Universität Ulm
Abteilung Festkörperphysik

Untersuchung der Dynamik von bestrahlungsinduzierten Fehlstellen in amorphen Metallen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Thomas Müller
aus Giengen/Brenz
2004

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Axel Brennicke
1. Gutachter:	Prof. Dr. Paul Ziemann
2. Gutachter:	Prof. Dr. Othmar Marti
Tag der Promotion:	14.12.2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **7**

2. Allgemeine Grundlagen **11**

2.1. Elektronischer Transport und elektrischer Widerstand in Metallen 11

2.1.1. Leitfähigkeit nach dem Drude-, Sommerfeldmodell 13

2.1.2. Boltzmann-Transportgleichung 13

2.1.3. Widerstand in stark gestörten metallischen Legierungen und Gläsern 15

2.2. Rauschen 17

2.2.1. Weißes Rauschen 17

2.2.2. 1/f-Rauschen 17

2.3. Defekterzeugung durch Ionenbestrahlung und ionenstrahlinduzierte Amorphisierung 19

2.3.1. Allgemeine Bemerkungen zur Ionenbestrahlung 19

2.3.2. Bestrahlungsinduzierte Defekte in Metallen 23

2.3.3. Amorphisierungsmechanismen bei der Ionenbestrahlung . . 24

2.3.4. Verhalten des amorphen Volumens bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung 26

2.3.5. Verhalten des elektrischen Widerstands bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung 28

2.3.6. Das Perkolationsproblem bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung 29

2.4. Ausheilverhalten von Defekten und Kristallisation amorpher Metalle 30

2.4.1. Ausheilen von Defekten 31

2.4.2. Die Kohlrauschrelaxation 32

2.4.3. Anlassverhalten metallischer Gläser 34

2.4.4. Kristallisation amorpher Metalle 34

2.4.5. 1/f-Rauschen in kristallinen und amorphen Metallen . . . 35

3. Experimentelle Grundlagen **39**

3.1. Die Probenpräparation 39

3.1.1. Die intermetallische Verbindung $AuIn_2$ 39

3.1.2. Das Aufdampfverfahren 39

3.2. Der Ionenbeschleuniger 42
3.3. Der Bestrahlungskryostat 43
3.3.1. In situ Widerstandsmessung 44
3.4. Die Rauschmesstechnik 45

4. Der elektrische Widerstand von $AuIn_2$ unter dem Einfluss der Ionenbestrahlung 49
4.1. Der Widerstand von $AuIn_2$ bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung 49
4.1.1. Bestrahlung mit Argon-Ionen 50
4.1.2. Bestrahlung mit Helium-Ionen 51
4.1.3. Verhalten des Widerstandes bei sukzessiven Ionenbestrahlungen 53
4.2. Widerstandsrelaxation von teilweise und vollständig amorphisiertem $AuIn_2$ 54
4.3. Kristallisationsverhalten von teilweise und vollständig amorphisiertem $AuIn_2$ 60
4.4. Veränderung des Temperaturkoeffizienten bei der Ionenbestrahlung 68
4.5. Anlassexperimente an ionenstrahlamorphisiertem $AuIn_2$ 70
4.6. Ioneninduzierte reversible Widerstandsänderung im amorphen Zustand 71
4.7. Zusammenfassung 74

5. 1/f-Rauschen in ionenbestrahlten $AuIn_2$-Filmen 77
5.1. Rauschmessungen an polykristallinen Goldfilmen 78
5.2. 1/f-Rauschen bei der Bestrahlung mit Argonionen 81
5.3. 1/f-Rauschen von $AuIn_2$-Filmen nach Bestrahlung mit Heliumionen 89
5.4. Verhalten des 1/f-Rauschens beim thermischen Anlassen 94
5.5. Einfluss von implantiertem Sauerstoff auf das Rauschen von $AuIn_2$-Filmen 97
5.6. Diskussion der Ergebnisse 100

6. Zusammenfassung und Ausblick 103

7. Summary 107

8. Anhang 109
A. Ionenbestrahlung 109
A.1. Umrechnung der Ionenfluenz in displacements per atom . . 109
B. Simulationen 110
B.1. Hinweise zur Simulation mit TRIDYN 110
B.2. Untersuchung der Durchmischung am Interface durch Ionenbestrahlung mit TRIDYN 110

B.3. Differentielle Energieverluste in $AuIn_2$ 112
C. Die intermetallische Verbindung $AuIn_2$ 113
C.1. Das Phasendiagramm des Systems AuIn 113
C.2. Der Strukturfaktor von amorphem $AuIn_2$ 114

Literaturverzeichnis **115**

Publikationsliste **123**

Danksagung **124**

1. Einleitung

Amorphe Metalle werden in Anlehnung an die strukturelle Gemeinsamkeit mit dem Glas, das jeder als durchsichtigen, isolierenden, festen Stoff kennt, auch synonym als metallisches Glas bezeichnet. Mit dem Begriff amorph verbindet sich eine Eigenschaft, die diesen Stoff ganz wesentlich von der großen Stoffklasse der kristallinen Materialien abhebt. Im Gegensatz zu den kristallinen Materialien steht amorph für nichtkristallin mit einer aperiodischen, unregelmäßigen Anordnung der Atome. Aufgrund dieser atomaren Struktur, die der einer Flüssigkeit ähnelt, wird der amorphe Zustand durch die Beschreibung als eingefrorene Flüssigkeit sehr zutreffend charakterisiert.

Die erstmalige gezielte Herstellung und die systematische Charakterisierung dieser relativ jungen Stoffklasse liegt erst 50 Jahre zurück [1]. Während herkömmliche Gläser ohne besondere technische Tricks hergestellt werden können, sind für amorphe Metalle besonders hohe Abschreckraten notwendig. Deshalb beruhen die zumeist angewandten Verfahren um zur amorphen Modifikation zu gelangen auf einem Abschrecken des Materials aus der flüssigen oder gasförmigen Phase auf ein gekühltes Substrat.

Die günstigen physikalischen Eigenschaften, die binäre Metalllegierungen im amorphen Zustand auszeichnet, sind Gegenstand einer Reihe von Übersichtsartikeln [2, 3, 4, 5], und sind Ausgangspunkt für die rasche Erschließung neuer technologischer Anwendungsfelder in den letzten Jahrzehnten. Beispiele sind die sehr guten weichmagnetischen Eigenschaften einiger amorpher magnetischer Legierungen aus denen effektive Abschirmfolien und verlustarme Transformatorkerne hergestellt werden können, die bei großflächigem Einsatz beispielsweise in Umspannstationen zu beträchtlichen Energiekosteneinsparungen führen [6].

Mit der Entdeckung, dass die amorphe Phase auch direkt aus kristallinen Festkörpern erzeugt werden kann [7], eröffneten sich weitere Anwendungsmöglichkeiten für den amorphen Zustand. Ein Beispiel hierfür, welches gleichzeitig auch die große technologische Relevanz amorpher Materialien belegt, ist die Phasenwechseltechnik (phase-change), auf der die Funktion moderner Datenspeicher wie der wiederbeschreibbaren DVD beruht. Die Beschichtung dieses Datenspeichermediums besteht aus einer Chalcogenidverbindung, die einen starken optischen Kontrast zwischen dem amorphen und kristallinen Zustand aufweist. Beim Schreiben der Daten wird ein Wechsel zwischen den beiden Zuständen herbeigeführt indem kleine (poly-)kristalline Bereiche mit einem starken fokussierten Laserpuls kurzzeitig aufgeschmolzen werden, die im amorphen Zustand wieder erstarren. Umgekehrt kann durch moderates Aufheizen mit dem Laser in den amorphen

Bereichen die Kristallisation ausgelöst werden.

Als sehr vielseitige Methode zur Herstellung von metallischen Gläsern in dünnen Schichten ist die Ionenbestrahlung bekannt. Während mit den herkömmlichen Verfahren amorphes Material nur als Ganzes hergestellt werden kann, gelingt es mit der Ionenbestrahlung, ebenso wie mit der laserinduzierten Amorphisierung, auch gezielt kleinere Bereiche nachträglich in den amorphen Zustand zu überführen. Der Prozess der Amorphisierung beruht bei schwereren Ionen, wie Ar^+, auf der Ausbildung eines Thermal-Spikes im Bereich der Ionenspur. Dabei können größtmögliche Abschreckraten erreicht werden [8]. Der amorphe Bereich, der durch ein einzelnes Ion erzeugt wird, erreicht dabei laterale Dimensionen von wenigen Nanometern. Tatsächlich gilt eine nach wie vor unwiderlegte, empirische Regel, nach der jedes überhaupt amorphisierbare System durch Tieftemperaturionenbestrahlung hergestellt werden kann [9].

Durch die Möglichkeit, die Bestrahlung jederzeit zu unterbrechen und damit eine beliebige Mischung aus amorphen und kristallinen Volumenanteilen einzustellen, ist diese Methode in Kombination mit einer in situ Messung des elektrischen Widerstandes ein ideales Werkzeug zur Untersuchung des Amorphisierungsprozesses.

In der vorliegenden Arbeit sollen vor allen zwei Fragestellungen behandelt werden: ab wann ist ein Material eigentlich amorph? Ist der Übergang kristallin nach amorph kontinuierlich oder gibt es eine kritische Defektdichte, ab der ein System in die amorphe Phase umkippt? Zur Beantwortung dieser Fragen wird an dem verwendeten Modellsystem, der intermetallischen Verbindung $AuIn_2$, neben Messungen des elektrischen Widerstandes erstmals auch das 1/f-Rauschen berücksichtigt. Mit dem Einsatz dieser Messmethode, die in der Lage ist, kleinste Widerstandsfluktuationen nachzuweisen, erhofft man sich zusätzliche Informationen über das dynamische Verhalten von Defekten.

Die Arbeit ist in fünf Abschnitte eingeteilt. Der erste Abschnitt soll dem Leser einen Einblick in die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen geben und umfasst grundlegende Betrachtungen zum elektrischen Widerstand in kristallinen und amorphen Metallen, zum Defekterzeugungsmechanismus und zur Amorphisierung bei der Ionenbestrahlung sowie über Defekte in Metallen und ihr Ausheilverhalten. Im zweiten Abschnitt werden die experimentellen Voraussetzungen, auf denen diese Arbeit aufbaut, ausgeführt. Der Abschnitt enthält die Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der $AuIn_2$-Messproben, eine Beschreibung der Messtechnik zum 1/f-Rauschen und einen kurzen Überblick über den Ionenbeschleuniger. Die Abschnitte drei und vier beinhalten die experimentellen Ergebnisse. In Abschnitt drei sind die Ergebnisse zusammengestellt, die sich direkt auf den elektrischen Widerstand beziehen. Dies umfasst dabei den Amorphisierungsprozess, das unterschiedliche Relaxationsverhalten im kristallinen und amorphen Zustand, die Kristallisation und Anlassexperimente. Der vierte Abschnitt beschäftigt sich mit Experimenten zum 1/f-Rauschen. Die Ergebnisse aus Bestrahlungsexperimenten bei einer Tempe-

ratur von 80 K mit schweren Argonionen, die zur Amorphisierung führen, und leichten Heliumionen, bei denen die amorphe Phase nicht erreicht wird, werden einander gegenübergestellt. Erstmalig werden Messungen des 1/f-Rauschens bei Anlassexperimenten in einer amorphen Metalllegierung vorgestellt. Zum Abschluss werden in Kapitel 6 die Ergebnisse zusammengefasst, und die gewonnenen Erkenntnisse werden auch im Hinblick auf zukünftige Experimente diskutiert.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1. Elektronischer Transport und elektrischer Widerstand in Metallen

Die meisten Ergebnisse auf denen diese Arbeit beruht, basieren auf der Messung des elektrischen Widerstandes. Auch beim 1/f-Rauschen, welches Thema des zweiten experimentellen Kapitels ist, handelt es sich um kleinste Fluktuationen eben dieser Messgröße. Aufgrund der Bedeutung des elektrischen Widerstandes für diese Arbeit, werden in diesem Kapitel Methoden und Modelle zur Berechnung des Widerstandes in Metallen skizziert. Leider gibt es bis heute kein einheitliches Bild zur Behandlung des elektrischen Widerstands. Je nach zu behandelndem Problem muss aus einer Vielzahl von zur Verfügung stehenden Konzepten das jeweils passende ausgewählt werden. Die bekanntesten darunter sind das klassische Drudemodell, das semiklassische Bohr-Sommerfeldmodell, der Bloch-Grüneisen-Formalismus, das auf einem Pseudopotentialansatz beruhende Faber-Ziman-Modell, der Kuboformalismus oder die Landausche Leitfähigkeitstheorie.

Messtechnisch kann der Widerstand verhältnismäßig leicht bestimmt werden. Zwischen zwei Punkten einer Probe wird eine elektrische Spannung angelegt. Im Fall einer leitfähigen metallischen Probe führt dies zu einer Bewegung der Leitungselektronen, dem elektrischen Strom. Das Verhältnis aus der angelegten Spannung und dem resultierenden Strom wird als elektrischer Widerstand bezeichnet.

$$\text{Widerstand} = \frac{\text{Spannung}}{\text{Strom}} \tag{2.1}$$

$$[R] = \Omega = \frac{[U]}{[I]} = \frac{V}{A} \tag{2.2}$$

Für den Fall, dass dieses Verhältnis aus Spannung und Strom unabhängig vom Messstrom ist, gilt das ohmsche Gesetz. Der elektrische Widerstand stellt dann eine wichtige Kenngröße für das Material dar. Wichtige äussere physikalische Einflussgrößen, die sich auf den Widerstand auswirken, sind beispielsweise die Temperatur, das Magnetfeld aber auch die Ausbreitungsrichtung der Leitungs-

elektronen bezüglich der Kristallorientierung. [1]

Um den elektrischen Widerstand auf eine theoretische Grundlage zu stellen, soll mit einigen grundlegenden Betrachtungen zum elektrischen Widerstand begonnen werden, wie sie der Leser heute in jedem Lehrbuch zur Festkörperphysik findet [10, 11, 12].

Ein Material besitzt einen elektrischen Widerstand, sobald die am Stromfluss beteiligten Leitungselektronen aufgrund von Wechselwirkungen Energie verlieren. Von einem perfekten einkristallinen Material am absoluten Temperaturnullpunkt erwartet man einen verschwindenden Widerstand. Das Modell, mit dem dieses Verhalten erklärt werden kann, beruht darauf, dass die Leitungselektronen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem periodischen Potential der Gitteratome sogenannte Blochwellen ausbilden. Erst durch Störungen des periodischen Potentials führen Streuprozesse an den Störpotentialen zum Auftreten des elektrischen Widerstandes.

Die periodische Anordnung wird einerseits durch die thermische Bewegung der Gitteratome gestört. Die Auswirkung auf den elektrischen Widerstand wird konzeptionell als inelastische Streuung von Leitungselektronen an Phononen beschrieben. Auf dieser Betrachtung basiert das Bloch-Grüneisen-Modell, mit dem die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in Metallen erklärt wird.

Eine andere Möglichkeit, eine Störung des periodischen Gitterpotentials hervorzurufen, besteht im Einbau von Kristallbaufehlern oder Atomen eines anderen Elements (sog. Fremdatomen). Dies führt zu einem temperaturunabhängigen Widerstand, der sich selbst bei sehr tiefer Temperatur, bei der sämtliche Gitterschwingungen „eingefroren“ sind, als Restwiderstand bemerkbar macht.

In vielen Fällen können diese beiden Mechanismen als voneinander unabhängig betrachtet werden. Der daraus resultierende Widerstand setzt sich nach der Mathiessen´schen Regel 2.3 als Summe aus beiden Komponenten zusammen.

$$\rho_{\text{gesamt}} = \rho_0 + \rho_{\text{Phonon}}(T) \tag{2.3}$$

Wünschenswert wäre eine umfassende Theorie, mit der der elektrischen Widerstand ab initio aus der mikroskopischen Struktur einer beliebigen Probe berechnet werden kann. Da dies bei Kenntnis aller Atompositionen und Gitterschwingungen zwar denkbar, aber trotz steigender Rechnerleistung bis heute nicht möglich ist, führt kein Weg an der experimentellen Bestimmung des elektrischen Widerstandes vorbei.

Der in einem Leiter zwischen zwei Punkten A und B fließende Strom ergibt sich aus der Integration aller Ladungsträger, die alle Wege, die zwischen den beiden Punktkontakten möglich sind, „austesten“. Alle Streuprozesse, denen die Leitungselektronen unterliegen, haben somit Auswirkungen auf den Widerstands-

[1] Anmerkung: Für elektrisch anisotrope Materialien unterscheiden sich die gemessenen Widerstände bezüglich der Richtung des Messstromes relativ zur Kristallorientierung. In einem solchen Fall wird der Widerstand durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben.

wert. Eine Widerstandsmessung ist daher letztendlich ein Streuexperiment von Leitungselektronen an den Atomen eines Festkörpers. Als Ergebnis erhält man als Messwert den elektrischen Widerstand.

Da der Widerstand eine integrale Größe ist, kann aus seiner Messung nicht auf die mikroskopische Struktur einer Probe zurück geschlossen werden. Im Allgemeinen gibt es in jeder makroskopischen Probe beliebig viele unterschiedliche atomare Anordnungen, die zum selben Widerstandswert führen.

Umgekehrt reagiert aber der Widerstand empfindlich auf kleinste Änderungen in der mikroskopischen Struktur. Bei systematischer Variation von bestimmten Messgrößen, die einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand haben, können unter Verwendung geeigneter Modelle vielfältige Rückschlüsse über die mikroskopische Struktur einer metallischen Probe geschlossen werden. Thema dieser Arbeit ist im Speziellen die Untersuchung des 1/f-Rauschens, d. h. von kleinsten Fluktuationen des elektrischen Widerstandes, deren Ursache gerade solche mikroskopischen Umlagerungen auf atomarer Ebene sind.

Ein Verständnis für das temperaturabhängige Widerstandsverhalten von Metallen sowie für den Einfluss von Defekten auf den Widerstand soll in den folgenden Abschnitten, anhand der gängigsten Modelle entwickelt werden.

2.1.1. Leitfähigkeit nach dem Drude-, Sommerfeldmodell

Eines der ersten Modelle für die Leitfähigkeit wurde bereits 1900 durch Drude eingeführt. Die komplizierten Prozesse, die im Inneren eines Leiters stattfinden, wurden allein darauf reduziert, dass sich eine bestimmte Anzahl n von Ladungsträgern frei, als sogenanntes freies Elektronengas (FE), im Metall bewegen kann. Die freie Bewegung wird durch Kollisionen an Gitterfehlstellen unterbrochen, die in bestimmten Zeitintervallen, der mittleren Stoßzeit τ, stattfinden. Im erweiterten Modell nach Sommerfeld wird die Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Gitterpotential berücksichtigt, indem man für die Elektronen eine effektive Masse m einführt. Beide Ansätze führen zur Drude-Formel 2.4 für die Leitfähigkeit.

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{2.4}$$

Leider lässt diese Formel in ihrer ursprünglichen Form keinerlei Aussage über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit bezüglich anderer Größen wie beispielsweise der Temperatur zu.

2.1.2. Boltzmann-Transportgleichung

Allgemeinere Modelle zur elektrischen Leitfähigkeit, in die auch weitere Einflussgrößen mit einbezogen werden können, beruhen auf der Boltzmann-Transportgleichung [13].

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{df}{dt} - \dot{r}\nabla_r f - \dot{k}\nabla_k f \tag{2.5}$$

Die gesuchte Lösung dieser Gleichung, die Zustandsfunktion $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$, beschreibt die Verteilung aller beim Transport beteiligten N Teilchen an jedem Punkt im $6N$-dimensionalen Phasenraum in Abhängigkeit von der Zeit. Die Änderung der Verteilungsfunktion mit der Zeit wird durch den Stoßterm $\frac{df}{dt}$ ausgedrückt. Mit diesem Stoßterm, der im allgemeinen als Integral formuliert wird, stellt die Boltzmann-Gleichung eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung dar. Da eine allgemeine Lösung einer solchen Gleichung nur sehr schwer gefunden werden kann, führt man weiterhin eine Linearisierung der Boltzmann-Gleichung durch.

Beim Relaxationszeitansatz wird der Stoßterm durch die Relaxationszeitnäherung ($\frac{df}{dt} = -\frac{f_k - f_0}{\tau_k}$) ausgedrückt. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich ein beliebiger Zustand f_k mit einer Relaxationszeit τ_k exponentiell an den Gleichgewichtszustand f_0 annähert. Bei der Linearisierung wird nun zusätzlich davon ausgegangen, dass Abweichungen der Verteilungsfunktion f vom Gleichgewichtszustand hinreichend klein sind. Die Lösung der Boltzmanngleichung unter diesen Voraussetzungen führt auf das bereits von Drude abgeleitete Ergebnis.

Soll die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ins Spiel gebracht werden, besteht eine Erweiterung des Drudemodells in der Einführung einer temperaturabhängigen, inelastischen mittleren Stoßzeit τ_{in}.

Verantwortlich für das temperaturabhängige Verhalten der inelastischen Stoßzeit τ_{in} ist die Streuung der Leitungselektronen an den thermischen Schwingungen des Gitters, die bei steigender Temperatur zunimmt. Die Berechnung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung stellt ein kompliziertes Problem dar, deshalb soll an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen werden und nur das Endergebnis dargestellt werden [14, 13].

Die Bloch-Grüneisen-Formel in Gleichung 2.6 beschreibt das Widerstandsverhalten von vielen Metallen bei tiefen Temperaturen näherungsweise [14].

Aus der Berechnung der Phononenzustandsumme unter Berücksichtigung der beiden Parameter Debyetemperatur Θ_D und Debywellenzahl q_D kann das Phononenspektrum ausreichend beschrieben werden. Als Ergebnis erhält man in Gleichung 2.6 die inelastische mittlere freie Weglänge Λ_{in} der Leitungselektronen:

$$\frac{1}{\Lambda_{in}(T)} = N\bar{\sigma}_a \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B T}{M k_B^2 \Theta_D^2} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \int_0^{(\Theta_D/T)} \frac{4\, z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz \tag{2.6}$$

Nach der vereinfachten Darstellung des Debye-Phononenspektrums, auf der diese Formel beruht, ist für den Widerstand entscheidend, bis zu welcher Abschneidefrequenz ω_D (Debyefrequenz) die Gitterschwingungen im Debye-Spektrum angeregt sind. Weitere Größen, die in die Formel eingehen, sind der mittlere atomare Streuquerschnitt $\bar{\sigma}_a$, die reduzierte Elektronenmasse M und die Anzahl der Leitungselektronen.

Die freie Weglänge $\Lambda_{in}(T)$ beschreibt die durchschnittliche Distanz, die ein Leitungselektron zwischen zwei Streuprozessen zurücklegt, und ist mit der inelastischen Stoßzeit τ_{in} direkt über die Fermigeschwindigkeit v_F verknüpft ($\Lambda_{in}(T) = v_F * \tau_{in}$). Durch Einsetzen der inelastischen Stoßzeit in Gleichung 2.4 erhält man den elektrischen Widerstand $\rho_{\text{Phonon}}(T)$.

2.1.3. Widerstand in stark gestörten metallischen Legierungen und Gläsern

Die regelmäßige Anordnung der Gitteratome in einem kristallinen Material führt zur Ausbildung einer Bandstruktur. Kristalline Metalle sind gute elektrische Leiter, da es im Bereich der Fermikante keine Bandlücke gibt und somit die Elektronen an der Fermikante auch knapp oberhalb der Fermienergie freie Zustände besetzen können, um beim Anlegen einer elektrischen Spannung zum elektronischen Transport beizutragen. Für den Fall, dass die Fermienergie in die Bandlücke fällt, unterscheidet man zwischen Halbleitern und Isolatoren, je nach Größe der Bandlücke.

Neben den kristallinen Festkörpern gibt es auch noch die ungeordneten, nichtkristallinen oder amorphen Festkörper. Die nicht-periodische Anordnung der Atome dieser Materialien ist die Ursache für viele Unterschiede im physikalischen Verhalten gegenüber kristallinen Festkörpern. Die Struktur ähnelt der einer eingefrorenen Flüssigkeit und kann nur durch den mittleren Abstand der nächsten Nachbaratome charakterisiert werden. Leitfähige amorphe Festkörper, deren Hauptkomponenten Metalle sind, werden auch als metallische Gläser bezeichnet. Aufgrund der fehlenden atomaren Fernordnung kann die Leitfähigkeit nicht mit den Modellen der kristallinen Festkörpern erklärt werden. So bildet das Elektronensystem in metallischen Gläsern keine Bandstruktur im strengeren Sinne mehr aus.

Für einkomponentige, flüssige Metalle konnte Ziman mit Gleichung 2.7 eine Formel zur Berechnung des Widerstandes angeben [14].

$$\rho = \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\hbar^2 e^2 v_F^2 k_F^4} \frac{1}{N} \int_0^{2k_F} |u_p(K)|^2 S(K) K^3 dK \tag{2.7}$$

Die Ziman-Theorie legt ein fast freies Elektronengas-Modell (NFE) zugrunde, das aus der Boltzmann-Gleichung unter der Voraussetzung einer schwachen, (quasi-) elastischen Streuung der Leitungselektronen folgt. Zur Behandlung der Streuung der Elektronen in Born´scher Näherung geht man von einem Pseudopotential $u_p(K)$ aus. Die atomare Struktur wird durch den statischen Strukturfaktor $S(K)$ angegeben, der experimentell aus Elektronen- oder Neutronenstreuung bestimmt werden kann. Der Vorfaktor in Formel 2.7 enthält im Einzelnen mit v_F, k_F die Fermigeschwindigkeit und -wellenzahl der Leitungselektronen, sowie mit $1/N$ die Materialdichte als Anzahl der Atome pro cm^3.

Der Faktor K^3 im Integral 2.7 führt zur starken Gewichtung der Rückwärtsstreu-

ung, so dass man als Ergebnis der Integration näherungsweise erhält:

$$\rho \propto S(2\,k_F) \tag{2.8}$$

Damit ist der Widerstand vom Strukturfaktor und der Lage der Fermikante im k-Raum bestimmt. Der Strukturfaktor hat für diese ungeordneten Systeme einen charakteristischen oszillatorischen Verlauf mit einem Maximum bei der Wellenzahl K_P, die dem reziproken mittleren Abstand der benachbarten Atome entspricht. Ein Beispiel eines Strukturfaktors wird im Anhang auf Seite 114 für amorphes $AuIn_2$ angegeben. Die Lage der Fermikante ist im freien Elektronengas über die Anzahldichte der Leitungselektronen festgelegt.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit Flüssigkeiten wurde der Anwendungsbereich dieser Theorie auf metallische Gläser ausgedehnt. Zur Berechnung des Widerstandes intermetallischer Verbindungen und Legierungen muss genaugenommen die erweiterte Faber-Ziman-Theorie verwendet werden. In dieser Theorie wird der gemeinsame Strukturfaktor durch die partiellen Strukturfaktoren ersetzt. Für das Pseudopotential des einkomponentigen Systems in Formel 2.7 geht ein gemeinsames Pseudopotential in die Formel ein, das aus den Pseudopotentialen der Komponenten nach der Baym-Beziehung [15] bestimmt werden kann. Soll die thermische Bewegung der Atome mit berücksichtigt werden, so wird der statische Strukturfaktor durch den dynamischen $S(K,\omega)$ ersetzt. Für eine ausführlichere Beschreibung soll auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [14, 16].

Für die Diskussion der meisten Phänomene, die mit dem Widerstand von amorphen Materialien verbunden sind, reicht aber die einfache Beschreibung nach Gleichung 2.8 völlig aus. Für eine Reihe von metallischen Legierungen, die mit dem NFE-Modell beschrieben werden können, liegt die doppelte Fermiwellenzahl $2k_F$ direkt im Strukturfaktormaximum K_P. Der hohe spezifische Widerstand der amorphen Metalle, für die das der Fall ist, erklärt sich somit direkt aus der Proportionalität von $S(2k_f)$ und ρ. Die Aussage des Nagel-Tauc-Kriteriums [17], nachdem Metalle, bei denen $K_P \approx 2k_F$ gilt, einen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen, lässt sich ebenfalls mit dieser Beziehung nachvollziehen. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wird von der Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors S(K,T) bestimmt, und wird, wie man das auch von Röntgenintensitäten kennt [18], durch einen Debye-Waller-Faktor beschrieben. Die Veränderung des Strukturfaktors bei steigenden Temperaturen führt somit zu einer Abnahme des Strukturfaktormaximums, und damit zu einer Verringerung des spezifischen Widerstandes. In diesem Fall ist $\Delta R/\Delta T$ negativ. Je nach Lage des Strukturfaktormaximums bezüglich $2k_f$ können sich für amorphe Metalle sowohl positive wie auch negative Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ergeben [19].

2.2. Rauschen

Will man den elektrischen Widerstand eines realen Materials experimentell bestimmen, dann stellt man bei zeitlich aufeinander folgenden, mit großer Genauigkeit durchgeführten Messungen fest, dass sich die Messwerte um kleine Beträge unterscheiden. Solche statistischen Fluktuationen einer physikalischen Messgröße um einen Mittelwert werden landläufig auch als Rauschen bezeichnet [20]. Da sich viele Fluktuationsvorgänge im Zeitbereich nur sehr schwer voneinander unterscheiden lassen, charakterisiert man das Rauschen nicht im Zeitbereich sondern üblicherweise im Frequenzbereich über die spektrale Rauschleistungsdichte S(f).

2.2.1. Weißes Rauschen

Von weißem Rauschen spricht man, wenn die spektrale Leistungsdichte über einen weiten Bereich konstant ist. Die Bezeichnung „weiß“ entstammt aus der Analogie zum weißen Licht, das deshalb vom menschlichen Auge als weiß aufgefasst wird, weil die Intensität der einfallenden Wellenlängen über den gesamten sichtbaren Spektralbereich dieselbe ist. Über die Ursache des zugrunde liegenden physikalischen Prozesses, der für diese Fluktuationen verantwortlich ist, lässt sich natürlich aufgrund dieser Definition keine Aussage machen. Das thermische Nyquist-Rauschen und das Schrotrauschen zeigen weiße Rauschleistungsdichtespektren über einen weiten Frequenzbereich. Das Nyquist-Rauschen (Johnson-Noise) nach Gleichung 2.9 macht sich in elektrischen Widerständen als Spannungsfluktuationen bemerkbar, und hat seine tiefere physikalische Ursache in der thermischen Brownschen Teilchenbewegung der Leitungselektronen. Beim Schrotrauschen (Shot-Noise) handelt es sich um Fluktuationen des elektrischen Stromes. Dieses Rauschen kommt durch die Überlagerung vieler statistisch unabhängiger kurzer Pulse zustande. Die Schottky-Formel (Gleichung 2.10) beschreibt das Schrot-Rauschen des elektrischen Stromes, das durch die kurzen Strompulse diskreter elektrischer Ladungen verursacht wird. Genau genommen gilt diese Formel nur für niedrige Frequenzen $f \ll 1/\tau$, wobei τ die Zeitdauer eines Einzelpulses beschreibt.

$$S_V(f) = 4k_BTR \qquad \text{Nyquist-Rauschen} \tag{2.9}$$

$$S_I(f) = 2|e|I \qquad \text{Schrot-Rauschen} \tag{2.10}$$

2.2.2. 1/f-Rauschen

In Metallen und Halbleitern tritt neben den bereits bekannten Schrot- und Nyquistrauschen ein zusätzliches Rauschen (excess-noise) auf. In Analogie zum Terminus „Weißes Rauschen“, dessen Namen vom Verlauf des Leistungsdichtespek-

trums abgeleitet wurde, hat dieses zusätzliche Rauschen, dessen Leistungsdichte umgekehrt proportional zur Frequenz abfällt, den Namen 1/f-Rauschen erhalten. In Anlehnung an die Farbnahmensgebung ist für diesen Rauschtyp alternativ auch die Bezeichnung „rosa"-Rauschen (pink noise) häufig anzutreffen.

Durch die Auswertung einer großen Anzahl von Rauschmessungen an Metallen und Halbleitern bei Raumtemperatur konnte Hooge [21] erstmals diese Rauschcharakteristik in einer phänomenologischen Gleichung formulieren und den 1/f-Verlauf des Rauschleistungsdichtespektrum beschreiben. Die Hooge-Formel wird nach [22, 23] in der modifizierten, verallgemeinerten Form dargestellt.

$$S_V(f) = \alpha \frac{U_{\mathrm{DC}}^{2+\beta}}{N_c\, f^{\gamma}} \tag{2.11}$$

Diese Gleichung wurde auf Grundlage von empirischen Untersuchungen einer großen Anzahl von Messungen durch Hooge postuliert. Er fand für die Proportionalitätskonstante α bei Normierung auf die Anzahl der Fluktuatoren N_c einen universellen Wert von $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$, der auf die Messdaten vieler Metalle und Halbleiter passte. Lange Zeit herrschte über die Universalität dieser Hoogekonstanten Uneinigkeit, mittlerweile wird dieses Postulat aber als hinfällig angesehen. Gründe sind das Fehlen einer zugrundeliegenden allgemeinen Theorie und eine Vielzahl von neuen Messungen, die starke Abweichungen von der Hoogekonstanten aufzeigen. Als Erklärung für die überraschenden Übereinstimmungen der Hoogekonstanten in den unterschiedlichsten Systemen wird von manchen Autoren angesehen, dass der wesentliche Beitrag des damals gemessenen Rauschens durch die Kontaktierung verursacht wurde [22, 23].

Die oben angegebene Gleichung behält ihre Bedeutung für die Definition des 1/f-Rauschens. Als 1/f-Rauschen werden alle Rauschvorgänge bezeichnet, bei denen der Koeffizient γ Werte zwischen 0,8 und 1,5 annimmt. Aktuell wird die Konstante α häufig zur Normierung der Größe des 1/f-Rauschens verwendet. Für den Fall, dass das 1/f-Rauschen auf Widerstandsfluktuationen zurückgeführt werden kann, hängt die Rauschleistung vom Quadrat der angelegten Spannung U_{DC} ab. Abweichungen von diesem idealen Verhalten werden in der verallgemeinerten Hooge-Formel durch den Faktor β erfasst.

Neben elektrischen Systemen konnte das 1/f-Rauschen in den unterschiedlichsten physikalischen Systemen als Fluktuation verschiedenster Messgrößen beobachtet werden. Auf einige dieser Phänomene wird in den Review-Artikeln von Dutta & Horn [22] und Zhigalskii [23] hingewiesen. Eine weitere, sehr umfassende und aktuelle Übersicht über das 1/f-Rauschen findet man in dem Buch von Sh. Kogan aus dem Jahr 1996 [24].

Die typische Messanordnung zur Bestimmung von Rauschen in Metallen und Halbleitern ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Bei geöffnetem Schalter werden über dem Widerstand nur die Spannungsfluktuationen des thermischen Nyquistrauschens nach Gleichung 2.9 nachgewiesen. Bei Schließen des Schalters wird dieses vom stromgetriebenen Schrotrauschen mit einem ebenfalls weißen Spektrum

überlagert. Bei sehr niedrigen Frequenzen beobachtet man im Leistungsdichtespektrum zusätzlich einen erhöhten Rauschanteil, der mit abnehmender Frequenz immer größer wird, das 1/f-Rauschen.

Im Gegensatz zum Schrotrauschen wird das 1/f-Rauschen nicht durch den Messstrom selbst erzeugt. Es handelt sich hierbei vielmehr um ein Rauschen, dessen Ursache im Messobjekt selbst zu suchen ist. Die Ursache sind kleinste Fluktuationen des elektrischen Widerstandes $R + \Delta R(t)$, die erst durch den Messstrom über das Ohmsche Gesetz zu einem detektierbaren Spannungsrauschen transformiert werden. Die Rauschleistungsdichte hängt mit dem intrinsischen Widerstandsrauschen gemäß Gleichung 2.12 zusammen.

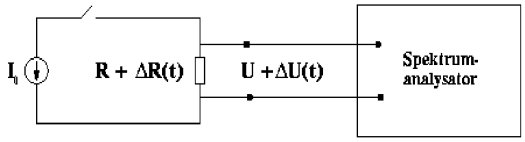

Abbildung 2.1.: Typische Anordnung für die Messung von Rauschen.

$$S_U(f) = I^2 \cdot S_R(f) \tag{2.12}$$

Nach dieser phänomenologischen Einführung in das Thema Rauschen ist noch offen, was eigentlich die Ursache dieser Widerstandsfluktuationen ist. Als allgemein anerkannt gilt mittlerweile, dass in Metallen sogenannte „mobile“ Defekte dafür verantwortlich sind [24]. Die Erklärung dieses Begriffs wird in Abschnitt 2.4.5 nachgeholt, nachdem die Frage geklärt ist, was überhaupt Defekte sind, und wie sie sich auf den Widerstand auswirken.

2.3. Defekterzeugung durch Ionenbestrahlung und ionenstrahlinduzierte Amorphisierung

2.3.1. Allgemeine Bemerkungen zur Ionenbestrahlung

Normalerweise kann die Auswirkung von Defekten in Festkörpern auf den elektrischen Widerstand und das 1/f-Rauschen nur schwer untersucht werden, da die Defektstruktur bereits bei der Herstellung des Probenmaterials festgelegt ist. Mit den herkömmlichen Herstellungsverfahren hat man nur geringen Einfluss auf die Art und Anzahl von Defekten. Durch Bestrahlungen mit Ionen oder Elektronen können in einem Material auch nachträglich Defekte erzeugt werden. Diese Methode ist somit ausgezeichnet dafür geeignet, die Auswirkungen von Defekten auf die Materialeigenschaften systematisch zu untersuchen. Im Fall der Ionenbestrahlung kann unter bestimmten Bedingungen sogar der Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand herbeigeführt werden. Aufgrund der großen Bedeutung der Ionenbestrahlung für diese Arbeit werden auf den nächsten Seiten einige Grundlagen der Ionenbestrahlung beleuchtet.

Energieverlustmechanismen

Dringt ein ionisiertes Teilchen mit Energien E von einigen 100 keV in einen Festkörper – das Target – ein, wird es innerhalb einiger Mikrometer bis zum Stillstand abgebremst. Auf dem Weg des Ions finden Wechselwirkungen mit den Atomen des Targetmaterials statt, die zu einem Energieübertrag vom Ion ins Target führen. Im für diese Arbeit relevanten Energiebereich bis 1 MeV sind vor allem der elektronische und der nukleare Energieverlust von Bedeutung. Der elektronische Energieverlust (electronic stopping power) $S_e(E) = (dE/dx)_e$ wird hervorgerufen durch die Wechselwirkung des Ions mit den Hüllenelektronen der Targetatome, an denen die eindringenden Ionen inelastisch abgebremst werden. Im Modell von Lindhard und Winter [26] können die Hüllenelektronen als ein freies Elektronengas betrachtet werden. Daraus folgt ein effektiver Bremsquerschnitt, der für niedrige Energien (wenige MeV) proportional zur Geschwindigkeit der Ionen bzw. zur Wurzel der Ionenenergie ist.

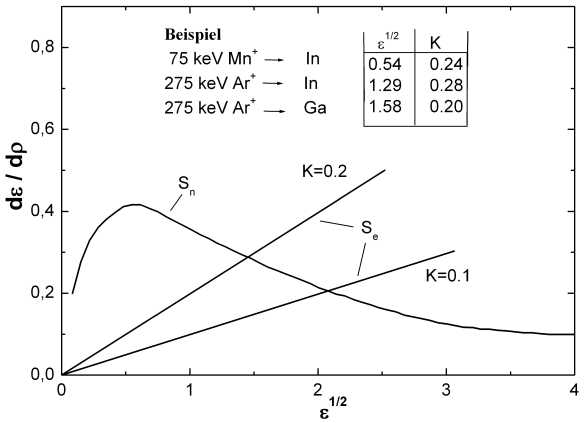

Abbildung 2.2.: Energieabhängigkeit des elektronischen (S_e) und nuklearen (S_n) Energieverlustes, ausgedrückt durch die dimensionslosen Energie- und Längenvariablen ϵ und ρ [25].

Der nukleare Energieverlust $S_n(E) = (dE/dx)_n$ (*nuclear stopping power*) wird durch elastische Streuung der einfliegenden Ionen direkt am abgeschirmten Coulombpotential der Atomkerne hervorgerufen. Weitere Energieverlustmechanismen wie z. B. durch Stoßprozesse ausgelöste Kernreaktionen oder -anregungen, Bremsstrahlung oder Ladungsaustauschprozesse zwischen Ion und Festkörperatom sollen hier zur Vollständigkeit erwähnt werden [26].

Die Energieabhängigkeit der beiden hauptsächlichen Verlustmechanismen ist in Abbildung 2.2 skizziert. Sie können in guter Näherung als voneinander unabhängig betrachtet werden. Der totale differentielle Energieverlust $(dE/dx)_{\mathrm{tot}}$ setzt sich somit aus der Summe der beiden Einzelprozesse zusammen:

$$(dE/dx)_{\mathrm{tot}} = (dE/dx)_{\mathrm{n}} + (dE/dx)_{\mathrm{e}} \tag{2.13}$$

Die Berechnung der Energieverlustmechanismen erfolgt nach der Theorie von Lindhard, Scharff und Schiott. Weitere Details dazu finden sich in der Literatur [26]. Im Anhang sind die Energieverluste speziell für das Material $AuIn_2$ und für

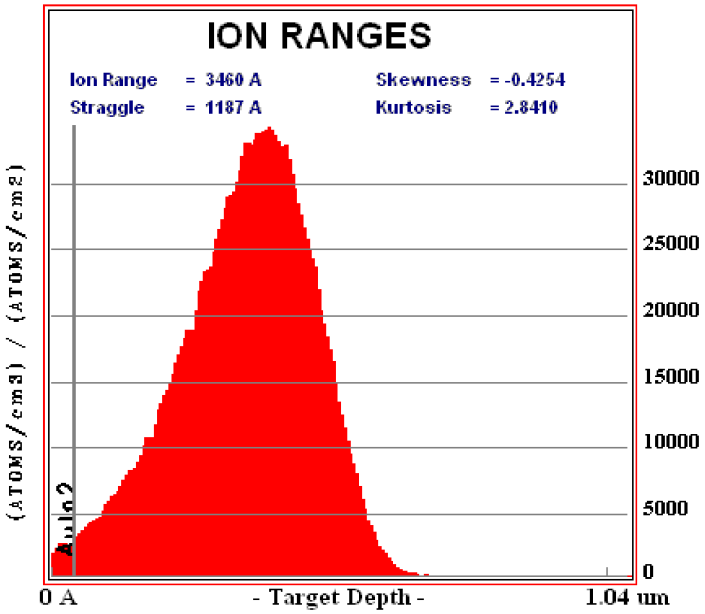

Abbildung 2.3.: Aus einer SRIM-Simulation [27] gewonnenes Tiefenprofil der Argon-Projektile in einem mit 300 keV bestrahlten 40 nm dicken $AuIn_2$-Film auf einem Saphirsubstrat.

leichte Helium- und schwere Argonionen zusammengestellt.

Ionenreichweite

Eine Größe, die eine wichtige Rolle in Bestrahlungsexperimenten spielt, ist die Reichweite der Projektile, die direkt aus dem totalen differentiellen Energieverlust berechnet werden kann. Die Ionen verlieren aufgrund der angesprochenen Wechselwirkungsmechanismen mit zunehmender Eindringtiefe Energie, bis sie zur Ruhe kommen. Durch Integration über den differentiellen Energieverlust kann über die Formel 2.14 die maximale Eindringtiefe für Ionen mit der Energie E_0 berechnet werden [26].

$$R_{\max} = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{(S_e(E) + S_n(E))} \tag{2.14}$$

Für eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Reichweite und für das Verständnis des zugrundeliegenden Prozesses ist die angegegebene Formel hilfreich. Da es aber durch direkte Stöße mit Atomen des Targetmaterials auch zu Großwinkelstreuung der Ionen kommt, ist die mittlere projizierte Reichweite R_P im allgemeinen geringer als $R_{\max}$. Das Profil der implantierten Ionen entspricht näherungsweise einer Gaußschen Glockenkurve mit einem Maximum bei R_P.

Eine realistischere Verteilung für die eingeschossenen Ionen zeigt das Beispiel in Abbildung 2.3. Dargestellt ist das Ergebnis einer SRIM-Simulation [27] von 300 keV Argonionen, die auf eine 40 nm dicke Schicht $AuIn_2$ auf einem Saphir-

substrat geschossen werden. Die dargestellte Ionenverteilung zeigt, dass nur ein geringer Teil der Argonionen in die $AuIn_2$-Schicht implantiert wird, während der größte Teil der Ionen erst tief im Substrat ($R_P \approx 350\,\text{nm}$) gestoppt wird.

Strahlenschaden

Die von den Ionen an das Target abgegebene Energie kann im Material zu Veränderungen der atomaren Struktur führen. Um diesen sogenannten Strahlenschaden abschätzen zu können, führt man als Größe die Anzahl der versetzten Atome, displacements per atom (dpa), ein. Eine einfache grobe Abschätzung liefert das Modell von Kinchin-Pease, über das der Strahlenschaden nach einer einfachen Regel abgeschätzt werden kann. Damit Verlagerungen stattfinden können muss die Energie, die beim Stoß auf ein Targetatom übertragen wird, mindestens der doppelten Verlagerungsenergie $2\,E_d$ entsprechen, damit das Targetatom nach dem Aufbrechen der Bindungsenergie noch genügend kinetische Energie besitzt um seinen Platz zu verlassen. Aufgrund dieser Überlegungen ergibt sich mit der Energie der einfliegenden Ionen E die Anzahl der Verlagerungen N nach der Formel von Kinchin-Pease $N = \frac{E}{2\,E_d}$ [28].
Ein genaueres Ergebnis liefert die im Rahmen von Untersuchungen zum Sputterverhalten von Sigmund gefundene [29] modifizierte Kinchin-Pease Formel 2.15 wie sie auch von Rivière [30] auf [31] verweisend, zur Beschreibung des Strahlenschadens verwendet wurde.

$$N_d = \frac{1}{N} \cdot 0.84 \cdot \frac{(dE/dx)_n}{2\,E_d} \cdot \phi \tag{2.15}$$

Im Unterschied zur Kinchin-Pease-Formel hängt hier die Gesamtanzahl N_d der Verlagerungen vom nuklearen differentiellen Energieverlust, von der Teilchenzahldichte des Targetmaterials N und von der Ionenfluenz ϕ ab.

Simulationsalgorithmen

Eines der Programme, mit dem das Verhalten von Ionen in Materie simuliert werden kann, heißt SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [27]. Vom Prinzip ist SRIM eine Monte-Carlo-Simulation und berechnet empirisch aus der Streuung der eingeschossenen Ionen am abgeschirmten Coulombpotential der Targetatome die Reichweitenverteilung. Der große Vorteil von Computersimulationen ist es, dass realistische Vorhersagen getroffen werden können ohne langwierige Experimente durchführen zu müssen. Sehr hilfreich ist die Anwendung von Simulationsprogrammen wie SRIM beispielsweise bei der Planung von Ionenimplantantionen in der Halbleitertechnologie, um Bestrahlungsparameter für ein gewünschtes Dotierungsprofil im Vorfeld festlegen zu können. In komplexer aufgebauten Targets mit bis zu acht verschiedenen Schichten können durch Berücksichtigung der angestoßenen Targetatome (recoils) Auswirkungen der Ionenbestrahlung oder -implantation auf die Stöchiometrie und den Strahlenschaden realistischer abge-

schätzt werden. Selbst für die äußerste Grenzschicht zwischen Material und Vakuum liefert SRIM mit der Anzahl der Atome, die die Targetoberfläche verlassen, eine gute Abschätzung für den zu erwartenden Sputterkoeffizienten.

Bei der Simulation ist zu beachten, dass SRIM von einem amorphen Targetmaterial ausgeht und anisotrope Kristalleffekte nicht berücksichtigt. Zudem geht SRIM bei jedem neuen Ion vom unveränderten Target aus, welches die vom Benutzer definierte Ausgangszusammensetzung aufweist. Die Simulation mit SRIM ist somit als „statisch“ anzusehen und es ist daher nicht möglich die Stöchiometrieveränderungen im Targetmaterial, wie sie beispielsweise durch präferentielles Sputtern verursacht werden, bei höheren Ionenfluenzen richtig zu beschreiben. Die Ergebnisse von SRIM stellen somit ausschließlich für kleine Fluenzen, die einem Strahlenschaden bis zu 1 dpa entsprechen, eine realistische Beschreibung dar.

Will man auch die Veränderung des Targetmaterials bei hohen Fluenzen betrachten, bietet sich das Simulationsprogramm TRIDYN [2] an. Im Unterschied zu SRIM bezieht TRIDYN die dynamische Veränderung des Targetmaterials in die Simulation mit ein.

Bei beiden Programmen ist die Wahl der Eingangsparameter von großer Bedeutung für die Qualität der Simulation. Für ein realistisches Ergebnis müssen vor allem die Verlagerungsenergien E_d für die Targetatome und die Materialdichte bekannt sein. Falls kein genauer Wert für E_d bekannt ist, nimmt man für Metalle einen Näherungswert zwischen 20 – 25 eV an [28, 36, 37].

Für die in dieser Arbeit verwendeten $AuIn_2$-Proben wurden TRIDYN-Simulationen durchgeführt, um eine Abschätzung über die durch die Bestrahlung zu erwartenden Veränderungen zu erhalten. Für die typischerweise zur Amorphisierung notwendige Fluenz von $2 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 ergeben sich keine Abweichungen zu den SRIM-Ergebnissen. Erst ab Fluenzen im Bereich von 10^{16} Ar^+/cm^2 findet eine deutliche Durchmischung im Grenzbereich zwischen Schicht und Substrat statt. Im Anhang auf Seite 110 sind die Ergebnisse dieser Simulation an 40 nm dicken $AuIn_2$-Filmen auf Saphirsubstraten graphisch dargestellt.

2.3.2. Bestrahlungsinduzierte Defekte in Metallen

Bei der Bestrahlung eines Festkörpers mit Elektronen oder Ionen wird Strahlenschaden in Form von Defekten erzeugt. Der grundlegendste Defekttyp ist das sogenannte Frenkelpaar. Es besteht aus einem leeren Gitterplatz (vacancy), aus dem ein Atom durch die Bestrahlung herausgestoßen wurde, und einem besetzten Zwischengitterplatz (interstitial), an dem sich das Atom nach dem Stoß befindet. Während bei der Elektronenbestrahlung im wesentlichen statistisch verteilte Frenkelpaare entstehen, ist die Situation bei der Ionenbestrahlung aufgrund

[2] Der Quelltext für TRIDYN wurde von W. Möller und W. Eckstein entwickelt [32, 33, 34, 35]. Das Programm kann für die Betriebssysteme Windows und Linux über das Forschungszentrum Rossendorf bezogen werden.

des sehr viel größeren Energieübertrags deutlich komplexer. Ein Ion, welches in die Materie eindringt, löst eine Stoßkaskade aus. Aufgrund der großen Anzahl von verlagerten Atomen bildet sich ein komplizierter Defektcluster. Bei diesem Vorgang kommt ein Teil der bei Primär- und Sekundärstößen getroffenen Gitteratome erst in großer Entfernung von ihren Ausgangspunkten wieder zur Ruhe. Dies führt zu einer Ansammlung von Leerstellen im Bereich der Ionenspur und zu einer erhöhten Zwischengitteratomdichte weiter außerhalb. Diese komplizierte Defektkonfiguration kann nicht mehr ohne weiteres durch einzelne Frenkelpaare beschrieben werden.

Diese bereits bei der Bestrahlung festgelegten Defektkonfigurationen unterliegen Ausheil- und Relaxationsprozessen, auf die gesondert in Abschnitt 2.4 eingegangen wird.

2.3.3. Amorphisierungsmechanismen bei der Ionenbestrahlung

Bei der Bestrahlung von reinen Metallen, wie beispielsweise Gold, kann häufig, selbst bei sehr tiefen Temperaturen, eine bestimmte Defektdichte nicht überschritten werden. In diesen Fällen wird durch die Ionenbestrahlung ein stark gestörtes, polykristallines Metall mit einem kleinen Restwiderstandsverhältnis erzeugt. Bei vielen metallischen Legierungen, sowie einigen reinen Metallen wie Gallium [38] und Wismut [39, 40] kann durch die Ionenbestrahlung die kristalline Struktur vollständig zerstört und der amorphe Zustand erreicht werden.

Die Tatsache, dass der amorphe Zustand bei den meisten reinen Metallen nur sehr schwer oder gar nicht erreichbar ist, gilt auch für viele Metalllegierungen. Obwohl es für die Frage nach der Existenz einer amorphen Phase für binäre Legierungen eine Reihe von empirischen Regeln gibt [37], die beispielsweise auf dem Atomradienverhältnis oder den Kristallstrukturen der Legierungskomponenten beruhen, ist eine Vorhersage über die Existenz der amorphen Phase nach wie vor schwierig.

Die üblichen Verfahren zur Herstellung amorpher Metalle und Metalllegierungen beruhen auf einem schnellen Abschreckprozess aus dem flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand auf ein gekühltes Trägermaterial. So können beispielsweise amorphe Bänder oder Drähte durch die Technik des Schmelzspinnens oder des Hochgeschwindigkeits-Dünnbandgiessens industriell hergestellt werden [41].

Eine andere Methode zur Herstellung amorpher dünner Metallfilme, die ionenstrahlinduzierte Amorphisierung (IBIA - ion beam induced amorphization) wird in den letzten zwei Jahrzehnten aufgrund ihrer großen Flexibilität sehr häufig angewandt [7]. Mit dieser Technik kann der amorphe Zustand im Unterschied zu den herkömmlichen Methoden aus einem kristallinen Ausgangsmaterial durch Bestrahlung mit inerten Edelgasionen, aber auch durch Implantation geeigneter Elemente, erreicht werden [42]. Dabei gelingt es häufig, aufgrund sehr hoher Abschreckraten $> 10^{11}$ K/s, auch Materialien zu amorphisieren, für die dies durch andere Verfahren nur sehr schwer oder gar nicht möglich ist. Die Vielseitigkeit

dieser Methode wird durch eine empirische Regel untermauert, die bis heute unwiderlegt ist: „Wann immer die amorphe Phase eines Materials überhaupt existiert, kann diese bei geeigneter Wahl der Bestrahlungsparameter Projektilion, Energie und Temperatur auch mittels Ionenbestrahlung erreicht werden.“ [9].

Der Prozess der Amorphisierung durch Bestrahlung mit inerten Edelgasionen, der im Rahmen dieser Arbeit interessiert, wird auf der Basis von zwei Modellen diskutiert [43, 44, 45].

Der thermodynamische Ansatz geht von einer fortschreitenden Defektakkumulation bei der Bestrahlung mit Elektronen oder leichten Ionen aus, die zur kontinuierlichen Destabilisierung der Kristallstruktur und zum allmählichen Umkippen in die amorphe Phase führt.

Beim kinetischen Ansatz wird die Amorphisierung durch sogenannte „Thermal Spikes“ hervorgerufen. Ein schnelles Ion erzeugt in einem Festkörper aufgrund elektronischer und nuklearer Wechselwirkungen einen thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtszustand. Durch den Energieübertrag auf die Hüllenelektronen der Festkörperatome kommt es zu einem Aufheizen des Elektronengases im Inneren der Ionenspur. Innerhalb einer Zeitspanne von 0,1 bis 10 ps [46] überträgt sich die Energie auf die Phononen und führt in der näheren Umgebung zur Ausbildung des „Thermal Spike“. Soweit es Sinn macht in dieser extremen Nichtgleichgewichtssituation überhaupt von einer Temperatur zu sprechen, können hierbei mehrere 1000 K erreicht werden. Dabei kommt es im Bereich der Ionenspur zu einem lokalen Aufschmelzen des Materials. In thermisch gut leitfähigen Materialien wird die thermische Energie sehr schnell über das umgebende Kristallgitter abgeführt. Dieser schnelle Temperaturausgleich ist die Ursache dafür, dass bei der Ionenbestrahlung extrem hohe Abschreckraten von bis zu 10^{14} K/s erreicht werden [8]. Unter geeigneten Randbedingungen, wie beispielsweise ausreichend tiefer Probentemperatur, hinterlässt der „Thermal Spike“ so einen amorphen Bereich. Bei Bestrahlung mit einer genügend großen Fluenz führt das statistische Überlappen der einzelnen amorphen Bereiche zu einer homogenen Amorphisierung des gesamten bestrahlten Bereiches. Eine ausführlichere Darstellung des „Thermal Spike“-Konzeptes, das hier nur kurz ausgeführt wird, findet der interessierte Leser in der Dissertation von W. Miehle [37] und den darin aufgeführten Referenzen.

Der Modellvoraussetzung des thermodynamischen Ansatzes kommt man bei der Elektronenbestrahlung sehr nahe, da hier vor allem aus statistisch verteilten Frenkelpaaren bestehende Einzeldefekte erzeugt werden [47]. Auf den Aufbau einer komplexeren Defektstruktur aus den Einzeldefekten, auf der das Umkippen in die amorphe Phase beruht, wird sehr ausführlich in einem Übersichtsartikel von Pedraza eingegangen. Ein besonderes Augenmerk wird dort auch auf die Rolle der Temperatur während der Bestrahlung gelegt, die entscheidend dafür ist, ob ein weiterer Defektaufbau stattfinden kann, oder ob das Ausheilen von Defekten durch Annihilation von Frenkelpaaren dem entgegensteht [48].

Das Auftreten von isolierten „Thermal Spikes“ dagegen findet man näherungs-

weise bei der Bestrahlung mit schweren Ionen. Die Abweichung vom idealisierten Modell besteht in durch nukleare Stöße ausgelösten Kaskaden, die immer auch außerhalb des eigentlichen Spikes Defekte erzeugen. Defektdichte und die Komplexität der Defekte nehmen dabei mit dem Abstand von der Ionenspur ab. In der Realität muss aber eher von einer Mischung beider Prozesse ausgegangen werden. Je nach Ionensorte, -energie und Targetmaterial überwiegt bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung der kinetische oder der thermodynamische Ansatz [45, 49].

2.3.4. Verhalten des amorphen Volumens bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung

Neben der Frage, ob der amorphe Zustand überhaupt erreicht werden kann, ist im Fall der Ionenbestrahlung vor allem auch die dafür notwendige Fluenz von Interesse. Um für die Fluenz eine Abschätzung zu bekommen, benötigt man ein Modell, welches die Zunahme des amorphen Volumens bei der Ionenbestrahlung beschreibt.

Nach einer einfachen Regel ist der amorphe Zustand spätestens dann erreicht, wenn durch die Bestrahlung im Mittel jedes Atom der bestrahlten Schicht einmal verlagert wurde (ein dpa). Aus diesem Wert kann unter Verwendung der Kinchin-Pease Relation (s. Gleichung 2.15) oder über eine SRIM-Simulation die notwendige Ionenfluenz bestimmt werden. In den meisten Fällen liefert diese Abschätzung einen deutlich zu großen Wert.

Eine anderer Ansatz zur Abschätzung der für die Amorphisierung notwendigen Ionenfluenz beruht auf dem Thermal-Spike-Modell. Dabei geht man davon aus, dass ein Ion beim Durchdringen des Targetmaterials einen amorphen Bereich im Kernbereich des „Spikes“ hinterlässt. Die vollständige Amorphisierung des Materials ist erreicht, sobald das gesamte Volumen mit Spikes ausgefüllt ist.

Geht man von homogenen, zylindrischen Spikes aus, kann man das Problem zweidimensional behandeln. Eine erste grobe Abschätzung für die zur Amorphisierung notwendige Ionenfluenz gewinnt man, indem man von regelmäßig angeordneten, sich gerade nicht überlappenden Spikes ausgeht. Bei Annahme eines amorphen Kerns mit einem Durchmesser von 10 nm passt einer dieser Spikes in ein Quadrat mit der Kantenlänge 10 nm und einer Fläche von $10^{-12}\,\mathrm{cm}^2$. Der Kehrwert entspricht somit einer Fluenz von $10^{12}\mathrm{Ar}^+/\mathrm{cm}^2$. Da sich Spikes jedoch überlappen, ist klar, dass dieser Wert nur eine grobe Abschätzung für die untere Grenze sein kann.

Ein realistischeres Modell des Ionenbestrahlungsprozesses, unter Berücksichtigung sich überlappender Spike-Volumina, kann mit Hilfe einer einfachen Monte-Carlo-Simulation auf dem Computer nachgebildet werden. Auf einer Bitmap mit 300×600 Pixeln wird unbestrahltes Gebiet weiß dargestellt und die amorphen Bereiche – durch Ioneneinschläge erzeugt – werden durch schwarze Pixel gekennzeichnet. Als Maßstab wird einem Pixel ein Nanometer zugeordnet. Zylindrische

amorphe Bereiche von 10 nm Durchmesser werden daher durch schwarze, ausgefüllte Kreise mit 10 Pixeln im Durchmesser dargestellt.

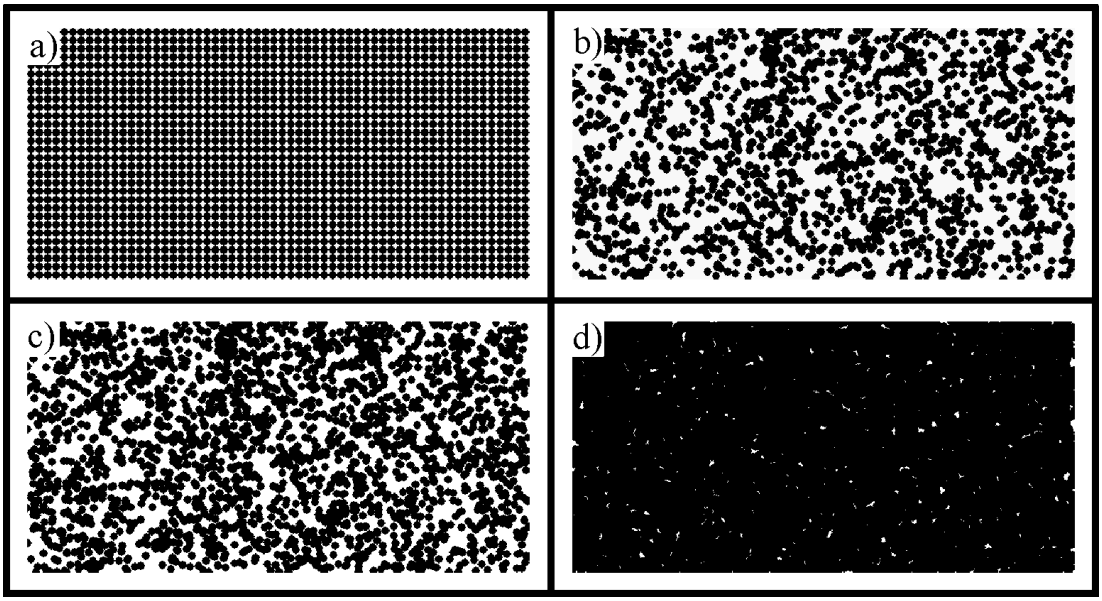

Abbildung 2.4.: Visualisierung des amorphen Volumens bei einer Amorphisierung durch Thermal-Spikes anhand einer einfachen Simulation. a) zeigt 1800 regelmäßig angeordneten Kreise mit Durchmesser 10 nm für eine grobe Abschätzung der zur Amorphisierung nötigen Ionenfluenz von 10^{12} Ionen/cm^2. b) zeigt eine unregelmäßige Anordnung bei derselben Fluenz. c) zeigt die Situation an der Perkolationsschwelle (2500 schwarze Punkte oder $1,4 \cdot 10^{12}$ Ionen/cm^2). d) schließlich repräsentiert eine „vollständige Amorphisierung“ bei $7 \cdot 10^{12}$ /cm^2 mit lediglich 1% unbestrahltem Gebiet.

In der Abbildung 2.4 a)–d) werden verschiedene graphische Darstellungen einer solchen Simulation gezeigt. Bild a) zeigt eine regelmäßige Anordnung von Spikes, dargestellt durch 30×60 nichtüberlappende, schwarze Kreise, die einer Fluenz von 10^{12} Ionen/cm^2 entsprechen.

Um die Statistik der Ionenbestrahlung zu simulieren, werden die Kreise in den nächsten Bildern auf Zufallspositionen innerhalb der Bitmap positioniert, wobei sie sich auch überlappen können. Abbildung 2.4 b) zeigt ebenfalls 1800 Ioneneinschläge wie in a), nur eben in unregelmäßiger Anordnung. Ein Unterschied, der sofort ins Auge springt, ist der wesentlich größere weiße Bereich von 51% bei der statistischen Anordnung gegenüber 30% bei der regelmäßigen Anordnung. Im nächsten Bild c) mit 2500 statistischen Ioneneinschlägen zeigt eine Situation an der Perkolationsschwelle. Bei ca. 39% weißer Fläche ist es erstmals nicht mehr möglich, eine durchgängige Verbindung von links nach rechts zu finden. Das letzte Bild d) schließlich bildet mit 12600 Ioneneinschlägen eine nahezu vollständig amorphisierte Fläche, mit lediglich 1% unbestrahltem, weißem Restgebiet, nach.

Die Zunahme des amorphen Volumenanteils lässt sich durch ein Exponentialgesetz entsprechend den beiden Gleichungen 2.16 und 2.17 beschreiben:

$$c_a(\phi) = 1 - \exp(-b^*\phi) \tag{2.16}$$

oder

$$c_a(N) = 1 - \exp(-bN) \tag{2.17}$$

Das Amorphisierungsgesetz, das die Abhängigkeit des amorphen Volumenanteils von der Ionenfluenz beschreibt (Gl. 2.16), kann ähnlich wie das exponentielle Zerfallsgesetz aus einer Ratengleichung [50] abgeleitet werden. Der Parameter b^* kann dabei als effektiver Amorphisierungsquerschnitt mit der Dimension einer Fläche/Ion interpretiert werden.

Mit dem zweiten Gesetz (Gleichung 2.17) wird die Zunahme des schwarzen (amorphen) Gebietes im Simulationsmodell beschrieben. Die beiden Größen, N für die Anzahl der zylindrischen Spikes und der dimensionslose Schadenswirkungsquerschnitt b, können in direkten Zusammenhang mit realen Bestrahlungsparametern gebracht werden. Für Spikes mit einem Durchmesser von 10 nm in der Simulation erhält man durch Anpassen an das Amorphisierungsgesetz (Gl. 2.17) ein Schadenswirkungsquerschnitt von $b = 3,7 \cdot 10^{-4}$. Bezogen auf die Fluenz (Gl. 2.16) ergibt sich daraus ein effektiver Amorphisierungsquerschnitt von $b^* = 6,7\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{Ion}$.

Ein ähnliches Modell wie das hier vorgestellte, findet man in der Literatur unter dem Begriff zufälliges 2-dimensionales poröses Medium (random porous medium) [51]. Für den Prozess der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung liefert es einen anschaulichen Zugang zum Amorphisierungsgesetz. Aus der Simulation kann die experimentell gewonnene Größe des effektiven Amorphisierungsquerschnitts in eine direkte Beziehung zum Durchmesser eines zylindrischen Spikes gesetzt werden.

2.3.5. Verhalten des elektrischen Widerstands bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung

Bis zu diesem Punkt wurde in erster Linie versucht, den strukturellen Übergang zwischen kristallin und amorph durch die Ionenbestrahlung zu erklären. Im Mittelpunkt dieses Abschnittes stehen die Konsequenzen aus der Zunahme des amorphen Volumens auf die Transportgröße elektrischer Widerstand.

Im Fall der metallischen Gläser sind sowohl der kristalline Ausgangszustand als auch die innerhalb eines Spikes gebildete amorphe Phase leitfähig mit unterschiedlichen spezifischen Widerständen. Man kann deshalb den ionenstrahlinduzierten Amorphisierungsprozess auch durch eine in situ Messung des elektrischen Widerstandes während der Ionenbestrahlung beobachten [52]. Der exponentielle Verlauf, der im vorigen Abschnitt die Zunahme des amorphen Volumens beschrieb, findet sich beim Verlauf des elektrischen Widerstandes während der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung wieder [50]:

$$R(\phi) = R_0 + (R_a - R_0) \cdot (1 - \exp(-b^*\phi)) \tag{2.18}$$

Elektrischer Widerstand und amorphes Volumen können somit über einen einfachen linearen Zusammenhang miteinander verknüpft werden. Bei Kenntnis der Widerstände der kristallinen Phase R_0 und des amorphen Endzustandes R_a liefert dieser phänomenologische Ansatz den amorphen Volumenanteil c_a [30, 50]:

$$c_a(\phi) = (R(\phi) - R_0)/(R_a - R_0) \tag{2.19}$$

2.3.6. Das Perkolationsproblem bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung

Im Fall, dass die ionenstrahlinduzierte Amorphisierung mit dem Thermal-Spike-Modell beschrieben wird, ist das Verhalten des elektrischen Widerstandes eng mit dem Problem der Perkolation verknüpft. Die durch die Ionenbestrahlung erzeugten amorphen Bereiche befinden sich in zufälligen voneinander Abständen und sind anfangs nicht miteinander verbunden. Der Gesamtwiderstand wird dabei überwiegend von der niederohmigen, umgebenden Matrix bestimmt, die die höherohmigen Einschlüsse kurzschließt. Ab einer kritischen Perkolationsschwelle ist das ungestörte Gebiet nicht mehr zusammenhängend sondern von amorphen Einschlüssen unterbrochen, die mit zunehmender Anzahl auch eine immer größere Rolle beim Ladungstransport spielen. Der Zusammenhang zwischen Perkolation und Leitfähigkeit wird in einem Übersichtsartikel von Scott Kirkpatrick ausführlich erörtert [53].

Das klassische Perkolationsproblem behandelt Mischungen aus leitenden und nichtleitenden Bereichen. Ausgehend von einer isolierenden Matrix in der immer mehr leitfähige Bereiche zufällig angeordnet werden, fanden Sher und Zallen im Jahr 1970 als kritische Perkolationsschwellen in 2D- oder 3D-Medien universelle Konstanten für die Flächen- bzw. Volumenverhältnisse des leitfähigen Gebiets zum Gesamtgebiet [54]. Bei der Definition des Perkolationsproblems müssen verschiedene Fälle unterschieden werden. Für den Fall von Kreisen in 2D oder Kugeln in 3D, die sich bei ihrer zufälligen Anordnung in einem definierten Raster nur berühren können(hard-core circles), finden diese Autoren als Perkolationsschwellen Flächen- bzw. Volumenverhältnisse von $p_c^{2D} = 0,44$ und $p_c^{3D} = 0,16$.

Bei einer kontinuierlichen zufälligen Anordnung der Kreise bzw. Kugeln, die sich beliebig durchdringen können, ergeben sich davon deutlich abweichende Werte von $p_c^{3D} = 0,68$ und $p_c^{2D} = 0,29$ [55, 56].

Die Grundlage des im Zusammenhang mit der Ionenbestrahlung zu diskutierenden allgemeinen Perkolationsproblems ist eine 3-dimensionale, homogene Schicht guter Leitfähigkeit aus der zylinderförmige Bereiche an zufälligen Positionen „ausgestanzt“ werden. Ersatzweise können auch aus einer zweidimensionalen Schicht Löcher ausgeschnitten werden, die sich überlappen. Dabei handelt es sich um ein inverses Perkolationsproblem gegenüber dem bereits beschriebenen nach Sher und Zallen. Auch hier existiert eine universelle Konstante für die Perkolationsschwelle $p_c^* \approx 0,32$, ab der in diesem Fall die Perkolation des anfänglich zusammenhän-

genden, leitenden Gebietes unterbrochen ist [57].

Die bisher beschriebenen Perkolationsprobleme beziehen sich auf den Extremfall einer Mischung von leitfähigen und isolierenden Bereichen. Um das Verhalten des elektrischen Widerstandes im Zuge der Ionenbestrahlung richtig vorauszusagen, muss ein poröses Medium zugrunde gelegt werden, in dem Einschlüsse mit höherem spezifischen Widerstand von einer gut leitenden Matrix umgeben sind.

Auch für solche Probleme gibt es Ansätze in der Literatur. Einer der ältesten geht auf J. C. Maxwell im Jahr 1954 zurück, der eine Formel für den Gesamtwiderstand eines solchen verdünnten porösen Mediums mit kugelförmigen Einschlüssen geringer Anzahl angibt. Die inhomogene Mischung aus den beiden Komponenten, die ein endliches Leitfähigkeitsverhältnis $\Lambda = \sigma_0/\sigma_p$ aufweisen, wird zur Berechnung des Widerstandes als effektives Medium betrachtet [58]. Aufgrund der Beschränkung auf die ersten Ordnungen der Virial-Entwicklung gilt die Herleitung zudem nur für geringe Konzentrationen von eingeschlossenen Bereichen. Da auch die geometrische Form des eingeschlossenen Bereiches einen Einfluss auf das Ergebnis hat, gibt es Erweiterungen für von der Zylinder- oder Kugelform abweichende Geometrien [59]. Obwohl für einige Fälle durchaus Formeln für den elektrischen Widerstand in porösen Medien existieren, lassen sich für allgemeine Probleme häufig keine analytischen Lösungen angeben. Für beliebig komplizierte Probleme muss daher im Einzelfall die Lösung der Laplace-Gleichung im inhomogenen zwei- oder dreidimensionalen Medium durch Finite-Elemente-Rechnungen bestimmt werden.

Zum Abschluss dieses Abschnittes soll noch darauf hingewiesen werden, dass sich das Perkolationsproblem im speziellen Fall der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung noch komplexer gestaltet als bisher geschildert. Die durch die Bestrahlung erzeugten Löcher besitzen keinen scharfen Rand. Das Verhältnis σ_p/σ_0 wird nur im innersten Kern des Thermal-Spikes erreicht. Mit nach außen abnehmender Defektdichte geht dieses Verhältnis gegen eins. Mangels einer exakten theoretischen Behandlung dieses Problems soll für die weitere Diskussion das empirisch gefundene Amorphisierungsgesetz (Gl. 2.18) genügen.

2.4. Ausheilverhalten von Defekten und Kristallisation amorpher Metalle

Auf die Defekte, die bei der Bestrahlung von kristallinen Metallen mit Elektronen oder Ionen entstehen, wurde in Abschnitt 2.3.2 eingegangen. Ihr Einfluss auf den elektrischen Widerstand wurde in Abschnitt 2.1 auf eine theoretische Grundlage gestellt. Demnach stellen Defekte Streuzentren für Leitungselektronen dar und verkürzen deren mittlere freie Weglänge, was sich makroskopisch in einer Widerstandserhöhung bemerkbar macht. Besonders deutlich tritt dieser Effekt bei tiefen Temperaturen hervor, wo er sich aufgrund der fehlenden Streuung der Elektronen an Phononen direkt auf den Restwiderstand auswirkt.

Nicht berücksichtigt wurde bisher, dass ein Festkörper sich nur bei einer bestimmten Defektdichte im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ist die Defektdichte in einem metallischen Kristallgitter größer, als es das thermodynamische Gleichgewicht erlaubt, finden bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes Ausheilvorgänge statt, die die Anzahl der Defekte verringern. Mit der Defektdichte unterliegt auch der Restwiderstand starken Änderungen, die sehr stark von der Anlasstemperatur abhängen. Diesen Prozessen widmet sich dieser Abschnitt.

2.4.1. Ausheilen von Defekten

Durch die Bestrahlung eines Festkörpers mit hochenergetischen Elektronen oder Ionen kann die Defektdichte weit über den thermodynamischen Gleichgewichtszustand hinaus erhöht werden. Führt man die Bestrahlung bei sehr tiefen Temperaturen, in der Nähe des absoluten Nullpunktes durch, verläuft der Übergang in den Gleichgewichtszustand sehr langsam.

Bereits bei geringen Temperaturerhöhungen heilt ein Teil der durch die Ionenbestrahlung erzeugten Defekte wieder aus. Da dies mit einer Widerstandsabnahme verbunden ist, bezeichnet man diesen Prozess als Widerstandserholung. In der sogenannten Widerstandserholungsstufe I (resistance recovery stage I) im Tieftemperaturbereich von wenigen zehn Kelvin heilen bevorzugt einfache Frenkeldefekte aus. Bestimmte Zwischengitteratome besitzen eine sehr niedrige Aktivierungsenergie, so dass sie bereits bei geringer Temperatur beweglich werden und mit einer Gitterfehlstelle in der näheren Umgebung rekombinieren (close pair recovery) [12, 47].

Weitere Defekte heilen bei höheren Temperaturen aus und werden den Widerstandserholungsstufen von II bis V zugeordnet [12, 41]. Der thermisch aktivierte Ausheilprozess einer ganzen Hierarchie von Defekten mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien ist die prinzipielle Ursache dafür, dass sich der Ausheilvorgang über diesen weiten Temperaturbereich erstreckt.

Das Auftreten von scharfen Erholungsstufen wird üblicherweise nur bei der Bestrahlung mit Elektronen beobachtet, bei der Frenkelpaare erzeugt werden. Quantifiziert werden können diese Defekte, die für die jeweiligen Erholungsstufen verantwortlich sind, in einem isochronen Anlassexperiment. Dabei wird die Temperatur, ausgehend von der Bestrahlungstemperatur T_B, in definierten Schritten auf die Anlasstemperatur T_A erhöht und eine konstante Zeitdauer (isochron) auf der höheren Temperatur belassen. Nach Verringerung der Temperatur auf T_B wird im Anschluss der Widerstand bestimmt. Durch Auftragung dieses Widerstandes über der Anlasstemperatur T_A erhält man die Anlasskurve. Aus ihr kann die Aktivierungsenergie der Defekte mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Wählt man beim Anlassen kleine, Temperaturschritte sind häufig auch noch Unterstufen auflösbar (z. B. IIa bis IId) [12].

Etwas anders sind die Verhältnisse bei der Ionenbestrahlung. Aufgrund der großen

Komplexität der erzeugten Defekte sind die Widerstandserholungsstufen wesentlich unschärfer und können häufig nicht voneinander getrennt werden.

Unter isothermen Bedingungen kann das Ausheilen eines Defekttyps (z. B. Stage I_B) im einfachsten Fall durch eine Reaktionskinetik erster Ordnung nach Gleichung 2.20 beschrieben werden [47]:

$$-\frac{dC}{dt} = C\nu_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) = \frac{C}{\tau} \tag{2.20}$$

C gibt die Konzentration des Defekttyps an, ν_0 die Anlauffrequenz und E_A die Aktivierungsenergie. Als Lösung dieser Gleichung ergibt sich ein exponentielles Zerfallsgesetz:

$$C(t) = C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{2.21}$$

Die Abnahme der Defektkonzentration ist durch die Zeitkonstante $\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$ festgelegt.

Für kompliziertere Defektzustände reicht dieses einfache Arrhenius-Modell zur Beschreibung der Widerstandserholung nicht mehr aus. In diesem Fall muss die zeitliche Entwicklung der Defektkonzentration durch ein Gesetz höherer Ordnung oder durch eine Überlagerung mehrerer Kurven erster Ordnung beschrieben werden.

2.4.2. Die Kohlrauschrelaxation

Komplexe Relaxationsvorgänge in elektrischen Systemen wurden bereits 1854 von Kohlrausch untersucht. Die zeitabhängige Entladungskurve einer Leidener Flasche (Kondensator) wurde durch die unter dem Namen Kohlrausch-William-Watts-Gesetz bekannte Relaxationsgleichung 2.22, – oder auch „stretched exponential“ – für $0 < \beta < 1$ beschreiben.

$$\Phi(t) = \exp(-(t/\tau))^{\beta} \tag{2.22}$$

Da ein Vielzahl von Relaxationsvorgängen dieses Nicht-Arrhenius-Verhalten zeigen und der Exponent β häufig die „magischen“ Werte 1/3, 1/2 und 3/5 annimmt, wurde dies als Hinweis auf ein universelles Prinzip gewertet. Ähnlich wie schon beim 1/f-Rauschen, dem ebenfalls lange eine universelle Gesetzmäßigkeit unterstellt wurde, konnte auch für die Kohlrauschrelaxation im Laufe der Zeit eine größere Anzahl von mikroskopischen Modellen gefunden werden, die auf ein Relaxationsverhalten führen, das durch eine „stretched exponential“ beschrieben werden kann.

Ein erstklassiger Übersichtsartikel, der das Auftreten der „stretched exponential“ in einer Vielzahl von unterschiedlichen Systemen behandelt, wurde von J. C. Phillips verfasst [60]. Auf eines der dort vorgestellten Modelle, das direkt auf das Problem der Widerstandserholung nach der Ionenbestrahlung von Metallfilmen

angewandt werden kann, soll an dieser Stelle ausführlicher eingegangen werden.

Das Trapping-Model verknüpft den Exponenten β mit einem mikroskopischen Mechanismus. Im Rahmen dieses Modells ist die Ursache der „stretched exponential“ einfach zu verstehen. Ursprünglich wurde das Trapping-Modell [60, 61] für elektronische Systeme zur Beschreibung von exzitonischen Relaxationen entwickelt, kann aber auch auf die molekulare bzw. atomare Relaxation angewandt werden. Die elektronischen Rekombinationszentren, in denen angeregte Elektronen (excitations) mit Löchern (sinks oder traps) rekombinieren, werden zu Relaxationszentren, in denen Frenkelpaare, bestehend aus Fehlstellen (vacancies) und Zwischengitteratomen (interstitials), annihilieren. Ursache der Defektrelaxation in Festkörpern ist eine thermisch aktivierte Diffusion von Zwischengitteratomen oder auch Fehlstellen (deutlich größere Aktivierungsenergie) bis diese miteinander rekombinieren.

Ausgehend von einer komplizierten Anordnung von Zwischengitteratomen und Fehlstellen (traps) basiert das Trappingmodell auf einer hierarchischen Annihilation. Am schnellsten rekombinieren Fehlstellen und eng benachbarte Zwischengitteratome (close frenkel pairs). Nachdem deren Dichte drastisch abgenommen hat, dominiert das Ausheilen von weiter entfernten Frenkelpaaren den Relaxationsprozess. Dies hat zur Folge, dass der Relaxationsprozess sich wie eine gestreckte Exponentialfunktion verhält und immer langsamer vonstatten geht.

Die mathematische Ableitung des Trapping-Modells basiert auf der Diffusion von Zwischengitteratomen im d*-dimensionalen Konfigurationsraum. Die Lösung der Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz) mit einer anfänglich Poisson-verteilten Trapdichte führt zu Gleichung 2.23, nach der sich der Exponent β einzig aus der Dimension d^* des Konfigurationsraumes ergibt.

$$\beta = d^*/(d^* + 2) \tag{2.23}$$

Für die Dimensionen $d^* = 1, 2, 3, 4$ nimmt β die „magischen“ Werte 1/3, 1/2, 2/5 und 2/3 an.

Ein anderer Ansatz, der ebenfalls auf die Kohlrauschrelaxation führt, beruht auf einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien. Die Überlagerung von exponentiellen Relaxationsprozessen 1. Ordnung mit einer breiten Verteilung von Zeitkonstanten kann nach Gleichung 2.24 ebenfalls durch eine „stretched exponential“ beschrieben werden [62, 63].

$$\Phi(t) = \int_0^\infty \rho(k) e^{-kt} dk = \exp(-(t/\tau))^\beta \tag{2.24}$$

Im speziellen Fall einer Log-Normal-Verteilung ergibt sich eine „stretched exponential“ mit einem Koeffizienten $\beta = 1/2$ [63].

2.4.3. Anlassverhalten metallischer Gläser

Der amorphe Zustand wird häufig auch als metastabil bezeichnet, da ihn eine Energiebarriere vom absoluten Minimum in der freien Energie trennt, welches erst im kristallinen Zustand erreicht wird.

Solange im metastabilen Gleichgewichtszustand das lokale Minimum der freien Energie noch nicht erreicht ist, finden ähnlich wie bei den kristallinen Metallen auch im metallischen Glas irreversible Relaxationsprozesse statt, die zu einer Verringerung der freien Energie führen. Die dabei auftretende strukturelle Relaxation ist mit einer Verringerung des sogenannten freien Volumens verbunden und führt zu irreversiblen Veränderungen des Strukturfaktors $S(K)$ [64]. Das freie Volumen kann als Störung der energetisch günstigsten Anordnung der Atome im amorphen Zustand angesehen werden und nimmt im amorphen Material die Rolle von Defekten im Kristall ein.

Da auch das Ausheilen von freiem Volumen auf einem thermisch aktivierten Prozess beruht [65], kann durch Anlassen auf eine erhöhte Temperatur die im Glas sehr langsam ablaufende Relaxation beschleunigt werden. Dabei wird schließlich ein relaxierter amorpher Zustand erreicht, der näher am Gleichgewichtszustand des ideal amorphen Zustandes mit minimalem freien Volumen liegt [66].

2.4.4. Kristallisation amorpher Metalle

Erhöht man die Temperatur beim Anlassen über die Kristallisationstemperatur T_x, so wird die Energiebarriere, die den amorphen vom kristallinen Zustand trennt, überschritten und das amorphe Material beginnt zu kristallisieren.

Im Fall von $AuIn_2$ handelt es sich um eine polymorphe Kristallisation in die CaF_2-Kristallstruktur. Das bedeutet, beim Unordnungs-Ordnungs-Übergang finden keine Veränderungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung statt. Eine Kristallisation dieses Typs wird vor allem bei reinen Metallen oder bei Legierungen beobachtet, deren stöchiometrische Zusammensetzung ungefähr der einer intermetallischen Phase entspricht.

Bei diesem strukturellen Phasenübergang von amorph nach kristallin ändern sich mit der atomaren Struktur auch viele weitere physikalische Eigenschaften wie z. B. die spezifische Wärmekapazität, die optische Transmission und die Reflexionseigenschaften [67], der spezifische elektrische Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient (TCR) [68, 19, 69]. Diese Eigenschaften können verwendet werden, um solche Kristallisationsprozesse zu untersuchen.

Für das zeitliche Verhalten der Kristallisation gibt es eine phänomenologische Beschreibung. Im isothermen Fall kann die zeitliche Zunahme des kristallinen Volumenanteils durch die Kolmogorov-Johnson-Avrami-Mehl-Gleichung (KJMA) beschrieben werden.

$$V_c(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{t_0}\right)^p \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B\,T}\right)\right) \tag{2.25}$$

Die KJMA-Gleichung ähnelt der Gleichung 2.21 mit der schon die Reaktionskinetik beim Ausheilen von punktförmigen Defekten beschrieben wird. Die thermische Aktivierung wird durch den Boltzmannfaktor beschrieben, zusätzlich enthält die Zeit einen Exponenten p. Dieser sogenannte Avramiexponent erlaubt Aussagen über den zugrundeliegenden Nukleationsprozess. Im Wesentlichen wird zwischen zwei Modellen unterschieden: a) dem „site saturated growth mode“ und b) der „continuous nucleation“. Je nach Modell nimmt der Parameter p für einen 1-, 2- oder 3-dimensionalen Nukleationsmechanismus im Falle von a) die Werte $p = 1$, 2 und im Fall b) die Werte $p = 2$, 3 oder 4 an [70, 71, 72, 73].

Wie bereits bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung beobachtet wurde, nimmt in intermetallischen Verbindungen mit dem amorphen Volumen auch der elektrische Widerstand zu. Das zeitliche Verhalten der Widerstandsabnahme beim umgekehrten Prozess, der Kristallisation, kann somit ebenfalls durch das Kolmogorov-Johnson-Avrami-Mehl-Gesetz 2.25 beschrieben werden.

2.4.5. 1/f-Rauschen in kristallinen und amorphen Metallen

Nachdem in den vorausgehenden Abschnitten ausführlich auf Defekte und ihr Einfluss auf den elektrischen Widerstand abgehandelt wurde, soll an dieser Stelle nochmals genauer auf die Natur des 1/f-Rauschens eingegangen werden. Die bei der Bestrahlung erzeugten Defekte, von denen bisher die Rede war, werden als „statisch“ bezeichnet, obwohl sie bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt in Form von Relaxationsprozessen durchaus ein dynamisches Verhalten zeigen.

Für das 1/f-Rauschen sind die sogenannten „mobilen“ Defekte verantwortlich. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um Zwischengitteratome, die im Kristallgitter beweglich sind und zwischen verschiedenen Zwischengitterplätzen umher diffundieren. Natürlich sind diese Zwischengitteratome dieselben, die auch beim Ausheilvorgang eine Rolle spielen, doch fehlt ihnen das entscheidende Gegenstück – die Leerstelle – um rekombinieren zu können. Bei thermischer Aktivierung ist daher ein Teil der Zwischengitteratome beweglich. Falls sie an verschiedenen Zwischengitterplätzen unterschiedlich zum elektrischen Widerstand beitragen, führt dies zu Widerstandsfluktuationen.

Ein mittlerweile anerkanntes Modell, welches das 1/f-Rauschen auf die von den „mobilen“ Defekten verursachten mikroskopischen Widerstandsfluktuationen zurückführt, wurde von Dutta, Dimon und Horn bereits vor 25 Jahren vorgestellt [74, 22].

Die Widerstandsfluktuationen werden dabei als zufällige, voneinander unabhängige Einzelprozesse angesehen. Die Theorie geht von Einzelprozessen aus, deren Autokorrelationsfunktion $\phi_e(t)$ durch ein exponentielles Zerfallsgesetz mit einer

charakteristischen Zeitkonstante τ nach Gleichung 2.26 beschrieben werden kann:

$$\phi_e(t) \propto e^{-|t|/\tau} \,. \tag{2.26}$$

Die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion ergibt als Folge des Debye-Lorentz-Spektrum nach Gleichung 2.27:

$$S_e(\omega) \propto \frac{\tau}{\omega^2\tau^2 + 1} \,. \tag{2.27}$$

In einem realen Festkörper finden sehr viele solcher Prozesse mit einer breiten Verteilung von Relaxationszeiten τ zur gleichen Zeit statt.

Unter Berücksichtigung einer Verteilungsfunktion $D(\tau)$ für die Relaxationszeiten erhält man das Leistungsdichtespektrum $S(\omega)$ durch Überlagerung aller Einzelprozesse nach Gleichung 2.28:

$$S(\omega) \propto \int \frac{\tau}{\omega^2\tau^2 + 1} D(\tau) d\tau \,. \tag{2.28}$$

Somit wird die Form des Spektrum durch die Verteilungsfunktion bestimmt. Im Fall, dass $D(\tau) \propto \tau^{-1}$ gilt, ergibt sich aus 2.28 ein $1/\omega$-Verlauf [75].

Geht man von einer thermischen Aktivierung der Defekte aus, erhält man den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E_A und charakteristischer Zeitkonstante τ über einen Boltzmannfaktor nach Gleichung 2.29:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A/k_BT) \,. \tag{2.29}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 2.28 führt man die Ursache des 1/f-Rauschens auf eine Verteilungsfunktion $D(E_A)$ von Aktivierungsenergien für die mobilen Defekte zurück.

Für den Fall, dass sich die Anzahl der Defekte mit der Temperatur nicht ändert und somit auch $D(E_A)$ temperaturunabhängig ist, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des 1/f-Rauschens ein linearer Zusammenhang nach Gleichung 2.30 [22, 76].

$$S(\omega, T) \sim k_BT \frac{D(E_A)}{\omega} \tag{2.30}$$

Im Allgemeinen gilt aber für $D(E_A)$ dasselbe wie für die entsprechenden Aktivierungsenergien der statischen Defekte, und die ist eben nicht unabhängig von der Probentemperatur. So finden bei den „mobilen“ Defekten ebenfalls Ausheilvorgänge statt, die dazu führen, dass ein Teil dieser Defekte nicht mehr zum 1/f-Rauschen beiträgt. Ein solches Verhalten konnte schon sehr früh beobachtet werden [77]. So wie man die Aktivierungsenergieverteilung im Fall der statischen Defekte bestimmen kann, kann diese auch für die mobilen Defekte in Anlassexperimenten nach dem Modell von Dutta, Dimon und Horn bestimmt werden. In

einer Reihe von Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergiespektren von mobilen und statischen Defekten nicht übereinstimmen und für die mobilen Defekte zusätzliche Stufen beobachtet werden [78, 79].

3. Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel enthält eine Beschreibung der grundlegenden experimentellen Voraussetzungen, auf der diese Arbeit beruht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden am 350 keV Ionenimplanter der Abteilung Festkörperphysik durchgeführt. Nach der Beschreibung der Probenpräparation und -charakterisierung werden der verwendete Ionenbeschleuniger und der Bestrahlungskryostat, in dem die Experimente durchgeführt wurden, vorgestellt. Abschließend werden die unter in situ Bedingungen eingesetzten Messmethoden ausführlich beschrieben. Dies betrifft die Möglichkeiten zur Widerstandsmessung am Bestrahlungskryostat bei tiefen Temperaturen, die verfeinert und ausgebaut wurden und die Messapparatur zur Messung des 1/f-Rauschens. Diese Messtechnik wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit [20] aufgebaut und zu Beginn dieser Arbeit am Ionenbeschleuniger als in situ Messtechnik installiert.

3.1. Die Probenpräparation

3.1.1. Die intermetallische Verbindung $AuIn_2$

Die Legierung aus den beiden Elementen Gold und Indium bildet für zwei verschiedene Stöchiometrien intermetallische Phasen aus. Für Gold und Indium zu gleichen Teilen bildet sich AuIn mit einer triklinen Gitterstruktur. Das in dieser Arbeit verwendete $AuIn_2$ kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc) des Kalziumfluorids mit der Raumgruppe fm3m.

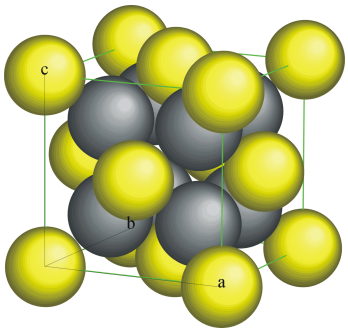

Abbildung 3.1.: Einheitszelle des $AuIn_2$-Kristallgitters.

Mehrere Autoren [80, 81, 82] geben nahezu übereinstimmend für das fcc-Gitter des $AuIn_2$ einen Gitterparameter von $6,5075 \pm 0,01\,\text{Å}$ an. Kristallines $AuIn_2$ besitzt bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von $\rho = 8\,\mu\Omega\text{cm}$, es sind Restwiderstandsverhältnisse (RRR) von bis zu 60 erreichbar [83].

3.1.2. Das Aufdampfverfahren

In einem ersten Schritt wird die $AuIn_2$-Mutterlegierung als ca. 3 g schweres Pellet hergestellt. Die Reinstmetalle Gold und Indium werden im zur gewünschten Stöchiometrie passenden Massenverhältnis in einem Bornitridtiegel durch einen

Elektronenstrahlverdampfer zusammengeschmolzen. Dieser Prozess geschieht in einem Hochvakuum (ca. 10^{-6} mbar) und ist (Dauer 10 s) so schnell, dass die Stöchiometrieänderung durch das schnellere Verdampfen der Komponente mit höherem Dampfdruck vernachlässigbar ist. Die nach dem Zusammenschmelzen erhaltene bläulich-silbrig glänzende Mutterlegierung wird durch mehrmaliges Zermörsern und Sieben zu einem feinkörnigen Pulver zermahlen.

Dieses Pulver dient als Ausgangsmaterial für die weitere Herstellung von dünnen $AuIn_2$-Schichten in einem Flashverdampfer. Durch die Technik des Flashverdampfens wird die stöchiometrische Übertragung von der Mutterlegierung auf das Substrat sichergestellt. Man lässt dabei Pulver aus einem rotierenden Drehrohr mit Innengewinde auf ein glühendes Tantal Schiffchen fallen, wo es schlagartig verdampft und auf der darüber liegenden Probe kondensiert. Durch die zusätzliche Verwendung einer Kühlfalle konnte im Aufdampfkryostat ein Druck von ca. 10^{-8} mbar erreicht werden. Die Schichtdicke wird mit einem kommerziellen Schwingquarzsystem kontrolliert.



Abbildung 3.2.: Geometrie der strukturierten $AuIn_2$-Probe.

Bei jeder Probenpräparation wurden gleichzeitig auf einem gemeinsamen Probenhalter zwei Proben auf Saphirsubstraten hergestellt. Die Probe für die Widerstands- und Rauschuntersuchungen wurde durch eine Schlitzmaske (3 mm $\times$ 180 μm) als Brücke auf ein mit Goldleiterbahnen und 6 Kontaktpads vorstrukturiertes Substrat aufgedampft. Die Geometrie der fertigen Probe ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Ein zweites unstrukturiertes Saphirsubstrat wurde als Referenzprobe vollständig bedampft.

Durch das Vermessen der Referenzprobe mit den in der Abteilung zugänglichen Methoden Rutherford-Backscattering (RBS) und Röngendiffraktometrie (XRD) konnten mit großer Genauigkeit Schichtdicke, Stöchiometrie und Kristallstruktur bestimmt werden. Die Messungen an einer Referenzprobe sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Aus dem Röntgenspektrum in 3.3 a) ergibt sich aus der Lage der Hauptpeaks eine Gitterkonstante von $(6,5 \pm 0,1)$ Å. Die Auswertung der Peakbreiten liefert nach der Scherrer-Formel [18] für die mittlere Korngröße einen Wert von (300 ± 70) Å. Durch Anpassung an das gemessene RBS-Spektrum in Abbildung 3.3 b) mit dem Simulationsprogramm RUMP [1] findet man eine Zusammensetzung von Au34In66 und eine Schichtdicke von 40 nm mit einer Unsicherheit von 5%.

[1] RUMP, Genplot. 1996 Computer Graphic Service(CGS), Ltd. http:\\www.genplot.com

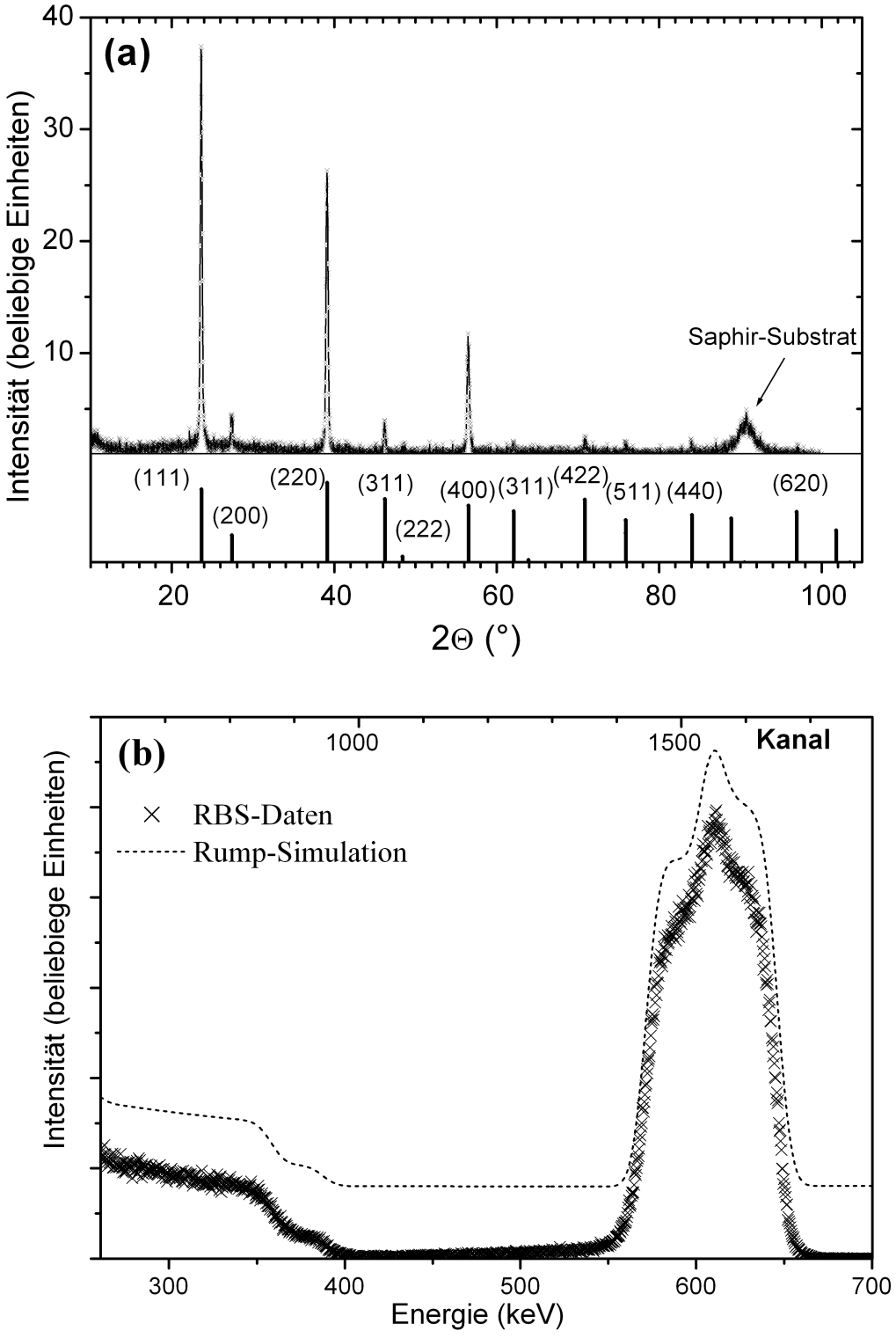

Abbildung 3.3.: a) Röntgenspektrum eines 40 nm dicken bei RT flashverdampften $AuIn_2$-Referenzfilmes. b) RBS-Spektrum derselben Referenzprobe mit der nach oben abgesetzten gestrichelten RUMP-Anpassung.

3.2. Der Ionenbeschleuniger

Bei der Maschine, an der die Bestrahlungsexperimente durchgeführt wurden, handelt es sich um einen 350 kV Ionenimplanter der Firma Highvoltage. Aufbau und Funktionsweise der Anlage sollen an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

Der Kern der Anlage ist der Beschleunigerkopf, der sich zusammen mit der Hochspannungseinheit und dem Motorgenerator in einem vom restlichen Raum abgetrennten, klimatisierbaren Bereich befindet. Die wesentlichen Komponenten dieses Teils der Anlage sind in der Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

Im Beschleunigerkopf befindet sich die Ionenquelle, in der die zur Bestrahlung benötigten Ionen erzeugt und mit einer Spannung von 30 kV vorbeschleunigt werden.

Für die Erzeugung der Ionen können zwei verschieden Quellentypen verwendet werden. Die Kaltkathoden-Ionenquelle (Penning-Ion-Source SO-60) der Firma High Voltage ermöglicht hohe Ionenflüsse bei gasförmigen Ausgangsstoffen. Für viele Bestrahlungsexperimente werden Edelgasionen verwendet; hierfür, aber auch für Sauerstoff- oder Stickstoffionen eignet sich diese Quelle hervorragend und wird primär eingesetzt. Benötigt man für ein Implantationsexperiment andere Ionensorten, deren Ausgangsmaterial nur als Feststoff vorliegt, kann eine Heißkathoden-Ionenquelle vom Typ Sidenius verwendet werden. In der Quelle wird das Ausgangsmaterial in einem Ofen erhitzt, um den Dampfdruck zu erhöhen. Elektronen die aus einer geheizten Kathode gegen eine Anode beschleunigt werden, erzeugen zusammen mit einem Hilfsgas (z.B. Argon oder Stickstoff) ein Plasma, das auch Ionen des in der Sideniusquelle verdampften Ausgangsmaterials enthält.

Der mit 30 kV vorbeschleunigte Ionenstrahl durchläuft direkt nach dem Verlassen der Ionenquelle durch eine Lochblende eine elektrostatische Linse, die der Strahlformung und Fokussierung auf den Eintrittsspalt des nachfolgenden Massenseparators dient.

Der Massenseparator besteht aus einer Magnetspule und einem um 90° abgewinkelten Strahlrohr. Durch ein senkrecht zur Bahnebene des Ionenstrahls angelegtes Magnetfeld verfolgen nur die Ionen, die das Ladungs- zu Masseverhältnis der gewünschten Ionensorte besitzen, die durch den Krümmungsradius des Strahlrohrs vorgegebene Bahn und verlassen den Massenseparator durch eine Schlitzblende.

In der nachfolgenden Beschleunigungsstrecke erreichen die selektierten Ionen nach Durchlaufen einer Potentialdifferenz von maximal 320 kV ihre Endenergie.

Über einen Umschaltmagneten (Switcher) am Ausgang der Beschleunigungsstrecke kann der Strahl in eines von drei Strahlrohren gelenkt werden, an deren Enden sich jeweils die Experimentaufbauten befinden. Jedes Strahlrohr besitzt ein elektrostatisches Linsensystem zur Fokussierung des Ionenstrahls und eine kleine Kammer mit verschiedenen Blenden sowie Fluoreszenzschirm und Faradaycup zur Strahlanalyse. Ein zweites Linsensystem erlaubt eine weitere Fokussierung des Ionenstrahls auf die Probe. Durch eine Beamsweep-Einheit können mit dem

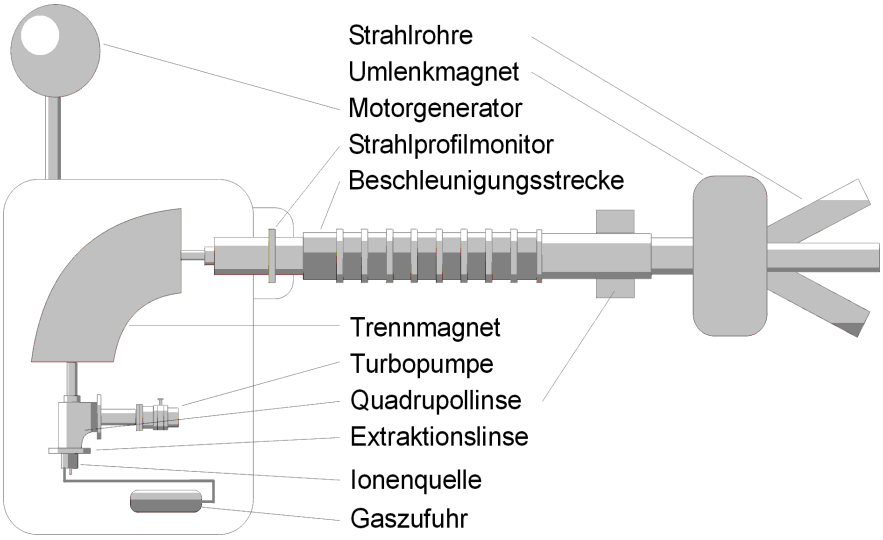

Abbildung 3.4.: Schematische Zeichnung des Beschleunigerkopfes. Aus [67].

Ionenstrahl auch größere Flächen abgerastert und homogen bestrahlt werden.

Während einer Bestrahlung wird die Ionenfluenz, die Anzahl der Ionen pro Fläche, mit einem sogenannten Faradaycup gemessen. Ionen, die in diesen gegen die Umgebung isolierten, metallischen Hohlzylinder durch eine Lochblende mit definierter Öffnung einfallen, erzeugen einen Strom, der mit einem empfindlichen Elektrometer gemessen wird. Durch Integration des Ionenstroms wird unter Berücksichtigung des Ionisierungsgrades der Ionen über die Blendenfläche die Fluenz bestimmt.

3.3. Der Bestrahlungskryostat

Um das Rauschen und den Widerstand in Kombination mit der Ionenbestrahlung bei tiefen Temperaturen messen zu können, musste ein bereits vorhandener Einsatz für die sogenannte RT-Kammer am mittleren Strahlrohr modifiziert werden. Dieser Einsatz besteht aus einem hohlen Kupferquader, der von oben mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann.

Der Probenhalter in seiner bisherigen Form war lediglich für Bestrahlungsexperimente bei einer Temperatur von 77 K ohne besondere Anforderungen an die Temperaturkonstanz vorgesehen. Mit gefülltem Kupferblock konnte eine Temperatur unter 100 K maximal eine Stunde aufrecht erhalten werden.

Für die Rauschexperimente mussten zusätzliche, strenge Anforderungen an die Kühlmöglichkeit gestellt werden. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen auf den Probenwiderstand zu minimieren, war es nötig, eine Temperaturkonstanz von mindestens 5 mK zu erreichen. Zudem sollten außer einer Temperatur von 77 K auch noch andere Temperaturen bei ähnlicher Stabilität erreicht werden können.

Auf den Kupferblock wurde ein Probenhalter aufgesetzt (siehe Abbildung 3.5), mit dem die Messprobe über Kontaktstifte einfach kontaktiert und gleichzeitig bestrahlt werden kann. Eine Edelstahlschraube als thermische Impedanz trennt den Probenhalter vom Kühlblock. Ein auf dem Probenhalter in Probennähe befestigter Pt-100 Temperatursensor und ein kleiner Heizer bilden zusammen mit einem Lakeshore-Temperaturcontroller einen Regelkreis. Durch die Einstellung geeigneter PID-Parameter ist es möglich, z. B. eine Temperatur auf 80 ± 0.005 K konstant zu halten.

Um die Probe lange genug kalt halten zu können (über mehrere Tage), wurden die Stickstoffkanne und der Bestrahlungskryostat über einen speziell konstruierten Heber miteinander verbunden. Indem man eine 100 l Stickstoffkanne als LN_2-Vorratsgefäß benutzt und den flüssigen Stickstoff mit fein dosierter Pumpleistung über den Heber durch den Kühlblock zieht, gelang es, die Probe über eine ausreichend lange Zeit von 24-36 Stunden kalt zu halten. Durch zwischenzeitliches Nachfüllen der Vorratskanne sind auch längere Messzeiten realisierbar. Für einige Experimente war es notwendig, eine Temperatur von 80 K über einen Zeitraum von 14 Tagen aufrecht zu erhalten.

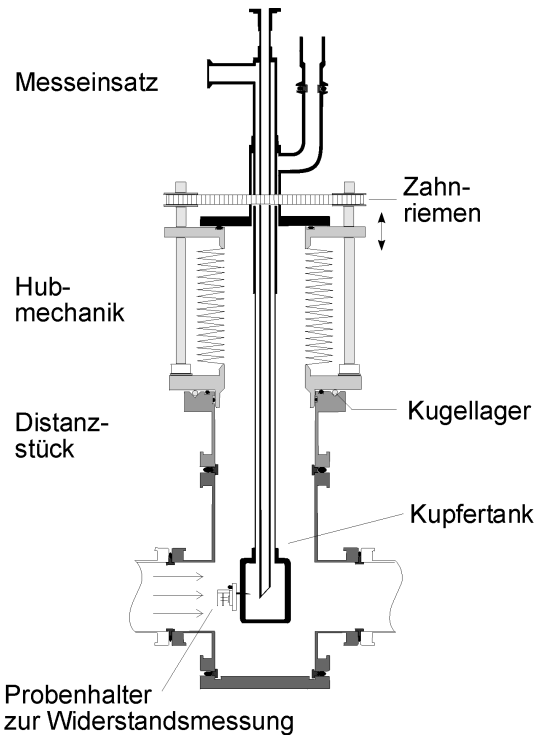

Abbildung 3.5.: Zeichnung des Kühleinsatzes [67] mit aufgesetztem Probenhalter.

Durch die Heberkonstruktion kann auch flüssiges Helium als Kühlmittel eingesetzt werden. Trotz fehlender Abschirmbecher und hohem Wärmeeintrag wegen der starken, bauartbedingten thermischen Ankopplung nach außen lassen sich Temperaturen von 30-35 K erreichen.

3.3.1. In situ Widerstandsmessung

In der Bestrahlungskammer kann der elektrische Widerstand der Probe gemessen werden. Gleichzeitig wird die Temperatur in Probennähe durch ein Pt-100 Sensorelement bestimmt. Die Probe und der Pt-100 Temperatursensor sind in Vierpunktgeometrie verdrahtet. Der Messstrom wird durch zwei unabhängige Konstantstromquellen vom Typ Burster Digistant bereitgestellt. Die über den Proben abfallenden Spannungen werden über zwei Keithley Multimeter vom Typ 196 und 195A gemessen. Beide Messgeräte sind über GPIB-Schnittstellen mit einem Rechner verbunden. Temperatur- und Widerstandsverlauf werden von einem für diesen Zweck erstellten Testpoint-Messprogramm mitprotokolliert. Für die Wi-

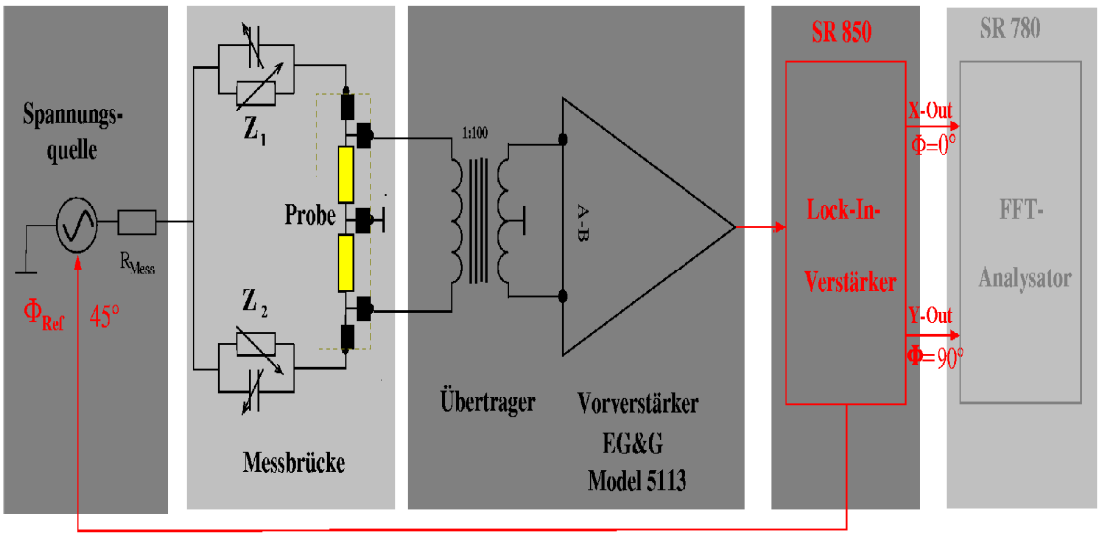

Abbildung 3.6.: Blockschaltung der Rauschmessapparatur nach der 2-Phasen-AC-Korrelationsmethode zur Unterdrückung des thermischen Nyquist-Rauschens.

derstandsmessungen in Kombination mit Ionenbestrahlungen wird eine Schlitzblende über der Brückenstruktur platziert, um die Kontakte und Zuleitungen vor der Ionenbestrahlung zu schützen. Während einer Bestrahlung wurde auch der Ionenfluss mittels eines oberhalb der Probe befindlichen Faraday-Cups bestimmt. Um die Fluenz zu erhalten, werden die über den Cup aufgenommenen Ladungen von einem Stromintegrator aufsummiert und über ein mechanisches Zählwerk zur Anzeige gebracht. Durch die Verwendung einer „Beamsweep“-Einheit zur horizontalen und vertikalen Ablenkung des Ionenstrahls konnte dieser über eine größere Fläche geführt werden, um eine homogene Bestrahlung über Probe und Cup zu gewährleisten.

Um direkt die Widerstandsänderung über der Fluenz mitprotokollieren zu können, wurde der externe Zählerausgang des Strom-Integrators an eine AD/DA-Wandlerkarte im Messrechner angeschlossen. Das Testpoint-Messprogramm wurde um die entsprechenden Funktionen erweitert.

3.4. Die Rauschmesstechnik

Um das 1/f-Rauschen, das durch „mobile“ Defekte in Metallfilmen erzeugt wird, messen zu können, sind zwei grundsätzliche Probleme zu lösen. Das erste Problem ist offensichtlich. Da die Widerstandsfluktuationen sehr klein sind, muss die Messtechnik extrem empfindlich sein. Höchste Empfindlichkeit kann erreicht werden, indem äußere Störungen unterdrückt werden und indem das Rauschen der aktiven Messkomponenten durch geeignete Rauschanpassung auf ein Minimum reduziert wird. Das zweite Problem betrifft das thermische Nyquist-Rauschen der Messprobe selbst, welches das Rauschspektrum gegenüber dem in Metallen sehr kleinen 1/f-Rauschen bereits bei Frequenzen größer als 1 Hz dominiert.

Die während einer Diplomarbeit, nach dem Vorbild der Messapparatur einer Stuttgarter Gruppe [79], aufgebaute Messapparatur [20] beruht auf einem Korrelationsverfahren. Durch einen Mittelungsprozess bei der Aufnahme des verstärkten Messsignals kann das 1/f-Rauschen weit unterhalb des durch Nyquist- und Verstärkerrauschen verursachten „weißen“ Untergrunds im Rauschleistungsdichtespektrum nachgewiesen werden. Das Messprinzip, die phasensensitive Wechselstromkorrelationsmethode, im Wesentlichen auf zwei Veröffentlichungen basierend [84, 85], wird im Detail anhand des in Abbildung 3.6 dargestellten Schemas erläutert. Mit dieser Messaparatur wird eine relative Empfindlichkeit von $\frac{\Delta R}{R} = 10^{-10}$ oder absolut $10^{-8}\,\Omega$ bei einem typischen Probenwiderstand von $100\,\Omega$ erreicht.

Das zentrale Element bildet eine mit einer Wechselspannung gespeiste Wheatstone-Brücke. Die strukturierte Probe befindet sich im Inneren des Tieftemperaturkryostaten und bildet mit ihren beiden Ästen einen Teil der Messbrücke. Der zweite Teil besteht aus zwei temperaturstabilen 7-stelligen Widerstandsdekaden (Burster), die über Low-Noise-Koaxialkabel mit der Probe verbunden sind. Mit den beiden Dekaden und einer parallelgeschalteten Präzisions-Drehkapazität können noch relative Widerstandsdifferenzen in den beiden Probenästen von 10 ppm abgeglichen werden. Die über der gesamten Probe an den Spannungsabgriffen gemessene Abgleichspannung enthält neben dem nunmehr durch den Abgleich sehr kleinen Offset nur noch die von den beiden Probenästen stammenden, mit dem Messstrom modulierten Widerstandsfluktuationen. Die nachfolgende, durch einen vorgeschalteten Transformator rauschangepasste Differenzverstärkereinheit (mit einer Verstärkung von 10^5) führt das Signal inklusive überlagertem Nyquistrauschen den Differenzeingängen eines Lock-In-Verstärkers zu. Dieser Lock-In-Verstärker liefert aus seinem internen Referenzoszillator das Eingangssignal für die Wheatstone-Messbrücke und führt je eine Demodulation des Messsignals in Phase mit dem Referenzsignal und 90° dazu phasenverschoben durch. Man erhält zwei demodulierte Signale an den Ausgängen des Lock-In-Verstärkers, die mit X und Y in der Abbildung bezeichnet sind. Im phasenrichtig demodulierten Signal sind die Widerstandsfluktuationen der Messprobe enthalten. Das weiße Untergrundrauschen verteilt sich auf beide Ausgänge. Durch eine Phasenverschiebung des Referenzoszillators um 45° erreicht man, dass beide Ausgänge die Widerstandsfluktuationen mit gleicher Amplitude korreliert zueinander enthalten, während das Untergrundrauschen statistisch und unkorreliert auftritt.

Aus den demodulierten Signalen der beiden Ausgangskanäle des Lock-In-Verstärkers werden durch den Spektrumanalysator Kreuzspektren berechnet. Durch die Mittelung mehrerer aufeinanderfolgender Kreuzspektren erreicht man, dass sich die unkorrelierten Anteile aus Nyquist- und Verstärkerrauschen wegmitteln und nur die von den Widerstandsfluktuationen im Film stammenden Anteile im Spektrum als 1/f-Rauschen übrig bleiben. Um die tatsächliche Rauschleistung richtig wiederzugeben, muss das gemittelte Kreuzspektrum mit einem Faktor 2 multipliziert werden, da aufgrund der Phasenverschiebung von 45° die Signale, die an die Eingänge des Spektrumanalysators gelangen, nur halb so groß sind [79].

Weitere Details zur Rauschmessapparatur können in der bereits erwähnten Diplomarbeit [20] nachgelesen werden. In dieser Arbeit ist auch eine ausführliche Anleitung zur Durchführung der 1/f-Rauschmessungen mit dieser Apparatur enthalten.

4. Der elektrische Widerstand von $AuIn_2$ unter dem Einfluss der Ionenbestrahlung

Bei der Ionenbestrahlung hat man die Möglichkeit, eine schrittweise Transformation eines kristallinen in ein amorphes Metall herbei zu führen. Damit verfügt man über ein sehr leistungsfähiges Werkzeug, um partiell amorphe Metalle mit variablem amorphem Anteil herzustellen. Der elektrische Widerstand bietet sich als Messgröße zur Beobachtung des Übergangs zwischen dem kristallinen und dem amorphen Zustand an. Aufgrund seiner engen Beziehung zur atomaren Struktur nach dem Faber-Ziman-Modell (s. S. 15) stellt er in Kombination mit der Ionenbestrahlung ein sehr leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung von Amorphisierungsprozessen dar.

Aufbauend auf vorhergehenden Arbeiten zur Amorphisierung von $AuIn_2$ durch die Tieftemperaturionenbestrahlung [86, 37, 67, 87] werden in diesem Kapitel Experimente an (poly-)kristallinen $AuIn_2$-Brückenstrukturen beschrieben, die mit Argon- und Heliumionen bei einer Temperatur $T_B = 80$ K bestrahlt werden. Durch in situ Widerstandsmessungen kann der Fortschritt der Amorphisierung während der Ionenbestrahlung direkt verfolgt werden. Damit wird es zudem möglich, das Ausheilen von Defekten, das mit dem Abschluss der Ionenbestrahlung instantan einsetzt, anhand der irreversiblen Widerstandsänderungen zu untersuchen.

In weiteren Experimenten wird zudem das Kristallisationsverhalten von teilweise bzw. vollständig amorphen $AuIn_2$-Filmen, ebenfalls durch Widerstandsmessungen, näher beleuchtet; mit überraschenden Ergebnissen!

4.1. Verhalten des elektrischen Widerstandes bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung von $AuIn_2$

Bei der Amorphisierung durch Tieftemperaturionenbestrahlung geht man von zwei konkurrierenden Mechanismen aus. Für schwerere Ionen wie Argon, Krypton, Xenon kann die Amorphisierung im Rahmen des Thermal-Spike-Modelles beschrieben werden, die für die vollständige Amorphisierung notwendige Fluenz

nimmt dabei mit zunehmender Ionenmasse ab. Durch Skalierung mit dem erzeugten Strahlenschaden in dpa (displacements per atom) wird dieser Tatsache Rechnung getragen und die Widerstandsverläufe während der Amorphisierung können auf eine Kurve gebracht werden. Entsprechende Experimente wurden mit unterschiedlichen Materialsystemen durchgeführt [50], aber auch speziell mit der intermetallischen Legierung $AuIn_2$ [37]. Bei diesem Experiment wurde festgestellt, dass dieses Skalierungsgesetz bei der Amorphisierung mit leichten Heliumionen bei 4,2 K nicht exakt passt. Der amorphe Zustand wird zwar ebenfalls erreicht, allerdings beobachtet man eine Abweichung in der Amorphisierungskurve, sie verläuft deutlich flacher [37]. Es wird davon ausgegangen, dass bei der Bestrahlung mit Heliumionen der zweite Mechanismus, die kontinuierliche Akkumulation von Einzeldefekten, den wesentlichen Beitrag beim Übergang in den amorphen Zustand liefert.

Ein Ziel der im Anschluss vorgestellten Bestrahlungsexperimente ist es, das Amorphisierungsverhalten für die zwei Projektilionen Helium und Argon bei einer etwas höheren Bestrahlungstemperatur von $T_B = 80\,\mathrm{K}$ kennen zu lernen. Bei dieser Temperatur befindet man sich in einem Grenzbereich, in dem die amorphe Phase durch Bestrahlung mit 300 keV Argonionen erreicht wird. Noch nicht eindeutig geklärt ist, ob die Amorphisierung bei der Bestrahlung mit 300 keV Heliumionen unter diesen Bedingungen gelingt oder nicht. Experimentelle Ergebnisse lassen beide Schlussfolgerungen zu [37, 88].

4.1.1. Bestrahlung mit Argon-Ionen

Dünne $AuIn_2$-Filme können bei der Bestrahlung mit 300 keV Ar^+-Ionen bis zu einer Temperatur von 125 K vollständig amorphisiert werden [37].

Die Amorphisierung durch Tieftemperaturionenbestrahlung einer frisch präparierten polykristallinen Brückenstruktur mit einem spezifischen Widerstand von ca. 10 $\mu\Omega cm$ führt zu einer Erhöhung um das 9-fache auf 90 $\mu\Omega cm$. Diese Tatsache allein ist zwar noch kein Nachweis, dass die amorphe Phase auch wirklich erreicht wurde, durch Elektronenbeugungsexperimente in vorhergehenden Arbeiten konnte jedoch gezeigt werden, dass der durch Bestrahlung erzeugte hochohmige Zustand tatsächlich zur amorphen Phase gehört [86].

Für das hier vorgestellte Experiment wird der Widerstand einer $AuIn_2$-Brückenstruktur mit einer Vierpunktswiderstandsmesstechnik in situ gemessen. Die Probe wurde dabei mit Argonionen der Energie 300 keV bestrahlt, die Temperatur während der Bestrahlung wurde bei 80 Kelvin konstant gehalten.

Die Abbildung 4.1 zeigt den typischen Verlauf des elektrischen Widerstandes über der Ionenfluenz. An die Messdaten wurde das Amorphisierungsgesetz $R(\phi) = a \cdot (1 - e^{(-b\phi)}) + c$ angepasst mit einem Amorphisierungsquerschnitt von $b = 9,96 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Ar}^+$. Auf der rechten Achse ist der amorphe Volumenanteil aufgetragen, der nach Gleichung 2.19 proportional zum Widerstand ansteigt.

Bei einer Fluenz von ca. $5 \cdot 10^{13}\,\mathrm{Ar}^+/\mathrm{cm}^2$ oder 0,15 dpa hat der Widerstand an-

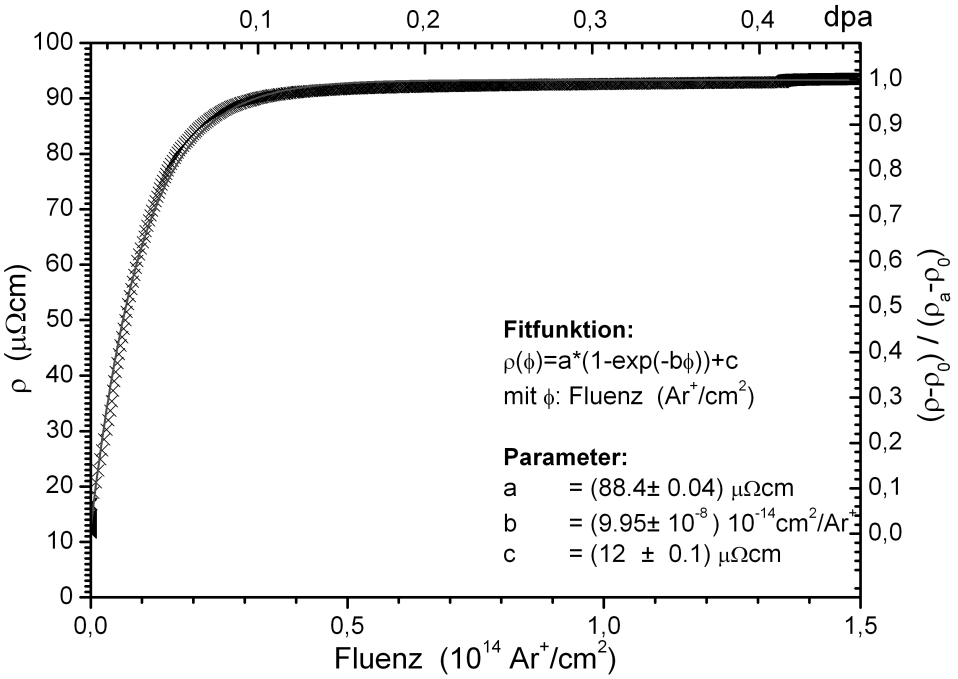

Abbildung 4.1.: Zunahme des spezifischen Widerstandes von $AuIn_2$ bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung durch 300 keV Ar^+-Ionen bei einer Bestrahlungstemperatur von 80 Kelvin. Die zwischen den Datenpunkten erkennbare durchgezogene Kurve zeigt die Anpassung an das Amorphisierungsgesetz (s. Text).

nähernd seinen Sättigungswert erreicht, das durch die Ionenbestrahlung erzeugte amorphe Volumen beträgt nahezu 100%.

Als Amorphisierungsmechanismus geht man in diesem Fall vom Thermal-Spike-Konzept aus. Bei der Annahme zylindrischer Spikes nach dem im Theorieteil vorgestellten Modell ergibt sich aus dem Amorphisierungsquerschnitt b ein Spikedurchmesser von 3,6 nm.

4.1.2. Bestrahlung mit Helium-Ionen

Führt man dasselbe Experiment mit Heliumionen ebenfalls bei einer Bestrahlungstemperatur von 80 K durch, benötigt man eine deutlich größere Ionenfluenz um dieselbe Widerstandsänderung zu erreichen. In Abbildung 4.2 sind die Widerstandsverläufe von Argon- und Helium-Ionenbestrahlung gemeinsam aufgetragen.

Durch die Auftragung über dem Strahlenschaden in dpa wird der um den Faktor 300 geringere differentielle Energieverlust von 300 keV Heliumionen gegenüber 300 keV Argonionen berücksichtigt. Diese Normierung macht den bereits bei einem Strahlenschaden von 0,1 dpa auftretenden Unterschied bei den Widerstandsverläufen deutlich. Die bei der Heliumbestrahlung erzeugte Widerstandsänderung fällt deutlich geringer aus, und es wird deutlich, dass der Endwiderstand der amorphen Phase wohl nicht erreicht werden kann.

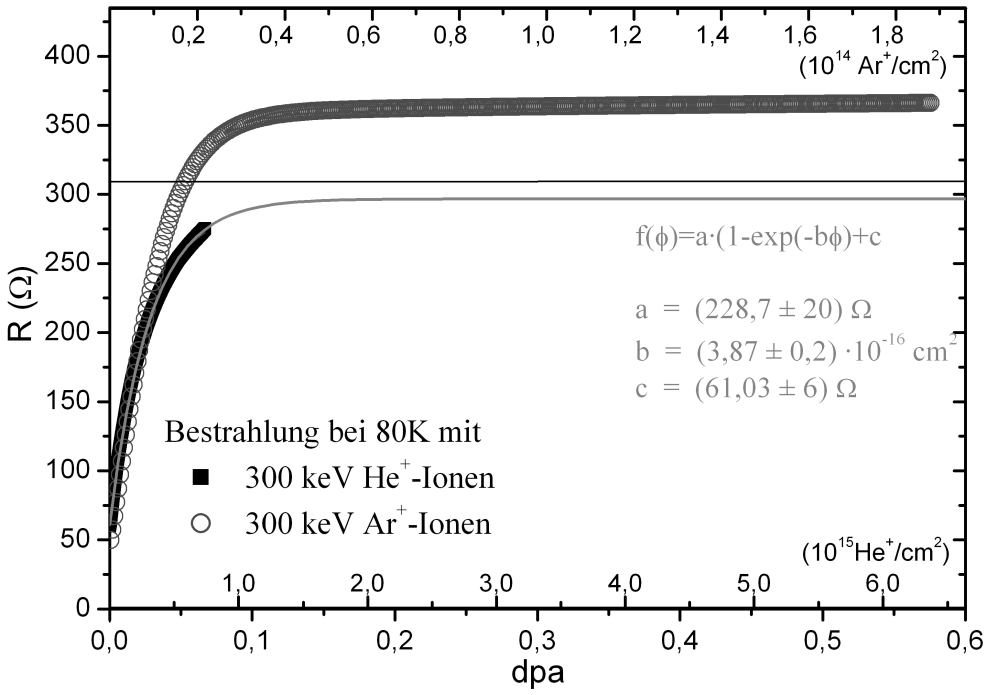

Abbildung 4.2.: Ionenbestrahlung von polykristallinen $AuIn_2$-Filmen bei 80 K mit 300 keV Argon- und Heliumionen zum Vergleich. Zur Normierung der Bestrahlungskurven ist der Widerstand über dem durch die jeweilige Ionensorte erzeugten Strahlenschaden in dpa aufgetragen.

Bestätigt wird diese Tatsache auch bei Anpassung der He^+-Widerstandskurve an das Amorphisierungsgesetz. Extrapoliert man den weiteren Kurvenverlauf, erkennt man, dass der Widerstand bei 0,1 dpa bereits 90 % des aus der Extrapolation erhaltenen Sättigungswertes von ca. 300 Ω beträgt, der in der Abbildung als durchgezogene waagrechte Linie eingezeichnet ist. Aus der Anpassung an das Amorphisierungsgesetz erhält man einen Wirkungsquerschnitt $b = 3,9 \cdot 10^{-16}$ cm^2 und daraus ein fiktiver Spikedurchmesser von ca. 0,5 nm.

In früher von Miehle durchgeführten Experimenten gelang auch bei 80 Kelvin und sogar bei 100 Kelvin durch He^+-Ionenbestrahlung die vollständige Amorphisierung von $AuIn_2$ [37]. Der dazu notwendige Strahlenschaden musste bis auf 0,6 dpa gesteigert werden, was für 300 keV Heliumionen einer Fluenz von $6 \cdot 10^{16} He^+/cm^2$ entspricht, und damit bei den mit unserem Ionenimplanter erreichbaren Ionenflüssen mit einem sehr großen Zeitaufwand verbunden ist. In anderen Experimenten, am mit dem $AuIn_2$ eng verwandten Material $AuAl_2$, konnte bei der Bestrahlung mit Heliumionen im Gegensatz zur Bestrahlung mit Ar-Ionen keine vollständige Amorphisierung beobachtet werden [88].

Es wird angenommen, dass bei der Heliumionenbestrahlung die Amorphisierung auf dem thermodynamischen Ansatz beruht, dass also vor allem Einzeldefekte

erzeugt werden, die sich mit fortschreitender Bestrahlung aufsummieren und erst ab einer bestimmten Defektkonzentration amorphe Bereiche bilden [37]. Dies wird unterstützt durch die Beobachtung, dass auch bei einer Amorphisierung bei Temperaturen kleiner als 10 K ein deutlicher Unterschied vorliegt, vergleicht man die Widerstandskurve bei der He^+-Bestrahlung mit der von schwereren Edelgasionen, die sich, wie bereits erwähnt, bei Skalierung über dpa nicht in Übereinstimmung bringen lassen [37]. Bei höheren Temperaturen wird die Aufsummierung von Einzeldefekten erschwert, da ein Teil der Defekte aufgrund ihrer geringen Aktivierungsenergie sofort wieder ausheilt.

Die widersprüchlichen Ergebnisse von verschiedenen Autoren, die zu anfangs angesprochen wurden, können in diesem Rahmen erklärt werden, wenn man annimmt, dass der Ionenfluss als zusätzlicher Parameter die Fluenz beeinflusst, die für die Amorphisierung notwendig ist. Dahinter steckt die Vorstellung, dass der Amorphisierungsprozess bei Temperaturen knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur einem ständigen Wettbewerb zwischen frisch erzeugten Defekten und Defekten, die bereits während der Bestrahlung wieder ausheilen, unterliegt. Ein stationärer Zustand, bei dem keine weitere Widerstandserhöhung mehr stattfindet, ist erreicht, sobald die beiden Raten, mit der Defekte zum einen aufgebaut werden und zum anderen wieder ausheilen, gleich groß sind. Da die Rate, mit der die Defekte erzeugt werden, direkt vom Ionenfluss abhängt und die Ausheilrate durch die Probentemperatur und die Aktivierungsenergie der Defekte festgelegt ist, ist zu erwarten, dass die Amorphisierung der Probe bei einem höheren Ionenfluss bei einer geringeren Gesamtfluenz erreicht wird, da während der Bestrahlung weniger Defekte ausheilen können.

4.1.3. Verhalten des Widerstandes bei sukzessiven Ionenbestrahlungen

Bei einigen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wurden $AuIn_2$-Filme mehrmals hintereinander bestrahlt. Dabei wurde stets, nach Bestrahlung und abgeschlossener Kristallisation, eine Erhöhung des Widerstandes bei Raumtemperatur gegenüber einem frisch hergestellten Film festgestellt. Jedoch konnte ein halbstündiges Tempern der $AuIn_2$-filme bei einer Temperatur von 550 K die durch die Bestrahlung hervorgerufene Widerstandserhöhung wieder rückgängig machen. Dies steht in Einklang mit dynamischen Simulationen (TRIDYN, siehe Anhang) welche zeigen, dass irreversible Durchmischungseffekte am Interface für Fluenzen bis 10^{15} Ar^+-Ionen/cm^2 kaum eine Auswirkung auf die Schichtzusammensetzung zeigen. Ebenso führt der aus einer SRIM-Simulation erhaltene Sputter-Koeffizient von 2,6 Atomen/Ion zu einer Schichtdickenabnahme von lediglich 0,06 nm pro 10^{15} Ar^+-Ionen/cm^2.

Somit ist ein Großteil der bei Raumtemperatur beobachteten irreversiblen Widerstandserhöhung auf Defektkomplexe zurückzuführen, deren Aktivierungsenergien so hoch liegt, dass sie erst bei Temperaturen weit über 300 K ausgeheilt werden können.

4.2. Widerstandsrelaxation von teilweise und vollständig amorphisiertem $AuIn_2$

Ausgangspunkt für die in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente ist ein Effekt, der bei der Unterbrechung der Ionenbestrahlung auftritt. Nach dem Abschalten des Ionenstrahls kann eine zeitliche Veränderung des elektrischen Widerstandes beobachtet werden. Dieser Relaxationseffekt wurde bereits qualitativ in der Dissertation von W. Miehle [37] beschrieben. Dort wurde der Effekt bei Bestrahlungstemperaturen von 125 und 150 Kelvin mit Krypton- und Xenonionen der Energie 300 und 350 keV beobachtet.

Dieses Experiment wurde nun mit 300 keV Argon-Ionen bei einer Temperatur von (80 ± 0,1)K wiederholt. Aufgrund der verbesserten Temperaturkontrolle in Kombination mit in situ Messung von Widerstand, Fluenz und Probentemperatur lassen sich aus den Messdaten auch quantitative Aussagen gewinnen. Eine genaue Beschreibung des verwendeten Messaufbaues ist in Abschnitt 3.3.1 nachzulesen.

Die Abbildung 4.3 zeigt den bereits bekannten Widerstandsverlauf bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung einer $AuIn_2$-Brücke. Der absolute Widerstand der Brücke wurde über der Fluenz und dem Strahlenschaden in dpa aufgetragen. Auf der rechten Skala ist der amorphe Volumenanteil aufgetragen (siehe S. 29). Der gezackte Verlauf der Widerstandskurve stammt von den Widerstandsrelaxationen, die stattfinden, sobald der Ionenstrahl abgeschalten wurde. Zusätzlich sind durchgezogene und gestrichelte waagrechte Linien eingezeichnet, welche die isotherme Relaxation über einer Zeitskala von ca. einer Stunde zeigen.

Da sich die Relaxationseffekte in einer Größenordnung von 1-2% bewegen und daher in der Übersichtsdarstellung der Abbildung 4.3 kaum sichtbar sind, wurden die Relaxationskurven mit einer geeigneten Skalierung in Abbildung 4.4 dargestellt. Dafür wurden die zeitlichen Widerstandsverläufe $R(t)$ nach jeder Strahlunterbrechung auf ihren Startwert $R(0)$ normiert: $R_{\mathrm{norm}}(t) = R(t)/R(0)$.

Die so dargestellten Widerstandsverläufe zeigen einen klaren Trend. Nach Bestrahlung mit Fluenzen, bei denen der kristalline Volumenanteil noch überwiegt, beobachtet man im Relaxationsverlauf eine Widerstandsabnahme. Nach oben hin, mit zunehmender Fluenz, wird dieser Relaxationseffekt kleiner, bis er sich bei ungefähr 75% amorphem Volumenanteil umkehrt und die Relaxation zu einer Widerstandsvergrößerung führt. Obwohl dieser positive Relaxationseffekt mit $<1\%$ deutlich kleiner ist wie im kristallinen Fall, nimmt er mit zunehmender Fluenz weiter zu und ist auch bei vollständiger Amorphisierung vorhanden.

Es liegt nahe, für die Erklärung des in Abbildung 4.4 beobachteten Effektes zwei unterschiedliche Prozesse zugrunde zu legen. Während im überwiegend kristallinen Material das Ausheilen von Defekten zu einer Widerstandsabnahme führt, drängen sich als Ursache für die Widerstandszunahme bei höheren Fluenzen strukturelle Relaxationen im amorphen Zustand auf.

Die Beschreibung der Relaxation durch einen Arrhenius-aktivierten Prozess, der auf ein exponentielles Zerfallsgesetz erster Ordnung (s. Abschnitt 2.4.1) führt,

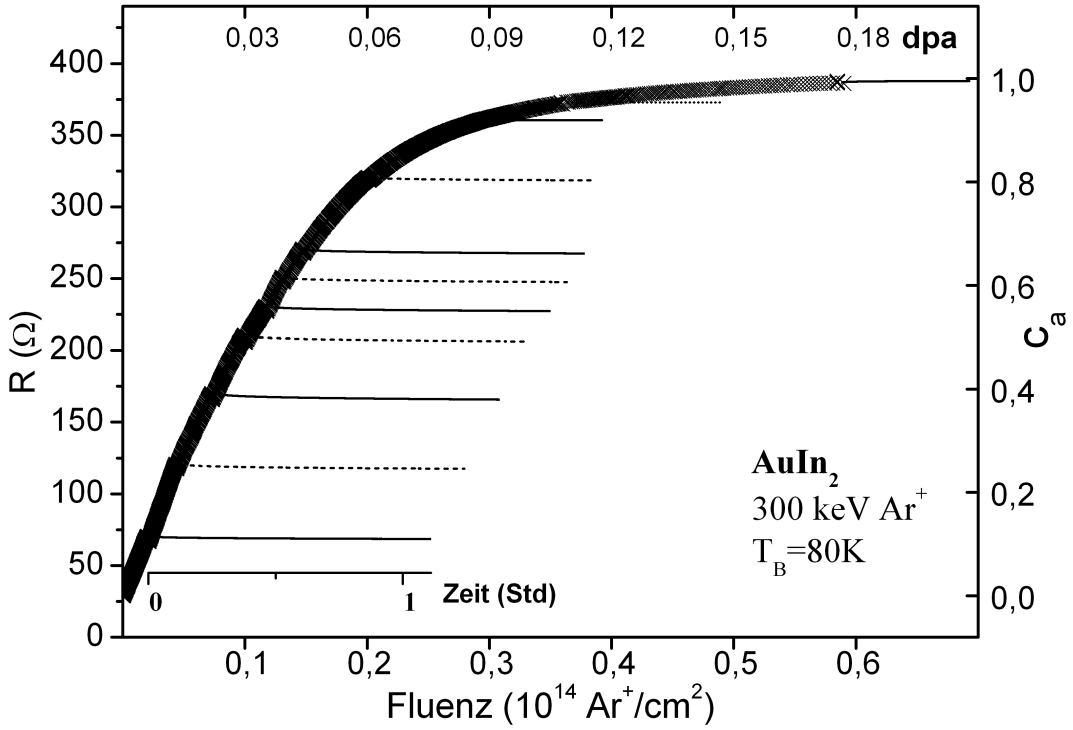

Abbildung 4.3.: Ionenstrahlinduzierte Amorphisierung einer $AuIn_2$-Brücke mit 300 keV Ar^+-Ionen bei 80 K. Der Widerstand ist über der Fluenz (untere Skala) und über dem erzeugten Strahlenschaden in dpa (obere Skala) aufgetragen. Die Bestrahlung wurde in regelmäßigen Abständen unterbrochen. Die waagrechten Kurven zeigen den Widerstandsverlauf während der isothermen Relaxation über der Zeit.

wurde in einer früheren Arbeit noch als adequate Beschreibung für die Relaxationskurven, die nach der Bestrahlung mit Kryptonionen entstanden, gesehen [37]. Eine exakte Anpassung der Relaxationskurven an ein einfaches Exponentialgesetz ist im vorliegenden Falle nicht möglich. Bei genauerer Betrachtung ist auch die physikalische Voraussetzung für einen solchen Relaxationsprozess, nämlich die Erzeugung von Defekten mit einer einzigen Aktivierungsenergie, allenfalls bei der Elektronenbestrahlung gegeben [47]. Bei den Defekterzeugungsmechanismen, die der Ionenbestrahlung zugrunde liegen, werden hingegen eine Vielzahl von unterschiedlichen Defekttypen mit einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien generiert.

Eine Funktion, die das Relaxationsverhalten präzise beschreibt, erhält man durch Superposition von vielen Einzelprozessen mit einer breiten Verteilung von Relaxationszeiten. Eine analytische Funktion, die diese Eigenschaft nachbildet, ist die sogenannte „stretched exponential“ [63]. Die Relaxation des elektrischen Widerstandes wird durch die Gleichung 4.1 beschrieben.

Die Auswirkungen der strukturellen Relaxation im amorphen Zustand auf den elektrischen Widerstand können im Rahmen der Faber-Ziman-Theorie erklärt

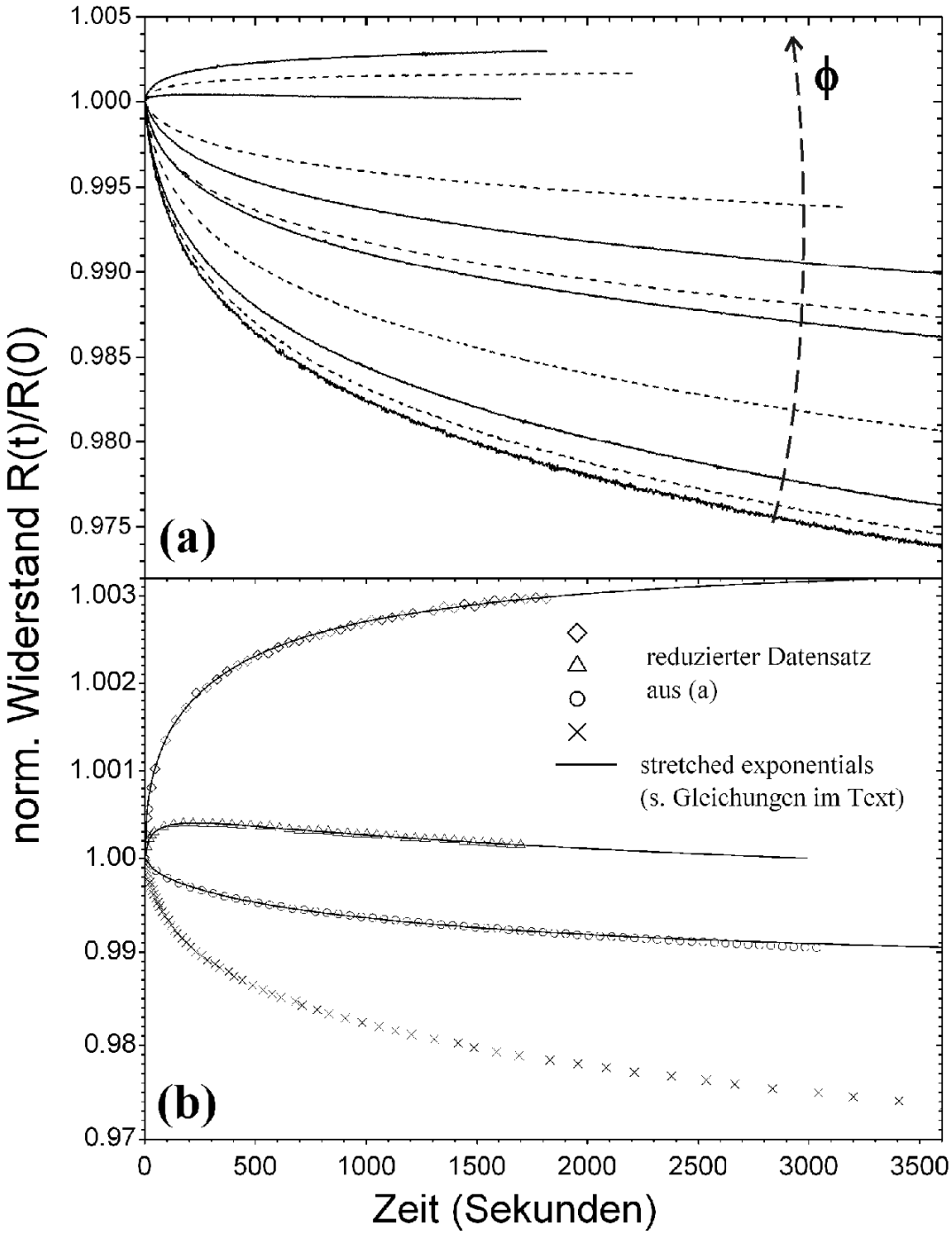

Abbildung 4.4.: a) Zeitlicher Verlauf der isothermen Widerstandsrelaxation, normiert auf den Widerstand $R(t = 0)$ beim Abschalten des Ionenstrahls. b) Relaxationskurven aus a) mit reduzierter Anzahl an Datenpunkten, um die angepassten „stretched exponentials“ sichtbar zu machen.

werden. Strukturelle Relaxationen führen zu einer Vergrößerung des Strukturfaktormaximums $S(k_p)$. Aufgrund der relativen Lage von $2k_f$ in der Nähe dieses Maximums, wie hier beim amorphen $AuIn_2$, folgt daraus eine Erhöhung des Widerstandes [89].

Generell kann jedoch die strukturelle Relaxation, wie im Theorieteil ausführlicher beschrieben, im amorphen Zustand sowohl zur Abnahme [90] wie auch Zunahme [91, 92] des elektrischen Widerstandes je nach Lage von $2k_f$ führen. Der metastabile Charakter der amorphen Phase und das Vorliegen sehr vieler unterschiedlicher Mikrozustände mit sehr geringen energetischen Unterschieden [66] führt auch hier zu einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien.

Somit können beide Typen von Relaxationsprozessen, sowohl der des kristallinen als auch der des amorphen Anteils, durch die beiden folgenden „stretched exponentials“ beschrieben werden:

$$\begin{aligned} R(t, 80K) &= A_1 + (1 - A1)\exp[-(t/\tau_1)^p] \\ R(t, 80K) &= A_2 \exp[-(t/\tau_2)^q] \end{aligned}$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden für die Darstellung in Abbildung 4.4b) lediglich die beiden Relaxationskurven für die kleinste und die größte Fluenz, sowie zwei weitere für Zwischenwerte gewählt, um die exzellente Übereinstimmung der Anpassungen mit den Datenpunkten zu demonstrieren.

Auffallend ist der Verlauf der dritten Relaxationskurve von unten. Nach einem anfänglichen Anstieg durchläuft der Widerstand ein Maximum, um dann auf der langen Zeitskala doch in einer Relaxation nach unten zu enden. Da in dieser Kurve alle zwei in den obigen Gleichungen beschriebenen Relaxationsprozesse gleichzeitig sichtbar sind, liegt es nahe, zur Anpassung eine Summe aus beiden Gleichungen 4.1 und 4.1 zu bilden. Die als durchgezogene Linie eingezeichnete Anpassung zeigt eine exzellente Übereinstimmung mit den Messdaten.

Auch die Beschreibung der gesamten Kurvenschar kann durch die Superposition beider Gleichungen erfolgen. Dazu muss lediglich der Parameter für die kristalline Relaxation A_2 und für die amorphe Relaxation der Parameter $(1 - A_1)$ auf 0 gesetzt werden.

Der Parameter $(1-A_1)$ repräsentiert hier jedoch nicht direkt den amorphen Volumenanteil, der ja sonst die meiste Zeit null wäre, sondern es kommt eine spezielle Eigenschaft der Widerstandsmessung zum Tragen. Der Einfluss der amorphen Bereiche auf den elektrischen Widerstand ist bei kleinen Fluenzen nicht sichtbar, da diese durch die überwiegend kristalline Umgebung, mit ihrem deutlich kleineren spezifischen Widerstand, kurzgeschlossen sind. Erst bei Überschreiten eines kritischen amorphen Volumenanteils, offensichtlich nahe bei der Perkolationsschwelle, dominiert die amorphe Relaxation den elektrischen Widerstand, während die kristalline Relaxation weiter abnimmt.

Die zur Anpassung nötigen Parameter A_i, τ_i $(i = 1, 2)$ sowie die Exponenten p

und q sind in der Tabelle 4.1 für alle elf Relaxationskurven zusammengestellt.

Tabelle 4.1.: Relaxationsparameter eines teilweise & vollständig amorphisierten $AuIn_2$-Filmes.R_0: Ausgangswiderstand, ϕ: Ionenfluenz, A_1, τ_1, p: Fitparameter für den kristallinen Volumenanteil (vgl. Gl. 4.1), A_2, τ_2, q: Fitparameter für den amorphen Volumenanteil (vgl. Gl. 4.1).

R_0 (Ω)	ϕ ($10^{13}\,Ar^+/cm^2$)	A_1	τ_1 (s)	p	A_2	τ_2 (s)	q
70,42	0,21	0,97034	1151	0,581	0		
120,68	0,44	0,9734	965	0,602	0		
169,96	0,73	0,97416	1110	0,586	0		
210,48	1,0	0,979	1150	0,597	0		
230,58	1,17	0,98447	1299	0,580	0		
250,83	1,3	0,98537	1382	0,545	0		
270,31	1,48	0,98877	1346	0,622	0		
320,49	2,0	0,99256	1444	0,594	0		
360,35	2,9	0,99856	7469	0,650	0,00061	60	0,590
372,30	3,6	1			0,00175	226	0,495
386,69	5,9	1			0,00339	379	0,482

Das Verhalten der beiden Relaxationsprozesse bei zunehmender Ionenfluenz ist bereits an den in der Abbildung 4.4 dargestellten Kurven klar zu erkennen, und zeigt sich auch in den Fitparametern A_i in Tabelle 4.1. Um dieses Verhalten deutlich heraus zu stellen, wurden die aus der Anpassung an die „stretched exponential“ gewonnenen Parameter A_i in der Abbildung 4.5 zusammengefasst. Der den kristallinen Volumenanteil beschreibende Parameter $(1 - A_1)$ (linke Achse) nimmt mit zunehmender Fluenz ab. Mit dem Parameter A_2 (rechte Achse) setzt ab einer bestimmten, kritischen Fluenz die Relaxation des amorphen Anteils ein, und steigt in Abhängigkeit von der Argonionenfluenz weiter an.

Anhand der Achsenskalierung in Abb. 4.5 wird sofort der Unterschied in den Größenverhältnissen der beiden unterschiedlichen Relaxationsprozesse deutlich. Die Widerstandsrelaxation bewegt sich im kristallinen Fall für den Grenzwert $\phi \to 0$ in der Größenordnung von 3,5%. Die relative Widerstandsänderung aufgrund der Relaxation in der amorphen Phase ist mit lediglich 0,35% zehnmal geringer.

Es zeigt sich, dass die Exponenten p und q mit Durchschnittswerten von $p = 0,59$ und $q = 0,49$ praktisch konstant und damit unabhängig von der Ionenfluenz sind. Eine leichte tendenzieller Zunahme zeigt die Relaxationszeit τ_1. Die Relaxationszeit τ_2 in der amorphen Phase ist mit einem Durchschnittswert von $\tau_2 = 303$ s wesentlich kürzer als τ_1 in der kristallinen Phase und nimmt mit zunehmendem amorphem Volumenanteil stark zu.

Im Zusammenhang mit theoretischen Betrachtungen zur Kohlrauschrelaxation soll an dieser Stelle noch auf eine Besonderheit der „stretched exponential“-Exponenten p und q hingewiesen werden. Der aus den Anpassungen gewonnene Wert für p liegt überraschend nahe bei dem „magischen“ Wert $3/5 = 0,6$. Nach dem Trapping-

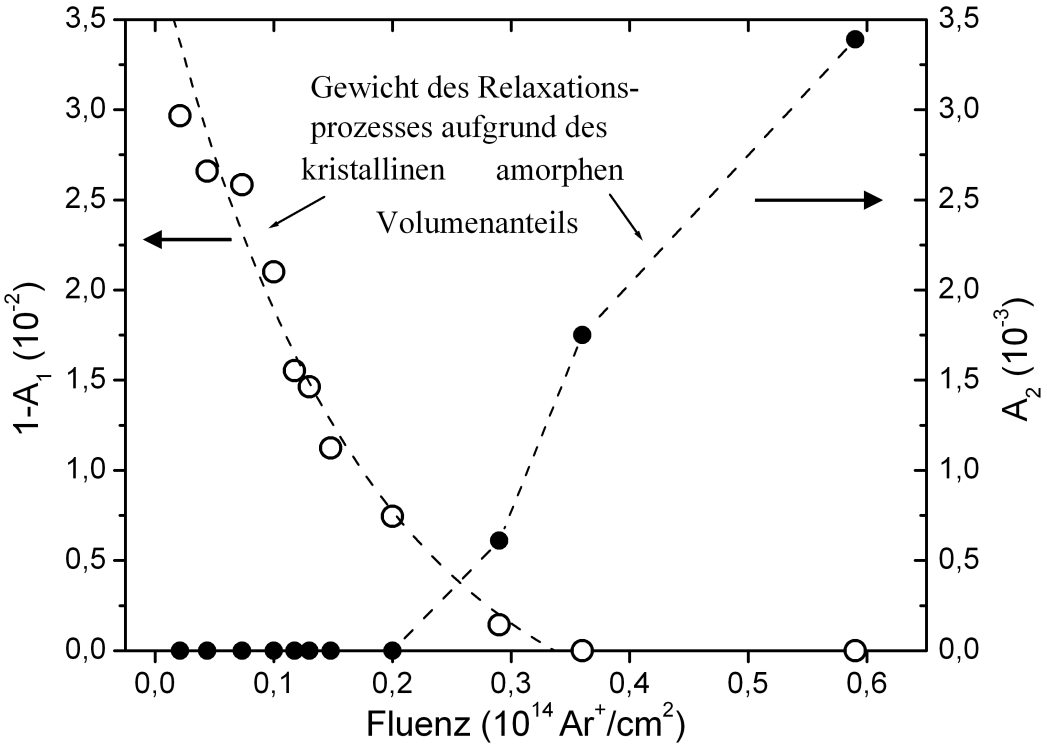

Abbildung 4.5.: Fitparameter $(1 - A_1)$ für den kristallinen (linke Skala) und A_2 für den amorphen Volumenanteil (rechte Skala) aus der Anpassung des zeitlichen Verlaufs der Widerstandsrelaxation von teilweise amorphisiertem $AuIn_2$ an die „stretched exponentials".

Modell spielt die geometrische Verteilung von Defekten und Zwischengitterplätzen eine entscheidende Rolle, welcher stretched-exponential-Verlauf sich konkret ergibt. Nach der Formel $p = d/(d+2)$ [60] ergibt sich für den Exponenten $p = 3/5$ eine effektive Dimension von $d = 3$. Die Dimensionalität bedeutet in diesem Fall, dass isotrop verteilte punktförmige Defekte aus allen Raumrichtungen miteinander rekombinieren.

Für die Relaxation innerhalb der amorphen Phase wird neben dem umgekehrten Vorzeichen der Widerstandsänderung auch eine Änderung des Exponenten auf $q = 0,5$ beobachtet. Beide Aspekte kennzeichnen die strukturellen Relaxationsvorgänge innerhalb der amorphen Phase, und stellen somit Unterscheidungsmerkmal gegenüber dem Ausheilverhalten von kristallinen Defekten dar.

4.3. Kristallisationsverhalten von teilweise und vollständig amorphisiertem $AuIn_2$

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Widerstandsrelaxationen, die bei einer Unterbrechung der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung eines $AuIn_2$-Filmes auftreten, durch zwei unabhängige Relaxationsprozesse von amorphen und kristallinen Volumenanteilen beschrieben werden können. Nachdem sich für diese Relaxationsprozesse unter isothermen Bedingungen bei der Bestrahlungstemperatur von $T_B = 80$ K eine Abhängigkeit von der Fluenz herausstellte, wird in diesem Abschnitt der Kristallisationsprozess von solchen teilweise amorphisierten $AuIn_2$-Filmen untersucht.

Die Kristallisation wird ausgelöst, sobald die Temperatur einer bestrahlten Probe die Kristallisationstemperatur T_x erreicht. Die Zunahme des kristallinen Volumenanteils auf Kosten der amorphen Bereiche führt zu einer massiven Widerstandsabnahme, die wiederum durch in situ Widerstandsmessungen beobachtet werden kann. Da es sich bei der Kristallisation um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, dessen zeitlicher Verlauf unter isothermen Bedingungen mit der KJMA-Gleichung beschrieben werden kann (s. Abschnitt 2.4.4), nimmt die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung mit steigender Temperatur stark zu.

Daraus erklärt sich der typische Verlauf des elektrischen Widerstandes während der Kristallisation eines vollständig amorphisierten $AuIn_2$-Filmes, wie er in der Abbildung 4.6 a) dargestellt ist. Eine $AuIn_2$-Brückenstruktur, die durch 300 keV Argonionen mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 amorphisiert wurde, wird von der Bestrahlungstemperatur $T_B = 80$K mit einer Rate von ca. 0,7 K/min kontrolliert auf Raumtemperatur erwärmt. Durch die simultane Messung von Temperatur und Widerstand erhält man den dargestellten Kurvenverlauf, der in drei verschiedene Bereiche unterteilt werden kann.

Der beim Aufwärmen nahezu konstant erscheinende Widerstand im Bereich der amorphen Phase, unterhalb der Kristallisationstemperatur $T_x = 152$ K, stellt sich bei genauerer Betrachtung als leichte Widerstandszunahme heraus. Diese Zunahme beruht auf der irreversiblen strukturellen Relaxation in der amorphen Phase, wie sie auch unter isothermen Bedingungen beobachtet wird (s. vorhergehender Abschnitt) und wird durch thermisches Anlassen noch verstärkt.

In einem engen Temperaturfenster, im Bereich von 10 K um T_x, findet mit einem steilen Abfall des Widerstandes auf 1/3 des Wertes nach Bestrahlungsende der Kristallisationssprung statt. Genauso abrupt wie er begonnen hat, findet der Kristallisationssprung ein Ende und mündet flach in den dritten Bereich oberhalb der Kristallisationstemperatur T_x.

Der weitere Verlauf bei steigender Temperatur ist gekennzeichnet durch eine fortgesetzte schwache Widerstandsabnahme, die der im Bloch-Grüneisen-Gesetz vorhergesagten Widerstandszunahme in (poly-)kristallinen Metallen, entgegensteht.

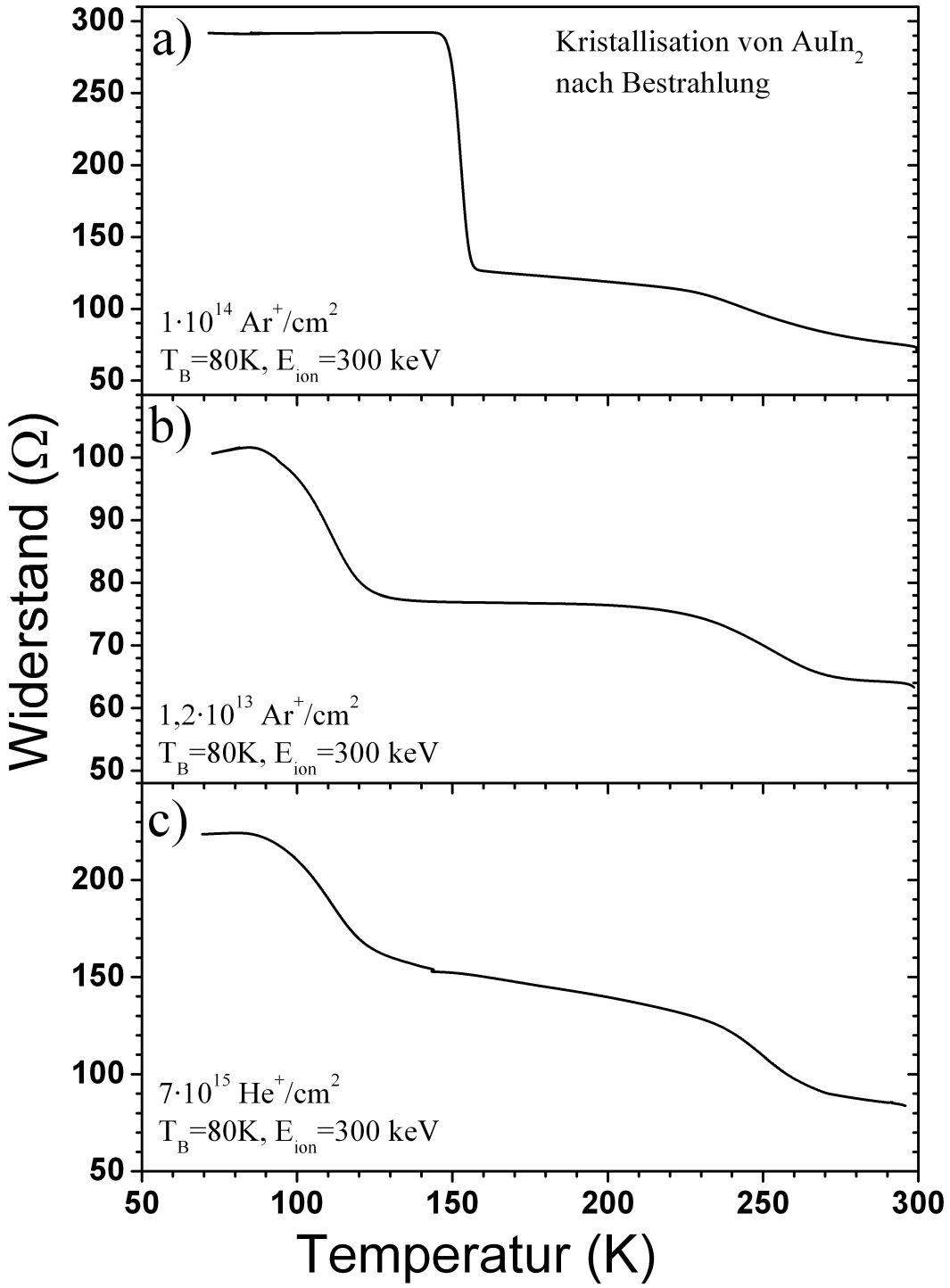

Abbildung 4.6.: Dargestellt sind drei Kristallisationskurven von $AuIn_2$ nach Ionenbestrahlung bei T_B=80 K mit a) 10^{14} Ar^+/cm^2 ($c_a \approx 1$), b) $1,2 \cdot 10^{13}$ Ar^+/cm^2($c_a \approx 0,5$), c) $7 \cdot 10^{15}$ He^+/cm^2.

Als Ursachen hierfür kommen in erster Linie thermisch aktiviertes Ausheilen von Defekten und Kornwachstum in Frage. Diese irreversiblen Prozesse überdecken und überkompensieren den reversiblen Widerstandsanstieg, den man aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung eigentlich erwarten würde. Eine weitere besonders deutliche stufenförmige Widerstandsabnahme ist bei ungefähr 250 K zu sehen. Offensichtliche bildet sich bei der Kristallisation eine kristalline Struktur mit einem Defekttyp, der bevorzugt in diesem Temperaturbereich ausheilt.

Die Kurven der beiden folgenden Abbildungen 4.6 b) und c) stammen aus Experimenten, in deren Verlauf $AuIn_2$ nicht vollständig amorphisiert wurde. Die Kristallisationskurve b) wurde nach der Bestrahlung mit einer geringen Fluenz von $1,2 \cdot 10^{13}$ Ar^+/cm^2 aufgenommen, die zu einer Widerstandserhöhung führt, der nach Gleichung 2.19 16% amorphen Volumenanteils entsprechen. Die Kurve c) entstand nach Bestrahlung mit Heliumionen, die zu einem Widerstand von 200 Ω führte, der sich bei der Bestrahlungstemperatur von $T_B = 80$ K nahezu in Sättigung befand.

Der auffallendste Unterschied der beiden Kurven gegenüber a) ist an der ersten Stufe zu sehen, die mit ca. 110 K deutlich nach vorne verschoben ist. Die zweite Stufe bei 250 K befindet sich in allen drei Kristallisationskurven an derselben Stelle. Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren Experimenten, bei denen Bestrahlungen mit unterschiedlichen Ionensorten wie Krypton [37] und sogar Elektronen höherer Energie [93] durchgeführt wurden. Die Lage dieser Stufe oberhalb der Kristallisationstemperatur, unabhängig von Ionensorte, -energie und Fluenz, weist auf eine „stabile“ Defektkonfiguration im kristallinen $AuIn_2$ hin, die charakteristisch für die Bestrahlung höherenergetischen Projektilen zu sein scheint.

Der Unterschied von T_x zwischen a) und c) lässt sich leicht aufgrund der Tatsache nachvollziehen, dass bei $T_B = 80$ K die vollständige Amorphisierung mit Heliumionen nicht erreicht werden kann. Eine ähnliche Ausheilstufe bei 100 K konnte bereits in isochronen Anlassexperimenten nach der Bestrahlung mit MeV-Elektronen bei einer Temperatur von 10 K beobachtet werden [93]. Die Autoren charakterisieren diese Stufe als Widerstandserholung, die durch das Ausheilen von benachbarten Frenkelpaaren („close frenkel pairs“) zustande kommt. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann somit die hier nach Heliumbestrahlung beobachtete Stufe bei 110 K ebenfalls als Widerstandserholung durch das Ausheilen von kristallinen Defekten gedeutet werden.

Obwohl die Bestrahlung, die zur Kurve b) führte, mit Argonionen bei 80 K durchgeführt wurde, fällt die große Ähnlichkeit beim Vergleich mit c) auf. Während nach der Heliumbestrahlung bei 80 K von vornherein nicht von einem amorphen Volumenanteil ausgegangen wurde, würde man nach der Argonionenbestrahlung eine Stufe bei $T_x = 150$ K erwarten, mit einer Höhe, die gegenüber Kurve a) einem amorphen Volumenanteil von ca. 16 % entspricht.

Die Lage der Erholungsstufe in b), die mit 110 K deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur $T_x = 150$ K aus a) liegt, steht der bisherigen Vorstellung zum

Amorphisierungsprozess entgegen, die auf der Annahme beruht, dass bei der Bestrahlung mit Argonionen jeder Thermal-Spike einen kleinen amorphen Bereich hinterlässt, der dieselbe Kristallisationstemperatur aufweist, wie das vollständig amorphisierte Material. Beim Aufwärmen müsste somit eine Stufe um $T_x = 150$ K beobachtet werden, deren Höhe dem amorphen Volumenanteil entspricht und mit der Fluenz weiter zunimmt.

Damit drängt sich die Frage auf inwiefern die Kristallisationstemperatur T_x von der Ionenfluenz und damit vom amorphen Volumenanteil abhängt.

Zur Klärung dieser Frage ist es notwendig, eine systematische Untersuchung durchzuführen. Der hierfür erforderliche Versuch ähnelt im Ablauf dem bei der Untersuchung des Relaxationsverhaltens durchgeführten Experiment. Ein (poly-) kristalliner $AuIn_2$-Film wird bei 80 K mit 300 keV Ar^+-Ionen bestrahlt. Dabei wird die Zunahme des elektrischen Widerstandes in situ gemessen. Nachdem die erste Bestrahlung mit einer geringen Fluenz erfolgt ist und zu einer deutlichen Widerstandszunahme geführt hat, wird der Strahl unterbrochen. Bei fortlaufender Widerstandsmessung wird die Probentemperatur mit einer Anstiegsgeschwindigkeit von ca. 0,7 K/s von 80 K auf 300 K erhöht. Man beobachtet das Ausheilen des Strahlenschadens in Abhängigkeit der Temperatur und erhält einen ersten Widerstandsverlauf. Der $AuIn_2$-Film ist nach dem Erreichen der Raumtemperatur wieder polykristallin und ist bis auf einen kleinen Widerstandsanstieg nahezu identisch zu einem unbestrahlten Film (siehe auch Abschnitt 4.1.3). Im nächsten Schritt wird der Film auf 80 K eingekühlt und erneut, mit einer erhöhten Ionenfluenz, bestrahlt und auf Raumtemperatur angelassen. Diese Zyklen werden mehrmals wiederholt, im hier gezeigten Experiment insgesamt 11 mal, bis zu einer maximalen Ionenfluenz entsprechend 0,31 dpa, die eine vollständige Amorphisierung sicherstellt.

Auf diese Weise erhält man die Widerstands-Fluenz-Kurven aus Abbildung 4.7a), in der die Punkte, an denen der Ionenstrahl zur Aufnahme der Ausheilkurven unterbrochen wurde, durch ausgefüllte Quadrate gekennzeichnet sind. Die durchgezogene Linie in Abbildung 4.7a) ist das Ergebnis einer Anpassung der experimentellen Daten an das Amorphisierungsgesetz nach Gl. 2.18. Die aus der Anpassung erhaltenen Parameter sind in der Abbildung angegeben.

Die Widerstandsverläufe aller Anlassexperimente sind in der Abbildung 4.7b) dargestellt. Die Widerstände zu Beginn jeder Kurve stimmen mit den markierten Punkten in Abb. 4.7a) überein und spiegeln die mit der schrittweisen Erhöhung der Fluenz einhergehende Zunahme des amorphen Volumenanteils wider.

Deutlich ist das Verhalten der irreversiblen Ausheilstufe mit zunehmender Fluenz zu erkennen. Beginnend mit der ersten Stufe bei 110 K beobachtet man nicht nur eine Vergrößerung sondern eine kontinuierliche Verschiebung der Stufe bis zu einer Kristallisationstemperatur $T_x = 155$ K nach der Bestrahlung mit einer finalen Fluenz von $1 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2. Neben dieser Verschiebung zu immer höheren Temperaturen entwickelt sich der anfänglich breite, ausgeschmierte Widerstandsabfall zu einer ausgeprägten scharfen Stufe. Besonders deutlich erkennt man diese Entwicklung bei einer Betrachtung der Ableitungen der Widerstandserholungskurven.

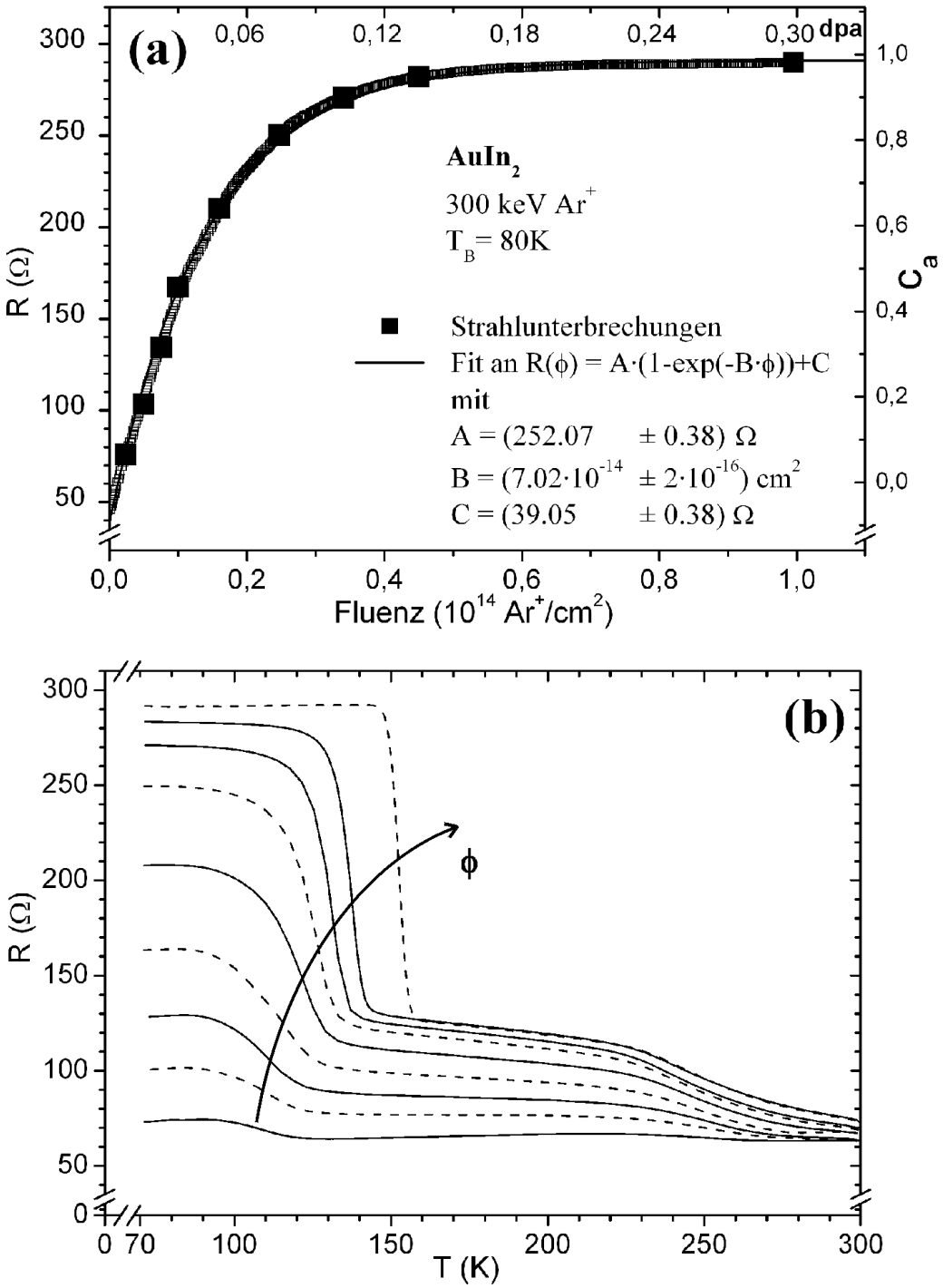

Abbildung 4.7.: a) Ausheilverhalten einer $AuIn_2$-Probe mit verschiedenen Amorphisierungsgraden. a) Verhalten des elektrischen Widerstandes (rechte Achse) und des amorphen Volumenanteils (linke Achse) bei der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung. An den durch schwarze Quadrate gekennzeichneten Stellen wurde die Bestrahlung jeweils beendet und zur Bestimmung des Ausheilverhaltens die Kurven in b) aufgenommen. Der in b) eingezeichnete Pfeil gibt die Abfolge der Kurven mit zunehmender Ionenfluenz an.

Durch Bestimmung der Position des Maximums an den durch numerisches Differenzieren gewonnenen Kurven, deren Breite mit zunehmender Fluenz stark abnimmt, konnte T_x genau bestimmt werden und wurde in Abbildung 4.8 über der Ionenfluenz aufgetragen.

Die Kristallisationstemperaturen, die sich aus den Bestrahlungen bei $T_B = 80$ K ergeben, sind als offene Quadrate über der Fluenz aufgetragen. Das Verhalten der Kristallisationstemperaturen gehorcht einem Exponentialgesetz, wie aus der als Anpassung eingezeichneten durchgezogenen Linie zu ersehen ist. Der aus der Anpassung gewonnene Wirkungsquerschnittsparameter $b = 1,8 \cdot 10^{-14}$ cm^2 bewegt sich in derselben Größenordnung wie bei der Anpassung der Widerstandskurve aus Abb. 4.7a).

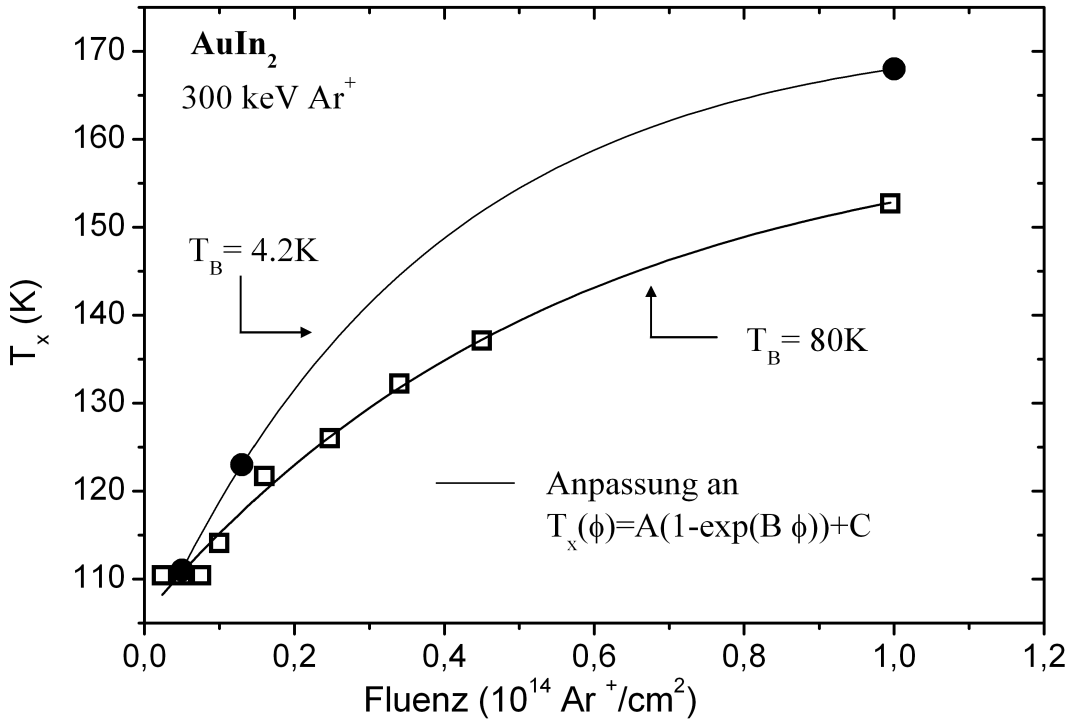

Abbildung 4.8.: Kristallisationstemperaturen T_x einer $AuIn_2$-Probe in der der amorphe Volumenanteil durch Ionenbestrahlung über die Fluenz eingestellt wurde. Die Abbildung zeigt die Fluenzabhängigkeit von T_x nach Bestrahlung mit 300 keV Ar^+-Ionen bei den Bestrahlungstemperaturen 80 K (offene Quadrate) und 4,2 K (ausgefüllte Kreise).

Die Widerstandserholungsstufe bei 110 K nimmt bei den ersten drei Bestrahlungsschritten bei kleinen Fluenzen (bis $10^{13}Ar^+/cm^2$ oder 0,03 dpa) zwar in ihrer Höhe zu, bleibt bezüglich ihrer Position aber stabil. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist diese Stufe identisch mit der, die auch nach der Bestrahlung mit Elektronen beobachtet wurde [93] und beruht auf dem Ausheilen von kristallinen Defekten, den „close frenkel pairs“.

In der Literatur wurden für die Kristallisation von $AuIn_2$ Werte zwischen 160 K und 180 K beobachtet [94, 95], wobei sich die hohen Werte auf durch abschreckendes Kondensieren bei 4,2 K hergestellte Filme beziehen. Demzufolge ergibt sich für die bei maximaler Fluenz bestrahlte Probe aufgrund ihres Wertes von 155 K und der steilen Kristallisationsstufe eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die erreichbare Kristallisationstemperatur direkt von der Ionenfluenz und damit vom amorphen Volumenanteil c_a abhängig ist.

Ein solcher Zusammenhang zwischen der Kristallisationstemperatur und dem amorphen Volumenanteil $T_x(c_a)$ konnte in den hier vorgestellten Experimenten erstmals beobachtet werden!

Um die exzellente Reproduzierbarkeit der gezeigten Ergebnisse zu demonstrieren, wurde die vorletzte Kurve in Abb. 4.7b) zuletzt gemessen. Bei genauer Betrachtung kann man erkennen, dass diese Kurve zuletzt entstanden ist. Der irreversible Restwiderstand nach abgeschlossener Kristallisation liegt etwas oberhalb der zu $T_x = 155$ K zugehörigen Kurve. Um genau die gewünschte Kristallisationstemperatur zu erreichen, wurde die für die Bestrahlung notwendige Fluenz durch Verwendung der Kurve aus Abbildung 4.8 als Masterkurve bestimmt. Unter Berücksichtigung der bei $T_B = 80$ K erheblichen Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes (und damit auch des amorphen Volumenanteils) vom Ionenfluss wurde vor der Bestrahlung in Abb. 4.7a) der zur gewünschten Fluenz passende Widerstandswert abgelesen. Die nach Bestrahlung und anschließendem Aufwärmen ermittelte Kristallisationstemperatur liegt direkt auf der Exponentialfunktion in Abbildung 4.8 und bestätigt damit die Erwartungen.

Man könnte nun vermuten, dass bei einer Temperatur von $T_B = 80$ K die ungefähr der halben Kristallisationstemperatur entspricht, die begleitenden Relaxationsprozesse innerhalb der amorphen Phase bereits so groß sind, dass sie die Ursache für die erniedrigte Kristallisationstemperatur sind.

Um dieses Argument auszuschließen, wurde dasselbe Experiment in einem anderen Kryostaten bei einer Temperatur von $T_B = 4,2$ K wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich das Kristallisationsverhalten nicht von dem nach der Bestrahlung bei 80 K unterscheidet. Bei den drei für dieses Experiment durchgeführten Bestrahlungen verschiebt sich die ausgeprägte Kristallisationsstufe bei 111 K für die kleinste Ionenfluenz über 140 K nach 168 K bei $1 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2. Auch die zweite Stufe bei 250 K ist in allen drei Kurven klar erkennbar. Somit stimmen die hier erzielten Ergebnisse vollkommen mit den Beobachtungen bei 80 K überein.

Für den direkten Vergleich mit dem Experiment bei 80 K wurden die aus diesen Bestrahlungskurven ermittelten drei Kristallisationstemperaturen $T_x^{4,2K}$ ebenfalls in die Abb. 4.8 eingetragen. Die sich daraus ergebende Kurve verläuft deutlich steiler und die bei der maximalen Fluenz erreichte Kristallisationstemperatur $T_x^{4,2K}$ liegt mit 173 K deutlich näher an dem Wert, der bei der Filmherstellung von amorphem $AuIn_2$ durch abgeschreckte Kondensation erreicht wird.

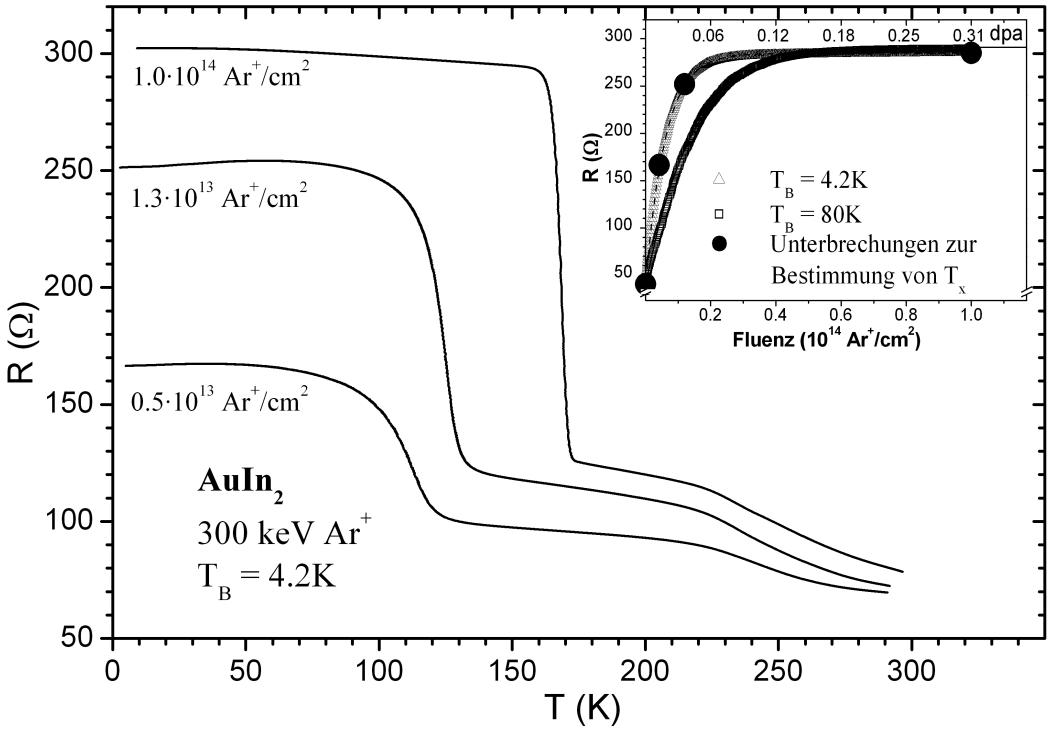

Abbildung 4.9.: Kristallisationsverlauf von $AuIn_2$-Proben nach der Bestrahlung mit 300 keV-Ionen bei 4,2 K. Die zu jeder Kurve gehörigen Ar^+-Fluenzen angegeben. Die kleinere Abbildung oben rechts zeigt die dazugehörige Bestrahlungskurve $R(\phi)$ und zum Vergleich dieselbe aus Abbildung 4.7a) bei 80 K.

Wie man auch aus dem Inset in Abbildung 4.9 sieht, ist bei einem nahezu gleichen Widerstandsendwert der Widerstandsanstieg bei der Ionenbestrahlung bei 4,2 K deutlich schneller als bei 80 K . Dies weist klar auf Relaxationsprozesse bei 80 K hin, die bei der tiefen Temperatur eingefroren sind.

Die monotone Verschiebung von $T_x(c_a(\phi))$ scheint nun eine intrinsische Eigenschaft von teilweise amorphen Materialien zu sein. Offensichtlich spielen kristalline Restgebiete die Rolle von Kristallisationskeimen, die eine vorzeitige Kristallisation auslösen. Je näher man jedoch durch Ionenbestrahlung dem homogenen und „idealen“ amorphen Zustand [96] kommt, der sich aufgrund des Fehlens jeglicher Keime durch die größte Stabilität auszeichnet, desto größer ist die zu erwartende Kristallisationstemperatur.

4.4. Veränderung des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes im Verlauf der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung

Wie bei vielen anderen amorphen Legierungen wird auch bei amorphem $AuIn_2$ ein negativer Temperaturkoeffizient (TCR) des elektrischen Widerstandes beobachtet. Auf die Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in amorphen Metallen im Rahmen des Faber-Ziman-Modells wurde bereits im Theorieteil in Abschnitt 2.1.3 eingegangen. Da sich im Verlauf der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung mit dem Widerstand auch der Temperaturkoeffizient verändert, sollte es möglich sein, ein weiteres Kriterium für den Übergang zwischen kristallin und amorph zu finden.

Im Fall des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Experiments, in dem die Fluenzabhängigkeit der Kristallisationstemperatur nachgewiesen wurde, wurde zusätzlich nach jedem Bestrahlungsschritt der reversible Temperaturkoeffizient α aufgenommen. Dafür wurde direkt nach der Bestrahlung die Temperatur auf 70 K erniedrigt und anschließend wieder auf 80 K erhöht und dabei jeweils die Widerstands-Temperatur-Kurve aufgenommen. Da beide Kurven exakt übereinander liegen, kann darauf geschlossen werden, dass die Widerstandserholung bei 80 K bereits abgeschlossen ist. Der Temperaturkoeffizient ergibt sich aus der Steigung $\Delta R/\Delta T$ der Widerstands-Temperatur-Kurve.

	$b^{80K}(\mathrm{cm}^2)$	$b^{4,2K}(\mathrm{cm}^2)$
$R(\phi)$	$7,0 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
$T_x(\phi)$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-14}$
$\frac{\Delta R}{\Delta T}(\phi)$	$5,7 \cdot 10^{-14}$	

Tabelle 4.2.: Wirkungsquerschnittsparameter b für drei Messgrößen, die sich während der Amorphisierung gemäß einer Exponentialfunktion verändern.

Die Abbildung 4.10 zeigt die Auftragung der so ermittelten Temperaturkoeffizienten über der Fluenz. Durch die Anpassung der Messpunkte an eine Exponentialfunktion wird auch hier ein direkter Zusammenhang zwischen dem durch die Bestrahlungen einstellbaren amorphen Volumenanteil und dem Temperaturkoeffizienten deutlich. Bei der durchgezogenen Linie handelt es sich um die Anpassung an eine Exponentialfunktion. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich der Parameter b für den Querschnitt der Thermal Spikes in derselben Größenordnung bewegt, wie auch für die beiden anderen Messgrößen Widerstand $R(\phi)$ aus Abb. 4.7a) und Kristallisationstemperatur $T_x(\phi)$ aus Abb. 4.8. Diese Beobachtung macht deutlich, dass die drei unterschiedlichen Messgrößen (siehe Tabelle 4.2) von derselben Ursache abhängig sind, nämlich dem durch die Ionenbestrahlung erzeugten amorphen Volumenanteil c_a.

Für niedrige Ionenfluenzen ergeben sich positive Temperaturkoeffizienten, wie man es für (poly-)kristalline Metalle erwartet. Mit zunehmender Fluenz wird der Temperaturkoeffizient immer kleiner, macht einen Nulldurchgang bei ca. $0,2 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 und geht mit einem negativen Koeffizienten $\Delta R/\Delta T = -0.064\,\Omega/\mathrm{K}$ in Sättigung. Negative Temperaturkoeffizienten sind typisch für eine große An-

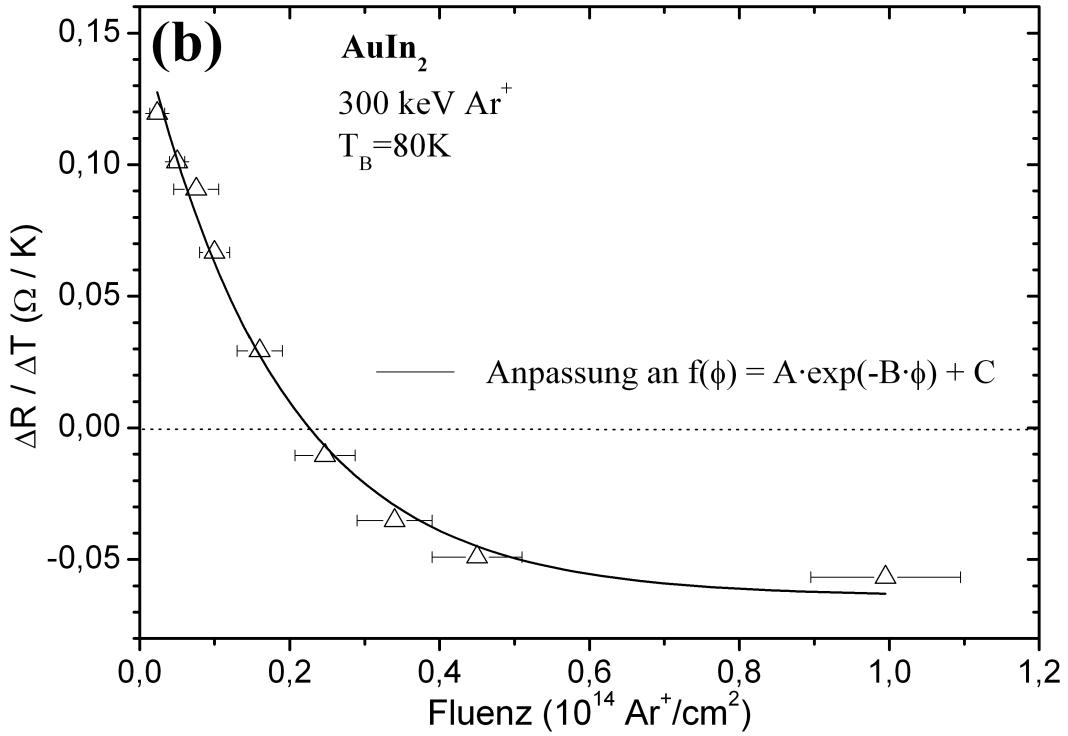

Abbildung 4.10.: Reversibler Temperaturkoeffizient α ($T = 80$ K) eines durch 300 keV Ar^+-Ionen bei 80 K teilweise amorphisierten $AuIn_2$-Filmes in Abhängigkeit von der Ionenfluenz.

zahl metallischer Gläser. Der hier bei maximaler Fluenz ermittelte Temperaturkoeffizient liegt nahe an dem Wert $T = -0,1\ \Omega/\mathrm{K}$, der an durch abgeschreckte Kondensation hergestellten amorphen $AuIn_2$-Filmen beobachtet wurde [95].

Da der negative Temperaturkoeffizient ein charakteristisches Kriterium für den amorphen Zustand im $AuIn_2$ darstellt, ist der Nulldurchgang an dieser Stelle besonders interessant. Dabei muss auch wieder berücksichtigt werden, dass neben dem Widerstand natürlich auch der effektive Temperaturkoeffizient in dieser Mischung aus amorphen und kristallinen Teilgebieten in komplizierter Weise von deren Anteilen abhängt. Da sich ein negativer effektiver Temperaturkoeffizient erst dann einstellen kann, sobald ein genügend großes, zusammenhängendes, amorphes Gebiet existiert, das nicht mehr durch das umgebende niederohmigere kristalline Material kurzgeschlossen wird, ist der Nulldurchgang des Temperaturkoeffizienten somit eng an die Perkolationsschwelle gebunden.

Auf die Rolle der Perkolation wurde auch schon bei den Relaxationsexperimenten in Abschnitt 4.2 hingewiesen.

Eine schöne Bestätigung erhält man bei der Betrachtung des Nulldurchgangs des Temperaturkoeffizienten, der an derselben Stelle liegt, an der in Abbildung 4.5) auch der Übergang zwischen den beiden unterschiedlichen Relaxationstypen ($A_2 \neq 0$) des kristallinen und des amorphen Volumenanteils stattfindet.

4.5. Anlassexperimente an ionenstrahlamorphisiertem $AuIn_2$

Die isothermen Relaxationsexperimente von Abschnitt 4.2 haben gezeigt, dass die strukturellen Änderungen in der amorphen Phase zu einer Widerstandserhöhung führen. Aus Kristallisationsexperimenten ist bekannt, dass diese strukturelle Relaxation innerhalb der amorphen Phase sich durch Temperaturerhöhungen bis knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur fortsetzen lässt.

Um irreversible von reversiblen Temperatureffekten abgrenzen zu können, wird in diesem Abschnitt ein kontrolliertes, isochrones Anlassexperiment vorgestellt. Dabei wird der Einfluss der Probentemperatur auf den Widerstand und den reversiblen Temperaturkoeffizienten untersucht.

Dieses Experiment stellt die logische Fortsetzung des im letzten Abschnitt vorgestellten Experiments dar, in welchem die Fluenzabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten bestimmt wurde. Wiederum wurde ein $AuIn_2$-Brückenstruktur bei 80 K durch 300 keV Argonionen mit der Fluenz $1 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 bestrahlt.

Nach der Bestimmung von Widerstand R und Temperaturkoeffizient α zwischen 70 K und 80 K direkt nach der Bestrahlung wird die Temperatur der Probe mit einer definierten Temperaturrampe um 10 K auf 90 K erhöht. Die erhöhte Temperatur wird 30 Minuten konstant gehalten, anschließend wird die Temperatur mit derselben definierten Temperaturrampe wieder auf die Ausgangstemperatur von 80 K abgekühlt. Der im Anschluss bei 80 K bestimmte Widerstandswert wird über der im Temperprozess erreichten Anlasstemperatur aufgetragen und als sogenannter Anlasswiderstand bezeichnet. In einem zweiten Diagramm wird der Temperaturkoeffizient dargestellt. Insgesamt wurden 5 solche Temperschritte in 10 K Schritten durchgeführt, bis knapp unterhalb von 150 K Kristallisation einsetzte. Das Ergebnis des Anlassexperimentes ist in den beiden Abbildungen 4.11 a) für den Widerstand und in b) für den Temperaturkoeffizienten zu sehen.

Die Abbildung 4.11a) zeigt einen stufenlosen, nahezu linearen Anstieg bis auf einen Wert, der um ca. 3 % über dem Ausgangswiderstand direkt nach der Bestrahlung liegt. Wie durch den nach unten weisenden Pfeil angedeutet ist, setzt kurz nach dem letzten aufgenommenen Wert die Kristallisation ein, und der Widerstand nimmt rapide ab.

Einen noch deutlicheren Einfluss hat das thermische Anlassen aber auf den Temperaturkoeffizienten, wie man in Abbildung 4.11 b) erkennt. Der negativer Wert von $-0,03\ \Omega/K$ direkt nach der Amorphisierung sinkt bereits beim ersten Temperschritt, beim Anlassen um 10 K auf 90 K, um mehr als das Doppelte auf $-0.087\ \Omega/K$ ab. Bei den weiteren Temperschritten vergrößert sich die relative Widerstandsänderung immer weiter und erreicht mit $-0,1\ \Omega/K$ einen Wert, der auch bei herkömmlich hergestellten amorphen $AuIn_2$-Filmen gemessen wurde [95]. Zwischen den Anlasstemperaturen 100 K und 110 K lässt sich noch eine Stufe erkennen in der der Temperaturkoeffizient etwas stärker abfällt.

Alle bisherigen Beobachtungen an amorphem $AuIn_2$ lassen sich wie folgt deu-

ten: Die Widerstandserhöhung beim Anlassen ist auf strukturelle Relaxationen innerhalb der amorphen Phase zurückzuführen. Da beim $AuIn_2$ das Maximum des Strukturfaktors K_p mit der doppelten Fermiwellenzahl $2k_f$ beinahe zusammenfällt, weist die Erhöhung des Widerstandes auf eine Erhöhung des Strukturfaktors, in diesem Fall um 3%, aufgrund der thermisch aktivierten irreversiblen Strukturveränderung hin. Damit verbunden ist die Flankensteilheit des Strukturfaktormaximums, die in noch stärkerem Maße zunimmt, was sich in der beobachteten Veränderung des negativen Temperaturkoeffizienten um das fast Dreifache äußert.

4.6. Ioneninduzierte reversible Widerstandsänderung im amorphen Zustand

In diesem Abschnitt soll ein ungewöhnliches Verhalten des Widerstandes von amorphem $AuIn_2$ unter Argonionenbestrahlung vorgestellt werden. Zur Vorbereitung des Experimentes wurde der Film bei einer Temperatur von 80 K mit 300 keV Ar^+-Ionen und einer Fluenz von $3,26 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 oder 1 dpa amorphisiert und anschließend kurz auf eine Temperatur von 85 K angelassen, um die Widerstandsrelaxation zu beschleunigen. Dabei wird ein um 0,1 Ω höherer Widerstand von 362,7 Ω erreicht.

Die Ausgangssituation für das Experiment besteht jetzt aus einer amorphen und ausrelaxierten $AuIn_2$-Brücke. Für das Experiment wird diese Probe nochmals mit Argonionen bestrahlt und dabei der elektrische Widerstand in situ gemessen. Die Abbildung 4.12 zeigt die zeitliche Veränderung des gemessenen Widerstandes während insgesamt drei kurzen Bestrahlungen mit 300 keV Ar^+-Ionen (Ionenfluss ungefähr $3 \cdot 10^{11}$ $Ar^+/(cm^2\ s)$).

Die gestrichelte Kurve im oberen Teil stellt schematisch den Ionenfluss dar, und kennzeichnet die Zeiten, an denen der Ionenstrahl ein- und wieder ausgeschalten wurde. Der zeitliche Widerstandsverlauf, dargestellt als durchgezogene schwarze Linie, zeigt instantane Einbrüche in der Größenordnung von ungefähr einem Prozent, synchron zum Einschalten des Ionenstrahls.

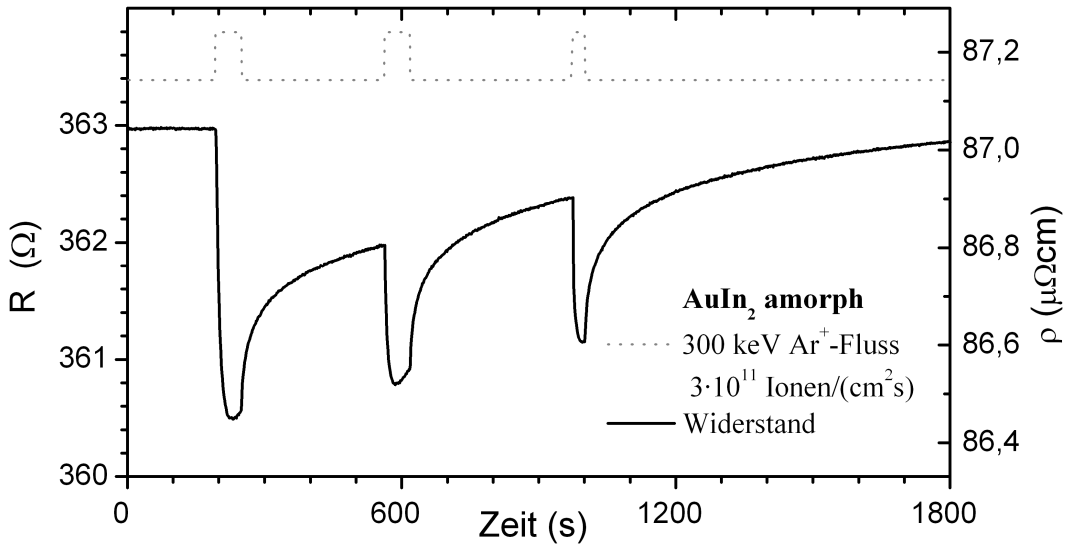

Abbildung 4.12.: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Widerstandes eines amorphen $AuIn_2$-Filmes, der nochmals in zeitlichem Abstand 3-mal mit 300 keV Ar-Ionen bestrahlt wurde. Der durch die gestrichelte Kurve oben dargestellte Ionenfluss in beliebigen Einheiten zeigt die Intervalle in denen die Probe dem Ionenstrahl ausgesetzt war.

Bereits am ersten Widerstandseinbruch kann das generelle Verhalten beobachtet werden. Nach der schnellen Abnahme des Widerstandes mit dem Einschalten des Ionenstrahls nimmt der Widerstand im weiteren Verlauf wieder leicht zu. Beim Abschalten des Ionenstrahls beginnt ein Relaxationsprozess, der sich, wie schon aus Abschnitt 4.2 bekannt, durch eine „stretched exponential"-Funktion beschreiben lässt. Eine Extrapolation des Relaxationsverlaufs führt ungefähr auf den Widerstandswert vor Ionenbeschuss zurück. Bei der zweiten Kurzbestrahlung wiederholt sich der Einbruch des Widerstandes, die absolute Widerstandsabnahme fällt diesmal aber deutlich kleiner aus. Da die Bestrahlungszeit etwas länger wie beim ersten Mal war, ist der Widerstandsanstieg im Minimum diesmal etwas deutlicher zu sehen. Die sich anschließende Kohlrauschrelaxation wird durch eine dritte Kurzbestrahlung unterbrochen, die zum dritten Widerstandseinbruch führt.

Die Widerstandsrelaxation nach der dritten Kurzbestrahlung nähert sich langsam dem Widerstandswert an, den der $AuIn_2$-Film vor der Bestrahlung hatte. Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurde auf die vollständige Darstellung der Relaxationskurve verzichtet. Bezüglich des Widerstandes kann man aufgrund dieser Beobachtungen von einem reversiblen Effekt sprechen, da auf jeden Fall der Widerstandswert des Ausgangszustandes wieder erreicht wird. Angemerkt werden soll noch an dieser Stelle, dass die Größe der Widerstandsabnahme vom Ionenfluss abhängt. Eine explizite systematische Untersuchung dieses Aspektes wurde jedoch nicht vorgenommen.

Messartefakte aufgrund sekundärer Effekte, die beispielsweise durch den zusätzlichen Strom der Ionen erzeugt werden, die auf die Probe treffen, und damit eine Widerstandsänderung vortäuschen könnten, können ausgeschlossen werden. Der durch die Bestrahlung erzeugte Ionenstrom, der ebenfalls über die Probe abfließt, ist ungefähr 1000-mal kleiner als der zur Widerstandsmessung verwendete Messstrom von 1 μA. In einem Test konnte selbst bei einer deutlichen Verringerung des Messstromes keine Veränderung des am Messgerät angezeigten Widerstandes festgestellt werden.

Eine Erklärung der Widerstandseinbrüche soll unter Einbeziehung der bisher gewonnenen Erkenntnisse, über das Widerstandsverhalten von amorphem $AuIn_2$ unter Bestrahlungseinfluss erfolgen. Der Einfluss des thermischen Anlassens auf Widerstand und Struktur wurde in den Anlassexperimenten im letzten Abschnitt schon ausführlich behandelt. Hier wurde das Tempern um 5 K ausgenutzt, um bei 80 K einen ausrelaxierten amorphen Zustand zu erreichen, in dem keine nennenswerten Widerstandsrelaxationen mehr stattfinden.

Die Ionen, die mit dem Einsetzen der Bestrahlung auf die Probe auftreffen, lösen entlang ihrer Spur Kollisionskaskaden und bewirken damit massive Konfigurationsänderungen.

Nach dem Simulationsprogramm SRIM können einzelne angestoßene Targetatome bis zu 100 nm außerhalb der eigentlichen Ionenspur zur Ruhe kommen. Dies führt im kristallinen Material zur Ausbildung von Gitterfehlstellen und Leerstellenclustern im Bereich der Ionenspur [97]. Im amorphen Zustand wird stattdessen zusätzliches freies Volumen erzeugt. Die Auswirkungen auf den Strukturfaktor sind entgegengesetzt wie beim thermischen Anlassen. Dort führt das Verschwinden von freiem Volumen zu einer Erhöhung des Strukturfaktormaximums K_p. Im umgekehrten Fall dagegen führt eine Erhöhung von freiem Volumen zu einer Abnahme des Strukturfaktormaximums und damit zu einer Abnahme des elektrischen Widerstands. Bei der Temperatur von 80 K, bei der das Experiment stattfindet, heilt das soeben erzeugte freie Volumen wieder aus, was sich auch im Widerstand als Relaxation bemerkbar macht.

Um Missverständnissen vorzubeugen, soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass der beobachtete Effekt nicht direkt den durch den Ioneneinschlag ausgelösten Thermal- oder Energy-Spike abbildet. Da diese Prozesse im Picosekundenbereich [46] ablaufen, sind sie viel zu schnell, um mit der verwendeten Technik im Widerstand gesehen werden zu können. Die beobachtete Widerstandsänderung stellt vielmehr das auf strukturellen Veränderungen im amorphen Zustand beruhende Echo der Ioneneinschläge dar.

Um den gemessenen Widerstandseinbruch im Prozentbereich des Gesamtwiderstandes umfassend zu erklären, ist die bisherige Betrachtung lediglich des Einzelprozesses nicht vollständig. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Ioneneinschläge räumlich und zeitlich verteilt auftreten. Um den Gesamtwiderstand zu erhalten, müssen in komplizierter Weise eine Mischung aller Gebiete, die vom Ionenstrahl zu unterschiedlichen Zeitpunkten getroffen wurden, und die sich

daher in unterschiedlichen Stadien der Relaxation befinden, berücksichtigt werden. Der bei konstantem Ionenfluss am Widerstandsminimum erkennbare, annähernd stationäre Zustand ist erreicht, sobald die Widerstandsabnahme aufgrund frisch getroffener Bereich genau gleich groß ist wie die Widerstandszunahme, die sich aus der Summe aller momentan relaxierenden Bereiche ergibt. Aus dieser Anschauung heraus erklärt sich auch eine Fluenzabhängigkeit in der Höhe der Widerstandseinbrüche, die hier auch beobachtet, aber nicht systematisch untersucht wurde. Einmal mehr kann auch hier die Perkolation eine zusätzliche Rolle spielen. Ein Einfluss auf die Widerstandsänderung ist zu erwarten, sobald die Ioneneinschläge zeitlich und räumlich so dicht auftreten, dass perkolierte Bereiche aus gleichzeitig getroffenen Bereichen entstehen.

Die Behandlung dieses ungewöhnlichen Bestrahlungseffektes erfolgt mit Bedacht am Ende dieses ersten experimentellen Kapitels. Obwohl dieser Effekt bereits bei den ersten Widerstandsmessungen auftrat, die parallel zur Ionenbestrahlung unternommen wurde, war lange nicht klar, was die Ursache ist. Erst zusammen mit den Erkenntnissen aus den Experimenten zur Relaxation und zum Anlassverhalten, entwickelte sich ein Verständnis für dieses dynamische Zusammenspiel von Defekterzeugung und Relaxation.

4.7. Zusammenfassung

Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten wurden mehrere Aspekte der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung an der intermetallischen Legierung $AuIn_2$ durch in situ Widerstandsmessungen beobachtet.

Im Gegensatz zur Argonionenbestrahlung bei $T_B = 80$ K wird die amorphe Phase bei der Bestrahlung mit Heliumionen bei derselben Temperatur nicht erreicht. Während allein aus der im Verlauf der Bestrahlung aufgenommenen Widerstandskurve noch der Schluss gezogen werden könnte, dass bereits 80 % des amorphen Zustandes erreicht wurde, deuten der Temperaturkoeffizient des Widerstandes und das Relaxationsverhalten auf einen nach wie vor kristallinen Zustand. Dieselbe Widerstandserholungsstufe bei 111 K wie nach einer Bestrahlung mit Elektronen konnte auch nach der Heliumionenbestrahlung beobachtet werden und ist demnach ebenfalls auf frenkelartige Defekte zurückzuführen.

Im Verlauf der Amorphisierung von $AuIn_2$ mit Argonionen konnte erstmalig eine kontinuierliche Verschiebung der Kristallisationstemperatur T_x mit zunehmender Fluenz beobachtet werden. Gleichzeitig mit dem zunehmenden amorphen Anteil entwickelt sich aus der anfänglich breiten Erholungsstufe um 110 K ein scharfer Kristallisationsprung bei 150 K.

Als wesentliche Ursache für diese Fluenzabhängigkeit der Kristallisationstemperatur werden kristalline Restgebiete angesehen, die als Kristallisationskeime für das umgebende amorphe Gebiet wirken. Eine fortschreitende Zerstörung der kristallinen Bereiche durch die Ionenbestrahlung führt somit zu einer größeren Stabilität des amorphen Zustands.

Durch die Betrachtung von Widerstandsrelaxationen in teilweise amorphisierten $AuIn_2$ Filmen bekommt man Einblick in die strukturelle Dynamik, der das Material nach der Ionenbestrahlung unterliegt. Die isothermen Relaxationsprozesse im kristallinen und im amorphen Volumenanteil konnten jeweils als „stretched exponential" Verhalten mit umgekehrtem Vorzeichen identifiziert werden. Aus dem „stretched exponential"-Exponenten p konnte die Defekterholung im Rahmen des Trapping Modells erklärt werden. Der „magische" Wert des Exponenten $p = 3/5$ weist auf 3-dimensionale Relaxationsprozesse des kristallinen Volumenanteils hin.

Die Amorphisierung von $AuIn_2$ wurde anhand der vier Messgrößen elektrischer Widerstand, Kristallisationstemperatur, der isothermen Relaxation und dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (TCR) verfolgt. Das fluenzabhängige Verhalten der beiden zuletzt genannten Größen konnte unter der zusätzlichen Annahme erklärt werden, dass die Perkolation eine Rolle spielt. Damit wird gleichzeitig die Annahme bestätigt, dass bei der Amorphisierung ein inhomogenes Medium aus unterschiedlich leitfähigen Bereichen erzeugt wird.

Die reversiblen Änderungen des Widerstandes mit der Temperatur, ausgedrückt durch den Temperaturkoeffizienten (TCR), die im amorphen NFE-Metall $AuIn_2$ über das Faber-Ziman-Modell direkt mit der Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktormaximums verknüpft sind, konnten von irreversiblen Prozessen getrennt werden. Damit konnten die irreversiblen Widerstandsänderungen beim thermischen Anlassen und bei der Ionenbestrahlung auf strukturelle Veränderungen im $AuIn_2$, die sich auf das Strukturfaktormaximum auswirken, zurückgeführt werden, und damit ebenfalls im Rahmen des Faber-Ziman-Modells erklärt werden.

Die Hauptergebnisse dieses Kapitels wurden kürzlich veröffentlicht [98].

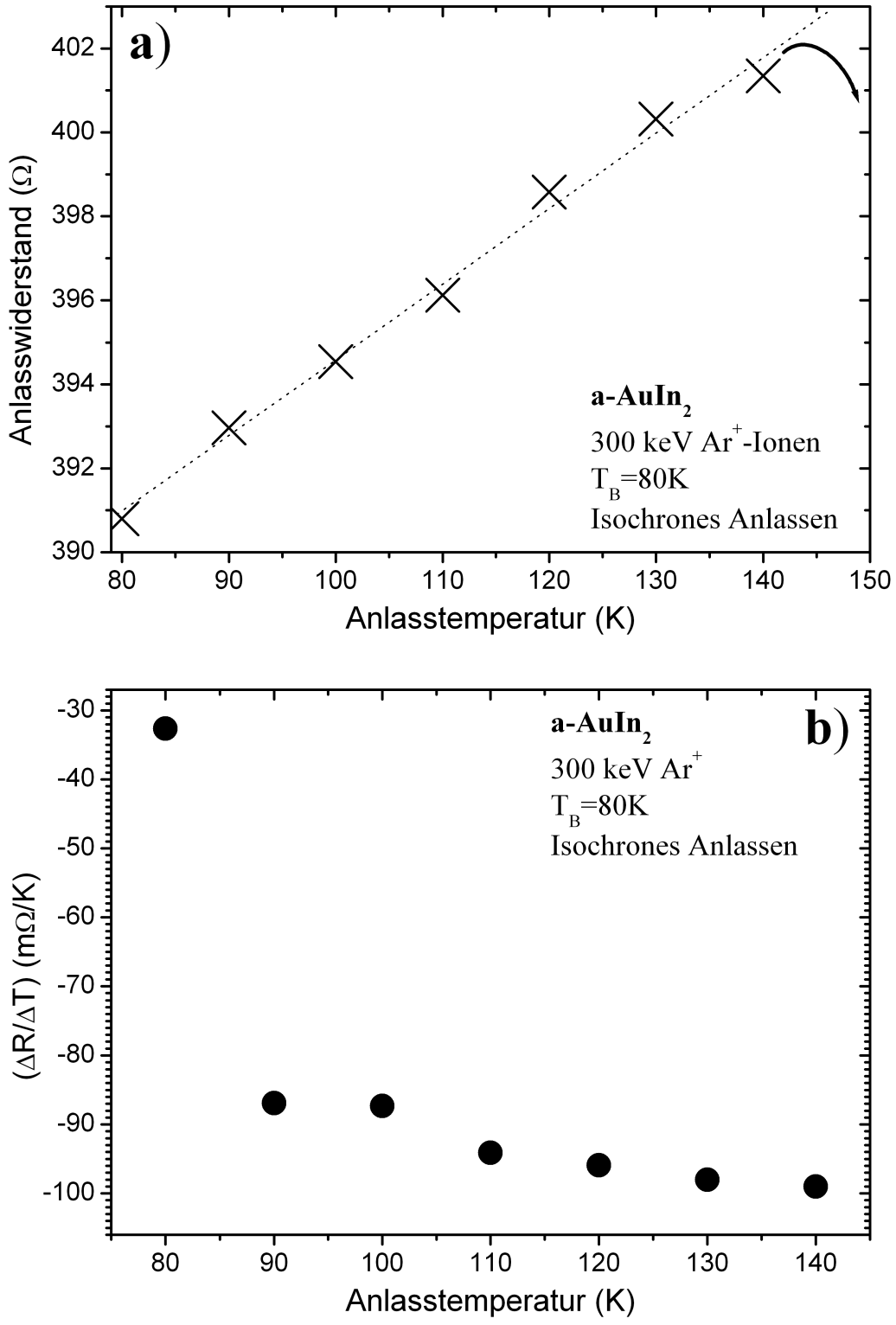

Abbildung 4.11.: Auswirkungen von isochronem Anlassen ($\Delta t \approx 30\,\mathrm{min}$) eines durch Bestrahlung bei $T_B = 80\mathrm{K}$ mit $1 \cdot 10^{14}$ $\mathrm{Ar}^+/\mathrm{cm}^2$ hergestellten amorphen $AuIn_2$-Filmes auf den a) elektrischen Widerstand und b) seinen reversiblen Temperaturkoeffizienten α. Die gestrichelte Linie in a) dient lediglich der Führung des Auges.

5. 1/f-Rauschen in ionenbestrahlten $AuIn_2$-Filmen

Nachdem im ersten Teil dieser Arbeit umfassend über die Auswirkungen der Ionenbestrahlung auf den elektrischen Widerstand der intermetallischen Legierung $AuIn_2$ berichtet wurde, befasst sich der zweite experimentelle Teil mit Widerstandsfluktuationen im $AuIn_2$, die sich als 1/f-Rauschen bemerkbar machen.

Diese mikroskopischen Fluktuationen des elektrischen Widerstandes in Metallen sind in erster Linie auf die sogenannten „mobilen“ Defekte zurückzuführen [24].

In einer Reihe von Experimenten in der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass bei Ionen- und Elektronenbestrahlungen [99, 78, 79] neben den herkömmlichen Defekttypen auch „mobile“ Defekte erzeugt werden, die zu einer deutlichen Erhöhung des 1/f-Rauschens führen.

In dieser Arbeit wird der Einfluss der Ionenbestrahlung auf das 1/f-Rauschens der polykristallinen, intermetallischen Legierung $AuIn_2$ untersucht. Besonders interessant ist dabei die Rolle der mobilen Defekte beim Übergang in den amorphen Zustand.

Dabei soll geklärt werden, ob sich im 1/f-Rauschens eventuell ein Unterschied zwischen den durch leichte Ionen erzeugten punktförmigen Defekten oder den komplexen nicht-linearen Stoßkaskaden („Spikes“), die durch schwere Argonionen erzeugt werden, feststellen lässt. Ebenso soll die Frage beantwortet werden, ob sich das 1/f-Rauschen im kristallinen und dem amorphen Material grundsätzlich voneinander unterscheidet.

Die für diese Messungen notwendige empfindliche Messapparatur wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [20] aufgebaut. Das zugrunde liegende Messprinzip wurde in Abschnitt 3.4 beschrieben. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden Messungen des 1/f-Rauschens an polykristallinen Au-Filmen vorgestellt. Diese Messungen dienen als Referenz, um die Empfindlichkeit der Messtechnik am Limit kleinster Rauschleistungen festzulegen. Es folgen Rauschuntersuchungen bei der Bestrahlung mit Argon- und Heliumionen. Die Ergebnisse werden einem Vergleich unterzogen. Abschließend wird das Anlassexperiment aus Abschnitt 4.5 wiederholt und dabei neben dem Widerstand auch das 1/f-Rauschen untersucht.

5.1. Rauschmessungen an polykristallinen Goldfilmen

Die Proben für die Referenzmessungen bestehen aus 100nm dicken und 10μm breiten Leiterbahn aus Gold. Für die Rauschmessung werden insgesamt fünf Abgriffe benötigt, vier an den beiden Ende der Leiterbahn entsprechend der Vierpunkts-Widerstandsmesstechnik und ein zusätzlicher Abgriff genau in der Mitte der Leiterbahn. Das Messprinzip wurde bereits in Abschnitt 3.4 ausführlich beschrieben.

Die Herstellung erfolgt durch thermisches Aufdampfen von 100 nm dicken Goldfilmen auf Saphirsubstrate. Anschließend wurden in einem einzigen Lithographieschritt die gesamte Struktur aus Leiterbahn und Kontaktpads und Zuleitungen mit einer J/KJ-Lösung [100] aus der Goldschicht herausgeätzt. Der Widerstand der so hergestellten Leiterbahn erreicht Werte um 30 Ω.

Die Abbildung 5.1 zeigt stellvertretend für die an mehreren Goldfilmen bei Raumtemperatur duchgeführten Messungen ein repräsentatives Ergebnis. Diese Messung stellt gleichzeitig eine Referenz für das kleinste ohne weitere Maßnahmen mit diesem Aufbau zu messende 1/f-Rauschen dar.

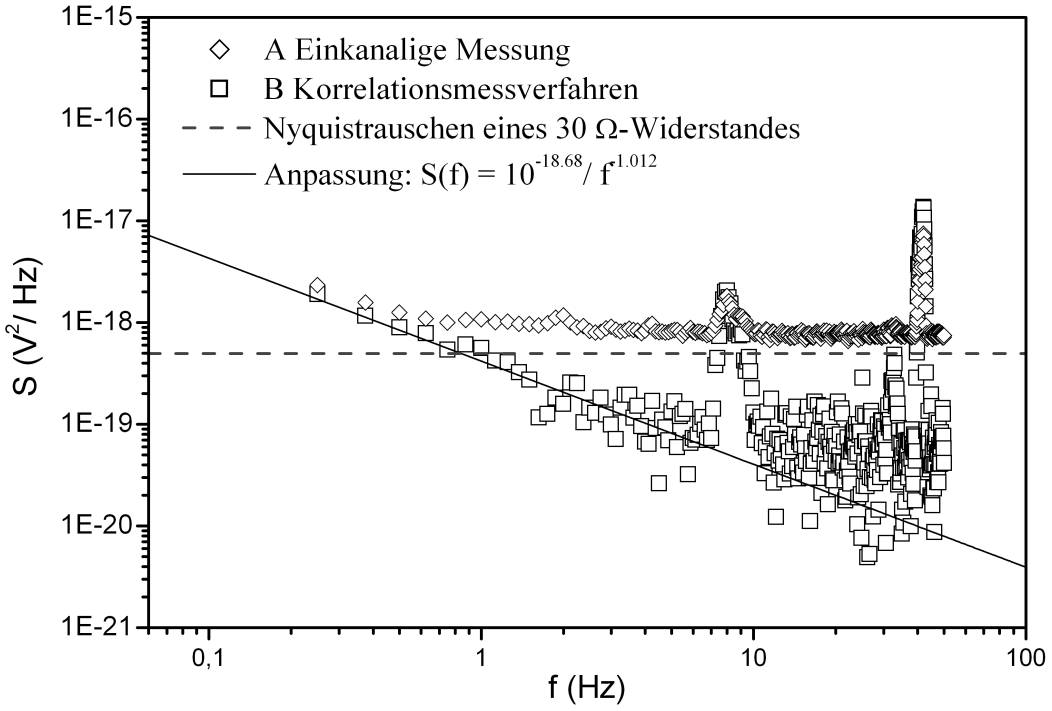

Abbildung 5.1.: Rauschen bei Raumtemperatur einer polykristallinen strukturierten Gold-Brücke (900 μm x 20 μm x 100 nm) auf einem Saphirsubstrat mit R = 30 Ω als Referenz für Leistungsfähigkeit der Rauschmessapparatur.

Anhand den in der Abbildung 5.1 gezeigten zwei Leistungsdichtespektren lassen

sich nochmals die Möglichkeiten des verwendeten Messprinzips demonstrieren. Die obere Kurve zeigt ein Spektrum, welches nur die an einem Kanal des Spektrumanalysators anfallenden Daten berücksichtigt. Das Signal enthält sämtliche Rauschanteile, die sich im Signalweg des Messaufbaus aufaddieren, wie z. B. das thermische weiße Nyquist-Rauschen der Probe bei der Probentemperatur oder das Verstärkerrauschen. In diesem Spektrum ist der Anteil des interessierenden 1/f-Rauschens nur unterhalb von 1 Hz überhaupt sichtbar. Die zweite Kurve B der Abbildung zeigt das aus beiden Kanälen als Kreuzspektrum berechnete und gemittelte Rauschleistungdichtespektrum. Hier tritt das in den korrelierten Anteilen beider Kanäle enthaltene 1/f-Rauschen des Goldfilmes deutlich hervor, während alle anderen unkorrelierten Anteile deutlich unterdrückt sind. Die gezeigten Messdaten demonstrieren die Mächtigkeit der eingesetzten Messtechnik, die es ermöglicht, Rauschleistungen bis zu zwei Größenordnungen unterhalb des weißen Nyquistrauschens des Messobjekts selber – das als gestrichelte Linie eingezeichnet ist – zuverlässig nachzuweisen. Eine Bemerkung zum Schluss bezieht sich auf die in beiden Spektren deutlich hervortretenden Maxima. Dabei handelt es sich um sehr kleine Störsignale, die in die Messleitungen induktiv und kapazitiv eingekoppelt werden. Leider erscheinen diese Signale in beiden Signalpfaden korreliert und werden daher nicht weggemittelt. Aufgrund der sehr geringen absoluten Größe dieser Störsignale, die auch nur bei den sehr kleinen Rauschleistungen, wie sie die Referenzproben zeigen, im Leistungsdichtespektrum sichtbar werden, wurde auf weitere Maßnahmen zur Entstörung verzichtet.

Ein entscheidender Punkt für die Messung des 1/f-Rauschens ist die Wahl des Messstromes. Die Detektion des 1/f-Rauschens basiert auf der Umsetzung der zugrundeliegenden Widerstandsfluktuationen durch den Messstrom in ein Spannungssignal. Somit wird durch die Größe des Messstromes der Pegel für die zu messende Rauschleistung festgelegt. Von Bedeutung ist, dass die Widerstandsfluktuationen selbst nicht durch den Messstrom selbst beeinflusst werden. Dies kann durch den Nachweis gewährleistet werden, dass Variationen des Messstromes lediglich proportionale Änderungen des gemessenen 1/f-Rauschens hervorrufen.

Diese Tests werden in Abbildung 5.2 demonstriert. Dazu wurden an der Referenzprobe mehrere Rauschspektren bei verschiedenen Messströmen aufgenommen. In der Abbildung wurde das Spannungsrauschen bei 1 Hz $S_U(1Hz)$, welches der Quadratwurzel der Rauschleistung entspricht, über dem Messstrom aufgetragen. Bis zu dem Knick in den Datenpunkten bei einer Stromdichte von 10 kA/mm^2 wird der lineare Zusammenhang bestätigt. Der Quotient aus Rauschspannung und Messstrom liefert für jeden Datenpunkt dasselbe äquivalente Widerstandsrauschen von $S_R^{1/2}(1\mathrm{Hz}) \approx 25\,\mu\Omega/\sqrt{\mathrm{Hz}}$.

Für Messströme oberhalb von 10 kA/mm^2 erfolgt der Anstieg der Rauschleistung deutlich steiler. Dies ist als deutlicher Hinweis auf zusätzliche Beiträge zur Rauschleistung zu werten.

Als Erklärung für diese zusätzlichen Widerstandsfluktuationen sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Eine davon ist die durch den Messstrom hervorgerufene Er-

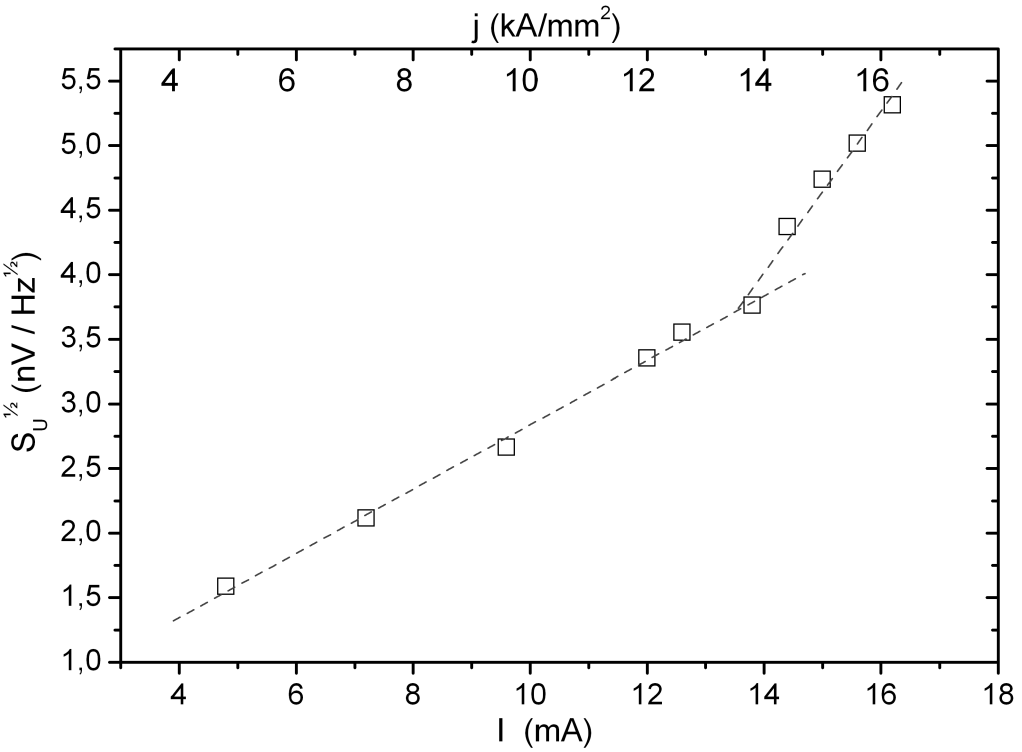

Abbildung 5.2.: 1/f-Rauschleistung S(1 Hz) in Abhängigkeit vom Messstrom.

wärmung der Goldleiterbahn (Joule-Heating), die zu erhöhten Fluktuationen der lokalen Temperatur in der Probe führt. Über den Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes überträgt sich das Temperaturrauschen auf den Widerstand. Das auf solchen Temperatureffekten beruhende zusätzliche Rauschen wird im Rahmen des Temperaturfluktuationsmodells von Voss-Clarke behandelt, soll aber hier kein Gegenstand weiterer Untersuchungen sein [101].

Ebenfalls eine Rolle könnte die Elektromigration spielen, durch die Erzeugung und Verlagerung von Defekten und Korngrenzen oder durch den bei sehr hohen Stromdichten auftretenden Materialtransport [102].

Die den Datenpunkten in der Abbildung zugrundeliegenden Rauschspektren wurden unter stationären Bedingungen aufgenommen und haben sich als reproduzierbar erwiesen. Durch den Messstrom hervorgerufene irreversible Prozesse können in diesem Fall ausgeschlossen werden.

Anhand dieser Messreihe konnte demonstriert werden, dass bei Verwendung großer Messströme eine unerwünschter Einfluss auf das 1/f-Rauschen der Probe nicht ausgeschlossen werden kann. Erst bei der einer geeigneten Wahl des Messstromes (möglichst unterhalb einer Stromdichte von 10 kA/mm^2) kann eine zuverlässige, reproduzierbare Messung des 1/f-Rauschens gewährleistet werden.

5.2. Verhalten des 1/f-Rauschens bei fortschreitender Amorphisierung mit Ar^+-Ionen

Das Verhalten des elektrischen Widerstandes während der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung von $AuIn_2$ mit 300 keV Argonionen wurde bereits ausführlich im letzten Kapitel beschrieben und diskutiert. An dieser Stelle wird ein Experiment vorgestellt bei dem neben dem Widerstand auch die Veränderung des 1/f-Rauschens einer $AuIn_2$-Brücke im Verlauf der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung beobachtet wurde.

Für das Experiment wurden die strukturierten Proben, deren Herstellung in Abschnitt 3.1 beschrieben ist, verwendet. Neben dem elektrischen Widerstand kann im verwendeten Bestrahlungskryostat bei 80 K auch das 1/f-Rauschen in situ im Anschluss an eine Bestrahlung gemessen werden.

Da die Rauschexperimente deutlich höhere experimentelle Anforderungen stellen, muss nach Einbau und Kontaktierung einer Messprobe eine sorgfältige Charakterisierung bei Raumtemperatur und bei der später im Experiment verwendeten Messtemperatur von 80 K vorgenommen werden.

Voraussetzung für gute Rauschmessungen sind einmal eine gute Symmetrie der beiden Brückenäste, deren Widerstände sich um maximal 10% unterscheiden sollten. Damit wird sichergestellt, dass der Messstrom in beiden Brückenästen derselbe ist und dass aufgrund des differentiellen Messprinzips Störungen wirkungsvoll unterdrückt werden. Zudem muss gute Kontaktierung der Probe gewährleistet sein, da auch Kontaktrauschen ein 1/f-Spektrum aufweist und damit das 1/f-Rauschen der Probe überlagert. Kontaktrauschen kann vorab vom 1/f-Rauschen der Probe unterschieden werden, indem man mehrere 1/f-Rauschspektren mit verschiedenen Brückenvorwiderständen aufnimmt [79].

Das Experiment selbst wird schrittweise durchgeführt. Ähnlich wie schon zuvor die Experimente zur Widerstandsrelaxation oder zur Bestimmung der Kristallisationstemperatur im letzten Kapitel, wird hier eine $AuIn_2$-Brückenstruktur durch Erhöhung der Fluenz in mehreren Schritten amorphisiert.

Der Verlauf des Experimentes kann in Abbildung 5.3 a) anhand des Widerstandsverlaufes auf einer zeitlichen Skala nachvollzogen werden. Jeder Bestrahlungsschritt ist in der Abbildung deutlich als Stufe erkennbar. Aufgrund der Relaxation des Widerstandes direkt nach der Bestrahlung kann das 1/f-Rauschen der Probe nicht sofort gemessen werden. Da die Widerstände der beiden Brückenäste typischerweise einige Prozent voneinander abweichen, führt ihre Relaxation zu einem Auseinanderdriften der Teilwiderstände. Der für die Rauschmessungen notwendige sehr genaue Abgleich der Messbrücke kann unter diesen Bedingungen nicht aufrecht erhalten werden.

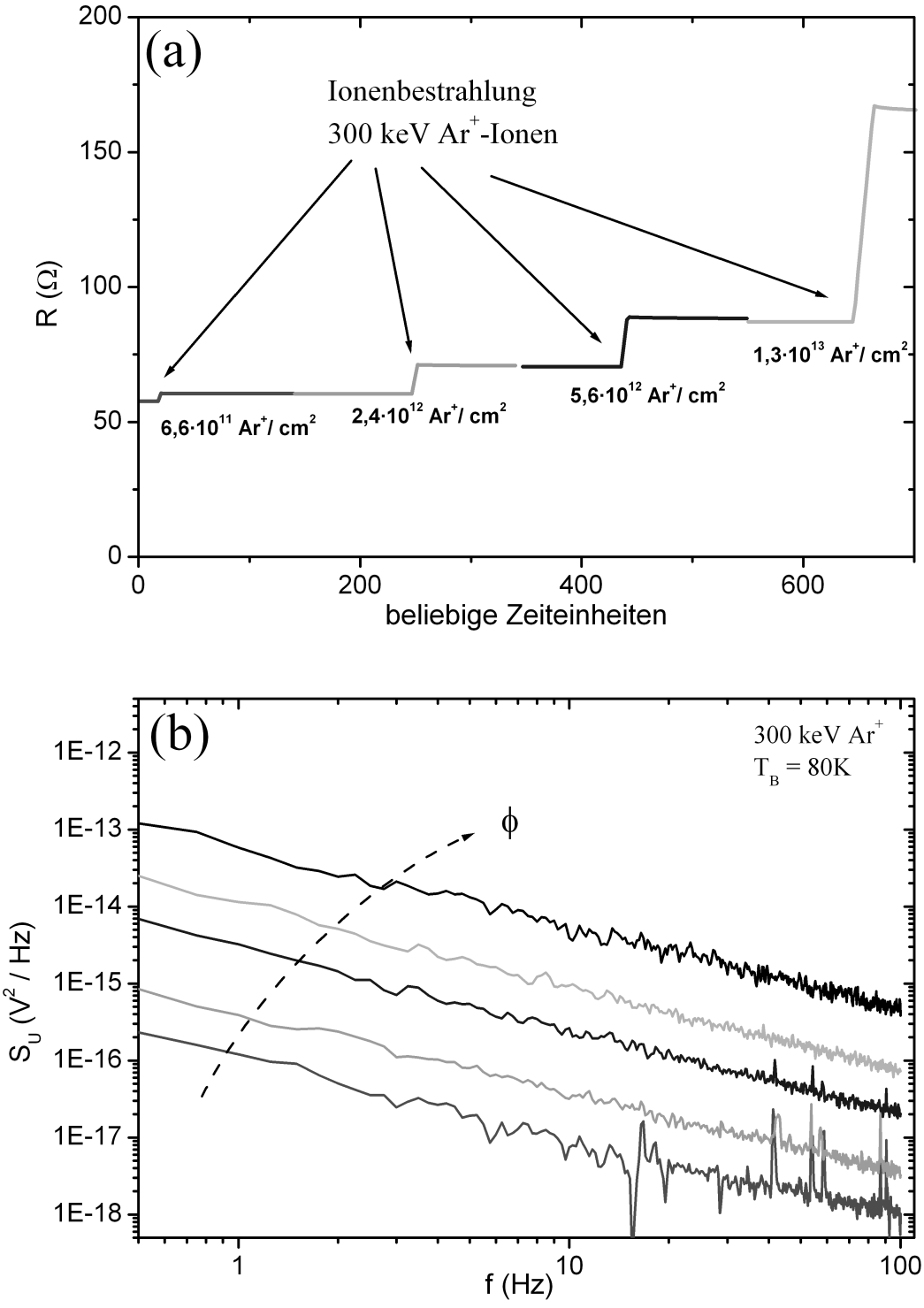

Abbildung 5.3.: (a) Zeitlicher Verlauf des Widerstandes während des Experimentes zur Beobachtung des Einflusses der Ionenbestrahlung auf das 1/f-Rauschen. (b) Dabei aufgenommene 1/f-Rauschspektren, unbestrahlt und nach den ersten vier Ionenbestrahlungen.

Aus diesem Grund wurden die Rauschmessungen erst ein Stunde nach jeder Bestrahlung durchgeführt, nachdem Widerstandsrelaxationen soweit abgeklungen sind, dass die Drift innerhalb der Messzeit für das 1/f-Rauschspektren vernachlässigbar ist.

Nach Ablauf der Stunde wurden unter Verwendung der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Rauschmesstechnik die relativen Widerstandsfluktuationen der beiden Brückenäste bestimmt. Für jede Messung wurde derselbe Messstrom von 4,5 mA, entsprechend einer Stromdichte von 8,3 kA/cm^2 verwendet. In Abbildung 5.3 b) sind insgesamt fünf Spektren dargestellt. Das erste Spektrum mit der niedrigsten Rauschleistung stammt von der unbestrahlten Probe, die weiteren Spektren wurden nach den ersten vier Bestrahlungen bestimmt. Durch die doppellogarithmische Auftragung ergeben sich Geraden mit einer Steigung um -1 was exakt einem 1/f-Rauschens entspricht. Deutlich zu sehen ist, wie sich das gesamte Rauschspektrum mit jedem Bestrahlungsschritt zu höheren Rauschleistungen verschiebt.

Der Einfluss der Ionenbestrahlung auf das 1/f-Rauschen wird anhand der vier folgenden Abbildungen deutlich. Der elektrische Widerstand in Abbildung 5.4 verhält sich gemäß dem Amorphisierungsgesetz (s. Gleichung 2.16), das als Anpassung gestrichelt eingezeichnet ist. Die Widerstände, bei der die Bestrahlung zur Messung der Rauschspektren jeweils unterbrochen wurde, sind als ausgefüllte schwarze Kreise eingezeichnet. Aus den an jedem dieser Punkte gemessenen Rauschspektren wurde die Rauschleistungsdichte S(1 Hz), und mit dem Exponent γ des 1/f$^\gamma$-Rauschens, die Abweichung vom idealen 1/f-Rauschspektrum bestimmt.

Beide Größen wurden in den nächsten zwei Abbildungen 5.5 und 5.7 über der Ionenfluenz aufgetragen. Die 1/f-Rauschleistungsdichte, die in Abbildung 5.5 zu sehen ist, vergrößert sich während der Bestrahlung um beinahe vier Größenordnungen und erreicht eine Sättigung bereits ab einer Fluenz von $2,7 \cdot 10^{13}$ Ar^+/cm^2 erreicht. Der elektrische Widerstand aus Abbildung 5.4, der sich gemäß dem Amorphisierungsgesetz nach Gleichung 2.19 verhält, hat an diesem Punkt 276 Ω erreicht, was einem amorphen Volumenanteil von 60 % entspricht. Aus dem Vergleich der relativen Veränderungen von Widerstand und Rauschleistungsdichte während der Bestrahlung ergibt sich, dass die relative Änderung der Rauschleistung um den Faktor 1500 lediglich einer 100-fachen Erhöhung des quadratischen Widerstandes R^2 (quadratisch, um den direkten Vergleich zu ermöglichen) gegenübersteht.

Aus den Steigungen der doppellogarithmisch aufgetragenen Rauschspektren wurde der Exponent γ der 1/f$^\gamma$-Rauschspektren bestimmt und in Abbildung 5.7 über der Fluenz aufgetragen. Die Amorphisierung des $AuIn_2$-filmes spiegelt sich auch hier durch einen monotonen Anstieg des Exponenten von 0,9 auf 1,15 wider. Für große Ionenfluenzen wird auch hier einer Sättigung beobachtet.

Die gezeigten Daten stammen alle von derselben Probe. Messungen an zwei weiteren Proben ergaben ähnliche Resultate.

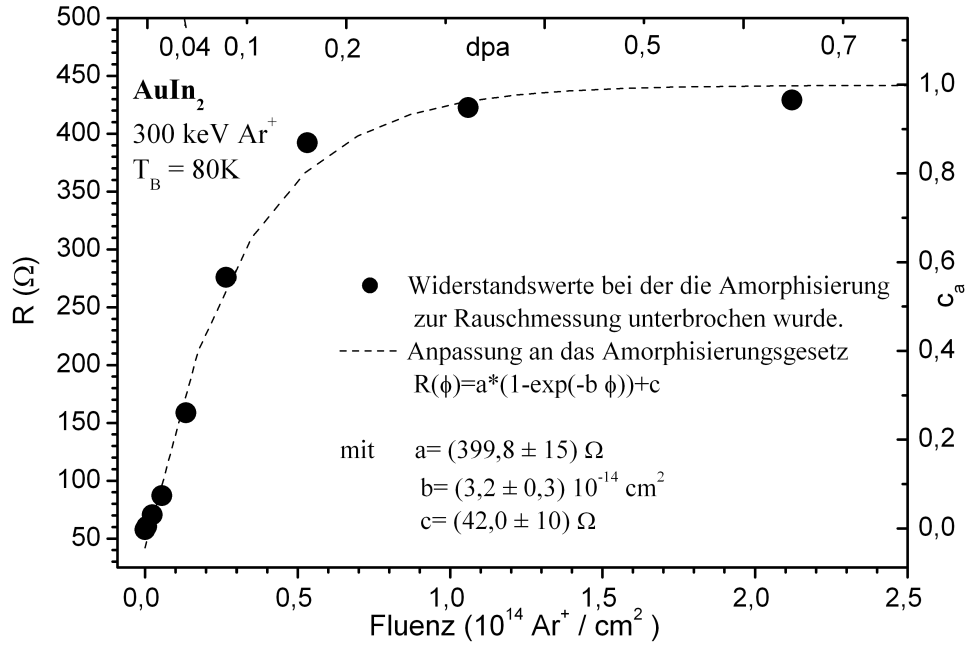

Abbildung 5.4.: Elektrischer Widerstand einer $AuIn_2$-Brückenstruktur bei der Amorphisierung mit 300 keV Ar^+-Ionen, aufgetragen über der Ionenfluenz. Auf der rechten Achse ist der amorphe Volumenanteil c_a und auf der oberen Achse der Strahlenschaden in dpa angegeben. An den Datenpunkten wurde die Bestrahlung jeweils unterbrochen, um die 1/f-Rauschspektren aufzunehmen.

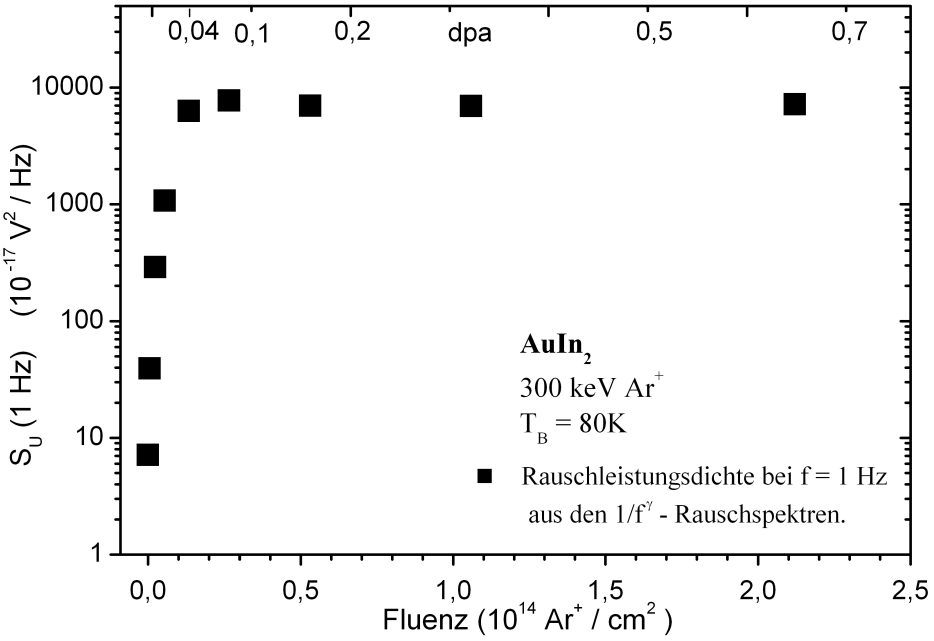

Abbildung 5.5.: Aus den 1/f-Spektren bei 1 Hz bestimmte Rauschleistungsdichte in Abhängigkeit von der Fluenz.

Für die Diskussion dieser Ergebnisse sind vor allem zwei Aspekte hervorzuheben. Ein Punkt ist der beobachtete Anstieg der Rauschleistung, der in der Legierung $AuIn_2$ deutlich größer ist als bei einer Bestrahlung von Kupfer- oder Aluminiumfilmen mit Elektronen, Helium- sowie Kryptonionen, wie in [99, 78, 79] berichtet wurde. Ebenfalls Erklärungsbedarf besteht für die gegenüber dem Widerstand deutlich schnellere Zunahme des 1/f-Rauschens.

Neben statischen Defekten, die zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes führen, werden bei der Ionenbestrahlung auch mobile Defekte erzeugt, die die Ursache für das 1/f-Rauschen sind. Wie bereits im letzten Kapitel diskutiert, kann der Widerstandsanstieg bei der Bestrahlung mit Argonionen bei $T_B = 80$ K im Rahmen des Thermal-Spike-Modell beschrieben werden.

In grober Näherung kann man davon ausgehen, dass die aufgrund der hohen Abschreckrate im Thermal-Spike gebildeten amorphen Bereiche zusammen mit der polykristallinen Umgebung ein Kompositsystem bilden, das aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen spezifischen Widerständen besteht. Es ist davon auszugehen, dass der größte Beitrag zum Gesamtwiderstand von den amorphen Bereichen stammt, die beim $AuIn_2$ gegenüber der kristallinen Umgebung einen um den Faktor 10 höheren spezifischen Widerstand aufweisen.

Für den Gesamtwiderstand in einem solchen Kompositsystem mit variablen Anteilen der Komponenten ist auch von entscheidender Bedeutung, was unter dem Stichwort Perkolation zusammengefasst wird. Ganz deutlich wird die Rolle der Perkolation im Fall eines Kompositsystems, in dem eine Komponente leitfähig und die andere isolierend ist. Die sogenannte Perkolationsschwelle ist erreicht, sobald der Anteil an leitfähigem Material, ab dem zwischen den Kontakten kein zusammenhängendes Gebiet mehr besteht und damit die Gesamtleitfähigkeit auf null abfällt.

Auch das 1/f-Rauschen wurde in mehreren Veröffentlichungen in Zusammenhang mit der in inhomogenen Systemen auftretenden Perkolation gebracht [103, 104, 105, 106, 107, 108]. Häufig wird dabei von einem sogenannten Zufalls-Widerstands-Netzwerk (Random-Resistor Network) Gebrauch gemacht, das aus zufälligen Anordnungen von leitenden und nichtleitenden Elementen besteht. Bei Annäherung von p (p ist in diesem Fall der Anteil der leitfähigen Komponenten) an die Perkolationsschwelle p_c wird in Kompositsystemen mit einer isolierenden Komponente von einem starken Anstieg des 1/f-Rauschens berichtet. Theoretische Betrachtungen gehen davon aus, dass die relativen Widerstandsfluktuationen $\delta R/R$ in Perkolationsnetzwerken für $p \to p_c$ divergieren [106]. Ein solches Verhalten wird auch durch experimentelle Befunde beispielsweise an Wachs-Graphit Mischungen [104] oder auch an dünnen, gerade noch perkolierten Goldfilmen [103] bestätigt. Im Gegensatz zu homogenen Medien wurde in diesen inhomogenen Medien ein überproportionaler Anstieg der normierten Rauschleistung $S(R)/R^2 \propto R^\omega$ beobachtet. Insgesamt wird erwartet, dass sich das 1/f-Rauschen bezogen auf die Perkolationsschwelle verhält wie $S/R^2 \propto (p - p_c)^{-\kappa}$.

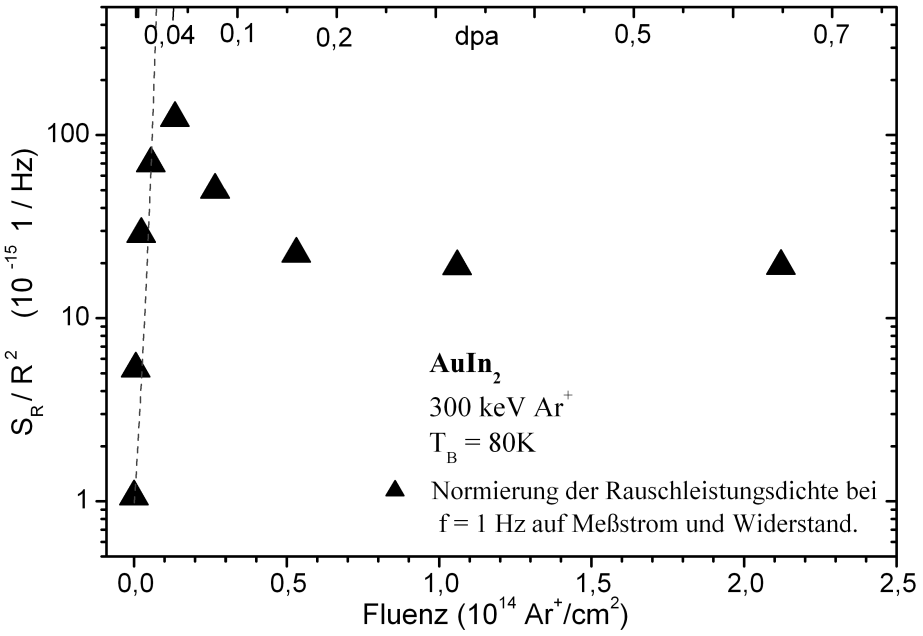

Abbildung 5.6.: Nach einer Skalierung der Rauschleistungsdichte mit R^2 kann der Anstieg der Rauschleistung durch ein Perkolationsgesetz beschrieben werden (gestrichelte Kurve).

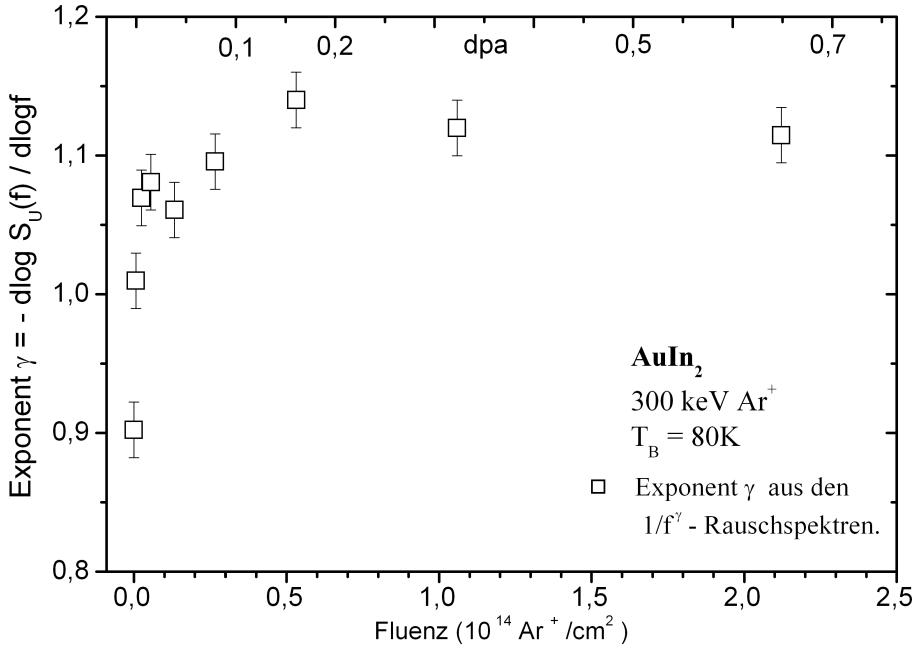

Abbildung 5.7.: Abhängigkeit des Exponenten γ von der Ionenfluenz bei der schrittweisen Amorphisierung von $AuIn_2$.

Ein ähnlich inhomogenes Medium erhält man auch durch die Tieftemperaturionenbestrahlung von $AuIn_2$ mit dem Unterschied, dass beide beteiligten Komponenten leitfähig sind. Der spezifische Widerstand der kristallinen Bereiche ist dabei um einen Faktor 10 geringer als der der amorphen Bereiche. Der bei entsprechender Normierung erhaltene Verlauf der Rauschleistungsdichte, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, ist gekennzeichnet durch einen steilen Anstieg mit einem Maximum bei einer Fluenz von $1,3 \cdot 10^{13}$ Ar^+/cm^2 oder 0,04 dpa. Aus dem an dieser Stelle erreichten Widerstand kann nach Gleichung 2.19 auf einen amorphen Volumenanteil zwischen 30% und 60% geschlossenen werden. Der Anstieg der Rauschleistung kann an das Perkolationsgesetz $S/R^2 \propto (p - p_c)^{-\kappa}$ angepasst werden. Die daraus ermittelte Perkolationsschwelle von $p_c = 1,35 \cdot 10^{13}$, an der das Perkolationsgesetz divergiert, fällt näherungsweise mit dem Maximum in der normierten Rauschleistung zusammen. Die Kurve, die den Anstieg der Rauschleistung nach dem Perkolationsgesetz ($\kappa \approx 6$) beschreibt, ist in Abbildung 5.6 gestrichelt eingezeichnet.

Als mikroskopische Ursache, die im Zusammenhang mit der Perkolation zum Anstieg des makroskopischen Rauschens führt, ist vor allem die Rolle der mobilen Defekte zu erwähnen. Bei der Ionenbestrahlung werden die mobilen Defekte gemeinsam mit den statischen Defekten erzeugt. Aus Molekular-Dynamik-Simulationen ist bekannt, dass Ionen, die auf Metalloberflächen auftreffen, im Bereich der Ionenspur hauptsächlich Leerstellencluster erzeugen [97]. Das bedeutet aber auch, dass Atome, die direkt an der Stoßkaskade beteiligt sind, erst in einiger Entfernung zum Stillstand kommen. Sofern dort keine Gitterfehlstellen vorhanden sind, die durch diese Atome besetzt werden können, befinden sie sich auf Zwischengitterplätzen mit relativ geringer Aktivierungsenergie als „mobile“ Defekte. In einigem Abstand von der Perkolationsschwelle existieren nun viele alternative Pfade im, weil noch unbestrahlt, defektarmen kristallinen Gebiet um die amorphen Bereiche herum. Mit der Annäherung an die Perkolationsschwelle wird die Anzahl der Pfade drastisch verringert. Somit leisten die mobilen Defekte, die sich im Bereich der wenigen durchgängigen Strompfade befinden, einen deutlich größeren Beitrag zu den Widerstandsfluktuationen. Da eine geringe Anzahl von leitenden Pfaden effektiv einem reduzierten Leitungsquerschnitt entspricht, kann die daraus resultierende erhöhte Stromdichte diesen Effekt noch verstärken.

Der starke Anstieg des 1/f-Rauschens bei Annäherung an die Perkolationsschwelle kann auch anhand der Hooge-Gleichung (s. Formel 2.11) nachvollzogen werden. Ein wichtige Größe im Nenner dieser Formel ist die Anzahl N der Fluktuatoren, meist sind damit die Ladungsträger gemeint. Für den hier diskutierten Fall muss für N die Anzahl der stromtragenden, d. h. perkolierten Pfade eingesetzt werden. Bei Annäherung an die Perkolationsschwelle nimmt N daher ab, und die Rauschleistung steigt dementsprechend an.

Das charakteristische 1/f-Spektrum, durch das sich die Widerstandsfluktuationen auszeichnen, ist auf eine breite Verteilung der Aktivierungsenergien der mobilen Defekte zurückzuführen [22]. Aus dem Verhalten des $1/f^\gamma$-Exponenten γ, wie in Abbildung 5.7 dargestellt, kann auf Änderungen in der Aktivierungs-

energieverteilung geschlossen werden. Ein Zunahme von γ bedeutet, dass die 1/f-Rauschspektren mit zunehmender Fluenz steiler werden. Steilere Spektren kommen zustande, wenn die niederfrequenten Rauschleistungen verhältnismäßig zunehmen oder die hochfrequenten abnehmen.

Macht man sich bewusst, dass die Fluktuationsfrequenz durch die Aktivierungsenergie der mobilen Defekte bestimmt wird, kann dieses Verhalten gedeutet werden. Defekte mit einer größeren Aktivierungsenergie haben bei gegebener Temperatur größere Zeitkonstanten τ (siehe Gleichung 2.29), fluktuieren langsamer und sind damit für den niederfrequenten Teil des 1/f-Spektrums verantwortlich. Eine Zunahme von Defekten mit höheren Aktivierungsenergien bzw. eine Reduktion von Defekten mit geringeren Aktivierungsenergien führt demzufolge zu steileren 1/f-Spektren.

Dabei gibt es eine auffallende Parallele zur beobachteten Relaxation statischer Defekte. Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt werden konnte, wird das Relaxationsverhalten durch eine „stretched exponential"-Funktion beschrieben, die sich auch aus einer breiten Verteilung von Aktivierungsenergien – diesmal der statischen Defekte – ergibt. Die dort bei der Bestrahlung beobachtete Abnahme des isothermen Relaxationskoeffizienten A_1 innerhalb des kristallinen Volumenanteils, lässt sich auf eine höhere Aktivierungsenergie bei Annäherung an den amorphen Zustand zurückführen.

1/f-Rauschen und „stretched expontial"-Relaxationsverhalten beruhen auf zwei unterschiedlichen Aktivierungsenergieverteilungen von statischen und mobilen Defekte. Die Auswirkungen der Ionenbestrahlung beruhen in beiden Fällen auf derselben Ursache. Sowohl die Zunahme des 1/f-Exponenten γ als auch die Abnahme des Relaxationskoeffizienten A_1 können durch eine Verschiebung der Aktivierungsenergieverteilung zu höheren Energien gedeutet werden.

Ein letzter Aspekt betrifft die sehr hohe Rauschleistung des nach dem neunten Bestrahlungsschritt nunmehr amorphen $AuIn_2$-Filmes. Dies könnte den Eindruck vermitteln, dass ein hohes 1/f-Rauschen eine intrinsische Eigenschaft des amorphen Zustandes sein könnte.

Eine experimentelle Beobachtung, die dieser Aussage entgegen steht, konnte bei Fortsetzung der Ionenbestrahlung gemacht werden. Bei einer Fluenz von 10^{15} Ar^+/cm^2 konnte nur noch eine Rauschleistung gemessen werden, die in derselben Größenordnung wie bei der unbestrahlten Probe liegt. Natürlich muss dieses Ergebnis aufgrund der sehr hohen Strahlenschädigung von ca. 3 dpa mit äußerster Vorsicht bewertet werden. Bei derart hohen Fluenzen spielen irreversible Veränderungen der Probe, beispielsweise Durchmischungseffekt im Grenzbereich zwischen Substrat und $AuIn_2$-Film, durchaus eine Rolle. Somit sind als Ursache für die beobachtete Reduktion der Rauschleistung auch implantierte Fremdatome wie beispielsweise Sauerstoffatome aus den Saphirsubstraten denkbar [109].

Bevor jedoch auf diese Fragen in Abschnitt 5.4 und 5.5 gesondert eingegangen wird, soll zunächst das Verhalten des 1/f-Rauschens bei der Bestrahlung mit dem leichten Heliumion untersucht werden.

5.3. 1/f-Rauschen von $AuIn_2$-Filmen nach Bestrahlung mit Heliumionen

Nachdem die Bestrahlung mit Argonionen einen massiven Anstieg des 1/f-Rauschens hervorgerufen hat, soll in diesem Abschnitt das 1/f-Rauschen bei der Heliumionenbestrahlung untersucht werden. Aus den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Experimenten ist bekannt, dass der amorphe Zustand bei der Bestrahlung mit 300 keV Heliumionen bei 80 K nicht erreicht werden kann. Der Strahlenschaden, der durch Heliumionen erzeugt wird, zeichnet sich hauptsächlich durch punktförmige Defekte aus und nicht durch Leerstellencluster, wie sie durch Argonionen verursacht werden. Im Mittelpunkt dieses Experiments steht die Frage, ob sich diese Unterschiede auch im 1/f-Rauschen bemerkbar machen.

Im Experiment wurde eine bei Raumtemperatur polykristalline Brückenstruktur bei 81 K mit 300 keV Heliumionen bestrahlt. Genauso wie beim Bestrahlungsexperiment mit Argonionen wurde die Bestrahlung mehrmals unterbrochen und der Widerstand und das 1/f-Rauschen gemessen.

Die durch ausgefüllte Quadrate dargestellten Messpunkte in der Abbildung 5.8 zeigen den Widerstandsverlauf der schrittweisen Bestrahlung bei 81 K und als gestrichelte Kurve die Anpassung eines hypothetischen Amorphisierungsgesetzes. In Abbildung 5.9 ist die spektrale Rauschleistungsdichte bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Heliumionenfluenz durch ausgefüllte Quadrate dargestellt.

In diesem Experiment wird bereits nach der ersten Bestrahlung mit einer geringen Fluenz eine deutliche Erhöhung der Rauschleistung beobachtet. Bei der weiteren Heliumionenbestrahlung bis zu einer Schädigungsrate von 0,04 dpa oder $3,7 \cdot 10^{15}$ He^+/cm^2 findet keine signifikante Erhöhung der Rauschleistung mehr statt.

Da sich bei diesen Messungen die Rauschleistung auf sehr niedrigem Niveau, d. h. nahe an der Messgrenze bewegt, ist es denkbar, dass ein möglicher Anstieg des 1/f-Rauschens vom Untergrund überlagert wird.

Mit der Kenntnis, dass diese Probe nach einer vollständigen Amorphisierung, z. B. durch Argonionen bei 80 K, einen Widerstand von 365 Ω erreichen würde, könnte man aus dem bei der Heliumionenbestrahlung erreichten Widerstandswert von 152 Ω aufgrund der Anpassung an das hypothetische Amorphisierungsgesetz (Gleichung 2.19) auf einen amorphen Volumenanteil von etwa 47 % schließen. Im direkten Vergleich mit der Argonionenbestrahlung wäre dort bereits das Maximum in der Rauschleistung, das um vier Größenordnungen über dem Ausgangswert liegt, erreicht.

Diese Experimente scheinen darauf hinzudeuten, dass bei der Bestrahlung mit leichten Heliumionen, die für das 1/f-Rauschen verantwortlichen mobilen Defekte gar nicht erst erzeugt werden oder aber zum Zeitpunkt der Messung bereits nicht mehr vorhanden sind.

Hinweise auf letzteres lieferten Beobachtungen, die während der Messungen gemacht wurden. Falls sich die Rauschleistung bei einer ersten Rauschmessung nicht

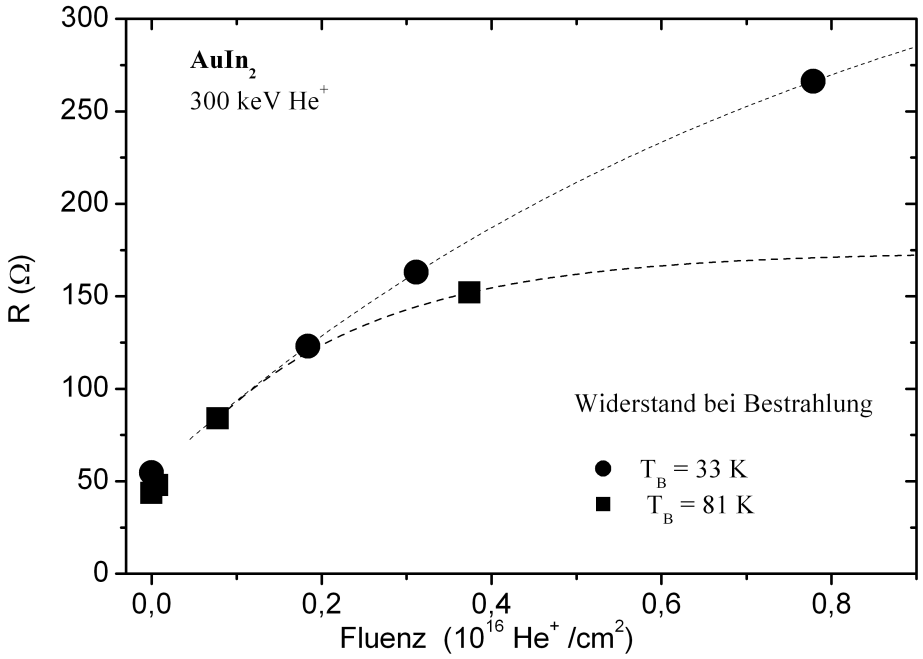

Abbildung 5.8.: Elektrischer Widerstand über der Ionenfluenz bei der Bestrahlung einer $AuIn_2$-Brückenstruktur mit 300 keV He^+-Ionen bei Bestrahlungstemperaturen von T_B=81 K und 33 K. An den Datenpunkten wurde die Bestrahlung jeweils unterbrochen, um die 1/f-Rauschspektren aufzunehmen. Die gestrichelten Linien zeigen die Anpassung an das Amorphisierungsgesetz.

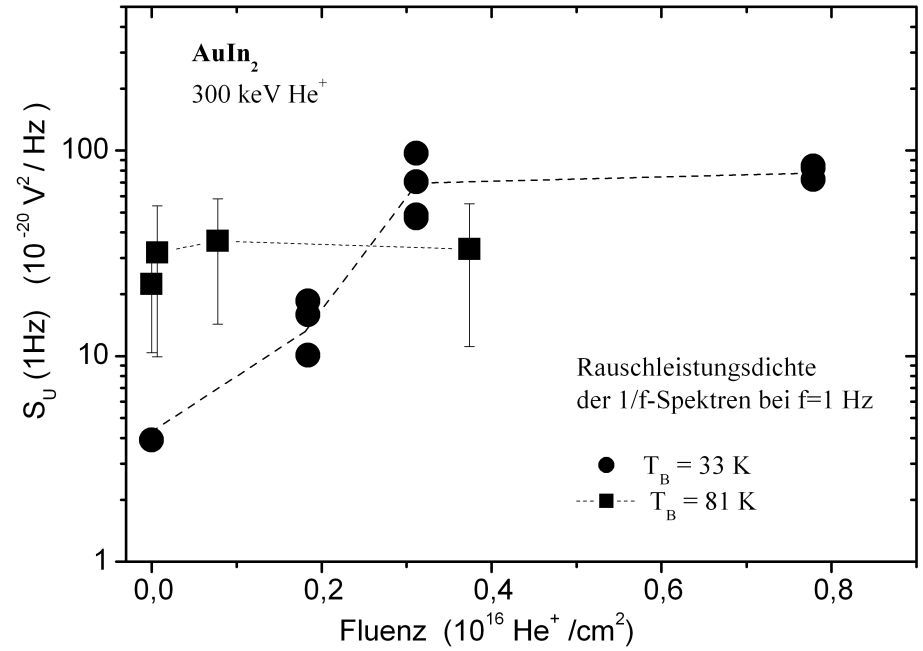

Abbildung 5.9.: Rauschleistungsdichte bei 1 Hz in Abhängigkeit von der Fluenz. 1/f-Spektren wurden bei zwei unterschiedlichen Bestrahlungstemperaturen an den Punkten aus Abb. 5.8 aufgenommen. Die gestrichelten Linien hier dienen zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufs.

deutlich vom Messuntergrund abhebt, kann die Empfindlichkeit der Messapparatur durch Erhöhung des Messstromes gesteigert werden. Aufgrund des niedrigen 1/f-Rauschens bei den Bestrahlungsexperimenten mit Heliumionen wurde von dieser Möglichkeit häufig Gebrauch gemacht. Nachdem sich anfänglich das Rauschen deutlicher vom Grund abhob, stellte man bei genauerer Beobachtung fest , dass mit dem Messprozess eine Absenkung des Rauschens einherging. Dies geht häufig sogar soweit, dass bei erneuter Messung mit niedrigem Messstrom nicht einmal mehr der zu Beginn der Messungen noch sichtbare Rauschpegel nachzuweisen war. Ein höherer Messstrom, der benötigt wird um das 1/f-Rauschen deutlicher aus dem Untergrund abzuheben, führt somit zu einer irreversiblen Abnahme des 1/f-Rauschens.

Aus diesen Beobachtungen kann nur der Schluss gezogen werden, dass bei der Bestrahlung mit Heliumionen bei einer Bestrahlungstemperatur von 80 K nur eine geringe Anzahl mobiler Defekte das 1/f-Rauschen erzeugt. Zudem weisen diese Defekte geringe Aktivierungsenergien auf und sind damit so instabil, dass sie bereits bei geringsten Energieeinträgen, wie sie beispielsweise durch eine Messstromerhöhung verursacht wird, ausgeheilt werden können. Nach einer Bestrahlung mit Argonionen konnte ein solcher Einfluss des Messstromes auf das 1/f-Rauschen nicht beobachtet werden.

Für eine genauere Aussage wurde das Experiment bei einer tieferen Temperaturen unterhalb von 40 K wiederholt. Dazu wurde der für die flüssig-Stickstoffkühlung vorgesehene Standardprobenhalter mit flüssigen Helium gekühlt.

Der Widerstandsverlauf, der sich bei der Bestrahlung mit Heliumionen bei einer Temperatur von $T_B = 33$ K ergibt, ist als zweite Messkurve in Abbildung 5.8 durch ausgefüllte Kreise dargestellt. Während sich beim letzten Datenpunkt der 81 K Kurve bereits eine Sättigung abzeichnet, setzt sich der Widerstandsanstieg der 33 K-Widerstandskurve weiter fort. Die durch Anpassung an das Amorphisierungsgesetz extrapolierten Kurvenverläufe, zeigen bei einer maximalen Fluenz von $9 \cdot 10^{15}$ He^+/cm^2 große Unterschiede. Mit 250 Ω ist der extrapolierte Widerstandswert der 33 K-Kurve beinahe doppelt so groß wie der entsprechende Wert der 81 K-Kurve. Eine Sättigung des Widerstandes ist selbst an diesem Punkt nach Bestrahlung mit $8 \cdot 10^{15}$ He^+/cm^2 noch nicht erreicht.

Die dazugehörigen Rauschmessdaten sind in der Abbildung 5.9 durch ausgefüllte Kreise dargestellt. Aufgrund des bei tieferen Temperaturen geringeren Untergrundrauschens können noch geringere 1/f-Rauschleistungen zuverlässig nachgewiesen werden. Bis zu einer Fluenz von $3 \cdot 10^{15}$ He^+/cm^2 kann ein deutlicher Anstieg des 1/f-Rauschens um immerhin das 25-fache ausgemacht werden. Der Effekt, dass eine Erhöhung des Messstromes zu einer Abnahme des 1/f-Rauschens führt, wird auch hier anhand mehrerer aufeinander folgender Messungen, beobachtet. Diese zusätzlichen Messpunkte sind ebenfalls eingezeichnet.

Die Mehrzahl der erzeugten mobilen Defekte scheinen bei 40 K stabil genug zu sein, um die zur Messung des 1/f-Rauschens benötigte Zeit zu überstehen.

Einen Überblick über das gesamte Experiment gibt die Abbildung 5.10. Im obe-

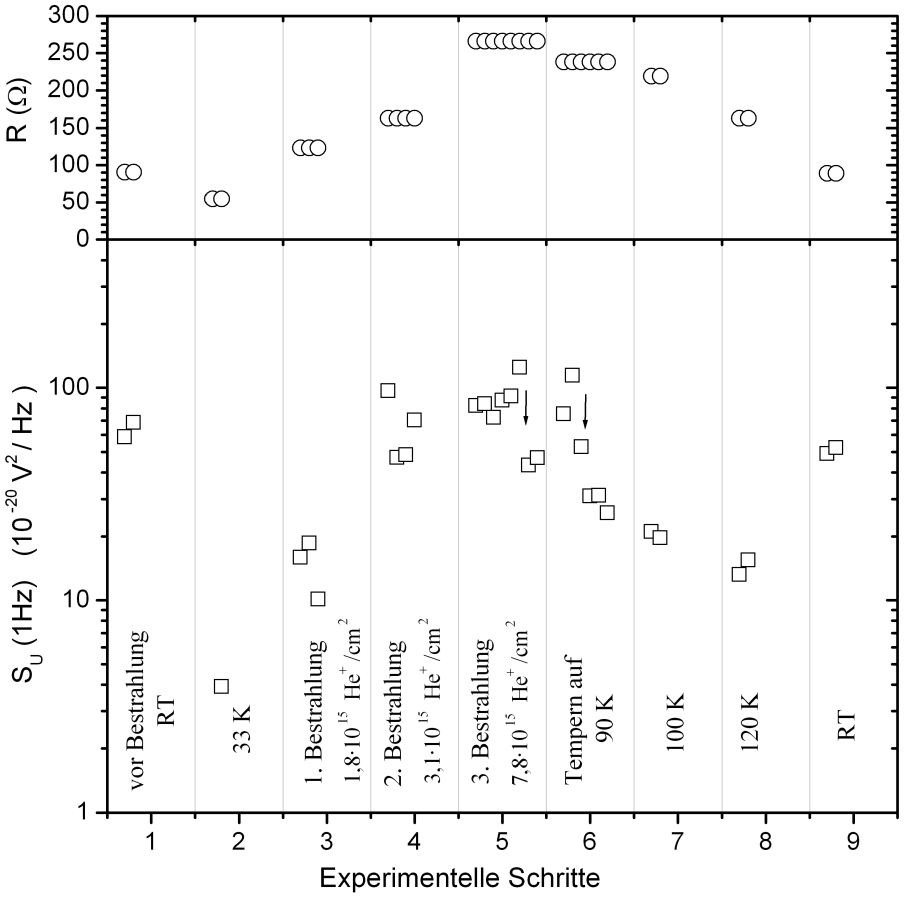

Abbildung 5.10.: Verhalten von Widerstand und 1/f-Rauschen bei der Bestrahlung mit Heliumionen bei $T_B = 33\,\mathrm{K}$. Die beiden eingezeichneten Pfeile kennzeichnen die zusätzliche Abnahme der Rauschleistung, die durch die Erhöhung des Messstromes hervorgerufen wird.

ren Teil des Diagramms ist der Widerstand und im unteren Teil die Rauschleistungsdichte dargestellt. In den ersten beiden Schritten wurden vor dem Experiment bei Raumtemperatur und nach dem Einkühlen bei 33 K Widerstand und 1/f-Rauschen gemessen. Nach den Bestrahlungen in den Schritten drei bis fünf folgen in Schritt sechs bis acht drei Anlassstufen und zum Abschluss wieder eine Rauschmessung bei Raumtemperatur. Bei jedem Schritt wurden mehrere Rauschmessungen durchgeführt. Die Messdaten sind entsprechend ihrer zeitlichen Reihenfolge von links nach rechts angeordnet. Bereits nach Abschluss der dritten Bestrahlung in Schritt fünf zeigen die letzten beiden Datenpunkte, die mit erhöhtem Messstrom aufgenommen wurden, eine deutliche irreversible Abnahme der Rauschleistung, was durch den eingezeichneten Pfeil gekennzeichnet ist. Dieselbe Beobachtung macht man beim weiteren Anlassen auf 90 K. Der Rauschpegel nimmt dabei weiter ab. Besonders deutlich bemerkbar macht sich dies, nachdem

der Messstrom, um die Auflösung zu verbessern, erhöht wurde. Zwei zusätzliche Anlassschritte auf 100 K und 120 K führen das 1/f-Rauschen auf das Niveau nach der ersten Bestrahlung zurück. Im letzten Schritt beim Aufwärmen auf Raumtemperatur erreichen sowohl der Widerstand als auch das Rauschen nahezu wieder die Ausgangswerte vor Beginn des Experimentes.

Diese Experimente bei reduzierter Bestrahlungs- und Messtemperatur belegen, dass auch durch die Heliumionenbestrahlung mobile Defekte erzeugt werden können, die zum 1/f-Rauschen beitragen. An der Art der primär erzeugten Defekte, hauptsächlich benachbarte Frenkelpaare und kleine Leerstellencluster, ändert sich durch die Verringerung der Bestrahlungstemperatur näherungsweise nichts. Die tiefere Temperatur scheint aber notwendig zu sein, um die Ausheilkinetik, die nach jedem Ioneneinschlag sofort einsetzt, zu verlangsamen. Somit können bei der Bestrahlung eines Gebietes, durch mehrfachen Ionenbeschuss erst dann komplexere Defektkonfigurationen aufgebaut werden, wenn der durch die Vorgängerionen erzeugte Strahlenschaden, bis zum Einschlag des nächsten Ions, nicht schon wieder ausgeheilt ist.

Der Anstieg des 1/f-Rauschens bei der Bestrahlung mit Argon- und Heliumionen, ist darauf zurückzuführen, dass in beiden Fällen mobile Defekte erzeugt werden. Offensichtlich sind aber die mobilen Defekte nach der Argonionenbestrahlung wesentlich zahlreicher und vor allem „stabiler“ als diejenigen, die bei der Heliumbestrahlung erzeugt werden und die bereits beim Anlassen auf 80 K wieder verschwinden.

Die Hauptursache für das unterschiedliche Verhalten des 1/f-Rauschens nach Argonionen- und Heliumionenbestrahlung liegt in der größeren Resistenz der erzeugten mobilen Defekte gegen Ausheilen. Ein bei der Heliumionenbestrahlung erzeugter Punktdefekt, bestehend aus einer Leerstelle und einem Zwischengitteratom, kann bereits bei geringer thermischer Aktivierung zu einem mobilen Defekt werden. Aufgrund des geringen Abstandes des Zwischengitteratoms von seiner ursprünglichen Leerstelle, ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass es zu einer Rekombination kommt. Nach Rekombination dieser benachbarten Frenkelpaare (close frenkel pairs) bleiben somit nur wenig freie mobile Defekte übrig, die für das 1/f-Rauschen verantwortlich sind.

Bei der Argonionenbestrahlung wird aufgrund des größeren nuklearen Energieverlustes im Targetmaterial eine sehr viel höhere Energie auf die Stoßpartner übertragen. Dies führt dazu, dass sich einige der angestossenen Gitteratome auch weit von ihrem ursprünglichen Gitterplatz entfernen können. Als Zwischengitteratome stellen sie dort einen mobilen Defekt dar und haben dann, falls sich in der nächsten Nachbarschaft keine andere Leerstelle befindet, eine geringe Rekombinationswahrscheinlichkeit. Das erklärt auch dass Messstromerhöhungen, durch die bei der Heliumbestrahlung erzeugte Defekte ausheilen können, bei der Argonionenbestrahlung keinen Einfluss auf das 1/f-Rauschen zeigen.

5.4. Verhalten des 1/f-Rauschens beim thermischen Anlassen eines vollständig amorphisierten $AuIn_2$-filmes

Nachdem soeben gezeigt wurde, dass die bei der Heliumionenbestrahlung erzeugten mobilen Defekte sehr leicht ausgeheilt werden können, soll an dieser Stelle die offene Frage beantwortet werden, ob die hohe Rauschleistung, die nach der Bestrahlung bei 80 K durch Argonionen beobachtet wird, ein charakteristisches Merkmal für den amorphen Zustand im $AuIn_2$ darstellt. Um diese Frage zu klären, wird das Anlassexperiment aus Kapitel 4.5 wiederholt. Dabei wird zusätzlich zum Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient das 1/f-Rauschen bestimmt.

Die Messungen wurden an einer zweiten frisch präparierten Probe mit identischer Geometrie nach dem in Abschnitt 4.5 bereits beschriebenen Schema durchgeführt. Nach der vollständigen Amorphisierung des $AuIn_2$-Filmes bei $T_B = 80$ K mit $1 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 der Energie 300 keV wurde nach dem Abklingen der ersten Widerstandsrelaxationen der Widerstand und das erste 1/f-Rauschspektrum bei 80 K aufgenommen. Der Widerstand hat im Verlauf der Bestrahlung einen für den amorphen Zustand charakteristischen Wert erreicht. Auch das 1/f-Rauschen ist deutlich größer als bei der frisch präparierten Probe vor der Bestrahlung, deren 1/f-Rauschen in diesem Fall unterhalb der Nachweisgrenze lag. Die jeweils ersten Datenpunkte in den beiden Abbildungen 5.11 und 5.12 repräsentieren den Widerstand und die Rauschleistung bei 1 Hz des durch die Bestrahlung nunmehr amorphen $AuIn_2$-Filmes.

Im weiteren Verlauf des Experimentes wird die Temperatur der Probe um 10 K auf die nächste Anlasstemperatur von $T_A = 90$ K erhöht und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur belassen. Nach dem Zurückfahren der Temperatur auf die Bestrahlungstemperatur $T_B = 80$ K werden erneut der Widerstand und das 1/f-Spektrum bestimmt. Durch die weitere Erhöhung der Anlasstemperatur in 10 K-Schritten bis maximal 140 K erhält man die restlichen Datenpunkte in den Abbildungen 5.11 und 5.12. Der abwärts weisende Pfeil kennzeichnet die bei einer weiteren Erhöhung des Widerstandes einsetzende Kristallisation.

Abbildung 5.11 zeigt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.5 einen nahezu linearen Widerstandsanstieg beim thermischen Anlassen im amorphen Zustand.

Das Verhalten des 1/f-Rauschens wird in den Abbildungen 5.12a) und b) durch die beiden Größen „Amplitude“ und Steigung γ des doppellogarithmisch aufgetragenen 1/f-Rauschleistungsdichtespektrums wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist, dass das 1/f-Rauschen durch das thermische Anlassen stark verringert wird. Die Reduktion der Rauschleistungsdichte erfolgt nach den vorliegenden Messdaten nicht kontinuierlich sondern in Stufen. Die stärkste Abnahme des 1/f-Rauschens wird beim ersten Anlassschritt auf 90 K beobachtet. Im Bereich bis 120 K sieht man keine weitere Absenkung der Rauschleistung. Erst beim erneu-

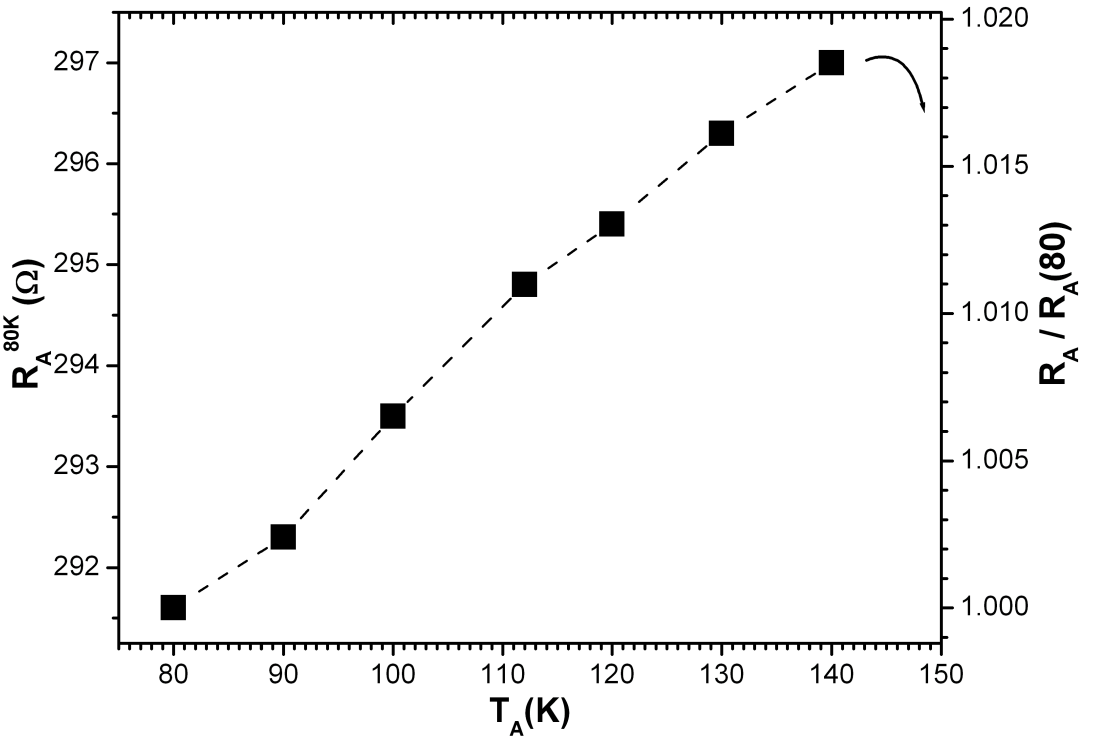

Abbildung 5.11.: Verlauf des Anlasswiderstandes R_A einer ionenbestrahlten $AuIn_2$-Brücke nach Anlassen auf die Temperatur T_A, gemessen bei der Bestrahlungstemperatur $T_B = 80$ K.

ten Anlassen bis auf 130 K reduziert sich das 1/f-Rauschen beinahe bis auf das Niveau des polykristallinen unbestrahlten Ausgangsmaterials.

Parallel mit der „Amplitude“ führt die Abnahme der Steigung γ zu einer Abflachung des 1/f-Spektrum bei den ersten Anlassschritten. Bei der zweiten Rauscherholungsstufe bei 130 K sinkt γ auf Werte deutlich unterhalb von 1 ab. Bei 140 K haben Amplitude und Steigung des 1/f-Rauschens bereits soweit abgenommen, dass es im Rahmen der Messempfindlichkeit gerade noch nachweisbar ist.

Der Widerstandsanstieg beim Anlassen, charakteristisch für das NFE-Metall $AuIn_2$, kann im Rahmen des Faber-Ziman-Modelles erklärt werden. Dies wurde bereits ausführlich in Abschnitt 4.5 diskutiert.

Dem strukturlosen Widerstandsanstieg stehen die beiden Rauscherholungsstufen im 1/f-Rauschen gegenüber. Solche Stufen werden auch beim Ausheilen von kristallinen, metallischen Systemen beobachtet [99, 79] und werden im Rahmen des Modelles von Dutta-Dimon und Horn über das Aktivierungenergiespektrum von mobilen Defekten erklärt.

Ein ähnlicher Ansatz scheint auch für die Erklärung des Rauschens im amorphen Metall geeignet. Zwar sind die Defekte völlig anderer Natur, doch scheint es auch bevorzugte Aktivierungsenergien zu geben. Im Temperaturbereich der

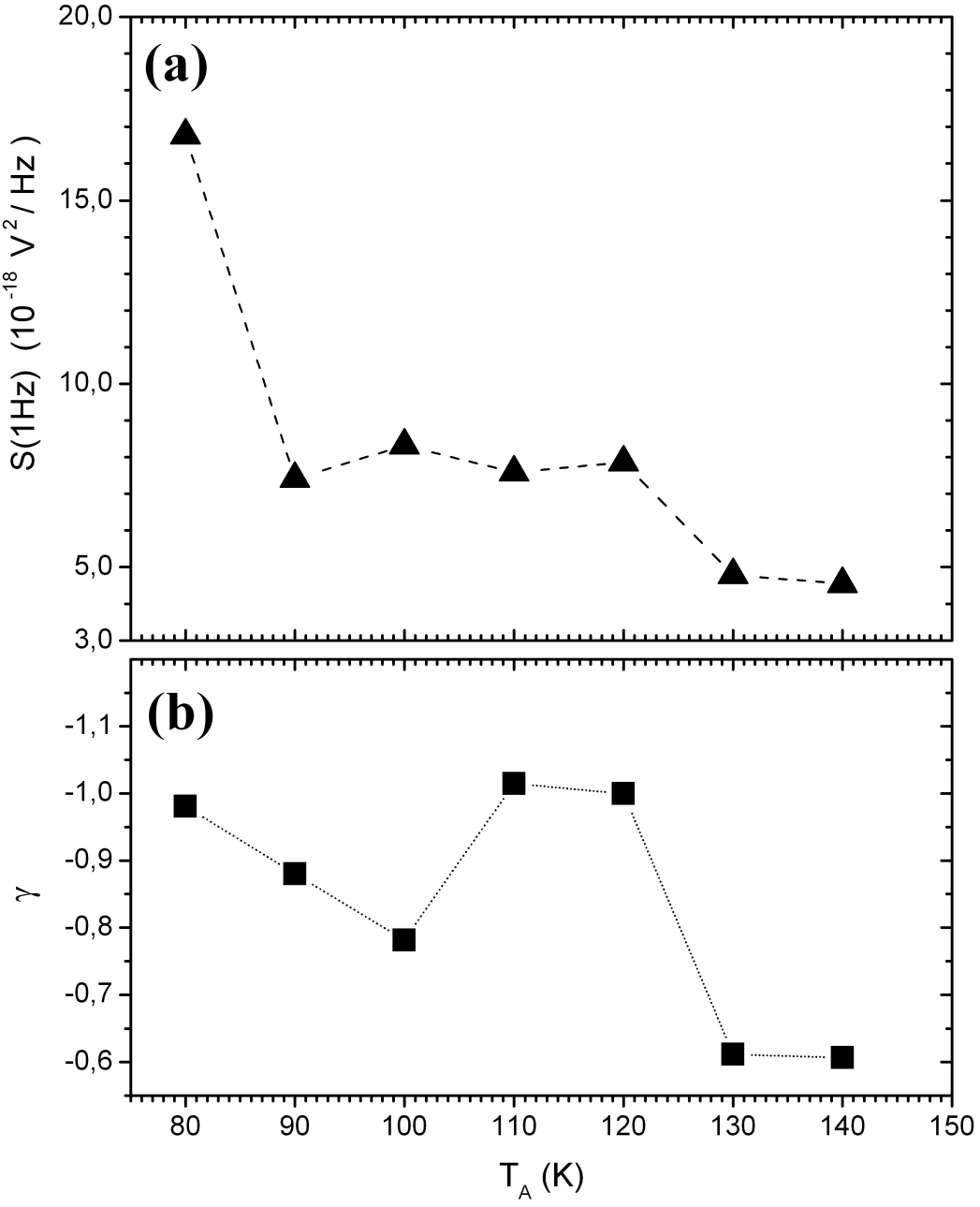

Abbildung 5.12.: Verlauf von a) 1/f-Rauschamplitude $S(1\text{Hz})$ und b) Exponent $\gamma = -\frac{d\log S(f)}{d\log f}$ der ionenstrahlamorphisierten $AuIn_2$-Brücke beim Anlassen auf die Temperatur T_A, gemessen bei der Bestrahlungstemperatur $T_B = 80$ K.

gezeigten Messungen, der zwischen der Bestrahlungstemperatur $T_B = 80$ K und der Kristallisationstemperatur T_x liegt, heilen die mobilen Defekt bevorzugt bei 90 K und 130 K aus. Eventuell handelt es sich dabei um mobile Defekte, die noch innerhalb der kleinen kristallinen Restgebiete vorhanden sind und für die erniedrigte Kristallisationstemperatur verantwortlich sind.

Ein zweiter wichtiger Aspekt, den dieses Experiment deutlich herausstellt, ist der, dass der amorphe Zustand nicht zwangsläufig ein erhöhtes 1/f-Rauschen aufweist. Bereits während des in Abschnitt 5.2 beschriebenen Experiments konnte beobachtet werden, dass bei fortgesetzter Bestrahlung eine Reduktion des 1/f-Rauschens stattfinden kann, obwohl zunächst einmal eine drastisch erhöhte Rauschleistung im amorphen Zustand gemessen werden konnte. Überzeugend bestätigt wird dieses Ergebnis durch das in diesem Abschnitt vorgestellte Experiment, das klar heraus stellt, dass das in der amorphen Probe beobachtete erhöhte 1/f-Rauschen durch thermisches Anlassen stark reduziert werden kann.

Die spekulative Vermutung eines grundsätzlich erhöhten 1/f-Rauschens im amorphen Zustand, die vor Durchführung der Experimente im Raum stand, konnte ausgeräumt werden. Ähnlich wie in kristallinen Metallen gibt es auch im amorphen Zustand mobile Defektzustände, die für das Rauschen verantwortlich sind und ausgeheilt werden können.

5.5. Einfluss von implantiertem Sauerstoff auf das Rauschen von $AuIn_2$-Filmen

Die Motivation für dieses Experiment liegt in der in Abschnitt 5.2 beobachteten starken Abnahme des 1/f-Rauschens bei Bestrahlung mit sehr hohen Fluenzen. Um den Einfluss von Sauerstoff auf das Rauschen zu klären, wurden direkt O_2^+-Ionen mit dem Ionenbeschleuniger in die amorphen $AuIn_2$-Filme implantiert. Dafür wurden frisch hergestellte $AuIn_2$-Filme in einem ersten Schritt durch die Bestrahlung mit $2 \cdot 10^{14}$ Ar^+/cm^2 Argonionen (300 keV) bei einer Temperatur von T_B=80 K amorphisiert.

Über SRIM-Simulationen wurde der Zusammenhang zwischen Fluenz und Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Ionenenergie ermittelt. Für 40 nm dicke $AuIn_2$-Filme erwies sich die Implantation von 100 keV O_2^+-Ionen als geeignet, um über die Filmdicke ein annähernd homogenes Implantationsprofil zu erhalten. Die Bestrahlung mit einer Ionenfluenz von 10^{14} O_2^+/cm^2 führt zu einer Sauerstoffkonzentration von 48 at.-ppm.

In analoger Vorgehensweise wie bei den bisher vorgestellten Rauschexperimenten wurden die Rauschspektren erst nach dem Abklingen der Widerstandsrelaxationen aufgenommen. Bei diesen Experimenten zeigten sich nach der Sauerstoffimplantation jedoch Unregelmäßigkeiten gegenüber allen bisher durchgeführten Rauschmessungen.

Das zur Ermittlung der Rauschspektren verwendete Verfahren basiert, wie aus-

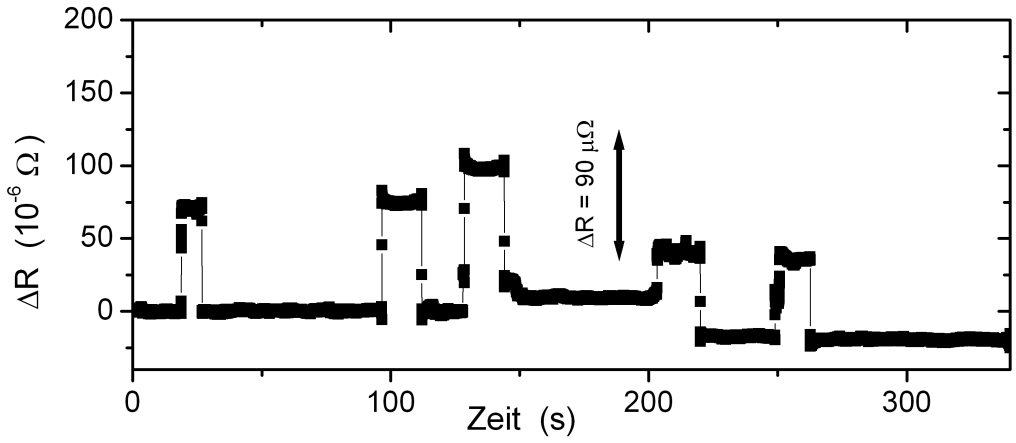

Abbildung 5.13.: Beispiel für zeitliche Widerstandsfluktuationen in $AuIn_2$-Filmen nach der Implantation von Sauerstoff.

führlich in Abschnitt 3.4 beschrieben, auf der Mittelung vieler aufeinanderfolgender Einzelspektren, durch die die von von der Probe stammenden Widerstandsfluktuationen vom Untergrundrauschen getrennt werden können. Aus den Einzelspektren, die sämtliche Rauschanteile enthalten, hebt sich im Verlauf der Mittelungen das von den Widerstandsfluktuationen stammende Rauschen kontinuierlich aus dem Untergrund hervor. Die Abweichung von dieser normal ablaufenden Messung bestand nun darin, dass der Mittelungsvorgang in unregelmäßigen Abständen durch Einzelspektren mit sehr viel höheren Rauschleistungen gestört wurde. Dies machte sich bei der Beobachtung des Mittelungsprozesses am Bildschirm des Spektrumanalysators als „Hüpfen“ beim Aufbau des Spektrums bemerkbar, welches jedesmal die vorhergehenden Mittelungen zunichte machte.

Die Aufnahme des zeitlichen Verlaufes des abgestimmten Brückensignals lieferte den entscheidenden Hinweis zur Aufklärung dieses Phänomens.

In mehreren Proben traten nach der Implantation von Sauerstoff zeitliche Fluktuationen des elektrischen Widerstandes auf. Ein repräsentatives Beispiel für einen solchen Widerstandsverlauf ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Für die Darstellung wurde der Übersichtlichkeit wegen der Messuntergrund abgezogen, der von einer Temperaturdrift bzw. von den Regelschwankungen des eingesetzten Temperaturreglers stammt. Direkt vor dem jeweiligen Experiment und im Anschluss an die Erwärmung auf Raumtemperatur, konnten ordentliche 1/f-Spektren aufgenommen werden, wodurch ein Versagen der Messgeräte ausgeschlossen werden kann.

Der in der Abbildung gezeigte zeitliche Widerstandsverlauf nach der Implantation von Sauerstoff erinnert an Telegraphenrauschen. Die beobachteten sprunghaften Veränderungen des elektrischen Widerstands sind dabei unterschiedlich groß. Ein ähnliches Verhalten konnte auch an anderen Proben, darunter auch Fluktuationen

zwischen nur zwei Zuständen, in einer Größenordnung von einigen $\mu\Omega$, beobachtet werden. Unterschiede zeigten sich auch in der Zeitskala, auf der diese Fluktuationen stattfanden. Neben den langsamen Fluktuationen im Minutenbereich wurden auch Fluktuationen im Abstand von Sekunden oder Sekundenbruchteilen beobachtet.

Festzuhalten ist, dass diese Art von Telegraphenrauschen speziell nach der Implantation von Sauerstoff zuverlässig auftrat.

Die genauen Abhängigkeiten von Amplitude und Häufigkeit der Sprünge von der implantierten Sauerstoffkonzentration und von anderen Bestrahlungsparametern wurden im Rahmen dieser Experimente nicht näher untersucht. Von einem Alterungseffekt, einer Veränderung des Rauschens mit der Zeit, verstärkt durch Einflüsse wie Messstrom und Temperatur, ist jedoch mit großer Sicherheit auszugehen.

Bezogen auf die ursprüngliche Motivation für dieses Experiment liefert die nachträgliche Fouriertransformation der Messdaten ein interessantes Ergebnis. Durch die im Rechner durchgeführte Fouriertransformation (FFT) eines der oben dargestellten Zeitverläufe, der mehrere dieser diskreten Sprünge enthält, konnte gefunden werden, dass das Spektrum auch in diesem Fall einen 1/f-Verlauf ergibt. Die Rauschleistung ist dabei jedoch um ein Vielfaches höher wie nach der Bestrahlung mit Argonionen.

Die ursprüngliche Annahme, dass Sauerstoffimplantation zu einer Stabilisierung der Legierung mit einhergehender Reduktion des Rauschens führt, konnte nicht bestätigt werden. Das Gegenteil stellte sich heraus, die Implantation von Sauerstoffionen in amorphe $AuIn_2$-Filme bei einer Temperatur von 80 K erzeugt Telegraphenrauschen.

Da ein vergleichbares Zeitverhalten bereits von mehreren Autoren in unterschiedlichen Systemen beobachtet wurde, soll hier noch ein kurzer Überblick über die vorhandene Literatur gegeben werden und der Versuch unternommen werden, diese Beobachtungen einzuordnen.

Experimentelle Messdaten, die bei Rauschuntersuchungen an amorphen mesoskopischen Proben der Legierungen C-Cu und Si-Au bei tiefen Temperaturen gewonnen wurde, zeigen auffällige Ähnlichkeiten zu den soeben vorgestellten Widerstandsverläufen an $AuIn_2$-Filmen nach Sauerstoffimplantation [110]. Bei Untersuchungen an der amorphen Legierung Ni-Zr und an polykristallinem Niob konnte einen Zusammenhang zwischen der Diffusion von Wasserstoff und einem erhöhten 1/f-Rauschen bei Temperaturen zwischen 90 K und 200 K hergestellt werden [111, 112, 113] .

Bezogen auf das System $AuIn_2$ sind relative neue Ergebnisse zum Rauschen an amorphem In_2O_{3-x} von großem Interesse [114]. Die Autoren bringen die Widerstandsfluktuationen in Zusammenhang mit der auf die Sauerstoffkonzentration sehr empfindlich reagierenden Leitfähigkeit. Nachdem auch an $AuIn_2$-Filmen ein direkter Zusammenhang mit der Implantation von Sauerstoff beobachtet wurde, ist es möglich, dass räumlich fluktuierende Sauerstoffatome zu Widerstandsfluk-

tuationen führen.

Die aus der Literatur zitierten Fluktuationsphänomene traten bei tieferen Temperaturen und deutlich kleineren Probengeometrien auf. Gleichzeitig sind aber die Widerstandsänderungen mit ungefähr 0,5%, wie sie beispielsweise im amorphen Si-Au beobachtet wurden [110], sehr viel größer. Da die kleinen relativen Widerstandsänderungen von 10^{-7} bis 10^{-8} aufgrund der großen Messempfindlichkeit der Rauschmessapparatur aufgelöst werden können, sind ähnliche Ursachen nicht auszuschließen.

5.6. Diskussion der Ergebnisse

Durch die Messung des 1/f-Rauschens mittels der phasensensitiven-Wechselstrom-Korrelationsmethode konnte ein Anstieg des 1/f-Rauschens bei der schrittweisen Amorphisierung von $AuIn_2$ durch die Bestrahlung mit Argonionen bei einer Temperatur von 80 K nachgewiesen werden. Im Vergleich mit dem die Bestrahlung begleitenden Widerstandsanstieg, der im Rahmen des Amorphisierungsgesetzes beschrieben werden kann, nimmt das 1/f-Rauschen sehr viel schneller zu und übersteigt im Verhältnis die Widerstandszunahme deutlich.

Die Entstehung des Rauschens ist direkt mit den bei der Ionenbestrahlung erzeugten mobilen Defekten verbunden. Für den gegenüber dem Widerstand deutlich stärkeren Anstieg der Rauschleistung hingegegen, der allein aufgrund der mobilen Defekte so nicht erwartet wird [106], ist die inhomogene Mischung aus nanometergroßen Bereichen unterschiedlicher Leitfähigkeit, die bei der Ionenbestrahlung entsteht, verantwortlich. Die Zunahme des 1/f-Rauschens aufgrund der Annäherung an eine Perkolationsschwelle konnte im Rahmen eines Perkolationsmodells beschrieben werden. Auf die Existenz einer solchen Perkolationsschwelle wiesen auch bereits Experimente des letzten Kapitels, in denen beispielsweise das fluenzabhängige Verhalten des Temperaturkoeffizienten (TCR) oder der isothermen Relaxation beobachtet wurde.

Bei einer Bestrahlung mit Heliumionen unter denselben Bedingungen bei $T_B = 80$ K beobachtet man nur eine marginale Erhöhung der Rauschleistung, die bereits bei geringen Erhöhungen des Messstromes wieder zum Verschwinden gebracht werden können. Etwas beständiger ist das 1/f-Rauschen, das bei einer etwas tieferen Temperatur von $T_B = 30$ K durch die Ionenbestrahlung hervorgerufen wird. Aber auch dieses 1/f-Rauschen ist bei einer Temperaturerhöhung auf 80 K größtenteils wieder ausgeheilt. Man muss damit auf eine eine sehr geringe Stabilität der mobilen Defekten nach der Heliumionenbestrahlung schließen.

Mobile Defekte mit einer sehr viel größeren Stabilität konnten nach der Amorphisierung mit Argonionen beobachtet werden. Ein Teil der mobilen Defekte blieb selbst beim Anlassen bis knapp unter die Kristallisationstemperatur bestehen und war für ein messbares 1/f-Rauschen verantwortlich. Trotzdem gelang es, diese Defekte auszuheilen und das 1/f-Rauschen im amorphen Material auf das Niveau des kristallinen Filmes vor der Bestrahlung zu reduzieren. Somit scheidet eine

hohe Rauschleistung als Kriterium für den amorphen Zustand aus.

Neben der starken Erhöhung der Rauschleistung konnte auch eine weitere Veränderung der 1/f-Rauschspektren aufgrund der Argonionenbestrahlung beobachtet werden. Aus der Zunahme des $1/f^{\gamma}$-Exponenten γ, der sich nach dem Modell von Dutta-Dimon und Horn direkt auf die Aktivierungsenergieverteilung zurückführen lässt, kann auf eine Verschiebung des Spektrums zu höheren Energien geschlossen werden. Qualitativ kommt ein größeres γ dann zustande, falls das Verhältnis von mobilen Defekten mit geringer Fluktuationsfrequenz zunimmt, gegenüber den aufgrund einer niedrigeren Aktivierungsenergie schneller fluktuierenden Defekten. Ähnliche Schlussfolgerungen für die statischen Defekte können aus der Fluenzabhängigkeit der Kristallisationstemperatur und dem isothermen Relaxationsverhalten abgeleitet werden. Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie von statischen Defekten macht sich durch eine Reduktion der isothermen Relaxation, sowie der fluenzabhängigen Erhöhung der Kristallisationstemperatur bemerkbar.

Somit zeigen die Experimente zum 1/f-Rauschen, dass die bei statischen Defekten mit steigender Ionenfluenz beobachtete Stabilisierung auch auf die mobilen Defekte zutrifft.

Diese neuen Erkenntnisse geben Anlass für eine Erweiterung der bisher vorherrschenden Modelle zur ionenstrahlinduzierten Amorphisierung (siehe Abschnitt 2.3.3). Während bisher in der Literatur relativ streng zwischen dem thermodynamischen und dem kinematischen Ansatz zur Beschreibung der Amorphisierung unterschieden wird, ist in der Realität doch eher von einer Mischung beider Prozesse auszugehen.

Es kann angenommen werden, dass bei einer Bestrahlung mit schweren Ionen im Inneren der Stoßkaskade lokale Bereiche mit sehr hoher Defektdichte entstehen. In den äußeren Bereichen kommt es aufgrund des geringeren Energieübertrags in Sekundärstößen hingegen vermehrt zu Punktdefekten. Für den Amorphisierungsprozess bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt sind die Ausheilprozesse, die direkt im Anschluss an jeden Ioneneinschlag einsetzen von besonderer Bedeutung. Ob überhaupt, und wie schnell die erzeugten Defekte ausheilen, wird durch das Verhältnis zwischen der Bestrahlungstemperatur und ihrer Aktivierungsenergie bestimmt.

Bei der bisherigen Betrachtung im Rahmen des kinematischen Modells ging man davon aus, dass im Thermal Spike vollständig amorphe Bereiche erzeugt werden, die ähnlich hohe Kristallisationstemperaturen aufweisen, wie durch herkömmliche Methoden, wie beispielsweise „quench condensing“ , hergestellte amorphe dünne Schichten. Wie bereits am Ende des letzten Kapitels diskutiert wurde, kommen als Ursache für die abgesenkte Kristallisationstemperatur kristalline Gebiete in der Umgebung der amorphen Bereiche in Frage, die als Kristallisationskeime wirken. Die bei fortgesetzter Bestrahlung zunehmende Kristallisationstemperatur kann demnach durch den Abbau kristalliner Bereiche erklärt werden.

Eine zweite Erklärung, die den thermodynamischen Ansatz (die Akkumulation

von Punktdefekten führt schließlich zur vollständigen Amorphisierung) miteinbezieht, ist ebenso denkbar. Dabei wird die im Spike erzeugte, komplizierte Defektkonfiguration nicht zwangsläufig mit „amorph“ gleichgesetzt, sondern besitzt eine größere Resistenz gegen instantanes thermisches Ausheilen.

Durch weitere Ioneneinschläge in der Nachbarschaft wird eine immer komplexere Defektkonfiguration aufgebaut, die sich von einer anfangs ausgeschmierten Widerstandserholungsstufe bei tiefen Temperaturen zu einem scharfen Kristallisationssprung bei der für den amorphen Zustand charakteristischen Kristallisationstemperatur entwickelt. Der mit fortschreitender Bestrahlung immer stärkere Überlapp benachbarter Ioneneinschläge führt zu einer zunehmenden Stabilisierung der Defektkonfigurationen und in thermodynamischen Sinne zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie. Aufgrund der großen Anzahl an Ionen, die bei einer Bestrahlung in das Material eindringen, bilden sich zwangsläufig an manchen Stellen stabilere Defektkonfigurationen aus. Da stabilere Defekte langsamer ausheilen, bauen sich aus diesen bestehenden Defektkonfigurationen immer noch stabilere Konfigurationen auf bis das gesamte Gebiet schließlich amorph ist.

Bei einer Bestrahlung mit leichten Ionen werden hauptsächlich Punktdefekte mit einer geringen Aktivierungsenergie erzeugt. Damit es hier zu einer Amorphisierung kommen kann, muss die Kinetik der Defektrelaxation durch Absenkung der Bestrahlungstemperatur soweit verlangsamt werden, dass sich aus anfänglich isolierten Punktdefekten komplexere Konfigurationen aufbauen können.

Dynamische Prozesse, wie das Ausheilen von Defekten, die sich als Relaxationen sowohl im Widerstand als auch im 1/f-Rauschen bemerkbar machen, stellen somit ein wesentlichen Aspekt für das Verständnis der ionenstrahlinduzierten Amorphisierung dar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorgelegten Arbeit ist die Untersuchung des ionenstrahlinduzierten Phasenübergangs kristallin–amorph in der polykristallinen intermetallischen Legierung $AuIn_2$. Zur Charakterisierung wurden der elektrische Widerstand und das 1/f-Rauschen verwendet. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Amorphisierungsprozess besser verstanden werden kann, wenn man statt der bisher üblichen statischen Betrachtung des elektrischen Widerstandes seine dynamischen Veränderungen erfasst.

Der unschätzbare Vorteil der Ionenbestrahlung mit Argonionen besteht darin, dass der Übergang in den amorphen Zustand schrittweise vollzogen werden kann. Bei gleichzeitiger in situ Messung des elektrischen Widerstandes ist es möglich, den Übergang in den hochohmigen amorphen Zustand direkt zu beobachten. Über ein wohlbekanntes Amorphisierungsgesetz kann der fluenzabhängige Widerstand einem amorphen Volumenanteil zugeordnet werden. Dabei entsteht offensichtlich eine Mischung aus kristallinen und amorphen Volumenanteilen; mit zunehmender Fluenz steigt der amorphe Volumenanteil an, bis schließlich die amorphe Phase vollständig ausgebildet ist.

Eine detaillierte Analyse der zeitlichen Widerstandsveränderung nach Abschalten des Ionenstrahls ergab, dass die Relaxationsprozesse im kristallinen und in amorphen Bereichen verschieden und durch die eingesetzten Messtechniken unterscheidbar sind. Im ersten Fall kann die Relaxation auf kristalline Defekte und im zweiten auf strukturelle Relaxationen innerhalb der amorphen Phase zurückgeführt werden.

Die Identifikation der Relaxationskurven als „stretched exponential“ impliziert eine breite Verteilung von Aktivierungsenergien der erzeugten Defekte. Eine fluenzabhängige Veränderung des zeitlichen Relaxationsverhaltens gab zudem einen ersten Hinweis auf eine Verschiebung des Aktivierungsenergiespektrums dieser statischen Defekte zu höheren Energien hin. Eindrucksvoll bestätigt werden konnte dieser Verdacht in einer weiteren Experimentreihe, in der in unterschiedlichen Stadien der Amorphisierung die jeweilige Kristallisationstemperatur bestimmt wurde. Ein äußerst bemerkenswertes Ergebnis ist die deutliche Fluenzabhängigkeit der Kristallisationstemperatur. Ein solches Verhalten wurde in dieser Arbeit erstmalig nachgewiesen und gibt Anlass, die bisher diskutierten Amorphisierungsmechanismen neu zu überdenken.

Die Ionenbestrahlung verursacht einen Aufbau neuer Defektbereiche auf der Na-

nometerskala. Zusammen mit einer bei tiefen Temperaturen langsam ablaufenden Relaxation der gerade erzeugten Defekte führt dies zu einem kontinuierlichen Abbau kristalliner Bereiche. Das daraus entstehende inhomogene Medium, bestehend aus kristallinen und amorphen oder gut und weniger gut leitenden Bereichen ist somit direkt auf die Wechselwirkung einzelner Ionen mit dem Material zurückzuführen.

Zwangsläufig kommt man an einen Punkt, an dem zuvor zusammenhängendes, kristallines Gebiet durch amorphe Bereiche unterbrochen wird. Die Auswirkungen dieses Perkolationsproblems konnten am Vorzeichenwechsel im Relaxationsverhalten und am Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands nachgewiesen werden. Besonders bemerkenswert ist der Einfluss der Perkolation auf das 1/f-Rauschen, das die Mobilität von Defekten abbildet.

Allgemeine Perkolationsmodelle für Mischungen aus leitenden und nichtleitenden Komponenten sagen voraus, dass das Rauschen bei Annäherung an die Perkolationsschwelle stark zunimmt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Leistung des 1/f-Rauschens beim Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand stark ansteigt. Es wurde experimentell bestätigt, dass das Perkolationsgesetz auch den Rauschleistungsanstieg für eine Mischung zweier unterschiedlich leitfähiger Komponenten bei Annäherung an die Perkolationsschwelle adäquat beschreibt.

Die Entwicklung der 1/f-Spektren während der Bestrahlung weist auf eine Verschiebung des Aktivierungsenergiespektrums der mobilen Defekte zu höheren Energien hin und damit auf deren zunehmende Stabilisierung. Im Rahmen der Relaxationsexperimente zeigen die statischen Defekte ein ganz ähnliches Verhalten. Es scheint, dass die mobilen und statischen Defekte, die durch Ionenbestrahlung zeitgleich generiert wurden, auch später nicht voneinander unabhängig sind. In Hinblick auf die beobachtete Verschiebung der Kristallisationstemperatur ist dies ein weiterer wichtiger Hinweis auf die tatsächlichen Verhältnisse bei der Bildung des amorphen Zustandes.

Das Anlassen eines durch Ionenbestrahlung amorphisierten $AuIn_2$-Films bis knapp unter die Kristallisationstemperatur zeigt, dass auch die Defekte, die im amorphen Zustand zum 1/f-Rauschen führen, ausgeheilt werden können. Ein starkes 1/f-Rauschen ist also keine intrinsische Eigenschaften von amorphen Materialien und eignet sich folglich nicht als Indikator für den amorphen Zustand.

Bei der Bestrahlung mit den leichteren Heliumionen findet unter denselben experimentellen Bedingungen keine Amorphisierung statt und zwar nicht nur nicht vollständig, wie dies eine reine Betrachtung des Widerstandes bisher nahe legte sondern überhaupt nicht. In Kristallisationsexperimenten wurde lediglich eine Widerstandserholungsstufe weit unterhalb der erwarteten Kristallisationstemperatur von amorphem $AuIn_2$ beobachtet, die auf das Ausheilen kristalliner Defekte zurückzuführen ist. Die geringen Aktivierungsenergien der statischen Defekte gehen einher mit den geringen Aktivierungsenergien der mobilen Defekte aus dem 1/f-Rauschen. Aus der Tatsache, dass die Amorphisierung mit Heliumionen

unterhalb einer Temperatur von 10 K möglich ist, kann zusammen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen gefolgert werden, dass die bei erhöhten Temperaturen verstärkt auftretenden Relaxationsprozesse eine Stabilisierung von Defekten, die schließlich in den amorphen Zustand führen würde, wirkungsvoll unterdrückt.

Zukünftige Experimente müssen zeigen, ob die Beobachtungen, die hier am $AuIn_2$ gemacht wurden, sich auch auf andere amorphisierbare Materialsysteme übertragen lassen. Im Hinblick auf technologische Innovationen wären Metalllegierungen, die bei Raumtemperatur amorph sind, besonders reizvoll.

Eine Experiment um künftig sogar einzelne Ioneneinschläge direkt am Widerstand zu beobachten, soll an dieser Stelle vorgeschlagen werden. Grundlage ist das in Abschnitt 4.6 vorgestellte Experiment bei dem mit vielen Ionen „makroskopisch“ demonstriert wurde, dass auch die lokale Beeinflussung der Struktur des amorphen Metalls aufgrund der Wechselwirkung mit Ionen zu einer instantanen Veränderung des elektrischen Widerstandes führt. Die große Empfindlichkeit, die die aufgebaute differentielle Messtechnik auszeichnet, sollte es möglich machen bei genügender Ausdünnung des Ionenflusses und bei Verwendung von ausreichend klein strukturierten Metallfilmen auch die Widerstandsveränderungen, die einzelne Ionen verursachen, aufzulösen.

7. Summary

The main aspect of the present work is the ion beam-induced phase transformation from crystalline to amorphous of the polycrystalline intermetallic compound $AuIn_2$. To characterize this transition, we used the electrical resistivity and the 1/f-noise. In this work we want to investigate not only the static resistivity, but also its dynamical changes to gain much more information about the amorphization process.

One of the most important advantages of ion irradiation (with, e. g. , argon ions) is, that one can perform the transformation into the amorphous state step by step. With simultaneous in situ measurement of the electrical resistivity it is possible to observe directly the transition into the amorphous phase with the corresponding higher specific resistivity. By use of the well known amorphization law, the resistivity value during irradiation is equivalent to an amorphous volume fraction. The apparent development of a mixture of crystalline and amorphous areas during ion irradiation with an increasing amorphous fraction, leads to a completely amorphized sample.

A detailed analysis of time dependent relaxation processes of the electrical resistivity after shut down of the ion beam revealed different relaxation processes of crystalline and amorphous volume fractions. They can be distinguished by the used measurement setup. The observed relaxation could be traced back to crystalline defects in the first and to structural relaxation with the amorphous phase in the latter case.

These temporal relaxations can be described by a stretched exponential function. This points to a broad distribution of activation energies of the generated defects. A first hint for a shift of the activation-energy-spectrum to higher energies gave the dependency of the relaxation behaviour on the ion fluence.

This finding was supported by further experimentation. The striking result of the determination of the crystallization temperatures at different stages of amorphization was a clear shift to higher temperatures with increasing fluence. Such a behaviour has not been reported before and provokes a new discussion about the underlying amorphization mechanisms.

The inhomogeneous medium, a composite system of crystalline and amorphous or very good and suboptimal conductivity, is a direct result of the interaction of single ions with the material. A permanent creation of new defective areas on the nanoscale by ion irradiation leads to a continuous reduction of crystalline areas. Unavoidably, it comes to a point where afore connected crystalline areas will be disrupted. The effect of the percolation phenomenon could be shown experimentally by a change of the sign of the temperature coefficient of resistivity.

In particular, the influence of percolation on the 1/f-noise, that indicates the mobility of defects, is remarkable.

General percolation models exist for composites of conducting and nonconducting materials and predict a strong increase of noise by approaching the percolation treshold. In this work it could be shown, that the noisepower increases during the transition from crystalline to amorphous state. It could be confirmed, that this increase of noise can be described by a percolation law in a similar manner for a mixture of crystalline and amorphous components approaching a percolation threshold.

The progression of the 1/f-spectra during the irradiation suggests a shift of the activation energy spectrum to higher energies of the mobile defects and therefore their incremental stabilization. Mobile and static defects, as seen during the relaxation experiments, show similar trends, pointing to a lack of independence, perhaps because of their common origin, their creation during the irradiation process.

Annealing ion beam amorphized $AuIn_2$ samples to temperatures just below the crystallization temperature show, that the noise generating defects can be annihilated even in the amorphous state. Therefore it can be stated, that a high level of 1/f-noise is not a general intrinsic property of amorphous materials, and is therefore no useful indicator for the amorphous state.

Irradiation of $AuIn_2$ with lightweight helium ions under equivalent experimental conditions does not lead to amorphization. The characteristics of the resistivity during warm up to room temperature only showed a resistivity recovery step of crystalline defects, far below the crystallization temperature expected from a completely amorphized sample. The low activation energies of these static defects, deduced from this observation, have their close match in the mobile defects, what can be seen from 1/f-noise measurements. From the well-known fact, that amorphization even with helium ions is possible for temperatures below 10 K and under regard of the results of this work, it can be concluded, that the relaxation processes, boosted by temperature, prevent a stabilisation of defects, necessary for reaching the amorphous state.

Future experiments should show if the reported observations for the material $AuIn_2$ are transferable to other metallic compounds with a stable amorphous state. For technological applications, a search for systems sustaining their amorphous state at ambient temperature would be reasonable.

8. Anhang

A. Ionenbestrahlung

A.1. Umrechnung der Ionenfluenz in displacements per atom (dpa)

Die Umrechnung von der Ionenfluenz ϕ nach dpa kann nach der folgenden Faustformel durchgeführt werden:

$$dpa = \zeta\phi \tag{A.1}$$

Der Umrechnungsfaktor ζ kann Tabelle 8.1 entnommen werden. Er kann aus dem nuklearen Energieverlust und der Verlagerungsenergie E_d nach der folgenden Formel gewonnen werden:

$$\begin{aligned} dpa &= Q_D/2\,E_d, && \text{(A.2)} \\ Q_D &= 1/N\cdot < (dE/dx)_n > \cdot\phi && \text{(A.3)} \\ \Rightarrow \zeta &= \frac{1/N\cdot < (dE/dx)_n >}{2\,E_d} && \text{(A.4)} \end{aligned}$$

- Q_D: durch elastische Stöße an die Targetatome übertragene Energie (eV/Targetatom)
- E_d: mittlere Verlagerungsenergie für Targetatome (eV). Für Metalle kann ein Näherungswert von 25 eV angenommen werden [28, 36, 37].
- N: mittlere Teilchenzahldichte ($1/\mathrm{cm}^3$).
- $< (dE/dx)_n >$: gemittelter nuklearer Energieverlust (eV/nm) eines $AuIn_2$-Filmes der Dicke 40 nm.

Ion	Energie keV	$< (dE/dx)_e >$ (eV/nm)	$< (dE/dx)_n >$ (eV/nm)	ζ=dpa/ϕ ($1\ /(\mathrm{Ions/cm}^2)$)
Ar^+	300	718	637	$3,07 \cdot 10^{-15}$
He^+	300	396	2,09	$1,01 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 8.1.: Umrechnungsfaktoren zur Umrechnung der Fluenz nach dpa. Die angegebenen Werte basieren auf $AuIn_2$ mit einer Dichte von 9,96 g/cm^3 ($4,22 \cdot 10^{22}$ atoms/cm^3) mit einer mittleren Verlagerungsenergie $E_d = 25$ eV.

B. Simulationen

In dieser Arbeit wurden die beiden Simulationsprogramme SRIM [27] und TRIDYN [32, 33, 34, 35] verwendet. Beides sind Montecarlosimulation, um Bestrahlungsparameter wie Ionenreichweite, Durchmischung und Implantation zu simulieren. Da SRIM für jeden neuen Berechnungsschritt vom unveränderten Targetmaterial, ohne Berücksichtigung der bisherigen Veränderungen, ausgeht, sind die Ergebnisse nur für geringen Strahlenschaden bis zu 1 dpa zuverlässig. Für 300 keV Argonionen entspricht dies einer Fluenz von $3 \cdot 10^{14}$ Ar^+ / cm^2. Um beispielsweise Durchmischungseffekte zwischen zwei aneinandergrenzenden Materialien bei höheren Fluenzen vorherzusagen, muss die dynamische Veränderung der Schichtzusammensetzung durch die Verwendung von TRIDYN mit berücksichtigt werden.

B.1. Hinweise zur Simulation mit TRIDYN

Da TRIDYN keine graphische Bedienoberfläche aufweist und sich die Bedienung nicht intuitiv erfassen lässt, folgen einige hilfreiche Hinweise. Nachdem durch Aufruf von „input.exe“ und Abarbeitung des Dialogs die Konfigurationsdatei für die Simulation erstellt wurde, ist es im nächsten Schritt sinnvoll, diese Datei mit einem Texteditor zu bearbeiten und den Wert „IFOUT“ in Zeile 3 auf „10“ zu ändern. Damit erscheint nach der Berechnung von jeweils 10 Pseudoionen eine Textmeldung auf dem Bildschirm. Insbesondere bei Berechnungen für hohe Energien (z. B. 300 keV), die sehr lange laufen, ist es hilfreich in angemessener Zeit eine Rückmeldung zu erhalten. Der Wert „PPLOT“ sollte auf „n“ gesetzt werden, da ansonsten die Berechnung zur Anzeige von Zwischenergebnissen unterbrochen wird und erst durch einen Tastendruck vom Benutzer fortgesetzt wird.

Zur Vermeidung von allzu langen Rechenzeiten sollten EF(cut off Energy) für jedes Element auf einen sinnvollen Wert gesetzt werden. Der Defaultwert von EF=0,1 eV ist für 300 keV Einschussenergie definitiv zu groß und sorgt nur für unnötig lange Rechenzeiten.

B.2. Untersuchung der Durchmischung am Interface durch Ionenbestrahlung mit TRIDYN

Bei der Ionenbestrahlung kommt es im Interface zu einer allmählichen Durchmischung von aufgedampftem Metallfilm und Substratmaterial. Um diesen Effekt in Abhängigkeit von der Ionenfluenz abschätzen zu können, wurden Simulationen mit TRIDYN durchgeführt. Die Ergebnisse für Bestrahlungen von 40 nm dicken $AuIn_2$-filmen mit einfach geladenen 300 keV Argon- und Heliumionen sind in den Abbildungen 8.1 und 8.2 dargestellt. Für die Verlagerungsenergien der Gold- und Indiumatome wurden Werte von $E_d^{Au} = 36$ eV und $E_d^{In} = 15$ eV [31, 37] verwendet. Für die Substratkomponenten Aluminium und Sauerstoff $E_d^{Al} = 16$ eV und $E_d^{O} = 20$ eV.

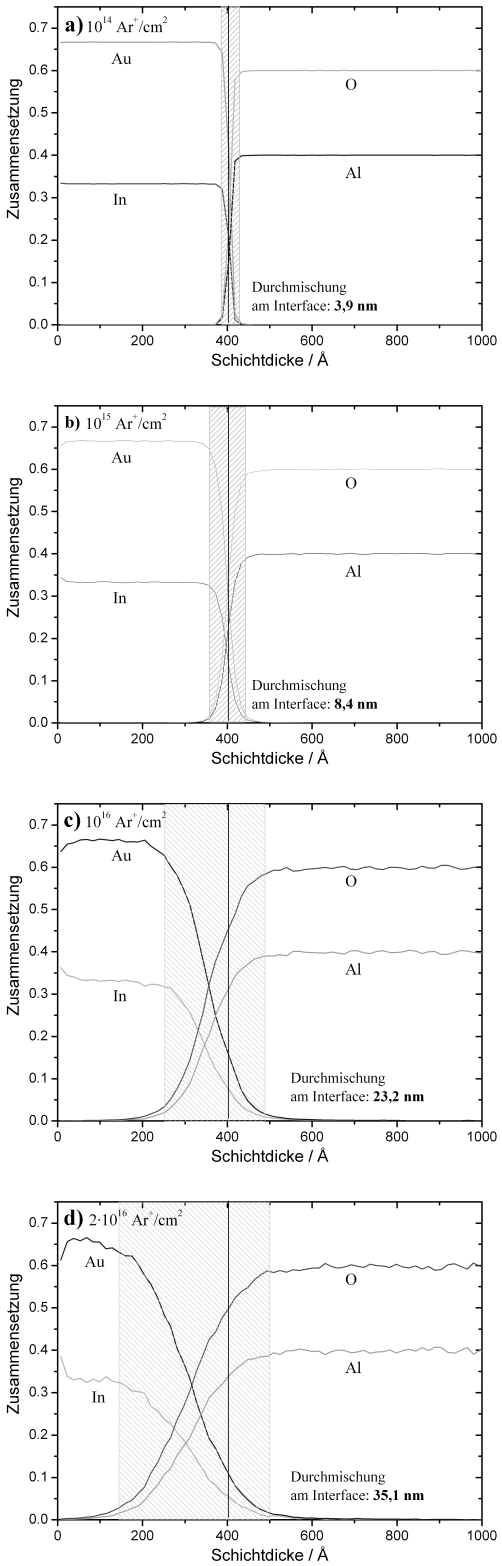

Abbildung 8.1.: Simulierte Durchmischung eines 40 nm $AuIn_2$-Filmes auf Saphirsubstrat durch Bestrahlung mit 300 keV Ar^+-Ionen.

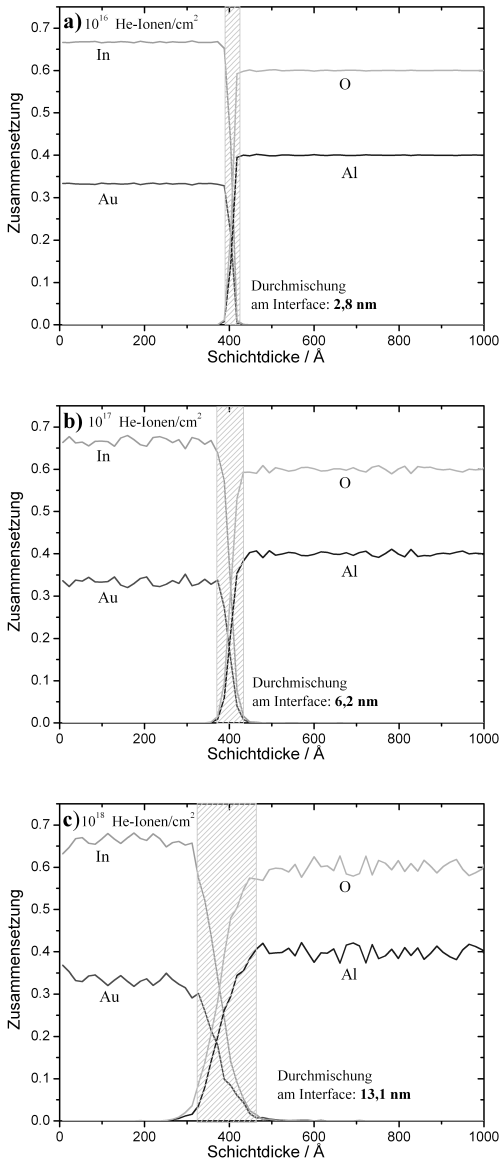

Abbildung 8.2.: Simulierte Durchmischung eines 40 nm $AuIn_2$-Filmes auf Saphirsubstrat durch Bestrahlung mit 300 keV He^+-Ionen.

B.3. Differentielle Energieverluste in $AuIn_2$

Die nuklearen und elektronischen differentiellen Energieverluste wurden für Argon- und Helium-Ionen im Material $AuIn_2$ explizit mit Hilfe von SRIM 2003 berechnet. Für die Berechnung wurde für die Dichte von $AuIn_2$ ein Wert von 9,96 g/cm^3 ($4,22 \cdot 10^{22}$ atoms/cm^3) zugrundegelegt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 8.3 dargestellt.

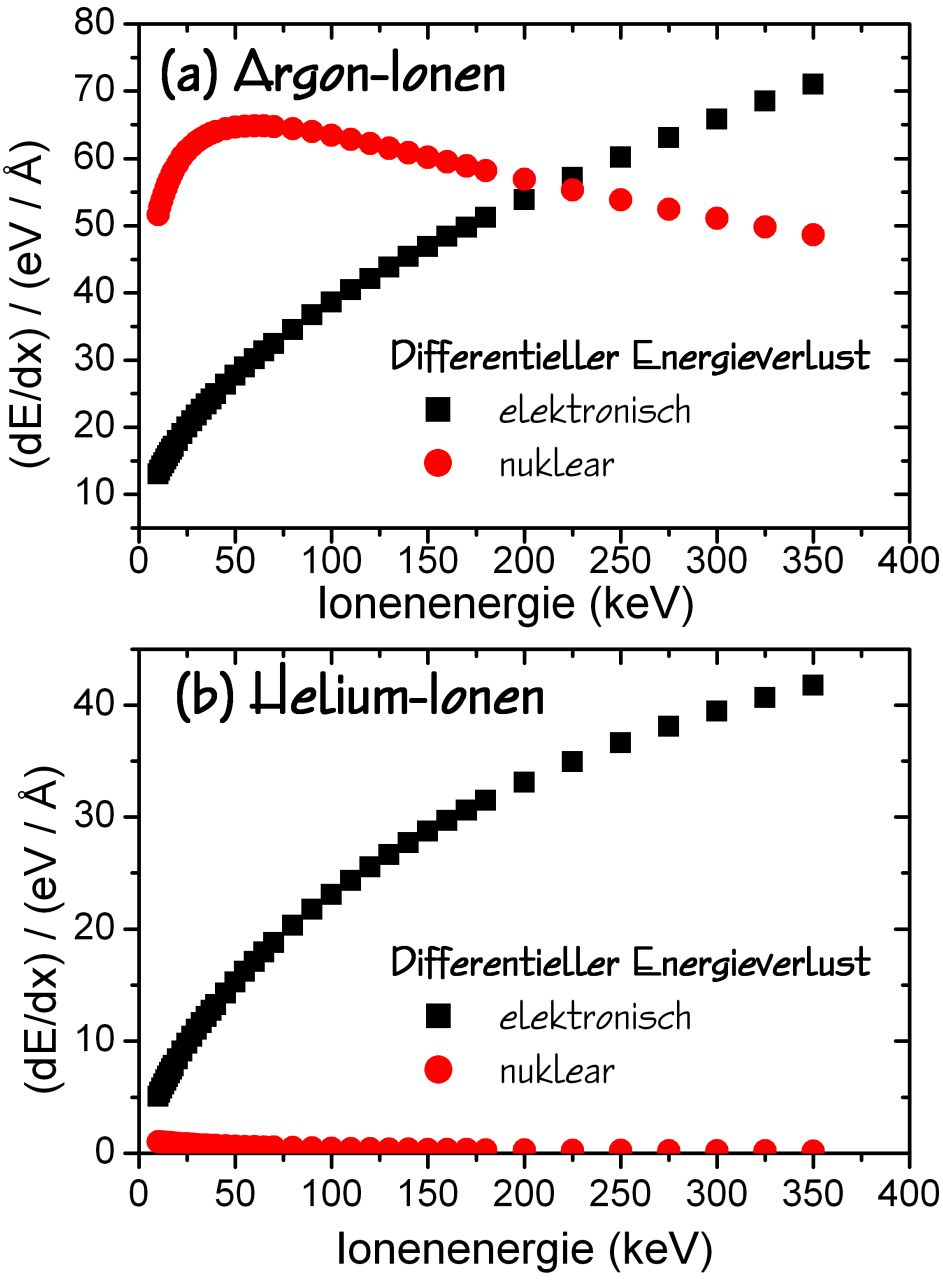

Abbildung 8.3.: Differentielle Energieverluste bei der Bestrahlung von $AuIn_2$ mit (a) Argon- und (b) Helium-Ionen.

C. Die intermetallische Verbindung $AuIn_2$

C.1. Das Phasendiagramm des Systems AuIn

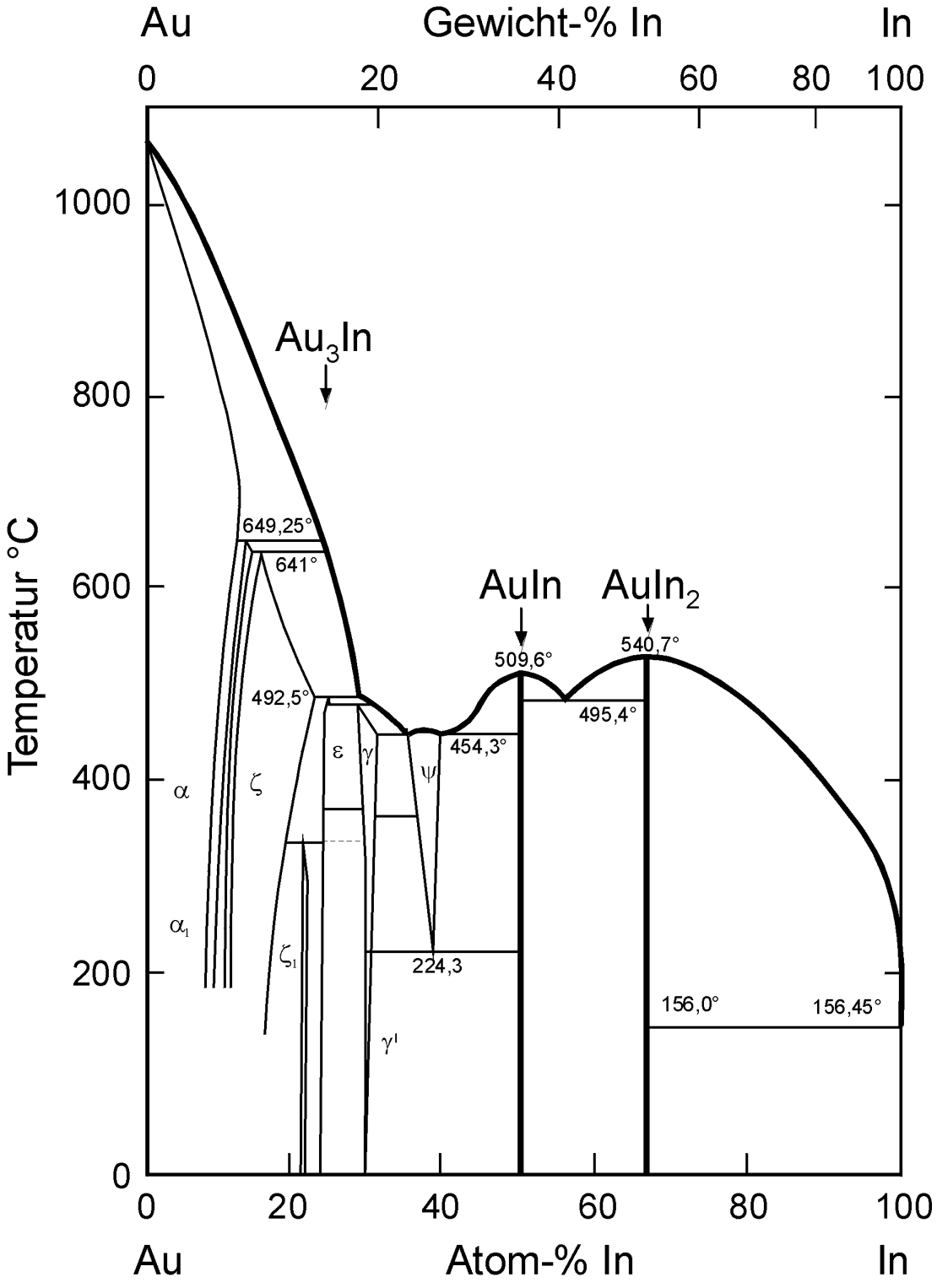

Abbildung 8.4.: Das Gleichgewichtsphasendiagramm des Legierungssystems AuIn [115, 116].

C.2. Der Strukturfaktor von amorphem $AuIn_2$

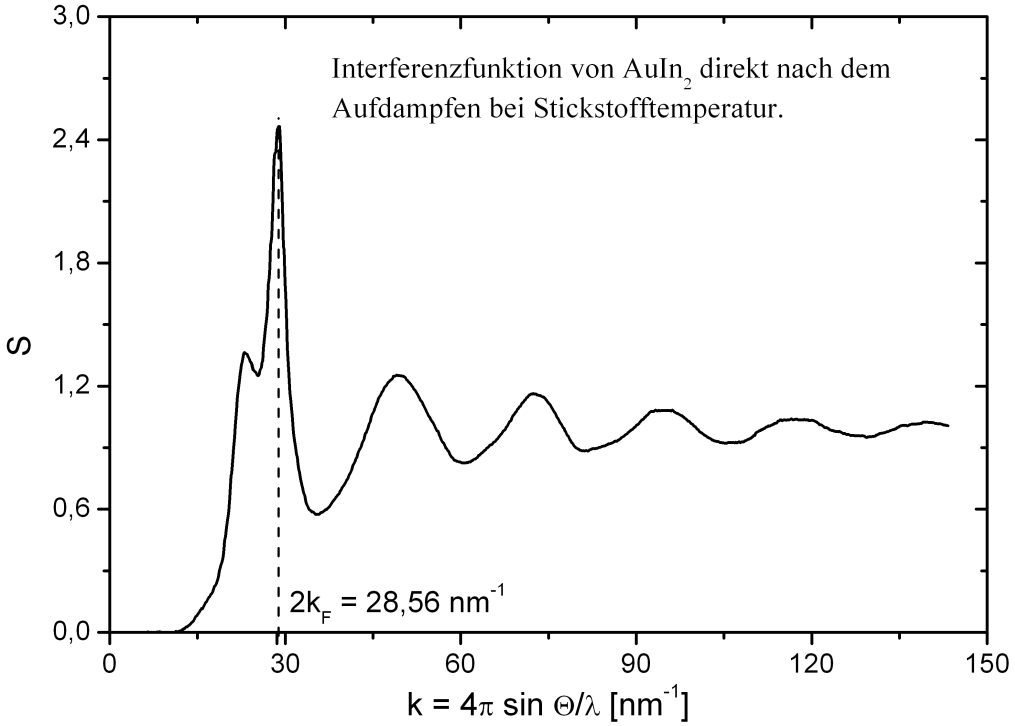

Abbildung 8.5.: Strukturfaktor von amorphem $AuIn_2$ bestimmt durch Elektronenbeugung [117].

Definition des Strukturfaktors nach [16]:

$$S(K) = \frac{1}{N} |\sum_{l=1}^{N} \exp(i\,K\,R_l)|^2 \tag{C.5}$$

Abschätzung des Fermiimpuls k_F für $AuIn_2$ nach dem Modell des freien Elektronengas [12]:

$$k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 (N_e/V)} \tag{C.6}$$

	Masse (g/mol)	Dichte (g/cm^3)	N_e: Valenzelektronen/Atom	N_e/V (1/cm^3)
Au	197	19,32	1	–
In	114,8	7,31	3	–
$AuIn_2$	426,6	9,96 [83]	7/3	$9,84 \cdot 10^{22}$

Aus Gleichung C.6 mit N_e/V=$9,84 \cdot 10^{22}$ ergibt sich: $k_f = 14,28$ nm^{-1}.

Literaturverzeichnis

[1] W. Buckel and R. Hilsch, Z. Phys. **138**, 109 (1954).

[2] H. Beck and H.-J. Güntherodt, *Glassy Metals I*, Springer Verlag, 1st edition, 1981, ISBN-3-540-10440-2.

[3] H. Beck and H.-J. Güntherodt, *Glassy Metals II*, Springer Verlag, 1st edition, 1983, ISBN-3-540-12787-9.

[4] H. Beck and H.-J. Güntherodt, *Glassy Metals III*, Springer Verlag, 1st edition, 1994, ISBN-3-540-57440-9.

[5] K. Samwer, *Amorphization in solid metallic Systems*, Physics Reports **161**, 1 (1988).

[6] N. DeCristofaro, *Amorphous Metals in Electric-Power Distribution Applications*, MRS Bulletin **23**, 50 (1998).

[7] W. L. Johnson, *Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials*, Progress in Materials Science **30**, 81 (1986).

[8] W. L. Johnson, Y.-T. Cheng, M. Van Rossum, and M.-A. Nicolet, *When is Thermodynamics relevant to ion-induced atomic Rearrangements in Metals?*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **7/8**, 657 (1985).

[9] P. Ziemann, *Amorphization of Metallic Systems by Ion Beams*, Materials Science and Engineering **69**, 95 (1985).

[10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1st edition, 1976.

[11] C. Kittel and J. M. Greß, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg, 12. Auflage, 1999.

[12] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag, 3. Auflage, 1993.

[13] P. L. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys*, Cambridge solid state science series, Cambridge University Press, 1987, ISBN 0-521-24947-3.

[14] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Cambridge University Press, 2. Auflage, 1992, ISBN-3-8171-1255-6.

[15] G. Baym, *Direct Calculation of electronic properties of metals from neutron scattering data*, Phys. Rev. **135**, 1691 (1964).

[16] N. E. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Matter*, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1st edition, 1987, ISBN-0-85274-829-9.

[17] S. R. Nagel and J. Tauc, Phys. Rev. Lett. **35**, 380 (1975).

[18] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Company Inc., 2nd edition, 1977, ISBN 0-201-01174-3.

[19] P. J. Cote and L. V. Meisel, Defects and atomic transport in metallic glasses, in *Glassy Metalls I*, edited by H. Beck and H.-J. Güntherrodt, volume 46 of *Topics in applied Physics*, page 141 pp., Springer Verlag, Berlin, 1981.

[20] T. Müller, *Rauschvorgänge an Metallfilmen*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 1998.

[21] F. N. Hooge, *1/f Noise is no Surface Effect*, Phys. Lett. A **29**, 139 (1969).

[22] P. Dutta and P. M. Horn, *Low frequency fluctuations in solids: 1/f noise*, Rev. Mod. Phys. **53**, 497 (1981).

[23] G. Zhigalskii, *1/f noise and nonlinear effects in thin metal films*, Uspekhi Fizicheskikh Nauk **167**, 623 (1997).

[24] S. Kogan, *Electronic noise and fluctuations in solids*, Cambridge University Press, 1st edition, 1996, ISBN 0-521-46034-4 hardback.

[25] C. Ronning and P. Ziemann, *Ionenbestrahlung: neue Physik mit altem Prinzip*, Physik Journal **2**, 37 (2003).

[26] H. Ryssel and I. Ruge, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons, 1st edition, 1986.

[27] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 2003.

[28] G. H. Kinchin and R. S. Pease, *The Displacement of Atoms in Solids by Radiation*, Reports on Progress in Physics **18**, 1 (1955).

[29] P. Sigmund, Appl. Phys. Lett. **14**, 114 (1969).

[30] J. P. Rivière, J. Delafond, C. Jaouen, A. Bellara, and J. F. Dinhunt, *Ion-Beam Mixing Kinetics of Fe-Al Multilayers*, Appl. Phys. A **33**, 77 (1984).

[31] H. Andersen, *The Depth Resolution of Sputter Profiling*, Appl. Phys. Lett. **18**, 131 (1979).

[32] W. Möller and W. Eckstein, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **2**, 814 (1984).

[33] W. Möller, W. Eckstein, and J. P. Biersack, Comput. Phys. Commun. **51**, 355 (1988).

[34] W. Möller and W. Eckstein, Report ipp 9/64, Technical report, Max-Planck Institute of Plasma Physics, 1988.

[35] W. Eckstein and J. P. Biersack, Appl. Phys. A **37**, 95 (1985).

[36] D. A. Thompson, *High density cascade effects*, Radiation Effects **56**, 105 (1981).

[37] W. Miehle, *Insitu Untersuchung amorpher Gold-Indium-Filme hergestellt durch Ionenbestrahlung und Ionenstrahlmischen bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Universität Konstanz, 1992, ISSN 0930 - 8105, ISBN 3-89191-599-3.

[38] M. Holz, P. Ziemann, and W. Buckel, *Direct Evidence for Amorphization of pure Gallium by low Temperature Ion Irradiation*, Phys. Rev. Lett. **51**, 1584 (1983).

[39] W. Buckel and R. Hilsch, Z. Phys. **146**, 27 (1956).

[40] J. S. Shier and D. M. Ginsberg, *Superconducting Transition of amorphous bismuth alloys*, Phys. Rev. **147**, 384 (1966).

[41] E. Hornbogen and H. Warlimont, *Metallkunde.Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, Springer Verlag, 4. Auflage, 2000.

[42] C. Cohen et al., *Transformation to amorphous state of metals by ion implantation: P in Ni*, Phys. Rev. B **31**, 5 (1985).

[43] Y. Limoge and A. Barbu, *Amorphization mechanism in metallic crystalline solids under irradiation*, Physical Review B **30**, 2212 (1984).

[44] L. Thomé, Amorphous phase formation in ion-bombarded metallic alloys, in *Nuclear Physics Applications on Materials Science*, edited by E. Recknagel and J. C. Soares, pages 183–208, Kluwer Academic Publishers, 1988.

[45] H. Trinkaus, *Ion Beam Induced Amorphization of Crystalline Solids: Mechanisms and Modeling*, Materials Science Forum **248-249**, 3 (1997).

[46] G. Schiwietz et al., *Determination of the electron temperature in the thermal spike of amorphous carbon*, Europhysics Letters **47**, 384 (1999).

[47] W. Schilling, G. Burger, K. Isebeck, and H. Wenzl, Annealing stages in the electrical resistivity of irradiated fcc metals, in *Vacancies and interstitials in Metals*, edited by A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, and J. Diehl, page 255, North-Holland Amsterdam, 1969.

[48] D. F. Pedraza, *Mechanisms of the electron irradiation-induced amorphous transition in intermetallic compounds*, Journal of Materials Research **1**, 425 (1986).

[49] D. F. Pedraza and L. K. Mansur, *The Effect of point defects on the amorphization of metallic alloys during ion implantation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **16**, 203 (1986).

[50] C. Jaouen, J. Delafond, and J. P. Riviére, *Crystalline to amorphous transformation in NiAl: Ion irradiation studies in relation to cascade parameters*, J. Phys. F:Met. Phys. **17**, 335 (1987).

[51] N. Martys and E. Garboczi, *Length scales relating the fluid permeability and electrical conductivity in random two-dimensional model porous media*, Phys. Rev. B **46**, 6080 (1992).

[52] N. Karpe, *Using electrical resistivity to analyze the kinetics of irradiation induced amorphization of metals*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **95**, 485 (1995).

[53] S. Kirkpatrick, *Percolation and conduction*, Reviews of Modern Physics **45**, 574 (1973).

[54] H. Sher and R. Zallen, *Critical Density in Percolation Processes*, J. Chem. Phys. **53**, 3759 (1970).

[55] G. E. Pike and C. H. Seager, *Percolation and conductivity: A computer study I*, Physical Review B **10**, 1421 (1974).

[56] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, *Excluded Volume and its Relation to the onset of percolation*, Physical Review B **30**, 3933 (1984).

[57] E. Garboczi, M. F. Thorpe, M. S. DeVries, and A. R. Day, *Universal conductivity curve for a plane containing random holes*, Phys. Rev. A **43**, 6473 (1991).

[58] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity & Magnetism Vol.1*, Dover Publications, Inc., 3rd edition, 1954, ISBN 0-486-60636-8.

[59] E. Garboczi and J. F. Douglas, *Intrinsic conductivity of objects having arbitrary shape and conductivity*, Physical Review E **53**, 6169 (1996).

[60] J. C. Phillips, *Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses*, Reports on Progress in Physics **59**, 1133 (1996).

[61] P. Grassberger and I. Procaccia, *The long time properties of diffusion in a medium with static traps*, J. Chem. Phys. **77**, 6281 (1982).

[62] G. Mauckner, K. Thonke, T. Baier, T. Walter, and R. Sauer, *Temperature-dependent lifetime distribution of the photoluminescence S-band in porous silicon*, J. Appl. Phys. **75**, 4164 (1994).

[63] E. Rabani, J. D. Gezelter, and B. J. Berne, *Direct Observation of Stretched-Exponential Relaxation in Low-Temperature Lennard-Jones Systems using the Cage Correlation Function*, Phys. Rev. Lett. **82**, 3649 (1999).

[64] P. Allia, R. Sato Turtelli, and F. Vinai, *Free Volume Dependence of the electrical Resistance of Metallic Glasses prepared with different quenching rates.*, Solid State Communications **43**, 821 (1982).

[65] P. Chaudhari, F. Spaepen, and P. J. Steinhardt, Defects and atomic transport in metallic glasses, in *Glassy Metalls II*, edited by H. Beck and H.-J. Güntherrodt, volume 53 of *Topics in applied Physics*, page 127, Springer Verlag, Berlin, 1983.

[66] A. Heuer, *Properties of a glass-forming system as derived from its potential energy landscape*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4051 (1997).

[67] B. Heinz, *Ionenstrahlinduzierte Änderung der optischen Eigenschaften dünner Filme*, Dissertation, Universität Konstanz, 1992, ISBN 3-89649-156-3.

[68] S. R. Nagel, *Temperature dependence of the resistivity in metallic glasses*, Phys. Rev. B **16**, 1694 (1977).

[69] U. Werner and R. Frésard, *Temperature Dependence of Transport Coefficients in liquid and amorphous Metals*, Z. Phys. B **104**, 379 (1997).

[70] A. N. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. USSR,Phys. Ser. **1**, 355 (1937).

[71] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change I*, J. of Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).

[72] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change II*, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).

[73] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change III*, J. Chem. Phys. **9**, 177 (1941).

[74] P. Dutta, P. Dimon, and P. M. Horn, *Energy Scales for Noise Processes in Metals*, Phys. Rev. Lett. **43**, 646 (1979).

[75] J. Bernamont, Ann. Phys. (Leipzig) **7**, 71 (1937).

[76] J. H. Scofield and J. V. Mantese, *Temperature dependence of noise processes in metals*, Phys. Rev. B **34**, 723 (1986).

[77] J. W. Eberhard and P. M. Horn, *Excess 1/f Noise in metals*, Phys. Rev. B **18**, 6681 (1978).

[78] J. Pelz and J. Clarke, *Flicker 1/f noise in copper films due to radiation-induced defects*, Phys. Rev. B **38**, 10371 (1988).

[79] J. K. Briggmann, *Untersuchung strahlungsinduzierter Fehlstellen in Metallen durch Messung niederfrequenter Widerstandsfluktuationen (1/f-Rauschen)*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.

[80] J. P. Jan, W. B. Pearson, Y. Saito, M. Springford, and I. M. Templeton, Philos. Mag. **12**, 1271 (1965).

[81] W. W. Warren Jr. et al., *Nuclear Magnetic Resonance, Magnetic Susceptibility, and Lattice constants of solid and liquid* $AuGa_2$, $Au_{0.95}Pd_{0.05}Ga_2$ *and* $AuIn_2$, Phys. Rev. B **7**, 1247 (1973).

[82] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, volume 2, Pergamon, Oxford, 1965.

[83] L.-S. Hsu, *Physical Properties of* $AuAl_2$, $AuGa_2$,$AuIn_2$ *and* $PtGa_2$, Modern Physics Letters B **8**, 1297 (1994).

[84] J. H. Scofield, *AC method for measuring low-frequency resistance fluctuation spectra*, Rev. Sci. Instrum. **58**, 985 (1987).

[85] A. H. Verbruggen, H. Stoll, K. Heeck, and R. H. Koch, *A Novel Technique for Measuring Resistance Fluctuations Independently of Background Noise*, Appl. Phys. A **48**, 233 (1989).

[86] A. Plewnia, *Ionenstrahl-Amorphisierung von Au-In- und In-Pd-Filmen – eine in situ PAC- und Elektronenbeugungsstudie bei tiefen Temperaturen*, Dissertation, Universität Konstanz, 1995.

[87] M. Denk, *Optische Untersuchungen an ionenbestrahlten metallischen Nanoinseln*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 1999.

[88] A. Schmid and P. Ziemann, *Amorphization of AlAu by low temperature ion irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **7/8**, 581 (1985).

[89] P. Allia, D. Andreone, R. Sato Turtelli, and F. Vinai, *Structural relaxation and irreversible changes of electrical resistivity of Fe-Ni-Mo-B alloys*, J. Appl. Phys. **53**, 8798 (1982).

[90] S. Takamura and M. Kobiyama, *Recovery of electrical resistivity in amorphous PdSi alloys after low temperature neutron irradiation*, Radiation Effects Letters **86**, 43 (1984).

[91] E. Balanzat and J. Hillairet, *A quench and irradiation study of the vacancy parameters in α-Cu-30 at% Zn*, J. Phys. F:Met. Phys. **11**, 1977 (1981).

[92] R. Haberkern, C. Roth, R. Knöpfler, F. Zavaliche, and P. Häussler, *Electronic-transport properties aof Al-Cu-Fe thin films*, (1999).

[93] I. Eppler, U. Dedek, F. Dworschak, and W. Schilling, *Annealing of Defects in $AuIn_2$ after Irradiation with electrons at low temperatures*, Condensed Matter **10**, 4195 (1998).

[94] W. Miehle, A. Plewnia, and P. Zieman, *Amorphization of crystalline $AuIn_2$ films by low-temperature ion irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B59/60**, 410 (1991).

[95] P. Häussler, *Evidence for a new Hume-Rothery phase with an amorphous structure*, Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter **53**, 15 (1983).

[96] Z. H. Stachurski, *Definition and Properties of Ideal Amorphous Solids*, Phys. Rev. Lett. **90**, 155502 (2003).

[97] K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, and R. S. Averback, *Recoils, flows and explosions: surface damage mechanisms in metals and semiconductors during 50 eV-50 keV ion bombardment*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **148**, 74 (1999).

[98] T. Müller and P. Ziemann, *Relaxation and crystallization processes in partially or completely amorphized metallic systems: An ion bombardment study on In_2Au*, Phys. Rev. B **69**, 224110 (2004).

[99] J. Pelz and J. Clarke, *Dependence of 1/f Noise on Defect Induced Copper Films by Electron Irradiation*, Phys. Rev. Lett. **55**, 738 (1985).

[100] W. Eidelloth and R. L. Sandstrom, *Wet etching of gold films compatible with high T_c superconducting thin films*, Appl. Phys. Lett. **59**, 1632 (1991).

[101] R. F. Voss and J. Clarke, *Flicker (1/f) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations*, Phys. Rev. B **13**, 556 (1976).

[102] E. Ochs, *1/f-Rauschen in dünnen Metallschichten - Elektrotransport und Einfluss der Mikrostruktur*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1998, ISBN 3-89712-262-6.

[103] R. H. Koch, R. B. Laibowitz, E. I. Alessandrini, and J. M. Viggiano, *Resitivity-noise measurements in thin gold films near the percolation threshold*, Phys. Rev. B **32**, 6932 (1985).

[104] C. C. Chen and Y. C. Chou, *Electrical-Conductivity Fluctuations near the Percolation Treshold*, Phys. Rev. Lett. **54**, 2529 (1985).

[105] G. A. Garfunkel and M. B. Weissman, *Noise scaling in continuum percolating films*, Phys. Rev. Lett. **55**, 296 (1985).

[106] D. C. Wright, D. J. Bergman, and Y. Kantor, *Resistance fluctuations in random resistor networks above and below the percolation threshold*, Phys. Rev. B **33**, 396 (1986).

[107] U. N. Nandi, C. D. Mukherjee, and K. K. Bardhan, *1/f noise in nonlinear inhomogeneous systems*, Phys. Rev. B **54**, 12903 (1996).

[108] C. Chiteme, D. S. McLachlan, and I. Balberg, *1/f or flicker noise in cellular percolation systems*, Phys. Rev. B **67**, 024207 (2003).

[109] P. Ziemann, Private Mitteilung, 2000.

[110] G. A. Garfunkel, G. B. Alers, and M. B. Weissman, *Mesoscopic noise studies of atomic motions in cold amorphous conductors*, Phys. Rev. B **41**, 4901 (1990).

[111] B. D. Nevins and M. B. Weissman, *Low-frequency hydrogen-configuration fluctuations in niobium*, Physical Review B **41**, 1301 (1990).

[112] B. D. Nevins and M. B. Weissman, *Local hydrogen hopping and long-range diffusion in Nb films: an electrical noise study*, J. Appl. Phys. **72**, 915 (1992).

[113] G. B. Alers, M. B. Weissman, R. S. Averback, and H. Shyu, *Resistance noise in amorphous Ni-Zr: hydrogen diffusion and universal conductance fluctuations*, Phys. Rev. B **40**, 900 (1989).

[114] R. E. Johanson and S. O. Kasap, *1/f noise of amorphous indium oxide*, Journal of Vacuum Science and Technology **20**, 1027 (2002).

[115] S. Hiscocks and H.-R. W., Proc. Roy. Soc. (London),Ser. A **282**, 318 (1989).

[116] F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, 2nd edition, 1969.

[117] A. Bohórquez, *Elektronenbeugung an amorphem und kristallinem* $AuAl_2$, $AuGa_2$, $AuIn_2$, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1984.

Publikationsliste

T. Müller, G. Kästle, H.-G. Boyen, J. Eisenmenger, P. Ziemann, J.-P. Holgado, and A.-R. Gonzalez-Elipe,*Structural phase transitions in ZrO_2 films induced by ion bombardment –Argon irradiation versus implantation–*, Journal of Applied Physics **93**, 5251 (2003).

T. Müller and P. Ziemann,*Relaxation and crystallization processes in partially or completely amorphized metallic systems: An ion bombardment study on In_2Au*, Physical Review B **69**, 224110 (2004).

T. Müller, A. Plettl, J. Eisenmenger, P. Ziemann, *1/f-Rauschen zur Untersuchung des ioneninduzierten Amorphisierungsverhaltens von metallischen Systemen*,Vortrag , DPG-Jahrestagung in Hamburg (2001).

T. Müller, A. Plettl, J. Eisenmenger, P. Ziemann, *Änderung des 1/f-Rauschens in metallischen Legierungen unter dem Einfluß von Ionenbestrahlung mit verschiedenen Ionen*,Poster, DPG-Jahrestagung in Regensburg (2002).

T. Müller, *In situ Bestimmung des 1/f-Rauschens während der ionen-induzierten Amorphisierung von AuIn2-Filmen bei tiefen Temperaturen*, Vortrag, Ionenstrahltreffen am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart (2002).

P. Ziemann, T. Müller, *Relaxations- und Kristallisationsprozesse bei der ioneninduzierten Amorphisierung von In_2Au-Filmen*, Vortrag, DPG-Jahrestagung in Regensburg (2004).

G. Kästle, T. Müller, H.-G. Boyen, A. Klimmer, P. Ziemann, *Resistivity and phonon softening in ion-irradiated epitaxial gold films*, Journal of Applied Physics **96** (2004).

T. Müller, P. Ziemann, *Development of 1/f-noise during the transformation from the crystalline into the amorphous state of a metallic binary alloy as studied by low temperature ion bombardment on $AuIn_2$*, submitted to Physical Review B.

Es gibt eine Theorie, die besagt, wenn jemals irgendwer herausfindet, wozu das Universum da ist und warum es da ist, dann verschwindet es auf der Stelle und wird durch noch etwas Bizarreres und Unbegreiflicheres ersetzt. - Es gibt eine andere Theorie, nach der das schon passiert ist.

Douglas Adams,
engl. Schriftsteller, geb. 1952

Danksagung

Da das Gelingen dieser Arbeit auch noch von vielen anderen Personen abhängt, will ich diese Seiten nutzen um Dank zu sagen.

Danke an

- Herrn Prof. Dr. Paul Ziemann für die offene Tür, die ständige Diskussionsbereitschaft und sein reges Interesse an den bestrahlungsfrischen Ergebnissen und die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei den Veröffentlichungen.
- Herrn Prof. Dr. Otmar Marti für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.
- Hans-Gerd Boyen für die anregenden fachlichen Diskussionen, das Redigieren und die wertvollen Hinweise für die Schlussfassung dieser Arbeit.
- Alfred Plettl für die hilfreiche Unterstützung in der Diplomarbeit und zu Beginn und Schluss dieser Arbeit, für seine stete Hilfsbereitschaft, sowie die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Ebenfalls an dieser Stelle möchte ich mich für die Bereitstellung der Messgeräte aus dem Praktikum Physikalische Elektronik und Messtechnik bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- die gute Seele der Abteilung Gabi Dinger, für die angenehme Atmosphäre, für die Hilfe bei der Bewältigung der administrativen Hindernisse und für freundliche Hilfe bei den letzten Korrekturen.
- Hans-Dieter Kerpes für seine Hilfe, seinen Einsatz und ständige Einsatzbereitschaft auch wenn´s mal schnell gehen muss.
- Walter Kaufmann, der immer zu Späßen aufgelegt war und stets zuverlässig die Öl- und Wasserfilterwechselarbeiten im Ionenbeschleunigerlabor durchgeführt hat.
- Volker Besserer für den Bau diverser elektronischer Messkästchen, sowie die Unterstützung bei Reparaturen am Ionenbeschleuniger.
- Herrn Schimming dem Leiter der Elektronikwerkstatt für sein aufrichtiges Interesse, die netten Diskussionen und die Entwicklung des für die Rauschmessungen notwendigen Trafos.
- Herrn Gruchmann und den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt für die schnelle und präzise Produktion von Dreh- und Frästeilen.
- Herrn Bechler für seine Anstrengungen aus seiner Funkenerodiermaschine alles herauszuholen, um Schattenmasken mit den kleinstmöglichen Dimensionen herzustellen.

- Frank für das Tempern einiger $AuIn_2$-Filme im UHV-Cluster.
- Gerd für die vielen Diskussionen, beruflich und privat sowie für das erste Probelesen dieser Arbeit.
- Andreas für das Korrigieren von Teilen der Arbeit, den Kletterunterricht und die vielen gemeinsamen Unternehmungen.
- Roland für die notwendigen Ablenkungen und die vielen gemeinsamen Biere und Wurstsalate.
- der deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Graduiertenkolleg 328 für die Unterstützung in der Anfangsphase dieser Arbeit.
- die ehemaligen Schreibtischnachbarn Michael und Gunther für die vielen beruflichen und privaten Diskussionen.
- many thanks to Maresi for reading the english summary, and for applying some linguistic corrections.
- die Abteilung Festkörperphysik und allen ehemaligen und aktuellen Mitglieder für die angenehme Atmosphäre, die interessanten Kaffeerundendiskussionen und die Unterstützung während meiner Zeit in der Abteilung.

Ganz besonderer Dank gebührt

- meiner Schwester für das Eintippen hunderter Papers in die Literaturdatenbank.
- meinen Eltern für die Unterstützung während der gesamten Zeit bis zu dieser Promotion.