und einen Beitrag S_{es} für die direkte Energieübertragung durch Stoss mit ein-

zelnen Elektronen vorgenommen werden.

$$S_e = S_{eg} + S_{es} \quad (2)$$

$$S_{eg} = \frac{4\pi \tilde{Z}_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \cdot Z_{val} \cdot \ln \frac{2 m_e v_1^2}{\hbar \omega_p} \quad (3a)$$

$$S_{es} = \frac{4\pi \tilde{Z}_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \cdot Z_2' \cdot \ln \frac{2 m_e v_1^2}{I_2} \quad (3b)$$

mit $Z_1 = Z_1 \left\{ 1 - \exp - (v_1/Z_1^{2/3} v_0) \right\}$ (4)

$$Z_2' = Z_2 - Z_{val}$$

Diese Ausdrücke sind Näherungsbeziehungen von in praktischen Fällen oft ausreichender Genauigkeit. Es bedeuten: Z_1, Z_2 , Kernladungszahlen von Projektil und Targetatom; Z_{val} , die Anzahl der Valenzelektronen pro Targetatom; ω_p die Plasmafrequenz im Festkörper. I_2 ist eine mittlere Anregungsenergie der Core-Elektronen. Sie lässt sich berechnen aus der Frequenzabhängigkeit der Oszillatorenstärke $f(\omega)$ der Anregung der Core-Elektronen durch ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld

$$\ln I_2 = \int_0^\infty g(\omega) d\omega \ln \hbar \omega \quad (5)$$

Hierin erscheint die Spektraldichtefunktion $g(\omega) = df/d\omega$ als die Targeteigenschaft, die das elektronische Abbremsverhalten der Target-Cores im Bethe-Bloch-Bereich beschreibt. Sie ist in Abb. 2 skizziert.

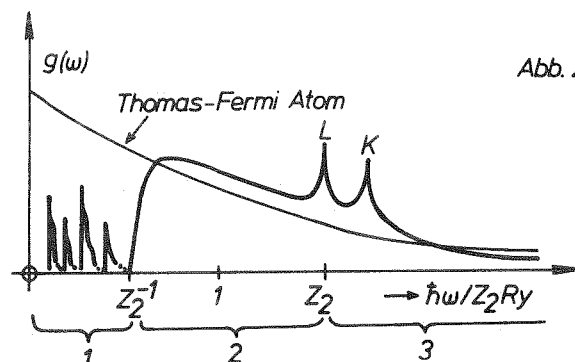


Abb. 2

Die Wahl der Abszissenvariablen $\hbar \omega / Z_2 \text{ Ry}$ (mit $\text{Ry} = 13,6$ eV) wird durch die Proportionalität der Oszillatorenstärke und damit auch der Spektraldichtefunktion $g(\omega)$ zu der Kernladungszahl Z_2 der Atome im statistischen Thomas-Fermi-Modell nahegelegt. Der Verlauf von $g(\omega)$ für ein Thomas-Fermi Atom ist in Abb. 2 ebenfalls gezeigt. Nach dem optischen Bereich (1), wo $\hbar \omega / \text{Ry} \lesssim 1$ und in dem diskrete Eigenfrequenzen vorliegen, folgt das Kontinuum weicher Röntgenstrahlung (2) mit charakteristischen

Röntgenlinien K, L, ... bei $\hbar\omega \approx Z_2^2 \text{ Ry}$; danach nimmt $g(\omega)$ proportional ω^{-3} ab (Bereich (3)). Für grosse Z_2 wird daher $g(\omega)$ hauptsächlich durch den Bereich (2) bestimmt. Dann liefert Gl.(5) für die mittlere Anregungsenergie den Ausdruck $I_2 = K \cdot Z_2$, sofern die Projektilgeschwindigkeit $v_1 > Z_2 v_0/2$ ist. Hierin ist die sog. Bloch-Konstante $K \approx 10 \text{ eV}$, oder nach Sternheimer genauer $K = (9,76 + 58,8/Z_2^{1,19}) \text{ eV}$ für $Z_2 \gtrsim 10$. Für kleinere Geschwindigkeiten fallen die Beiträge der hohen Frequenzen in $g(\omega)$ aus, weshalb "Schalenkorrekturen" in Gl.(3b) nötig werden.

$$\Delta S_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} Z_2 \int_{2m_e v_1^2/\hbar}^{\infty} g(\omega) d\omega \ln \frac{2m_e v_1^2}{\hbar\omega} \quad (6)$$

ΔS_e ist negativ, denn durch die Einschränkung des anregbaren Frequenzbereiches für Energieübertragung reduziert sich das Bremsvermögen. Die Schalenkorrekturen machen sich schon bei Geschwindigkeiten weit oberhalb des Energieverlustmaximums bemerkbar. Das hat zur Folge, daß bei diesen Geschwindigkeiten S_e weniger stark von Z_2 abhängt als aus Gl.(3b) mit konstantem I_2 folgen würde (das Maximum läge bei $v_1 = Z_2^{1/2} v_0$). In der Tat ist die Maximumslage von S_e sogar näherungsweise unabhängig von Z_2 und liegt bei $v_1 \approx Z_1^{2/3} v_0$. In dem Bereich $v_1 < Z_1^{2/3} v_0$ ist S_e proportional v_1 und lässt sich in Näherung darstellen als

$$S_e = 16 \pi a_0^2 \cdot \text{Ry} \cdot \xi \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{1/3} + Z_2^{1/3})^2} \cdot \frac{v_1}{v_0} \quad (7)$$

mit $\xi \approx Z_1^{1/6}$. ($a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$; $v_0 = 2,19 \cdot 10^6 \text{ m/s}$, $\text{Ry} = 13,6 \text{ eV}$.)

Für Geschwindigkeiten v_1 nahe der Lichtgeschwindigkeit muss eine relativistische Beziehung für S_e verwendet werden.

Wie in Abb. 1 skizziert, durchläuft S_e ein Minimum, wonach ein Anstieg zum sog. Fermi-Plateau folgt, dessen Höhe nur von der Elektronendichte $N Z_2$ des Targets abhängt.

3. Nuklearer Energieverlust

Die Ablenkung eines Projektils kommt vornehmlich in binären Stößen mit den Targetatomen zustande. Für das Wechselwirkungspotential genügt hier das des statistischen Thomas-Fermi-Atoms

$$V(r/a) = (a/r) (Z_1 Z_2 e^2/a) \phi(r/a) \quad (8a)$$

mit dem Abschirmradius

$$a = 0,8853 a_0 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3} \quad (8b)$$

und der Abschirmfunktion $\phi(x) \approx 1 - (1 + 3/x^2)^{-1/2}$.

Der Vorteil eines Thomas-Fermipotentials ist, dass sich verallgemeinerte Koordinaten verwenden lassen, wodurch sich S_n für alle M_1, M_2 -Kombinationen als eine universelle Funktion darstellen lässt.

Hierzu wird die kinetische Energie E_1 verallgemeinert zu

$$\xi = E_1 \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \quad (9a)$$

die Weglänge x wird verallgemeinert zu

$$\xi = x \cdot \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot 4\pi a^2 \cdot N_e \quad (9b)$$

Mit diesen allgemeinen Koordinaten lässt sich der nukleare Energieverlust in einer einfachen Form bringen

$$-\left(\frac{d\xi}{d\eta}\right)_n \approx \frac{\ln \xi}{2\xi(1-\xi^{-1/2})} \quad (10)$$

woraus sich $S_n = -4\pi a^2 \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} \cdot \left(\frac{d\xi}{d\eta}\right)_n$ berechnet. S_n hat ein Maximum nahe $\xi = 0,25$. Nunmehr sind mit den Gl.(3) bzw. (7) und Gl.(10) S_e und S_n in Abhängigkeit von Energie, Projektil- und Targeteigenschaften berechenbar. Aus $S = S_n + S_e$, siehe Gl.(1), lässt sich dann die Reichweite R berechnen

$$R = \int E_1 \frac{dE}{S N_e} \quad (11)$$

So berechnete Reichweiten für leichte Projektile finden sich tabelliert von H. Bichsel im "American Institute of Physics Handbook" (S.8-142, 1972). Für schwere Projektile bei hoher Geschwindigkeit wurden Reichweiteberechnungen nach Gl.(11) mit halbempirisch gewonnenem Bremsvermögen S ausgeführt. Sie sind in "Range and stopping power tables for heavy ions" von L.C. Northcliffe und R.F. Schilling, Nuclear Data Tables 7 (1970) 233-463 enthalten.

Bei schweren Projektilen überwiegt das nukleare Bremsvermögen bis zu ungef. 1 keV/Nukleon. Darüber hinaus wird das elektronische Bremsvermögen allmählich relativ grösser, das bei rund 1 MeV/Nukleon durch ein Maximum geht. Für 640 MeV Kupferionen (10 MeV/Nukleon) in einem Kupfertarget ist das Verhältnis $S_e/S_n \approx 2 \cdot 10^{-16} \text{ eVm}^2 / 1 \cdot 10^{-19} \text{ eVm}^2 = 2 \cdot 10^3$, d.h. diese Projektile verlieren hauptsächlich ihre Energie über Elektronen-Anregung im Target.

Für leichte Projektile überwiegt der nukleare Energieverlust im Verhältnis zur elektronischen Abbremsung nur unterhalb rund 1 keV; S_e hat ein Maximum bei rund 100 keV.

4. Atomverlagerung

Falls der nukleare Energieübertrag T in einem

binären Stoss grösser ist als eine Schwellenenergie E_d , kommt es zu Atomverlagerungen im Target. Das bedeutet, dass im nuklearen Bremsvermögen S_n ein Anteil S_v enthalten ist, der als Atomverlagerungsvermögen bezeichnet werden kann.

$$\text{Es gelten } S_n = \int_0^{T_{\max}} T d\sigma, \quad S_v = \int_{E_d}^{T_{\max}} T d\sigma \quad (12)$$

mit $T_{\max} = 4M_1 M_2 (M_1 + M_2)^{-2} E_1$. Hierin ist $d\sigma(E_1; T)$ der differentielle Stosswechselwirkungsquerschnitt für die Übertragung kinetischer Energie zwischen $T, T+dT$ an ein Targetatom durch ein Projektil der Energie E_1 . Für hohe Projektilenergien wird $d\sigma$ praktisch gleich dem Rutherford-Wirkungsquerschnitt

$$d\sigma = C \cdot dT/T^2 \quad \text{mit } C = 4\pi a_0^2 Z_1^2 Z_2^2 (M_1/M_2) (Ry^2/E_1) \quad (13)$$

weil für hohe Energieübertragungen T während des Stosses die Annäherung zwischen Projektil und Targetatom kleiner als der Abschirmradius a (s. Gl.(8b)) wird. Das bedeutet in Gl.(8a), dass $\phi(r/a) \gg 1$, und dann im wesentlichen ein unabgeschirmtes Coulombpotential wirksam ist. Das Kriterium hierfür ist

$$E_1 > 2 Ry Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (M_1 + M_2) / M_2 \quad (13)$$

Für Cu-Projektile in einem Kupfertarget ist die rechte Seite von Gl.(13) nur rund 0,2 MeV, im Extremfall von U-Projektilen in einem Urantarget rund 3 MeV. Damit ist für den hier interessierenden Fall von 10 MeV/Nukleon die Näherung mit einem Rutherford-Stosswechselwirkungsquerschnitt zuverlässig.

Unter diesen Voraussetzungen wird

$$S_v = (4\pi a_0^2 Ry^2 Z_1^2 Z_2^2 / E_1) (M_1/M_2) \ll$$

$$\ln [4M_1 M_2 (M_1 + M_2)^{-2} (E_1/E_d)] \quad (14)$$

Die Verknüpfung von S_v mit der interessierenden lokalen Defektproduktionsrate $\dot{N}_v$ ist

$$\dot{N}_v = N_0 \Phi \cdot (S_v / \eta E_d) \quad (15)$$

Hierin bedeutet Φ die Projektilflussdichte an dem betreffenden Targetort; S_v ist für die an diesem Ort vorhandene Projektilenergie E_1 zu berechnen. $N_0 \cdot \Phi \cdot S_v$ ist dann die lokale Energie-dissipation der Projektilen für Energieüberträge, die grösser sind als die Energie E_d , die zur Verlagerung von Gitteratomen erforderlich ist; die Division von $N_0 \cdot \Phi \cdot S_v$ durch E_d würde also die Anzahl der erzeugten Frenkeldefekte angeben.

Aus folgenden Gründen ist eine Korrektur durch einen Faktor $\eta > 1$ nötig, wobei $\eta = \eta(E_1, E_d)$:
(a) die Verlagerungswahrscheinlichkeit $p(T)$ ist

keine Stufenfunktion, $p=0$ für $T < E_d$, $p=1$ für $T \geq E_d$, sondern zeigt eine Struktur, die auf die kristallographische Richtungsabhängigkeit der Verlagerungsenergie E_d zurückzuführen ist. Für $T_{\max} \gg E_d$ ist allerdings bei geeigneter Wahl des Zahlenwertes für E_d die Näherung mit einer Stufenfunktion ausreichend;

(b) bei $T \gg E_d$ ist das primär vom eingeschossenen Projektil angestossene Gitteratom in der Lage, selbst als "sekundäres Projektil" weitere Defekte zu machen (Verlagerungskaskade). Nach dem einfachen Modell von Kinchin und Pease wird dafür $\eta = 2$, sofern $T \gg 2E_d$, während $1 \leq \eta < 2$ bleibt für kleinere übertragene Energien $T \geq E_d$. Dieser letztere Fall interessiert hier wegen der hohen $T_{\max}$ -Werte nicht. Der Wert $\eta = 2$ erklärt sich daraus, dass in dem Modell angenommen wird, dass nur dann eine zusätzliche Defekterzeugung zustandekommt, wenn durch ein primär ausgestossenes Gitteratom auf ein weiteres Gitteratom nicht nur eine Energie grösser als E_d übertragen wird, sondern dem stossenden Teilchen auch eine Energie grösser als E_d verbleibt. Anderenfalls würde es in der selbst erzeugten Gitterfehlstelle eingefangen werden. Das würde nur einen Austausch von Gitteratomen ohne weitere Defektbildung bedeuten. Weiterhin ist in diesem einfachen Modell die Bildungsenergie der Defekte vernachlässigt und eine spontane Rekombination zufällig benachbarter Frenkelpaare nicht berücksichtigt. Beide Effekte vergrössern η über 2 hinaus;

(c) bei hohen Projektilenergien kann das primär (eventuell auch das sekundär usw.) angestossene Gitteratom selbst eine so hohe kinetische Energie erhalten, dass es diese ausser in nuklearen Stosswechselwirkungen auch merklich oder sogar überwiegend durch elektronische Abbremsung verliert. In diesem Falle wird η sehr viel grösser als 2 sein, weil sich die effektive Verlagerungsenergie (aufgewandte Energie für die Erzeugung eines Frenkeldefektes in einer Stosskaskade) durch den "nutzlosen" elektronischen Energieübertrag vergrössert. Es ist (im Kinchin und Pease Modell)

$$\eta = 2 \int_{E_d}^{T_{\max}} T d\sigma / \int_{E_d}^{T_{\max}} T^* d\sigma \quad (16)$$

$$T^* = \int_0^T \frac{S_n(T)}{S_n(T) + S_e(T)} dT \quad (17)$$

Für T kleiner als eine Grenzenergie T_i ist der elektronische Energieverlust vernachlässigbar, $S_e(T) < S_n(T)$. Nach einer Faustregel ist

$T_i \approx M_1$ (in keV). Das bedeutet, wenn $T_{\max} < T_i$ (jedoch im Sinne der vorangegangenen Diskussion $T_{\max} \gg 2E_d$), dann ist jedes $T < T_i$ im Integral Gl. (16) und somit $\eta = 2$. Für $T_{\max} \geq T_i$ kann man setzen

$$\eta = 2 \cdot \frac{\ln(T_{\max}/E_d)}{\ln(T_i/E_d) + 1} \gtrsim 2 \quad (18a)$$

worin

$$\Delta = \frac{E_1}{4\pi a_0^2 R_y^2 Z_1^2 Z_2^2} \cdot \frac{M_2}{M_1} \int_{T_i}^{T_{\max}} d\sigma \int \frac{S_n(T)}{S_e(T)} dT \quad (18b)$$

Gl. (18b) kann mit S_e und S_n aus Abschnitt 2 bzw. 3 berechnet werden. Das maximale η ergibt sich für die Annahme $1 \ll \ln(T_i/E_d)$. Für zwei Fälle soll η zur Illustration berechnet werden:

(1) 640 MeV Cu-Projektile in Cu. Dann folgt wegen $T_{\max} = 640$ MeV und $T_i = 64$ keV mit $E_d = 25$ eV ein $\eta_{\max} = 4,4$;

(2) 40 MeV Alphateilchen in Cu. Dann ist $T_{\max} = 8,9$ MeV und $T_i = 4$ keV mit $E_d = 25$ eV ein $\eta_{\max} = 5,0$. Wegen der logarithmischen Abhängigkeit ist also für den hier besonders interessierenden Fall $T_{\max} \gg T_i$ als gute Näherung $\eta = 4$ zu verwenden, unabhängig von der Projektilart.

Die lokale Defektproduktionsrate $\dot{N}_V$ lässt sich nach diesen Erläuterungen für hohe Projektilenergien annähernd beschreiben durch (s. Gl. (15) in Verbindung mit Gl. (14))

$$\dot{N}_V \approx N_0 \Phi \frac{\pi a_0^2 R_y^2 Z_1^2 Z_2^2}{E_1 E_d} \cdot \frac{M_1}{M_2} \times \ln \left[\frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \frac{E_1}{E_d} \right] \quad (19)$$

Es sollen als Beispiele das Verhältnis der Defektproduktion von 40 MeV Alpha-Teilchen in Kupfer zu 640 MeV Cu-Ionen, ebenfalls in Kupfer, berechnet werden. Hierfür berechnen sich

$$S_V(\alpha, \text{Cu}) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot R^2$$

$$S_n(\alpha, \text{Cu}) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \cdot R^2$$

$$S_e(\alpha, \text{Cu}) = 1,18 \cdot 10^2 \text{ eV} \cdot R^2$$

und

$$S_V(\text{Cu}, \text{Cu}) = 1,24 \text{ eV} \cdot R^2$$

$$S_n(\text{Cu}, \text{Cu}) = 11,0 \text{ eV} \cdot R^2$$

$$S_e(\text{Cu}, \text{Cu}) = 1,82 \cdot 10^4 \text{ eV} \cdot R^2$$

Daraus folgt

$$\frac{\dot{N}_V(\alpha, \text{Cu})}{\dot{N}_V(\text{Cu}, \text{Cu})} \approx \frac{S_V(\alpha, \text{Cu})}{S_V(\text{Cu}, \text{Cu})} = \frac{4,4 \cdot 10^{-3}}{1,24} = \frac{1}{280}$$

Die lokale Defektproduktionsrate durch die schweren (und energiereichen) Cu-Projektile ist also rund dreihundertmal höher als die der Alphateilchen von 40 MeV. Dieses wird erkauft durch eine höhere lokale Energiedissipation von

Cu in Cu verglichen mit α in Cu. Definiert man als Wirkungsgrad

$$\frac{\text{Nutzenergie für Verlagerung}}{\text{gesamter Energieverlust}} = \frac{S_V}{S_n + S_e}$$

dann wird

$$\frac{\frac{S_V}{S_n + S_e}(\alpha, \text{Cu})}{\frac{S_V}{S_n + S_e}(\text{Cu}, \text{Cu})} \approx \frac{\dot{N}_V / S \text{ für } (\alpha, \text{Cu})}{\dot{N}_V / S \text{ für } (\text{Cu}, \text{Cu})} = \frac{1}{2,7}$$

Alpha-Teilchen von 40 MeV und Cu-Projektile von 640 MeV verhalten sich demnach vergleichbar in der Defektproduktion, wenn die Teilchenflussdichten Φ so eingestellt werden, dass lokal gleiche Energie an das Target übertragen wird. Diese Bedingung gibt im praktischen Fall die Begrenzung der zulässigen Flussdichten.

5. Energieverluste bei Gitterführung

Beim Einschuss parallel oder nahe parallel zu der Richtung einer niedrig indizierten (d.h. dicht gepackten) kristallographischen Atomreihe oder Atomebene kann das Projektil über nukleare Kleinwinkelstreuungen so durch das Gitter geführt werden, dass die Stossparameter mit den einzelnen Targetatomen maximal bleiben (Channeling). Im gesamten Energieverlust, $S = S_e + S_n$, wird durch die erzwungene Kleinwinkelstreuung S_n stark vermindert. Wenn ψ , s. Abb. 3,

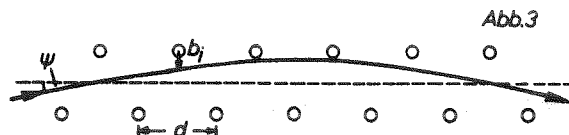


Abb.3

der Einschusswinkel zur Reihenrichtung ist, folgt $S_n \approx (M_1/M_2) d^2 E_1 \psi^4$ (20)

Bei hochenergetischen Projektilen ist jedoch immer $S_n \ll S_e$, so dass die Verminderung von S_n kaum einen Einfluss auf die Reichweite hat.

Unterdrückt wird jedoch die Defektbildung, weil die einzelnen Targetatome nur mit kleinen Ablenkungswinkeln ψ ($< \psi$) zur Projektilenkung beitragen, also nur kleine Energieüberträge $T < E_V$ erhalten.

Trotzdem ist die Reichweite von gittergeführten Projektilen grösser als für eine beliebige Einschussrichtung. Die Ursache ist die Verminderung des elektronischen Energieverlustes, vor allem durch die Beschränkung der Teilchenbahn auf grosse Stossparameter zu den Targetatomen. Das bedeutet, dass die Projektile durch Gebiete

von im Mittel geringerer Elektronendichte laufen. In $S_e = S_{eg} + S_{es}$ nach Gl.(2) wird dabei der Term S_{es} vermindert, der den Energieverlust in Einzelstößen mit den Targetelektronen beschreibt. Wir formulieren Gl.(3b) um zu

$$S_{es} = \frac{4\pi \tilde{z}_1 e^4}{m_e v_1^2} \sum_i z_2^{(i)} L_s^{(i)}(b) \quad (21)$$

um die Abhängigkeit vom Stossparameter b herauszustellen. Die $L_s^{(i)}$ sind die Bremszahlen, die zu den einzelnen Elektronenschalen der Anregungsenergie $\hbar\omega_i$ im Targetatom gehören,

$L_s^{(i)} = \ln \frac{2m_e v_1^2}{\hbar\omega_i}$. Dabei ist $z_2^{(i)}$ die zugehörige Elektronenanzahl. Die Annahme ist nun, dass eine Elektronengruppe $z_2^{(i)}$ dann (voll) zum elektronischen Energieverlust beiträgt, wenn $b < b_c^{(i)}$, wobei der kritische Stossparameter $b_c^{(i)}$ durch eine Adiabasie-Bedingung gegeben ist

$$b_c^{(i)} = \frac{\hbar v_1}{2 \hbar \omega_i} \quad (22)$$

Es soll also gelten

$$L_s^{(i)} = \begin{cases} 0 & \text{für } b > b_c^{(i)} \\ \ln \frac{2m_e v_1^2}{\hbar \omega_i} & \text{für } b < b_c^{(i)} \end{cases} \quad (23)$$

Die niedrigste Anregungsenergie von Core-Elektronen (d.h. von gebundenen Elektronen) ist normalerweise von der Grössenordnung 100 eV. Für Projektile mit 10 MeV/Nukleon ist $v = 20 v_0$ und damit folgt $b_c = 1,4 \text{ \AA}$. Für gut geführte Projektile ist b ungefähr der halbe Reihen- oder Ebenenabstand, $b \approx 2 \text{ \AA}$. Daraus folgt, daß S_{es} in diesem Falle keinen vollen Beitrag zu S_e liefert.

Durch die Gitterführung kann also der elektronische Energieverlust pro Weglänge verringert werden, um den Bruchteil S_{eg}/S_e . Gemäss den Gln.(3) ist dieses Verhältnis

$$\frac{S_{eg}}{S_e} = \frac{z_{val} \ln(2m_e v_1^2 / \hbar \omega_p)}{z_{val} \ln(2m_e v_1^2 / \hbar \omega_p) + z_2' \ln(2m_e v_1^2 / I_2)} \quad (24)$$

Für Kupfer ist $\hbar \omega_p = 19 \text{ eV}$, $I_2 = 320 \text{ eV}$, $z_{val} = 3,1$ und $z_2' = 26$. Mit Cu-Projektilen von 10 MeV/Nukleon erhalten wir $S_{eg}/S_e = 0,2$. Dieser starken Verminderung der elektronischen Bremsung entspricht die beträchtliche Vergrösserung der Reichweite um rund das fünffache. In der hier verwendeten Näherung ist dieses Ergebnis unabhängig von der Projektilart.

Die soeben vorausgesetzte gute Gitterführung erfordert einen Einschusswinkel, der kleiner

ist als der sog. kritische Winkel ψ_c für axiales oder für planares Channeling. Zur Abschätzung genügen hier die Beziehungen

$$\psi_c(\text{axial}) \approx (2Z_1 z_2 e^2 / d E_1)^{1/2} \approx \text{const.} / (E_1 / M_1) \quad (25)$$

$$\psi_c(\text{planar}) \approx (2 Z_1 z_2 e^2 a / A_{hkl} E_1)^{1/2} \approx \text{const.} / (E_1 / M_1) \quad (26)$$

A_{hkl} ist die atomare Einheitsfläche in der Ebene (hkl). Sofern das Target und die Einschussrichtung nicht verändert wird, hängt ψ_c in erster Näherung (mit der Annahme $M_1/Z_1 = \text{const.}$) nur von der Projektilenergie pro Nukleon ab und nicht von der Projektilart.

Beispiele:

$$\psi_c(\text{axial})_{(Cu,Cu)}^{(110)} \approx 0,3^\circ \text{ bei } E_1/M_1 = 10 \text{ MeV/Nukleon}$$

$$\psi_c(\text{planar})_{(Cu,Cu)}^{(111)} \approx 0,1^\circ \text{ bei } E_1/M_1 = 10 \text{ MeV/Nukleon}$$

Diese kritischen Winkel sind klein. Um Channeling hinsichtlich Reichweitevergrösserung und der Defektverminderung ausnutzen zu können, müssen ausser der genauen Justierung der Einschussrichtung die Strahldivergenz und der Mösssaikspread des Kristalls deutlich kleiner als ψ_c sein; die Oberfläche muss ungestört sein. Diese Bedingungen werden in den meisten praktischen Fällen nur schwer realisierbar sein.

6. Charakteristika der Wechselwirkung schneller schwerer Projektile mit Festkörpern

Die folgende Aufzählung ist zugleich eine Zusammenfassung wesentlicher Punkte der bisherigen Abschnitte.

(1) Die Reichweiten von 10 MeV/Nukleon Projektile sind so gross, dass makroskopische Probendicken durch Bestrahlung erfasst werden.

(α , Cu) 40 MeV Reichweite $\approx 200 \mu\text{m}$

(Cu, Cu) 640 MeV Reichweite $\approx 50 \mu\text{m}$

Oberflächeneffekte wie Sputtering sind wegen der hohen Eindringtiefe gering.

(2) Schwere Projektile haben bei hohen Energien eine stark verminderte Winkelstreuung der Bahntrajektorien verglichen mit niedrigen Energien

$$5 \text{ MeV } (\alpha, \text{Cu}) \quad 0,38 \cdot 10^{-2} \text{ (Grad.}\text{\AA})^2$$

$$40 \text{ MeV } (\alpha, \text{Cu}) \quad 0,78 \cdot 10^{-4} \text{ (Grad.}\text{\AA})^2$$

$$5 \text{ MeV (Cu, Cu)} \quad 0,37 \text{ (Grad.}\text{\AA})^2$$

$$65 \text{ MeV (Cu, Cu)} \quad 0,40 \cdot 10^{-2} \text{ (Grad.}\text{\AA})^2$$

$$650 \text{ MeV (Cu, Cu)} \quad 0,56 \cdot 10^{-4} \text{ (Grad.}\text{\AA})^2$$

(3) Die elektronische Abbremsung überwiegt sowohl für (α , Cu) als (Cu, Cu) bei 10 MeV/Nukleon um Grössenordnungen

$$S_e/S_n \approx 2 \cdot 10^3$$

(4) Die Absolutwerte von $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = -S_e N_o$ sind bei 10 MeV/Nukleon (α , Cu) ≈ 9 eV/Å
 (Cu, Cu) ≈ 1500 eV/Å

(5) Die lokale Defekterzeugungsrate ist bei gleicher Energie / Nukleon für schwere Projektile grösser als für leichte Projektile.

Zum Beispiel ist

$$\dot{N}_V(\text{Cu, Cu}) / \dot{N}_V(\alpha, \text{Cu}) \approx 280$$

Bezogen auf Projektil-Flussdichten mit gleicher Wärmeenergie pro Volumeneinheit des Targets bei gleicher Projektilenergie/Nukleon werden jedoch die Defekterzeugungsraten praktisch unabhängig von der Projektilsorte

$$\frac{\dot{N}_V(\text{Cu, Cu}) / S_e(\text{Cu, Cu})}{\dot{N}_V(\alpha, \text{Cu}) / S_e(\alpha, \text{Cu})} \approx 1,7$$

(6) Eine Besonderheit hoher Projektilenergien sind Kernreaktionen, die ebenfalls zu Gitterverlagerungen beitragen können. Für leichte Projektile und leichte Targetatome ist die Compoundkernbildung eine Möglichkeit, kurzzeitig schwere energiereiche sekundäre Projektile zu erzeugen. Voraussetzung ist eine genügende Anfangsenergie zur Überwindung der Coulombbarriere.

Als Wirkungsquerschnitt hierfür ist näherungsweise der geometrische Stossquerschnitt zu verwenden, $\sigma_c \approx 2 \cdot 10^{-10} \pi M_2^{2/3} \text{Å}^2$; die kinetische Energie des Compoundkerns ist $T_c = E_1 M_1 / (M_1 + M_2)$. Bei 10 MeV/Nukleon wird damit im Falle von Alpha-Teilchen in einem Kohlenstofftarget

$$S_V(\text{Compound}) = \sigma_c \cdot T_c \approx 0,033 \text{ eV Å}^2$$

Aus Gl.(14) folgt für das Verlagerungsvermögen in Rutherfordstreuung $S_V(\text{Rutherford}) \approx 0,011 \text{ eV Å}^2$. Das um den Faktor 3 höhere Verlagerungsvermögen über die Compound-Kernbildung kommt jedoch kaum zum Tragen, weil wegen $T_c \gg T_i$, der überwiegende Teil der kinetischen Energie (auch nach dem Zerfall des Compoundkerns) in Elektronenanregung verloren geht.

(7) In der folgenden Tabelle ist abschliessend eine Reihe von Wechselwirkungen schneller Projektile mit Festkörpern aufgeführt. Es lässt sich dabei eine Unterteilung in Volumeneffekte, Oberflächeneffekte, Methodisches, Projektilphysik vornehmen. Bis auf die Atomphysik der Projektilanregung beim Durchlaufen durch ein Festkörpertarget sind es hauptsächlich die Volumeneffekte, die bei Projektile mit 10 MeV/Nukleon Interesse finden werden. Allerdings lassen sich die meisten dieser Volumenwirkungen

mit Projektile geringer Energie ebenfalls erzeugen. Es wurde gezeigt, dass bei gleicher Energie/Nukleon für die Defektbildung schwere Projektilmassen keinen entscheidenden Vorteil bringen über Projektile leichter Masse, die sich ausserdem durch eine höhere Reichweite auszeichnen.

Allgemeine Literatur

G. Leibfried, Bestrahlungseffekte in Festkörpern, Teubner, Stuttgart 1965;
 J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiøtt, Mat.Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33 (1963) 14;
 P. Sigmund, Collision Theory of Displacement Damage, Ion Ranges and Sputtering, Rev. Physics. 17 (1972) 823; 969; 1079.

Wechselwirkung schneller schwerer Ionen mit Festkörpern

Damage (Simulation)	Volumeneffekte
Ionenimplantation	
Legierungsbildung	
Ausscheidung	
Härtung	
Korrosionswiderstand	
Reaktionen im Target	
atomar, nuklear, Spin-Gitter	
Chemische Reaktionen	
Strahlungsinduzierte Diffusion	
Stofftransport in Oberfläche	Oberflächeneffekte
Blistering	
Zerstäubung	
Sekundärionen	
elektronische Oberflächenreaktionen	Methodisches
Rückstreuung	
Schichtanalyse	
Targetbildung	
Lebensdauer	Projektilphysik
Atomlokalisierung	
Sonde für elektronische Festkörpereigenschaften	
Elektronenverlust-Einfangprozesse	
Ladungszustand	
Anregungen	
Polarisation-Depolarisation	

Strahlenschäden in Reaktormaterialien und ihre Simulation durch leichte und schwere Ionen

W. Schilling und H. Ullmaier

Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich

517 Jülich, Germany

1. Einführung

In den letzten 30 Jahren hat das Studium von Strahlenschäden in der Festkörperphysik zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die Gründe dafür sind folgende: Erstens gelingt es, durch Bestrahlung in Festkörpern relativ einfache und wohldefinierte Defektstrukturen zu erzeugen, die für Grundlagenuntersuchungen¹⁾ über Fehlorderungen in Kristallen geeignet sind. Zweitens sind einige Komponenten in zukünftigen Energieerzeugungssystemen (Schneller Brüter²⁾, Fusionsreaktor³⁾) hohen Neutronenflüssen ausgesetzt, und es besteht daher auch großes technisches und wirtschaftliches Interesse, die dadurch hervorgerufenen Strahlenschäden kennen und beherrschen zu lernen.

In dieser Übersicht, die eine Zusammenfassung unserer beiden Vorträge auf der Festkörperphysiktagung der GSI am 19.6.1975 beinhaltet, werden zuerst die Grundbegriffe der Strahlenschädigung in Metallen besprochen und ein Vergleich der Zahl und Anordnung von Punktdefekten angestellt, die bei der Bestrahlung mit verschiedenen Teilchenarten (n , α , Ni) erzeugt werden. Daran schließt sich eine Diskussion der Eigenschaftsänderungen von Metallen an, die durch die Anwesenheit dieser Punktdefekte und durch Kernreaktionsprodukte hervorgerufen werden. Schließlich wird kurz auf sog. Simulationsexperimente eingegangen, in denen man aus Zeit- und Kostengründen versucht, die Wirkung der Neutronenbestrahlung durch den Beschuß mit geladenen Teilchen zu simulieren.

2. Grundbegriffe der Strahlenschädigung

2.1 Erzeugung von Punktdefekten

In der folgenden Diskussion wollen wir uns auf Metalle beschränken, wo die Verhältnisse insofern einfacher sind, als dort elektronische Anregungen und Ionisation keine Rolle spielen, obwohl sie die Hauptursache für den Energieverlust schneller Teilchen durch Materie sind. Der Hauptmechanismus, durch den Strahlenschäden in Metallen erzeugt werden, beginnt mit dem Energieübertrag im atomaren Stoßprozeß zwischen dem einfallenden Teilchen[†] und einem Gitteratom des bestrahlten Metalls. Die dabei übertragene kinetische Rückstoßenergie T dissipiert dieses sog. primäre Rückstoßatom dann im Kristall bei weiteren Atomstößen, und es entsteht als Endprodukt eine Anhäufung von Leerstellen (LS) und Zwischengitteratomen (ZGA, siehe Abb. 1).

Gemäß dem zeitlichen Ablauf läßt sich der Prozeß der Defekterzeugung in drei Schritte unterteilen:

- 1.) Die Wechselwirkung des Bestrahlungsteilchens mit einem Gitteratom. Dieses Ereignis wird charakterisiert durch die Wahrscheinlichkeit, mit der auf ein primäres Rückstoßatom die Energie T übertragen wird, d.h. durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dT$. Dieser Prozeß läuft in sehr kurzer Zeit von der Größenordnung 10^{-20} sec ab.
- 2.) Das primäre Rückstoßatom bewegt sich nun von seinem Gitterplatz weg und läuft mit unter Umständen relativ hoher Energie durch den Kristall, wo es durch Stöße mit anderen Gitteratomen abgebremst wird. Im Verlaufe dieses Abbremsvorgangs kann es an andere Gitteratome soviel Energie übertragen, daß diese ihren Gitterplatz wieder verlassen können und selbst weitere sog. Verlagerungen erzeugen können. Das Ergebnis dieser Verlagerungsprozesse ist also eine Kaskade von solchen Ereignissen, bei denen jeweils ein Gitteratom von seinem Platz herausgestoßen wurde, so daß dort eine Leerstelle zurückbleibt und in der Nähe ein Zwischengitteratom gebildet wird. Die charakteristischen Größen, die in diesen Verlagerungsprozeß eingehen, sind die Schwellenenergie für die Verlagerung und die sich daraus ergebende Zahl der Verlagerungen pro primäres Rückstoßatom. Die Zeit, die vergeht, bis alle Atome in dieser Verlagerungskaskade eine so kleine Energie haben, daß sie nicht selbst weitere Verlagerungsstöße ausführen können, beträgt 10^{-13} sec. Nach dieser Zeit ist also die Energie aller beteiligten Atome unter den Wert der Schwellenenergie abgesunken.
- 3.) Der nächste Prozeß ist nun die Energiedissipation, d.h. es muß jetzt die Rückstoßenergie aus dem Gebiet der Verlagerungskaskade abfließen. Dies erfolgt zu Beginn im wesentlichen durch Stoßketten, später, wenn die Energie dann auf thermische Werte abgesunken ist, durch Phononen. Wesentlich ist, daß im Verlauf dieses Energiedissipationsprozesses innerhalb der Verlagerungskaskade auch all diejenigen Frenkelpaare eliminiert werden, die mechanisch instabil sind, weil das betreffende Zwischengitteratom zu nahe an einer ebenfalls erzeugten Leerstelle zum Liegen gekommen ist. Das Ergebnis dieses Prozesses ist also eine Ansammlung von stabilen Zwischengitteratomen und Leerstellen. Die charakteristischen Größen, die hier eingehen, ist einmal die Zahl der stabilen Frenkelpaare und zweitens deren räumliche Anordnung. Die hierfür erforderlichen Zeiten liegen bei 10^{-11} sec. Diese Defektstruktur ist dann experimentellen Untersuchungen zugänglich, falls die Bestrahlungstemperatur genügend tief liegt, so daß die

[†]Wir wollen im folgenden immer die Wirkung von drei Bestrahlungsteilchen betrachten, die für viele praktische Fälle repräsentativ sind: 13 MeV α -Teilchen, 600 MeV Ni -Ionen und Spaltneutronen ($\bar{E} = 1$ MeV). Die Energien E der α - und Ni -Ionen sind so gewählt, daß sie gleiche Reichweite in Metallen besitzen.

LS und ZGA nicht thermisch aktiviert wandern können. Im technischen Fall von Reaktorkomponenten ist jedoch die Bestrahlungstemperatur so hoch, daß ZGA und LS bei ihrer Diffusion durch das Gitter entweder teilweise miteinander rekombinieren oder Agglomerate bilden. Auf diesen letzten Prozeß wird in Abschnitt 3.1 eingegangen.

Auf die drei Schritte etwas näher eingehend, beginnen wir mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dT$ für den Primärstoß (Abb. 2). Für die geladenen Teilchen gilt in einem sehr weiten Bereich das Rutherford Streugesetz, wonach $d\sigma/dT \sim (ET)^{-1}$. Kleine Energieüberträge werden hier also sehr stark bevorzugt - zum Unterschied von der Neutronenbestrahlung, wo $d\sigma/dT$ zu kleinem T hin konstant wird und wo die mittleren übertragenen Energien bei einigen 10 keV liegen. Der Wirkungsquerschnitt wird natürlich null oberhalb der maximal übertragbaren Energie

$$T_{\max} = \frac{4 M_1 M_2}{M_1 + M_2} E \quad (M_1, M_2 \text{ Massen des stoßenden bzw. gestoßenen Teilchens, } E \text{ Energie des stoßenden Teilchens}).$$

Auf den Verlagerungsprozeß übergehend, soll zuerst der Begriff der Schwellenenergie T_d erläutert werden. Sie gibt an, welche Energie einem Gitteratom mindestens übertragen werden muß, damit es in ein stabiles ZGA übergeht. Experimentell läßt sich T_d aus Elektronenbestrahlungsexperimenten bestimmen, wobei man die Schädigungsrate als Funktion der Elektronenenergie mißt. Extrapolation auf Schädigungsrate $\rightarrow 0$ (Abb. 3) ergibt dann die minimale Schwellenenergie, $T_{d\min}$, die in Tab. 1 für einige Metalle angegeben ist. Die minimale Schwellenenergie tritt meist auf, wenn das Atom in Richtung einer dichtestgepackten Gitterrichtung angestoßen wird. Da in der Praxis Stöße in allen Richtungen erfolgen, ist die sog. effektive Schwellenenergie T_d wichtiger, die ebenfalls in Tab. 1 aufscheint.

Tabelle 1

Metall	Pb	Al	Cu	Fe	Ni	Nb	Mo	W	
$T_{d\min}$	12	16	19	20	23	28	34	40	eV
T_d	25	25	30	40	40	60	60	65	eV

Die Abb. 4 soll den Mechanismus der Verlagerung veranschaulichen. Hier wurde auf das Atom A ein Rückstoß übertragen, so daß eine LS und in einem gewissen Abstand ein Zwischengitteratom entsteht. Dieses ZGA wird nun nicht dadurch gebildet, daß das primär angestoßene Atom sich zwischen die anderen Atome hindurchquetscht und letztlich auf einem Zwischengitterplatz liegenbleibt. Computersimulationen und Experimente, bei denen durch eine gleichzeitige Kernreaktion das primär angestoßene Atom markiert wurde, haben vielmehr gezeigt, daß das primär angestoßene Atom neben der LS zum Liegen kommt und daß das ZGA über eine sog. Ersetzungsstoßfolge produziert wird. Diese Ersetzungsstoßfolge hat man sich so vorzustellen, daß ein Atom sein Nachbaratom anstößt, von seinem Platz herausdrängt und dann dessen Platz einnimmt. Das herausgestoßene Nachbaratom stößt wieder sein Nachbaratom an, drängt es heraus und nimmt dessen Platz ein, usw., bis die Energie dieser Stoßfolge soweit abgesunken ist, daß das zuletzt angestoßene Atom seinen Nachbar nicht mehr verlagern kann, und ihm selbst bleibt dann nichts anderes übrig, als auf einem Zwischengitterplatz vorlieb zu nehmen. Der physikalische Grund, warum die Verlagerung über solche Ersetzungsstoßfolgen vor sich geht, ist der, daß dies die energiesparendste Weise ist, durch die es gelingt, das Zwischengitteratom einige Atomabstände von seiner Leerstelle zu separieren. Diese Separation ist notwendig, damit das resultierende Frenkelpaar nicht wieder instabil wird. Die Tatsache, daß die Verlagerungen über Ersetzungsstoßfolgen vor sich gehen, hat außerdem zur Folge, daß, wie schon erwähnt, die Verlagerungsenergie stark davon abhängt, in welcher Richtung im Kristall das Gitterrichtungen ausbreiten, wird man erwarten, daß die Verlagerungsenergie besonders klein in Richtung $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ im kubisch flächenzentrierten Gitter und in Richtung $\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ in kubisch raumzentriertem Gitter ist. Experimente an Einkristallen haben diese Vorhersage bestätigt.

Neben der Schwellenenergie ist der Begriff der Verlagerungsfunktion $v^+(T)$ wichtig. Sie gibt an, wieviele Verlagerungen ein primäres Rückstoßatom der Energie T erzeugt. Leider ist $v^+(T)$ einer experimentellen Messung nicht zugänglich, da dort nur die Zahl der stabilen Defekte bestimmt werden kann, die immer kleiner ist als die Zahl v der zunächst verlagerten Atome (siehe Ende dieses Abschnitts). Sowohl analytische Rechnungen als auch Computersimulation ergeben einen linearen Anstieg der Form

$$v^+(T) = 0.4 \frac{T_{\text{dam}}}{T_d} \quad \text{für } T > 2 T_d \text{ und natürlich}$$

$$v^+(T) = 0 \quad \text{für } T < T_d.$$

$T_{\text{dam}} = T - Q$ ist dabei die sog. Schädigungsenergie ("damage energy"), die angibt, welcher Anteil der Rückstoßenergie T für weitere Verlagerungsprozesse verwendet wird. T_{dam} ist ja immer kleiner als T , da das primäre Rückstoßatom (genau wie das einfallende Teilchen) auch durch elektronische Verluste Q abgebremst wird, die nicht zu Verlagerungen führen. Abb. 5 zeigt T_{dam}/T als Funktion von T , und man sieht, daß hochenergetische Rückstoßatome sehr ineffektiv für Verlagerungsprozesse sind. Dies ist auch der Grund dafür, warum der integrale Bruchteil

$$W(T') = \frac{\int_{T_d}^{T'} v^+(T) d\sigma}{\int_{T_d}^{T_{\max}} v^+(T) d\sigma}$$

der Verlagerungen, die von primären Rückstoßatomen mit Energien $T < T'$ erzeugt werden, für 13 MeV α -Teilchen und 600 MeV Ni-Ionen fast gleich ist (Abb. 6), obwohl die maximal übertragbare Energie im Fall der Ni-Ionen sehr viel höher liegt.

Auch in diesem Bild ist der Unterschied zur Neutronenbestrahlung deutlich zu sehen. Hier wird der Großteil der Verlagerungen durch primäre Rückstoßatome mit Energien zwischen ~ 3 und 300 keV produziert, kleinere T-Werte spielen fast keine Rolle. Eine Zwischenlage nehmen schwere Ionen geringer Energie (Ni-Ionen mit $E = 4$ MeV) ein.

Während die bisher betrachteten Begriffe ($d\sigma/dT$, $W(T')$) für Unterschiede in der Defektanordnung wichtig sind, interessiert bei einer pauschalen Beurteilung der Wirksamkeit einer bestimmten Bestrahlungsart der (integrale) Wirkungsquerschnitt für Verlagerung, der gegeben ist durch

$$\sigma_d = \int_{T_d}^{T_{\max}} v^+(T) \frac{d\sigma}{dT} dT \approx \frac{0.4}{T_d} \int_{T_d}^{T_{\max}} T_{\text{dam}}(T) \frac{d\sigma}{dT} dT$$

Daraus errechnet sich die häufig verwendete Zahl der Verlagerungen pro Atom (dpa = displacements per atom) zu $\text{dpa} = \sigma_d \phi t$ (ϕ Teilchenfluß, t Bestrahlungszeit).

Ein Gefühl für die Größenordnung von σ_d vermittelt Abb. 7a, wo diese Größe für verschiedene Teilchenarten als Funktion ihrer Eindringtiefe in Ni aufgetragen ist. Man sieht, daß die 13 MeV α -Teilchen etwa 60 mal mehr Defekte pro Teilchen erzeugen als z.B. die 1 MeV Neutronen. Die 600 MeV Ni-Ionen erzeugen bei geringen Eindringtiefen wiederum etwa 60 mal mehr und die 4 MeV Ni-Ionen liegen noch einmal um denselben Faktor höher.

Interessant ist es ferner, die Zahl der Verlagerungen pro Wegstreckenelement, welches das Teilchen in der Probe zurücklegt, abzuschätzen. Für die 600 MeV Ni-Ionen ergibt sich dabei ein Wert von etwa 5×10^{-3} Verlagerungen pro $\text{\AA}$, d.h. entlang der Bahn des Ni-Ions sind die Verlagerungsprozesse noch immer so selten, daß sich die von den verschiedenen Rückstoßatomen entlang der Bahn erzeugten Defektkaskaden noch lange nicht überlappen. Das Bild, daß das Ni-Ion praktisch einen Kanal von Atomen im Gitter heraus schlägt, ist also nicht zutreffend. Es gilt natürlich erst recht nicht für die α -Teilchen bzw. Neutronen, wo die Zahl der Verlagerungen pro $\text{\AA}$ noch geringer ist.

Wir sind damit bei der Diskussion der räumlichen Verteilung der Verlagerungsstöße in einer solchen Kaskade angelangt. Diese ist im wesentlichen bestimmt durch die Wegstrecke, welche die herausgeschossenen Atome im Gitter zurücklegen, ehe sie weitere Atome verlagern. Auskunft darüber geben wiederum die schon erwähnten Computersimulationsexperimente. In Abb. 8a ist die Projektion aller Wege in eine Ebene aufgezeichnet, welche die von einem 5 keV Rückstoßatom in Eisen herausgeschlagenen Gitteratome zurücklegen. Die rote Linie ist der Weg des primären Rückstoßatoms, ehe es einen weiteren Verlagerungsstoß macht. Man sieht ein Gewirr von Verzweigungen, in jedem der Verzweigungspunkte wurde eine Leerstelle erzeugt. Legt man um jedes Atom, das verlagert wurde, ein Kästchen, so erhält man das in Abb. 8b gezeigte, mehrfach zusammenhängende Gebilde. Sie sehen an seiner komplizierten Form, daß die Frage nach den Abmessungen einer Kaskade zwar relativ komplex ist; man kann jedoch für eine grobe Abschätzung aus diesen Abmessungen ein "Kaskadenvolumen" und damit wiederum die Konzentration der LS in der Kaskade berechnen und erhält dann relativ hohe LS-Dichten von etwa 3 - 10 %. Experimentelle Messungen des Kaskadenvolumens sind bisher nur an geordneten Legierungen durchgeführt worden, wo durch die Rückstoßprozesse die Ordnung zerstört wird, was im Elektronenmikroskop als ungeordneter Bereich, z.B. durch Abnahme der Intensität der Überstrukturreflexe direkt ausgemessen werden kann. Die so gefundenen Kaskadengrößen liegen in der Größenordnung, wie sie hier gezeigt sind, haben also etwa einen Durchmesser von ca. 100 $\text{\AA}$ bei 10 keV. Die wesentlichen Punkte sind also: (1) Die lokalen Leerstellendichten in den Kaskaden sind sehr hoch und unabhängig von der Kaskadengröße. (2) Bei hohen Rückstoßenergien spalten die Kaskaden in Subkaskaden auf. Dies gilt insbesondere bei schweren Elementen, wo die Wegstrecken zwischen den Verlagerungsstößen immer kürzer werden. Tatsächlich wurde die Aufspaltung in Subkaskaden experimentell mit Hilfe des Elektronenmikroskops in Gold bei Energien über ca. 100 keV beobachtet. Bei leichten Elementen dagegen, wie z.B. Aluminium, sind die Wege der Ionen zwischen den Verlagerungsstößen noch relativ groß, so daß die Leerstellendichten und auch die Aufspaltung in Subkaskaden lange nicht so ausgeprägt sind.

Als letztes wollen wir auf die spontanen Rekombinationsprozesse von Frenkelpaaren und deren Einfluß auf die stabile Defektanordnung eingehen. Aufgrund von Computersimulationsexperimenten weiß man, daß ein ZGA-LS Paar (= Frenkelpaar) nur dann mechanisch stabil ist, wenn das Zwischengitteratom einen bestimmten Mindestabstand von der Leerstelle hat. Für Kupfer wurde z.B. berechnet, daß alle die Gitterplätze, die innerhalb des in Abb. 9 umrandeten Gebietes liegen, Plätze sind, bei deren Besetzung mit einer Leerstelle spontane Rekombination des Zwischengitteratoms mit der Leerstelle eintreten würde, z.B. dadurch, wie dies die Pfeile andeuten. Die Größe dieses Instabilitätsvolumens kann man abschätzen aus der Sättigungskonzentration, die man bei Bestrahlung mit

Elektronen bis zu sehr hohen Dosen beobachtet. Hat man nämlich den Kristall schon weitgehend mit Rekombinationsvolumina überdeckt, so wird jeder neu erzeugte zusätzliche Defekt mit einem vorhandenen rekombinieren, und die Defektdichte kann nicht mehr weiter ansteigen. Auf diese Weise konnte man zeigen, daß die Instabilitätsvolumina von der Größenordnung 100 Atomvolumina sind. Für die Defektanordnung in der Kaskade bedeutet dies, daß nun all diejenigen Frenkelpaare, bei denen das Zwischengitteratom besonders nahe an einer Leerstelle zu liegen kommt, durch spontane Rekombination eliminiert werden. Dies führt erstens zu einer Absenkung der Zahl der stabilen Defekte gegenüber der Zahl der verlagerten Atome und zweitens, was die räumliche Anordnung betrifft, zu einer verstärkten Separation der LS und ZGA. Durch Vergleich der für Neutronenbestrahlung gemessenen stabilen Frenkeldefektdichten mit den berechneten dpa-Werten kann man abschätzen, daß etwa 50 % der primär gebildeten Frenkeldefekte in der Kaskade spontan mit den anderen rekombinieren. Für die Defektanordnung ist wesentlich, daß auf diese Weise sich so etwas wie ein leerstellenreicher Kern in der Kaskade herauskristallisiert, der als verdünnte Zone oder auch Seeger-Zone bezeichnet wird. Dieser Kern kann als Nukleationskeim für größere Leerstellenagglomerate wirken, die beim Anlassen der Probe beobachtet werden. Im Gold z.B. hat man gefunden, daß jedes primäre Rückstoßatom mit einer Energie größer als 30 keV mindestens einen sichtbaren Leerstellencluster erzeugt. Die LS-Konzentrationen in diesen verdünnten Zonen sind sehr hoch (Nickel ca. 5 %, Aluminium unter 1 %, Gold 10 %). Um die leerstellenreiche Zone gruppiert sich eine Schale mehr oder minder dispers verteilter Zwischengitteratome. Der Grund für diese Separation der Zwischengitteratome von den Leerstellen ist einmal die Tatsache, daß die Zwischengitteratome ja durch die Ersetzungsstoßfolgen von ihrem Entstehungsort wegtransportiert wurden und zweitens die Tatsache, daß die Zwischengitteratome in dem leerstellenreichen Gebiet bevorzugt durch die spontanen Rekombinationsprozesse eliminiert wurden. Dieses Bild von der Defektkaskade ist nun typisch für hochenergetische Rückstoßprozesse mit einer Energie in Nickel von 1 - 10 keV. Die niederenergetischen Rückstoßprozesse erzeugen ein Defektbild, das im wesentlichen aus einer Ansammlung von mehr oder minder isoliert liegenden einzelnen Frenkelpaaren besteht, ähnlich wie sie durch Elektronenbestrahlung erzeugt werden. Speziell für die Anwendung von Schwerionen zeigen also die bisherigen Überlegungen, daß die Wirkung von hochenergetischen schweren Ionen (~ 10 MeV/AMU) hinsichtlich der Defektverteilung in etwa die gleiche sein wird wie für leichte Ionen mit vergleichbaren Energien pro Nucleon. Dies ergibt sich unmittelbar aus der Multiplikation der Zahl der Rückstoßatome mit den Energien T (Abb. 2) mit der Effizienz $\nu^+(T)$ (Abb. 4). Das Resultat (Abb. 5) zeigt, daß bei den schnellen geladenen Teilchen die Rückstoßprozesse mit geringen Energien einen großen Anteil an der Gesamtdefektproduktion haben im Gegensatz zu Bestrahlungen mit schnellen Neutronen, wo Rückstoßatome mit hohem T überwiegen und relativ große Kaskaden erzeugen. Die Frage, inwieweit das verschiedene Defektbild (bei den Ionenbestrahlungen fehlen ja die leerstellenreichen Zonen) einen Einfluß auf die Simulation von Neutronenschäden hat, kann heute noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

2.2 Kernumwandlungen

Neben der Erzeugung von Punktdefekten führt eine Bestrahlung mit schnellen Neutronen auch zu Kernreaktionen. Die Anwesenheit der so erzeugten Gitterfremdatome kann zu Eigenschaftsänderungen des Materials führen, die insbesondere im Falle von (α) und (np) Prozessen bestimmend für die Lebensdauer von Reaktorkomponenten sein können. Auf einen dieser Prozesse, die sog. Heliumversprödung, wird in Abschnitt 3.3 näher eingegangen.

3. Eigenschaftsänderungen von Metallen durch Bestrahlung bei hohen Temperaturen

Die Bauteile im Kern eines schnellen Brutreaktors und das Wandmaterial eines zukünftigen Fusionsreaktors sind einer Vielzahl von Belastungen ausgesetzt. Die drei kritischsten haben folgende Größenordnung:

- (a) Hohe Flüsse schneller Neutronen: einige 10^4 n/cm² sec - das entspricht etwa 10^{-6} dpa/sec. Während einer angenommenen Standzeit von 10 Jahren (d.s. $3 \cdot 10^8$ sec) wird also im Mittel jedes Gitteratom 300 mal (!) verlagert. Im selben Zeitraum wird z.B. in einer Typ 316-Stahlwand eines Fusionsreaktors 3000 ppm He (durch (α)-Prozesse) und 5000 ppm H (durch (np)-Prozesse) produziert.
- (b) Hohe Temperaturen: je nach Reaktorkonzept und Material 450 - 1000°C
- (c) Hohe mechanische Spannungen

Diese Belastungen führen nun - einzeln oder mit kombinierter Wirkung - zu einer Reihe von Eigenschaftsänderungen, von denen hier nur die drei technisch wichtigsten besprochen werden sollen. Es sind dies

- (1) das sog. Schwellen ("swelling") - darunter versteht man eine Volumenvergrößerung des Metalls unter Bestrahlung
- (2) das bestrahlungsinduzierte Kriechen ("in pile creep")
- (3) die Hochtemperatur- oder Heliumversprödung.

3.1 Schwellen

Die Ursache für das Schwellen ist die Bildung und das Wachstum von sog. Poren ("Voids"), die folgendermaßen entstehen: Bei den hohen Temperaturen, auf denen sich die Reaktorkomponenten befinden, sind sowohl die LS als auch insbesondere die ZGA hoch beweglich und können während ihres Diffusionsweges durch das Metallgitter verschiedene Schicksale erleiden: erstens kann einer LS ein ZGA begegnen und mit ihm rekombinieren - die Wirkung der Bestrahlung ist damit verschwunden. Zweitens können die Punktdefekte mit einer der vielen Senken im Material reagieren - solche Senken sind Versetzungen, Korngrenzen, Ausscheidungen usw. Im wesentlichen führt dies zu den in Abb. 10 schematisch gezeigten Defektagglomeraten: Versetzungsringe, wo die ZGA eine zusätzliche Gitterebene formen oder wo eine LS-Ansammlung zu einer fehlenden Gitterebene führt. In einem gewissen Temperaturbereich wird noch ein dritter Typ von Defektclustern beobachtet, nämlich dreidimensionale Hohlräume oder Voids. Ein elektronenmikroskopisches Bild solcher Hohlräume, die bis

zu 1000 Å und mehr Durchmesser erreichen können, zeigt die Abb. 11 für den Fall eines Sonderstahles, der bei 580°C mit etwa 2×10^{22} Neutronen pro cm^2 bestrahlt wurde. Neben den Hohlräumen sieht man auch sehr deutlich Versetzungen und Versetzungsringe.

Alle Atome, die aus den Hohlräumen entfernt werden, müssen sich irgendwo anders im Gitter befinden, was natürlich eine Volumenvergrößerung des Materials bewirkt. Dieses Schwellen von bestrahlten Metallen durch Poren wurde erstmals 1967 an Bauteilen im Kern des Dounreay Brutreaktors in Schottland⁴⁾ entdeckt und ist heute der Gegenstand intensiver Untersuchungen.

Über die Keimbildung von Poren weiß man heute noch sehr wenig, einigermaßen sicher ist nur, daß in vielen Fällen die im Metall vorhandenen Gase, insbesondere das bei (n,α)-Prozessen gebildete Helium, eine große Rolle spielen. Man kann sich z.B. vorstellen, daß der Kollaps eines kleinen LS-Clusters zu einem planaren Agglomerat, das ab einer gewissen Größe energetisch günstiger wäre, durch den Druck des He-Gases, das sich darin angesammelt hat, verhindert wird. Im Gegensatz zur Nukleation von Poren ist ihr Wachstum heute recht gut verstanden. Es gilt als sicher, daß das Wachstum der Hohlräume durch die verschieden starke Driftwechselwirkung von ZGA bzw. LS mit Versetzungen hervorgerufen wird. Mit anderen Worten, ZGA werden häufiger von den Versetzungen eingefangen als LS. Versetzungen sind also keine neutrale Senken, sondern haben infolge ihres Verzerrungsfeldes eine Präferenz ("bias") für ZGA. Da ZGA und LS durch die Bestrahlung in gleicher Zahl erzeugt werden, hat dies zur Folge, daß, wenn gleichzeitig noch Hohlräume vorhanden sind, etwas weniger ZGA als LS bei den Hohlräumen ankommen, und dieser LS-Überschuß führt zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Hohlräume während der Bestrahlung. In Abb. 12 ist zu sehen, daß das Schwellen nur in einem gewissen Temperaturbereich, der bei den meisten Metallen zwischen 0.3 und 0.6 der Schmelztemperatur liegt, auftritt. Die Gründe dafür sind folgende: Bei tiefen Temperaturen sind die LS nur schwer beweglich und werden daher mit den schnell wandernden ZGA rekombinieren, bevor sie die Chance haben, eine Senke zu erreichen. Bei sehr hohen Temperaturen wird die thermische Gleichgewichtskonzentration an LS größer als die bestrahlungsinduzierte, d.h. die Hohlräume schrumpfen eher durch LS-Emission als daß sie wachsen. Abb. 12 zeigt auch, daß der Temperaturbereich des Schwellens von der Dosisrate abhängt. Ohne auf die Ursachen hierfür näher einzugehen, erwähnen wir diesen Effekt, weil er bei einem Vergleich von Reaktordaten (niedrige Dosisrate) und Simulationsbestrahlungen (hohe Dosisrate) eine große Rolle spielt. In manchen Materialien wurden im Maximum bei entsprechend hoher Dosis (einige 100 dpa) relative Volumenänderungen $\Delta V/V$ von bis zu 100 % beobachtet; andere Legierungen hingegen schwellen bei der gleichen Dosis fast garnicht. Obwohl es einige theoretische Ansätze gibt, muß man sagen, daß die Abhängigkeit der Schwellrate von Materialzusammensetzung und metallurgischer Struktur noch nicht hinreichend gut verstanden ist. Es ist deshalb heute noch nicht anzugeben, welchen Weg man bei der Entwicklung einer schwellresistenten Legierung zu gehen hat.

3.2 Bestrahlungsinduziertes Kriechen⁶⁾

Ein Beispiel für diesen Effekt ist in Abb. 13 zu sehen, wo die Kriechrate $\dot{\epsilon}$ als Funktion der angelegten Spannung σ dargestellt ist. Ohne Bestrahlung ist die Kriechrate unmeßbar klein (10^{-7} pro Stunde), unter Bestrahlung erhöht sich die Kriechrate um mindestens zwei Größenordnungen auf einige 10^{-5} pro Stunde. Es sollte noch erwähnt werden, daß in diesem Experiment die Neutronenbestrahlung durch einen Deuteronenstrahl aus einem Zyklotron simuliert wurde. Von den vielen Mechanismen, die zur Erklärung dieses Effektes vorgeschlagen wurden, scheinen zwei zu dominieren: das bevorzugte Wachstum von ZGA-Ringen, die senkrecht zur angelegten Spannung liegen, und das bestrahlungsinduzierte Klettern von Versetzungen, die dadurch Hindernisse umgehen und zu einem Abgleiten des Materials führen können. Beide Mechanismen sagen eine lineare Abhängigkeit der Kriechrate vom Teilchenfluß und der Spannung voraus, und die wenigen experimentellen Resultate, die bisher erhalten wurden, scheinen diese Relation zu bestätigen. Kürzlich publizierte theoretische Überlegungen⁷⁾ zeigen, daß ein enger Zusammenhang zwischen Schwellrate und Kriechrate besteht. Leider ist es äußerst schwierig, diese Ideen experimentell zu prüfen, da hier zu den bisherigen Parametern Dosis, Dosisrate, Temperatur, Mikrostruktur noch mechanische Spannungen hinzukommen, was eine Interpretation der Ergebnisse erheblich kompliziert.

3.3 Heliumversprödung

Dieser Effekt wird im wesentlichen durch das bei den (n,α) Prozessen erzeugte He hervorgerufen. Helium ist in Metallgittern unlöslich und scheidet sich bei hinreichend hohen Temperaturen in Form von Bläschen bevorzugt an Korngrenzen aus. Zwei Beispiele davon sind in Abb. 14 zu sehen. Der Radius der Bläschen ist gegeben durch eine Balance der Kräfte, die vom He-Gasdruck P , der Oberflächenspannung γ und einer etwaigen äußeren Spannung σ hervorgerufen werden.⁸⁾ In Abb. 15 ist dieser Gleichgewichtsradius als Funktion von σ dargestellt. Wenn eine bestimmte kritische Spannung σ_c überschritten wird, wird das Bläschen instabil. Da es aber nur wachsen kann, wenn es LS absorbiert, wird die Wachstumsrate durch LS Diffusion kontrolliert werden. Als grobes Kriterium für das Versagen des bestrahlten Metalles kann man nun annehmen, daß der Bruch dann eintreten wird, wenn die Blasen so groß geworden sind, daß sie sich auf den Korngrenzen zu überlappen beginnen, d.h. wenn $r = a/2$ wird. Die Ergebnisse von Zeitstandsversuchen an bestrahlten Proben sind in guter Übereinstimmung mit diesen Überlegungen, und ein Beispiel ist in Abb. 16 gezeigt. Während die unbestrahlte Stahlprobe, die mit einer konstanten Spannung von 70 MN/m² belastet wurde, erst nach 640 Stunden und nach einer Dehnung von 25 % reißt, versagt die neutronenbestrahlte Probe schon nach 15 Stunden und 2 % Bruchdehnung. Einen sehr anschaulichen Beweis für die versprödende Wirkung der He-Bläschen gibt auch die Art des Bruches: während man die für ein duktiles Metall typische transkristalline Bruchfläche beobachtet (links oben in Abb. 16), erfolgt der Sprödbruch interkristallin (links unten).

4. Simulation der Neutronenbestrahlung durch Beschuß mit geladenen Teilchen

Aus den Abbildungen zum Abschnitt 3 ersieht man, daß alle besprochenen Effekte erst bei relativ hohen Bestrahlungsdosen, d.h. im Bereich von ca. 10^{21} bis 10^{23} n/cm² auftreten. Sowohl im Fall eines schnellen Brütters als auch bei einem Fusionsreaktor entspricht dies einer Bestrahlungszeit von der Größenordnung einiger Jahre. Für die experimentellen Untersuchungen dieser Effekte bzw. für die Entwicklung von neuen Legierungen, die gegenüber Schwellen, Kriechen, Versprödung usw. resistent sind, bedeutet dies hoffnungslos lange Experimentierzeiten - von den Kosten ganz zu schweigen. Man hat deshalb begonnen, die Neutronenbestrahlung durch die wesentlich effektivere Bestrahlung mit geladenen Teilchen, die von Beschleunigern oder Hochspannungselektronenmikroskopen geliefert werden, zu simulieren. Ein weiterer Vorteil von Simulationsbestrahlungen, der insbesondere bei grundlagenorientierten Experimenten zutage tritt, ist die bessere Kontrollierbarkeit von Versuchsparametern (wie Bestrahlungstemperatur, Spannungszustand der Probe usw.) im Vergleich zu Messungen im Kern eines Reaktors. Neben diesen positiven Aspekten der Simulationsbestrahlungen muß man natürlich klar erkennen, daß die Extrapolation von Simulationsdaten auf Neutronenbestrahlungen in den meisten Fällen mit großen Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftet ist. Auf einzelne Probleme wurde schon im Text hingewiesen (Fehlen von verdünnten Zonen, Dosisratenverschiebung der Schwellentemperaturen, fehlende He-Produktion), eine eingehende Diskussion würde aber den Rahmen dieser Übersicht sprengen.

4.1 Drei Gruppen von Simulationsexperimenten

Nach der verwendeten Teilchenart bzw. -energie lassen sich drei Arten von Simulationsbestrahlungen unterscheiden:

- Gruppe (1) Erzeugung und gleichzeitige Beobachtung von Strahlenschäden durch Elektronen im 1 MeV-Bereich in Hochspannungselektronenmikroskopen
- Gruppe (2) Bestrahlung mit schweren Ionen relativ geringer Energie (~ 100 keV/AMU) und Reichweite ($\sim 1 \mu$), die meist in Van de Graaffs beschleunigt werden. Hier nützt man die extrem hohe Schädigungsrate dieser Teilchen nahe dem Ende ihrer Reichweite (siehe 4 MeV Ni-Kurve in Abb. 7a), um in sehr kurzen Zeiten hohe dpa-Werte zu erreichen. In Verbindung mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen der dabei erzeugten Defektstruktur (Porendichten und -größen, Versetzungsanordnungen) läßt sich damit eine Vielzahl von Proben in kurzen Zeiten untersuchen. Man kann dabei Trends über den Einfluß verschiedener Legierungszusätze und der metallurgischen Behandlungen auf das Schwellen studieren, was diese Untersuchungen für Materialentwicklungsprogramme unentbehrlich macht.

Nachteile dieser Methode kommen im wesentlichen von der geringen Tiefe, in der der maximale Strahlenschaden erzeugt wird (s. Abb. 7a). Mechanische Messungen an solchen Proben sind nicht möglich, außerdem kann die Nähe der Oberfläche die Versetzungsstruktur beeinflussen, was wieder Auswirkungen auf die Porenbildung haben kann. Schließlich können sich in der extrem inhomogen schwellenden Probe innere Spannungen aufbauen, die ebenfalls das Porenwachstum beeinflussen können.

- Gruppe (3) Für mechanische Messungen durchstrahlt man daher Proben mit 10 - 100 μ Dicke mit Ionen hoher Energie (~ 10 MeV/AMU). Verglichen mit (2) verliert man dabei zwar erheblich an Dosisrate, gewinnt aber ein relativ großes, homogen geschädigtes Volumen. Immerhin sind die Dosisraten aber immer noch 10 - 50 mal höher als in Reaktoren, außerdem bieten diese Experimente, die meist an Zyklotrons durchgeführt werden, die Möglichkeit, alle Versuchsparameter genau einzustellen bzw. konstant zu halten.

Im Gegensatz zu den Experimenten der Gruppe (2), wo die maximale Schädigungsrate durch den maximalen Strahlstrom der Ionenquelle bestimmt wird, ist sie hier durch die maximal aus der Probe abführbare Kühlleistung begrenzt. Nimmt man an, daß man bei He-Gaskühlung 30 W pro cm² Oberfläche abführen kann (bei Flüssigmetallkühlung vielleicht etwas mehr), dann ergeben sich für eine 20 μ dicke Ni-Probe die in Abb. 7b gezeigten maximalen Schädigungsraten für α bzw. Ni-Ionen.

4.2 Besonderheiten bei Schwerionenbestrahlungen mit hoher Energie (~ 10 MeV/AMU)

Mit schweren Ionen vom GSI-Beschleuniger lassen sich im Prinzip Simulationsversuche der Gruppen (2) und (3) durchführen. In der Gruppe (2) bringt die höhere Energie den Vorteil, daß der Schädigungspeak weiter weg von der Oberfläche liegt. Bei 10 MeV/AMU wird aber das Gute zuviel getan, denn es ist äußerst schwierig, die Proben so abzdünnen, daß z.B. gerade in 38 μ Tiefe eine Schicht von einigen 1000 $\text{\AA}$ übrigbleibt, wie sie für elektronenmikroskopische Durchstrahlung erforderlich ist. Das Optimum für diese Versuche liegt daher bei Reichweiten zwischen 3 und 5 μ , was Energien von einigen 100 keV bis 1 MeV/AMU entspricht. Außerdem sind die erwarteten Strahlströme aus dem UNILAC so gering (einige 10^{10} Teilchen/sec), daß Bestrahlungen der Gruppe (2), wenn überhaupt, nur nach der Wideroe-Struktur (1.4 MeV/AMU) durchgeführt werden sollten. Auch Experimente der Gruppe (3) sind mit dem UNILAC-Strahl im Prinzip möglich, da die Reichweiten von 10 MeV/AMU Ionen ziemlich unabhängig von der Ordnungszahl des Projektilkerns in Ni bei etwa 38 μ liegen (Abb. 17). Dadurch werden halbwegs homogene Durchstrahlungen von ca. 20 μ dicken Folien möglich, d.s. Proben, die in vielen Fällen schon für mechanische Untersuchungen geeignet sind. Die bei voller Ausnützung der Kühlkapazität möglichen Ionenströme (siehe gestrichelte Kurve in Abb. 17) liegen allerdings weit oberhalb der erwarteten Ströme des UNILAC, so daß von der erreichbaren Schädigungsrate her (und auch im Hinblick auf Langzeitexperimente) Zyklotrons als Strahlenquelle überlegen erscheinen.

Zusammenfassend führen diese Überlegungen also zu dem Schluß, daß eine sozusagen "hauptberufliche" Verwendung der GSI Beschleuniger für Simulationsbestrahlungen nicht sinnvoll erscheint, sehr wohl sollten aber die vielseitig verwendbaren "parasitären" Strahlen (z.B. nach der Wideroe-Struktur oder vom Testinjektor) genutzt werden, um unser Wissen über Strahlenschäden in Festkörpern zu erweitern.

Literatur

- 1) Eine aktuelle Übersicht über Untersuchungen dieser Art geben die "Proceedings of the International Conference on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals", Oct. 5 - 10, 1975, Gatlinburg, Tennessee
- 2) Siehe z.B. "Proceedings of European Conference on Irradiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Component Materials", Dec. 3 - 5, 1974, Karlsruhe
- 3) Siehe z.B. "Proceedings of the International Conference on Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors", Oct. 1 - 3, 1975, Gatlinburg, Tennessee
- 4) Siehe z.B. R. Bullough and R.S. Nelson, Physics in Technology 5, Nr. 1, 29 (1974)
- 5) C. Cawthorne and E.J. Fulton, Nature 216, 575 (1966)
- 6) Siehe z.B. E.R. Gilbert, Reactor Technology 14, 258 (1971)
- 7) W.G. Wolfer and J.L. Straalsund, Scripta Metall. 7, 161 (1973)
- 8) E.E. Bloom, Proceedings European Conf. Irradiation Embrittlement and Creep in Fuel Cladding and Core Components, Nov. 9 - 10, 1972, London

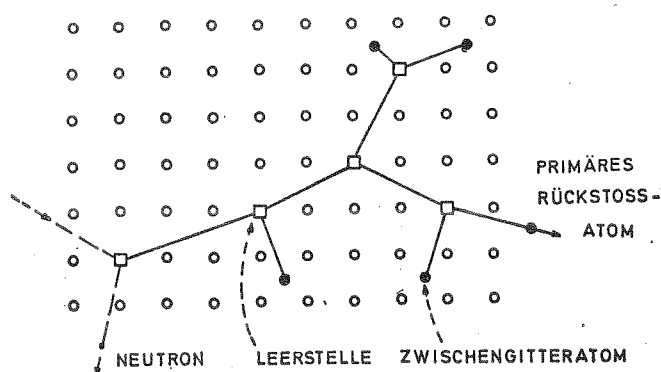


Abb. 1 Bildung von Leerstellen und Zwischengitteratomen als Folge der Wechselwirkung eines schnellen Neutrons mit einem Gitterkern (primäres Rückstoßatom)

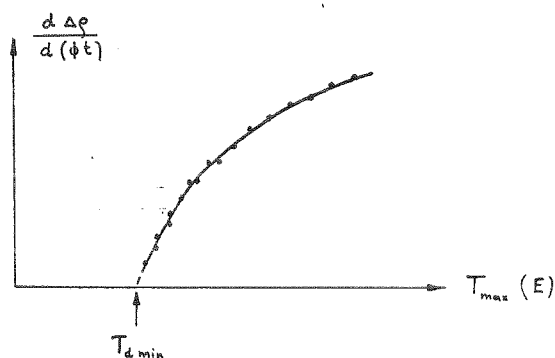


Abb. 3 Zur Bestimmung der minimalen Schwellenergie T_{dmin} durch Elektronenbestrahlung mit variabler Energie E ($d\Delta\rho/d(\phi t)$ elektrische Widerstandsannahme pro Einheitsdosis, schematisch)

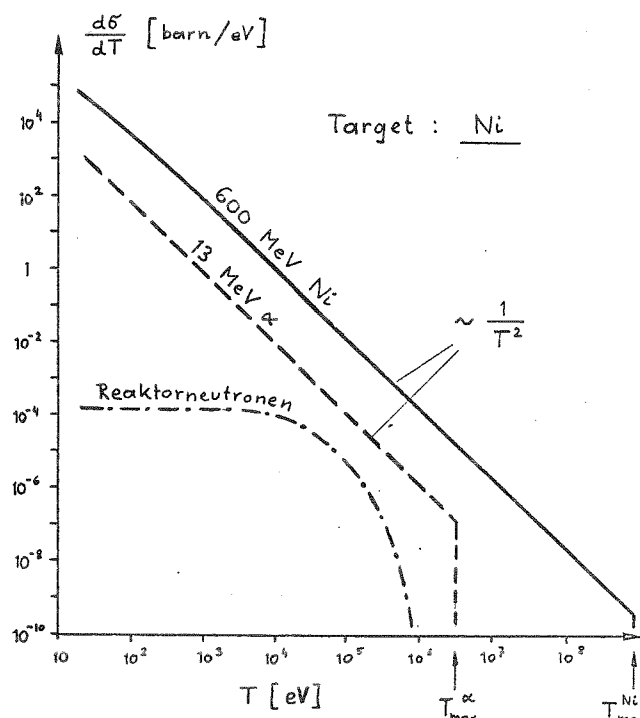


Abb. 2 Differentieller Wirkungsquerschnitt $d\sigma/dT$ als Funktion der übertragenen Energie T für α Teilchen, Ni Ionen und Reaktor-neutronen in Ni

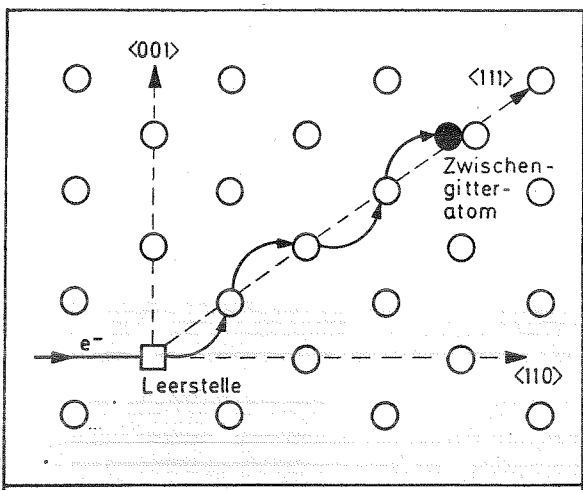


Abb. 4 Bildung von Zwischengitteratomen durch Ersetzungsstoßfolgen

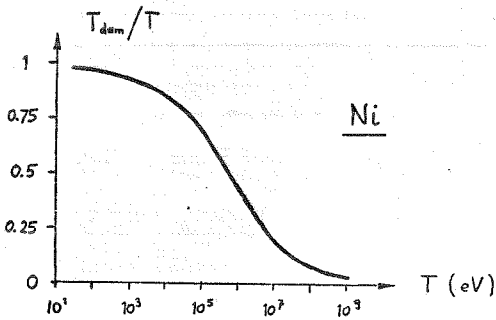


Abb. 5 Anteil der Schädigungsenergie T_{dam} bezogen auf die gesamte Rückstoßenergie T als Funktion von T für Rückstoßatome in Ni

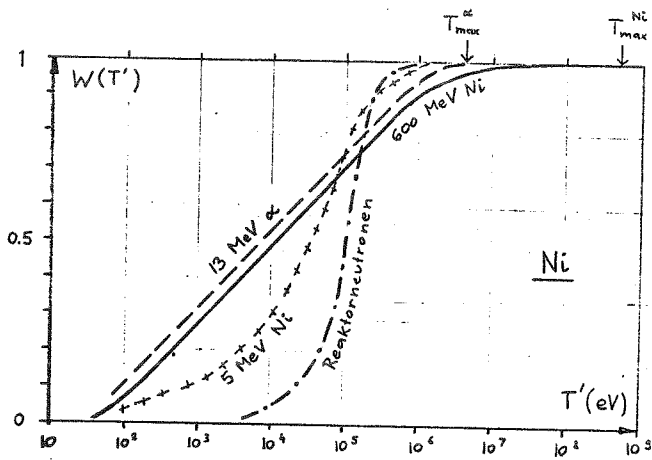


Abb. 6 Bruchteil der Verlagerungen, die von primären Rückstoßatomen mit Energien $T < T'$ in Nickel erzeugt werden

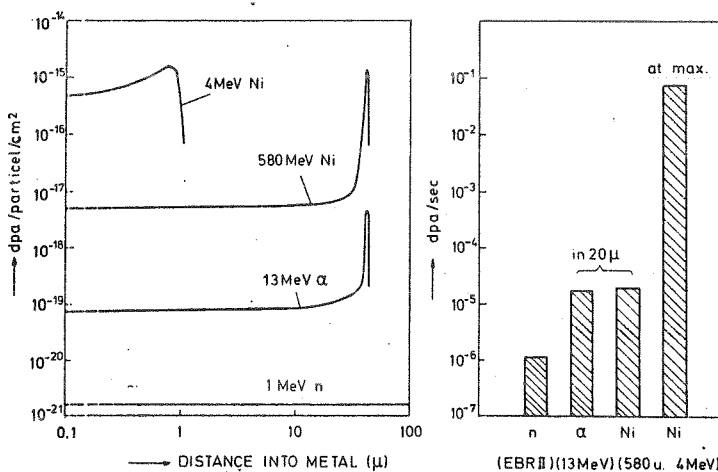


Abb. 7 Wirkungsquerschnitt für Verlagerung (links) und maximal erreichbare Schädigungsrate für verschiedene Bestrahlungsteilchen in Ni

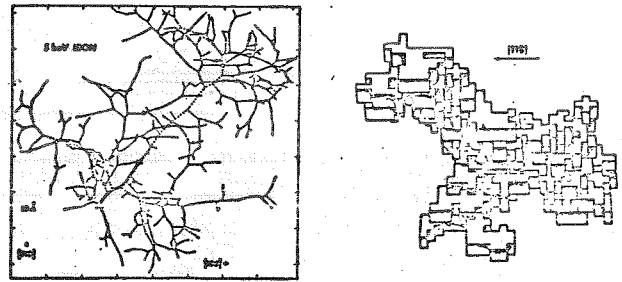


Abb. 8 Räumliche Verteilung der Verlagerungsstöße in der Kaskade (nach Computerrechnungen von BEELE)

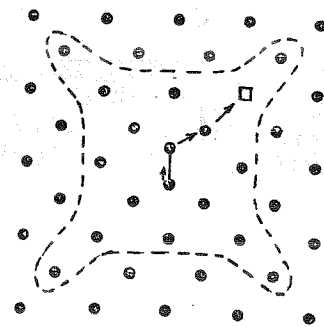
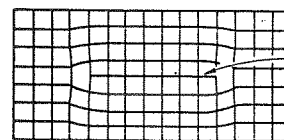
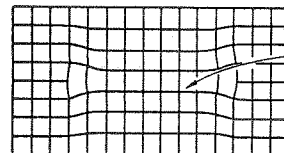


Abb. 9 Zum spontanen Rekombinationsvolumen eines Frenkelpaars

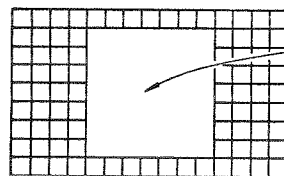
ORNL-DWG 74-6022



(a) INTERSTITIAL LOOP
EXTRA ATOMIC PLANE



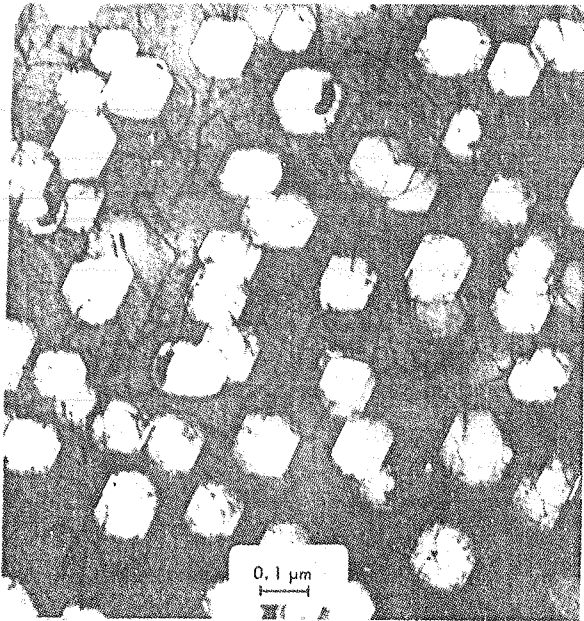
(b) VACANCY LOOP
MISSING ATOMIC PLANE



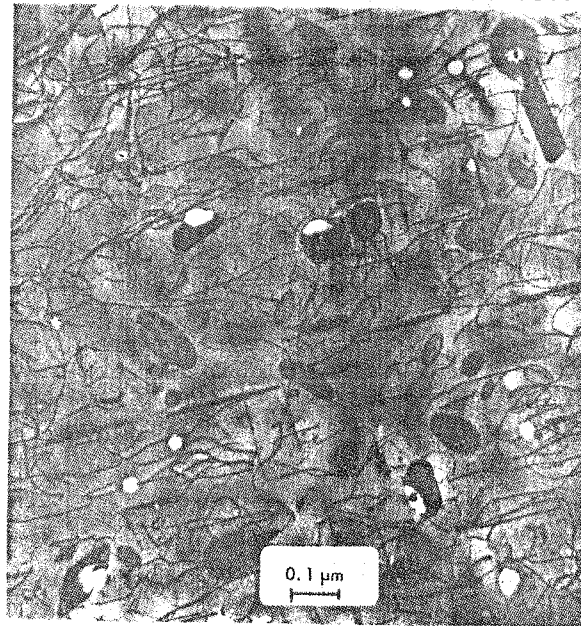
(c) VOID
MISSING ATOMS

Abb. 10 Defektagglomerate in bestrahlten Metallen:
(a) Planarer Cluster von ZGA,
(b) planarer Cluster von LS,
(c) Pore (dreidimensionale Ansammlung von LS)

ORNL-DWG 74-7868



HIGH PURITY ALLOY



COMMERCIAL MATERIAL

FLUENCE 1.9×10^{26} neutrons/m² at $T = 853$ K (AFTER STIEGLER *et al.* 1973)

Abb. 11 Elektronenmikroskopische Aufnahme von Poren und Versetzungen in bestrahltem Typ 316 Stahl

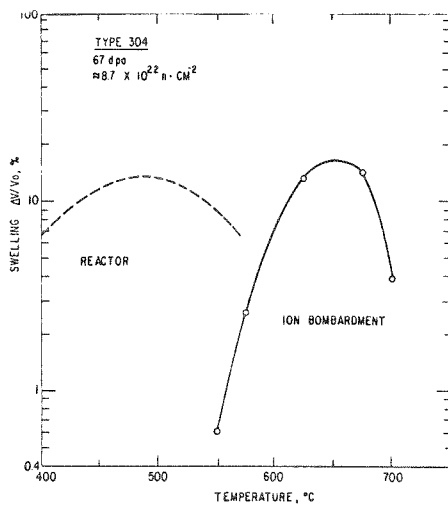


Abb. 12 Typische Temperaturabhängigkeit des Schwellens für reaktorbestrahlten (---, ca. 10^{-6} dpa/sec) und ionenbestrahlten (—, ca. 0,1 dpa/sec) Typ 304 Stahl

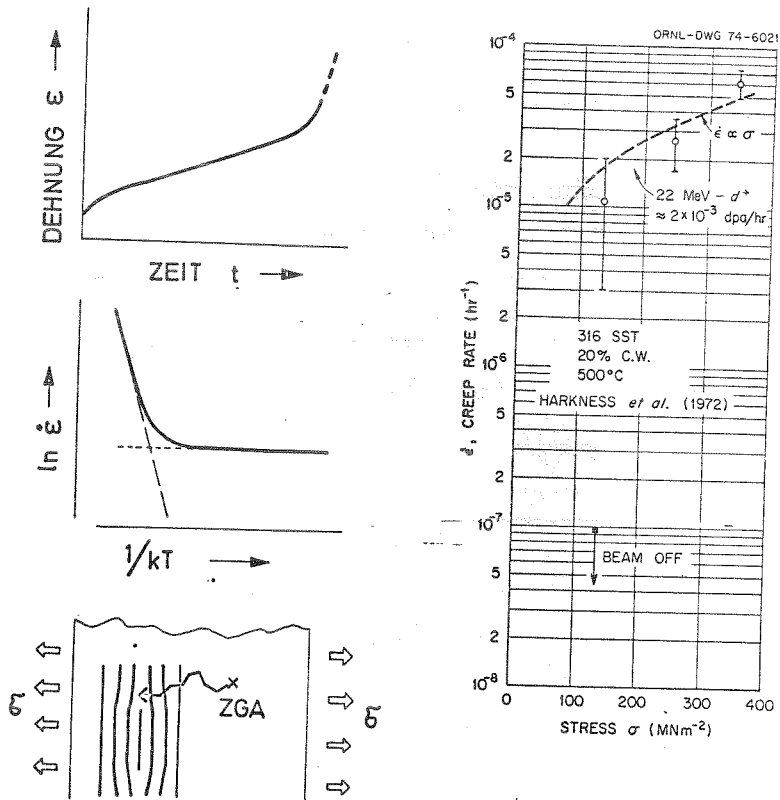
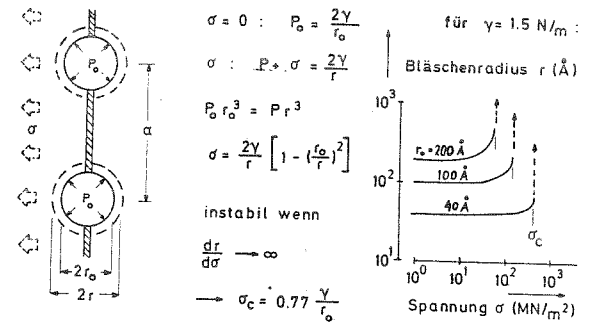
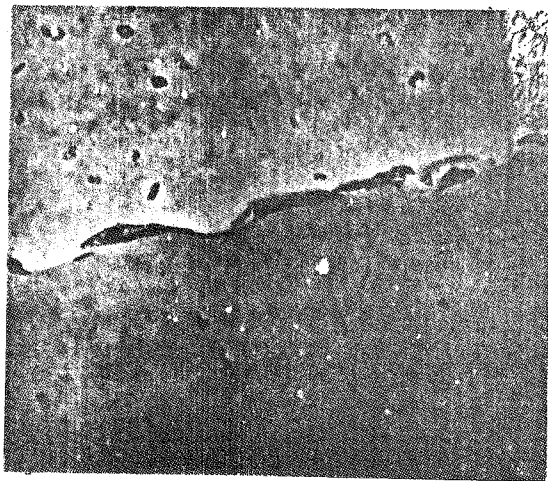
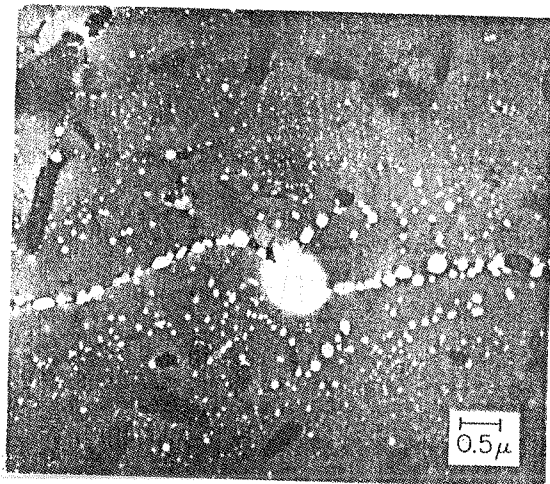


Abb. 13 Zum bestrahlungsinduzierten Kriechen

Abb. 15 Bläschenradius r als Funktion einer angelegten Zugspannung σ (a) IRRADIATED IN EBR II AT 580°C TO
 $1.9 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ (26 dpa, 5 ppm He)(b) IRRADIATED IN HFIR AT 575°C TO
 $4.2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ (58 dpa, 1790 ppm He)

(WIFFEN AND BLOOM ORNL 1974)

Abb. 14 Durch $(n\alpha)$ -Prozesse erzeugte Heliumbläschen in Typ 316 Stahl

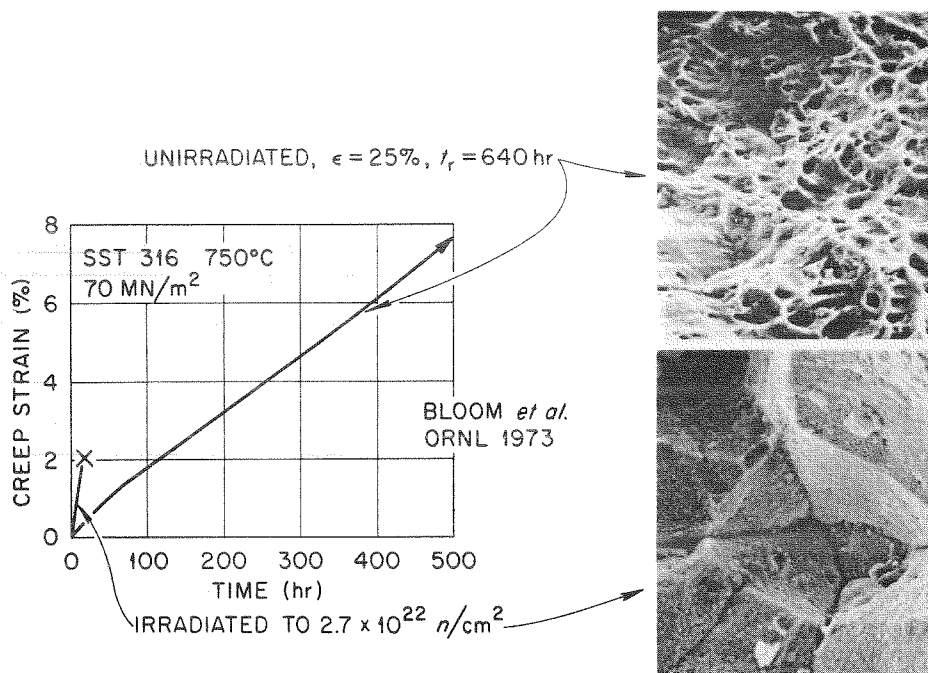


Abb. 16 Zeitstandsschaubild und Bruchflächen von bestrahlten und unbestrahlten Stahlproben als Beispiel zur Heliumversprödung

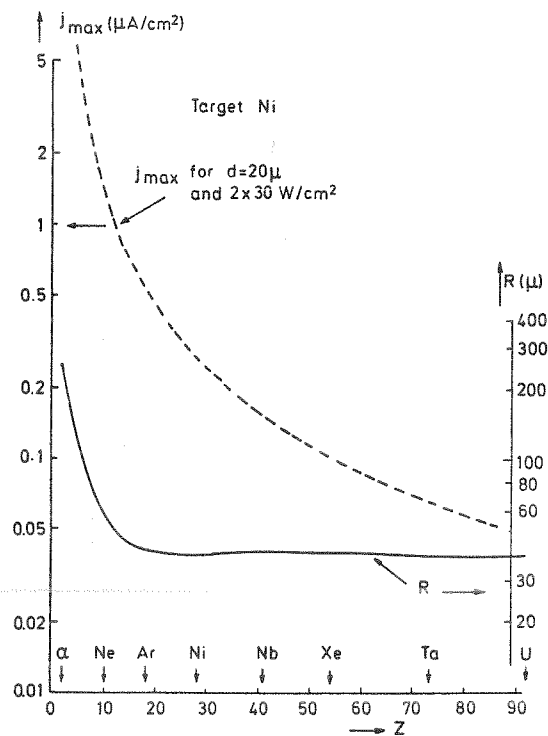


Abb. 17 Reichweite R und maximale Stromdichte $j_{\max}$ für schwere Ionen der Ordnungszahl Z und einer Energie von 10 MeV/AMU in Nickel

STRAHLUNGSINDUZIerte PORENBILDUNG IN REINSTALUMINIUM
UND DER AUSSCHIEDUNGSHÄRTENDEN LEGIERUNG AlMgSi

P. Giesecke, B. Jahnke

Institut für Reaktortechnik der Technischen Hochschule Darmstadt

EINLEITUNG

Die Porenbildung und das damit verbundene volumenmäßige Schwellen ist ein Phänomen, das bei Bestrahlung mit mittel- oder hochenergetischen Teilchen unter bestimmten Voraussetzungen, die sowohl von den äußeren Bestrahlungsparametern (Teilchenart, Energie, Dosis, Temperatur) als auch von dem Materialzustand (Reinheitsgrad, Zusammensetzung, Vorbehandlung) abhängen, in nahezu allen metallischen Werkstoffen beobachtet wurde [1]. Die Ursachen hierfür liegen in der auf elastischer Wechselwirkung beruhenden Bildung von Gitterfehlstellen und einer diffusionsgesteuerten Agglomeration der dabei entstehenden Leerstellen. Bedeutung kommt heute vor allem der Untersuchung der beschriebenen Effekte mit mittel- und hochenergetischen Ionen zu. Der Vorteil der Bestrahlung mit schweren Ionen gegenüber der Bestrahlung mit schnellen Neutronen in einem Reaktor liegt vor allem in einer um den Faktor 10^4 größeren Defekterzeugungsrate [2]. Neuere Untersuchungen vor allem an neutronenbestrahlten Legierungen als auch unsere Experimente mit Al^+ -Ionen am Testinjektor der GSI Darmstadt zeigen nun, daß fein verteilte Ausscheidungen in Werkstoffen die Porenbildung im Gegensatz zu Reinstmaterialien in den meisten Fällen drastisch beeinflussen.

Am Testinjektor der GSI wurden Reinstaluminium und die ausscheidungshärtende Legierung AlMgSi mit Al^+ -Ionen bestrahlt. Porenbildung konnte in Abhängigkeit von den genannten Parametern beobachtet werden.

EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die Bestrahlungsexperimente wurden am Testinjektor der GSI Darmstadt mit einem speziell für die vorhandenen Diagnoseboxen entwickelten Probenträger [3] durchgeführt.

Tabelle (1) zeigt die externen Bestrahlungsparameter der durchgeführten Versuche.

Die Aluminiumproben (99,999% Reinheitsgrad; Fa. Degussa) wurden vor der Bestrahlung 2 Stunden bei $300^\circ C$ im Vakuum rekristallisationsgeglüht und anschließend elektrolytisch abgedünnt [3].

Die AlMgSi Proben (1,54% Mg_2Si im stöchiometrischen Verhältnis) wurden bei 540°C 4 Stunden lösungsgeglüht, abgeschreckt und bei zwei Temperaturen 170°C und 200°C 160 h im Vakuum gealtert. Der stationäre Zustand der Alterung wurde mit Hilfe von Restwiderstandsmessungen und begleitenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen festgestellt Abb. (1). Die Folien wurden mit Al^+ -Ionen von Energien von 50, 100 und 150 KeV bestrahlt. Der Fluß betrug zu Beginn der Bestrahlung in der Regel $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und sank innerhalb von 3-5 Stunden kontinuierlich auf etwa $1 \times 10^{13} \text{ Ionen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Zur Ermittlung der totalen Dosis wurde der auf das Target fallende Strom direkt gemessen und aufintegriert. Die totale Dosis der einzelnen Proben lag zwischen $7 \times 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$ und $1 \times 10^{17} \text{ Ionen cm}^{-2}$. Die Proben wurden anschließend elektronenmikroskopisch (Siemens Elmiskop) untersucht. Die statistische Auswertung der Elektronenmikroskopie-Aufnahmen wurde mit einem Leitz TGZ Zählgerät ausgeführt.

ERGEBNISSE

Nach der Bestrahlung mit Al^+ -Ionen wurden in Reinstaluminium als auch in der bei 200°C gealterten Legierung AlMgSi Poren beobachtet. Ihre Größe und Konzentration änderte sich mit Temperatur und Dosis. Die Dicke der jeweilig geschädigten Schicht wurde mit Hilfe von Stereoaufnahmen bestimmt. Sie lag im Mittel zwischen 1000 und 2500 Å. Entlang den Korngrenzen wurden porenfreie Zonen beobachtet. Die Poren zeigen in der Regel je nach der kristallographischen Orientierung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen Facettierungen.

ALUMINIUM REINST

Die Ergebnisse aller Proben zeigt Tabelle 2. Die Abbildungen (2) und (3) zeigen den Einfluß der Bestrahlungstemperatur bzw. der Dosis. Bestrahlt wurde bei Temperaturen von 55°C , 100°C , 190°C und 300°C . Die bei 300°C bestrahlten Proben zeigten auch bei hohen Ionendosen von $7 \times 10^{15} \text{ Ionen cm}^{-2}$ keine Porenbildung. Bei 55°C konnten Poren erst ab einer Bestrahlungsdosis von $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ beobachtet werden. Deutlich sichtbar ist vor allem bei größeren Poren die Facettierung aufgrund der Orientierung im Kristallgitter.

AlMgSi

Die Ergebnisse der Bestrahlungen zeigt Tab. 3. Die Abb. (4) zeigt den Einfluß der Dosis auf die Porenbildung. Die Legierung war in diesem Fall vor der Bestrahlung 160h bei 200°C gealtert worden. Die Ausscheidungsstruktur von Mg_2Si ist deutlich sichtbar.

In den bei 170°C gealterten Proben konnte noch bei einer Dosis von 1.7×10^{16} Ionen cm^{-2} keine Porenbildung beobachtet werden. Dies läßt auf einen großen Einfluß der hierbei vorhandenen fein verteilten kohärenten Ausscheidungen schließen.

Deutlich sichtbar ist die porenfreie Zone entlang der quer durch das Bild verlaufenden Korngrenze.

Tab. 1 Bestrahlungsparameter

Energie	50 - 200 KeV
Reichweite:	$\text{Al}^+ \rightarrow \text{Al}$ 800 - 3000 Å
Fluß (Al^+):	$1-30 \mu\text{A cm}^{-2}\text{s}^{-1} = 6 \times 10^{12} - 1.8 \times 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
Ionenart	: Al^+
Defekterzeugungsrate:	max. $8 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$
Target	: Al (5-9), AlMgSi
Temperatur	: 10°C - 300°C
Defekttyp	: Pore, Loop

Tab. 2 Resultate der elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Reinstaluminium bestrahlt mit 100 KeV Al^+ -Ionen

Bestrahlungs- Temperatur °C	Dosis Ionen cm^{-2}	Mittlerer Porendurchmesser Å
55	7×10^{14}	keine Poren beobachtet
	7×10^{15}	80
	7×10^{16}	90
100	7×10^{14}	100
	7×10^{15}	110
	7×10^{16}	160
190	7×10^{15}	530
	7×10^{16}	760
300	7×10^{16}	keine Poren beobachtet

Tab. 3 Resultate der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Legierung AlMgSi nach Bestrahlung mit 100 KeV Al^+ -Ionen bei einer Bestrahlungstemperatur von 150°C

Alterungs- zustand	Dosis Ionen cm^{-2}	Mittlerer Porendurchmesser Å
200°C 160 h	1.7×10^{15}	130
	1.7×10^{16}	230
170°C 160 h	1.7×10^{16}	keine Poren beobachtet

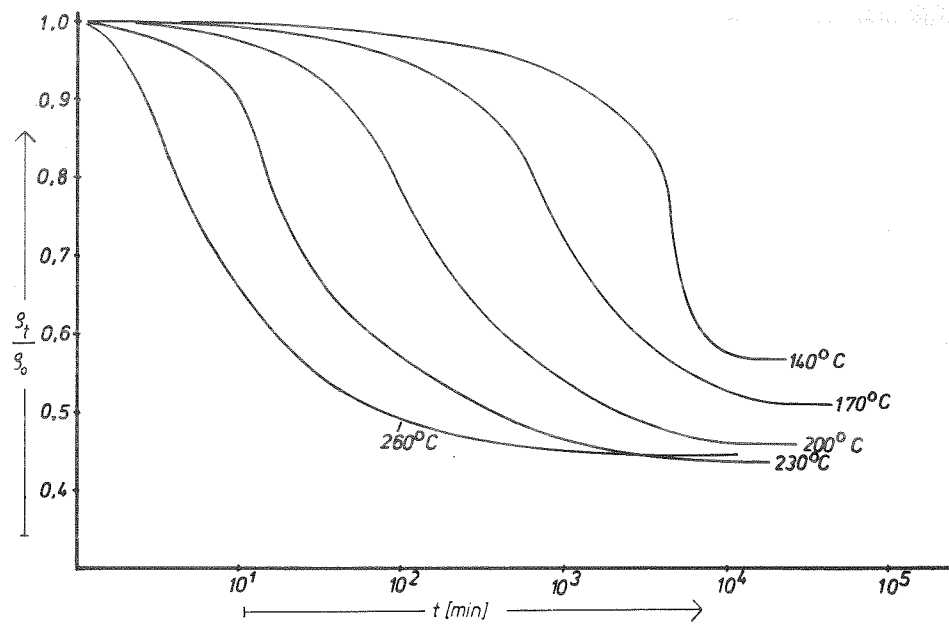
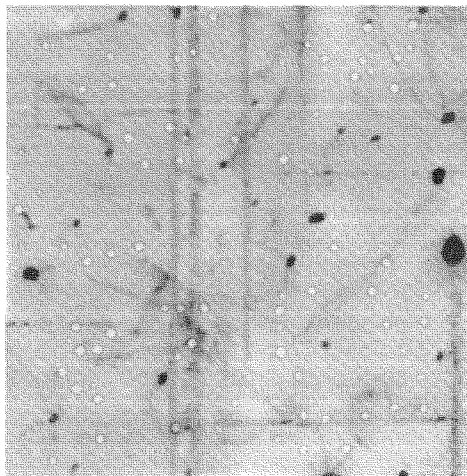
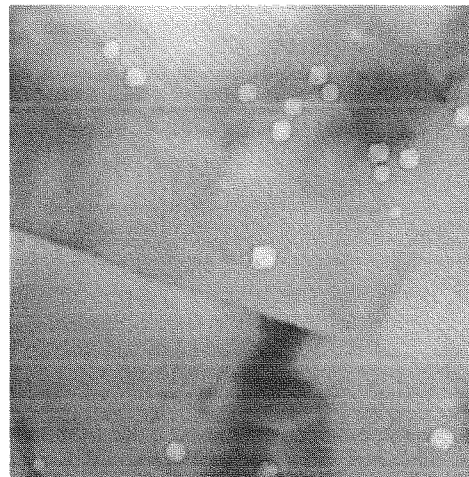


Abb. 1 Relativer Restwiderstand von AlMgSi nach Alterung bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Alterungszeit.



a)



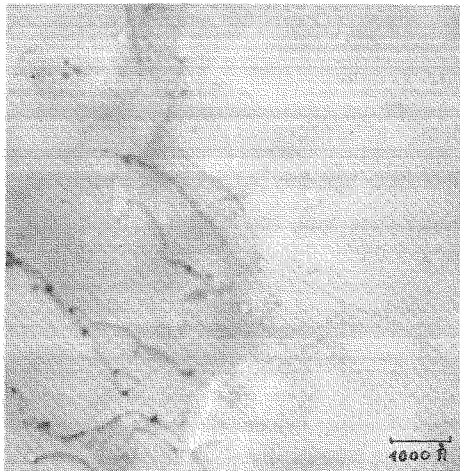
b)

0.1 μm

0.1 μm

Abb. 4 Poren in AlMgSi nach Alterung von 160h bei 200°C nach einer Bestrahlung bei 150°C mit einer Dosis von

a) 1.8×10^{15} Ionen cm^{-2} b) 1.8×10^{16} Ionen cm^{-2}

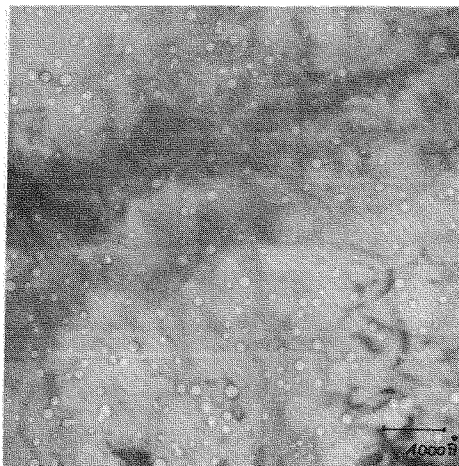
a) Abb. 2

Poren in Reinstaluminium nach Bestrahlung mit 100 KeV Al^+ -Ionen und einer Dosis von 7×10^{15} Ionen cm^{-2} ; Bestrahlungstemperatur in Bild

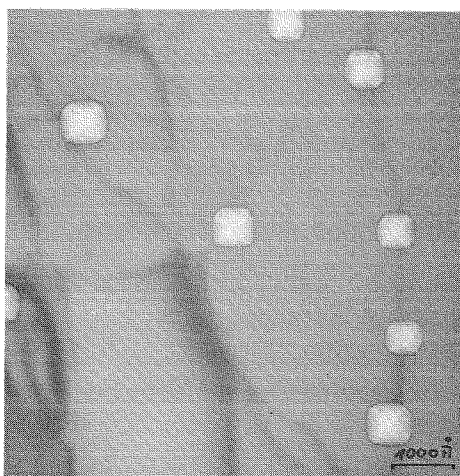
a) 55°C

b) 100°C

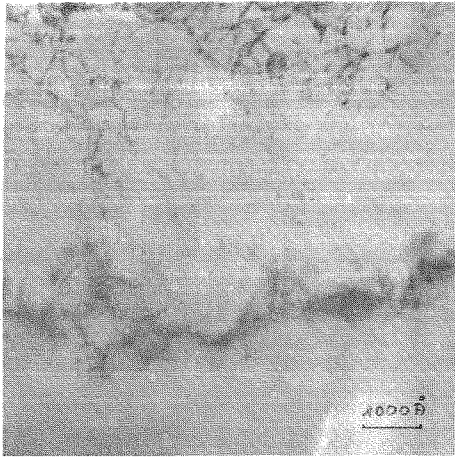
c) 190°C



b)

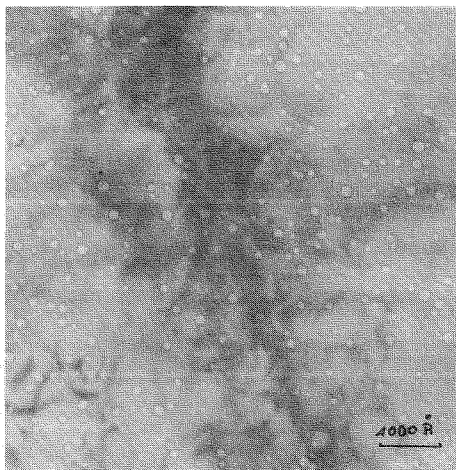


c)

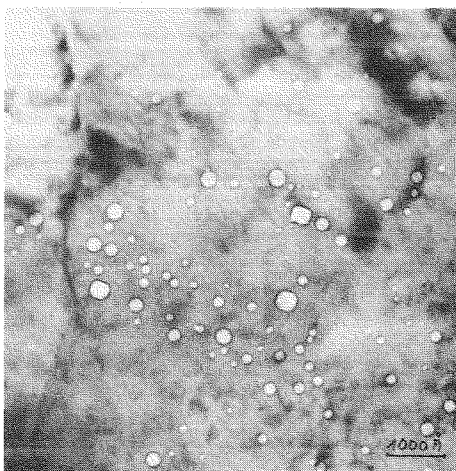
a) Abb. 3

Poren in Reinstaluminium nach Bestrahlung mit 100 KeV Al^+ -Ionen bei einer Temperatur von 100°C und eine Dosis im Bild

- a) 7×10^{14} Ionen cm^{-2}
- b) 7×10^{15} Ionen cm^{-2}
- c) 7×10^{16} Ionen cm^{-2}



b)



c)

[1] D.I.R. NORRIS

Voids in Irradiated Metals

Rad. Effects Vol 14, 1/2, 1972

[2] K. Ehrlich, K. Herschbach, D. Kaletta

Bestrahlungstechniken mit geladenen Teilchen in der Brennelemententwicklung

GSI Bericht 73-7

[3] P. Giesecke, B. Jahnke

Strahlenschäden und Porenbildung in technischen Legierungen

GSI Bericht PB 2-74

Herrn Dr. Ehrlich vom IMF, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danken wir für wertvolle Ratschläge und Anregungen und für die freundliche Unterstützung, die wir in seiner Arbeitsgruppe gefunden haben. Herrn Dr. Kloss und Herrn Polzin von der MPA Darmstadt danken wir für die zeitweise Überlassung des Elektronenmikroskopes.

Ionenimplantation -
ein nützliches Hilfsmittel zur Herstellung
neuartiger Materialien.

Werner Buckel

Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Die Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen erlaubt es, nahezu beliebige Mischungen von Elementen herzustellen. Eine geeignete Variation der Einschußenergie liefert nahezu homogene Konzentration der implantierten Ionen. Die auf diese Weise, z.B. bei He-Temperaturen, hergestellten Materialien befinden sich im allgemeinen in einem metastabilen eingefrorenen Zustand. Beim Tempern treten irreversible Veränderungen, z.B. Ausscheidungen der durch die Implantation zwangsweise gelösten Ionen, auf. Diese Art der Materialpräparation soll an zwei Beispielen erläutert werden.

1. Verdünnte Lösungen von paramagnetischen Ionen in Supraleitern.
2. Pd H(D) und Pd-Legierungen mit hohem H(D)-Gehalt.

Zu 1: Die Streuung der Leitungselektronen an dem Spin der paramagnetischen Störung führt zu einem Aufbrechen der Cooperpaare des supraleitenden Zustandes. Dadurch wird die Übergangstemperatur mit wachsender Konzentration des paramagnetischen Zusatzes drastisch abgesenkt. Um Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ionen zu vermeiden, müssen sehr kleine Konzentrationen (oft im ppm-Bereich) verwendet werden. Viele Supraleiter in der Gruppe der Nichtübergangsmetalle (z.B. Pb, Sn, In, Tl u.a.) haben nahezu keine Löslichkeit für paramagnetische Ionen wie z.B. Mn oder Cr. Man muß diese Zusätze zwangsweise im Wirtsmetall lösen. Das kann durch die gemeinsame Kondensation auf eine Unterlage bei He-Temperaturen (abschreckende Kondensation) geschehen. Dabei entsteht das Wirtsmetall meist in einem sehr stark gestörten Zustand.

Hier bietet nun die Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen eine einfache Methode zur Herstellung solcher Zwangslegierungen. Insbesondere im Bereich sehr kleiner Konzentrationen von nur einigen ppm können recht genaue Verhältnisse geschaffen werden.

Die Fig. 1 zeigt die Übergangstemperatur von Sn Mn und Pb Mn Legierungen, die durch Implantation des Mn bei He-Temperaturen erzeugt worden sind /1/. Der spezifische Einfluß der magnetischen Störung kann dadurch separiert werden, daß man zum Vergleich nichtmagnetische Ionen ähnlicher Masse, z.B. Cu oder Zn, implantiert. Man sieht in Fig. 1, daß der für Sn bei kleinen Konzentrationen beobachtete Anstieg von T_c auch bei der Implantation von Cu auftritt. Er muß demnach den Gitterfehlern zugeschrieben werden, die bei der Implantation unvermeidlich entstehen. Im Falle des Pb bewirken die Gitterfehler eine Absenkung von T_c , wie aus der Implantation von Zn ersichtlich ist. Die anfänglich hohe Erzeugungsrate von Gitterfehlern geht sehr rasch nahezu in eine Sättigung. Dies wird auch aus der Abhängigkeit des Restwiderstandes von der Konzentration des Zusatzes deutlich. In Fig. 2 ist der Zuwachs des spezifischen Widerstandes als Funktion der Konzentration für Pb Mn und Pb Zn dargestellt /2/. Der steile Anstieg bei kleinen Konzentrationen ist durch die Erzeugung von Strahlenschäden bedingt. Die Erzeugungsrate geht schnell zurück. Was bleibt ist der Anstieg aufgrund der wachsenden Konzentration der Fremdatome. Er ist für Mn wegen der Resonanzstreuung groß und für Zn mit der reinen Potentialstreuung relativ gering.

Für eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem Spin der paramagnetischen Verunreinigung erhält man sogenannte Kondo-Systeme. Sie zeigen Anomalien des spezifischen Widerstandes, der spezifischen Wärme, der Thermokraft und der magnetischen Suszeptibilität. Im Widerstand wird bei tiefen Temperaturen ein Minimum

durchlaufen. Mit den Ionenimplantationsexperimenten konnte gezeigt werden, daß Sn Mn offenbar ein Kondosystem ist. Fig. 3 zeigt das Minimum des elektrischen Widerstandes für drei Mn-Konzentrationen.

zu 2: Skoskiewicz fand 1972, daß Pd bei hohen Wasserstoffbeladungen $H/Pd > 0,8$ supraleitend werden kann /3/. Wenig später konnte gezeigt werden, daß bei höheren Wasserstoffgehalten, wie sie durch Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen erzeugt werden können, die Übergangstemperatur mit wachsender H-Konzentration bis ca 9 K ansteigt, um danach wieder abzufallen /4/. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß mit D-Ionen eine maximale Übergangstemperatur von ca 11 K erreicht werden kann. Fig. 4 zeigt einige Übergangskurven, wie sie nach Beladung mit H-Ionen erhalten wurden /4/. Diese Ergebnisse der Ionenimplantation konnten später durch Verwendung einer Elektrolyse bei tiefen Temperaturen (ca -70°C) voll bestätigt werden /5/.

Noch wesentlich höhere Übergangstemperaturen konnten für Pd-Edelmetall-Legierungen nach Beladung mit H(D) gefunden werden /6/. Die Fig. 5 zeigt die Ergebnisse für die Systeme Pd-Au, Pd-Ag und Pd-Cu. Aufgetragen ist die maximale Übergangstemperatur der betreffenden Legierung, die bei optimaler Beladung mit H-Ionen erzielt werden konnte. Man sieht deutlich eine Systematik, die jedoch gegenwärtig noch nicht voll verstanden ist. Für diese Experimente ist z.Z. die Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen die einzige Methode zur Herstellung der Proben. In jüngster Zeit wurde auch für die Systeme Pd-B und Pd-C Supraleitung gefunden /7/.

Diese wenigen Beispiele sollten zeigen, wie brauchbar die Ionenimplantation bei tiefen Temperaturen zur Herstellung neuartiger Materialien sein kann.

- Literatur: 1. W. Buckel u. G. Heim: "Applications of Ion Beams to Metals" edited by T.S. Pieraux, E.P. EerNisse u. F.L. Vook, Plenum Publishing Corp. 1973
 2. J. Geerk, G. Heim u. J. Kessler: Z. Physik 242, 86 (1971)
 3. T. Skoskiewicz: Phys. Stat. Sol. (a) 11, K123 (1972)
 4. B. Stritzker u. W. Buckel: Z. Physik 257, 1 (1972)
 5. R. J. Miller u. C.B. Satterthwaite: Phys. Rev. Letters 34, 144 (1975)
 6. B. Stritzker: Z. Physik 268, 261 (1974)
 7. B. Stritzker u. J. Becker: Phys. Letters 51A, 147 (1975)

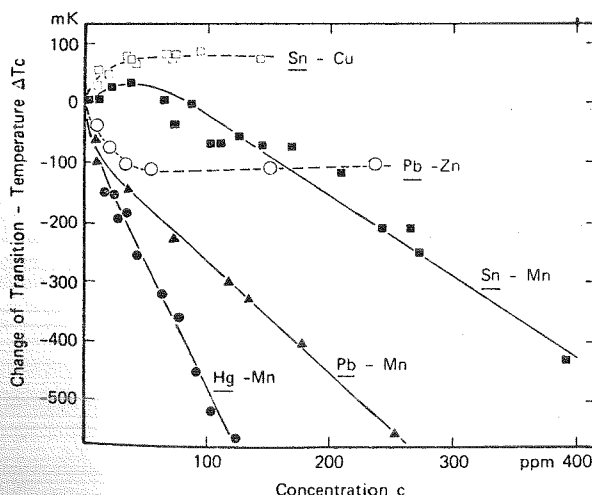


Fig. 1. Änderung der Übergangstemperatur ΔT_c für Sn, Pb und Hg nach Implantation von Mn, Cu und Zn bei tiefen Temperaturen

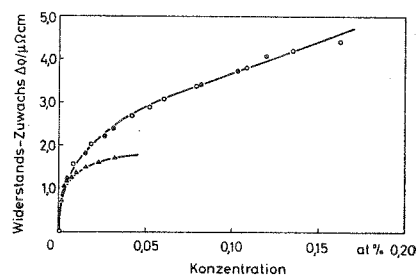


Fig. 2. Zunahme des Restwiderstandes von Pb-Schichten bei Implantation von Mn-Ionen $\bullet$, $\circ$ und Zn-Ionen $\blacktriangle$ bei tiefen Temperaturen

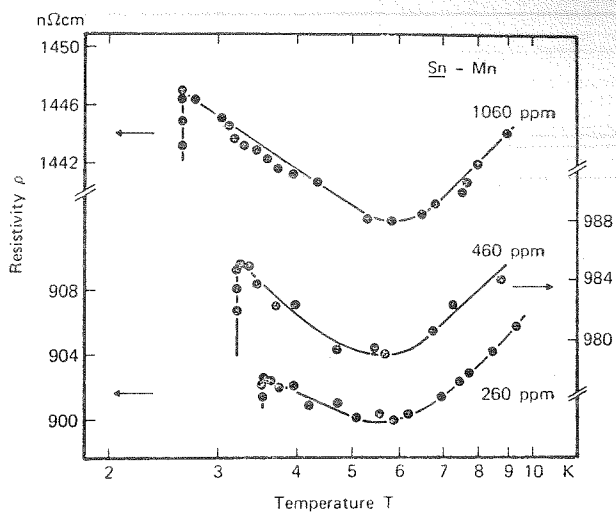


Fig. 3. Kondo-Effekt im Widerstand von Sn-Mn-Filmen mit Mn-Konzentration

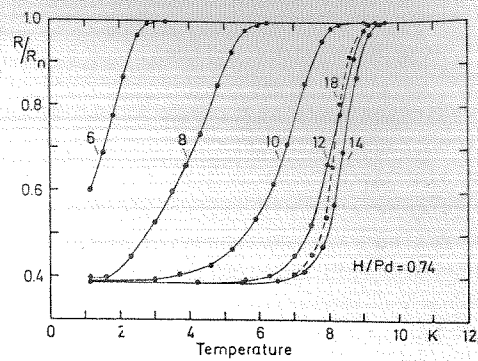


Fig. 4. Widerstandsverhältnis R/R_n einer Pd-Folie nach Implantation von H_2^+ -Ionen
(Die Zahlen geben die implantierte Dosis in mAs.
Anfangskonzentration: $H/Pd = 0,74$)

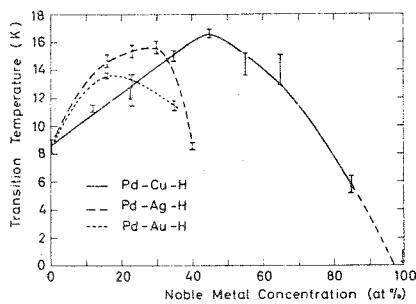


Fig. 5. Maximale T_c -Werte als Funktion der Edelmetallkonzentration in den Systemen Pd-Cu, Pd-Ag und Pd-Au nach optimaler Beladung mit H-Ionen.

Schwerionenexperimente an supraleitenden Tunnелеlementen und Hochfeldsupraleitern

Georg Ischenko, Erlangen, Physikalisches Institut der Universität

Die Erlanger Bestrahlungsexperimente mit Schwerionen sind durch folgendes gekennzeichnet:

- 1) Spektrum hochenergetischer Ionen von H über O bis F mit variabler Energie im Bereich (13-35) MeV; der Strahl des Tandembeschleunigers wird für die homogene Schädigung über die Probe "geschrieben". Die Energie der Schwerionen ist kleiner als der Coulombwall, d.h. es finden keine Reaktionen statt; die Reichweite in Metallen ist ca. (10-15) μ
- 2) Die Reichweite R ist immer $R > d$ bzw. $\gg d$ (Dicke) - es sind Durchschußexperimente ohne Implantation
- 3) Am kalten Schwerionenarm sind an einer Bestrahlungsanlage Tieftemperaturexperimente im Bereich 2K - 300K "on-beam" möglich mit oder ohne H-Feld (bis 7 Tesla)
- 4) Die Experimente laufen "on line" - die Festkörperdaten wie T, ρ , B, j_c werden durch Digitalisierung mit CAMAC an PDP7 verarbeitet und mit Hilfe von Programmen an PDP15 bzw. 11 am Sichtschirm "aufbereitet"

Die Festkörpertargets bei Tieftemperaturexperimenten mit Schwerionen bereiten große Schwierigkeiten; das Problem steckt in der Ankopplung der strahl-beheizten Targets an das Kältebad; Reichweiteproblem: Kühlung durch Wärmeleitung, Target im Vakuum, Isolation gegenüber Probenkopf (wegen der Messungen wie ρ , j_c) - Substrate müssen "angekittet" werden (Strahlenresistenz von Kitten bis ca. 10^{20} n/cm² Äquivalenten - hier wäre höhere Schwerionenenergie vorteilhaft).

Ziel der Bestrahlungsexperimente ist das Studium der Supraleitung an verschiedenen Gruppen von Metallen, daneben werden mit elastischer Streuung quantitative, zerstörungsfreie Mikroanalysen an Metalloberflächen und komplexen Mehrschichten durchgeführt (z.B. Oxide, Kohlenstoffkontaminationen an Niob bzw. Nb₃Sn bei verschiedenen Temperaturen von 4K bis zur Schmelztemperatur).

Ich will hier aus einer Reihe von Experimenten über 2 Experimenttypen berichten. Meine wesentliche Aufgabe sehe ich darin verständlich zu machen, welche Information man aus solchen Experimenten erhält.

A) Tunnelspektroskopie

Tunnelphänomene haben mit Anregungen des Supraleiters zu tun. Wegen der attraktiven e-e-WW unterhalb T_c ändern die mit dieser WW angezogenen Elektronen innerhalb der WW-Schale ihre Energieimpulsrelation:

$$\xi = \frac{p^2}{2m} - E_F \rightarrow E = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \rightarrow \text{Energieslücke an der Fermikante: } \Delta$$

Eine notwendige Konsequenz ist eine Umordnung der Elektronenzustände des Metalls im supraleitenden Zustand - unter Erhaltung der Gesamtzahl der Zustände werden sie aus der nun verbotenen Zone 2Δ "zusammengeschoben". Die Zustandsdichte wird nun:

$$N_n(\xi) \quad N_S(E) = N_n(\xi) \cdot \left| \xi / \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \right|^{1/2} \quad \text{BCS}$$

- ein Teilchen an der Energieslückengrenze $E = \Delta$ (früher saß es an der Fermikante $\xi = 0$) "sieht" eine Quasisingularität in der Zustandsdichte! s. Fig.1: $\Delta = \Delta(T)$ und thermische Besetzung für $T \neq 0$
 $\Delta_0 \approx 10^{-4} E_F$ d.h. es spielt sich alles im meV-Bereich ab.

Sehen wir uns den innigen Kontakt zweier Metallschichten mit einem dazwischenliegenden Isolator (Oxid) an. Durch Abkühlen können ein Metall oder beide Metalle supraleitend werden. Die Fermienergien stellen sich durch Tunnelprozesse wie in kommunizierenden Röhren auf gleiches Niveau ein; der Nettotunnelstrom = 0.

Durch Anlegen einer Spannung können die Niveaus gegeneinander verschoben werden - es fließt ein Tunnelstrom und man erhält eine charakteristische Kennlinie $I_T(U)$, die von den Zustandsdichten der beteiligten Metalle und ihren Besetzungen bzw. ihren "Nichtbesetzungen" abhängt (siehe Fig.2).

Für die Kombination SIN ergibt die differentielle Leitfähigkeit dI als Funktion dU quasi ein "Abtasten" der Zustandsdichte. Allgemein gilt:

$$\left(\frac{dI}{dU}\right)_S / \left(\frac{dI}{dU}\right)_N = \frac{N_S}{N_N} = \left| \text{BCS} \frac{|eU|}{\sqrt{(eU)^2 - \Delta^2}} \right|$$

Experiment & Information Modell z.B. BCS

Experiment z.B. durch Lock-in Technik; für BCS stecken keine Phononeneigenschaften in dem Ausdruck - sie sind pauschal in Θ_D berücksichtigt.

Fig.3 zeigt ein Ergebnis von Tunnelexperimenten: Wir sehen die BCS-Kurve für die Zustandsdichte, auf einer solchen Kurve liegt z.B. Zinn Sn. Wir sehen auch den Muster-Supraleiter Pb, der eine signifikante Abweichung von der BCS-Form zeigt von etwa 3-5%.

Man nennt diese Abweichungen Effekte starker Kopplung zwischen den Leitungselektronen und Phononen des Gitters. Die heutige Theorie der Supraleitung (Eliashberg-Gleichungen) berücksichtigt solche Effekte und enthält die BCS-Theorie als Grenzfall schwacher Kopplung.

In dieser Theorie zeigt sich - s. Fig. 3: ein speziell gewähltes Phononenspektrum, ein Lorentz-Peak an der Stelle ω führt zu einer Struktur in der Zustandsdichte N_S an der Stelle dieses Phononpeaks.¹⁾

Das bedeutet: charakteristische Details, jeder Typ von kritischen Punkten des Phononenspektrums spiegeln sich in der Tunnelzustandsdichte wieder. Besonders gut sieht man jede Struktur in der 2. Ableitung der Tunnelcharakteristik - sozusagen "Struktur-Scharfmacher".

Beispiel: Scalapino, Schrieffer und Wilkins (SSW) haben für Blei aus inelastischer Neutronenstreuung die beiden charakteristischen Peaks im Phononenspektrum für ω_1^t und ω_2^1 (Fig. 3) angenommen.²⁾

Fig. 3a zeigt das Ergebnis; schon mit diesem groben Spektrum hat man eine gute Übereinstimmung in der Struktur der Zustandsdichte.

Die Tunnelspektroskopie der Quasielektronen liefert also mit sehr hoher Genauigkeit Informationen über allgemeine Eigenschaften des festen Körpers.

Fig. 4 soll die Methode der Spektroskopie illustrieren. 1. Experimente, → 2. Prozedur des Rechenprogramms, → 3. "Phononenspektrum" → $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, $N_S(E)$, $\Delta(T)$ u.a.³⁾

In unseren Experimenten mit Schwerionen wollten wir den Einfluß von Defekten hoher Fehlstellenkonzentration studieren - hinsichtlich

1. Energielücke Δ und T_C (Quotient $\alpha = \frac{2\Delta}{k_B T_C}$ interessant)
2. Zustandsdichte N_S - daraus Information über das Phononenspektrum (evtl. weiche Phononen): Vergleich mit Ergebnissen an amorphen Metallen³⁾
3. Schicksal tunnelnder Elektronen in der Barriere - "gestörter Isolator".

Schwerionen bieten den Vorteil "sauberer" Versuchsbedingungen a) einstellbarer Störgrad an ein- und derselben Probe - verfolgt über den Restwiderstand und b) keine Fremdatome (Stabilisierung amorpher Phasen!).

Experimente: SIN mit $S=(Pb; Sn)$ I=Al₂O₃, $N=Al$, $E(^{16}O)=25\text{ MeV}$, $T_B \approx 5K$, Targetgröße $\leq 1\text{ mm}^2$. Überleben die Tunnелеlemente den Schwerionenbeschuß?

Ergebnisse: 1. Energielücke (Pb, Sn) als Funktion der Fehlordnung und der Erholung - 10% bzw. 3% Effekte;

ein anderes Verhalten als bei Experimenten an amorphen Metallen - siehe Fig. 5

2. Tunnelwiderstand - "Lebensdauer" der Junction etwa 10^{19} n/cm^2 - siehe Fig. 6

3. Nullpunktsanomalie im normalleitenden Zustand - siehe Fig 7

¹⁾ α^2 = Elektron-Phonon-Kopplung $F(\omega)$ = Phononspektrum

B) Hochfeldsupraleiter

Dieses Beispiel soll den großen Vorteil der Schwerionen beim Studium extrem hoher Fehlstellenkonzentrationen (im Bereich 10^{19} – 10^{20} n/cm²) am Beispiel des technisch interessanten Supraleiters Nb₃Sn zeigen.

Kritische Temperatur T_c ist einer der wichtigsten Parameter der Supraleitung. Wie reagiert T_c auf Defekte?

Allgemein gilt etwa: Nichtübergangsmetalle NÜM $\rightarrow +\Delta T_c$ bis 100%

(magn. Defekte ausgenommen)	ÜM, Legierungen	$\rightarrow -\Delta T_c$, 1%
	Pb (St. Kopplung)	$\rightarrow \Delta T_c \approx 0$

Nun zum A15-Supraleiter Nb₃Sn (β -Wolfram Struktur) s. Fig. 8; Krz-Gitter aus B-Atomen, orthogonale Ketten aus A-Atomen

Experiment: Hochdosisbestrahlung mit ¹⁶O bei 25 MeV und $T_B < 30K$

Es wurden gemessen $\left\{ \begin{array}{l} T_c, j_c(B, T), H_{c2} \text{ und } \Delta T_{\text{phase}} \\ \text{Erholungsverhalten} \end{array} \right.$

Ergebnis (siehe Figur 9): Größte T_c -Absenkung mit Ausnahme von magnetischen Verunreinigungen ⁴⁾.

$\rightarrow$ Zerstörung des A15-Supraleiters

aber auch: drastische Erniedrigung von j_c und H_{c2}

Erholungsverhalten: totaler Erholungseffekt bis 300K

T_c -Erholung (10h) $\approx 1000K$

{	$-\Delta T_c \approx 2\%$
	$-\Delta j_c$
	$-\Delta H_{c2}$
	$\Delta T_{\text{ph}} \approx 0$

} = 10%

Folgerungen aus den Messungen:

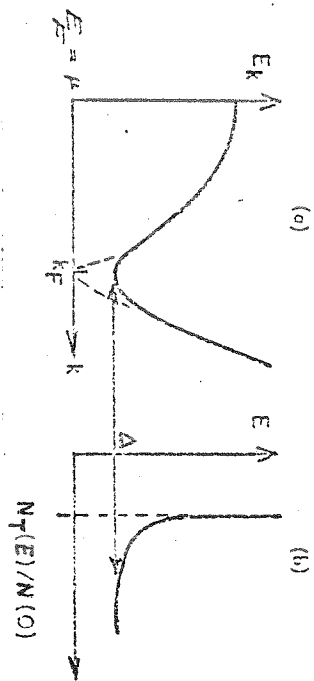
- (1) kein Fehlstelleneffekt – ein Effekt der Fernordnung der A-Ketten. T_c reagiert hochempfindlich auf die Integrität dieser Ketten: ein "Platzwechseleffekt". Die Fernordnung wird beschrieben durch den Bragg-Williams-Ordnungsparameter S (Besetzung der A-Plätze durch B-Atome)
- (2) Hochdosisbestrahlung von A15-Supraleitern durch Neutronen bei 70° C in Brookhaven und Harwell bietet Vergleichsmöglichkeiten. Der Vergleich zeigt: die neutroneninduzierten Effekte an solch komplexen Größen wie T_c und j_c bei A15-Supraleitern können durch Schwerionen simuliert werden. Äquivalenzfaktor n: ¹⁶O = 1:3000 (Experimentierzeit!). Ganz wesentlich: keine Kontamination der Probe, keine "heißen" Supraleiter. Die Meßdauer betrug ca. 10 Stunden!
- (3) Relevante Schlüsse aus Zimmertemperaturbestrahlungen bei hoher Fehlordnung an A15 möglich
- (4) Vergleich mit der Theorie: (siehe Fig. 10) J. Appel, Hamburg ⁵⁾: $T_c = T_c(S)$ durch Lösung mikroskopischer Gleichungen und aus Daten der elektronischen spez. Wärmen von fehlgeordneten Nb₃Sn. ⁶⁾

⁵⁾ Preprint

Literatur (Auswahl):

- | | |
|--|---|
| 1) J.M. Rowell et al. P.R.L. <u>10</u> , 334 (63) | 4) Besslein et al. P.L. <u>53A</u> , 49 (1975) |
| J.R. Schrieffer et al. P.R.L. <u>10</u> , 336 (63) | 5) A.R. Sweedler et al. P.R.L. <u>33</u> , 168 (1974) |
| 2) D.J. Scalapino et al. P.R. <u>148</u> , 263 (66) | R. Bett, Cryogenics <u>14</u> , 361 (1974) |
| 3) G. Bergmann, DFG Winterkolloquium
Schleching 1973 (S. 167) | 6) J. Appel, preprint (1975) |
| H. Wühl, DFG Winterkolloquium Schleching
(S. 267) | |
| G. Bergmann, Preprint (1975) | |
| H. Adrian et al. (Erlangen 75) wird veröffentlicht | |

SUPRALEITER: H_{ww}^{e-ph} (Paar) $\neq 0 \rightarrow$



Dispersionsrelation $\leftarrow$ BCS $\rightarrow$ Zustandsdichte

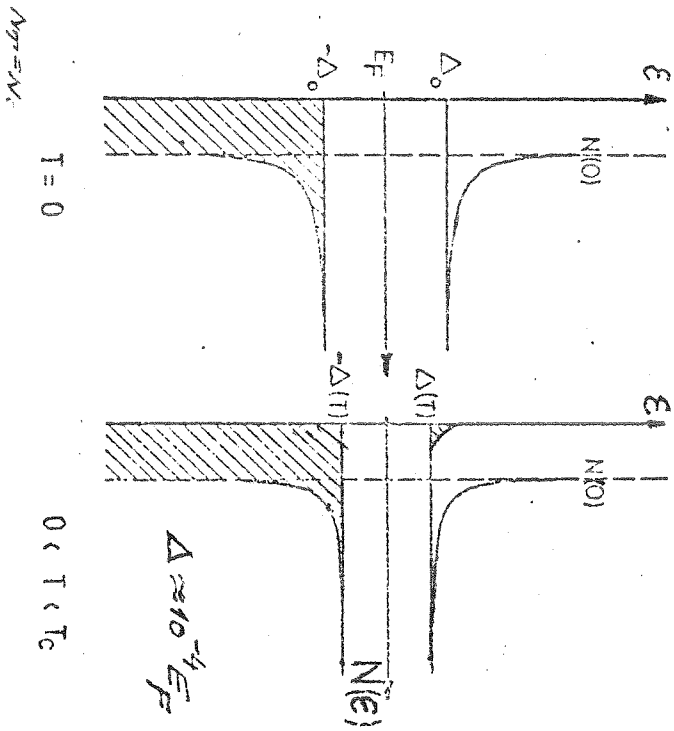


Fig.: 1

TUNNELLEFFEKT

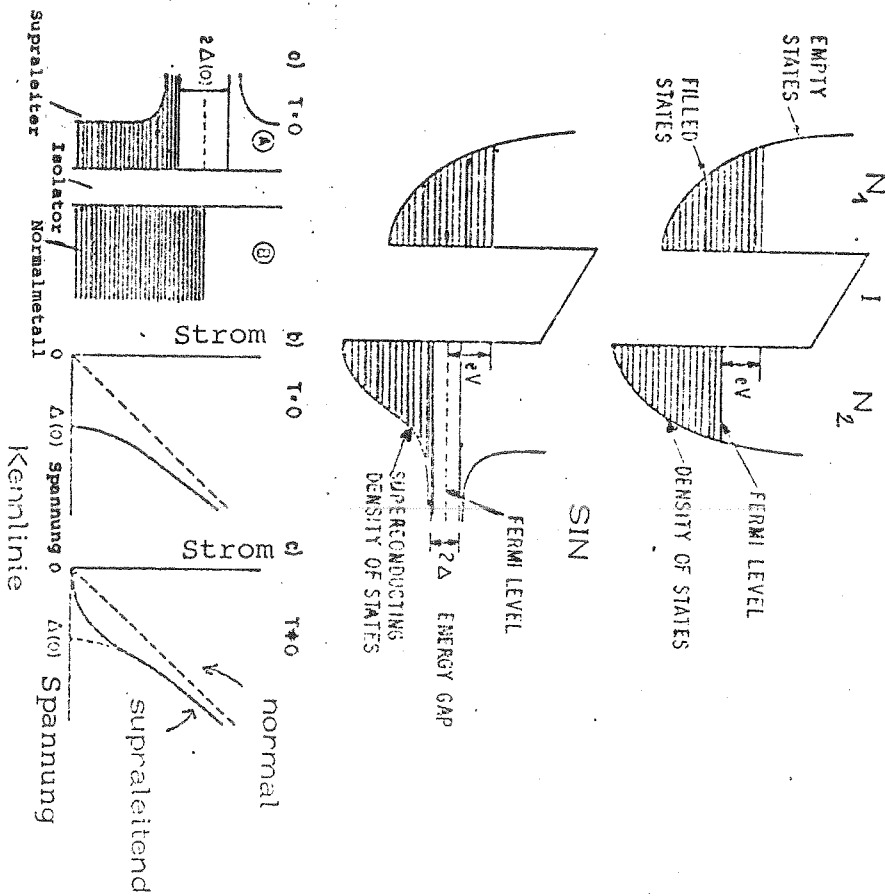


Fig.: 2

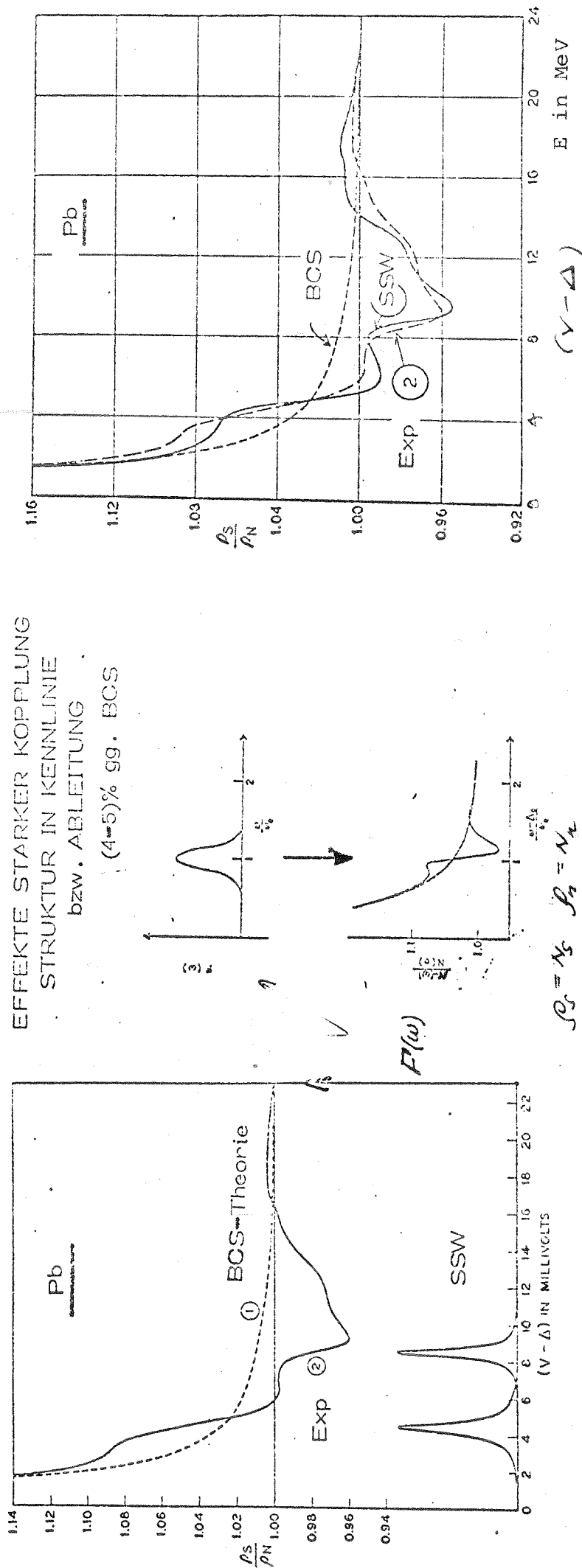


Fig.: 3

3a

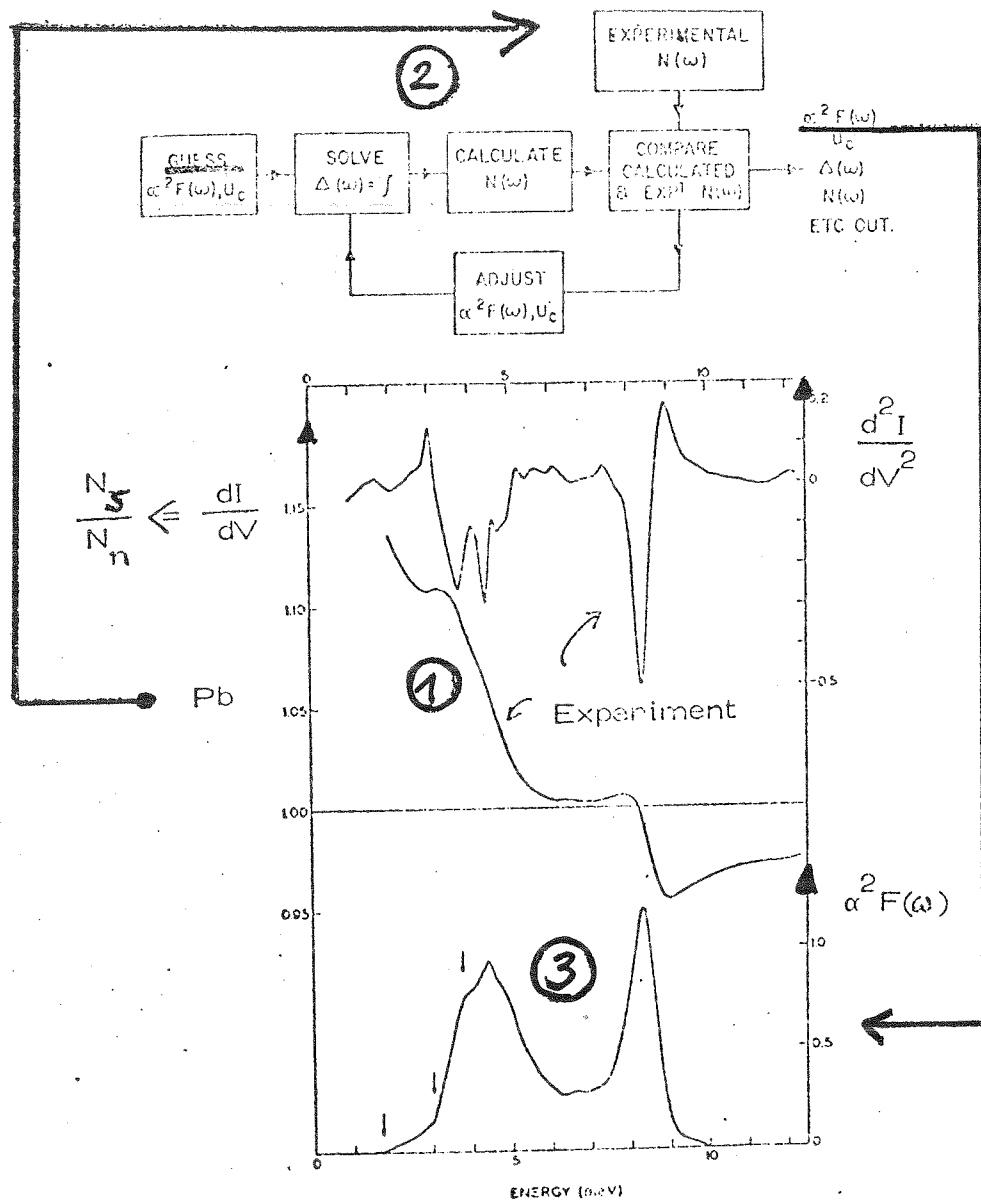
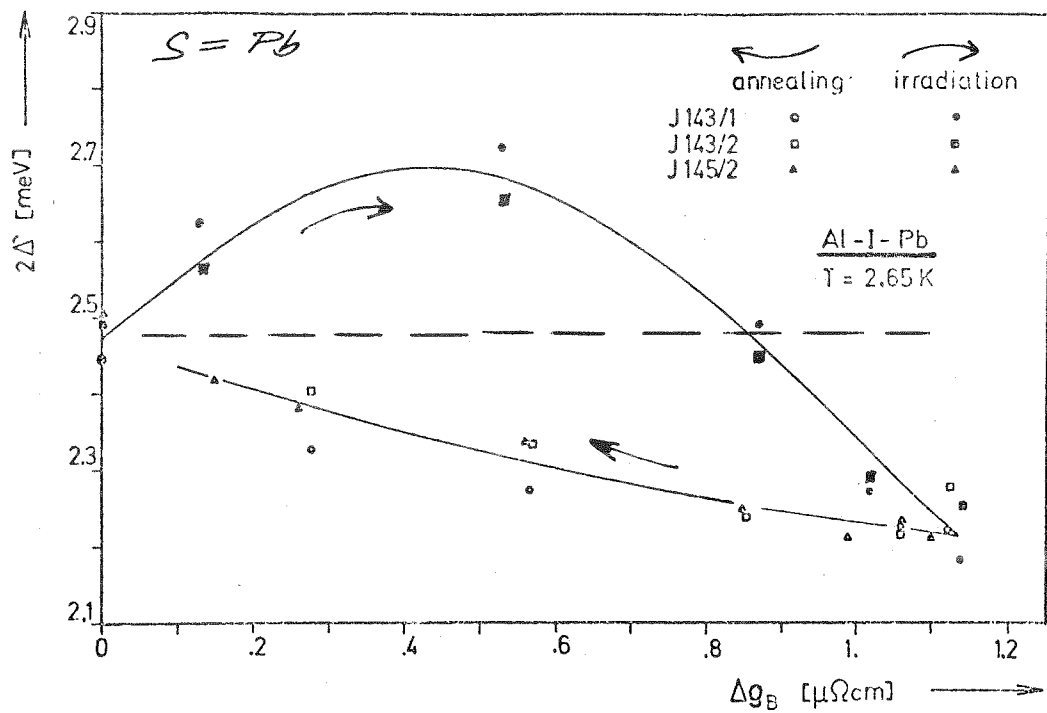
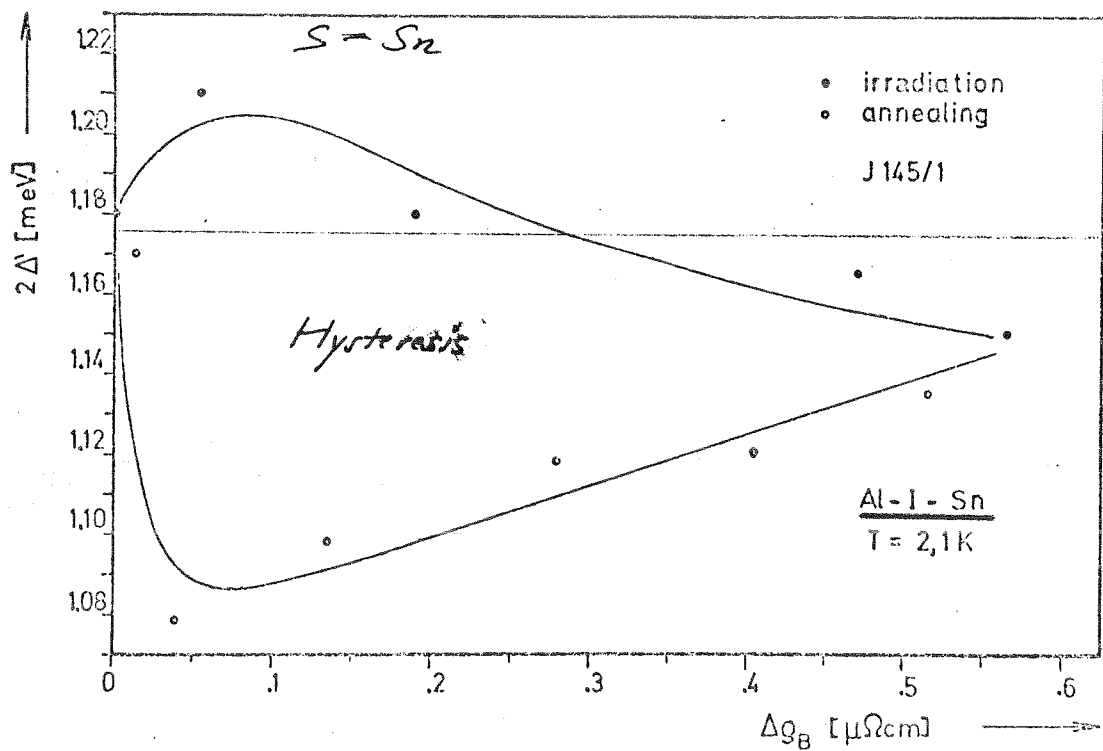


Fig.: 4



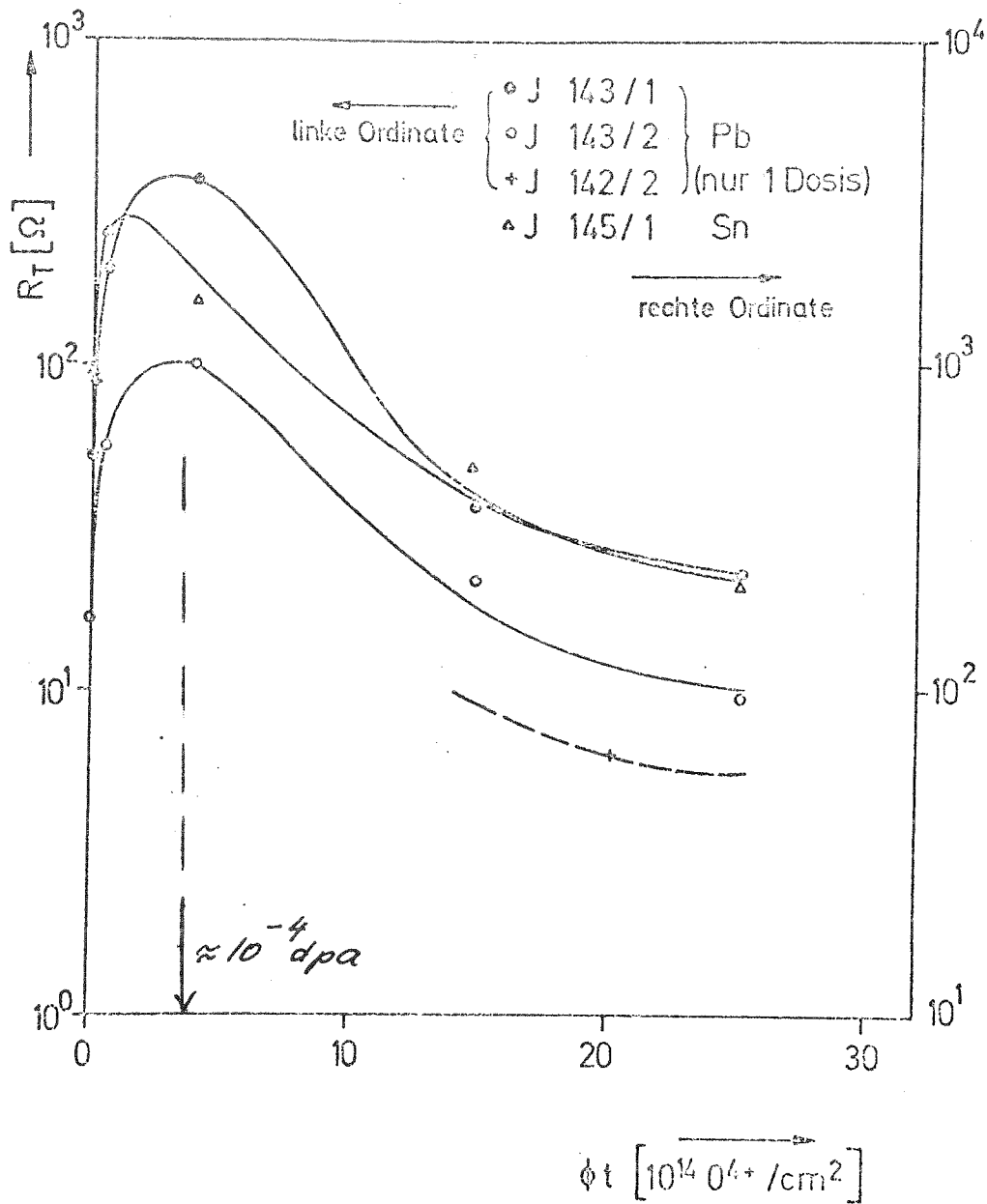
$2\Delta'$ als Funktion der Restwiderstandsänderung Δg_B für Blei.

$T_A = \text{Ausheiltemp.}$ $T_A: 20/40/80/140/200/280 \text{ K}$



$2\Delta'$ als Funktion der Restwiderstandsänderung Δg_B für Zinn.

Fig.: 5

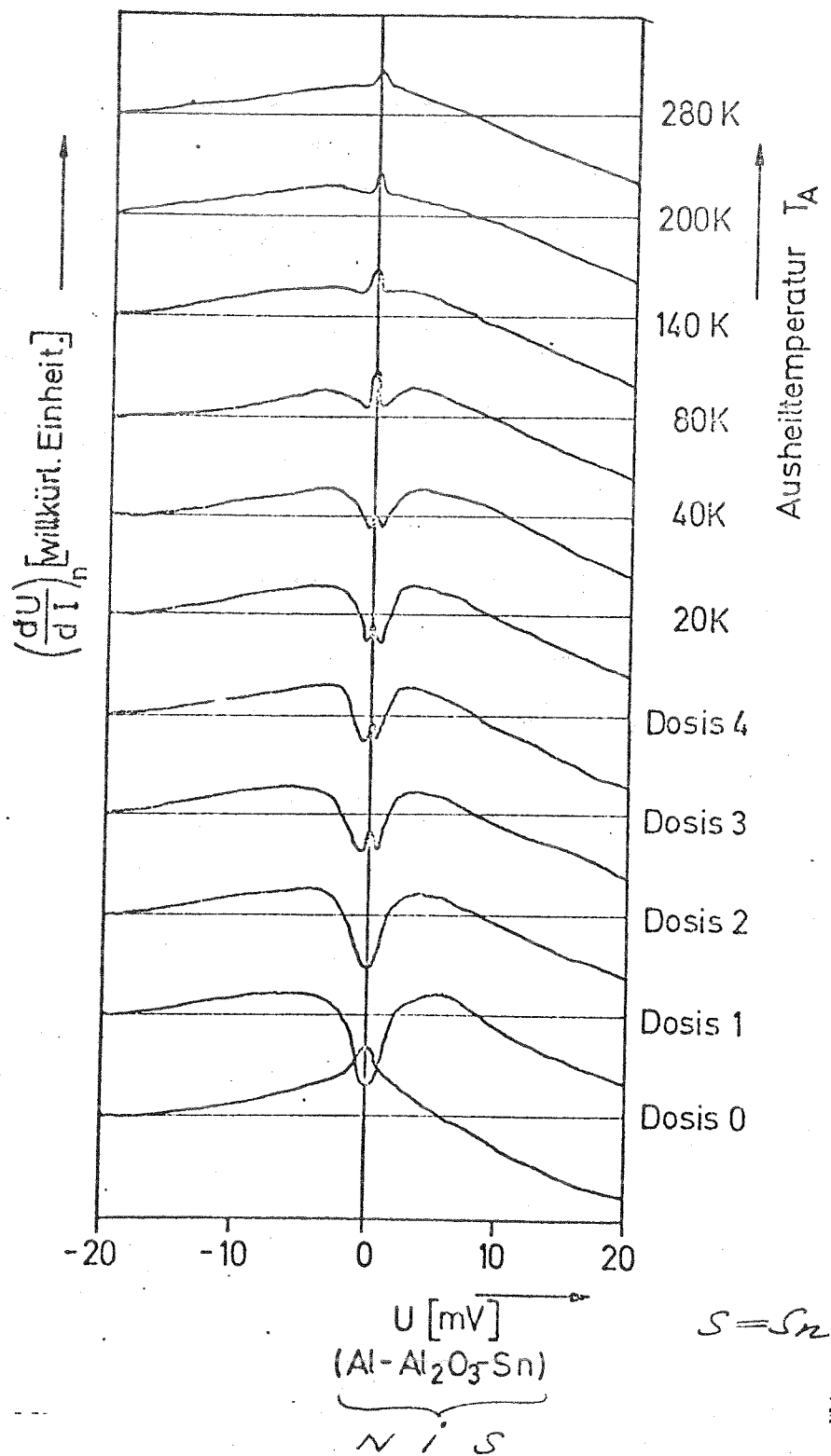


"Lebensdauer" $\approx 10^{16} \text{ O/cm}^2 \approx (10^{19} - 10^{20}) \text{ n/cm}^2$

Tunnelwiderstand R_T als Funktion der Dosis.

Fig.: 6

TUNNELANOMALIE



Zusammenfassende Darstellung des Verhaltens des normalleitenden, differentiellen Widerstandes $(dU/dI)_n$ eines Al-I-Sn Tunnелеlementes als Funktion der Bestrahlungsdosis und der Ausheiltemperatur ($T = 2,1 \text{ K}$, $H = 0,5 \text{ Tesla}$).

Fig.: 7

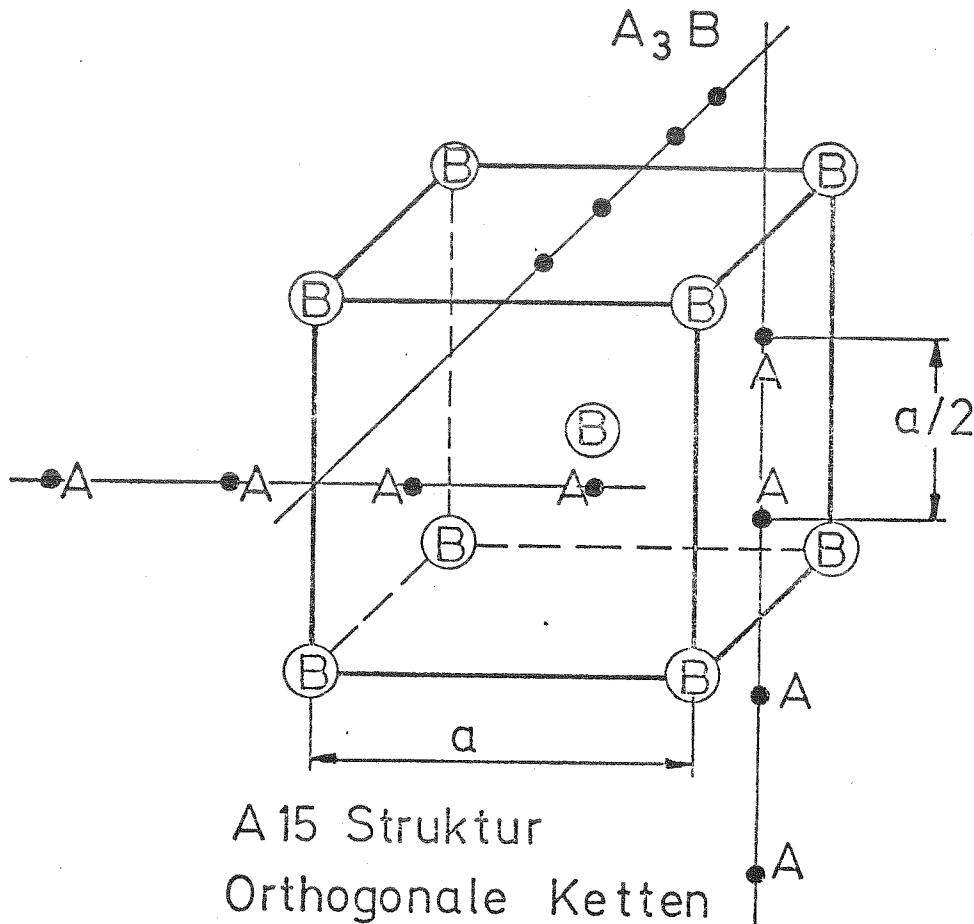
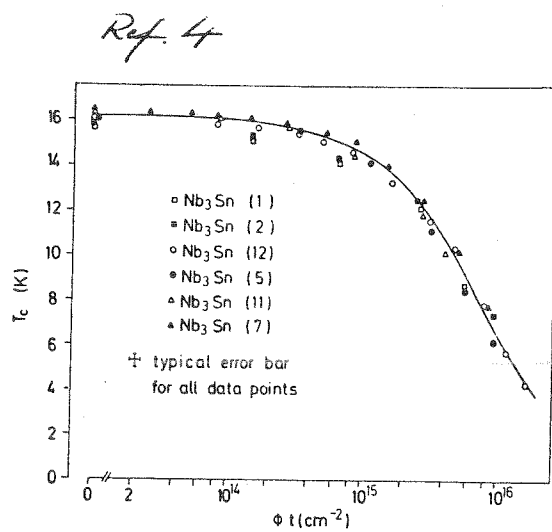
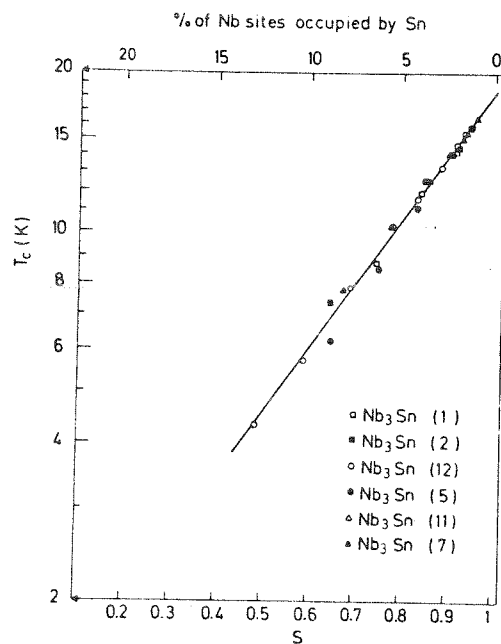


Fig.: 8

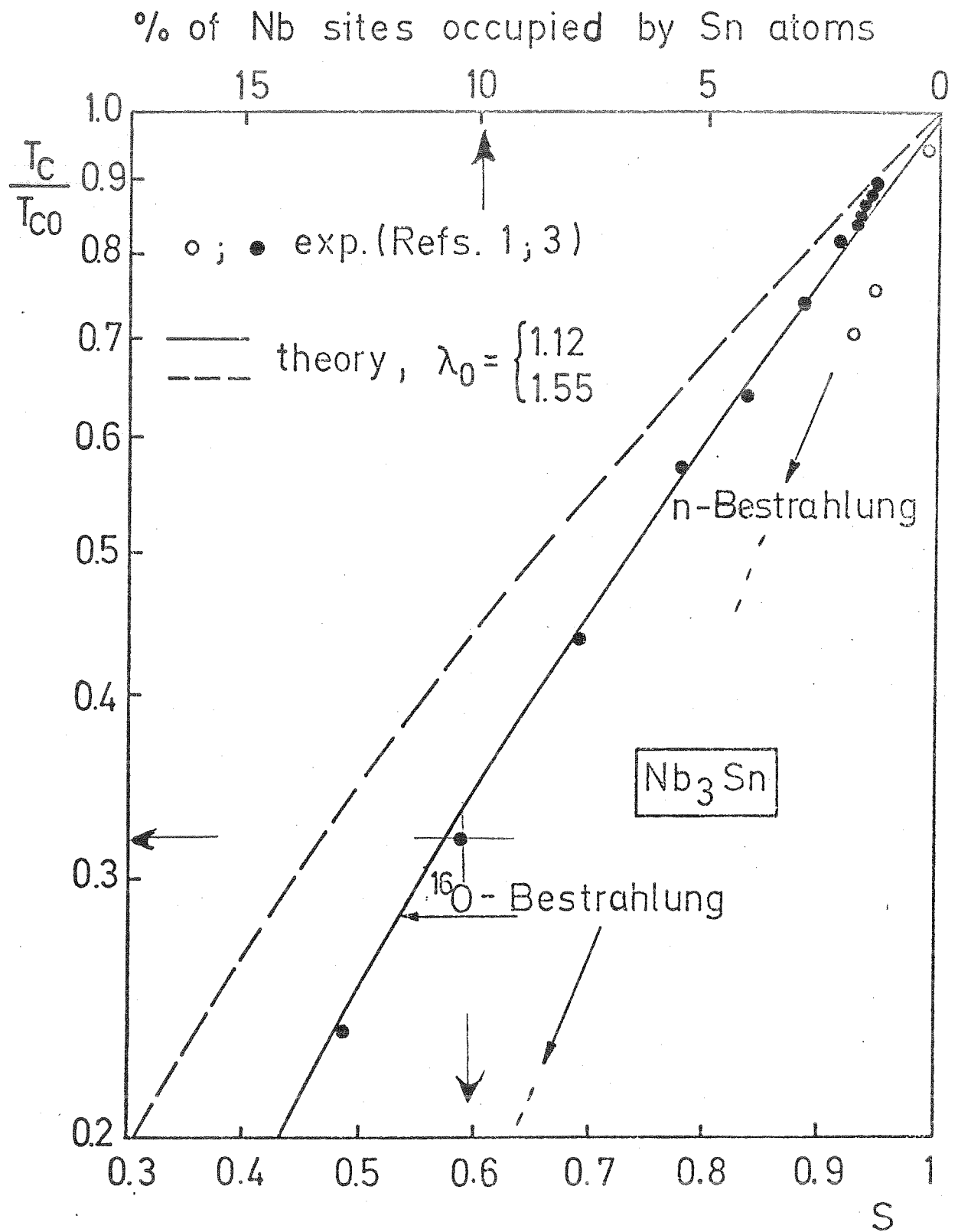


T_c as function of oxygen fluence ($E = 2.5$ MeV). The curve drawn is a theoretical fit.

Fig.: 9



T_c against S for oxygen irradiated Nb₃Sn. The curve is calculated.



Theorie nach J. Appel IHH, Preprint

Fig.: 10

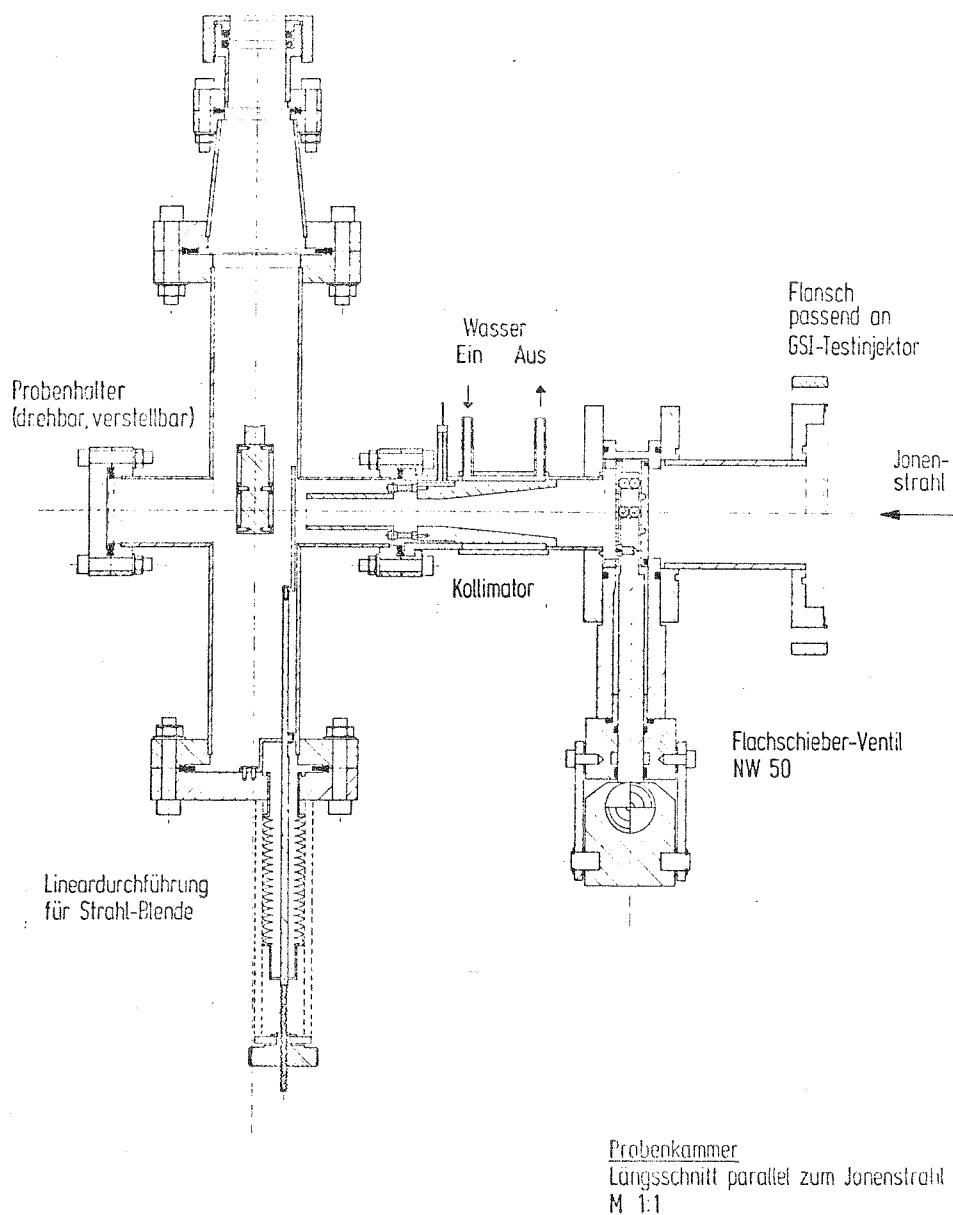
Untersuchungen der Wechselwirkung von Leitungselektronen mit magnetischen Fehlstellen in Metallen

H. Gärtner, Gesamthochschule Kassel,
H. Spörl und H.-J. Werner, Technische Hochschule Darmstadt

I

Die geplanten Untersuchungen betreffen einen Fragenkomplex der Metallphysik, der seit über 10 Jahre experimentell und theoretisch intensiv bearbeitet wird. Ausgelöst wurde die Aktivität auf diesem Forschungsgebiet

durch die Erklärung eines in der Metallphysik seit über 30 Jahre bekannten Effekts, die Kondo¹ 1964 gegeben hat: in einigen Fällen mündet der spezifische elektrische Widerstand eines Metalls bei tiefen Temperaturen nicht in den temperaturunabhängigen Restwiderstand ein, sondern steigt wieder an, was zur Bildung eines ausgeprägten "Widerstandsminimums" führt. Nach Kondo ist dieses Phänomen auf die Streuung von Leitungselektronen an in dem Metall vorhandenen paramagnetischen Ionen zurückzuführen. Die Erwartung im "Kondo-Effekt" ein lösbares



Vielteilchenproblem vor sich zu haben, hat nach der grundlegenden Arbeit von Kondo viele Theoretiker zu Lösungsvorschlägen angeregt. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet ist in mehreren zusammenfassenden Artikeln niedergelegt (Heeger², Kondo³, Fischer⁴, Rizzuto⁵, Grüner⁶). Heute stehen für fast alle in diesem Zusammenhang interessierenden physikalischen Größen, die als Folge des Kondo-Effekts Anomalien zeigen, Voraussagen hinsichtlich der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit bereit. Dagegen fehlt es in vielen Fällen an zuverlässigen und systematischen Experimenten an Proben definierter Zusammensetzung. Es hat sich gezeigt, daß die physikalischen Eigenschaften der Proben empfindlich durch die Präparationsmethode beeinflusst werden.

II

Zur Dotierung der Proben mit Hilfe der Ionenimplantation wurde eine Probenkammer (s. Abb.) gebaut, die an den GSI-Testinjektor angeflanscht werden kann. Auf einem leicht zugänglichen Probenhalter können bis zu acht Proben nacheinander ohne Unterbrechung des Vakuums bestrahlt werden. Die Bestrahlungen sollen zunächst bei Zimmertemperatur erfolgen. Eine Heizung oder Kühlung des Probenhalters während der Bestrahlung ist gegebenenfalls möglich. Bei der am Testinjektor zur Verfügung stehenden Energie von 500 keV beträgt die Eindringtiefe von Fe-Ionen in Cu einige 0,1 μm . Vor den Leitfähigkeitsmessungen werden deshalb die zunächst 0,1 mm dicken Folien von der unbestrahlten Seite her chemisch abgedünnt.

III

Das "klassische" Kondo-System Cu(Fe) läßt sich mit den herkömmlichen metallurgischen Methoden zuverlässig präparieren; es ist bereits gründlich untersucht worden (s. z. B. Star und Nieuwenhuys⁷). An diese Arbeiten knüpfen die hier geplanten Untersuchungen an. Sie umfassen die Messung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes, der magnetischen Widerstandsänderung, des Hall-Effekts und der Suszeptibilität sowie eingehende chemische und metallographische Analysen der Proben. Wenn sich die Ionenimplantation im Falle des Cu(Fe) als brauchbare Methode zur Herstellung verdünnter magnetischer Legierungen erweist,

soll sie zur Präparation von Systemen eingesetzt werden, deren Herstellung mit den üblichen Legierungsverfahren schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Geplant ist zunächst die Dotierung von Cu mit Ce. Vorversuche ergaben bei der Zerstäubung einer aus zerkleinertem Feuerstein gepressten Pille für Ce^{1+} mehr als 10^{15} Ionen s^{-1} und für Ce^{3+} noch 10^{13} Ionen s^{-1} .

Literaturverzeichnis

1. J. Kondo, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) 32, 37 (1964)
2. A. J. Heeger, Solid State Phys. 23, 283 (1969)
3. J. Kondo, Solid State Phys. 23, 183 (1969)
4. K. Fischer, Springer Tracts in Modern Phys. 54, 1 (1970)
5. C. Rizzuto, Rep. Prog. Phys. 37, 147 (1974)
6. G. Grüner, Advances in Physics 23, 941 (1974)
7. W. M. Star, G. J. Nieuwenhuys, Phys. Rev. Letters 30 A, 22 (1969)

IONENIMPLANTATION IN HALBLEITERN

S. Kalbitzer

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

I. Einleitung

Das Verfahren der Ionenimplantation hat in der Stoffklasse der Halbleiter bereits seit mehreren Jahren Anwendungsreife erlangt. So haben Ionenimplantationsmaschinen in der Halbleiterindustrie neben Diffusionsöfen ihren Platz gefunden und stellen eine wichtige Ergänzung klassischer Dotierungstechniken dar. Darüber hinaus erscheinen manche Probleme der Bauelementefertigung nur mit dieser Technologie lösbar.

In die Jahre nach 1960 fallen die ersten Versuche Silizium durch Implantation zu dotieren, nach 1965 Bauelemente mit guten Eigenschaften herzustellen; seit 1970¹⁾ finden internationale Konferenzen über Ionenimplantation in Halbleitern statt, wobei zunehmend auch andere Stoffklassen, insbesondere die Metalle, einbezogen worden sind. Zum vorliegenden Beitrag sind drei Anmerkungen voranzustellen:

- I) Es werden die wichtigsten Aspekte des Ionenimplantationsprozesses in der Stoffklasse der Halbleiter erörtert; vernachlässigt werden die Prozesse, die während der Abbremsung des Projektils ablaufen, da sie bereits Gegenstand anderer Vorträge dieser Tagung gewesen sind;
- II) Der Vortrag beschränkt sich weitgehend bei der unter I) gegebenen Zielsetzung auf die elementaren Halbleiter Silizium und Germanium; das ist einerseits bei der Menge des vorliegenden Materials erforderlich, zum anderen sind diese beiden Stoffe die einfachsten und bestuntersuchten Systeme;
- III) Es werden einige Anwendungsbeispiele des Ionenimplantationsverfahrens auf die Herstellung bestimmter Halbleiter-Strahlungsdetektoren mitgeteilt.

II. Reichweiten, Energien, Beschleuniger

In Abb.1 soll für fünf verschiedene Schwerionen in Silizium dargestellt werden, in welchen Energie-Reichweite-Dimensionen sich die Ionenimplantation bewegt. Die aus maschinentechnischen Gründen erfolgte Unterteilung in Nieder-, Mittel- und Hochenergiebereich ist durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Die meisten Untersuchungen sind bislang für leichtere und mittelschwere "Schwerionen",

also etwa von B bis As, im Energiebereich zwischen 30 - 300 keV durchgeführt worden, was mittleren projizierten Reichweiten von ganz grob 0.1 - 1 μm entspricht. Dieser Bereich ist für die Fertigung bestimmter elektronischer Bauelemente von besonderem Interesse.

Für Bauelemente mit sehr dünnen Dotierungsschichten kommen Energien bis herunter zu 1 keV zur Anwendung; hier betragen dann die Reichweiten weniger als 1000 bis herab zu etwa 100 Å. Dünnschichtige Dioden, wie Kernstrahlungsdetektoren und Solarzellen, können damit gefertigt werden.

Es sind gelegentlich auch Versuche mit relativ hohen Energien, von 1 - 10 MeV, durchgeführt worden. Bei Bor in Silizium erhält man dann einige Zehntel- μm dicke vergrabene Schichten ("buried layers") in Tiefen von mehreren μm . Hier reichen die kleineren Laborbeschleuniger nicht mehr aus, man arbeitet bereits mit Maschinen von Tandem-Format. Darüber hinaus werden Schwerionenbeschleuniger vom UNILAC-typ erforderlich, falls Implantationen von mehreren 10 μm Reichweite durchgeführt werden sollen. Für andere Targetmaterialien als Silizium modifizieren sich diese Größen gemäß der grob gefaßten Relativbeziehung unter dem Diagramm.

Es ist noch anzumerken, daß die Reichweitenverteilung als Funktion der Energie bei etwa 0.1 μm Breite sättigt. Dickere Schichten müssen entweder durch Energievariation oder durch Targetbewegung hergestellt werden, wobei dann recht beliebige Dotierungsprofile realisiert werden können. Das ist beispielsweise mit Diffusionsmethoden nicht möglich.

III Ziele der Ionenimplantation in Halbleitern

Das Hauptinteresse bei der Implantation von Halbleitern hat bisher der Veränderung von

1. Leitfähigkeitseigenschaften,
2. optoelektronischen Eigenschaften,
3. Stoffzusammensetzungen (Erzeugung binärer Systeme),
4. Gitterordnungen (Defektstrukturen, Amorphisierung)

gegolten, wobei die beiden ersten Anwendungen von großem wirtschaftlichen Nutzen sind.

Zur Durchführung dieser verschiedenartigen Ziele einerseits, zum anderen aber auch zur Optimierung eines bestimmten Prozesses ist ein sehr reichhaltiges Arsenal der verschiedensten Projektile erforderlich. Zur Leitfähigkeitsmodulierung eines bestimmten Halbleiters bedient man sich zumeist der Fremdionen benachbarter Gruppen des Periodensystems, wobei allgemein die Regel gilt, daß in der niedrigeren Gruppe Akzeptoren, in der höheren Gruppe Donatoren zu finden sind; z.B. B bzw. P in Si. Mit Ionen aus derselben Gruppe lassen sich isoelektronische Haftstellen für optische Zwecke einbringen, so beispielsweise N für GaAs. Schwermetallverunreinigungen, wie etwa Au in Si, dienen zur gezielten Verringerung von Trägerlebensdauern. Zur Gitterzerstörung eignen sich besonders Ionen der Targets substanz selbst oder Edelgasionen, die keine chemischen Nebeneffekte verursachen. Wasserstoffionen, mit gewissen Einschränkungen auch noch Helumionen, werden zur Erzeugung strahlungsbeschleunigter Diffusion eingesetzt.

Innerhalb der einzelnen Elementgruppen wiederum ergeben sich schließlich aufgrund der unterschiedlichen kinetischen und thermodynamischen Parameter weitere Differenzierungen, die z.B. Gitterplatz, Löslichkeit usw. betreffen.

IV. Strahlenschaden - das große Problem

Ein beträchtlicher Teil der Ionenenergie wird durch elastische Stoßprozesse in Gitterdefekte umgesetzt. Der kinetische Ablauf ist nach größenordnungsmäßig 1 ps beendet. Anschließend beginnt ein zunächst nicht gut zu definierender thermischer Prozeß der Wärmediffusion, wobei Anfangstemperaturen von einigen 1000 K vorliegen mögen. Dieser Prozeß ist wiederum nach etwa 100 ps abgeschlossen. Auch Platzwechselforgänge von Gitterdefekten mit höherer Aktivierungsenergie können in dieser relativ kurzen Zeit stattfinden, wobei es zu Rekombinationen komplementärer Defekte und Agglomeration von Defekten gleichen Typs innerhalb der nächsten Nachbardistanzen kommt. Falls danach noch Einzeldefekte, wie Leerstellen und Zwischengitteratome, in freier Form vorliegen, so setzt sich in den meisten Halbleitern dieser Prozeß weiter bei Zimmertemperatur fort. Im Endzustand liegt bei einer typischen Ionenimplantation unter diesen Bedingungen pro implantiertem Ion ein Schadensäquivalent von etwa 1000 Einzeldefekten vor,

etwa bei 50 keV As in Si. Natürlich ist bei wesentlich leichteren Ionen, wie bei B in Si, und bei kleineren Implantationsenergien entsprechend weniger zu erwarten. Die meisten bekannten Punktdefekte, chemischer und physikalischer Natur, sind nun von entscheidendem Einfluß auf sämtliche elektrische Eigenschaften von Halbleitern. Konzentration, Lebensdauer und Beweglichkeit freier Ladungsträger werden bei hinreichend großer Defektkonzentration verschwindend gering, so daß das Material für elektronische Bauelemente wertlos ist.

Für Bauelemente, die auf Majoritätsträgerbasis funktionieren, ist zu fordern, daß die Zahl der elektrisch aktiven Defekte deutlich geringer als die der implantierten Ionen ist. Kommt es jedoch auf Minoritätsträgerlebensdauern an, so muß dieses Verhältnis noch um mehrere Größenordnungen günstiger liegen.

Die Auswirkungen der Defekte als Streuzentren auf die Beweglichkeit ist hingegen wesentlich weniger bedeutsam und kann in vielen Fällen vernachlässigt werden, insbesondere in hoch dotierten Halbleiterschichten.

Es ist klar, daß durch Temperprozesse versucht werden muß, die nach der Implantation vorliegende hohe Konzentration der Einzeldefekte abzubauen, sei es, daß eine hinreichend starke Rekombination komplementärer Defekte erreicht wird oder aber zumindest eine Umwandlung in elektrisch weniger aktive, höher assoziierte Defektstrukturen stattfindet. Ist das unterhalb der üblichen Diffusionstemperaturen für die herkömmlicherweise substituierenden Dotierungsstoffe möglich, so hat man den wichtigen Vorteil niedriger Prozeßtemperaturen zusätzlich gewonnen. In diesem Falle ergeben sich eine Reihe neuer Möglichkeiten für die Anwendung auf die Bauelementherstellung. Falls jedoch die kritischen Ausheiztemperaturen oberhalb typischer Diffusionstemperaturen liegen, so bleibt im wesentlichen der Vorteil bestehen, eine - aufgrund der elektrischen Meßgenauigkeit - sehr gut bekannte Menge an Fremdatomen als praktisch verunreinigungsfreie Diffusionsquelle vorliegen zu haben.

In Abb. 2 sind Wachstumskurven der Defektkonzentration als Funktion der Ionendosis aufgetragen²⁾. Das Wachstum der Defektkonzentrationen, die mit den verschiedenen angegebenen Meßmethoden bestimmt wurden, hängt bei Zimmertemperaturbestrahlung von der Masse der Ionen ab und sättigt bei verschiedenen hohen Dosen. Das ur-

spröde einkristalline Scheibchen ist über die Reichweite der Ionen in den amorphen Zustand versetzt worden. In Abb.3 ist der pro Längeneinheit aufzuwendende elastische Energieanteil, der zur Amorphisierung aufgebracht werden muß, als Funktion der Targettemperatur aufgetragen³⁾. Bei tieferen Temperaturen ist das ein von der Ionenmasse unabhängiger Wert; zunehmend mit höheren Temperaturen sind sehr viel höhere und außerdem massenspezifische Sättigungsdosen erforderlich. So ist praktisch bei Zimmertemperatur mit Borionen keine Amorphisierung mehr erreichbar.

Verfolgt man nun den Abbau einer vorgegebenen Schadenskonzentration mit Temperbehandlungen, so ergibt sich das in Abb.4 dargestellte Verhalten²⁾. Bei kleinen Schadenskonzentrationen ist ein relativ früher Beginn und Abschluß des Schadensabbaus zu beobachten, der bei den kleinsten Konzentrationen bei wenigen 100°C stattfindet. Bei den höchsten Bestrahlungsdosen, die dem amorphen Zustand entsprechen, setzen Ausheilprozesse erst bei wesentlich höheren Temperaturen ein, etwa um 500°C. Es folgt dann ein recht steiler Abfall, der die Rekristallisation der amorphen Schicht widerspiegelt. Die gestrichelt eingezeichnete Kurve, die Punkte stärksten Erholungsverhaltens miteinander verbindet, läßt sich, was hier nicht weiter ausgeführt werden kann, mit einem der Kontinuumsmechanik entlehnten Modell von kugelförmigen Defektansammlungen in Verbindung setzen. Danach entspricht jeder Ausheiltemperatur ein Kugelradius T_R ; T_∞ ist die kritische Rekristallisationstemperatur für die amorphe Schicht. Die so errechneten Clusterdurchmesser betragen einige wenige Atomabstände bei der mit 10^{14}Si/cm^2 bestrahlten Probe. Hier dürfte allerdings die Gültigkeitsgrenze des Kontinuumsmodells erreicht sein.

Die scheinbaren Restschadensbestände, die nach polykristallin erfolgter Rückordnung amorpher Schichten vorliegen, zeigen grundsätzliche Schwierigkeiten der Rückstreu-Channeling-Methode auf. Umordnung von Kristalliten kann zu den beobachteten scheinbaren Änderungen der Schadenskonzentration führen. Der großen Anschaulichkeit wegen sind elektronenoptisch ermittelte Schadensverteilungen von besonderem Wert. In Abb.5 ist für eine Folge von Ausheiltemperaturen an einem Si(B)-Implantat die Strahlenschadensrückbildung und -umwandlung demonstriert⁴⁾. Eine anfänglich feinkörnig-homogen erscheinende Siliziumschicht nahe dem

Rekristallisationspunkt getempert, verwandelt sich in eine weitgehend von Punktdefekten freie, von höherdimensionalen Defektstrukturen durchsetzte Schicht, die bei den höchsten Temperaturen von etwa 1000°C schließlich wieder nahezu perfekte Kristallqualität aufweist.

Die Ergebnisse der Rückstreumessungen und der Elektronenmikroskopie haben gezeigt, daß unter bestimmten Implantationsbedingungen durch anschließende Temperbehandlungen bis zu den den Methoden eigenen Nachweisgrenzen der Strahlenschaden ausgeheilt werden kann. Im Hinblick auf die Anwendung derartiger Schichten für elektronische Bauelemente ist damit jedoch noch keine hinreichende Erfüllung der vorstehend erhobenen Forderungen gegeben worden. Diese muß mit den wesentlich empfindlicheren elektrischen Meßmethoden der Halbleitertechnologie geprüft werden.

V. Elektrische Eigenschaften

Im folgenden soll an einem Halbleitersystem, an Bor implantiert in Silizium, die elektrische Charakterisierung des Ausheilprozesses gegeben werden.

In Abb.7 sind die Resultate üblicher Vierspitzen-Meßmethoden in Form von Schichtladungsträgerdichten als Funktion der Ausheiltemperatur aufgetragen⁵⁾. Parameter ist die Ionendosis; als Substrat dient hochohmiges n-Silizium. Die effektive Ladungsträgerdichte erreicht etwa 1-10% der implantierten Dosis im Temperaturintervall von 300-500°C. Bis ca 600°C wird entweder bei höheren Dosen ein rückläufiger Prozeß oder eine nahezu konstante elektrische Ausbeute beobachtet. Schließlich findet eine starke Zunahme ab 700°C statt, die bei 900°C bei allen Dosen zu 100%iger Aktivierung der implantierten Borionen führt. Oberhalb dieser Temperatur werden thermische Diffusionsprozesse in Si wirksam.

Ein Vergleich zwischen kristallinem und amorphisiertem Ausgangsmaterial zeigt Abb.8, wo wieder die elektrische Aktivität in der implantierten Schicht gegenüber der Ausheiltemperatur aufgetragen ist⁶⁾. Hier wird bei 600°C, der Rekristallisationstemperatur, schon vollständige elektrische Aktivität in der amorphisierten Probe erreicht. Offensichtlich ist für eine hohe Aktivierung sogar eine gewisse Mindestmenge an Defekten erforderlich. Allerdings ist für Anwendungen, bei denen die

Prozeßtemperaturen nur wenige hundert Grad betragen dürfen, eine vollständig amorphisierte Schicht nicht anwendbar. Von der Dotierung von Silizium mit Bor ist bekannt, daß Bor nur die gewünschte Löcherleitung erzeugt, wenn es ein Gitteratom substituiert. Andernfalls, d.h. auf Zwischengitterplätzen, ist es entweder elektrisch neutral oder als Donator aktiv. Eine Korrelierung von elektrischen Messungen und Gitterplatzbestimmung mit kernphysikalischen Methoden zeigt Abb.8 ⁷⁾. Nach der Implantation bei Zimmertemperatur wird eine 30%ige Substitution des Bors beobachtet bei fehlender elektrischer Aktivität. Offensichtlich wird erst bei etwa 500°C Ausheiztemperatur die starke elektrische Kompensation durch Strahlungsdefekte soweit abgebaut, daß etwas mehr als 10% elektrisch wirksamen Boratomen etwa 18% substituierte gegenüberstehen. Der zuvor schon dargestellte rückläufige Ausheizprozeß wird nun parallel in beiden gemessenen Größen festgestellt. Ab 700°C sind beide Meßgrößen numerisch gleich groß, d.h. die kompensierende Wirkung des Strahlenschadens ist aufgehoben, der eventuell noch vorhandene Strahlenschaden muß nun in elektrisch inaktiver Form vorliegen.

Mehr Auskunft über die Vorgänge in den implantierten Schichten kann durch Anwendung differentieller Meßmethoden gewonnen werden, so z.B. durch Kombination von elektrischen Vierspitzen-Messungen mit Abtragungsmethoden. Elektrische Tiefenprofile werden für Si(B)-implantate in Abb.9 gezeigt ⁸⁾. Hier sind nach den vier angegebenen Temperschritten Ladungsträgerkonzentrationen über der Abtragetiefe aufgetragen. Die gestrichelte Kurve ist ein theoretisches gaussförmiges Profil nach LSS-Reichweite - Parametern. Bei 300°C ist die Aktivierung im eigentlichen Reichweitenprofil recht gering; sie beträgt etwa 1% der implantierten Bormenge in Übereinstimmung mit integralen Schichtmessungen. Sukzessive werden mit steigender Temperatur höhere Aktivitäten erzielt, bei 900°C wieder ca 100%. Gleichzeitig werden leichte Verbreiterungen aufgrund des Einsetzens thermischer Diffusion festgestellt. Bemerkenswert ist weiterhin die wahrscheinlich durch Channelingeffekte bedingte tiefer eingedrungene Komponente, die bereits bei der niedrigsten Ausheiztemperatur voll aktiviert ist. Diese Komponente ist bei Bauelementen mit niedriger Substratdotierung, bei Halbleiterdetektoren etwa 10^{12}P/cm^3 , von Bedeutung, da der stöchiometrische p-n-Übergang weiter ins

Kristallinnere verlegt wird und damit größere Fensterdicken entstehen.

Für Germanium sind bei der Ionenimplantation recht ähnliche Resultate erzielt worden, was man wegen der großen Ähnlichkeit zu Silizium auch erwarten sollte. Insgesamt sind wegen des niedrigeren Schmelzpunkts von 1210 K - 1690 K bei Si- die kritischen Prozeßtemperaturen niedriger und eine Zimmertemperaturimplantation stellt schon einen relativ warmen Prozeß dar. In Abb. 10 sind Bor- und Phosphor-implantierte Germaniumschichten mit ihren elektrischen Schichteigenschaften dargestellt worden ⁹⁾. Es sollen zwei Effekte hervorgehoben werden. Die Borimplantate sind bereits im implantierten Zustand, also ohne Zusatztemperatur bei höheren Temperaturen, elektrisch aktiv. Es liegt jedoch keine Dotierung durch Strahlenschaden vor, wie insbesondere aus dem Ausheizverhalten der Schichten, das keine Abnahme der Dotierung zeigt, gefolgert werden kann. Interessant ist weiterhin die energieabhängige Ausheizcharakteristik, wie sie auch für Silizium gefunden worden ist ¹⁰⁾. Während bei höheren Energien zur maximalen Aktivierung der Donatoren Temperaturen um 500°C erforderlich sind, ist bei 4 keV Ionenenergie bereits 300°C ausreichend. In neueren Untersuchungen ist bei noch geringeren Energien 200°C erreicht worden. Diese Ergebnisse sind sehr wichtig für die Herstellung von p-n-Übergängen in ultrareinem Germanium, das mit elektrischen Nettodotierungen von nur einigen 10^9 Ladungsträgern herstellbar ist. Die Löslichkeit bestimmter Halbleitergifte, hier insbesondere das extrem schnell diffundierende Kupfer, liegt bei diesen niedrigen Temperaturen unterhalb kritischer Werte. Es sind hochauflösende Detektoren nach diesem Verfahren hergestellt worden ¹¹⁾.

VI. Strahlungsbeschleunigte Diffusion

Platzwechselvorgänge, die über Gitterleerstellen stattfinden, werden durch zusätzlich erzeugte Leerstellen beschleunigt. Dieser Effekt wird beobachtet, wenn die einfallende Strahlung die erforderliche Minimalenergie von größenordnungsmäßig 20 eV an die Gitteratome übertragen kann und wenn außerdem die Zusatzkonzentration der so erzeugten Leerstellen wesentlich im Vergleich zur thermischen Konzentration ist.

Unter dieser Bedingung lassen sich bei Temperaturen, die weit unterhalb üblicher Diffusions-

temperaturen liegen können, Platzwechselvorgänge durchführen.

Abb.11 zeigt diesen Effekt für das System Sb-Si, wobei die Intensität des Ionenstrahls etwa $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ betrug¹²⁾. Man beachte, daß bei etwa 500°C noch Diffusionseffekte nachgewiesen wurden, die normalerweise bei etwa 900°C ablaufen. In dem Maße wie sich die Strahlintensität erhöhen läßt, verschiebt sich dieser Effekt zu höheren Werten der Diffusionskonstanten hin. Für Stoffe, die keinen hohen thermischen Belastungen unterworfen werden können, z.B. etwa GaAs, ist diese Methode von großem Interesse. Insbesondere lassen sich diese Prozesse am besten mit Protonenstrahlen beeinflussen.

In anderer, nicht erwünschter Form, kann strahlungsbeschleunigte Diffusion auftreten. Wird ein "kaltes" Implantat, das typischerweise Defektkonzentrationen von 10% und mehr aufweist, auf hinreichend hohe Temperatur, etwa oberhalb 600°C , gebracht, so werden durch Aufbrechen der Leerstellenagglomerate im Vergleich zu thermischen Verhältnissen gewaltige Mengen an Leerstellen freigesetzt, die allerdings nur kurzzeitig zur Verfügung stehen. Es sind Profilverzerrungen an Zimmertemperaturimplantaten in Silizium bei bestimmten Ausheilsschritten beobachtet worden⁸⁾. Dieser Effekt wäre in all den Fällen störend, wo es auf die Einhaltung bestimmter Toleranzen in der Profilform entscheidend ankommt.

VII. Stoffumwandlungen

Durch Bestrahlung eines Targetelementes A mit einem Element B kann das binäre System $A_{1-x}B_x$ gebildet werden, wobei x den Größenbereich von Prozenten umfassen soll. Die dazu erforderlichen Dosen sind von der Größenordnung 10^{17} Ionen/ cm^2 . Abb.12 zeigt am Beispiel des Siliziums die Formierung metallisch leitender binärer Systeme, die bei Volumenkonzentrationen von rund 50% eintritt¹³⁾. Die Unterschiede in den Metallisierungsprozessen werden durch Verschiedenartigkeit der Zerstäubungseigenschaften, Reichweitenparameter und Umverteilungsvorgänge bedingt. Der extrem steile Übergang zur metallischen Leitung in $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ ähnelt einem Mottischen Metall-Isolator-Übergang, ist jedoch durch strahlungsinduzierte Entmischungsvorgänge gestört.

In Abb.13 sind für die Targetmaterialien Silizium und Germanium implantierte Dosis und die

mit Rückstreuung nachgewiesenen, im Target verbliebenen Mengen aufgetragen¹⁴⁾. Für diese Systeme bewegen sich die Zerstäubungskoeffizienten etwa zwischen 1 und 20, was erreichbaren Maximalkonzentrationen von 100 - 5% entspricht. Es sind für andere Systeme noch weit aus größere Zerstäubungskoeffizienten beobachtet worden, so etwa $S = 100$ für schwere Edelmetalle und Verbindungshalbleiter vom Typ GaAs. Dementsprechend sinken die erreichbaren Konzentrationen auf etwa 1% ab. Konzentrationsprofile binärer Implantate weichen stark von der üblichen Gaußform ab. Das ist in Abb.15 am System $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ für verschiedene Dosen gezeigt¹⁴⁾. Typische sind die flachen Maxima und Asymmetrien der Verteilungen, sowie die vergrößerten Halbwertsbreiten. Die Profile wurden mit Ionenrückstreuverfahren vermessen, wobei ein hochauflösender Energiedetektor in Form eines elektrostatischen Analysators eingesetzt wurde. Die Systemauflösung betrug hier etwa $50 \text{ \AA}$ (HWB). Für die Halbleitertechnologie sind besonders Metall-Silizium-Systeme interessant, da die Metallisierung einen der letzten Prozeßschritte in der Bauelementefertigung darstellt. Weiterhin ist eine gezielte Bandlückenvariation mit der Tiefe denkbar, indem die Konzentration $x(Z)$, Z =Tiefe, kontrolliert implantiert wird.

VIII. Ionenimplantierte Halbleiterdetektoren

Kernstrahlungsdetektoren sind besonders hoch gezüchtete Dioden aus extrem reinem Halbleitermaterial. In Verbindung mit nuklearer Elektronik sind Energieauflösungen von ionisierender Strahlung von einigen Promill üblich. Jede Verschlechterung der Materialeigenschaften macht sich durch verringertes Auflösungsvermögen bemerkbar, wie es ja auch beispielsweise vom Strahlentod dieser Detektoren nach bestimmten Expositionszeiten an den Beschleunigern her bekannt ist. Insbesondere die Lebensdauer der Ladungsträger in Raumladungszonen ist die kritische Größe, die auf Anwesenheit von Gitterdefekten empfindlich reagiert. Lassen sich also Detektoren mit der Methode der Ionenimplantation in vergleichbarer Güte wie nach herkömmlichen Verfahren herstellen, so ist auch die zweite der schon eingangs gestellten Fragen beantwortet: der Strahlenschaden läßt sich soweit beseitigen, daß Bauelemente mit hohen Anforderungen an Minoritätsträgerlebensdauern herstellbar sind.

Abb.16 zeigt das erste Bauelement, Baujahr 1966/67, das erfolgreich durch Ionenimplantation hergestellt wurde¹⁵⁾. Es handelt sich um eine Siliziumdiode, die durch Bor- und Phosphor-Implantation mit einem sperrenden und einem ohmschen Kontakt versehen wurde. Die Auflösung - nebst anderen Eigenschaften - ist mit Werten vergleichbar, die mit Oberflächensperrschichtdetektoren erhalten werden.

In Abb.16 sind die Fensterdicken derartiger Ionenimplantierter Detektoren als Funktion der Ionenenergie dargestellt¹⁶⁾. Mit 1.5 keV Borionen wurden bereits Siliziumtotschichten von weniger als 400 Å erhalten. In Verbindung mit neuen Oberflächenpräparationstechniken und noch niedrigeren Reichweiten sind Siliziumtotschichten von etwa 200 Å möglich.

Eine bedeutende Anwendung hat die Ionenimplantation inzwischen bei der Fertigung integrierter Widerstände in Schaltkreisen auf Siliziumbasis gefunden. Als ladungsteilender großflächiger Präzisionswiderstand wurden Ionenimplantierte Siliziumschichten in ortsbestimmenden Detektoren eingesetzt. Eine derartige Schicht ist in Abb.17 zu sehen¹⁷⁾. Die Abweichungen vom Mittelwert bleiben innerhalb weniger Prozent, die Genauigkeit der Vierspitzenmessung bewegt sich in der gleichen Gegend.

In Abb.18 sind Ladungsträgerprofile tief implantierter Borionen in Silizium dargestellt¹⁸⁾. Die einzelnen Punkte wurden durch Anfärbung von p-n-Übergängen sichtbar gemacht. Dazu mußte jeweils verschieden stark dotiertes Silizium implantiert, getempert, kugelig angeschliffen, angefärbt und mikroskopisch vermessen werden. Die temperaturabhängigen Konzentrationsausläufer zur Oberfläche hin stellen Strahlenschäden dar, die im wesentlichen nach einer Temperung bei 750° ausgeheilt sind. Das ist in Übereinstimmung mit spektroskopischen Befunden, die an integrierten Teleskopen erhalten wurden. Dabei war die vergrabene Schicht als gemeinsame Basis zweier Dioden, des Energieverlustdetektors und des Restenergieverlustdetektors, benutzt worden. Energieverlustpulse durchfliegender α -Teilchen zeigen anhand der Anstiegszeiten (s.Abb.19), wie stark in dieser Schicht Strahlungsdefekte vertreten sind¹⁸⁾. Die Pulse von Schichten, die bei 650°C getempert wurden, sind bereits frei von derartigen Effekten. Die Kristallqualität ist bereits wiederhergestellt in einem Maße, wie es für empfindliche Bauelemente ausreichend ist.

IX. Zusammenfassung

Die Übersichtstafeln 1 und 2 fassen in vereinfachter Form zusammen, einmal, welche physikalisch-chemischen Eigenschaften von Halbleitern mittels Ionenimplantation verändert und untersucht werden können, zum anderen, welche wesentlichen Halbleitereigenschaften bisher mit den angegebenen Ergebnissen untersucht worden sind.

Literaturverzeichnis

- 1) I. Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors, Thousand Oaks, 1970, Gordon and Breach, 1971.
- II. Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors, Garmisch-Partenkirchen, 1971, Springer Verlag, 1971.
- III. Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors and other Materials, Yorktown Heights, 1972, Plenum Press, 1973.
- IV. Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors, Osaka, 1974, Plenum Press, 1975.
- 2) R. Prisslinger, S. Kalbitzer, H. Kräutle, J.J. Grob and P. Siffert, Proc. IV. Int. Conf., ref.1, p.547
- 3) F.L. Vook, Radiation Damage and Defects in Semiconductors, 1972, The Institute of Physics, p. 60.
- 4) R.W. Bicknell and R.M. Allen
Proc. I. Int. Conf., ref.1, p. 45
- 5) W. Stumpf and S. Kalbitzer
Proc. I. Int. Conf., ref.1, p. 205
- 6) R. Prisslinger, S. Kalbitzer, J.J. Grob and P. Siffert, J. Physique 34 (1973) C5-85
- 7) J.C. North and W.M. Gibson
Proc. I. Int. Conf., ref. 1, p. 199
- 8) R. Bader and S. Kalbitzer
Proc. I. Int. Conf., ref. 1, p. 211
- 9) H. Herzer and S. Kalbitzer
Proc. II. Int. Conf., ref. 1, p. 307
- 10) B. Altekruiger, Dissertation 1975, MPI für Kernphysik, Heidelberg
- 11) H. Herzer, S. Kalbitzer, J.P. Ponpon, R. Stuck and P. Siffert, Nucl. Instr. Meth. 101 (1972) 31;
H. Oetzmann, Diplomarbeit 1974, MPI für Kernphysik, Heidelberg
- 12) S. Namba, K. Masuda, K. Gamo, A. Doi, S. Ishihara and F. Kimura,
Proc. I. Int. Conf., ref. 1, p. 231
- 13) H. Kräutle and S. Kalbitzer
Proc. III. Int. Conf., ref. 1, p. 585
- 14) H. Kräutle, A. Feuerstein, H. Grahmann and S. Kalbitzer
Proc. IV. Int. Conf., ref. 1, p. 585
- 15) S. Kalbitzer, R. Bader, H. Herzer and K. Bethge
Z. Physik 203 (1967) 117
- 16) H. Grahmann, Dissertation 1975, MPI für Kernphysik, Heidelberg
- 17) R. Bader, H. Herzer, S. Kalbitzer and W. Stumpf
Proc. Meeting on Special Techniques and Materials for Semiconductor Detectors, Ispra, 1968, Euratom Report EUR 4269e, p. 193
- 18) S. Kalbitzer und A. Kostka
GSI-Bericht P3-74, p. 82

Tabelle 1
IONENIMPLANTATION IN HALBLEITERN

Ziel der Implantation	Dosis (cm^{-2})	Atome (cm^{-3})
Elektr. Eigenschaften	$10^{11} - 10^{16}$	$10^{16} - 10^{21}$
Atomare Transportvorgänge	$10^{13} - 10^{15}$	$10^{18} - 10^{20}$
Optische Eigenschaften	$10^{15} - 10^{16}$	$10^{20} - 10^{21}$
Stoffumwandlungen	$10^{17} - 10^{18}$	$10^{22} - 10^{23}$
Strukturstörungen	$10^{13} - 10^{15}$	$10^{18} - 10^{20}$
Strukturumwandlungen	$10^{15} - 10^{16}$	$10^{20} - 10^{21}$
Abremsvorgänge/Profile	$10^{13} - 10^{15}$	$10^{18} - 10^{20}$
Zerstäubungsvorgänge	$10^{15} - 10^{18}$	$10^{20} - 10^{23}$

Die größenordnungsmäßig anzuwendenden Flächendosen entsprechen einer 1000Å dicken implantierten Schicht mit der angegebenen Volumenkonzentration.

TABELLE 2

G	HL	$E_G(\text{eV})$	TR	$T_M(\text{K})$	T_R/T_M	ION	RES	MET
IV	C	5.3	I	4100	.4	I,III,IV,V	-	EL
IV	Si	1.11	I	1690	.5	O - VIII	+	EL
IV	Ge	0.66	I	1210	.6	III,V	+	EL
IV/I	SiC	2.8	I	3100	.5	III,V	?	EL
III/V	GaP	2.25	I	1740	.5	II,IV,VI	+	EL
III/V	GaAs	1.47	D	1510	.7	II,IV,VI	+	EL
II/VI	ZnS	3.58	D	2120	-	VII ₂	+	OP
II/VI	ZnSe	2.67	D	1790	-	III,VO	+(?)	EL/OP
II/VI	ZnTe	2.26	D	1510	-	III	?	OP
II/VI	CdS	2.59	D	2020	.4	V	?	OP
II/VI	CdTe	1.50	D	1370	.5	V,O;III,VII	+(?);-	EL

Zeichenerklärung:

G = Gruppe im Periodensystem, HL = Halbleiter, E_G = Bandabstand, TR = Art des Rekombinationsübergangs, I = Indirekt, D = Direkt, T_M = Schmelzpunkttemperatur, T_R = Rekristallisationstemperatur der durch Ionenbeschuss amorphisierten Halbleiterschicht, ION = implantierte Ionensorte aus der bezifferten Gruppe des Periodensystems, RES = Resultat der Implantation, MET = Meßmethode, EL = elektrisch, OP = optisch.

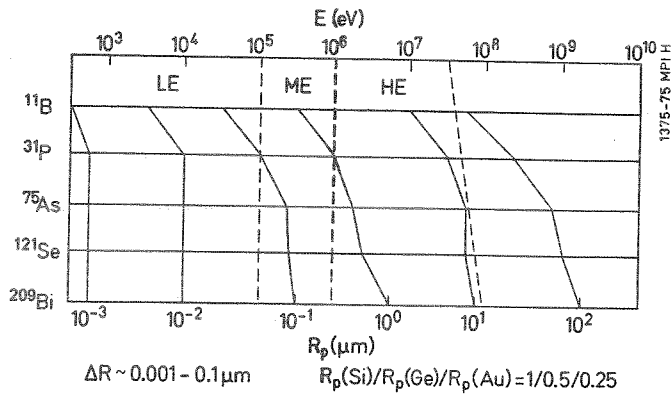


Abb. 1 Energiebereiche-Ionensorten-Reichweiten

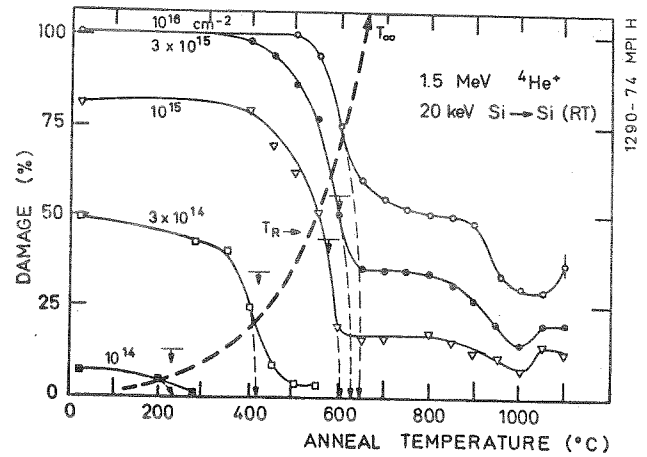


Abb. 4 Erholungskurven verschieden stark geschädigter Siliziumschichten

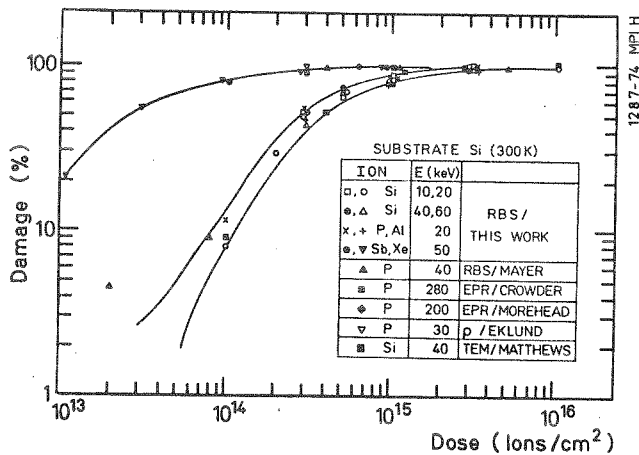


Abb. 2 Wachstum des Strahlenschadens mit der Iondosis bei Zimmertemperatur

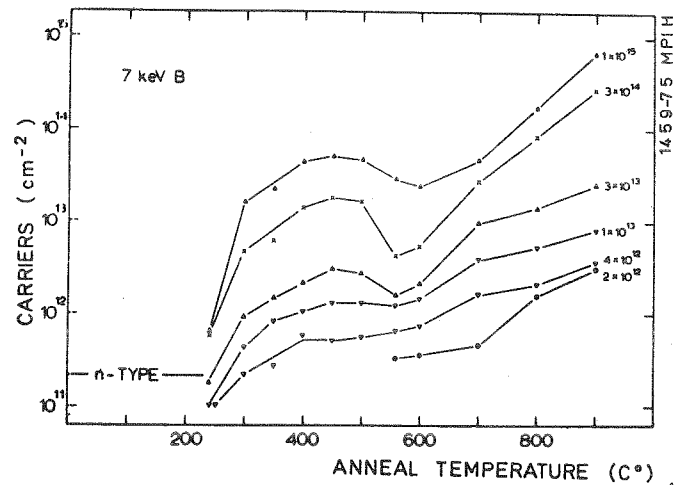


Abb. 6 Effektive Flächenkonzentration an Ladungsträgern in Si(B) Implantaten als Funktion der Ausheiztemperatur

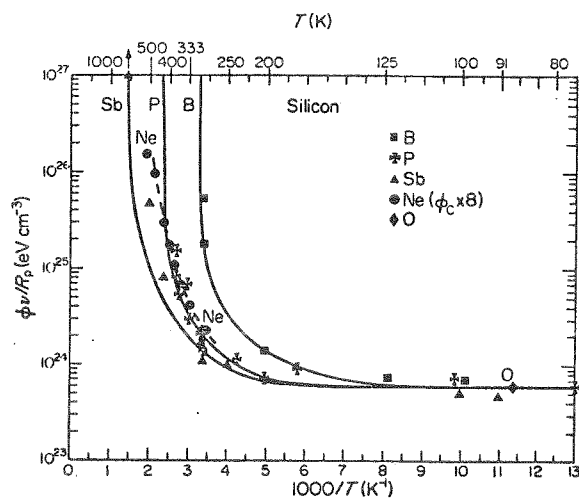


Abb. 3 Spezifische Sättigungsenergie der Schadensbildung bei verschiedenen Temperaturen

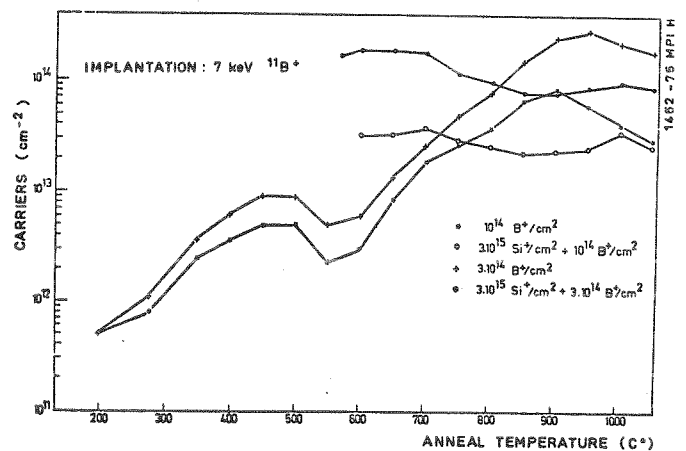


Abb. 7 Effektive Flächenkonzentration an Ladungsträgern in verschieden stark geschädigten Siliziumsubstraten

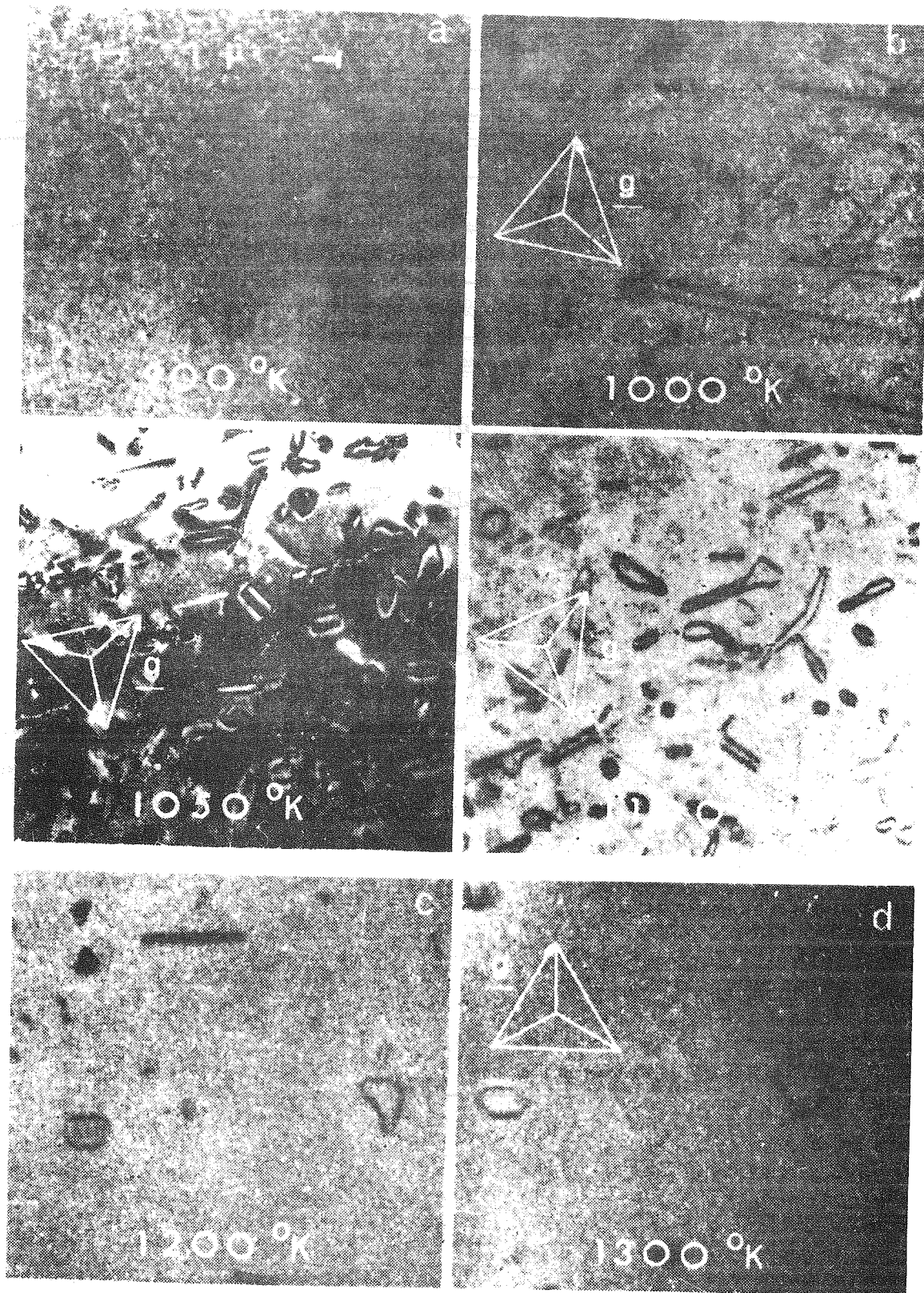


Abb. 5 Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen von ionenimplantiertem Silizium nach verschiedenen Temperbehandlungen

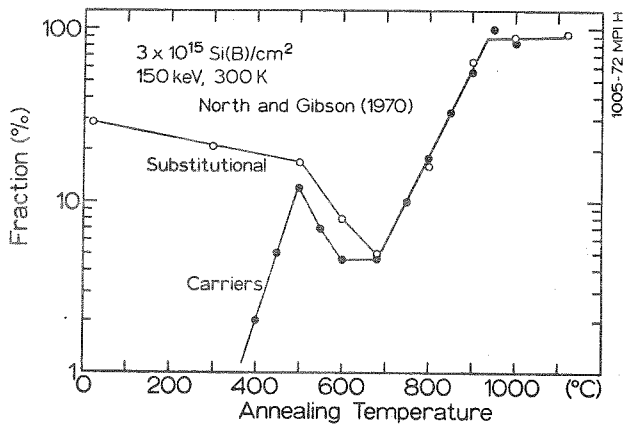


Abb. 8 Relative Gitterplatzbesetzung und elektrische Aktivität von Si(B) Implantaten als Funktion der Ausheiztemperatur

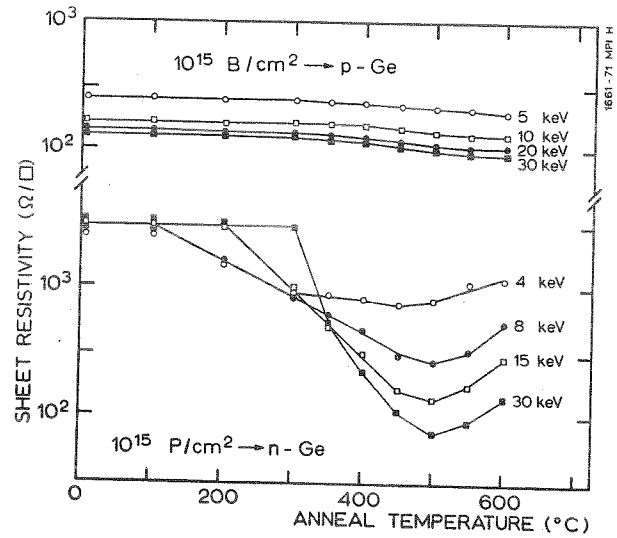


Abb. 10 Schichtwiderstände von Ge(B)- und Ge(P)-Implantaten für verschiedene Energien und Temperaturen

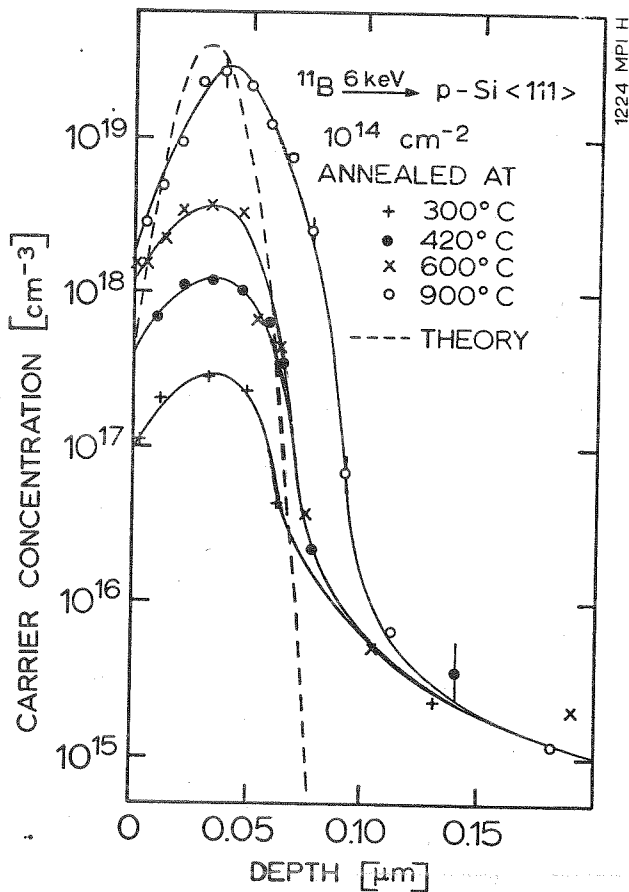


Abb. 9 Ladungsträgerprofile von Si(B) Implantaten nach verschiedenen Ausheitzschritten

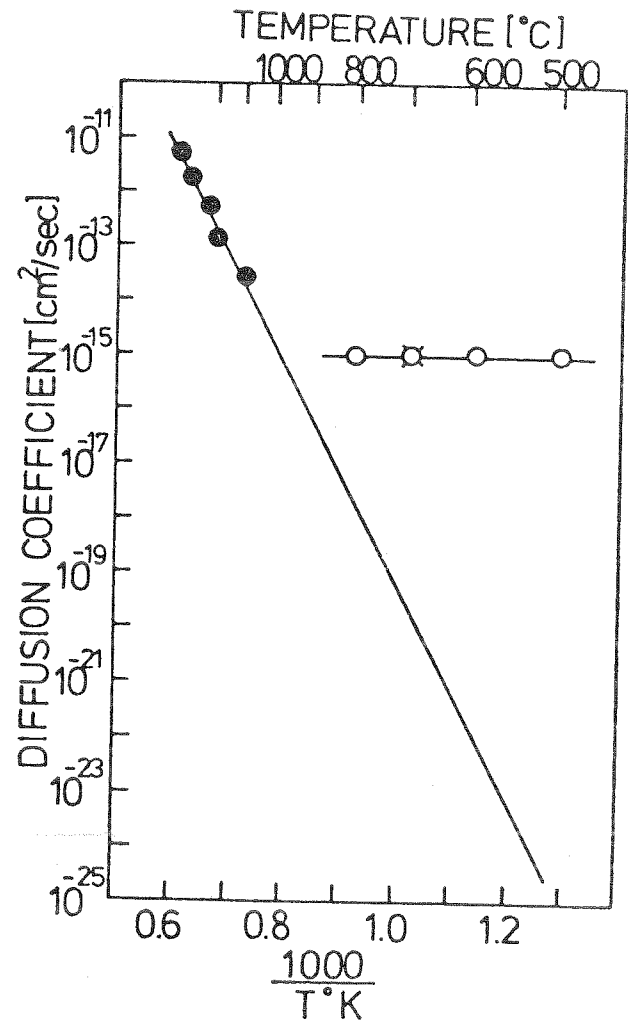


Abb. 11 Thermische und strahlungsbeschleunigte Diffusion in Silizium

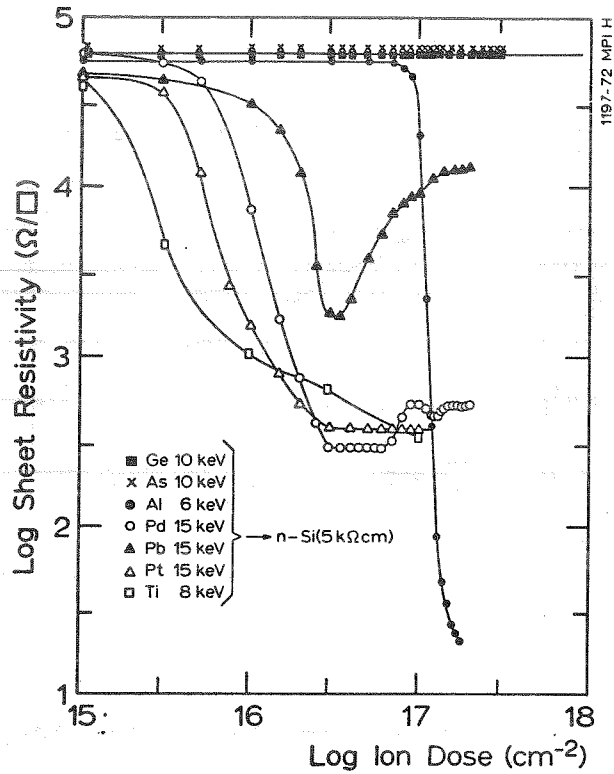


Abb. 12 Metallisierung von Silizium durch Implantation hoher Dosen verschiedener Metallionen

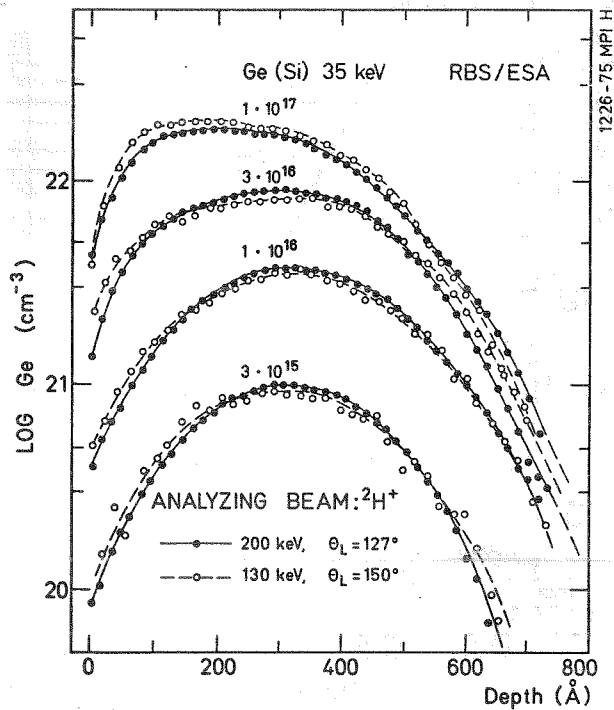


Abb. 14 Tiefenprofile des binären Systems $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ für verschiedene Germaniumdosen

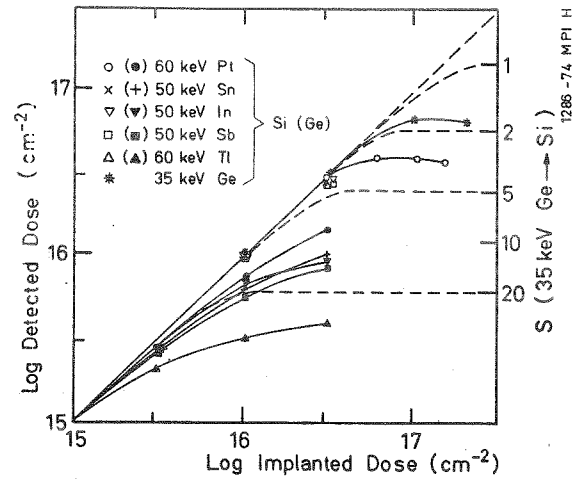


Abb. 13 Zerstäubungseigenschaften verschiedener Silizium- und Germaniumimplantate

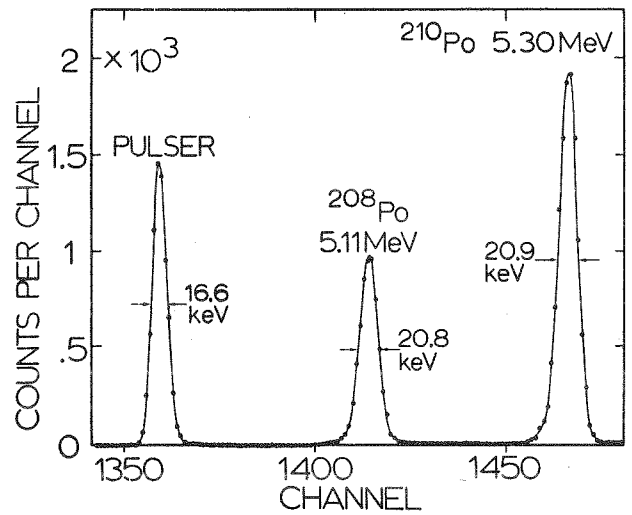


Abb. 15 Spektroskopische Eigenschaften einer ionen-implantierten Siliziumdiode gegenüber α -Teilchen

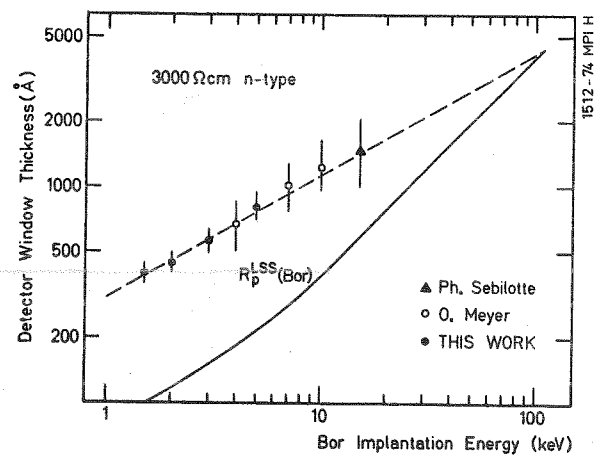


Abb. 16 Totschichtdicke ionenimplantierter Siliziumdetektoren in Abhängigkeit von der Borionenergie

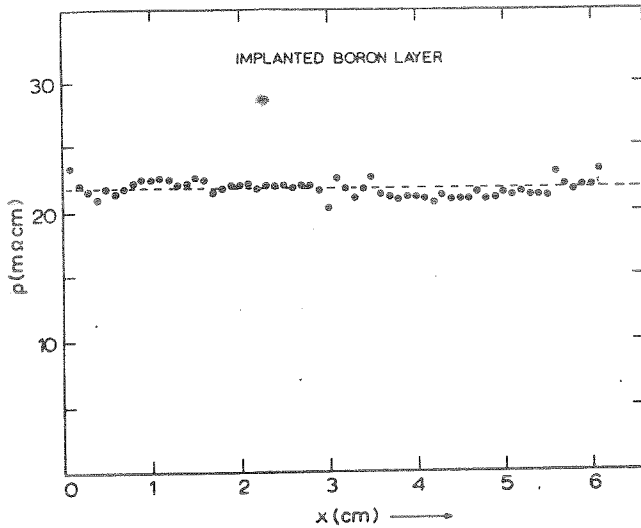


Abb. 17 Präzisionswiderstandsschicht für einen ortsbestimmenden Detektor von 6 cm Länge

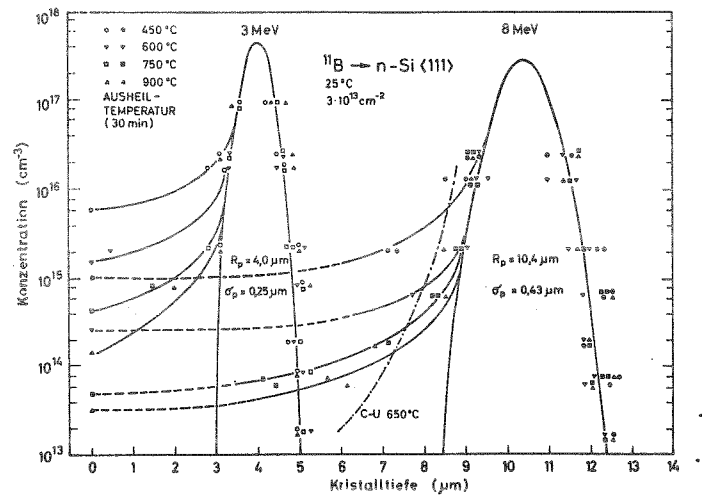


Abb. 18 Ladungsträgerprofile tief implantierter Borionen in Silizium nach verschiedenen Ausheizbehandlungen

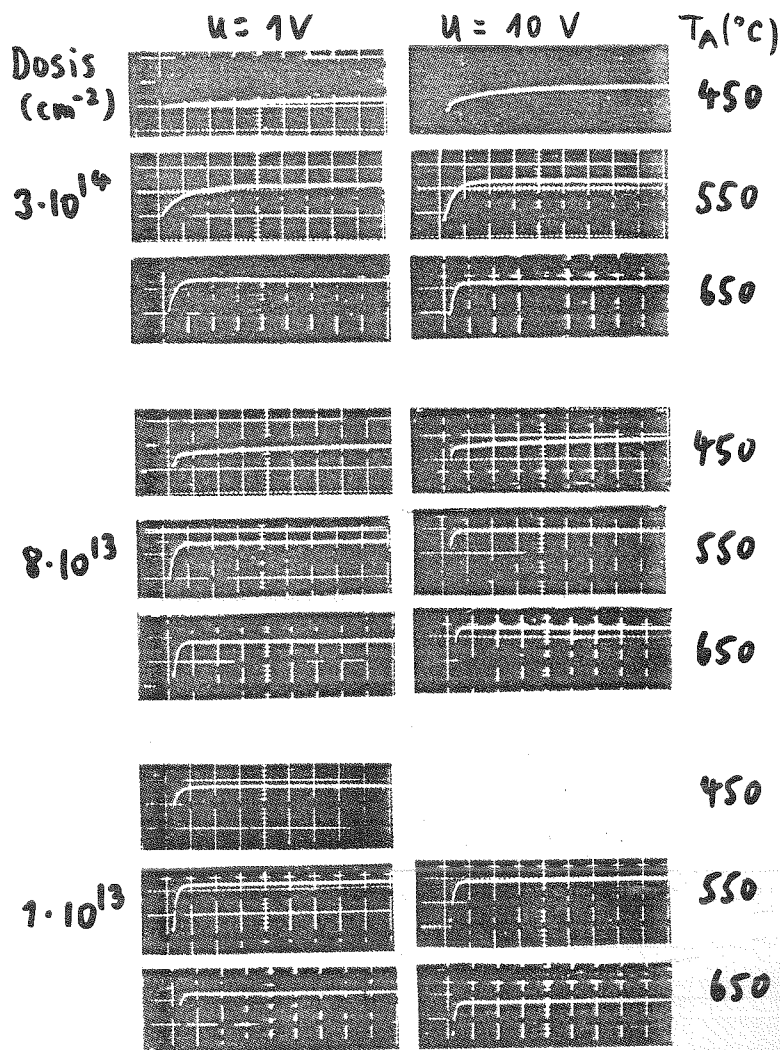


Abb. 19 Pulse von Am- α -Teilchen aus dem Energieverlustdetektor eines integrierten Zählerteleskops nach verschiedenen Ausheizbehandlungen

