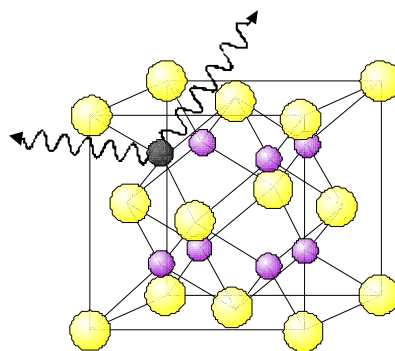


Dr. Armin Plewnia

**Ionenstrahl-Amorphisierung
von Au-In- und In-Pd-Filmen**

Eine in situ PAC- und
Elektronenbeugungsstudie
bei tiefen Temperaturen



Hartung-Gorre Verlag Konstanz
ISBN 3-89191-915-8

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Einleitung.....	3
2 Theoretische Grundlagen.....	7
2.1 Die amorphe Phase.....	7
Schnelle Abschreckverfahren:.....	8
Festkörperdiffusionsreaktion (solid state reaction):.....	8
Ionenstrahlamorphisierung:.....	8
2.2 Ionenbestrahlung.....	9
2.2.1 Energieverlustmechanismen.....	9
Der nukleare Energieverlust.....	11
Der elektronische Energieverlust.....	11
2.2.2 Ionenreichweiten.....	12
2.2.3 Strahlenschäden in Festkörpern.....	14
2.2.4 Zusammenhang von Ionenfluenz und dpa.....	15
2.3 Die Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC).....	18
Zusammengefaßt 25	
2.4 Elektronenbeugung.....	26
3 Die Apparatur.....	29
3.1 Der Beschleuniger.....	29
3.2 Das Strahlrohr.....	32
3.3 Der Tieftemperatur-Bestrahlungskryostat.....	35
3.3.1 Die Kühlung des Kryostaten.....	36
3.3.2 Der drehbare Kryostateninnenteil.....	37
3.3.3 Der Aufdampfofen.....	38
3.3.4 Der Probenhalter.....	40
3.4 Der 111In-Implantationsprobenhalter.....	42
4 Vorbereitung und Ausführung der Experimente.....	43
4.1 Probenherstellung.....	45
4.1.1 Herstellung der Mutterlegierungen.....	45

4.1.2 Probenpräparation.....	45
4.1.3 Das Substrat für die Elektronenbeugung.....	46
4.1.4 111In-Implantation.....	46
4.1.5 Herstellung der Doppelschichten.....	47
4.2 Widerstands- und Temperaturmessung.....	48
4.3 Ionenbestrahlung.....	49
4.4 PAC-Messungen.....	50
4.5 Elektronenbeugung.....	50
5 Experimentelle Ergebnisse und deren Diskussion.....	53
5.1 Amorphisierung der Legierungen AuIn ₂ , In ₃ Pd und In ₃ Pd ₂	53
5.1.1 Die Wahl der Schichtdicke.....	53
5.1.2 Amorphisierung durch abschreckende Kondensation.....	57
5.1.3 Amorphisierung durch Ionenbestrahlung.....	62
a) Der amorphe Volumenanteil aus makroskopischer Sicht.....	63
b) Der amorphe Volumenanteil aus mikroskopischer Sicht.....	67
AuIn ₂ :.....	67
In ₃ Pd:.....	68
AuIn ₂ :.....	71
Zwischenbilanz.....	72
c) Ionenbestrahlung mit unterschiedlichen Edelgasprojekten (ein Vergleich zwischen makroskopischer und mikroskopischer Meßgröße).....	74
AuIn ₂ :.....	74
In ₃ Pd:.....	79
In ₃ Pd ₂ :.....	80
d) Bestrahlung mit kleinen Ionenfluenzen.....	82
Zwischenbilanz.....	84
5.1.4 Kristallisation ionenbestrahlter Filme.....	85
5.2 Ionenstrahlmischen der Au/In Bilayer.....	89
5.2.1 Schichtdicke und Sputtereffekt.....	90

5.2.2 Ergebnisse des Ionenstrahlmischens.....	92
a) Widerstandsmessung.....	92
b) Elektronenbeugung.....	97
c) PAC-Messungen.....	98
5.2.3 Kristallisation ionenstrahlgemischter Filme.....	101
6 Zusammenfassung.....	103
Ionenstrahlamorphisierung von AuIn ₂	103
Ionenstrahlamorphisierung von In ₃ Pd.....	104
Defekte in AuIn ₂ und In ₃ Pd.....	104
Ionenstrahlamorphisierung von In ₃ Pd ₂	104
Ionenstrahlmischen von Au/In-Doppelschichten.....	104
Ausblick.....	105
7 Anhang.....	107
7.1 TRIM-Bestrahlungskalkulationen.....	107
7.2 Die Phasendiagramme von Au-In und In-PdTab. 7.1 Ergebnisse aus TRIM-Simulationen.....	108
8 Literaturverzeichnis.....	111
Danksagung.....	116

1 Einleitung

Der amorphe Zustand bei Metallen wurde erstmals 1954 von W. Buckel und R. Hilsch bei den Elementen Gallium und Wismut nachgewiesen [Buckel 54, 54a]. Diese wurden aus der Dampfphase auf ein mit flüssigem Helium gekühltes Glassubstrat gedampft.

Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um diese metastabile amorphe Phase, für die auch der Begriff metallisches Glas benutzt wird, zu erzeugen. Hierzu gehört neben der abschreckenden Kondensation aus der Dampfphase das Abschrecken aus der Schmelze [Duwez 66], die Festkörperdiffusionsreaktion durch mechanisches Legieren [Koch 83, Hellstern 86, Samwer 88, Kanazawa 93] und die Amorphisierung durch Grenzflächenreaktion [Schwarz 83, Johnson 86, Samwer 88] und die Ionenbestrahlung bei tiefen Temperaturen.

Das Interesse an dem neuen, amorphen metallischen Zustand wuchs in den letzten Jahren, nachdem eine Vielzahl von Verbindungen gefunden wurde, die in diesen glasartigen Zustand übergeführt werden konnte. Er zeichnet sich durch eine gute Verformbarkeit, Festigkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit, sowie eine Temperaturunabhängigkeit des elektrischen Widerstandes aus. Dies eröffnet eine Reihe verschiedenster Anwendungsmöglichkeiten.

Von besonderem Interesse ist es, den Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase zu untersuchen. Hierzu eignet sich in hervorragender Weise die Methode der Tieftemperaturionenbestrahlung [Thomé 88]. Durch die Erzeugung von Strahlenschäden kann die Struktur eines Festkörpers soweit geändert werden, daß die langreichweitige Ordnung vollständig zerstört wird. Hierbei spielt die Amorphisierung mittels Spikes und Einzelstößen eine wichtige Rolle [Ziemann 93].

Nach einer empirischen Regel lassen sich Systeme, die z.B. durch die abschreckende Kondensation in die amorphe Phase gezwungen werden, durch die Ionenbestrahlung bei geeigneten Bestrahlungsbedingungen (Ionensorte, Temperatur) ebenfalls in die amorphe Phase überführen [Ziemann 85]. Der experimentelle Vorteil dieser Methode liegt in der sukzessiven Amorphisierung der kristallinen Ausgangsphase. Dabei ist von Interesse, unter welchen Voraussetzungen der Übergang möglich ist und ob dieser kontinuierlich erfolgt. Zur Erzeugung der amorphen Phase muß die Bestrahlung meist bei tiefen Temperaturen erfolgen. Hierdurch werden Ausheileffekte infolge thermischer Beweglichkeit unterdrückt. In dieser Arbeit wurden Bestrahlungsexperimente bei 4,2 K und 77 K durchgeführt.

Eine Alternative zur Erzeugung einer amorphen Legierung stellt das Ionenstrahlmischen von kristallinen Doppel- oder Mehrfachschichten dar [Paine 89]. Hierdurch können meist Legierungen beliebiger Zusammensetzung hergestellt werden.

Das Hauptziel der Arbeit gründet auf der Untersuchung der Ionenstrahlinduzierten Amorphisierung von dünnen kristallinen Filmen und dem Ionenstrahlmischen von kristallinen Doppelschichten. Untersucht wurde dieser Übergang vor allem mit den beiden Methoden der PAC (s.u.) und der Elektronenbeugung. Weitere interessante Meßgrößen der Probe waren der elektrische Widerstand und die Übergangstemperatur zu Supraleitung T_c .

Es erhebt sich einerseits die Frage nach dem Mechanismus, der für die Amorphisierung verantwortlich ist. Bildet sich die amorphe Phase durch Aufsummieren von Einzeldefekten oder durch die Erzeugung von Spikes? Andererseits stellt sich eine weitere Frage, ob sich die amorphe Phase aufgrund des Ionenstrahlmischens von kristallinen Doppelschichten über einen kristallinen Zwischenschritt bildet, oder ob die amorphe Grenzschicht von Anfang an bis zum Erreichen eines vollständig gemischten Filmes unverändert anwächst. Wie verändert sich dabei die Stöchiometrie in der Grenzschicht?

Durch die Kombination der Tieftemperaturionenbestrahlung mit der Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC) lassen sich Aussagen im mikroskopischen Bereich der Probe nach jedem einzelnen Amorphisierungsschritt machen. Die Ergebnisse werden durch Messungen des elektrischen Widerstandes und durch Elektronenbeugungsexperimente nach dem Debye-Scherrer-Verfahren vervollständigt.

In dieser Arbeit wurden die Legierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 zur Untersuchung des Überganges von der kristallinen zu der amorphen Phase mittels PAC und Elektronenbeugung gewählt.

AuIn_2 war deshalb äußerst gut geeignet, da bekannt ist, daß es sowohl durch abschreckende Kondensation [Compans 82] als auch durch Ionenbestrahlung [Miehle 91, 92] amorph wird. Außerdem erhält man beim Ionenstrahlmischen von Au/In-Doppelschichten je nach Substrattemperatur amorphe oder kristalline Legierungen [Miehle 92, 93].

Vom System $\text{In}_x\text{Pd}_{1-x}$ war ebenfalls eine amorphe Phase bekannt. PAC-Experimente an einem In/Pd System, bestehend aus einem Palladium-Einkristall auf dessen (100)-Oberfläche bei 77 K 100 Monolagen Indium aufgedampft wurden, lieferten nach Anlassen des Systems auf 200 K deutliche Hinweise auf eine amorphe Grenzschicht [Runge 92]. Weiterführende Untersuchungen zeigten, daß es sich hierbei um die amorphe Legierung $\text{In}_{3\pm x}\text{Pd}$ handelte. Tieftemperaturionenbestrahlung von kristallinen In_3Pd -Filmen ergaben dann ebenfalls amorphe Schichten [Fink 93, Ruther 93, 94].

Die hier untersuchten AuIn_2 -, In_3Pd - und In_3Pd_2 -Filme wurden mit He^+ -, Ar^+ - und Kr^+ -Ionen einer Energie von 350 keV bzw. mit Xe^{2+} -Ionen einer Energie von 700 keV bestrahlt. Die Substrattemperatur betrug dabei 4,2 K bzw. 77 K. Zur Untersuchung des Mischungsverhaltens wurden Au/In-Doppelschichten bei einer Substrattemperatur von 77 K mit Kr^+ -Ionen bestrahlt.

Es werden in dieser Arbeit exemplarisch PAC-Spektren, Elektronenbeugungssequenzen und das elektrische Widerstandsverhalten bei Ionenbestrahlung gezeigt. Um einen Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Meßmethoden untereinander zu ermöglichen, wurde hierfür bei 77 K eine Kr^+ -Bestrahlung eines AuIn_2 -Filmes gewählt. Dies ermöglicht ebenfalls einen Vergleich mit einem Ionenmischungsexperiment bei 77 K einer Au/In-Doppelschicht durch Kr^+ -Bestrahlung. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden die weiteren Bestrahlungsexperimente erörtert und die Ergebnisse untereinander verglichen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die amorphe Phase

Die amorphe Phase eines Metalls oder einer metallischen Legierung ist ein metastabiler Zustand, der nur unterhalb einer definierten Temperatur existiert. Der Übergang der amorphen Phase in die stabile kristalline Phase findet, beim Tempern der Probe, bei der Kristallisationstemperatur T_{kr} statt. Dieser Übergang ist irreversibel.

Der amorphe Zustand bei dünnen Metallfilmen wurde erstmals von W. Buckel und R. Hilsch an Gallium-, Wismut- und SnCu-Filmen beobachtet [Buckel 54, 54a]. Durch Kondensation des Metaldampfes auf ein mit flüssigem Helium gekühltes Quarzsubstrat konnten sie einen nichtkristallinen metallischen Zustand erhalten. Die so präparierten Wismutfilme zeigten eine Übergangstemperatur zu Supraleitung T_c von 6 K, obwohl kristallines Wismut nicht supraleitend wird. Eine ausführliche Diskussion der Supraleitung in amorphen Systemen findet man im Buch von W. L. Johnson [Johnson 81]. Weitere Informationen zur amorphen Phase findet man in dem Buch von S. R. Elliot [Elliot 90].

Amorphe Metalle weisen eine ähnliche Struktur wie der flüssige Zustand auf. Sie werden oft auch als nichtkristalline Metalle oder als metallische Gläser bezeichnet.

Amorphe Metalle besitzen neben der guten Deformierbarkeit, wie sie von kristallinen Metallen bekannt sind, zusätzlich eine größere mechanische Zugfestigkeit und Dehnbarkeit [Zibold 80]. Im Gegensatz zu den Oxidgläsern, ist ihre Bruchfestigkeit höher [Rao 84].

Die Struktur amorpher Systeme zeichnet sich durch das Fehlen jeglicher Fernordnung aus. Man kann sie praktisch als isotrop betrachten. Da ihnen die gitterperiodische Anordnung fehlt, ist es daher nicht möglich die dreidimensionale Struktur dieser Phase genau zu bestimmen. In den Beugungsexperimenten ist daher nur die eindimensionale Struktur über die radiale Verteilungsfunktion $J(r)$ zugänglich.

Eines der Modelle über amorphe Metalle beschreibt die Anordnung der Atome im amorphen Zustand als dichte regellose Packung von harten Kugeln (*dense random packing of hard sphere*). Hierbei geht man davon aus, daß im Amorphen die Struktur einer Flüssigkeit eingefroren ist. J. D. Bernal gibt eine erste Beschreibung dieses Modells, bei der harte, gleich große Kugeln verwendet wurden [Bernal 60, 64]. Experimente an amorphem Gallium, bei denen die elektrische Feldgradientenverteilung mit der Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC) gemessen wurden, zeigten eine gute Übereinstimmung mit diesem Modell [Heubes 79].

Um in die amorphe Phase zu gelangen wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Verfahren entwickelt.

Schnelle Abschreckverfahren:

Durch die abschreckende Kondensation aus der Dampfphase auf ein gekühltes Substrat (*vapour quenching*, *quench condensation*) mit Kühlraten von bis zu 10^{10} K/s [Elliot 90], wird die Bildung von Kristallisationskeimen verhindert.

Dies kann auch durch das schnelle Abkühlen einer Schmelze auf einem Kühlrad (*melt quenching*, *melt spinning*) oder der Amboßtechnik (*splat cooling*) und dem Laserschmelzen (*laser quenching*) erreicht werden. Die Kühlraten liegen hierbei zwischen 10^4 und 10^{10} K/s [Beck 83].

Festkörperdiffusionsreaktion (*solid state reaction*):

Durch thermisches Anlassen von Metall-Metall-Multischichtsystemen kann ebenfalls eine amorphe Phase präpariert werden [Schwarz 83, Johnson 86, Samwer 88].

Ebenfalls zu einer amorphen Legierung führt das mechanische Zerkleinern von Metallpulvern in Kugelmøhlen (*ball milling*) [Koch 83, Hellstern 86, Samwer 88].

Ionenstrahlamorphisierung:

Durch die fehlende Beweglichkeit der Atome bei tiefen Temperaturen ist es möglich, über Defektproduktion mit Hilfe der Ionenbestrahlung Filme bis in eine Tiefe von einigen 100 nm zu amorphisieren. Bei der Amorphisierung durch Ionenbestrahlung werden beim Durchgang der Ionen durch den Metallfilm Strahlenschäden in Form von Punktdefekten wie Leerstellen oder Zwischengitteratome, aber auch Doppelleerstellen, Defektkluster und Versetzungen erzeugt. Dieser Effekt ist bei der Bestrahlung mit leichten Ionen (z.B. He^+) der Fall, wobei es bei der Ionenbestrahlung mit höheren Projektilmassen (z.B. Ar^+ , Kr^+ und Xe^+) durch komplexe Stoßkaskaden in einem begrenztem Volumen zum lokalen Aufschmelzen (*thermal spikes*) führen kann. Abschätzungen der Temperatur reichen von einer Erhöhung um ca. 1000 K [Thompson 69] bis zu 30000 K [Szymonski 77]. Der Vorteil der Ionenbestrahlung liegt darin, daß die metallischen Filme schrittweise amorphisiert werden können. Somit ist der Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase experimentell zugänglich.

Die Erzeugung der amorphen Phase mit Hilfe der Tieftemperaturionenbestrahlung dünner metallischer Filme stand, neben der Methode der abschreckenden Kondensation aus der Dampfphase, bei dieser Arbeit im Vordergrund.

2.2 Ionenbestrahlung

2.2.1 Energieverlustmechanismen

Die Ionenbestrahlung von Metallfilmen, die Erzeugung von Defekten und damit des Überganges in die amorphe Phase, sowie die Implantation von Sondenatomen in dünne Filme, sind wesentliche Bestandteile dieser Arbeit. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Techniken beschrieben. Ein schnelles Ion erliegt beim Durchgang durch ein Targetmaterial Stöße. Der differentielle Energieverlust (dE/dx) und die daraus resultierende Ionenreichweite R_p spielen hierbei eine zentrale Rolle. Diese Begriffe sollen im folgenden erörtert werden.

Bei der Kollision eines schnellen Ions mit dem Target verliert dieses durch Stoßprozesse mit den Targetatomen schrittweise Energie, bis es schließlich zur Ruhe kommt. Der dabei auftretende totale differentielle Energieverlust setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Bei mittleren Ionenenergien, wie sie hier in dieser Arbeit verwendet wurden, sind das im wesentlichen der nukleare Energieverlust, der aufgrund elastischer Stöße des Ions mit den Kernen (abgeschirmtes Coulombpotential) des Targets auftritt und der elektronische Energieverlust, der aufgrund inelastischer Stoßprozesse, der Anregung der gebundenen Elektronen des Festkörpers und Ionisationen zustande kommt. Weitere Verlustprozesse, die in dem hier verwendeten Energiebereich eine untergeordnete Rolle spielen, sind der Ladungsaustausch zwischen Ion und Festkörperatomen und Bremsstrahlung, Kernanregungen oder Kernreaktionen aufgrund inelastischer Stöße mit den Kernen, sowie elastische Stöße mit Elektronen. Man kann in guter Näherung die einzelnen Verlustprozesse als unabhängig voneinander betrachten. Der totale differentielle Energieverlust $(dE/dx)_{\text{tot}}$ (Energieverlust pro Weglänge) setzt sich somit in guter Näherung aus dem elektronischen $(dE/dx)_e$ und dem nuklearen Anteil $(dE/dx)_n$ zusammen.

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{tot}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (2.1)$$

Welcher dieser beiden Anteile dominiert, hängt von der Energie und der Masse der Ionen, sowie der Masse und Kernladungszahl der Targetatome ab.

Um die Abbremsung zu berechnen, werden Bremsquerschnitte für elektronische- und nukleare Abbremsung $S_{e,n}$ definiert [Ryssel 78]

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N} \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e,n} . \quad (2.2)$$

Hierbei ist N die Teilchenzahldichte. Der prinzipielle Verlauf der Bremsquerschnitte als Funktion der Ionenenergie für einen einzelnen Stoß ist in Abb. 2.1 zu sehen. Hier wurde der elektronische und nukleare Bremsquerschnitt als Funktion der Ionenenergie E aufgetragen. Damit die für diese Arbeit relevanten Energien besser erkenntlich sind, wurde hier das konkrete Beispiel von Stößen von Ar^+ -Ionen mit dem Target AuIn_2 gewählt. Dieses Beispiel wurde mit Hilfe des Computerprogrammes TRIM [Ziegler 85] (*transport of ions in matter*) berechnet. Die meist benutzte Theorie der Reichweite von Ionen in Festkörpern, ist die von Linhard, Schraff und Schiøtt (LSS-Theorie). Diese wurde in [Ryssel 78] zusammengefaßt, sie soll hier nur kurz skizziert werden.

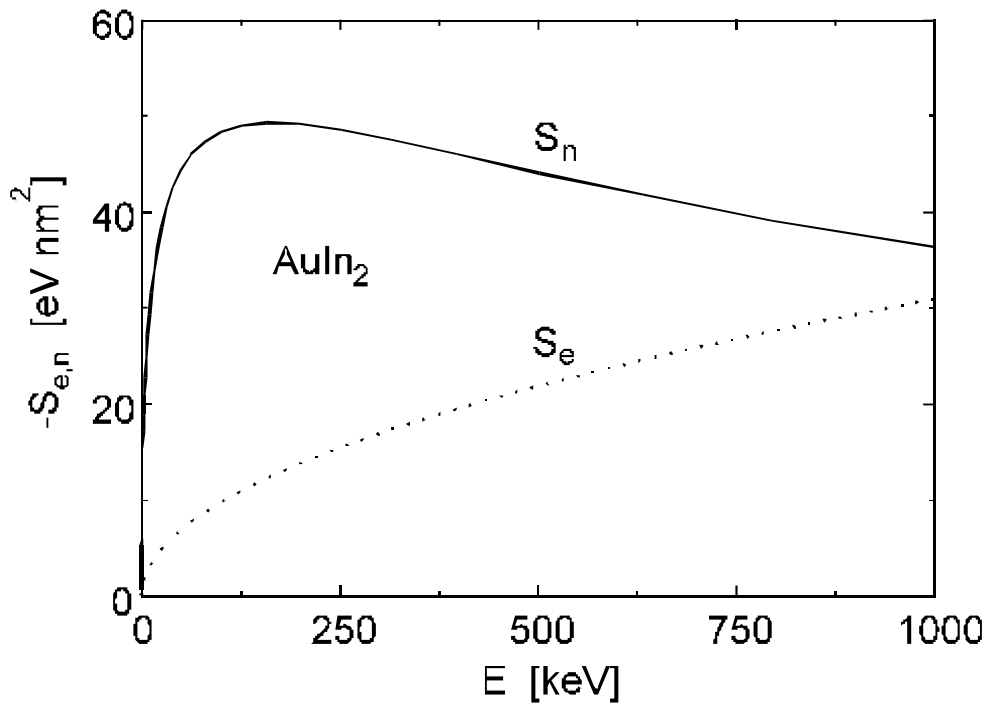


Abb. 2.2 Schematischer Verlauf der Bremsquerschnitte S_e und S_n für elektronischen und nuklearen Energieverlust als Funktion der Ionenenergie E , bei Ar^+ -Stößen mit AuIn_2

Der nukleare Energieverlust

In die Berechnungen von $S_n(E)$ geht die im Einzelstoß übertragene Energie T_n ein. Diese ist abhängig vom Wechselwirkungspotential $V(r)$. Ohne Abschirmeffekte der Elektronen könnte man im einfachsten Fall hierfür das Coulombpotential heranziehen. Es gibt für das Wechselwirkungspotential zwischen Ion und Targetatom eine ganze Reihe von Ansätzen. Es gibt aber kein Potential, das alle Kombinationen von Ionen und Festkörpern in allen Energiebereichen in genügender Weise beschreibt. Daher wurden empirisch angepaßte Parameter eingeführt.

Für einen einzelnen Stoß ergibt sich als Energieübertrag auf das Targetatom T_m

$$T_m = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E \cdot \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (2.3)$$

und somit als maximal übertragene Energie

$$T_m = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot E \quad (2.4)$$

wobei $M_{1,2}$ die Masse des Ions bzw. des Targetatoms und E die Einschußenergie des Ions ist.

Der elektronische Energieverlust

Oberhalb einer Energie von einigen MeV sinkt der elektronische Energieverlust mit zunehmender Ionenenergie ab. Im Bereich von kleinen und mittleren Ionenenergien kann von Stößen mit dem freien Elektronengas ausgegangen werden, hier ist die elektronische Abbremsung proportional zur Ionengeschwindigkeit, d.h. es gilt

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = k\sqrt{E} \quad (2.5)$$

Der Parameter k ist von den Stoßatomen abhängig.

2.2.2 Ionenreichweiten

Wie oben beschrieben, wird ein Ion mit der Einschußenergie E_0 schrittweise abgebremst, bis es vollständig zur Ruhe kommt. Durch Integration von Gl. 2.6 erhält man den gesamten Weg R_{tot} , den das Ion durch den Festkörper zurücklegt

$$R_{\text{tot}} = \frac{1}{N} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_e(E) + S_n(E)} \quad . \quad (2.7)$$

Bei hohen Energien, wo der nukleare Energieverlust klein ist, werden die Ionen schwach abgelenkt. Hat das Projektil aber soviel Energie verloren, daß der nukleare Energieverlust groß wird, treten Großwinkelstreuungen auf. Die mittlere projizierte Reichweite R_p ist daher kleiner als die totale Reichweite R_{tot} . Da die Stöße zwischen Ionen und Targetatomen zufällig erfolgen, ergibt sich eine nahezu gaußförmige Verteilung der implantierten Ionen. Die Standardabweichung von der Mittellage ΔR_p wird auch *straggling* genannt.

In Abb. 2.3 sind Ionenreichweiten und nukleare Energieverluste für verschiedene Ionensorten mit einer Einschußenergie von 60 keV für $^{111}\text{In}^+$ und 350 keV für Ar^+ und He^+ -Ionen dargestellt. Das Konzentrationsprofil der schließlich implantierten Ionen ist hier in ppm für eine typische Ionenfluenz von $10^{12}/\text{cm}^2$ für $^{111}\text{In}^+$ bzw. $10^{14}/\text{cm}^2$ für He^+ und Ar^+ dargestellt. Man beachte die um einige Größenordnungen verschieden Ionenreichweiten zwischen leichten- und schweren Projektilen.

Die Filmdicken in dieser Arbeit wurden um 30-40 nm gewählt, so daß das ^{111}In bei der Implantation im Film stecken blieb, aber bei der anschließenden Edelgasbestrahlung die Ionen erst im Substrat zum Stillstand kamen.

Die Zahlenwerte wurden einer Computersimulation, TRIM, entnommen. Dieses Programm berechnet die Energieverluste und Ionenreichweiten für statistisch angeordnete Targetatome, also einer amorphen Struktur, obwohl die hier verwendeten Ausgangslegierungen, zumindest zu Bestrahlungsbeginn, polykristallin waren. Bei einkristallinen Target kann es zum sogenannten *channeling* kommen, wenn die Projektile genau in Richtung einer Gitterebene in das Target eingeschossen werden. Hierdurch ergibt sich dann eine größere Reichweite der Ionen. Dieser Spezialfall wird in der weiteren Betrachtung aber vernachlässigt.

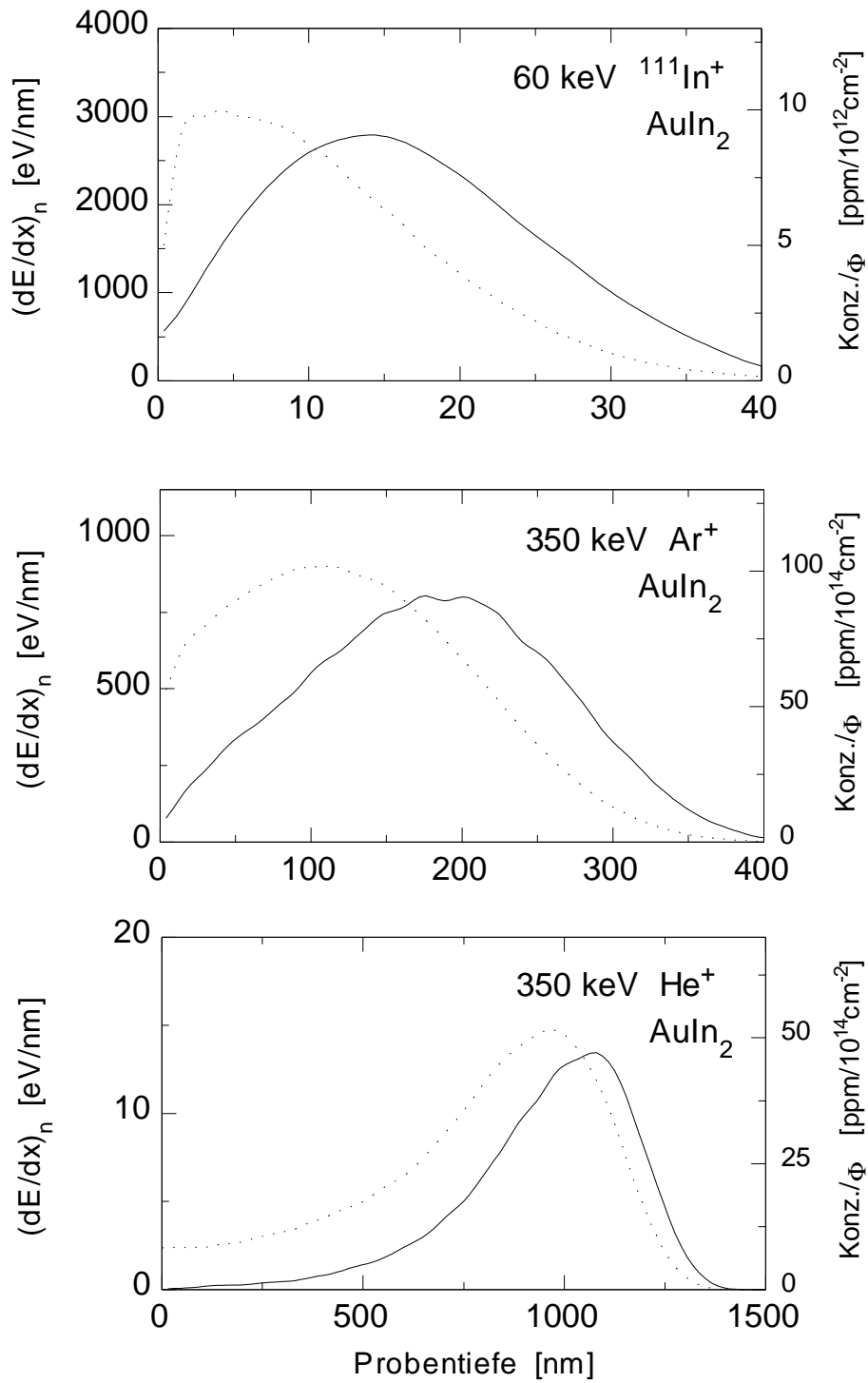


Abb. 2.4 Reichweitenverteilung (durchgezogene Linie) und nuklearer Energieverlust (gestrichelte Linie) verschiedener Ionen in AuIn_2

a) ^{111}In -Implantation mit 60 keV
 b) Ar^+ -Bestrahlung mit 350 keV
 c) He^+ -Bestrahlung mit 350 keV

2.2.3 Strahlenschäden in Festkörpern

Je nach Energie und Masse der Ionen und der Masse des Targets werden Atome aus ihrer Lage von den Gitterplätzen versetzt. Der Energieübertrag auf die versetzten Atome kann so groß sein, daß diese ebenfalls weitere Atome versetzen können, es ergibt sich eine ganze Stoßkaskade. Dies führt zu einer Anhäufung von Leerstellen und Zwischengitteratomen, sogenannten Frenkeldefekten. Schwere Ionen können an die gestoßenen Gitteratome mehr Energie übertragen als Leichte.

Abb. 2.5 zeigt eine TRIM Computersimulation des Strahlenschadens, wie er bei der Edelgasbestrahlung von AuIn_2 auftritt. Man erkennt im Bild deutlich, daß bei schweren Ionen, besonders am Ende der Trajektorien, viele Sekundärstöße stattfinden, d.h. bei schweren Ionen, wie Ar^+ - und Kr^+ -Ionen, treten große Gebiete mit Stoßkaskaden auf, während bei leichten Ionen, wie bei He^+ -Ionen, im Wesentlichen nur Einzel- oder Punktdefekte erzeugt werden. Ferner wird bei schweren Ionen teilweise soviel Energie pro Volumen übertragen, daß es zum lokalen Aufschmelzen des Targets (*thermal spikes*) [Thompson 81, Sigmund 74, 75] kommen kann.

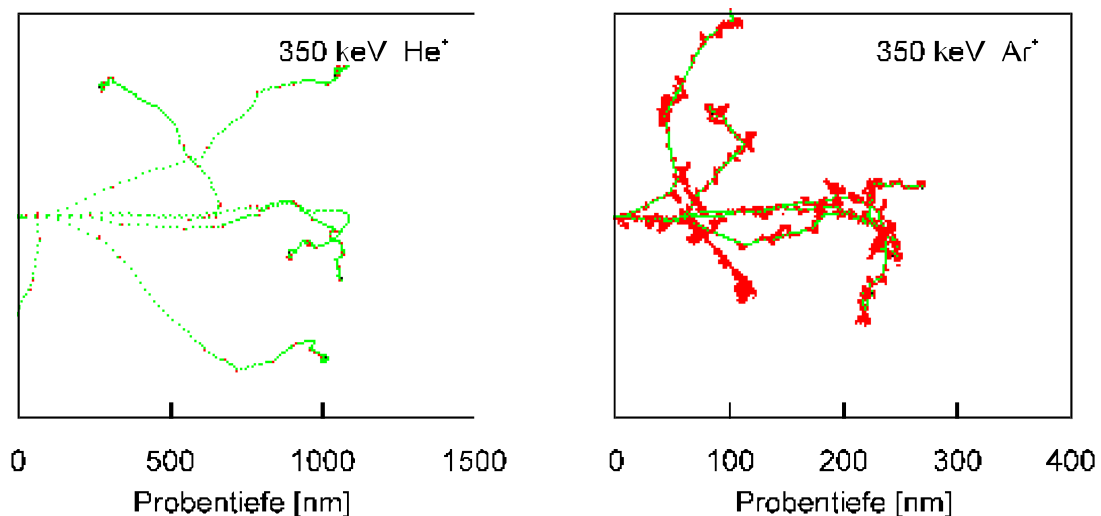


Abb. 2.6 TRIM Computersimulation des Strahlenschadens in AuIn_2
 a) He^+ -Bestrahlung mit 350 keV
 b) Ar^+ -Bestrahlung mit 350 keV
 Dargestellt sind die Trajektorien der implantierten Ionen und die Trajektorien der Sekundärstöße

2.2.4 Zusammenhang von Ionenfluenz und dpa

Um den Einfluß der verschiedenen Ionensorten und Ionenenergien auf die Filme besser vergleichen zu können, werden die Ionenfluenzen Φ in *dpa*-Werte (*d*isplacements *p*er *a*tom) umgerechnet. Sie geben an, wie viele Wirtsatome des Films im Mittel durch die eingeschossenen Ionen versetzt wurden.

Die Versetzungen der Atome, Einzeldefekte und Stoßkaskaden, werden hauptsächlich durch nukleare Stöße verursacht, daher kann bei der Berechnung der *dpa*-Werte der elektronische Energieverlust vernachlässigt werden. Allerdings werden weitere Effekte, wie Strukturumwandlungen im Target aufgrund lokalen Aufschmelzens, nicht in der *dpa*-Skalierung berücksichtigt.

Aus dem mittleren nuklearen Energieverlust $\langle (dE/dx)_n \rangle$ und der Verlagerungsenergie E_d ergibt sich die von der Ionenfluenz Φ erzeugte Zahl N_d der verlagerten Atome pro Einheitsvolumen gemäß [Rivière 84] zu

$$N_d = \frac{0,84}{2E_d} \cdot \left\langle \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \right\rangle \cdot \Phi \quad (2.8)$$

Dividiert man die Zahl der verlagerten Atome N_d durch die Teilchenzahldichte N , dann erhält man die Zahl der erzielten Verlagerungen pro Targetatom

$$\phi_d = \frac{N_d}{N} \quad (2.9)$$

Im wesentlichen setzt sich die Verlagerungsenergie aus zwei Beiträgen zusammen. Zunächst muß an das Targetatom die Energie übertragen werden, die erforderlich ist, um das Atom von seinem Gitterplatz zu bewegen. Diese Energie entspricht in etwa der Bildungsenergie für eine Leerstelle und liegt in der Größenordnung von 1 eV [Thompson 69]. Zusätzlich muß das Atom noch ein Stück von der Leerstelle zu einem Zwischengitterplatz wegbewegt werden, um spontane Rekombination zu verhindern. Da in den meisten Fällen E_d nicht genau bekannt ist, kann man den Vorfaktor in Gl. 2.10 in guter Näherung weglassen. Man erhält somit

$$\phi_d = \frac{1}{2NE_d} \cdot \left\langle \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \right\rangle \cdot \Phi \quad (2.11)$$

Oftmals wird auch die durch elastische Stöße im Target abgelagerte Energie pro Atom Q_d angegeben. Sie ist gegeben durch

$$Q_d = \frac{1}{N} \cdot \left\langle \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \right\rangle \cdot \Phi \quad , \quad (2.12)$$

so daß man für die dpa -Werte auch schreiben kann

$$\phi_{da} = \frac{Q_d}{2E_d} \quad . \quad (2.13)$$

Falls der tatsächliche Zahlenwert für E_d unbekannt ist, wie für die meisten Verbindungen und Legierungen, wird oft für E_d ein Wert von 20-25 eV angenommen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Au-In- und In-Pd-Legierungen sind ebenfalls keine Daten aus der Literatur erhältlich. Für Au und In findet man bei [Jung78] 34 und 10,5 eV, [Anderson 79] gibt hierfür 36 und 15 eV an. Als Mittelwert für AuIn₂ ergibt dies 18,3 bzw. 22,3 eV. Daher wurde in dieser Arbeit generell für die untersuchten Legierungen $E_d = 20$ eV bei den Berechnungen eingesetzt. Der mittlere nukleare Energieverlust $\langle (dE/dx)_n \rangle$ wurde mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation, dem Computerprogramm TRIM berechnet. Formt man die obige Beziehung um, so erhält man

$$\Phi / \phi_{da} = 2 \cdot E_d \cdot N \cdot \left\langle \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \right\rangle^{-1} \quad . \quad (2.14)$$

Die Konstante $7/dpa$ ist abhängig vom Target, der Ionensorte und der Ionenenergie. Im Anhang sind in Tab. 7.1 für die in dieser Arbeit untersuchten Targetmaterialien die Edelgasionen und Energien, der mittlere nukleare Energieverlust $\langle (dE/dx)_n \rangle$ aus entsprechenden TRIM Rechnungen und die daraus erhaltenen Konstanten $7/dpa$ zusammengestellt. Ferner sind in dieser Tabelle die berechneten Werte für die mittlere projizierte Reichweite R_p mit der dazugehörigen Standardabweichung $6R_p$ für die verschiedenen Kombinationen von Targetmaterial, Ionensorte und Ionenenergie eingetragen.

Die Ionenenergie und die Schichtdicken wurden im Experiment so gewählt, daß bei der Edelgasbestrahlung die Ionen den Film möglichst durchqueren und erst im Substrat zum Stillstand kommen. Der mittlere nukleare Energieverlust $\langle(dE/dx)_n\rangle$ ist somit im Film, über die Filmtiefe gesehen, gleichmäßig. Die über die Filmdicke gemittelten Werte sind in Tab. 7.1 ebenfalls eingetragen. Bei der Implantation der radioaktiven ^{111}In -Sonden wurde die Energie so klein gewählt, daß die Sondenatome möglichst alle und möglichst bei der Hälfte der Filmtiefe zu liegen kommen. Das Verhältnis der in den Film implantierten Ionen zu denen, die erst im Substrat zum Stehen kommen, ist ebenfalls in Tab. 7.1 zu finden. Da der nukleare Energieverlust $(dE/dx)_n$ bei der Implantation über der Filmtiefe nicht gleichmäßig, sondern lorentzförmig verteilt ist, findet man an dieser Stelle in der Tabelle zwei Werte, den Wert im Maximum, gekennzeichnet durch einen * und den über die Filmtiefe gemittelten Wert (in Klammern).

2.3 Die Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC)

Die Messung der Kernquadrupolwechselwirkung gibt direkt Aufschluß über den elektrischen Feldgradienten (EFG), wenn das Kernquadrupolmoment der Sonde bekannt ist.

Experimentellen Zugang zu der Kernquadrupolwechselwirkung ist durch kernphysikalische Meßmethoden möglich. In dieser Arbeit wurde die Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (*perturbed 11-angular correlation*, PAC) verwendet. Die PAC ist sensitiv auf die unmittelbare Sondenumgebung im Festkörper aufgrund der $1/r^3$ Abhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung. Sie beruht darauf, daß für ungleich besetzte M-Unterstufen eines angeregten Kernniveaus die Ausstrahlcharakteristik anisotrop ist und diese Unterniveaus unter dem Einfluß der Hyperfeinwechselwirkung zeitlich umbesetzt werden, was sich in einer Änderung der Ausstrahlcharakteristik äußert. Eine anschauliche Einführung in die PAC findet man im Lehrbuch von Schatz und Weidinger [Schatz 92, Wichert 86].

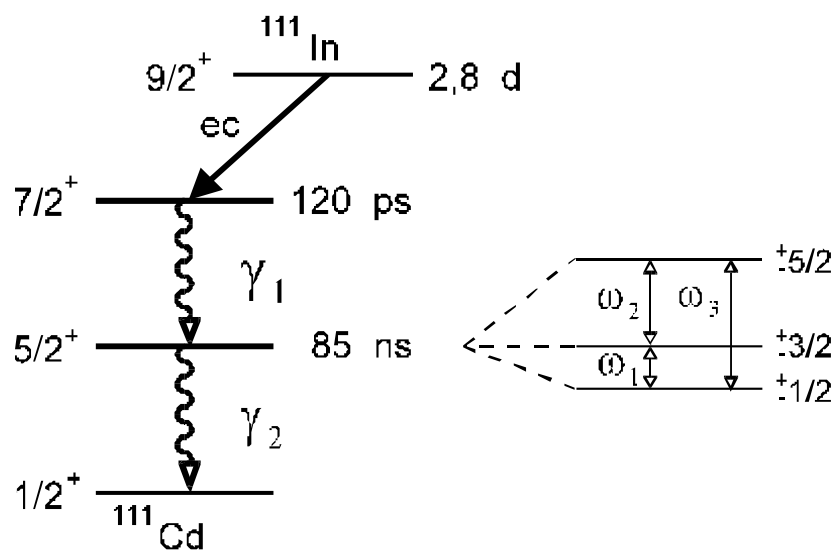


Abb. 2.7 Zerfallsschema von ^{111}In und Aufspaltung des $5/2$ Niveaus

Als Sondenkern wurde das radioaktive Isotop ^{111}In verwendet. Abb. 2.8 zeigt das Zerfallsschema des $^{111}\text{In} / ^{111}\text{Cd}$ -Überganges. ^{111}In zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2,8 Tagen durch Einfang eines K-Elektrons (*electron capture*) zunächst in den $I = 7/2^+$ -Zustand des ^{111}Cd (Halbwertszeit 120 ps), dann weiter unter Aussendung eines ersten 1-Quants ($E = 171 \text{ keV}$) in den isomeren $I = 5/2^+$ -Zustand (Halbwertszeit 84 ns). Unter Aussendung eines zweiten 1-Quants ($E = 245 \text{ keV}$) wird der ^{111}Cd -Grundzustand erreicht.

Um eine Präzession des ^{111}In -Kernspins beobachten zu können, ist es notwendig, daß die Emission der 1-Quanten anisotrop ist. Bei statistischer Orientierung des

Kernspins I eines Kerns in einem angeregten Zustand ist die Winkelverteilung der ausgesandten elektromagnetischen Strahlung beim Übergang in ein tieferliegendes Niveau allerdings isotrop. Eine anisotrope Winkelverteilung erhält man nur, wenn der Zustand, aus dem die Emission erfolgt, polarisiert oder zumindest ausgerichtet ist, d.h. wenn die M -Unterzustände ungleich besetzt sind. Beobachtet man 1_1 und 1_2 in Koinzidenz, so wählt man bereits durch den Nachweis von 1_1 eine bestimmte Untermenge aller Sondenkerne aus, nämlich diejenigen, die 1_1 in Richtung des ersten Detektors emittieren. Diese Untermenge besitzt quantenmechanisch ausgedrückt eine ganz bestimmte Ungleichheit in der Besetzung der M -Unterzustände des isomeren $I = 5/2^+$ -Niveaus. Der anschließende Nachweis von 1_2 wird folglich eine räumliche Anisotropie zeigen. Die Koinzidenzzählrate ist eine Funktion des Winkels zwischen den beiden Detektorrichtungen.

Der Sondenkern befindet sich im Wirtsgitter des zu untersuchenden Materials. Er ist dort einem elektrischen Feldgradienten oder einem magnetischen Feld ausgesetzt. Aufgrund der Koinzidenzmessung der beiden 1-Quanten kann die Hyperfein-Wechselwirkung, die am Zwischenniveau angreift, gemessen werden. Die energetische Entartung der Unterzustände wird teilweise aufgehoben und es kommt zu Übergängen zwischen ihnen. Dieses läßt sich halbklassisch als Präzession des Kernspins verstehen. Die Emissionsrichtung der 1-Quanten ist aus Gründen der Drehimpulserhaltung an den Kernspin gekoppelt. Quantenmechanisch läßt sich die Veränderung der Wellenfunktion des Unterniveaus durch den Zeitentwicklungsoperator

$$\Lambda(t) = e^{-iHt/\hbar} \quad (2.15)$$

beschreiben.

In dieser Arbeit wurden keine magnetischen Einflüsse untersucht, daher soll im folgenden nur auf den Einfluß des elektrischen Feldgradienten auf das Sondenatom eingegangen werden.

Im Festkörper ist der Sondenkern von elektrischen Ladungen umgeben, die am Kernort ein Potential $\Phi(r)$ erzeugen. Befindet sich der Sondenkern beispielsweise in einer nichtkubischen Ladungsverteilung, so spürt er einen elektrischen Feldgradienten.

Dieser Feldgradient V_{ij} ist gegeben durch die zweite Ortsableitung des elektrischen Potentials $\Phi(r)$:

$$\text{mit } \Phi_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial^2 x_i \partial^2 x_j} \quad (2.16, 2.17)$$

Aufgrund der zweiten Ortsableitung ist der elektrische Feldgradient eine sehr kurzreichweitige Größe. Dieser Tensor zweiter Stufe ist spurfrei und diagonalisierbar. Er läßt sich somit durch zwei Parameter beschreiben. Das Hauptachsensystem wird nun so gewählt, daß

$$\quad (2.18)$$

gilt. Als Parameter genügt dann die größte Diagonalkomponente V_{zz} und der Asymmetrieparameter 1, der durch

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.19)$$

gegeben ist. Diese Parameter legen drei Übergangsfrequenzen zwischen den Unterniveaus fest

$$\text{mit } n = 1, 2, 3 \quad (2.20)$$

$$\text{und } \omega_0 = \frac{3}{20\pi} eQ_{zz} \quad (2.21)$$

Es gilt $1_3 = 1_1 + 1_2$. Die Funktion $c_n(\eta)$ ist tabelliert und für den speziellen Fall $1 = 0$ stehen die Übergangsfrequenzen im Verhältnis $1_1 : 1_2 : 1_3 = 1 : 2 : 3$ zueinander. Anstelle des Feldgradienten V_{zz} wird oftmals die vom Kernquadrupolmoment Q unabhängige Quadrupolkonstante ν_Q angegeben

$$\nu_Q := \frac{eQ}{h} V_{zz} = \frac{10}{3\pi} \omega_0 \quad (2.22)$$

Die zeitliche Umbesetzung des Zwischenniveaus zeigt sich in der zeitlichen Veränderung der Winkelverteilung der Koinzidenzzählrate.

Die Wahrscheinlichkeit W , daß nach einer Emission von 1_1 eine um die Zeit t verzögerte Emission 1_2 beobachtet wird, beträgt

$$W(\Theta, t) = 1 + \sum_k A_{kk} \cdot P_k(\cos \Theta) \cdot G_k^{\text{eff}}(t) \quad (2.23)$$

mit

$$G_k^{\text{eff}}(t) = \sum_{n=0}^3 s_{kn}(\eta) \cdot \cos(c_n(\eta) \cdot \omega_0 \cdot t) \quad (2.24)$$

G_k^{eff} bezeichnet man als effektiven Störfaktor, er beinhaltet die gesamte Zeitabhängigkeit. P_k sind die Legendre-Polynome und A_{kk} sind tabellierte Anisotropiekoeffizienten. Aus der Spinfolge und den beteiligten Multipolaritäten der vorliegenden ^{111}In -Kaskade folgt, daß sich die k -Summationen in Gl. 2.25 für den vorliegenden Fall über alle geraden k bis 4 erstreckt. Die Anisotropiekoeffizienten für ^{111}In haben die Werte $A_{22} = -0,183$ und $A_{44} = -0,002$. Daher kann man für den Indiumkern in der Auswertung A_{44} gegenüber A_{22} vernachlässigen. Man erhält somit für die Winkelverteilung im Polykristall den vereinfachten Ausdruck

$$W(\Theta, t) = 1 + A_{22} \cdot P_2(\cos \Theta) \cdot G_2^{\text{eff}}(t) \quad (2.26)$$

Die Aufnahme der Koinzidenzspektren erfolgt mit einer Vier-Detektor-Apparatur. Es werden gleichzeitig 12 Spektren mit jeweils unterschiedlicher Paarung der Detektoren aufgezeichnet. Der Aufbau der Meßelektronik ist im Detail bei [Deicher84] beschrieben.

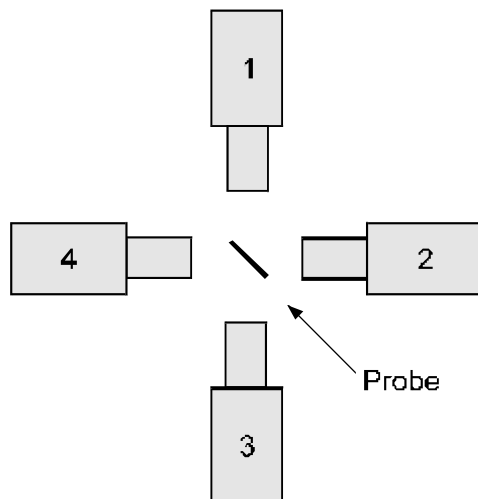


Abb. 2.9 Geometrische Anordnung der Detektoren bei der Vier-Detektor-Apparatur

Die Detektoren stehen zueinander unter einem Winkel von 90° bzw. 180° . Gemessen wird die Koinzidenz $N_{ij}(8, t)$ zwischen je zwei Detektoren. Jedes Koinzidenzspektrum zeigt den exponentiellen Zerfall des Kernniveaus und der zeitabhängigen Winkelkorrelationsfunktion $W(8, t)$

$$N_{ij}(\Theta, t) = N_0 \cdot e^{-t/\tau_N} \cdot W(\Theta, t) + B \quad (2.27)$$

Dabei gibt B die zeitunabhängige Untergrundzählrate an.

Aus jeweils vier Spektren läßt sich das Standard-Zählratenverhältnis

$$R(t) = \frac{2}{3} \left(\sqrt{\frac{N_{13}(180^\circ, t) \cdot N_{24}(180^\circ, t)}{N_{14}(90^\circ, t) \cdot N_{23}(90^\circ, t)}} - 1 \right) \quad (2.28)$$

bilden. Diese Größe ist vom Raumwinkel und der Ansprechwahrscheinlichkeit der einzelnen Detektoren unabhängig, da sie in gleicher Weise sowohl im Zähler wie im Nenner vorkommen.

Es gilt in guter Näherung

$$R(t) \approx \frac{1}{3} \left(\sqrt{\frac{N_{13}(180^\circ, t) \cdot N_{24}(180^\circ, t)}{N_{14}(90^\circ, t) \cdot N_{23}(90^\circ, t)}} - 1 \right) \quad (2.29)$$

wobei A_{22}^{exp} der verringerte experimentelle Anisotropiefaktor aufgrund der endlichen Raumwinkel der Detektoren und der nicht punktförmigen Probe darstellt. Durch Anpassen der Theoriefunktion 2.30 mit Gl. 2.31 an die experimentellen $R(t)$ -Spektren nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate können die Feldgradientenparameter v_Q (bzw. V_{ZZ}) und 1 bestimmt werden.

In Abb. 2.10 sind fünf theoretische $R(t)$ -Spektren und deren Fouriertransformierte als Beispiele für typische Situationen dargestellt. An ihnen lassen sich die physikalischen Inhalte der einzelnen Terme der Funktion 2.32 und 2.33 leicht verdeutlichen.

Fall a): In diesem Fall befinden sich alle Sondenkerne in einer Umgebung ohne Feldgradient. Hier ist $1_0 = 0$, somit ist $R(t)$ eine glatte Linie mit $R(t) \approx A_{22}^{\text{exp}}$. Dieser Fall entspricht einem idealen kubischen Gitter.

Fall b): Werden die Sondenatome einem idealen einheitlichen Feldgradienten ausgesetzt, so treten ausgeprägte Modulationen auf. Die Fouriertransformation zeigt deutlich die drei Frequenzen, die zu einem Feldgradienten gehören. Ein solcher einheitlicher Feldgradient wird durch eine definierte Anlagerung eines Defekts an das Sondenatom erzeugt. Das zugehörige v_Q charakterisiert den gebildeten Komplex, er ist quasi ein Fingerabdruck von diesem.

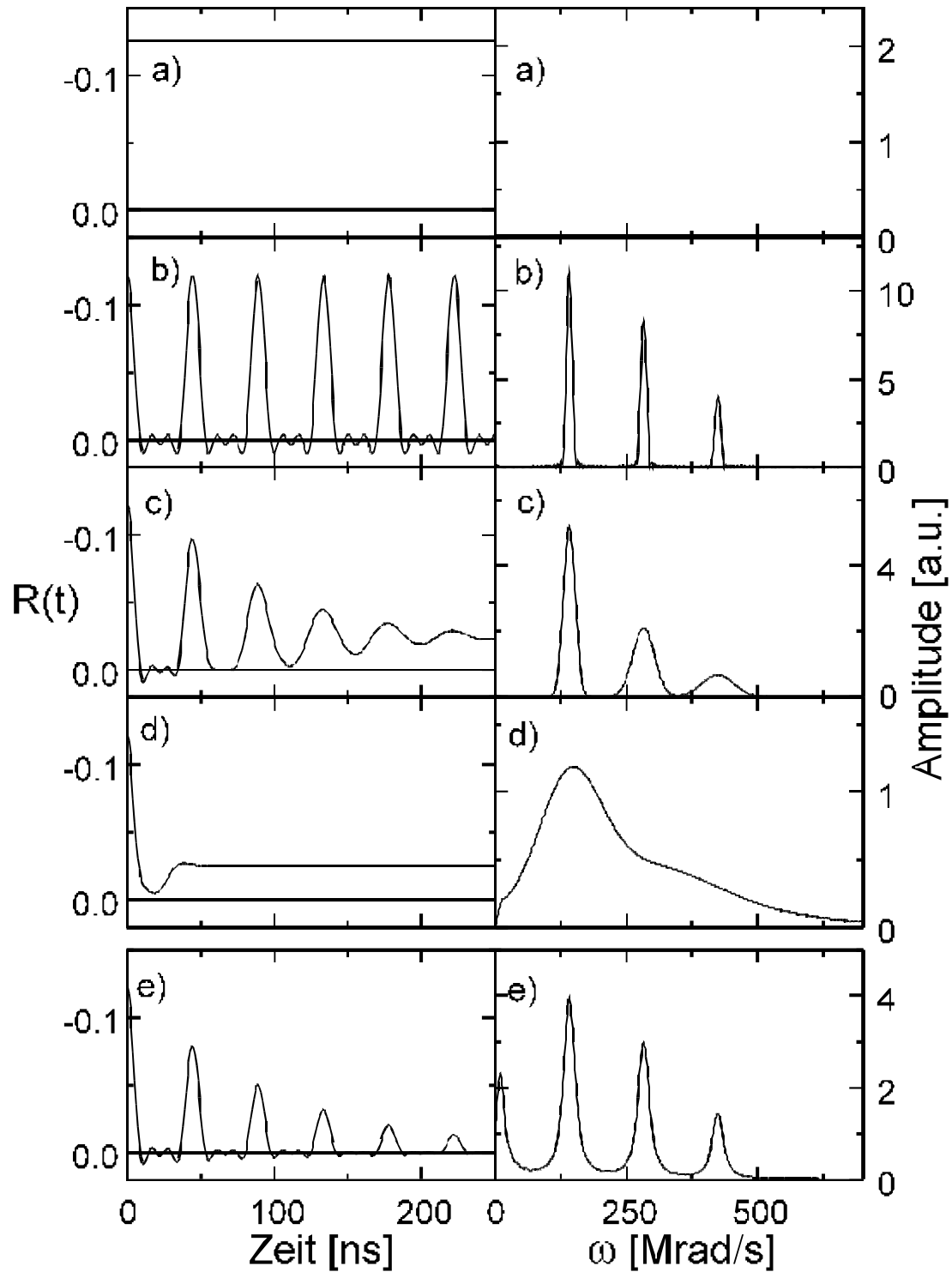


Abb. 2.11 Theoretische $R(t)$ -Spektren (links) und deren Fouriertransformierte (rechts) für verschiedene Fälle:

- a) $\nu_Q = 0$
- b) $\nu_Q = 150 \text{ MHz}$, ohne Relaxation
- c) $\nu_Q = 150 \text{ MHz}$, mit schwacher statischer Relaxation (EFG Verteilung)
- d) $\nu_Q = 150 \text{ MHz}$, mit starker statischer Relaxation (EFG Verteilung)
- e) $\nu_Q = 150 \text{ MHz}$, mit schwacher dyn. Relaxation (EFG Fluktuation)

Bis hierhin wurde der Fall für einen einheitlichen Feldgradienten besprochen. Räumliche (Lorentz-, bzw. Gaußförmige Verteilung des Feldgradienten) oder zeitliche Inhomogenitäten des Feldgradienten bewirken eine Relaxation des Signals, die aber unterschiedlich aussieht. Gl. 2.34 modifiziert sich zu

$$\text{Lorentz:} \quad G_2^{\text{eff}}(t) = e^{-\lambda t} \cdot \sum_{n=0}^3 e^{-c_n \Delta \omega t} \cdot s_{2n} \cdot \cos(c_n \cdot \omega_0 \cdot t) \quad . \quad (2.35)$$

$$\text{Gauß:} \quad G_2^{\text{eff}}(t) = e^{-\lambda t} \cdot \sum_{n=0}^3 e^{-\frac{1}{2}(c_n \Delta \omega t)^2} \cdot s_{2n} \cdot \cos(c_n \cdot \omega_0 \cdot t) \quad . \quad (2.36)$$

Fall c) und d): Da die Korrelationsfunktion eine Wahrscheinlichkeitsverteilung darstellt, muß zu ihrer experimentellen Bestimmung eine Vielzahl von Kernzerfällen beobachtet werden. Einen einheitlichen EFG an allen registrierten Sondenatomen wird aber nur in einem defektfreien Kristall zu erwarten sein oder wenn sich an den Sonden in nächster Nachbarschaft eine Defektsorte mit einheitlicher Struktur angelagert hat. In vielen Fällen befinden sich auch Defekte in weiterer Nachbarschaft, die aufgrund der größeren Vielfalt kristallographischer Konfigurationen jedoch keinen einheitlichen EFG hervorrufen. Diese EFG's sind wegen der größeren Entfernung zwar schwächer, addieren sich aber zu dem einheitlichen EFG der Defekte in nächster Nachbarschaft, was zu einer Verbreiterung der Kopplungsfrequenz führt. Für den Störfaktor bedeutet dies eine Dämpfung der Amplitude, die durch einen Lorentz- (zweiter Term in Gl. 2.37) oder Gaußförmigen Exponentialfaktor (zweiter Term in Gl. 2.38) beschrieben wird [Minde 83].

Insbesondere in der amorphen Phase treten zeitlich konstante Verteilungen um einen Feldgradient herum mit der Breite 61 auf. Dies führt zu einer Gaußförmigen Relaxation [Heubes 81], die die höheren Frequenzen stärker dämpft. Diese Dämpfung wird durch den zweiten Term in Gl. 2.39 beschrieben. In der Fouriertransformierten tritt ebenfalls eine Verbreiterung der Linien auf, die für 1_2 und 1_3 zwei- bzw. dreimal so groß ist, wie für 1_1 . Für große Zeiten geht $R(t)$ gegen den sogenannten *hard-core*-Wert s_{20} .

Im Bild c) ist der Fall für eine schwache Gaußförmige Relaxation dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, wie das Korrelationssignal für große Zeiten weggedämpft wird. Im Bild d) wurde eine stärkere Gaußförmige Relaxation, wie sie in amorphen Systemen auftreten, angenommen. Das $R(t)$ Spektrum zeigt das für amorphe Systeme typische ausgeprägte Minimum nach ca. 20 ns und anschließend das auf den hard-core-Wert ausrelaxierte Signal [Heubes 79, 81].

Fall e): Fluktuiert der Feldgradient schnell und erzeugt dabei einen wohldefinierten zeitlichen Mittelwert, so werden alle drei Frequenzen gleichmäßig gedämpft bzw. die Fouriertransformierte gleichmäßig verbreitert. Der Dämpfungsparameter 1 ist dabei

um so kleiner, je kleiner die Korrelationszeit der Fluktuationen im Vergleich zur Periode der gemittelten Quadrupolfrequenzen wird. Diese Dämpfung wird durch den ersten Term in Gl. 2.40 bzw. in Gl. 2.41 beschrieben. In diesem Fall geht $R(t)$ für große Zeiten gegen Null. Dies ist der Fall, wenn die Sondenatome während der Beobachtungszeit ihre Position verändern, z.B. in Flüssigkeiten.

Da sich die $R(t)$ -Spektren für große Zeiten wohldefiniert unterscheiden, lassen sich somit die beiden Fälle für statische und dynamische Relaxationseffekte gut separieren. Da die Messungen in dieser Arbeit bei tiefen Temperaturen im Festkörper gemacht wurden, trat der Effekt der Fluktuationen hier nicht auf. Der erste Term von Gleichung 2.42 konnte somit hier vernachlässigt werden.

In der Praxis treten nun mehrere verschiedene diskrete Feldgradienten gleichzeitig auf. Es addieren sich dann die einzelnen Störfaktoren mit ihrem jeweiligem Anteil f_i

$$\text{mit } \sum_i f_i = 1 \quad (2.43)$$

auf. Durch Anpassen der Theoriefunktionen 2.44 und 2.45 können die absoluten Anteile von Sondenatomen f_i und deren Feldgradientenparameter bestimmt werden.

Zusammengefaßt

Die Theoriefunktion, die an die experimentellen Daten angepaßt wird, bekommt man, wenn man Gl. 2.46 in Gl. 2.47 und diese in Gl. 2.48 einsetzt. Man erhält somit zusammengefaßt

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \cdot \sum_i f_i \cdot \left[e^{-\lambda_i t} \cdot \sum_{n=0}^3 e^{-\frac{1}{2}(c_n(\eta_i)\Delta\omega_i)^2} \cdot s_{2n}(\eta_i) \cdot \cos(c_n(\eta_i) \cdot \omega_{0,i} \cdot t) \right] \quad (2.49)$$

Es wird ein EFG bzw. eine EFG-Verteilung am Ort einer Sonde durch einen Satz der Parameter $\omega_{0,i}$, η_i , $\Delta\omega_i$ und λ_i bestimmt. Der Anteil der Sonden, die diesen EFG bzw. dieser EFG-Verteilung unterliegen ist durch f_i bestimmt.

2.4 Elektronenbeugung

Zur Bestimmung der Struktur der Filme ist die Methode der Elektronenbeugung nach dem Debye-Scherrer-Verfahren eine recht schnelle und sichere Methode. Die Elektronen durchstrahlen einen Film, der auf einem Trägermaterial aufgebracht ist, mit einer Energie von wahlweise 50 keV oder 80 keV. Die Beugungsaufnahmen in dieser Arbeit wurden alle fast ausschließlich mit einer Elektronenenergie von 80 keV durchgeführt. Als Trägermaterial wurde immer ein Kohle-Substrat mit einer Dicke zwischen 20 nm und 40 nm benutzt. Die entstehenden Beugungsbilder wurden mit Hilfe einer Sofortbildkamera oder einer CCD-Kamera aufgenommen. Aus den gemessenen Intensitätsverteilungen soll jedoch nicht die Struktur der Legierungen bestimmt werden, da diese bekannt ist. Vielmehr soll anhand der Beugungsbilder entschieden werden, ob die kristalline oder die amorphe Phase vorliegt. Die d_{hkl} -Werte der zu untersuchenden Legierungen wurden der JCPDS-Datei [JCPDS 91] entnommen. Aus diesen Werten wurden die zu erwartenden Ringdurchmesser berechnet und mit den tatsächlich gemessenen verglichen. Es soll hier nur kurz auf die Grundlagen der Elektronenbeugung eingegangen werden.

Die Wellenlänge λ der Elektronen beträgt $\lambda = h/p$ wobei h das Plank'sche Wirkungsquantum und p der Impuls der Elektronen ist. Näherungsweise berechnet sich die Wellenlänge nach [Steeb 88] zu

$$\lambda = \sqrt{\frac{1,5}{U_0}} \quad [\text{nm}] \quad , \quad (2.50)$$

wobei die Beschleunigungsspannung U_0 der Elektronen in Volt angegeben wird. Berücksichtigt man relativistische Korrekturen, so erhält man [Mader 70]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e V \cdot (1 + eU_0 / 2mc^2)}} \quad (2.51)$$

Für die Experimente errechnet sich somit eine Wellenlänge von $\lambda = 5,36210^{-12} \text{ m}$ für 50 keV bzw. $\lambda = 4,18210^{-12} \text{ m}$ für 80 keV Elektronenenergie.

Die Geometrie der Beugungserscheinungen wird bei der Elektronenbeugung wie bei der Röntgenbeugung durch die Bragg'sche Gleichung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.52)$$

beschrieben.

Der Radius der Beugungsringe ergibt sich aus der Abb. 2.12 zu $r/L = \tan 2\theta$, wobei L der Abstand der Probe vom Leuchtschirm ist.

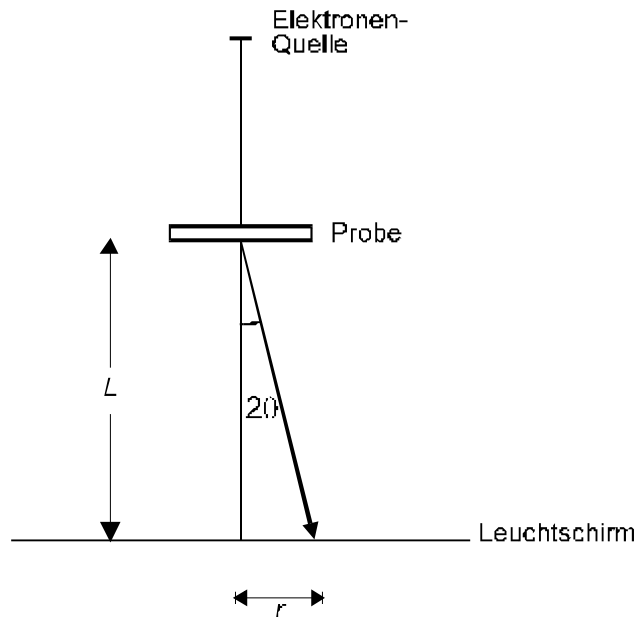


Abb. 2.13 Die Geometrie der Elektronenbeugung

Somit folgt

$$2rd_{hkl} = \lambda L \frac{\tan 2\theta}{\sin \theta} \quad (2.53)$$

Im Experiment hatten die erhaltenen Beugungsbilder einen maximalen Durchmesser von ca. 30 mm. Dies entspricht einem Beugungswinkel von $2\theta = 3,2^\circ$. Somit gilt zur Abschätzung der Ringdurchmesser die Näherungsformel

$$rd_{hkl} = \lambda L \quad (2.54)$$

Die Größe λL wird im Experiment konstant gehalten, sie wird als Kamerakonstante bezeichnet und beträgt in der verwendeten Meßapparatur 0,913 mm·nm bei einer Elektronenenergie von 80 keV bzw. 1,178 mm·nm bei einer Energie von 50 keV. Die Bestimmung der Kamerakonstanten wurde mit Hilfe einer Goldprobe vorgenommen. Um auch kleine Fehler zu vermeiden, wurde der Abstand der Probe zum Leuchtschirm L separat gemessen und die Wellenlänge λ mit Hilfe der bekannten Reflexe aus der Goldprobe bestimmt. Somit konnten dann die Ringdurchmesser mit Gl. 2.55 berechnet werden.

Weitere Aspekte hinsichtlich typischer Beugungsbilder bei Proben mit und ohne Textur, sowie der Probleme die bei endlicher Kristallitgröße auftreten, ist ausführlich bei [Vainshtein 64] beschrieben.

3 Die Apparatur

Ein wesentlicher Bestandteil zur Durchführung dieser Arbeit war der Schwerionenbeschleuniger mit einer ^{111}In -Implantationskammer und anschließendem Tieftemperatur-Bestrahlungskryostaten. Der Aufbau und deren Funktion soll im folgenden beschrieben werden.

3.1 Der Beschleuniger

Zur Implantation des radioaktiven ^{111}In und zur anschließenden Edelgasbestrahlung der Filme stand der Schwerionenbeschleuniger (Fa. High Voltage) des Lehrstuhls Recknagel zur Verfügung. Mit diesem Beschleuniger lassen sich Ionen mit einer Spannung von ca. 30 bis 350 kV beschleunigen.

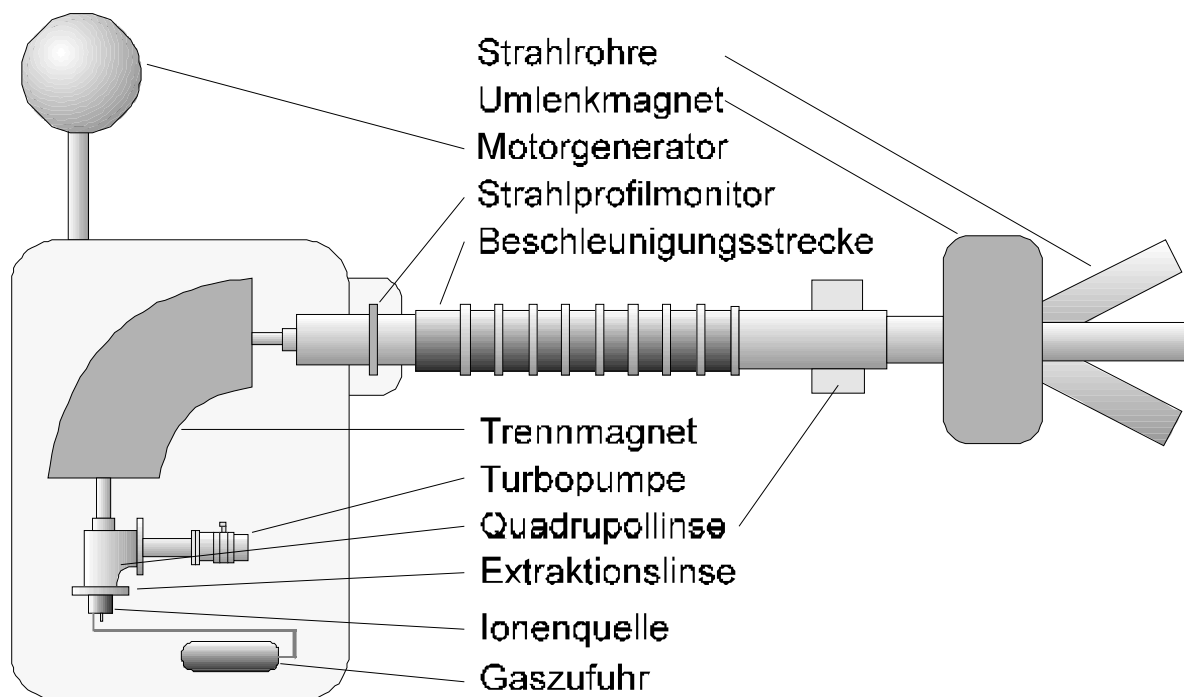


Abb. 3.1 Der 350 kV Schwerionenbeschleuniger

Zur Erzeugung der Ionen werden verschiedene Ionenquellen verwendet. Zur Implantation von ^{111}In wurde eine Heißkathodenquelle (Sideniusquelle, Abwandlung des Typs 911 A der Firma Danfysik) verwendet. Bei diesem Quellentyp ist die Kathode als Glühdraht ausgebildet, der Elektronen emittiert und somit erlaubt, daß die Gasentladung bei einem höheren Druck aufrecht erhalten werden kann. Die Gasversorgung erfolgt über Miniatur-Druckgasflaschen (Inhalt 11, 8 bar). Zur Gasentladung wurde dieser Quellentyp mit Argon betrieben. Mit dieser Quelle ist es

möglich, mit einem zusätzlich eingebauten Ofen Festkörper zu verdampfen. Ferner erlaubt es dieser Quellentyp eine Pfeife, welche zuvor mit in HCl gelöstem ^{111}In bestückt wurde, in den Gasentladungsraum der Quelle heranzufahren.

Während der Beschleuniger und die Quelle für die Implantation vorbereitet werden, Hochfahren der Filamenttemperatur und dem Optimieren des Ionenstroms, befindet sich diese Pfeife mit dem ^{111}In in dem hinteren Teil der Quelle, welcher kalt ist. Dieser Teil wird zusätzlich durch einen Ventilator gekühlt. Die ^{111}In Atome verdampfen somit noch nicht während der Vorbereitung und dem Optimieren des Ionenstroms. Erst zur Implantation wird diese Pfeife in den heißen Teil der Quelle durch einen Elektromotor gefahren, so daß das ^{111}In nun zur Ionisation verdampfen kann. Der Nachteil dieses Quellentyps liegt darin, daß damit im Mittel Strahlzeiten von maximal vier bis sechs Stunden erlaubt und danach das Filament dieser Quelle gewechselt werden muß.

Deshalb wurde zur Bestrahlung der Filme mit Edelgasionen hauptsächlich auf die wartungsfreie Penningquelle zurückgegriffen. Bei diesem Quellentyp handelt es sich um eine Kaltkathodenquelle. Durch Anlegen eines hohen elektrischen Feldes (4 kV) zwischen Kathode und Anode wird eine elektrische Entladung aufrechterhalten. Die Elektronen werden in einem zusätzlich angelegten statischen Magnetfeld zu Oszillationen gezwungen (Penning-Prinzip). Dadurch legen die Elektronen auf ihrem Weg zur Anode eine längere Strecke zurück, wodurch die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht wird [Carter 81]. Die Gasversorgung erfolgt hier wieder aus Miniatur-Druckgasflaschen, welche mit Edelgasmischungen gefüllt waren. Die Flaschen waren mit He/Ar, Kr/Ar oder Xe/Ar im Mischungsverhältnis von ca. 1:3 gefüllt, so daß der Hauptbestandteil des Gasstroms zur Betreibung der Ionenquelle aus Ar bestand.

Die erzeugten Ionen werden anschließend von einer Extraktionslinse mit max. 30 kV vorbeschleunigt, mit einer Quadrupollinse fokussiert und anschließend mit einem Trennmagnet um 90° abgelenkt und dabei massenselektiert. An dieser Stelle befindet sich der erste Strahlprofilmonitor. Es folgt die eigentliche Beschleunigungsstrecke mit einem Spannungsabfall von max. 320 kV, d.h. es können somit einfach geladene Ionen auf eine Gesamtenergie von max. 350 keV beschleunigt werden. Im Anschluß hieran folgt eine weitere Quadrupollinse. Mit Hilfe eines Umlenkmagneten kann nun der Ionenstrahl auf einen von sieben Anschlüssen geführt werden. An den drei mittleren befinden sich je ein Strahlrohr mit je einer Diagnosekammer, die zur exakten Justierung des Strahles dient. In ihr befindet sich ein klappbarer *Faraday-Cup* und zwei klappbare Aluminiumblenden mit 5 bzw. 10 mm Lochdurchmesser, außerdem als optische Einstellhilfe ein ebenfalls klappbares Szintillatorglas.

Unsere Experimente hatten wir an dem mittleren Strahlrohr, dem „0°-Rohr“ durchgeführt. Dieses führt tatsächlich unter einem Winkel von $1,5^\circ$ von der ursprünglichen Strahlrichtung weg, um Neutralteilchen zu eliminieren.

3.2 Das Strahlrohr

Direkt nach der ersten Strahlanalysenkammer folgt die ^{111}In -Implantationskammer. In diese konnten bei Bedarf die zu dotierenden Filme für die PAC-Experimente auf einem speziellen Probenhalter, der weiter unten beschrieben wird, eingebaut werden.

Zur weiteren Fokussierung befindet sich am Anfang des Strahlrohres eine weitere Quadrupollinse. Der Ionenstrahl läßt sich mit Hilfe dieser Linse auf einen Strahldurchmesser von günstigstenfalls 2-3 mm verjüngen, in der Regel genügt jedoch ein Strahldurchmesser von 5-10 mm den Anforderungen für die weiteren Bestrahlungsexperimente.

Um den Ionenstrahl optimal auf die Probe zu fokussieren, befindet sich außerdem im Strahlrohr eine Strahlablenkeinheit (*Beamsweep*). Sie besteht im wesentlichen aus zwei senkrecht zueinander stehenden Plattenpaaren, die durch ein elektrisches Feld den Strahl ablenken. Ferner ist es möglich, den Ionenstrahl aufzufächern, um größere Probenflächen gleichmäßig bestrahlen zu können. Der Ionenstrahl wird dabei zeilenförmig über die Probenfläche geführt, wobei die Position der Zeilen von Durchlauf zu Durchlauf variiert. Eine genaue Beschreibung des Strahlrohrs findet sich in der Arbeit von W. Miehe [Miehe 92].

Hieran folgt nun eine weitere Strahlanalysenkammer (*BPM*). In ihr befinden sich neben einem weiteren Faradaycup und Lochblenden ein V-Förmiger Strahlprofilmonitor. Es handelt sich hierbei um zwei senkrecht zueinander angebrachten Metallplättchen, die mit einer Frequenz von 10 Hz durch den Ionenstrahl bewegt werden. Durch den Strom der von den Plättchen abgegriffen wird, läßt sich die Form und im Vergleich mit zwei Signalen die durch eine Referenzlichtschranke geliefert wird auch die Position des Ionenstrahls bestimmt. Eine genaue Beschreibung steht in [Plewnia 90].

Im weiteren Verlauf des Strahlrohrs befindet sich eine Bestrahlungskammer, in der Proben bis zu einer Temperatur von 65 K herab bestrahlt bzw. gemessen werden können. Einzelheiten zu dem Aufbau dieser Kammer sind in der Arbeit von R. Huber [Huber 93] beschrieben. In ihr wurden u.a. NbN-Filme mit Ne^+ bestrahlt: „Untersuchungen zum Einfluß des Strahlenschadens auf die Thermokraft“ [Siebold 94]. Ferner wurden in ihr YBCO-Filme mit Ne^+ und He^+ bestrahlt: „Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von Strahlenschaden“ [Huber 93, Wagner 92]. Ebenfalls wurden hierin das Widerstandsverhalten bestrahlter Au-Filme untersucht [Dumpich 93]. Ferner wurde diese Implantationskammer seit Juni 93 durch

eine optische Bank erweitert, um Oberflächenplasmonen an bestrahlten Metallfilmen auf Glasprismen untersuchen zu können [Heinz 94].

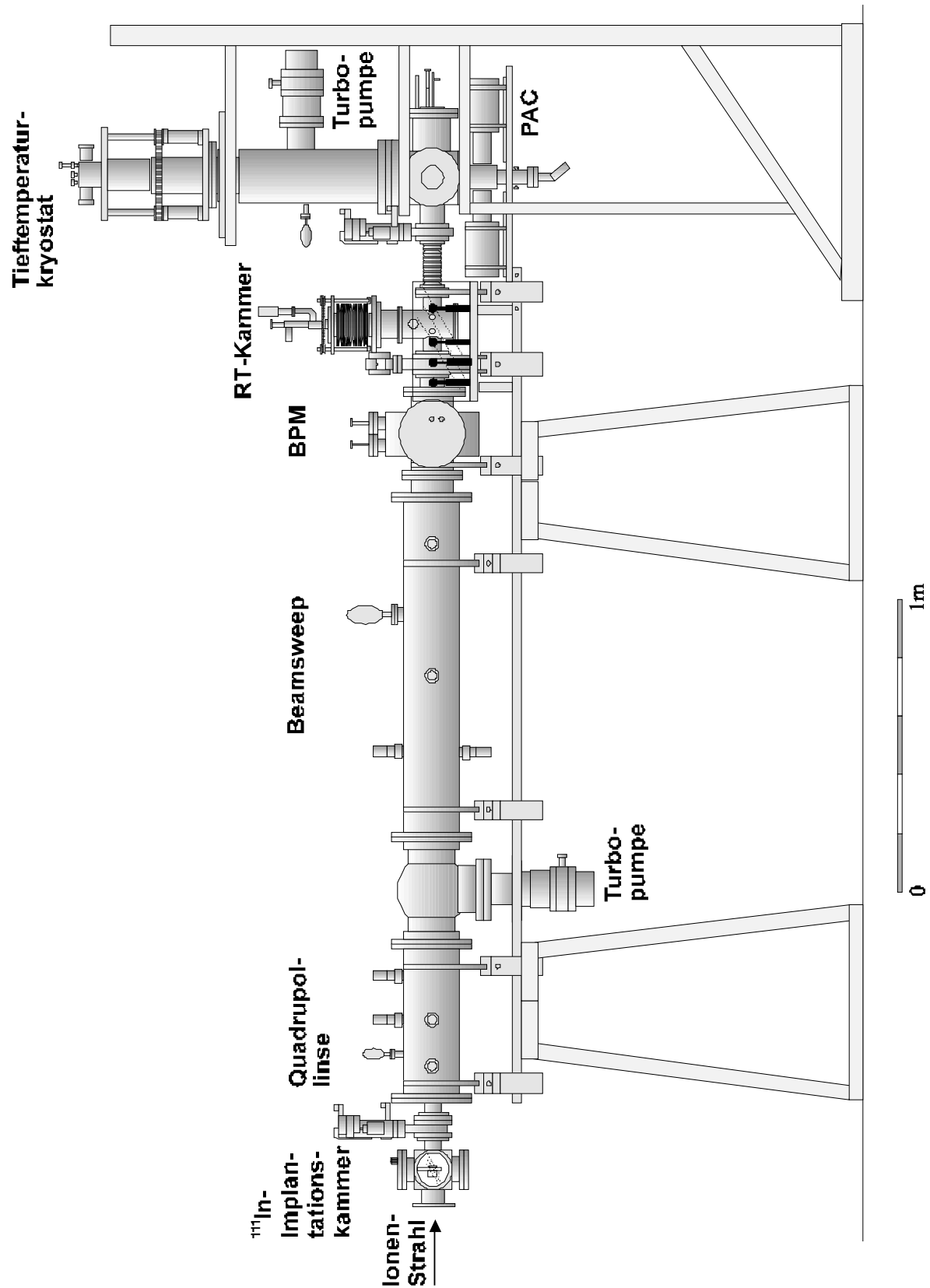


Abb. 3.2 Das Strahlrohr mit ^{111}In Implantationskammer am Anfang und dem Tieftemperatur-Bestrahlungskryostaten am Ende

Die einzelnen Komponenten dieser Bestrahlungsstrecke, Beschleuniger, Beschleunigungsstrecke, Umlenkmagnet, ^{111}In -Implantationskammer, Strahlrohr, Bestrahlungskammer und Tieftemperatur-Bestrahlungskryostat werden separat evakuiert und sind durch Balgzugschieber voneinander getrennt. Während der Bestrahlung herrscht im Strahlrohr ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Ein Faltenbalg bildet den flexiblen Übergang zum Tieftemperatur-Bestrahlungskryostaten, in dem der wesentliche Teil der Experimente durchgeführt wurden.

3.3 Der Tieftemperatur-Bestrahlungskryostat

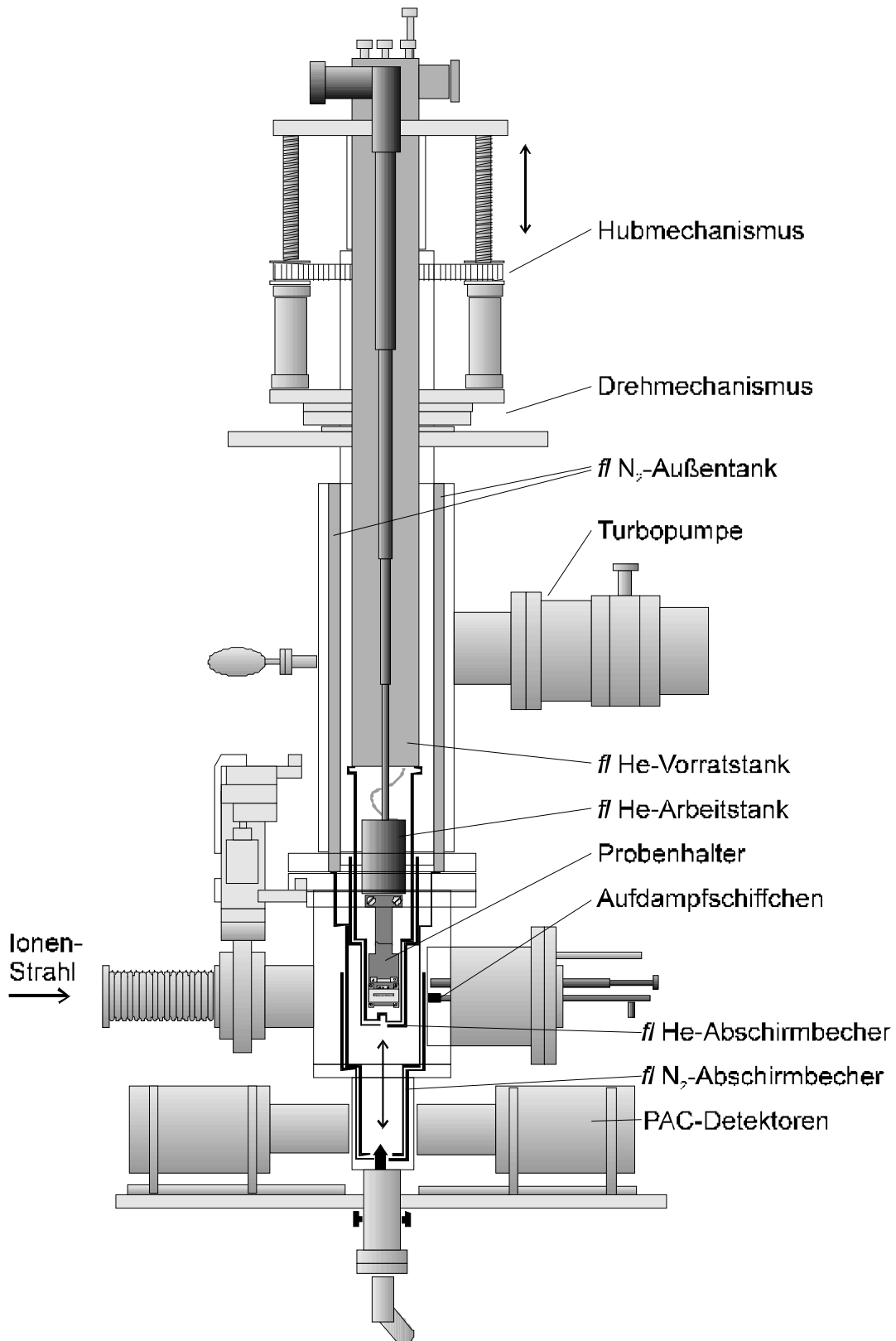


Abb. 3.3 Längsschnitt durch den Tieftemperatur-Bestrahlungskryostat

Abb. 3.4 zeigt einen Längsschnitt durch den Tieftemperatur-Bestrahlungskryostat. Dieser wurde so konzipiert, daß folgende Präparationsanforderungen und Experimentiermöglichkeiten insitu erfüllt werden konnten:

- 1 Probenpräparation bei 4,2 K bzw. 77 K.
- 1 Messung des elektrischen Widerstandes (Vierpunktmessung).
- 1 Messung der Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c (tiefste erreichbare Temperatur 1,27 K).
- 1 Strukturbestimmung der Filme durch 80 keV Elektronenbeugung (Debye-Scherrer-Verfahren).
- 1 Messung der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC).
- 1 Ionenbestrahlung (350 keV).
- 1 Ionenimplantation.

Um diese verschiedenen Anforderungen zu erfüllen, wurde der Kryostat so konzipiert, daß der Innenteil, an dem die Probe befestigt ist, frei um 360° drehbar ist. Ferner ist er für die verschiedenen Experimente in zwei Arbeitsebenen höhenverstellbar.

3.3.1 Die Kühlung des Kryostaten

Die Kühlung der Probe wurde durch Flüssigstickstoff (f/N_2) bzw. durch Flüssighelium (f/He) realisiert.

Hierzu war der Außentank als Zwischenkühlstufe mit f/N_2 gefüllt. An ihm war im Inneren des Kryostaten der äußere Abschirmbecher befestigt, der somit auf einer Temperatur von 77 K gehalten wurde. Im Inneren des Kryostaten befindet sich der Vorratstank mit einem Fassungsvermögen von ca. 2,5 l. Dieser wurde für Experimente bei 4,2 K mit f/He und zum Vorkühlen bzw. für Experimente bei 77 K mit f/N_2 gefüllt. Die Standzeit des mit f/He gefüllten Kryostat beträgt bis zu 5 h bei 4,2 K. Mit f/N_2 gefüllt beträgt die Standzeit bis zu 50 h bei 77 K. An diesem Vorratstank ist der innere Abschirmbecher angeschraubt, der somit auf einer Temperatur von 4,2 K gehalten wurde. Der Arbeitstank mit einem Fassungsvermögen von ca. 0,2 l ist von unten an den Vorratstank befestigt. Das Helium fließt durch eine dünne Röhre vom Vorratstank in den Arbeitstank. Diese können mit Hilfe eines Kaltventils thermisch voneinander getrennt werden. Am Arbeitstank ist der Probenhalter mit Substrathalter gut thermisch leitend befestigt. Durch Abpumpen des f/He -Arbeitstank wurde 1,27 K als tiefste Temperatur erreicht.

3.3.2 Der drehbare Kryostateninnenteil

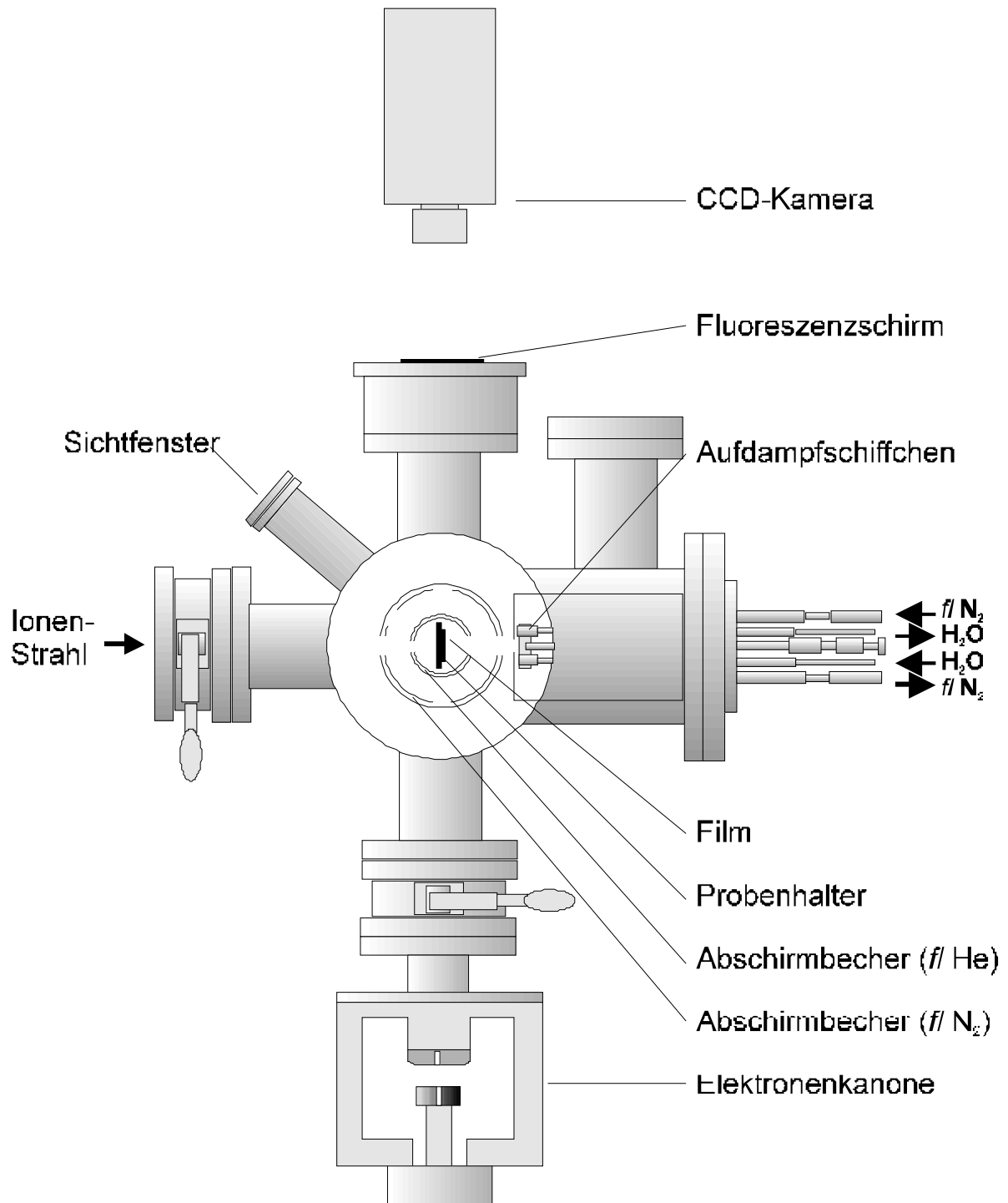


Abb. 3.5 Querschnitt des Kryostaten in Höhe der Bestrahlungsebene

Der Vorratstank, der innere Abschirmbecher, der Arbeitstank und der Probenhalter bilden eine Einheit. Diese ist frei drehbar und kann in der Höhe verstellt werden. Der Kryostat hat zwei Arbeitsebenen, die in einem Abstand von 150 mm zueinander

liegen. In der oberen Ebene kann das Substrat bedampft werden. Wird der Kryostateninnenteil um 90° gedreht, kann eine Strukturuntersuchung des Films mit Hilfe der Elektronenbeugung vorgenommen werden. Um weitere 90° gedreht zeigt der Film in Richtung Strahlrohr. Nach unten verjüngt sich der Kryostat auf einen Durchmesser von 80 mm. Hier befindet sich nun die zweite Arbeitsebene für die PAC-Messungen.

Die Abschirmbecher sind beide als Doppelbecher ausgebildet, wobei der äußere Teil jedes Bechers von außen durch eine Bewegungsmimik verdreht werden kann. Da an den drehbaren Innenteil das innere Becherpaar angeschraubt ist, dreht sich dieses mit der Probe mit. Somit sind Becheröffnung und Probe immer auf der selben Seite. Dieses Becherpaar hat zwei Anschläge, somit kann die Öffnung zur Probe leicht von außen ganz geöffnet werden (1. Anschlag) oder zur Hälfte geöffnet werden (2. Anschlag) in der Zwischenposition ist dieser Abschirmbecher geschlossen.

Das äußere Abschirmbecherpaar ist fest an dem äußeren Kryostatenteil montiert. Hieran sind ebenfalls zwei Anschläge befestigt (vgl. Abb. 3.6 und 3.7). In der einen Stellung ist eine Öffnung zum Strahlrohr und auf der gegenüberliegenden Seite eine zum Aufdampfofen geöffnet, in der anderen Stellung sind zwei Öffnungen (vorne und hinten) zur Elektronenbeugung hin geöffnet. Es gibt zwei Zwischenstellungen in der einen ist der Becher vollständig geschlossen, in der anderen kann man durch ein Fenster (vgl. Abb. 3.8) zu Kontrollzwecken auf die Probe schauen.

3.3.3 Der Aufdampfofen

Außen um den Aufdampfofen befindet sich ein Abschirmbecher, der als Kühlfalle ausgebildet ist (vgl. Abb. 3.9). Im Betrieb wird durch ein Cu-Rohr, welches auf diesem Abschirmbecher aufgelötet ist permanent f/N_2 geleitet, um diesen zu kühlen. Im Inneren wird ein Aufdampfschiffchen mit zwei Cu-Backen an zwei Stromzuführungen geschraubt. Diese sind wassergekühlt, im Betrieb wird durch diese ein Strom von ca. 80 A (2,2 V) geschickt.

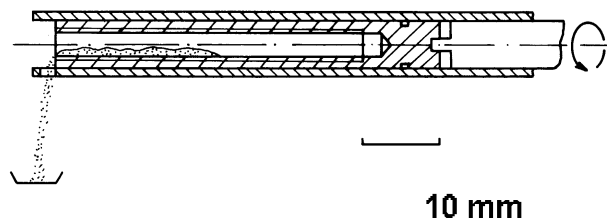


Abb. 3.10 Schnitt durch das Drehrohr

Ca. 20 mm oberhalb des Aufdampfschiffchens befindet sich die Öffnung des Drehrohres, dieses ist in Abb. 3.11 dargestellt. Der Innenteil des Drehrohres hat ein Innengewinde und wird von außen durch einen Elektromotor angetrieben. In den Fällen, bei denen Legierungen (AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2) aufgedampft werden sollten, wurde die Ausgangslegierung zuvor zu einem Pulver gemörst und in das Drehrohr gegeben. Das Pulver fällt beim Drehen des Rohres auf das glühende Aufdampfschiffchen (W-Schiffchen, Fa. Balzers) und verdampft von dort aus schlagartig (*flash evaporation*). Bei der Präparation der Zweischichtsysteme (Au/In und In/Pd) wurde sowohl das In als auch das Au aus einem selbstgefertigten Wolframschiffchen heraus verdampft. Das Schiffchen wurde in der Form einer nach vorne geöffneten Tasche gebogen (Abb. 3.12). In diese wurde das Ausgangsmaterial dann direkt gelegt.

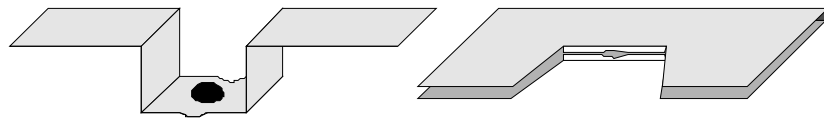


Abb. 3.13 Links das W-Aufdampfschiffchen zum Verdampfen einer Legierung, rechts das W-Aufdampfschiffchen zum Verdampfen von Au, In und Pd

Der oben beschriebene Abschirmbecher besitzt vorne eine 20 mm große Öffnung und sitzt direkt vor den Öffnungen der beiden Abschirmbecher des Kryostateninnenteils, so daß auf das gekühlte Substrat aufgedampft werden kann (Abb. 3.14).

3.3.4 Der Probenhalter

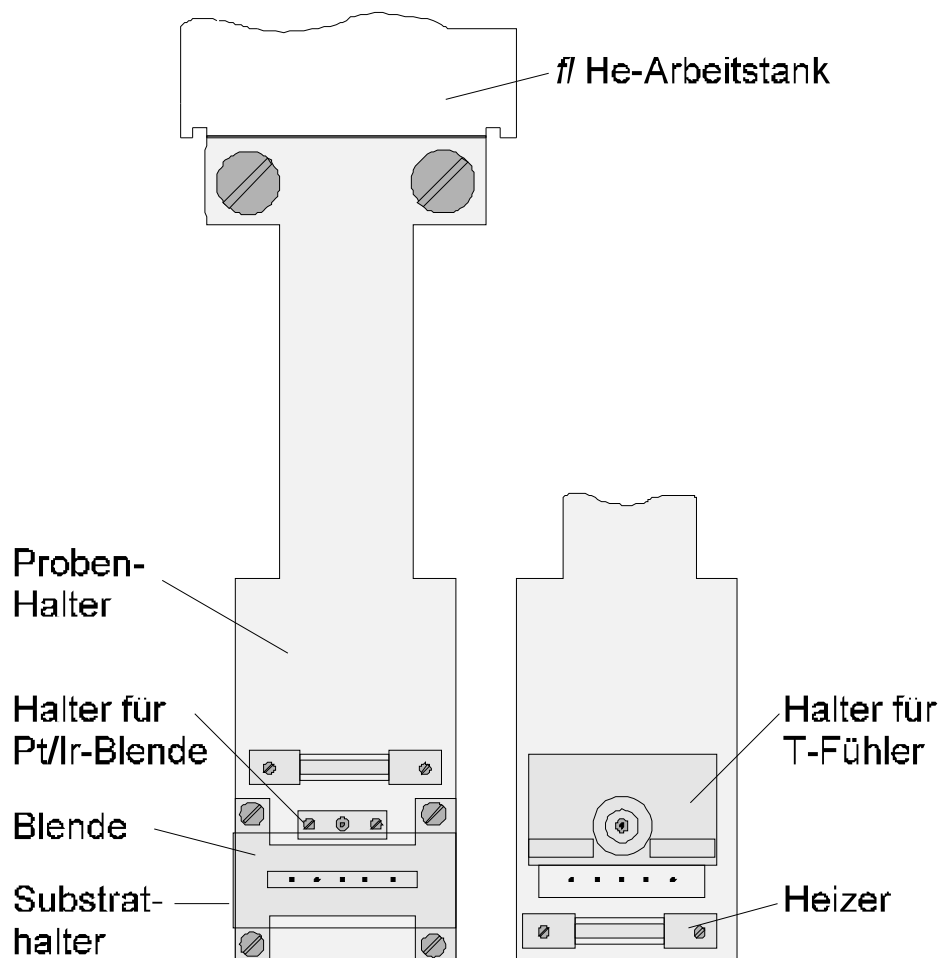


Abb. 3.15 Der Probenhalter

Der Probenhalter besteht aus einer 5 mm dicken Cu-Platte, welche thermisch gut leitend an den f/He -Vorratstank befestigt ist. (Um einen möglichst guten Wärmeübergang zu gewährleisten wurde zwischen den diversen Cu-Cu-Verbindungen jeweils eine dünne In-Folie gelegt.) Auf der Rückseite des Probenhalters wurde der Heizer befestigt. Dieser besteht aus einem Halter aus Cu und einem ca. 8 m langen und 0,15 mm dicken Manganindraht. Der Heizer hat eine Leistung von ca. 8 W. Er wurde in der Regel mit 6 W (30 V; 0,15 A) betrieben. Ein baugleicher Ersatzheizer befindet sich auf der Vorderseite des Probenhalters. Ferner befindet sich auf der Rückseite ein Cu-Block, in dem ein geeichter Pt-Widerstand und eine geeichte Ge-Diode als Temperaturfühler in Vakuumfett eingebettet sind. Ihr elektrischer Widerstand wurde mit der Vierpunktmethode gemessen. Um eine Eigenheizung der Temperatursensoren zu vermeiden, wurden beide mit einem Strom von 101 A betrieben. Auf der Vorderseite des Probenhalters befindet sich der Substrathalter und

der Halter für die Pt/Ir-Lochblende zur Elektronenbeugung. Die Lochblende hat einen Lochdurchmesser von 20 μm und sitzt über einem 6 mm Loch auf dem Probenhalter.

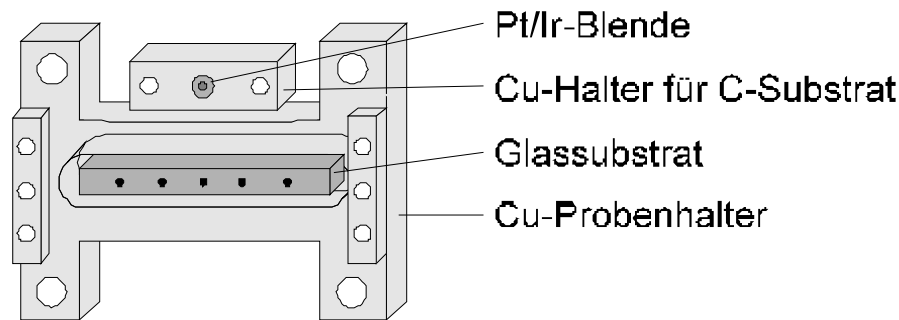


Abb. 3.16 Der Substrathalter mit dem 5-Pin-Glassubstrat und der Halter für die Pt/Ir-Blende

Abb. 3.17 zeigt den Substrathalter, in ihn ist mit dem Zweikomponentenkleber Deltabond das Glassubstrat (Fa. Schott) eingeklebt. Wir verwendeten verschiedene Substrathalter und Pt/Ir-Lochblenden. Die Substrate hatten alle eine Gesamtlänge von 26,4 mm und eine Breite von 1,3 - 2,0 mm. In diese Glassubstrate waren jeweils 5 Pins eingegossen, die vorne eben mit dem Glas abschnitten. Von hinten wurden diese kontaktiert. Der Abstand der Kontakte beträgt ca. 5 mm zueinander.

Um die bei der Ionenbestrahlung erzeugten Sekundärelektronen zu unterdrücken, wurde auf den Substrathalter eine Gegenspannungsblende angebracht. Diese besteht aus zwei Cu(Be)-Blenden mit je einer Öffnung, die etwas größer als die Substratfläche ist. Das eine Blech wurde direkt auf den Substrathalter geschraubt und liegt somit wie dieser elektrisch auf Massepotential. Das zweite Blech wurde mit Deltabond elektrisch isolierend unter das Erste in einem Abstand von ca. 1 mm geklebt. Dieses befindet sich somit zwischen dem Substrat und dem ersten Blech. An das zweite Blech wurde eine Spannung von ca. -250 V gegenüber dem Erdpotential gelegt (Vgl. Kap. 4.3). Auf die Pt/Ir-Blende wurde vor dem Experiment eine 30-40 nm dicke Kohlenstoffhaut als Substrat für die Elektronenbeugungsproben aufgedampft (Vgl. Kap. 4.1.3).

Beide Substrate hatten einen Abstand von 10 mm zueinander. Beide waren immer auf der gleichen Temperatur, wurden gleichzeitig bedampft und gleichzeitig mit Edelgasionen bestrahlt. Lediglich der Substrathalter mit dem Glassubstrat wurde für die ^{111}In -Implantation auf dem Implantationshalter aus- und wieder eingebaut.

3.4 Der ^{111}In -Implantationsprobenhalter

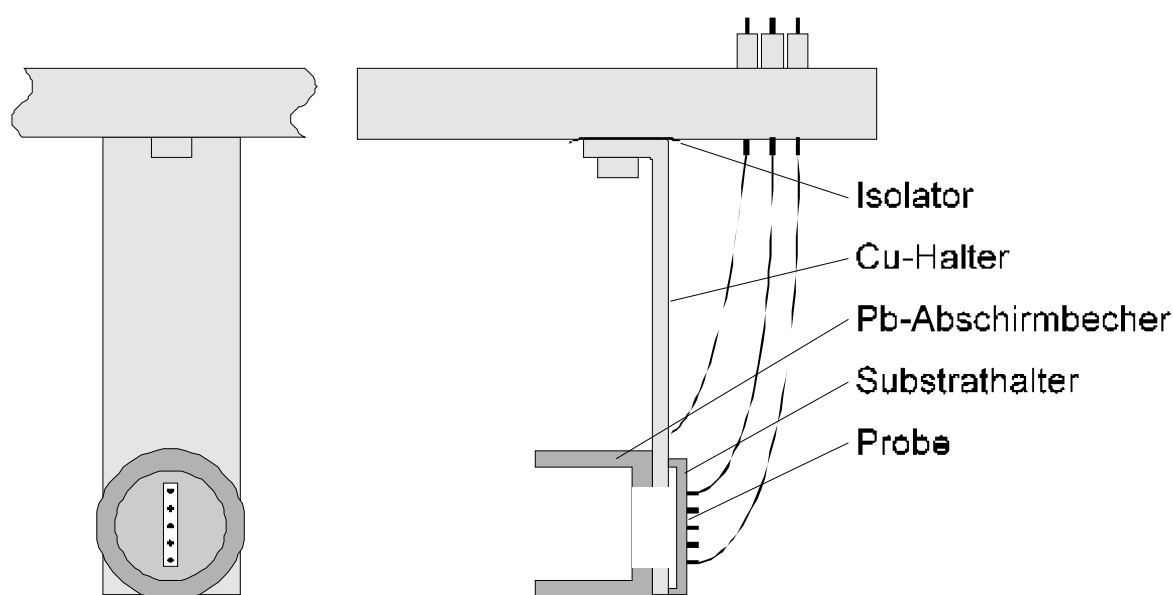


Abb. 3.18 Vorder- und Seitenansicht des ^{111}In -Implantationsprobenhalters

Zur Dotierung der vorbereiteten Filme mit dem radioaktiven ^{111}In wurden die Filme auf einen speziellen Probenhalter in der ^{111}In -Implantationskammer eingebaut. Diese Kammer besitzt seitlich ein VA-Fenster an dem ein NaJ-Detektor die implantierte ^{111}In -Dosis in den Film überwacht. Abb. 3.19 zeigt den Implantationsprobenhalter. Auf dem Cu-Halter befindet sich vorne ein Pb-Abschirmbecher. Der Becher hat einen Innendurchmesser von 32 mm und eine Wandstärke von 6 mm. Dieser Becher hat innen eine Schlitzblende von 2 x 24 mm. Auf der Rückseite des Cu-Halters befindet sich eine auswechselbare Cu-Blende deren Blendenöffnung knapp kleiner als die Filmfläche ist. Je nach Substrat wurde eine Blende mit 1,6 x 22 mm bzw. 0,9 x 22 mm verwendet. Ferner ist von hinten an den Halter der Substrathalter angebracht. Somit wurde gewährleistet, daß nur in die Probenfläche dotiert wurde, aber kein ^{111}In in den Probenhalter implantiert wurde. Die Strahlung des ^{111}In , die nicht durch die Blende gelang wurde weitgehend von dem Pb-Abschirmbecher abgehalten, so daß der seitlich angebrachte NaJ-Detektor hauptsächlich das in den Film dotierte ^{111}In mißt. Der Abschirmbecher, die Blende und der Probenhalter lassen sich so befestigen, daß die Blenden senkrecht oder auch waagerecht liegen. Z.Zt. hat sich die senkrechte Position recht gut bewährt und wurde auch fast immer verwendet. Der Cu-Halter ist elektrisch von Masse isoliert in der Kammer befestigt und wurde extern geerdet, so daß dieser auch als Faradaycup genutzt werden konnte.

4 Vorbereitung und Ausführung der Experimente

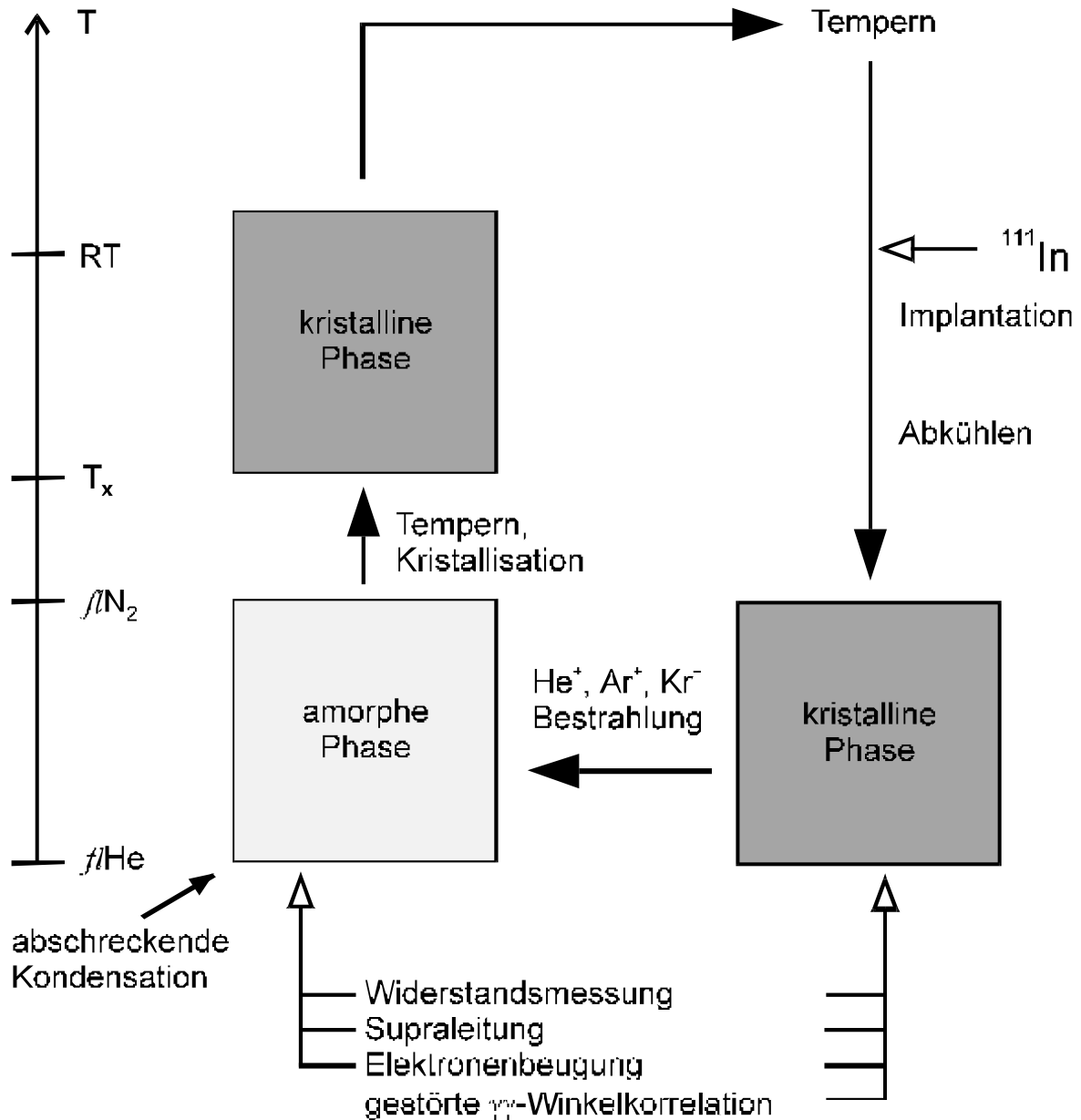


Abb. 4.1 Schematischer Ablauf der Experimente für eine Legierung. Links ist die Experimentiertemperatur aufgetragen. Das Experiment startet jeweils mit der abschreckenden Kondensation (links unten)

In Abb. 4.2 ist schematisch der Ablauf der Experimente am Beispiel einer Legierung gezeigt. Die einzelnen Zwischenschritte dieses Ablaufdiagramms werden in den nächsten Abschnitten näher erörtert. Links im Bild findet man eine Temperaturskala, die der Substrattemperatur während der einzelnen Arbeitsschritte entspricht. Das Experiment startet mit der abschreckenden Kondensation (Block links unten im Bild).

Das Substrat wurde mit f/N_2 bzw. f/He auf eine Temperatur von 77 K bzw. 4,2 K gehalten. Durch abschreckende Kondensation (*quench condensation*) mit den Ausgangslegierungen ($AuIn_2$, In_2Pd , ..) wurde ein dünner metallischer Film von ca. 40 nm Dicke auf ein Glassubstrat und gleichzeitig auf ein Kohlehäutchen aufgedampft. Da die Legierungen aus der Dampfphase während des Aufdampfens schlagartig abgekühlt wurden, lagen die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen nun in der amorphen Phase (a-Phase) vor. Dieser metastabile Zustand wurde nun bei konstanter tiefer Temperatur gehalten und es konnten an diesem Film nun in situ Messungen vorgenommen werden, also ohne das Vakuum oder die Temperatur brechen zu müssen. In diesem Zustand wurde am Film die Elektronenbeugung vorgenommen, um den amorphen Zustand des Filmes nachzuweisen. Ferner wurde der elektrische Widerstand mit der Vierpunktmeßmethode ermittelt. Durch Abpumpen des f/He -Arbeitstank konnte eine tiefste Temperatur von 1,27 K erreicht werden. Es konnte somit auch der Übergang zur Supraleitung T_c gemessen werden. Durch Tempern des Filmes bis ca. 380 K kristallisierten die Filme bei der Kristallisationstemperatur T_x aus. Dies konnte mit Hilfe der Widerstandsmessung als auch der Elektronenbeugung nachgewiesen werden. Die Filme wurden anschließend in einer speziellen ^{111}In -Implantationskammer bei Raumtemperatur mit ^{111}In dotiert, um anschließend mit der Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC) Messungen durchführen zu können.

Um den Strahlenschaden (Targetatomversetzungen aufgrund des nuklearen Energieverlustes während der Ionenimplantation) wieder auszuheilen, wurden die Filme anschließend im Kryostaten etwa zwei Stunden bis ca. 380 K getempert. Das ^{111}In konnte sich in dieser Zeit in das Kristallgitter an die In-Plätze des Targetmaterials setzen. Anschließende PAC-Messungen unterstützen diese Vermutung.

Das Substrat mit dem Film wurde dann im Kryostat wieder auf 77 K bzw. auf 4,2 K eingekühlt. Die Filme liegen dann immer noch in der stabilen kristallinen Phase vor. Durch Edelgasbestrahlung bei der tiefen Temperatur mit He^+ , Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+} -Ionen (350 keV), wurden die Filme anschließend schrittweise wieder amorphisiert. Der Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase konnte so gezielt schrittweise durchgeführt werden. Nach jedem dieser Amorphisierungsschritte konnten nun die Filmeigenschaften wieder durch Elektronenbeugung, Messung des elektrischer

Widerstandes, der Übergangstemperatur zur Supraleitung und mit Hilfe der PAC-Methode bestimmt werden.

Diese Charakterisierung des Überganges kristallin zu amorph war die zentrale Fragestellung dieser Arbeit.

Der nun zum Schluß vollständig amorphisierte Film konnte nun durch erneutes Tempern rekristallisiert werden.

4.1 Probenherstellung

In dieser Arbeit wurden mit der Methode der abschreckenden Kondensation aus der Dampfphase (*flash evaporation*) amorphe Metallegierungen hergestellt. Es wurden die Legierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 untersucht. Ferner wurden auch Au/In- und In/Pd-Doppelschichten hergestellt und untersucht.

4.1.1 Herstellung der Mutterlegierungen

Zunächst wurden die Ausgangslegierungen aus den Elementen erschmolzen. Es wurden zerkleinerte Stücke der Elemente Gold (Reinheit 99,999 %), Indium (Reinheit 99,9999 %) und Palladium (Reinheit 99,9975 %) im richtigem Massenverhältnis für die entsprechende Mutterlegierung abgewogen und anschließend aufgeschmolzen. Näheres zur Herstellung und Überprüfung der Ausgangslegierung von AuIn_2 ist bei [Miehle 92] und für die Legierungen $\text{In}_x\text{Pd}_{1-x}$ bei [Ruther 93] beschrieben.

4.1.2 Probenpräparation

Zum Aufdampfen der Filme auf das Glassubstrat bzw. die Kohlehaut, wurde ein Teil der entsprechenden Ausgangslegierung mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert und gesiebt. Die somit erhaltenen Pulver hatten eine maximale Korngröße von 0,28 mm und wurden in das Drehrohr des Aufdampfofens des oben beschriebenen Kryostaten eingefüllt (s. Kap. 3.4).

Das Glassubstrat wurde vor dem Aufdampfprozeß mit 5 %-iger Salzsäure, mit Azeton p.A. und Ethanol p.A. gereinigt. Während des Aufdampfens selbst herrschte im Kryostat ein Druck von $1\text{--}4 \cdot 10^{-5}$ Pa, das Substrat wurde auf 4,2 bzw. 77 K gekühlt.

Durch Drehen des Einsatzes des Drehrohrs fällt das Pulver der gewählten Legierung in das darunterliegende, glühende Wolfram-Schiffchen. Dieses wurde durch einen Strom von ca. 80 A (2,2 V) geheizt. Dadurch wurde gewährleistet, daß das Pulver schlagartig verdampfte und somit weitgehend die Stöchiometrie in den Filmen erhalten blieb. Die Legierung wurde dabei gleichzeitig auf das gekühlte Glassubstrat, sowie auf das ebenfalls gekühlte Kohlehäutchen (Substrat für die Elektronenbeugung, welches

oberhalb des Glassubstrates über einer $20\text{ }\mu\text{m}$ großen Aperturblende gespannt ist) aufgedampft.

Während des Aufdampfens wurde der elektrische Widerstand des aufwachsenden Filmes beobachtet. Die Filmdicke während des Wachstums wurde aus der Filmgeometrie und dem spezifischen elektrischen Widerstand gemäß Gl. 4.1 ermittelt. Der Aufdampfvorgang wurde beim Erreichen des vorgegebenen Filmwiderstand, welcher der gewünschten Filmdicke entsprach, beendet. Die Filmdicken lagen bei ca. 40 nm. Näheres zur Filmdickenbestimmung findet man in Kap. 5.1.1 und 5.2.1.

4.1.3 Das Substrat für die Elektronenbeugung

Das Kohlehäutchen auf der Aperturblende hatte eine Dicke von 20-40 nm. Es wurde zuvor mit Hilfe eines Kohleverdampfers in einer separaten Aufdampfanlage bei einem Druck von ca. $1\cdot 10^{-4}$ Pa auf ein Glassubstrat aufgedampft. Von diesem wurde es dann durch Eintauchen in destilliertes Wasser abgeschwemmt und auf die Aperturblende im Cu-Halter aufgebracht und an Luft getrocknet.

4.1.4 ^{111}In -Implantation

Die bei tiefen Temperaturen im Kryostaten aufgedampften amorphen Filme wurden anschließend bis ca. 380 K getempert und somit auskristallisiert. Um die Filme mit ^{111}In zu dotieren, wurden diese in die weiter vorne liegende ^{111}In -Implantationskammer eingebaut, diese wurde in Kap. 3.4 beschrieben.

Zunächst wurde das kommerziell erhältliche ^{111}In für die Quelle vorbereitet. Das ^{111}In wird in HCl gelöst geliefert. Von dieser Lösung werden einige Tropfen in ein Röhrchen, eine Pfeife, gegeben und eingedampft. Diese Pfeife enthält nun ca. $5\text{-}10\text{ }\mu\text{Ci}$ ^{111}In . Sie wird in eine modifizierte Sideniusquelle eingesetzt. Das ^{111}In befindet sich zunächst im kalten Teil der Quelle und wird erst nach dem Optimieren des Ionenstrahls zum Verdampfen in den vorderen Teil der Quelle, in dem sich der Ofen befindet, mittels eines ferngesteuerten Elektromotors gefahren (vgl. Kap. 3.1).

Der Ionenstrahl wurde zunächst auf den *Faraday-Cup* fokussiert, der sich kurz vor der Probe befindet und anschließend auf die Probe gerichtet. Da der Probenhalter in der ^{111}In -Implantationskammer keine Gegenspannungsblende besitzt, ist aufgrund der Sekundärelektronen der gemessene Strom auf der Probe um etwa den Faktor 3-4 größer, als der tatsächliche Ionenstrom. Gleichzeitig wird die γ_2 -Strahlung auf der Probe gemessen. Da der geometrische Abstand von Probe zu Detektor, etwa dem im Kryostaten entspricht, wird nach dem Umbau der Probe in den Kryostaten dort etwa dieselbe γ -Intensität gemessen.

4.1.5 Herstellung der Doppelschichten

Es wurden die oben beschriebenen Legierungen auch durch Ionenstrahlmischen aus Au/In- bzw. In/Pd-Doppelschichten hergestellt und das Mischungsverhalten untersucht. Hierzu wurde eine Doppelschicht aufgedampft, deren Dickenverhältnis genau der zu erwartenden Endstöchiometrie entsprach. Die Dickenabnahme der oberen Schicht während des Ionenstrahlmischens aufgrund des Sputtereffekts wurde berücksichtigt. Die In-Schicht bildete grundsätzlich die untere Lage. Das In und anschließend das Au, bzw. das Pd wurden aus einem W-Schiffchen, welches zu einer Tasche gebogen wurde, die nach vorne hin offen ist, aufgedampft. Hierzu wurde durch das Schiffchen ein Strom von ca. 30-40 A (ca. 1 V) geschickt. Die Schichtdicke wurde ebenfalls durch den elektrischen Widerstand des aufwachsenden Filmes während des Aufdampfens kontrolliert. Zunächst wurde die untere In-Schicht aufgedampft, in dieser wurde anschließend wie bereits oben beschrieben das ^{111}In dotiert. Der Film wurde dann getempert und danach wurde bei tiefen Temperaturen von 4,2 bzw. 77 K die obere Deckschicht, also Au bzw. Pd aus einem weiterem W-Schiffchen aufgedampft.

4.2 Widerstands- und Temperaturmessung

Ein wesentlicher Gesichtspunkt in der Beurteilung des Zustandes der Filme ist der elektrische Widerstand R und bei Kühlung mit flüssigem Helium ihre Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c . Hierzu wurde die vierpunktmäßige Widerstandsmessung an dem 5-Pin-Glassubstrat verwendet.

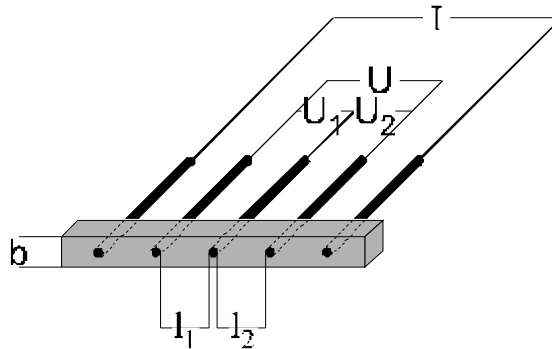


Abb. 4.3 Widerstandsmessung am 5-Pin-Glassubstrat

Durch die äußeren Stifte am Glassubstrat wird ein konstanter Strom I durch den Film geschickt. In der Regel wurde ein Strom von $100\mu\text{A}$ verwendet. Durch den Spannungsabfall U zwischen zwei der inneren Kontakte ergibt sich der spezifische elektrische Widerstand zu

$$\rho = R \frac{b \cdot d}{l} \quad \text{mit} \quad R = \frac{U}{I}$$

$$\text{und} \quad l = l_1 + l_2 \quad (4.2)$$

Hierbei bedeuten b die Filmbreite und d die Filmdicke. Die Gesamtfilmlänge über der der Spannungsabfall auftritt, ergibt sich aus der Filmlänge ohne die Stiftbreite. Durch den zusätzlichen Mittelabgriff ist es möglich, den Filmwiderstand in beiden Filmhälften getrennt voneinander zu messen. Dies wurde genutzt, um die Homogenität des Filmes nach der Filmpräparation und während des Bestrahleins zu testen. Hierzu war ein entsprechender Umschalter vorhanden [Plewnia 90]. Ferner besteht bei diesem Kryostaten die Möglichkeit, nur eine Filmhälfte mit Ionen zu bestrahlen. Hierzu besitzt der Heliumabschirmbecher zwei Anschläge und kann somit exakt positioniert, auch nur zur Hälfte geöffnet werden. Somit ist es möglich, exakte Referenzmessungen (bestrahlter- zu unbestrahlter Film) zu machen.

Zur Temperaturbestimmung des Probenhalters standen zwei geeichte Sensoren zur Verfügung. Der elektrische Widerstand beider Sensoren wurde, wie oben beschrieben, vierpunktmäßig gemessen. Es wurde ein konstanter Strom von $10\mu\text{A}$ gewählt, um eine Eigenheizung der Sensoren zu vermeiden. Für den Temperaturbereich unterhalb von 40 K wurde ein Germaniumwiderstand inklusive Kalibrierung gekauft. Für die Eichkurve wurde für zwei Teilbereiche über eine Anpassung der Meßpunkte bestimmte Koeffizienten für die Entwicklung nach Tschebyscheff-Polynomen mitgeliefert. Die Genauigkeit zwischen der angepaßten Funktion und den Meßdaten ist im Mittel besser als 1,2 mK. Für den Temperaturbereich oberhalb von 40 K wurde ein Platinwiderstand gegen eine geeichte Germaniumwiderstand zwischen 4,2 und 320 K kalibriert. An die Meßpunkte wurde in vier Teilbereichen Polynome angepaßt. Die Genauigkeit ist besser als 0,3 %.

Zusätzlich ist am Tankboden des Helium-Vorattanks ein Kohle- und ein Iridium-Widerstand zur Temperaturbestimmung während der Befüllung vorhanden. Der Widerstand dieser Thermometer wurde zweipunktmäßig bestimmt. Zur Auswahl der verschiedenen Thermometer war ein entsprechender Umschalter vorhanden [Plewnia 90]. Die Spannungsabfälle über den Film wurde mit Hilfe eines Digitalmultimeters Keithley 196 und die Spannungsabfälle über den Thermometern mit einem Digitalmultimeter Keithley 195a gemessen. Die Meßwerte beider Digitalmultimeter wurden von einem Computer eingelesen. Diese Daten wurden dann mit einem eigens hierfür unter ASYST geschriebenen Meßwerterfassungsprogramm und Verarbeitungsprogramm verarbeitet.

4.3 Ionenbestrahlung

Um die Filme mit Ionen einer Energie von max. 350 keV zu bestrahlen, wurde der Innenteil des Kryostaten so gedreht, daß die beiden Proben in Richtung Strahlrohr zum Ionenstrahl hin zeigen. Der Kryostat ist durch einen pneumatischen Balgzugschieber von dem Strahlrohr getrennt. Dieser läßt sich vom Bedienpult des Beschleunigers aus fernbedienen. Zur Amorphisation bzw. zum Ionenstrahlmischen wurden Edelgasionen in der Regel mit Hilfe einer Kaltkathoden-Penningquelle erzeugt. Diese wurden massensepariert und anschließend auf 350 keV beschleunigt. Die Ionen wurden mit Hilfe ionenoptischer Komponenten durch ein Strahlrohr auf die Probe fokussiert. Der gebündelte Strahl wurde dabei rasterartig über die gesamte zu bestrahlende Fläche bewegt, um eine gleichmäßige laterale Bestrahlung zu garantieren.

Um die Ionenfluenz (Ionen pro Fläche) bestimmen zu können, wurde der Ionenstrom auf der kontaktierten Probe über die Zeit mit Hilfe eines Stromintegrators (Current Integrator 552A, Fa. Danfysik) gemessen. Hierzu wurden während der

Ionenbestrahlung die fünf Kontakte auf der Probe über einen Schalter zusammengeschlossen. Um zu verhindern, daß Sekundärelektronen, die während der Bestrahlung aus der Probe herausgelöst werden, die Ionenstrommessung verfälschen, wird vor der Probe ein elektrisches Feld durch Anlegen einer Spannung an die Gegenspannungsblende erzeugt. Vorexperimente mit verschiedenen Gegenspannungen ergaben einen Wert von ca. -250 V, um die Sekundärelektronen gänzlich zu unterdrücken.

4.4 PAC-Messungen

Die mit ^{111}In implantierten Proben wurden zuerst im Kryostaten getempert, um den Strahlenschaden, der durch die Implantation entstanden ist, auszuheilen. Im Falle der AuIn_2 - und der $\text{In}_x\text{Pd}_{1-x}$ -Legierungen wurden die Filme dann bei tiefen Temperaturen mit Edelgasionen amorphisiert und anschließend wurde dann je ein PAC-Spektrum aufgenommen. Im Falle der Au/In und In/Pd-Zweischichtsysteme wurde zuerst auf das Glassubstrat das In aufgedampft, dieses wurde dann wie oben beschrieben mit ^{111}In dotiert und getempert, anschließend wurde dann im Kryostaten bei tiefen Temperaturen die obere Metallschicht aufgedampft und anschließend durch Edelgasionenbestrahlung das Schichtsystem gemischt. Nach jedem dieser Einzelschritte wurde je ein PAC-Spektrum aufgenommen.

Um ein $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelations-Spektrum aufnehmen zu können, wurde die Probe im Kryostaten um ca. 150 mm nach unten in die zweite Arbeitsposition, in der die PAC-Zähler angeordnet waren, gefahren. Die Zähler standen in Winkeln von 90° bzw. von 180° zueinander und hatten vom Mittelpunkt der Probe einen Abstand von 40 mm.

Die Aufnahme eines Spektrums dauerte je nach der vorhandenen Dosis zwischen 2 und 10 Stunden. Aufgrund der Halbwertszeit von 2,8 Tagen des ^{111}In konnten somit etwa ein Dutzend Spektren innerhalb des Meßzeitfensters von max. zwei Wochen aufgenommen werden. Die Spektren wurden anschließend mit Hilfe des Computerprogramms UNCPAC von H. Hofsäss ausgewertet. An die experimentellen Spektren wurden damit die Theoriefunktionen mit unterschiedlichen Frequenzen angepaßt (vgl. Kap. 2.3).

4.5 Elektronenbeugung

Die Filme wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung in Durchstrahlung (Debye-Scherrer-Verfahren) auf ihre Struktur hin untersucht. Hierzu wurde der Kopf eines kommerziellen Elektronenmikroskops (E 109, Fa. Zeiss) einschließlich dem dazugehörigem Hochspannungsteil als Elektronenquelle verwendet. Es konnte ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 50 bzw. 80 keV erzeugt werden. Der

Strahlstrom konnte zwischen 1 und 51A eingestellt werden. Am Ende der Elektronenkanone befand sich eine Spule. Durch Anlegen einer Spannung (6V) an diese Spule wird der Elektronenstrahl so stark abgelenkt, daß dieser nicht mehr in den Kryostaten gelangt. Hieran ist der Belichtungsautomat angeschlossen, somit lassen sich Belichtungszeiten von 1/10 - 100 sec. einstellen.

Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich zum Nachweis der Beugungsbilder eine Transfaseroptik (Fa. Zeiss), es handelt sich hierbei um eine Bleiglasplatte, die auf der Vakuumseite mit einem fluoreszierenden Material beschichtet ist. Die Beugungsringe lassen sich damit direkt mit dem Auge betrachten. Die Beugungsbilder konnten ferner mit Hilfe einer Sofortbildkamera oder mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen werden. Im ersten Fall wurde das Filmmaterial mit Hilfe einer Klappmechanik direkt auf den Leuchtschirm gepreßt. Die Belichtungszeit wurde experimentell ermittelt und am oben beschriebenen Belichtungsautomaten eingestellt. Ferner standen zwei verschiedene CCD-Kameras zur Verfügung, die mit einer speziellen Halterung im Abstand von ca. 140 mm vom Schirm angebracht wurden.

Die ersten Experimente wurden mit der Sofortbildkamera durchgeführt, die Bilder wurden nachträglich für diese Arbeit in den Computer eingelesen. Später stand die CCD-Kamera VS 450 (Fa. Stemmer) zur Verfügung. Sie hatte eine Lichtempfindlichkeit von 5 mLux. Anschließend wurde die CCD-Kamera Vario Cam (Fa. PCO Computer Optics) verwendet, welche Belichtungszeiten bis zu 40 sec. ermöglichte, damit wurde eine Lichtempfindlichkeit von 80 lLux erreicht. In der Regel genügten bei dieser Kamera aber bereits Belichtungszeiten von 0,6 sec. (Aufsummation von 16 Videobildern). Die Bilder wurden im Computer mit der Bildverarbeitungskarte DT 2862-SQ-50Hz (Fa. Data Translation) eingelesen.

Diese Bildverarbeitungskarte hat eine Auflösung von 512 x 512 Bildpunkten, mit 256 Graustufen und liefert quadratische Pixel. Zur Auswertung stand das Computerprogramm Image-Pro-Plus (Fa. Media Cybernetics) zur Verfügung. Mit diesem Programm ist es möglich, ein Intensitätsprofil der Beugungsbilder zu machen. Die Ringdurchmesser ließen sich so recht einfach ermitteln. Die Apparatur- und Kamerageometriefaktoren wurden mit Hilfe einer Au-Eichprobe ermittelt. Die Kamera VS 450 erfaßte einen Bereich von ca. 28 x 28 mm auf dem Leuchtschirm, dies entspricht 18,282 Bildpunkten/mm. Die Kamera Vario Cam erfaßte ca. 25 x 25 mm, dies entspricht 20,134 Bildpunkten/mm [Ruther 93].

5 Experimentelle Ergebnisse und deren Diskussion

5.1 Amorphisierung der Legierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2

Es wurde in dieser Arbeit die Amorphisierung dünner metallischer Filme untersucht. Zur genaueren Charakterisierung ihrer physikalischen Eigenschaften mit Hilfe der PAC-Methode wurden die Proben mit ^{111}In implantiert. Damit die radioaktive Sonde nicht als Fremdatom im Film wirkt, wurden metallische Systeme gewählt, welche Indium bereits enthalten. So können die ^{111}In -Atome substitutionell in das Metallgitter eingebaut werden. Daher wurden die Legierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 für die Untersuchungen herangezogen.

5.1.1 Die Wahl der Schichtdicke

Für die Experimente stand der Schwerionenbeschleuniger zur Verfügung, welcher zur Bestrahlung mit Edelgasen und zur Implantation der ^{111}In -Sonden benutzt wurde. Die einfach geladenen Ionen konnten mit einer Energie zwischen 30 keV und 350 keV beschleunigt werden. Dies legt bereits die Wahl der Schichtdicken der zu untersuchenden Legierungen fest. Einerseits sollten die Schichtdicken nicht zu groß sein, damit bei der Bestrahlung mit Edelgasionen diese Schicht vollständig durchqueren, also möglichst wenige Edelgasionen im Film implantiert werden. Andererseits muß die Filmdicke groß genug sein, um die Sondenatome (mit einer geringeren Ionenenergie) fast vollständig im zu untersuchenden Film implantieren zu können. Um hierzu den Bereich für die Schichtdicken festlegen zu können, wurden Ionenreichweitenprofile mit dem Computersimulationsprogramm TRIM berechnet. Die Ionenreichweiten zu den gewählten Schichtdicken und den zahlreichen Ionensorten finden sich im Anhang in Tab. 7.1. Aus den verschiedenen Rechnungen ergab sich eine ideale Schichtdicke von etwa 30 nm. Diese Dicke wurde, bis auf zwei Ausnahmen, bei allen zu untersuchenden Filmen angestrebt.

Eine Dicke von 30 nm lag auch für Untersuchungen mit der Transmissions-elektronenbeugung im idealen Bereich. Um gut sichtbare und scharfe Reflexe bei kristallinen Filmen sehen zu können, ist eine minimale Schichtdicke notwendig, damit genügend Beugungsebenen für die Braggreflexion zur Verfügung stehen. Ferner muß die Energie des Elektronenstrahls groß genug sein, um durch den Film durchdringen zu können, da mit dem Debye-Scherrer-Verfahren gearbeitet wurde. Experimentell ergaben sich gute Reflexe bei einer Schichtdicke zwischen 20 - 60 nm.

Für Dickenwerte oberhalb von 50 nm nimmt die Intensität der Reflexe bei einer Elektronenenergie von 50 keV deutlich ab. Für die Experimente war daher eine Elektronenenergie von 80 keV geeigneter.

Zur Amorphisierung der Filme mittels Edelgasbestrahlung war eine Ionenenergie von 350 keV praktisch. Bei Bestrahlungen mit Xe^{2+} -Ionen, betrug die Ionenenergie 700 keV.

Bei der Implantation der radioaktiven ^{111}In -Sonden in die Filme sollte die Ionenenergie nicht zu klein gewählt werden, um den Ionenstrahl mit Hilfe der Ionenoptik noch einigermaßen fokussieren zu können. Es wurden hierbei Ionenenergien zwischen 40 keV und 80 keV gewählt. Aus Tab. 7.1 (Anhang) ist ersichtlich, daß bei der hier gewählten Ionenenergie zwischen 90 - 99 % der zu implantierenden ^{111}In -Sonden auch tatsächlich in den Film implantiert wurden. In Abb. 2.2 sind die entsprechenden Ionenimplantationsprofile gezeigt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Schichtdicke eines dünnen Films zu messen. Hier wurden die Schichtdicken während des Aufdampfens auf das gekühlte Glassubstrat (77 K), über den elektrischen Widerstand R der aufgewachsenen Filme bestimmt.

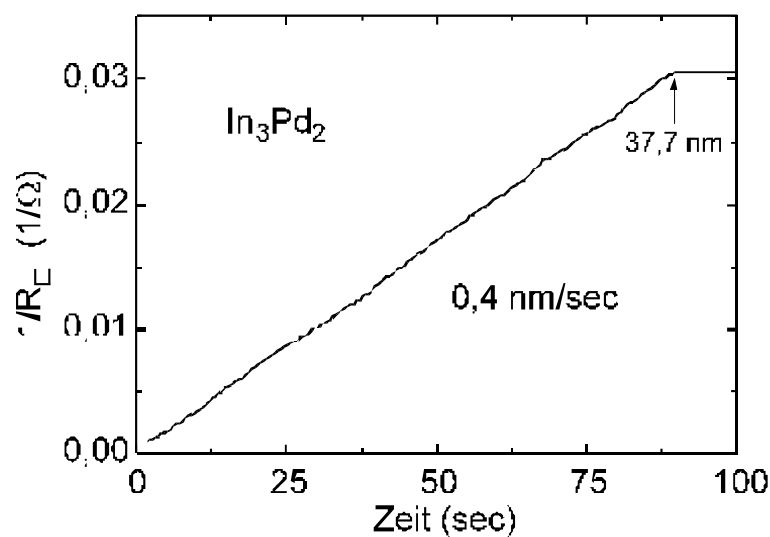


Abb. 5.1 Filmwachstum über der Zeit, während des Aufdampfens auf das bei 77 K gekühlte Glassubstrat. Der Filmwiderstand wurde auf eine Probenfläche von 1 cm auf 1 cm normiert

Hierbei ergibt sich die Schichtdicke d zu

$$d = \rho \cdot \frac{l}{b} \cdot \frac{1}{R} = \rho \cdot \frac{1}{R_0} \quad . \quad (5.1)$$

Abb. 5.2 zeigt das Filmwachstum über der Zeit, wobei hier der Kehrwert des normierten Filmwiderstand $1/R$ aufgetragen wurde. R gibt den Filmwiderstand eines Filmes mit den Kantenlängen 1 cm auf 1 cm an.

Das Pulver der Ausgangslegierung In_3Pd_2 fiel gleichmäßig auf das glühende Schiffchen. Die Schichtdicke wuchs somit in der Regel auch sehr gleichmäßig auf. Es wurden Aufdampfraten zwischen 0,1 - 1,5 nm/sec gewählt. Die Linearität der Aufdampfkurve zeigt deutlich, daß oberhalb einer Schichtdicke ab ca. 2 nm, bei dieser Legierung bereits keine Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Schichtdicke vorliegt.

Die Filme wuchsen amorph auf, was durch die anschließende Transmissionselektronenbeugung bestätigt wurde. Es wurde somit zur Dickenbestimmung zunächst der spezifische elektrische Widerstand von $\rho_a = 74,5 \mu\Omega\text{cm}$ für amorphes AuIn_2 , $\rho_a = 71 \mu\Omega\text{cm}$ für In_3Pd und $\rho_a = 126 \mu\Omega\text{cm}$ für In_3Pd_2 benutzt.

Der Wert für den spezifischen elektrischen Widerstand für die Legierung AuIn_2 wurde von W. Miehe [Miehe 92] angegeben. E. Compans und P Häussler geben hier einen Wert von $\rho_a = 95 \mu\Omega\text{cm}$ für AuIn_2 [Compans 82, Häussler 83] an. Der höhere Wert ist möglicherweise durch die Schichtdickenbestimmung zu erklären. Compans bestimmte die Dicke seiner Filme nach der Methode von Tolansky [Tolansky 48]. Die so gemessenen Schichtdicken können je nach Material und Dicke um 10 - 50 % über der Dicke die vom Schwingquarz angegeben wird liegen. Oft ist dafür eine bis zu 10 nm dicke Restgasschicht auf dem Substrat verantwortlich [Bassewitz 64].

Die Werte für die Legierungen In_3Pd und In_3Pd_2 wurden zuvor in einer separaten Aufdampfanlage bestimmt. Die Filme, die zu Referenzmessungen in dieser Aufdampfanlage hergestellt wurden, wurden bei 77 K aufgedampft. Die Schichtdicken konnte hier während des Aufdampfens mit einem Schwingquarz kontrolliert werden. Aus der vierpunktmäßigen Messung des elektrischen Widerstandes und der Schichtdicke durch den Schwingquarz und der Probengeometrie ergab sich somit der spezifische elektrische Widerstand der amorphen Metallegierung, der Wert der bis 320 K getemperten und auskristallisierten Legierungen, sowie die Steigung der kristallinen Legierung beim Wiedereinkühlen (s.u.).

Während des Aufdampfen wurde die Schichtdicke zunächst aus dem elektrischen Widerstand, wie oben beschrieben, bestimmt. Anschließend wurde nach dem Austempen und Wiedereinkühlen der Filme deren Steigung $\Delta R/\Delta T$ aus dem Verlauf ihrer Widerstandskurve bestimmt. Damit kann mit einer Methode nach W. Buckel und R. Hilsch [Buckel 52] die Filmdicke berechnet werden

$$d = \frac{\Delta \rho / \Delta T}{\Delta R / \Delta T} \cdot \frac{l}{b} \quad . \quad (5.2)$$

Für die Legierung AuIn_2 wurde $\Delta \rho/\Delta T = 0,027 \mu\Omega\text{cm/K}$ angenommen [Jan 63]. Die Werte zur Dickenbestimmung von In_3Pd , $\Delta \rho/\Delta T = 0,037 \mu\Omega\text{cm/K}$ und von In_3Pd_2 , $\Delta \rho/\Delta T = 0,0133 \mu\Omega\text{cm/K}$ wurden mit einer Referenzmessung in der separaten Aufdampfanlage mit Hilfe des Schwingquarzes bestimmt [Ruther 93].

Die Schichtdicke dieser Filme wurde mit einer interferometrischen Meßmethode nach Tolansky und mit Hilfe eines mechanischen Schichtdickenmeßgerätes Tencor P-2 nachträglich überprüft. Ferner wurde zu einem AuIn_2 Film, der im Bestrahlungskryostaten aufgedampft wurde, Glasplättchen gleichzeitig mitbedampft, so daß auch hieran hinterher eine Überprüfung der Schichtdicke mit Hilfe der Methode nach Tolansky gemacht werden konnte. Die Schichtdicken nach der Tolanskymethode lagen um bis zu 20 % höher als die Dicke die vom Schwingquarz angezeigt wurde. Bei den Schichtdicken, die mit Hilfe des Tencor P-2 überprüft wurden, zeigte sich, daß sie um bis zu 50 % höher lagen, als sie vom Schwingquarz angenommen wurden. Dennoch wurde, um eine Konsistenz auch mit anderen Arbeitsgruppen zu erreichen, generell die vom Schwingquarz ermittelten Dicken benutzt.

5.1.2 Amorphisierung durch abschreckende Kondensation

Die Ausgangslegierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 wurden auf gekühlte Glassubstrate und gleichzeitig auf die gekühlten Kohlehäutchen für die Elektronenbeugung aus der Dampfphase kondensiert. Die Substrattemperatur betrug 4,2 K bzw. 77 K, in beiden Fällen wuchsen diese Legierungen amorph auf.

Die Filme wurden anschließend bis zu einer Temperatur von max. 380 K getempert. Abb. 5.3 zeigt die Temperkurven von exemplarisch ausgewählten AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 Filmen, welche bei einer Temperatur von 77 K präpariert wurden. Man sieht deutlich, daß der Filmwiderstand bis zur Kristallisationstemperatur T_{kr} fast konstant auf dem amorphen Wert bleibt. Die Kristallisation der Filme zeigt sich durch einen scharfen Abfall des elektrischen Widerstandes. Die Kristallisationstemperatur T_{kr} ist durch die Temperatur, bei der der Widerstandsabfall auf die Hälfte der Sprunghöhe abgefallen ist definiert. Die Breite des Sprunges beträgt zwischen 10 K und 18 K. Zu höheren Temperaturen erniedrigt sich der elektrische Widerstand weiterhin. Dies kann einerseits auf das Ausheilen von Gitterdefekten, andererseits auch auf Kornwachstum zurückgeführt werden.

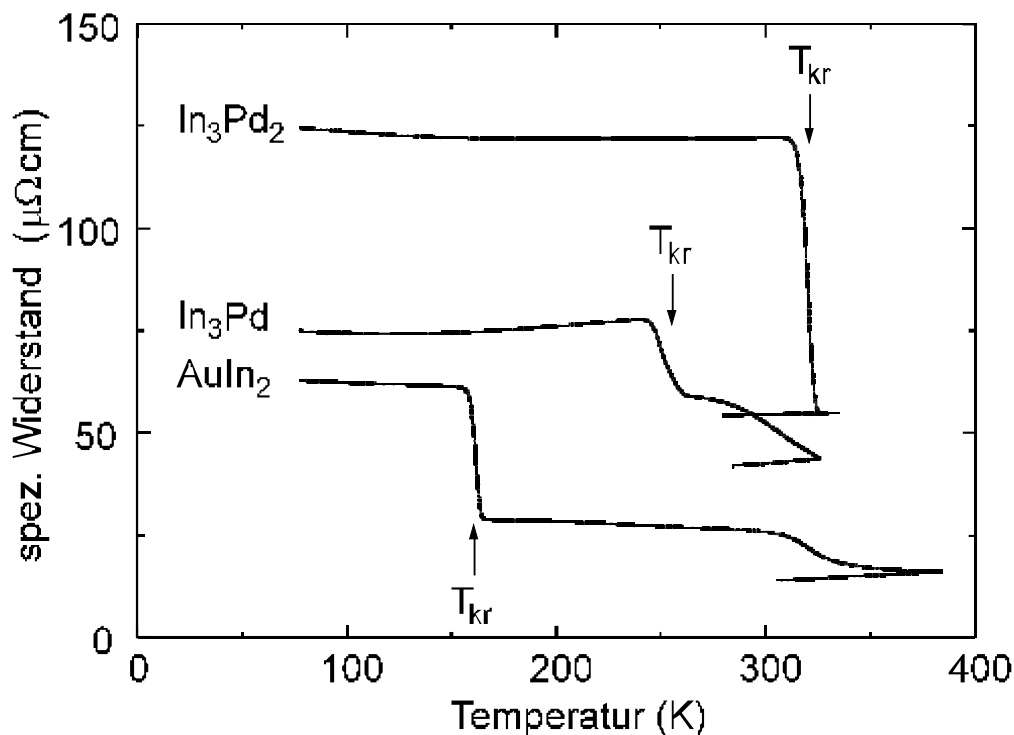


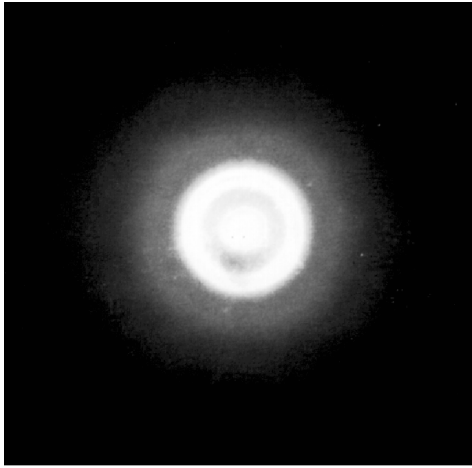
Abb. 5.4 Temperkurven von AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 Filmen, die bei 77 K aufgedampft wurden

In Tab. 5.1 sind die Zahlenwerte für den spezifischen elektrischen Widerstand im amorphen Zustand ρ_a , sowie im kristallinen Zustand ρ_{kr} bei 300 K, als auch die Kristallisationstemperatur T_{kr} und die Steigung des elektrischen Widerstandes beim Wiedereinkühlen im Bereich von 120 K - 310 K $\Delta\rho/\Delta T$ für die untersuchten Filme eingetragen. Ferner findet man in ihr die gefundenen Übergangstemperaturen zur Supraleitung im amorphen- $T_c(a)$ als auch im kristallinen Zustand $T_c(kr)$.

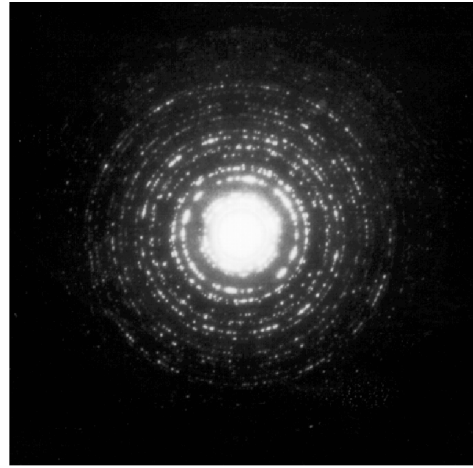
Tab. 5.2 Zusammenstellung der Materialkonstanten für die untersuchten Filme, eigene Messungen und Werte aus *[Jan 63] und **[Ruther 93]

Die Proben konnten im Bestrahlungskryostat bis auf 1,27 K gekühlt werden. Hierbei konnte für die Legierung In_3Pd_2 weder im amorphen- noch im kristallinen Zustand ein Übergang zur Supraleitung festgestellt werden. Bei AuIn_2 ließ sich die Übergangstemperatur zur Supraleitung im amorphen Zustand bestimmen. Bestrahlt man kristallines AuIn_2 mit Ionen, so kann ab einer bestimmten Ionenfluenz Φ an dieser Verbindung die Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c gemessen werden. Extrapoliert man dieses Verhalten nach $T_c(\Phi=0)$, so findet man einen rechnerischen Wert von $T_c = (0,31 \pm 0.17)$ K. Dieser Wert ist natürlich mit großer Zurückhaltung zu verstehen, er liegt aber in guter Übereinstimmung zu den Werten die für Bulkproben mit T_c zwischen 204 und 210 mK [Bucher 74, Soulen 78, Vechten 83] angegeben werden.

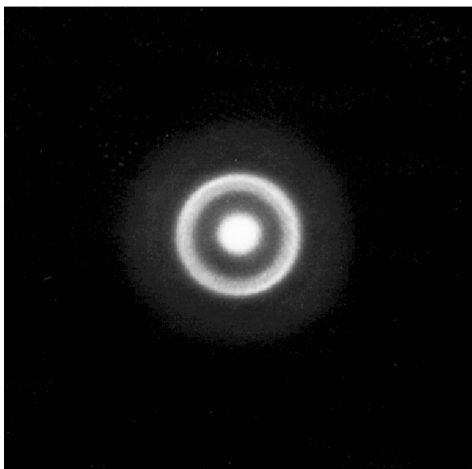
Es wurden von den Filmen im Anschluß an das Aufdampfen und nach dem Tempern Elektronenbeugungsbilder in den verschiedenen Versuchsstadien aufgenommen, um Aussagen über die Struktur der Filme machen zu können.



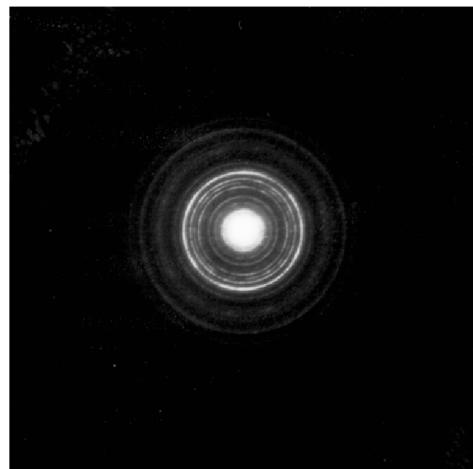
AuIn₂ amorph (77 K)



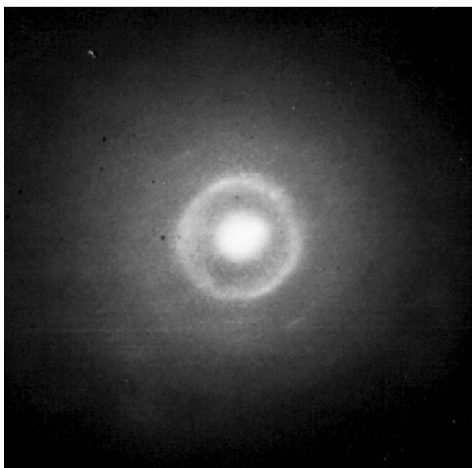
AuIn₂ kristallin



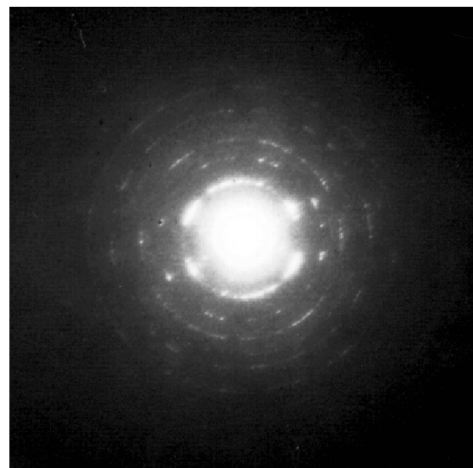
In₃Pd amorph (4,2 K)



In₃Pd kristallin



In₃Pd₂ amorph (77 K)



In₃Pd₂ kristallin

Abb. 5.5 Transmissionselektronenbeugungsbilder von Filmen der Legierungen AuIn₂, In₃Pd und In₃Pd₂ im amorphen Zustand bei 4,2 K bzw. 77 K und im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur aufgenommen

Im Gegensatz zur Messung des elektrischen Widerstands, welcher eine makroskopische Meßgröße darstellt, bietet die Elektronenbeugung die Möglichkeit, Aussagen über mikroskopische Filmgrößen, wie Elementarzellen, Gitter- bzw. Atomabstände (im amorphen Zustand) machen zu können. Dennoch sind viele Netzebenen, an denen die Elektronen gebeugt werden notwendig, um eine Aussage über die Elementarzellen machen zu können. Die Methode der Elektronenbeugung muß daher in den Bereich zwischen den makroskopischen- und den mikroskopischen Meßmethoden angesiedelt werden.

Direkt nach dem Aufdampfen der Filme liegen die hier untersuchten Legierungen in der amorphen Phase vor. Das Beugungsbild eines amorphen Films zeigt einen hellen runden Fleck des Primärstrahls und den sogenannten amorphen Halo, mit diffusen konzentrischen Ringen. In den Experimenten war praktisch nur der erste breite Ring sichtbar, der zweite breite Ring im doppelten Abstand meist nur sehr schwach. Beim Tempern der Filme bleibt dieses amorphe Elektronenbeugungsbild bis kurz vor dem Tempersprung, der im Abfall des elektrischen Widerstands sichtbar ist, erhalten. Bereits im Tempersprung, wenn der Film auskristallisiert, sind einzelnen Ringe aufgrund der Braggreflexion deutlich zu sehen und bleiben bis zum Ende des Tempersprungs fast unverändert.

In dem Stadium, in dem im Film sowohl eine kristalline, als auch eine amorphe Phase nebeneinander vorliegen, dominiert das kristalline Beugungsbild aufgrund der wesentlich höheren Intensität.

In Abb. 5.6 sind Elektronenbeugungsbilder für die Legierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 sowohl im amorphen- als auch im kristallinen Zustand gezeigt. Die Aufnahmen im amorphen Zustand wurden bei 4,2 K bzw. 77 K, die Aufnahmen im kristallinen Zustand wurden bei Raumtemperatur nach dem Austempen der Filme aufgenommen.

Man sieht bei den linken Bildern deutlich die amorphen Halos um den Primärstrahl herum. Diese zeigen, daß nach der Präparation der Filme bei tiefen Temperaturen diese tatsächlich in der amorphen Phase vorliegen. Nach dem Auskristallisieren der Filme bilden sich deutlich die Braggreflexionen heraus. Die Filme liegen nun in der kristallinen Phase vor.

Nach dem Auskristallisieren liegen diese manchmal als polykristalline Probe vor, was sich in deutlichen durchgehenden Ringen bei den Beugungsbildern zeigt. Dies ist an dem hier gezeigten Beispiel In_3Pd -kristallin zu sehen. Oftmals sind die Filme aber auch texturiert, was sich an Punktreflexen, die auf den ursprünglichen Reflexringen liegen, erkennbar ist. Dies ist an dem hier gezeigten Beispiel AuIn_2 sichtbar. Bei dem hier gewählten Beispiel für die Legierung In_3Pd_2 sieht man eine Mischform der beiden

oben beschriebenen Situationen. Unter texturiert versteht man hier, daß es in der Probe in dem Bereich, der von dem Elektronenstrahl durchstrahlt wird, mehrere Domänen mit einheitlichen Kristallausrichtungen existieren.

Aus den Durchmessern der Beugungsringe lassen sich die d_{hkl} -Werte der vorliegenden Strukturen bestimmen. Diese stimmen mit den bekannten Werten aus Röntgenuntersuchungen überein.

5.1.3 Amorphisierung durch Ionenbestrahlung

Durch die Bestrahlung mit Edelgasionen bei tiefen Temperaturen können kristalline AuIn₂-Filme in die amorphe Phase gezwungen werden, die unterhalb der Kristallisationstemperatur stabil ist [Miehle 91, 92]. Bei PAC-Experimenten an einem In/Pd System wurden auf die (100)-Oberfläche eines Palladium-Einkristalls bei 77 K 100 Monolagen Indium aufgedampft. Nach dem Anlassen des Systems auf 200 K lieferten die PAC-Spektren deutliche Hinweise auf eine amorphe Grenzschicht [Runge 92]. Weiterführende Experimente zeigten, daß es sich hierbei um die amorphe Legierung In₃Pd handelte [Fink 93]. Nach einer empirischen Regel [Ziemann 85, Schmid 85] sollte es dann auch möglich sein, dieses System mit Hilfe der Tieftemperaturionenbestrahlung zu amorphisieren.

Es wurde an dem System AuIn₂ bereits gezeigt, daß bei der Ionenbestrahlung der Film kontinuierlich von dem kristallinen in den amorphen Zustand übergeht. Es zeigte sich hierbei eine Abhängigkeit von dem gewählten Projektil und der Substrattemperatur während der Ionenbestrahlung. Bei dem leichten Projektil He⁺ wurde der amorphe Endzustand erst bei höheren *dpa*-Werten erreicht, als bei den schwereren Ionen Ne⁺, Ar⁺, Kr⁺ und Xe²⁺. Ferner wurde bereits von W. Miehle [Miehle 91, 92] gezeigt, daß sich das System AuIn₂ (Kristallisationstemperatur 162 K) bei einer erhöhten Substrattemperatur von 125 K nur noch mit schweren Projektilen Kr⁺ und Xe²⁺ amorphisieren läßt.

Dieses Verhalten deutet bereits an, daß der Übergang in die amorphe Phase aufgrund unterschiedlicher, durch die Bestrahlung erzeugte Defekte entsteht. In diesem Zusammenhang steht das Erreichen des amorphen Zustandes über das Aufsummieren von Einzeldefekten bei der Bestrahlung mit He⁺. Dabei könnte es zu einem Überschreiten einer kritischen Defektdichte bzw. einer kritischen Verspannung kommen, welche zum Umkippen in die amorphe Phase führt. Hierzu steht auf der anderen Seite die Amorphisierung mit schweren Ionen über dichte Stoßkaskaden bzw. Spikes.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Amorphisierungsgrad, das Verhältnis von amorphem- zu kristallinem Volumenanteil, im Festkörper zu bestimmen. Im folgenden werden die beiden Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit Verwendung fanden.

Bei der Bestimmung des amorphen Volumenanteils mit Hilfe der elektrischen Widerstandsmessung, wird über den gesamten Film gemittelt, so daß diese Meßgröße als eine makroskopische Methode betrachtet werden muß. Sie eignet sich sehr gut, um

den Amorphisierungsgrad während der Ionenbestrahlung und somit die *dpa*-Abhängigkeit der unterschiedlichen Projektile zu bestimmen.

Mit der Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC) läßt sich ebenfalls der amorphe Volumenanteil der untersuchten Proben bestimmen. Aufgrund der in den Film implantierten Sondenkernen und der kurzreichweitigen Wechselwirkung ist dies eine mikroskopische Meßmethode, die somit zusätzliche Informationen zu signifikanten Störungen in dem Film aufzeigen kann. Daher wurde in dieser Arbeit die PAC als zentrale Meßmethode gewählt. Hiermit lassen sich insbesondere die oben erwähnten Unterschiede, die bei der Bestrahlung mit leichten Projektil gefunden wurden näher untersuchen.

Im folgenden wird zunächst die Amorphisierung von kristallinem AuIn_2 bei 77 K durch die Edelgasionenbestrahlung mit Kr^+ -Ionen und die dabei gefundenen Ergebnisse exemplarisch vorgestellt.

a) Der amorphe Volumenanteil aus makroskopischer Sicht

Nach dem Tempern der Filme bis max. 380 K wurden sie bei tiefen Temperaturen mit Edelgasionen bestrahlt.

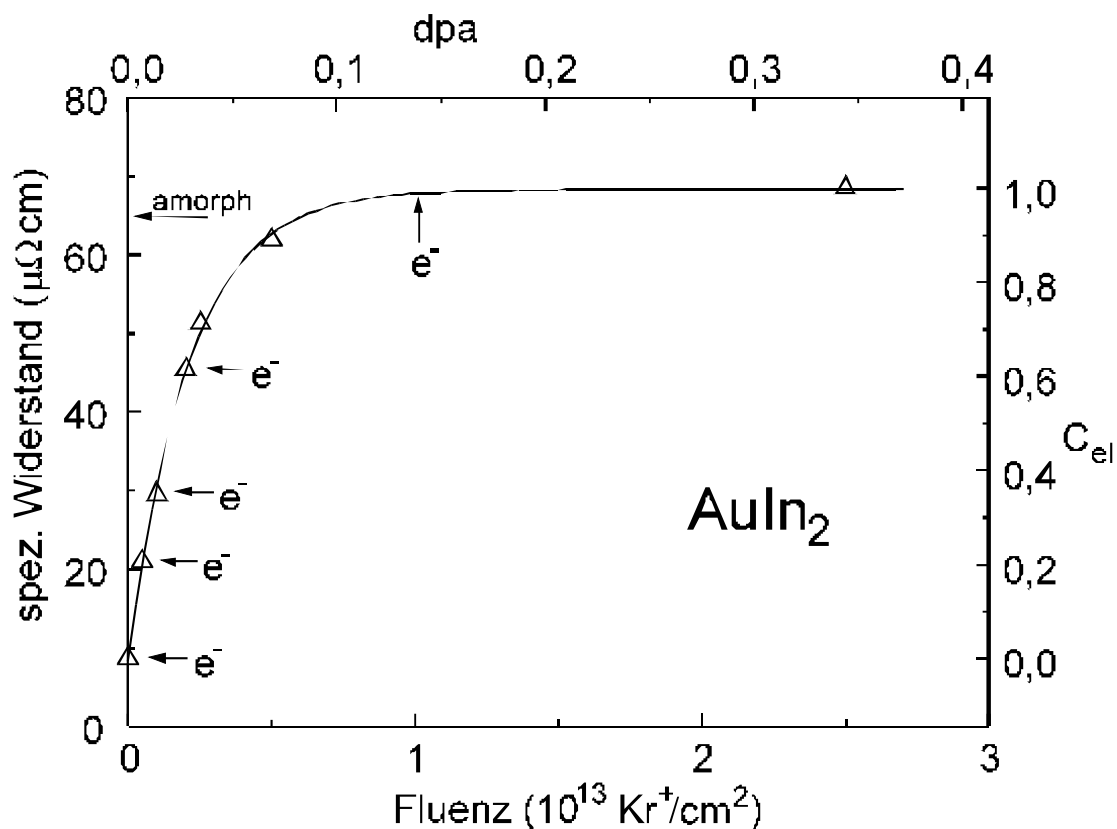


Abb. 5.7 Das Widerstandsverhalten bzw. der amorphe Volumenanteil C_{el} (siehe Text) eines 27 nm dicken $AuIn_2$ -Films unter Kr^+ -Bestrahlung bei einer Substrattemperatur von 77 K

Alle in dieser Arbeit untersuchten Legierungen, $AuIn_2$, In_3Pd und In_3Pd_2 konnten unterhalb einer Temperatur von 77 K durch die Bestrahlung mit He^+ , Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+} schrittweise in die amorphe Phase übergeführt werden. Das Verhalten des elektrischen Widerstandes während der Ionenbestrahlung ist in Abb. 5.8 am Beispiel einer Kr^+ -Bestrahlung bei 77 K von kristallinem $AuIn_2$ gezeigt.

Der elektrische Widerstand R bzw. der spezifische elektrische Widerstand ρ der Filme steigt mit zunehmender Ionenfluenz Φ an und geht schließlich auf einen Sättigungswert, der im wesentlichen dem amorphen Wert nach dem Aufdampfen der Filme entspricht. Meist liegt der Bestrahlungswert etwas höher, als der Wert nach dem Aufdampfen. Der Pfeil im Bild markiert den ursprünglichen amorphen Widerstandswert des Filmes nach der abschreckenden Kondensation. Bestrahlt man die Filme weiter, so steigt der Widerstand nur noch leicht an, dies kann durch den Sputtereffekt erklärt werden. Hat man den amorphen Zustand erreicht, so erzeugt man durch weitere Bestrahlung keine zusätzlichen Defekte.

Dieses Widerstandsverhalten mit Sättigungswert im amorphen Zustand wurde auch bei der Ionenbestrahlung an anderen metallischen Filmen beobachtet. So z.B. an α -Gallium bei Bestrahlung mit 275 - 350 keV Ar^+ [Görlach 81, 82, 83, Habisreuther 91, 92], bei Al_2Au mit He^+ und Ar^+ [Schmid 84, 85] und $AlNi$ durch Xe^+ [Jaouen 87, 91].

Geht man davon aus, daß die Erzeugungsrate amorphen Volumens dem kristallinen Volumen proportional ist, liefert das für $C(\Phi)$ eine Kurve der Form

$$C(\Phi) = a \cdot (1 - e^{-b\Phi}) + c \cdot \Phi \quad (5.3)$$

In einer Vereinfachung kann man annehmen, daß die relative Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands $\Delta\rho$ proportional zum amorphen Volumeanteil C ist. Dann müßte $\Delta\rho(\Phi)$ den selben Verlauf wie $C(\Phi)$ zeigen.

Experimentell wurde an die Ergebnisse aus den elektrischen Widerstandsmessungen eine Exponentialfunktionen der Form

$$\rho(\Phi) = a \cdot (1 - e^{-b\Phi}) + \rho_0 + c \cdot \Phi \quad (5.4)$$

angepaßt.

Der Parameter c beschreibt den kleinen linearen Anstieg des Widerstandes aufgrund des Sputtereffektes. Er konnte in den meisten Fällen auf null gesetzt werden.

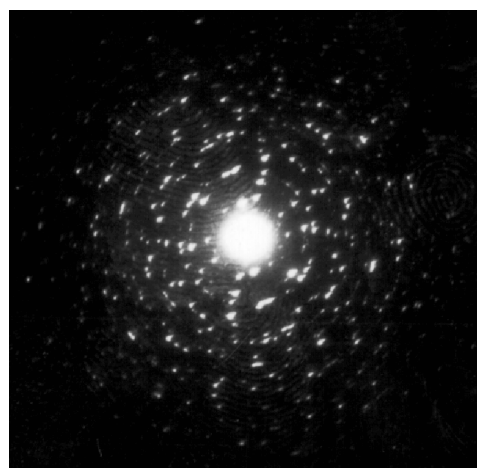
Aus der oben gemachten Annahme ist somit die Änderung des elektrischen Widerstandes während der Amorphisierung durch die Ionenbestrahlung, durch den amorphen Anteil im Film bestimmt. Dieser amorphe Anteil $C_{el}(\Phi)$ wird aus dem Verhältnis der Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes $\Delta\rho$ und der Differenz zwischen amorphem Endwert ρ_a nach der Ionenbestrahlung und dem kristallinen Ausgangswert ρ_0 ermittelt [Jaouen 87]

$$C_{el}(\Phi) = \frac{\Delta\rho}{\rho_a - \rho_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_a - \rho_0} \quad . \quad (5.5)$$

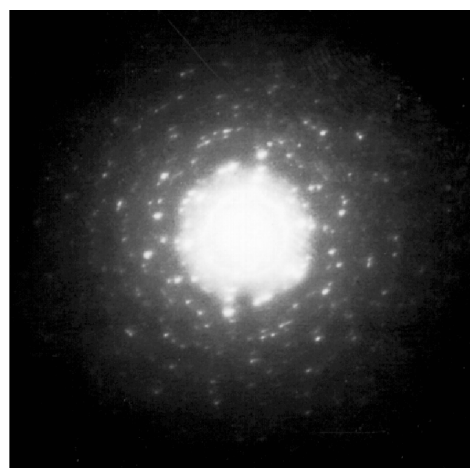
Dieser amorphe Volumenanteil $C_{el}(\Phi)$ entspricht der relativen Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes. Dieser wurde ebenfalls in Abb. 5.9 eingetragen. Zusätzlich wurden bei einem anderen AuIn_2 -Film, der ebenfalls bei 77 K abschreckend kondensiert, getempert und anschließend mit Kr^+ -Ionen bestrahlt wurde, Elektronenbeugungsbilder bei unterschiedlichen Amorphisierungsgraden aufgenommen. In Abb. 5.10 wurden die Fluenzschritte mit „e“ gekennzeichnet, an denen die entsprechenden Elektronenbeugungsbilder aufgenommen wurden.

In Abb. 5.11 sind diese Elektronenbeugungsbilder zu sehen. Deutlich kann man im ersten Bild die Punktreflexe des kristallinen AuIn_2 sehen. Der amorphe Halo dominiert bereits bei kleinen Ionenfluenzen, bis schließlich bei vollständiger Amorphisierung des Films die Punktreflexe gänzlich verschwinden. Der Film wurde nach der Amorphisierung bis 380 K getempert. Er kristallisierte bei einer Temperatur von 162 K aus. Dies zeigt sich einerseits durch einen scharfen elektrischen Widerstandsabfall, andererseits durch das Verschwinden des breiten Halos, bzw. durch die Beugungsreflexe der kristallinen Struktur, die sich bei den Elektronenbeugungsbildern zeigt. Diese bilden sich bereits während der Kristallisation bei ca. 162 K vollständig aus. Die letzte Aufnahme in Abb. 5.12 wurde bei Raumtemperatur aufgenommen, sie zeigt den auskristallisierten AuIn_2 -Film nach dem Tempern. Man erhält wieder dieselben Punktreflexen wie vor der Ionenbestrahlung.

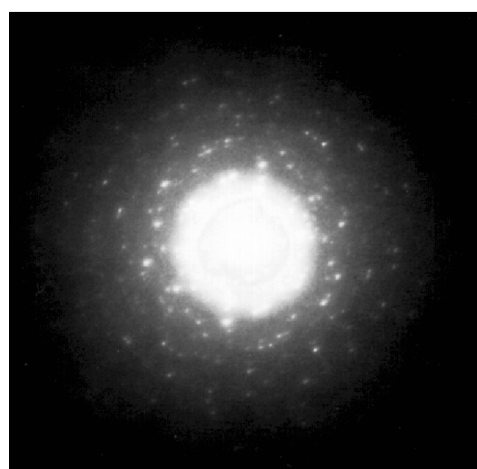
Der Film ist somit wieder im gleichen Zustand wie zuvor. Er konnte nun erneut eingekühlt und wieder mit Edelgasionen amorphisiert werden. Es war daher nicht notwendig, zu jedem Bestrahlungsexperiment einen neuen Film zu präparieren.



AuIn₂ kristallin



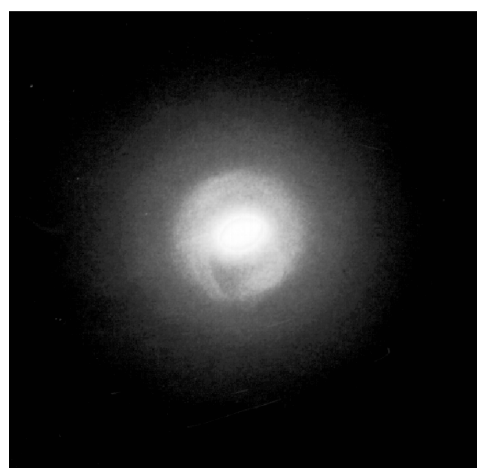
$0,5 \cdot 10^{12} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$



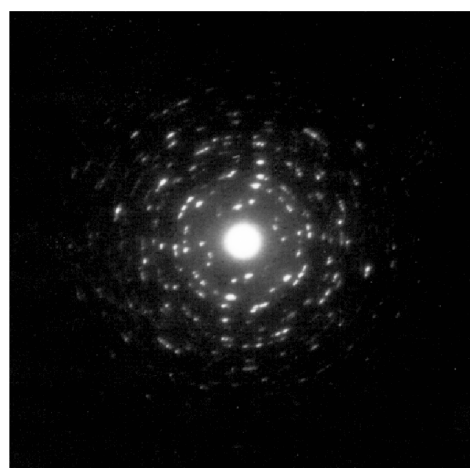
$1 \cdot 10^{12} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$



$2 \cdot 10^{12} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$



$1 \cdot 10^{13} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$



AuIn₂ kristallin

Abb. 5.13 Elektronenbeugungsbilder eines AuIn₂-Films unter Kr⁺-Bestrahlung bei einer Substrattemperatur von 77 K und nach dem Austempen bis ca. 400 K

b) Der amorphe Volumenanteil aus mikroskopischer Sicht

Wie bereits beschrieben, wurde der durch abschreckende Kondensation hergestellte amorphe Film getempert und anschließend in der ^{111}In -Implantationskammer auf einem separaten Probenhalter mit ^{111}In dotiert. Die Filme wurden anschließend wieder in den Tieftemperaturkryostaten eingebaut und bis ca. 380 K getempert. Hierdurch wurde der Strahlenschaden im Film aufgrund der Implantation, der durch einen geringfügigen elektrischen Widerstandsanstieg beobachtet wurde, ausgeheilt. Anschließend wurden PAC-Spektren bei 77 K im Tieftemperaturkryostaten aufgenommen.

Da sich ^{111}In chemisch wie das natürliche Indium verhält, konnte es beim Tempern die regulären Indiumplätze des Kristallgitters einnehmen. Diese Annahme wird weiter unten noch untermauert.

AuIn_2 :

In Abb. 5.14 sind $R(t)$ -Spektren und deren Fouriertransformierte von kristallinem- bzw. amorphem AuIn_2 gezeigt. An die $R(t)$ -Spektren wurde die Theoriefunktion, wie in Kap. 2 beschrieben angepaßt. Die Bedeutung der einzelnen Terme der Funktion wurde dort beschrieben.

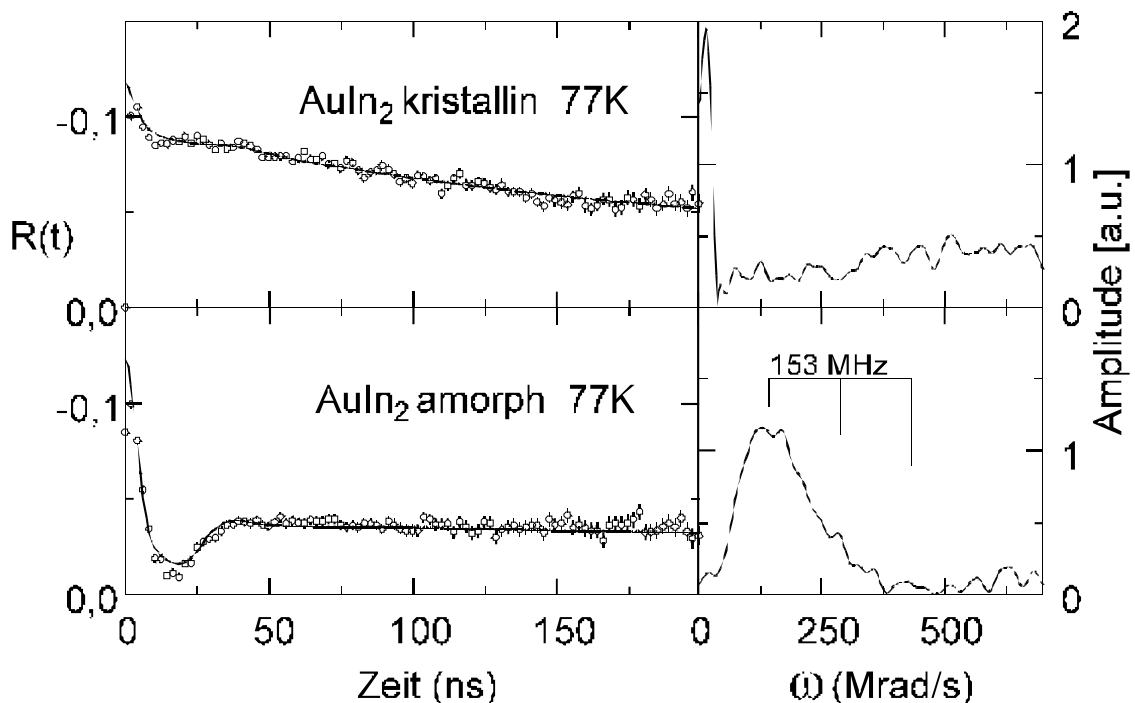


Abb. 5.15 PAC-Spektren von kristallinem- und amorphem AuIn_2 . Die $R(t)$ -Spektren (links) wurden bei 77 K aufgenommen. Rechts sind die dazugehörigen Fouriertransformierten gezeigt

Kristallines AuIn_2 liegt in der kubischen CaF_2 -Struktur vor. Somit sehen die ^{111}In -Sondenkerne auf den regulären Gitterplätzen keinen elektrischen Feldgradienten (EFG). Dies äußert sich im $R(t)$ -Spektrum durch ein konstantes $R(t)$ -Signal. In der Fouriertransformierten sind somit auch keine Frequenzen sichtbar [Keppner 86].

Da im Experiment ein dünner Film untersucht wurde und außerdem kleinere Defekte und Verspannungen im Film noch nicht vollständig ausgeheilt waren, ist die kubische Gitterstruktur nicht perfekt. Dadurch liegt eine schwache Dämpfung des Korrelationssignal vor. Für große Zeiten fällt dieses Signal auf den *hard-core*-Wert ab. Da die Fouriertransformation nur bis zu endlichen Zeiten berechnet wurde, zeigt sich in ihr ein hohes Signal bei sehr kleinen Werten, welches natürlich keiner echten Frequenz im $R(t)$ -Spektrum entspricht.

Eine Dämpfung des Korrelationssignal aufgrund von diffundierenden Sondenkernen innerhalb des Meßzeitraums (85 ns) für eine Koinzidenz, kann ausgeschlossen werden, da einerseits dann das Korrelationssignal für große Zeiten gegen null gehen müßte, andererseits ist dies bei einer Temperatur von 77 K auch nicht zu erwarten.

Nach der Ionenbestrahlung bei 77 K mit einer Fluenz von $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ Xe^{2+} -Ionen, zeigte der jetzt amorphe AuIn_2 -Film ein völlig verändertes Korrelationsspektrum. In Abb. 5.16 ist dieses $R(t)$ -Spektrum unten zu sehen. Es zeigt deutlich das für amorphe Systeme typische Verhalten. Für kurze Zeiten fällt das Korrelationssignal steil ab und steigt anschließend auf den *hard-core*-Wert wieder an. Im amorphen AuIn_2 liegt nun ein EFG vor, dieser variiert allerdings für alle unterschiedlichen Sonden stark. Es liegt eine breite gaußförmige Verteilung der EFG's vor. In der Fouriertransformation sieht man deutlich, daß die drei Frequenzen die bei einem scharfen EFG sichtbar wären, hier stark verbreitert sind und vollständig ineinander laufen. Dieses Verhalten läßt sich durch eine Frequenz von $\nu_Q = 153 \text{ MHz}$ mit starker Dämpfung beschreiben.

Man erhält somit durch anpassen an diese beiden $R(t)$ -Spektren zwei Terme mit unterschiedlichen Gewichtungen f_i . Der eine beschreibt den kristallinen, der andere den amorphen Volumenanteil im Film. Ferner sollten sich zusätzliche, definierte Einzeldefekte im Film durch weitere scharfe Frequenzen identifizieren lassen.

In_3Pd :

Kristallines In_3Pd liegt in der bcc-Struktur vom γ -Messing-Typ vor. Es existieren hier zwei unterschiedliche Indiumplätze mit zwei verschiedenen EFG's. Dies äußert sich im $R(t)$ -Spektrum bzw. in dessen Fouriertransformierter durch zwei Frequenztriplets mit einer Frequenz von $\nu_Q = 60 \text{ MHz}$ und $\nu_Q = 290 \text{ MHz}$.

In Abb. 5.17 sind die $R(t)$ -Spektren und deren Fouriertransformierte von kristallinem- bzw. amorphem In_3Pd gezeigt. An den Amplitudenverhältnissen von 1:2:3 sieht man hier sehr schön, daß die EFG's einen Anisotropiefaktor von $\eta = 0$ haben. Die Tatsache, daß die Signale der beiden verschiedenen Indiumplätze im In_3Pd -Gitter sichtbar sind, zeigt, daß die ^{111}In -Sonden spätestens nach dem Tempern Indiumplätze des Kristallgitters eingenommen haben, wie es auch für das System AuIn_2 angenommen wurde.

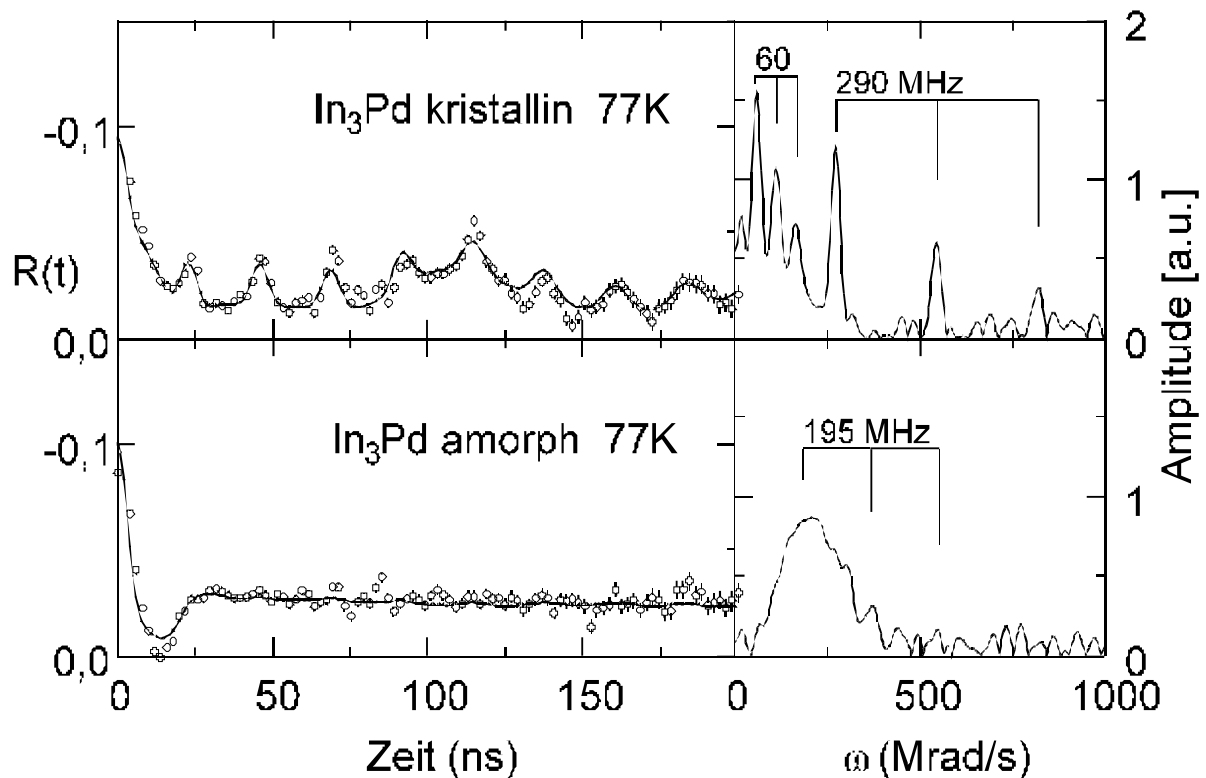


Abb. 5.18 PAC-Spektren von kristallinem- und amorphem In_3Pd . Die $R(t)$ -Spektren (links) wurden bei 77 K aufgenommen. Rechts sind die dazugehörigen Fouriertransformierten gezeigt

Nachdem der Film mit Ar^+ -Ionen mit einer Fluenz von $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ amorphisiert wurde, zeigt sich wieder das für amorphe Strukturen typische Verhalten in den PAC-Spektren, wie es zuvor beim AuIn_2 beschrieben wurde. Es liegt nun ein EFG mit einer breiten Verteilung mit $\nu_Q = 195 \text{ MHz}$ vor.

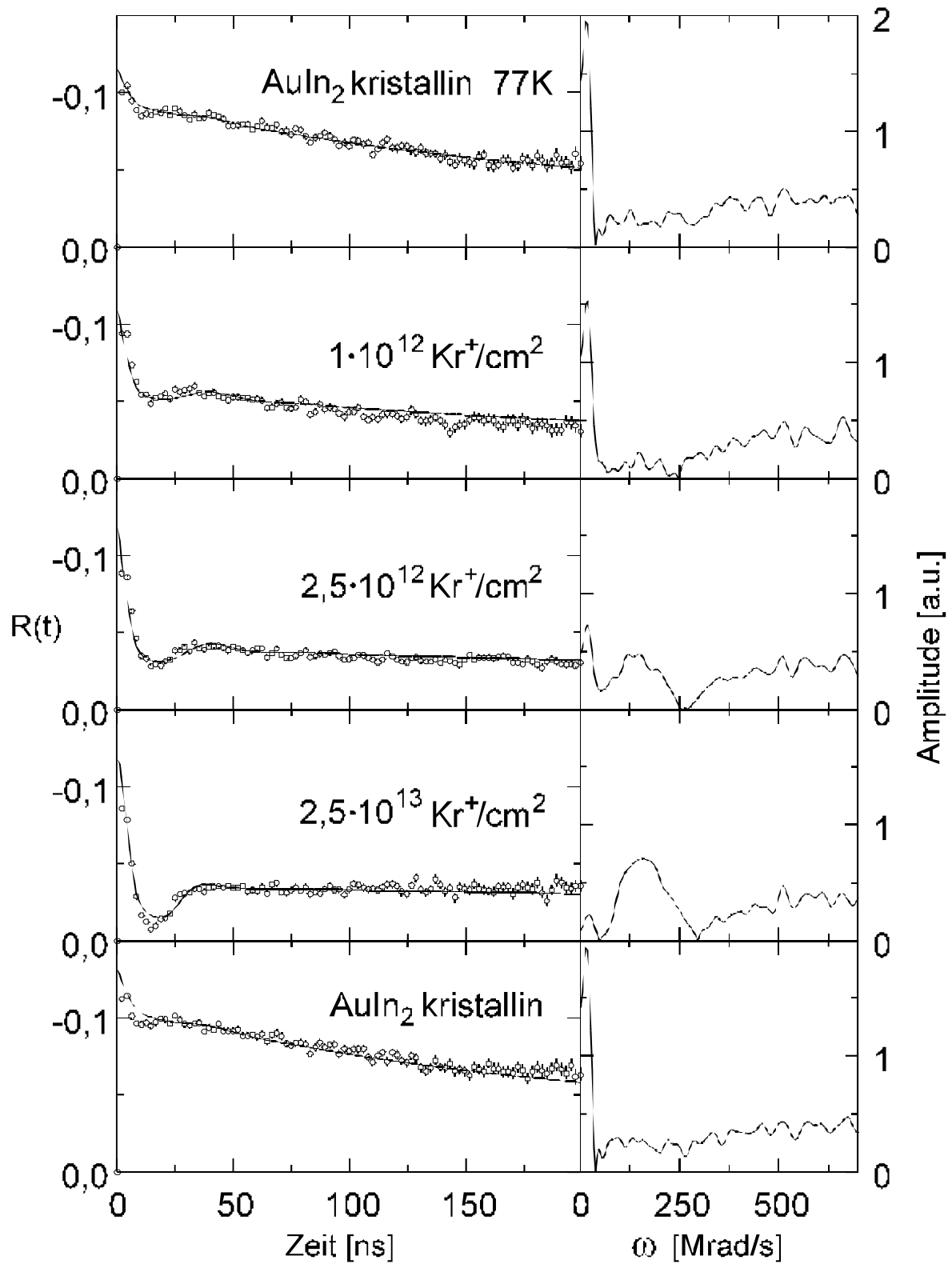


Abb. 5.19 PAC-Spektren von AuIn_2 bei der Amorphisierung mit Kr^+ -Ionen bei 77 K. Das letzte Teilbild zeigt den wieder auskristallisierten Film nach dem Tempern bis 370 K bei Raumtemperatur

AuIn₂:

Einer der AuIn_2 -Filme wurde bei einer Substrattemperatur von 77 K mit Kr^+ -Ionen amorphisiert. Abb. 5.20 zeigt die entsprechenden Korrelationsspektren und deren Fouriertransformierte nach den einzelnen Bestrahlungsschritten. Das Verhalten des elektrischen Widerstandes während der Kr^+ -Bestrahlung desselben Films wurde bereits zuvor in Abb. 5.21 gezeigt. Die entsprechenden Elektronenbeugungsbilder eines vergleichbaren Films unter denselben Versuchsbedingungen wurden in Abb. 5.22 vorgestellt.

Man sieht deutlich an Hand der $R(t)$ -Spektren von Abb. 5.23, wie der Volumenanteil der amorphen Phase während der Kr^+ -Bestrahlung kontinuierlich zunimmt. Dies erkennt man einerseits an der Bildung des für amorphe Strukturen typisch ausgeprägten Minimums im $R(t)$ -Spektrum, andererseits sieht man, wie sich die breite Frequenzverteilung in der Fouriertransformierten ausbildet.

Der Film wurde anschließend an die Amorphisierung bis ca. 370 K getempert und das $R(t)$ -Spektrum des auskristallisierten Films (letztes Teilbild in Abb. 5.24) bei Raumtemperatur aufgenommen. Es zeigt sich wieder dasselbe PAC-Signal wie vor der Bestrahlung. Der Film ist somit wieder im gleichen, nämlich kristallinen Stadium wie vor der Bestrahlung, so wie es auch aus den Widerstandsdaten und den Elektronenbeugungsbildern geschlossen wurde.

An die Spektren für den kristallinen bzw. den amorphen Zustand wurden die entsprechenden Frequenzen und deren Dämpfungen angepaßt. Diese Werte wurden anschließend für ein und denselben Film festgehalten und lediglich deren Anteile $f_i(\Phi)$ nach den einzelnen Bestrahlungsschritten variiert. Diese Vorgehensweise wurde sowohl für AuIn_2 als auch für die Legierung In_3Pd benutzt.

Da allerdings durch die Implantation bedingt auch wenige ^{111}In -Sonden im Substrat und auch in Korngrenzen stecken blieben, wurde der amorphe Volumenanteil C_{PAC} auf den Anfangs- und Endzustand mit

$$C_{\text{PAC}} = \frac{\Delta f_a^f}{\Delta f_a^{\text{max}}} \quad (5.6)$$

normiert. Hierbei bezeichnet Δf_a^f den zunehmenden Anteil der amorphen Frequenzverteilung und Δf_a^{max} den entsprechenden Anteil nach der vollständigen Amorphisierung des Filmes.

In Abb. 5.25 ist das zuvor besprochene Bestrahlungsexperiment von AuIn_2 bei 77 K mit Kr^+ -Ionen aufgetragen. Hierin wurde sowohl der amorphe Anteil C_{el} aus den normierten elektrischen Widerstandsanstieg (offene Symbole) als auch der amorphe Volumenanteil C_{PAC} aus den PAC-Messungen (geschlossene Symbole) aufgetragen.

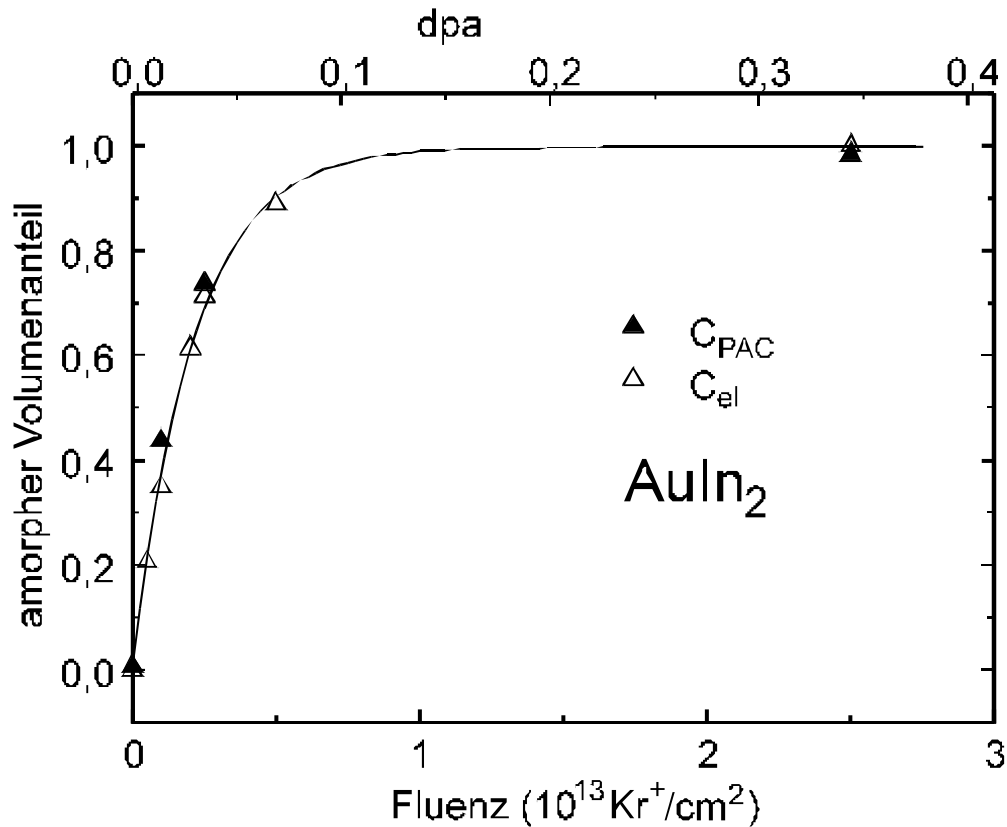


Abb. 5.26 Der amorphe Volumenanteil eines AuIn_2 -Films unter Kr^+ -Bestrahlung bei 77 K. C_{el} aus dem normierten elektrischen Widerstandsanstieg (offene Symbole), C_{PAC} aus den PAC-Messungen (geschlossene Symbole)

Man sieht hier sehr deutlich, daß bei der Kr^+ -Bestrahlung von AuIn_2 sowohl die Daten der makroskopischen als auch der mikroskopischen Meßmethode fast deckungsgleich auf derselben Kurve liegen. Dies ist nicht allgemein so, wurde aber bei der Ionenbestrahlung mit schweren Ionen bei den hier untersuchten Systemen beobachtet.

Zwischenbilanz

Bei der Bestrahlung mit schweren Ionen entstehen, im Vergleich zu den leichten Ionen, ausgeprägte Stoßkaskaden bzw. Spikes. Es wird somit immer ein kleines Volumengebiet im Film auf einmal amorphisiert. Es liegen dann kristalline als auch amorphe Bereiche nebeneinander vor. Da die ^{111}In -Sonden statistisch im Film verteilt

sind, ist der Anteil der Sonden, die eine amorphe bzw. kristalline Umgebung sehen, genau so groß, wie der tatsächliche amorphe bzw. kristalline Volumenanteil.

Bei der Definition des amorphen Volumenanteils aus dem normierten elektrischen Widerstandsanstieg (Gl. 5.7) wurde vernachlässigt, daß die elektrischen Widerstände der kleinen amorphen Bereiche aufgrund der Breite des Films nicht nur in Serie, sondern auch parallel geschaltet sind. Ferner spielen bei der Ermittlung des elektrischen Widerstandes auch die Grenzfläche zwischen amorphem- und kristallinem Bereich eine Rolle. Aber der Vergleich der Ergebnisse zwischen dem Volumenanteil aus den PAC-Messungen mit dem Volumenanteil aus den elektrischen Widerstandsmessungen rechtfertigt die Aussage, daß der normierte elektrische Widerstandsanstieg C_{el} tatsächlich dem amorphen Volumenanteil entspricht.

Die Übereinstimmung zwischen makroskopischen und mikroskopischen Meßgröße liegt zumindest bei der Amorphisierung ausgedehnter Bereiche mittels Stoßkaskaden und Spikes vor.

Im folgenden wird dieses Verhalten und die Abweichungen von diesem bei der Ionenbestrahlung mit unterschiedlichen Projektilmassen diskutiert.

**c) Ionenbestrahlung mit unterschiedlichen Edelgasprojektilen
(ein Vergleich zwischen makroskopischer und mikroskopischer Meßgröße)**

Es wurden AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 -Filme mit verschiedenen Edelgasprojektilen bei 4,2 K bzw. 77 K bestrahlt. Es wurde dabei der elektrische Widerstand gemessen, sowie Elektronenbeugungsbilder und PAC-Spektren aufgenommen. Im folgenden wird nicht auf einzelne Elektronenbeugungssequenzen und PAC-Spektren eingegangen, es werden vielmehr die entsprechenden Ergebnisse untereinander verglichen.

Verwendet man Projektil unterschiedlicher Masse, um die Legierungen zu amorphisieren, so benötigt man eine höhere Ionenfluenz für leichte Projektilen als für schwere. Um den Strahlenschaden der verschiedenen Projektilen untereinander vergleichen zu können, betrachtet man anstelle der Ionenfluenz Φ die Größe der Versetzungen pro Atom, die als *dpa* bezeichnet wird (vgl. hierzu Kap. 2.2).

Im Bild der atomaren Verlagerungen bedeutet ein Wert von 0,2 dpa, daß im Mittel nur jedes fünfte Atom verlagert wurde. Trotzdem findet man bei bestrahlten AuIn_2 -Filmen, daß ab diesem Wert bereits die ursprüngliche kristalline Ordnung in den amorphen Zustand übergegangen ist.

AuIn_2 :

In Abb. 5.27 sind Bestrahlungen verschiedener AuIn_2 -Filme aufgetragen. Zum besseren Vergleich der unterschiedlichen Filme wurde hier der Anstieg des elektrischen Widerstandes auf den jeweiligen Maximalwert im amorphen Endzustand normiert. Es wurde für diese Abbildung die Bestrahlungsexperimente gewählt, bei denen auch die noch später beschriebenen PAC-Experimente durchgeführt wurden.

Man sieht deutlich, daß die normierten elektrischen Widerstandsdaten bei der Bestrahlung mit schweren Ionen Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+} auf fast derselben Kurve liegen, wobei das Bestrahlungsexperiment mit dem leichten Ion He^+ von diesem Verhalten abweicht.

Bestrahlt man AuIn_2 bei noch tieferen Temperaturen, d.h. unterhalb von 10 K, so liegen die elektrischen Widerstandskurven der Ne^+ -, Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^{2+} -Bestrahlungsexperimente sogar exakt auf derselben Kurve [Miehle 92]. W. Miehle verwendete zur Skalierung der unterschiedlichen Projektilen zur Berechnung des nuklearen Energieverlustes (dE/dx) das Computersimulationsprogramm TRIM 87. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den neueren Simulationsprogrammen TRIM 92-95, so zeigt sich, daß die Werte für die He^+ -Bestrahlung nachskaliert werden müssen, (vgl. Anhang). Diese Nachskalierung ist allerdings im Verhältnis zu dem gefundenen

Effekt geringfügig. Zur Amorphisierung von AuIn_2 mit He^+ -Ionen sind, trotz Nachskalierung weiterhin höhere dpa -Werte notwendig als mit den schwereren Ionen.

Dies wird dadurch erklärt, daß hier zwei unterschiedliche Amorphisierungsmechanismen durch die unterschiedlichen Projektilmassen erzeugt werden. Einzeldefekte im Sinne einer Kaskadentheorie können nur dem leichten He^+ -Ion zugeordnet werden, während die schwereren Ionen aufgrund ihrer schnelleren Abbremsung im Film eine hohe Dichte von Stoßkaskaden und somit auch Spikes erzeugen können. Dieses führt dann auch zu einer schnelleren Amorphisierung.

Der amorphe Zustand wird auch bei der Bestrahlung der AuIn_2 -Filme bei einer Substrattemperatur von 77 K erreicht. Die Kurven der schwereren Ionen in Abb. 5.28 liegen nicht so gut aufeinander, wie es für die Bestrahlung bei $T < 10$ K gefunden wurde. Dies liegt einerseits daran, daß bei erhöhter Temperatur bereits kleinere Defekte ausrelaxieren konnten, andererseits wurden die einzelnen Bestrahlungsschritte aufgrund der parallel laufenden PAC-Experimente über einen wesentlich längeren Zeitraum ausgedehnt, dies begünstigte ebenfalls kleinere Relaxationen.

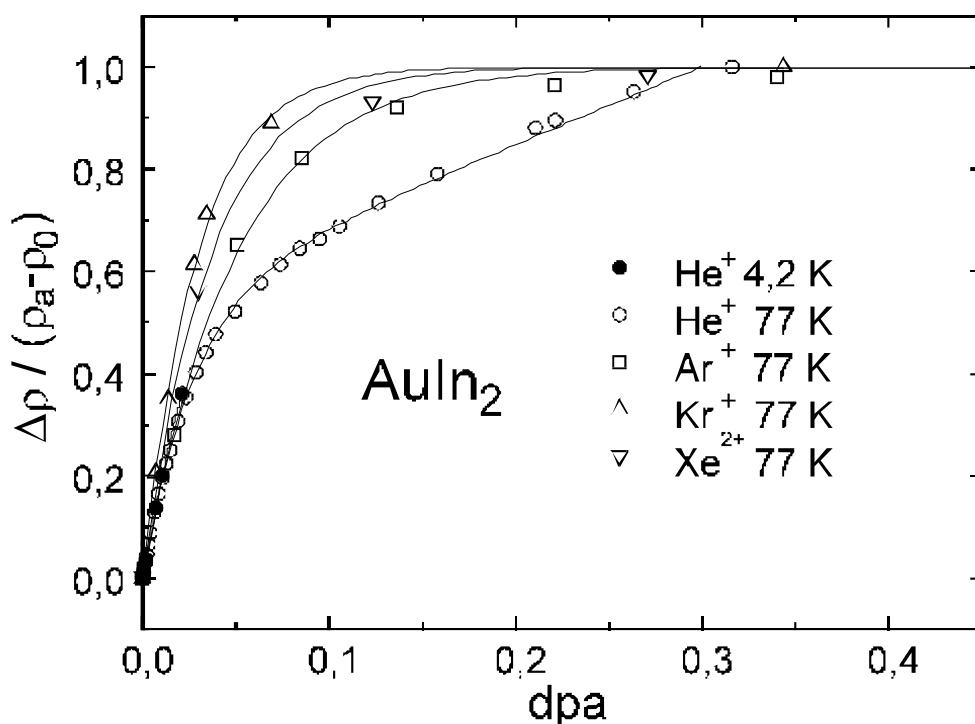


Abb. 5.29 Das Widerstandsverhalten von AuIn_2 -Filmen bei Ionenbestrahlung mit unterschiedlichen Projektilen bei 4,2 K bzw. 77 K

Daß der elektrische Widerstandsanstieg durch die Ionenbestrahlung auf die Amorphisierung des AuIn_2 zurückzuführen ist, konnte durch die parallel laufenden Elektronenbeugungsexperimente bestätigt werden. Die Elektronenbeugungsbilder für

die Kr^+ -Bestrahlung wurden bereits in Abb. 5.30 besprochen. Die Elektronenbeugungsaufnahmen nach den einzelnen Ionenbestrahlungsschritten mit den hier vorgestellten Ionen, zeigten ebenfalls eine kontinuierliche Zunahme des Halos mit gleichzeitiger Abnahme der Intensität der Punktreflexe. Die makroskopische Methode der Elektronenbeugung bestätigte somit das kontinuierliche Anwachsen des amorphen Volumenanteils während der Ionenbestrahlung.

Bei der Analyse der PAC-Spektren zeigte sich ebenfalls das Anwachsen des amorphen Volumenanteils während der Bestrahlung des AuIn_2 -Films mit leichten sowie mit schweren Ionen. Dies äußerte sich im Anwachsen des Anteils an Sondenkernen, die die amorphe Frequenzverteilung in unmittelbarer Umgebung detektierten, mit gleichzeitigem Absinken des Anteils an Sondenkernen, die die kubische, also kristalline Umgebung detektierten.

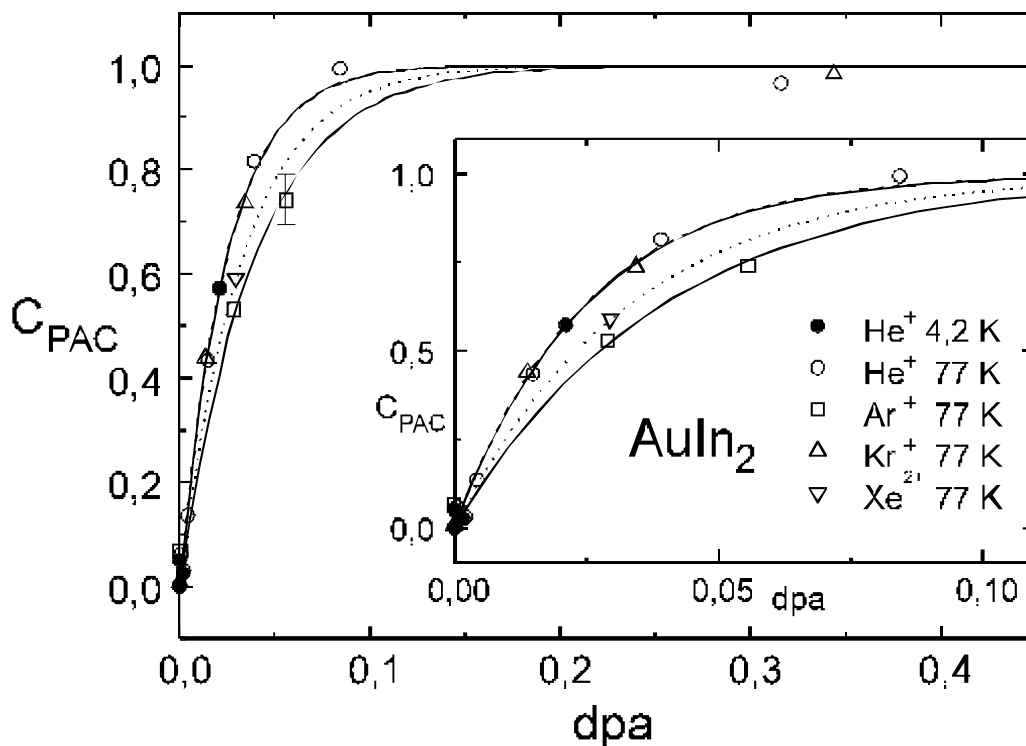


Abb. 5.31 Der amorphe Volumenanteil C_{PAC} aus PAC-Messungen von AuIn_2 -Filmen unter Ionenbestrahlung bei 4,2 K bzw. 77 K

In Abb. 5.32 ist der amorphe Volumenanteil, aus den PAC-Messungen von AuIn_2 , welches mit He^+ bei 4,2 K und 77 K und mit Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+} bei 77 K amorphisiert wurde, aufgetragen. Dieses Bild korreliert mit dem bereits in Abb. 5.33 gezeigten normierten elektrischen Widerstandsanstieg. An die Meßpunkte wurde wieder eine Exponentialfunktion (Gl. 5.8) angepaßt.

Die Endwerte im amorphen Zustand wurden bei den Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+} -Bestrahlungsexperiment bei ca. 0,5 - 0,6 dpa gemessen. Die Meßwerte liegen bereits außerhalb des gewählten Ausschnitt im Bild. Sie wurden aber zur Berechnung der angepaßten Funktion mitbenutzt.

Im Bild befindet sich dieselbe Grafik mit gespreizten Achsen, welche die Messungen bei kleinen Fluenzen besser wiedergibt.

Sehr deutlich wird hier sichtbar, daß die Ergebnisse dieser mikroskopischen Meßmethode alle innerhalb des Fehlerbalkens für die unterschiedlichen Ionensorten denselben Verlauf zeigen. Der Effekt, daß bei der Ionenbestrahlung mit dem leichten He^+ -Ion der elektrische Widerstand der amorphen Phase erst bei höheren *dpa*-Werten erreicht wird, ist in den PAC-Messungen nicht sichtbar. Bereits bei kleinen *dpa*-Werten ist der Anteil an Sonden, die eine amorphe Umgebung detektieren, sowohl bei dem leichten He^+ -Ion, als auch bei den schwereren Ionen etwa gleich groß.

Vergleicht man die gefundenen amorphen Volumenanteile aus den PAC-Messungen C_{PAC} mit denen aus dem normierten elektrischen Widerstandsanstieg C_{el} , so sieht man, daß die Messungen im Rahmen der Fehlerbalken sehr gut auf einer universellen Amorphisierungskurve liegen, mit der Ausnahme des langsameren elektrischen Widerstandsanstiegs bei der Bestrahlung mit den leichten He^+ -Ionen.

Diese Abweichung im elektrischen Widerstandsverhalten bei der He^+ -Bestrahlung von AuIn_2 , wurde in mehreren Experimenten bei 4,2 K bzw. 77 K nachgewiesen. Eine meßtechnisch bedingte Abweichung kann daher ausgeschlossen werden. Bei der Umrechnung der Fluenz in die *dpa*-Werte wurde in beiden Fällen (elektrische Widerstands- und PAC-Messung) dieselben Faktoren benutzt. Ein eventueller Fehler in der Skalierung kann daher keinen Einfluß auf den gefundenen Unterschied zwischen diesen beiden Ergebnissen haben.

Der Unterschied kann daher nur durch die verschiedenen Längenskalen, auf der die beiden Meßgrößen basieren, erklärt werden. Im Fall der Amorphisierung mit den schweren Ionen Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+} werden im Film aufgrund lokaler ausgeprägter Stoßkaskaden und Spikes größere Bereiche schlagartig amorphisiert. Es liegen dann im Film amorphe und kristalline Bereiche gleichzeitig vor. Der elektrische Widerstand wird durch eine Mischung zwischen einem amorphen und kristallinen Film bestimmt. Dieses Verhältnis entspricht dem Anteil an Sondenkernen die sich innerhalb der entsprechenden Phasen befinden.

Hingegen treten bei der Amorphisierung mit dem leichten Ion He^+ mehr Einzeldefekte auf. Da die ^{111}In -Sondenkerne nur die nächste Umgebung, also nur Gitterdefekte oder Gitterverspannungen der eigenen bzw. nächsten Elementarzellen wahrnehmen, können

diese bereits lokal ein amorphes PAC-Signal liefern, obwohl ein einzelnes dieser Gebiete eine sehr kleine Ausdehnung hat. Für den elektrischen Widerstand stellt dieses kleine Gebiet kein amorphes Gebiet, sondern eher eine Störung oder ein größerer Defekt der kristallinen Phase dar.

Ob die He^+ -Ionen bei ihren Stößen einzelne Atome versetzen oder lokale kleinere Gitterversetzungen aufgrund von komplexen Atomversetzungen oder gar eine Amorphisierung von wenigen Elementarzellen bewirken, wird im nächsten Abschnitt, bei der Untersuchung von Bestrahlungsexperimenten mit kleineren Ionenfluenzen diskutiert.

In_3Pd :

Abb. 5.34 zeigt Bestrahlungsexperimente an dem System In_3Pd bei 77 K mit He^+ und Ar^+ -Ionen.

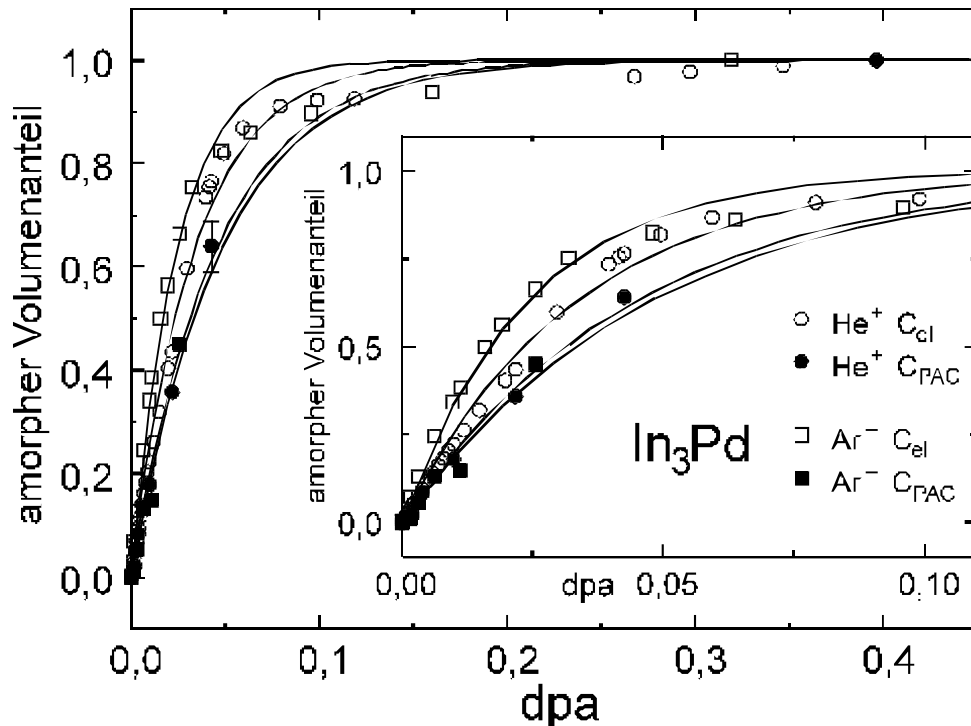


Abb. 5.35 Der amorphe Volumenanteil C_{el} aus dem normierten elektrischen Widerstandsanstieg (offene Symbole) und der amorphe Volumenanteil C_{PAC} aus PAC-Messungen (geschlossene Symbole) von In_3Pd -Filmen unter Ionenbestrahlung bei 77 K

Um den Einfluß von leichten bzw. schweren Projektilen auf die Amorphisierung zu untersuchen, wurde an diesem System exemplarisch die Ionenbestrahlung mit He^+ und Ar^+ bei 77 K untersucht. Die entsprechenden Elektronenbeugungsbilder zeigten während der Ionenbestrahlung den bereits beim System AuIn_2 vorgestellten kontinuierlichen Übergang in die amorphe Phase. In Abb. 5.36 sind die Beugungsbilder der amorphen und der kristallinen In_3Pd -Phase zu sehen.

In Abb. 5.37 wurde dieselbe Skalierung wie in der zuvor gezeigten Abbildung gewählt. Deshalb liegt der amorphe Endwert des Ar^+ -Bestrahlungsexperiments mit 0,6 dpa außerhalb des gezeigten Bereiches, er wurde aber zur Normierung benutzt. Die Grafik innerhalb zeigt den Ausschnitt bei kleineren dpa-Werten. Eingetragen ist hier der amorphe Volumenanteil C_{el} der aus dem normierten elektrischen Widerstandsanstieg bestimmt wurde (offene Symbole) und der amorphe

Volumenanteil C_{PAC} der aus den PAC-Amplituden bestimmt wurde (geschlossene Symbole).

Auffallend ist hier, daß sowohl die elektrischen Widerstandsdaten, als auch die PAC-Daten annähernd auf derselben Kurve liegen. Der beim System AuIn_2 gefundene große Unterschied zwischen den elektrischen Widerstandsdaten und den PAC-Messungen bei der He^+ -Bestrahlung, tritt hier beim System In_3Pd nicht so stark auf. Um In_3Pd mit He^+ - und Ar^+ -Ionen zu amorphisieren, sind in etwa dieselben dpa -Werte notwendig, wie bei der Amorphisierung des Systems AuIn_2 mit schweren Ionen.

Offensichtlich führt die Amorphisierung von In_3Pd mit dem leichten He^+ -Ion zu einem im Vergleich zu AuIn_2 schnelleren Widerstandsanstieg. Dennoch liegt die Kurve des elektrischen Widerstands für das He^+ -Ion leicht unter der für das schwerere Ar^+ -Ion. Der bei AuIn_2 gefundene Effekt deutet sich demnach auch bei dem System In_3Pd an, ist aber nicht so stark ausgeprägt.

In_3Pd_2 :

Abb. 5.38 zeigt die Bestrahlungsexperimente von kristallinem In_3Pd_2 bei 77 K mit verschiedenen Ionensorten. Hier im Bild ist der amorphe Volumenanteil, der durch den normierten elektrischen Widerstandsanstieg bestimmt wurde, aufgetragen. Auffallend ist hier, daß zur Amorphisierung wesentlich höhere dpa -Werte notwendig sind, als bei der Amorphisierung von kristallinem AuIn_2 oder In_3Pd , obwohl die Kristallisationstemperatur von In_3Pd_2 höher ist (330 K statt 160 K bzw. 250 K). Da bei der Ionenbestrahlung mit so hohen dpa -Werten bereits der Sputtereffekt berücksichtigt werden muß, wurden die Kurven auf den durch die angepaßte Funktion bestimmten theoretischen amorphen Endwert ohne Sputtereffekt normiert.

Es wurden an In_3Pd_2 PAC-Experimente mit He^+ - und Kr^+ -Ionenbestrahlung bei 77 K durchgeführt. Die PAC-Signale zeigten zwar einen kontinuierlichen Übergang von einer kristallinen Phase mit definierten Frequenzanteilen zu einer amorphen Phase mit einer typischen Frequenzverteilung. Es lagen aber zu viele zusätzliche Frequenzanteile vor, die weder einer kristallinen noch einer amorphen In_3Pd_2 -Phase zugeordnet werden konnten. Auf eine quantitative Auswertung der einzelnen Volumenanteile mußte daher verzichtet werden.

Da die Filme nur bis ca. 380 K getempert werden konnten und die In_3Pd_2 Filme erst bei ca. 330 K auskristallisierten, wurde wahrscheinlich nicht weit genug über die Kristallisationstemperatur hinweg getempert, so daß noch viele Defekte und Korngrenzen im Film vorlagen. Eine Vielzahl der Sondenatome lag somit vermutlich von vornherein in der Nähe von Defekten bzw. in Korngrenzen. Es kann daher hier

keine Aussage über die dpa -Abhängigkeit des amorphen Volumenanteils gemacht werden.

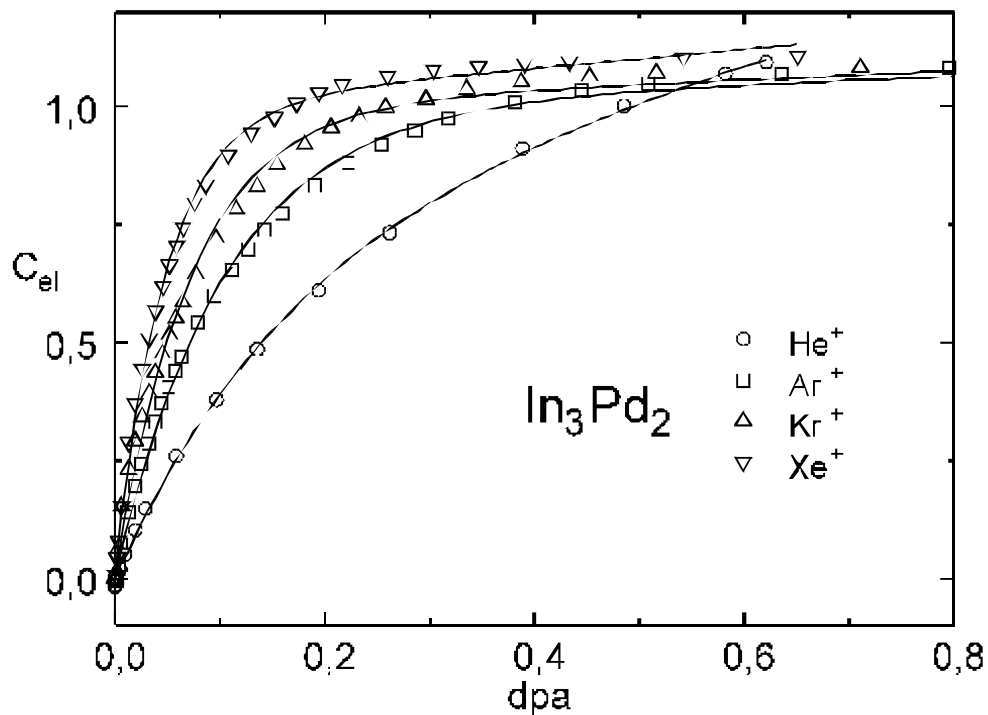


Abb. 5.39 Der amorphe Volumenanteil C_{el} aus dem normierten elektrischen Widerstandsanstieg eines In_3Pd_2 -Films unter Ionenbestrahlung bei 77 K

Es deutet sich aber in den PAC-Spektren für In_3Pd_2 ein kontinuierlicher Übergang in die amorphe Phase an, so wie es für die Systeme AuIn_2 und In_3Pd gefunden wurde. Dies wird durch die entsprechenden Elektronenbeugungsbilder, die ebenfalls während der Amorphisierung von In_3Pd_2 gemacht wurden, bestätigt.

d) Bestrahlung mit kleinen Ionenfluenzen

Kleine Ionenfluenzen bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Filme mit Ionenfluenzen bestrahlt wurden, die klein waren im Vergleich zu den Ionenfluenzen, wie sie zur vollständigen Amorphisierung der Filme benötigt wurden.

Es wurde gezeigt, daß bei der Ionenbestrahlung von AuIn_2 mit dem leichten He^+ -Ion bei 77 K der Anteil der Sondenatome, die ein amorphes Volumengebiet detektieren, schneller mit der Ionenfluenz ansteigt, als der aus den elektrischen Widerstandsdaten berechnete amorphe Volumenanteil. Offensichtlich detektieren die ^{111}In -Sonden bereits lokale Störungen im Kristallgitter, obwohl der elektrische Widerstand, über den gesamten Film gemittelt, keinen entsprechend starken Anstieg an amorphem Volumengebiet bzw. an Streuzentren anzeigt.

Wie sensibel ^{111}In -Sonden auf Bestrahlungsdefekte reagieren können, zeigt folgender Rückblick: Erzeugt man Defekte in kristallinem Gold durch Elektronenbestrahlung, [Deicher 81], oder in kristallinem Kupfer durch hochenergetische Elektronenbestrahlung bzw. durch Ionenbestrahlung [Deicher 82] und tempert die Filme anschließend schrittweise, so zeigt sich das folgende Verhalten in den PAC-Signalen der mit ^{111}In -dotierten Filme. Zunächst detektieren die ^{111}In -Sonden kein Signal, das einem Defekt entsprechen würde. Erst nach dem thermischen Anlassen der Proben werden die Defekte (zunächst die Einzel- und Doppelleerstellen) beweglich und gelangen in die Nähe der Sondenatome. Da das ^{111}In im Gold bzw. Kupfer ein Fremdatom darstellt, lagern sich die Defekte in Sondennähe an. Im PAC-Signal steigt der Volumenanteil, der diesen Defekten entspricht. Weiteres thermische Anlassen der Proben bewirkt, daß die Defekte wieder ausheilen. Es zeigen sich somit in den verschiedenen Temperaturbereichen auch verschiedene Arten von Defekten.

Im AuIn_2 stellt das ^{111}In -Sondenatom hingegen kein Fremdatom dar. Thermisches Anlassen der Probe bewirkt daher nicht, daß sich die einzelnen Defekte, die sich durch die Ionenbestrahlung eventuell gebildet haben, an den Sondenatomen anlagern.

Ein AuIn_2 -Film wurde nun bei 77 K mit einer Fluenz von $2 \cdot 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ (kleine Fluenz im Vgl. zu $2 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{cm}^2$) bestrahlt. Anschließend wurde dieser Film bis 125 K und danach bis 250 K getempert. Nach den beiden Temperschritten wurde jeweils ein PAC-Spektrum bei 77 K aufgenommen. Der Film temperte dabei etwas aus, d.h. der amorphe Volumenanteil aus dem PAC-Signal sank nach jedem der beiden Schritte. Es zeigten sich aber keine definierten Einzeldefekte in Sondennähe, wie es bei den entsprechenden Temperschritten bei den Gold- und Kupfer-Filmen gefunden wurde.

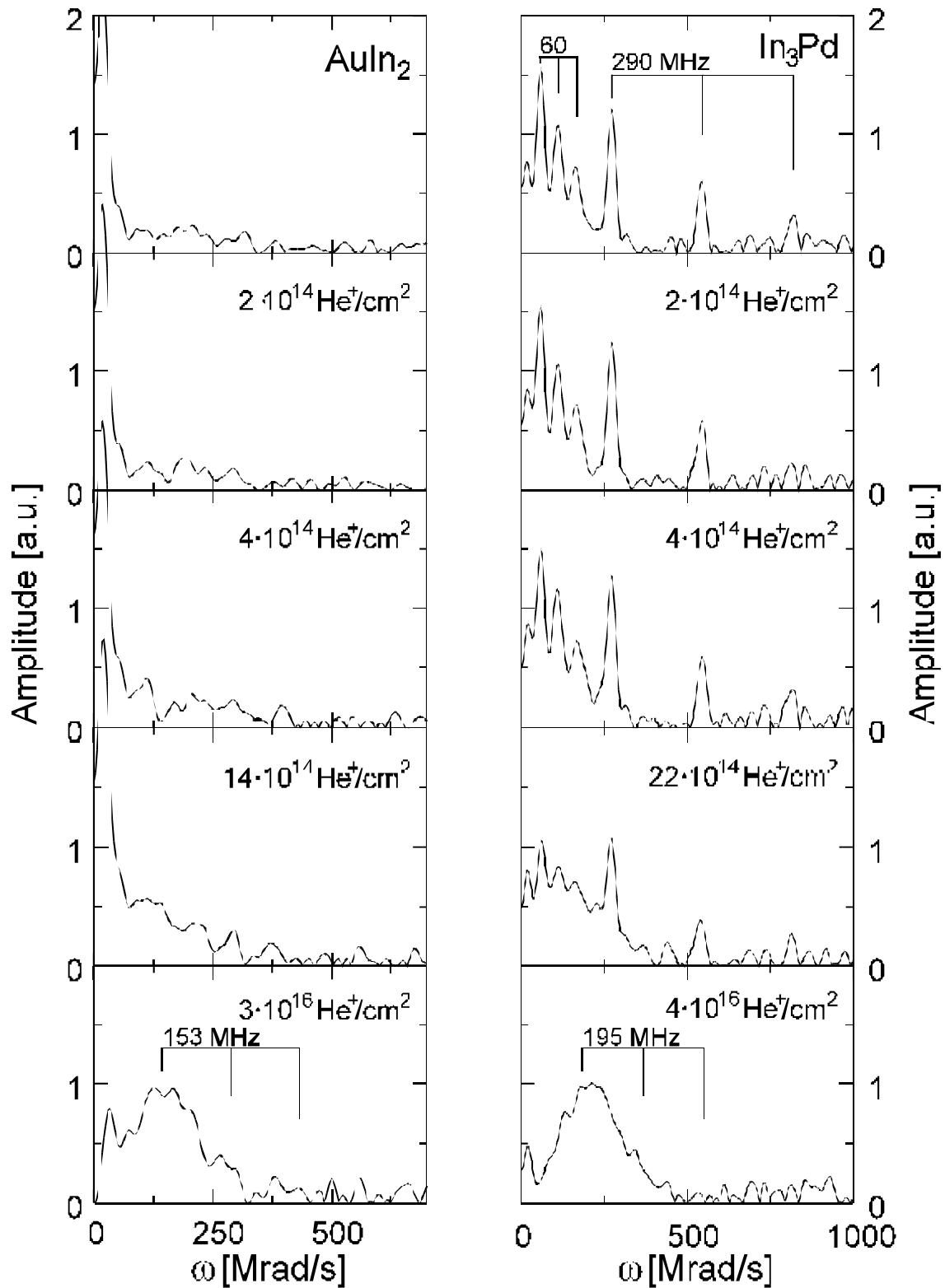


Abb. 5.40 Fourierspektren der PAC-Daten von AuIn_2 (links) und In_3Pd (rechts) bei He^+ -Bestrahlung bei 77 K

Wenn durch die Bestrahlung von AuIn_2 mit He^+ -Ionen Einzeldefekte entstehen, diese sich aber alle in unterschiedlichem Abstand zur Sonde befinden, so erzeugen sie

unterschiedliche EFG's am Sondenort. Hierdurch entsteht ein PAC-Signal, welches sich nicht von dem Signal einer amorphen Umgebung trennen läßt. Damit sind bestrahlungsinduzierte Einzeldefekte in AuIn_2 durch die PAC mit ^{111}In nicht feststellbar.

In Abb. 5.41 sind die Fouriertransformierten der PAC-Spektren zu sehen, die nach einer He^+ -Bestrahlung bei 77 K aufgenommen wurden. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse der Ionenbestrahlung von AuIn_2 gezeigt, auf der rechten Seite die von In_3Pd . Jeweils die oberen drei Teilbilder zeigen die He^+ -Bestrahlung mit kleinen Ionenfluenzen ($<10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$), in den folgenden beiden Teilbildern ist der Übergang zur amorphen Phase während der Bestrahlung mit hohen He^+ -Ionenfluenzen zu sehen ($>10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$).

Der Anstieg der breiten Frequenzverteilung, wie sie im letzten Teilbild der amorphisierten Filme zu sehen ist, läßt sich bereits nach der Ionenbestrahlung mit kleinen Ionenfluenzen an die $R(t)$ -Spektren anpassen. Mit bloßem Auge ist dieser kleine Anstieg allerdings noch nicht zu erkennen. Wesentlich ist aber, daß sich außer der breiten Frequenzverteilung des amorphen Zustands keine neuen Frequenzen herausbilden. Dies sieht man deutlich an den Spektren des AuIn_2 , da es in der kristallinen Phase keinen EFG aufweist.

Würden sich im Film Verspannungen des Gitters aufgrund von Defekten ausbilden, so würde dies den EFG des Kristalls in jeder Elementarzelle leicht verändern, was sich durch eine Verbreiterung der vorhandenen Frequenzen äußern würde. Aber an den Fourierspektren der PAC-Daten des Systems In_3Pd zeigten sich keine Verbreiterungen der Frequenzen während der Ionenbestrahlung. Lediglich die Amplituden dieser Frequenzen sinken mit zunehmendem Amorphisierungsgrad.

Zwischenbilanz

Durch die Ionenbestrahlung werden im Film Defekte erzeugt bzw. es werden nach und nach kleinere Volumengebiete amorphisiert, die sich langsam aufaddieren. Der Anteil an Sonden, die sich innerhalb der noch kristallinen Phase befinden, zeigen keine lokalen Verspannungen der Elementarzellen. Wenn, z.B. durch He^+ -Bestrahlung, Einzeldefekte entstehen, so befinden sich diese in statistischem Abstand zu den Sonden. Daher wurden keine EFG's gefunden, die einem bestimmten Defektyp zugeordnet werden können.

5.1.4 Kristallisation ionenbestrahlter Filme

Die Kristallisationstemperaturen der einzelnen Filme mit gleicher Stöchiometrie variieren alle geringfügig untereinander. Dennoch lassen sich gewisse Trends der Kristallisationstemperaturen beim Vergleich von bestrahlten zu amorph aufgedampften Filmen erkennen, die auf eine gewisse Systematik hindeuten. Ferner wurde oft ein gewisses Erinnerungsvermögen an die ursprüngliche kristalline Phase der texturierten Filme bei Elektronenbeugungsexperimenten gefunden, welches auf Kristallisationskeime im Film schließen läßt. Dieses Verhalten wird im folgenden erörtert.

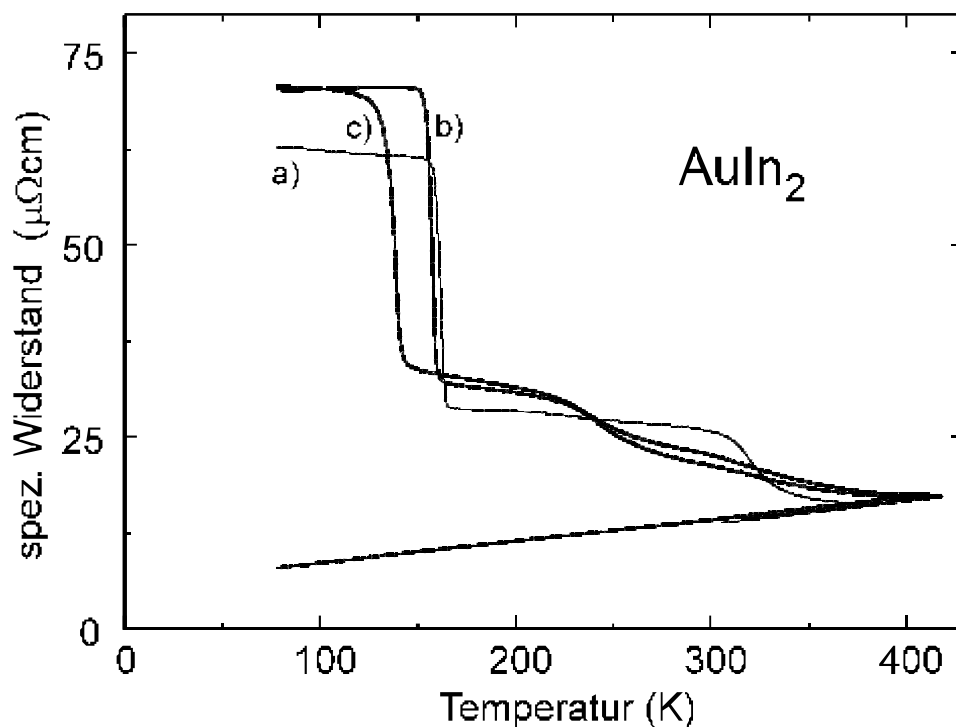


Abb. 5.42 Temperaturkurven von amorphem AuIn_2
 a) nach dem Aufdampfen,
 b) nach Kr^+ -Bestrahlung,
 c) nach unvollständiger He^+ -Bestrahlung

In Abb. 5.43 sind die Temperaturkurven eines AuIn_2 -Films dargestellt. Kurve a) zeigt die Kristallisation des Filmes nach dem Aufdampfen auf das auf 77 K gekühlte Glassubstrat. Durch die anschließende Ionenbestrahlung mit verschiedenen Ionensorten bei 77 K wurde der Film erneut amorphisiert. Der elektrische Widerstand stieg dabei in einigen Fällen über den Wert, der nach dem Aufdampfen gefunden wurde. Dies kann durch kleinere Stöchiometrieinhomogenitäten, die durch das

Tempern und durch anschließende Ionenbestrahlung ausgeglichen wurden, erklärt werden.

Kurve b) zeigt die Rekristallisation des Filmes nach der Kr^+ -Amorphisierung bei 77 K. Die Kristallisationskurve zeigt denselben Verlauf wie die Kristallisationskurve nach dem Aufdampfen. Werden die Filme durch die Ionenbestrahlung vollständig amorphisiert, wie in diesem Fall, dann kristallisieren sie etwa bei derselben Temperatur wieder aus. Wurden die Filme aber nicht vollständig durch die Edelgasionenbestrahlung amorphisiert, so kristallisierten sie früher aus. Dieses Verhalten ist in Kurve c) zu sehen. Der Film wurde hier mit He^+ -Ionen nicht vollständig amorphisiert. Der Übergang des Sprunges des elektrischen Widerstandsabfalls wurde dann breiter.

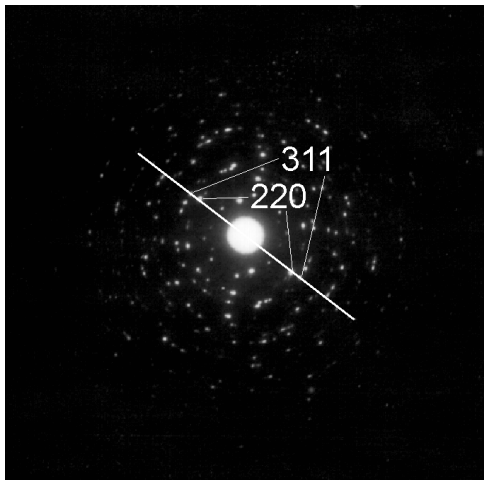
Filme, die nicht vollständig durch die Edelgasbestrahlung amorphisiert wurden, besitzen wohl noch Bereiche, in denen die ursprünglichen Elementarzellen nicht vollständig zerstört wurden. Diese können dadurch als Kristallisationskeime wirken und die Filme damit bereits bei kleinerer Temperatur auskristallisieren.

Es wurden Filme mit verschiedenen Stöchiometrien bei 4,2 K und bei 77 K amorph aufgedampft und auskristallisiert. Die anschließenden Elektronenbeugungsexperimente zeigten, daß die Filme nach dem Auskristallisieren sowohl als polykristalliner Film ohne Textur, als auch als texturierter Film vorliegen können. Im ersten Fall zeigen die Braggreflexionen der Beugungsbilder durchgehende, scharfe Ringe. Im zweiten Fall zeigen sich einzelne Beugungsreflexe auf der Position der ursprünglichen Ringe. Beide Fälle traten auf. Es gab verschiedene Filme, die bei derselben Temperatur und durch die gleiche Ausgangslegierung hergestellt wurden und dennoch in beiden verschiedenen, oben beschriebenen Strukturen auftraten.

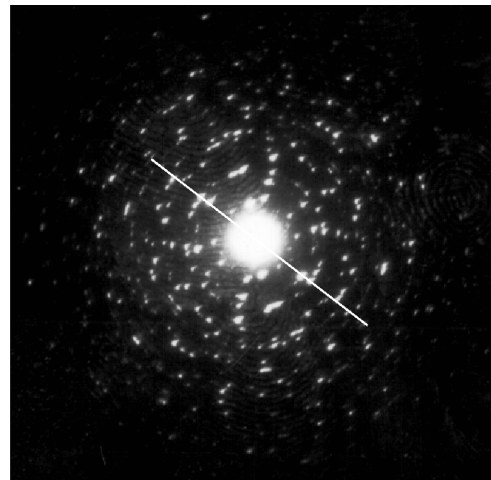
Wurden texturiert auskristallisierte Filme nun durch Ionenbestrahlung erneut amorphisiert, so zeigten sich nach dem anschließenden erneuten Auskristallisieren die Filme in der fast gleichen Strukturen, wie nach dem ersten Auskristallisieren. Sogar die Position der Punktreflexe war wieder an derselben Stelle in den Beugungsbildern zu sehen.

Ein $AuIn_2$ Film wurde bei 77 K aufgedampft und anschließend auskristallisiert. Das entsprechende Beugungsbild ist in Abb. 5.44 a) zu sehen. Anschließend wurde dieser Film bei 77 K mit Edelgasionen (He^+ , Ar^+ , Kr^+) bestrahlt, amorphisiert und wieder auskristallisiert. Die entsprechenden Beugungsbilder nach der Kristallisation sind in den Teilbildern b) - d) zu sehen. Nachdem der Film aus der entsprechenden amorphen Phase kristallisierte, lag er jedesmal texturiert vor.

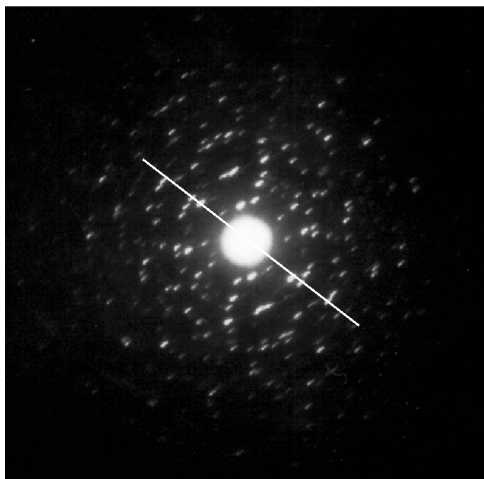
In die vier Bilder wurden Hilfsgeraden unter gleichen Winkeln eingetragen. Betrachtet man die gekennzeichneten Punkte der (220) und der (311)-Reflexe, so erkennt man leicht, daß in allen vier Bildern die Punktreflexe an ein und derselben Stelle liegen. Bei statistischer Orientierung wäre nur der Abstand des Reflexes zum Mittelpunkt konstant, aber die Reflexe könnten jeden beliebigen Punkt auf dem Kreisbogen einnehmen. D.h. die Kristallite sind hier nach jedem erneuten Amorphisieren und anschließendem Rekristallisieren so wie beim ersten Mal orientiert.



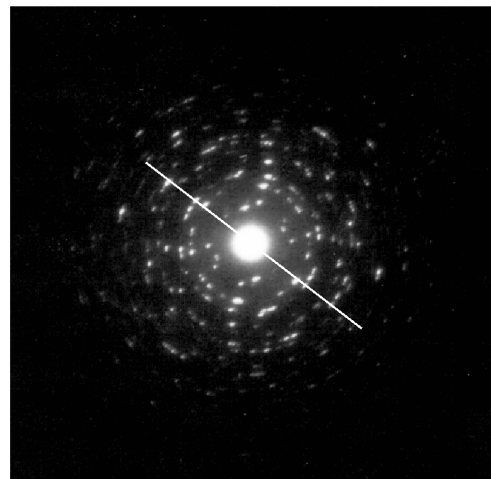
a)



b)



c)



d)

Abb. 5.45 Elektronenbeugungsbilder von AuIn_2 . Die Filme wurden auskristallisiert
a) nach dem Aufdampfen
b) nach der He^+ -Amorphisierung
c) nach der Ar^+ -Amorphisierung
b) nach der Kr^+ -Amorphisierung

Dieses Erinnerungsvermögen, *Memoryeffekt*, kann aufgrund der im obigen Abschnitt vermuteten Kristallisationskeime im amorphen Film herrühren. Nach der Amorphisierung durch die Ionenbestrahlung bleiben trotzdem noch einige kleine kristalline Bereiche im Film übrig, die beim anschließenden Auskristallisieren als Kristallisationskeime wirken und den Film wieder in fast derselben Modifikation wie zuvor kristallisieren lassen. Dies müssen bei jedem Amorphisierungszyklus nicht immer dieselben Bereiche im Film sein, es genügt wenn für jede Kristallorientierung ein Kristallisationskeim nicht durch die Bestrahlung zerstört wird. Dieses Bild wird durch die gefundenen Ergebnisse der oben beschriebenen elektrischen Widerstandsmessungen unterstützt. Allerdings könnten auch Kristallisationskeime, die sich durch Verunreinigungen im Kohlehäutchen gebildet haben, einen solchen *Memoryeffekt* erklären.

Es stellt sich ferner die Frage, inwieweit die Kristallisationstemperaturen durch die experimentellen Randbedingungen beeinflusst werden. Hierzu wurden zwei Kontrollexperimente gemacht, die den Einfluß der Temperrate und den Einfluß der in den Film implantierten Edelgasionen klären soll.

Die Temperaturerhöhung pro Zeiteinheit, die Temperrate, betrug bei den Experimenten zwischen 0,2 K/min und 0,6 K/min. In der Nähe des Tempersprungs, während der Kristallisation betrug die Temperrate in der Regel ca. 0,3 K/min. Bei einem In_3Pd -Film wurde nach der Amorphisierung mit Ar^+ -Ionen eine Kristallisationstemperatur von 257,8 K bei einer Temperrate von 0,26 K/min ermittelt. Der gleiche Film wurde nach dem Auskristallisieren ein zweites mal mit Ar^+ -Ionen amorphisiert und mit einer erhöhten Temperrate von 0,85 K/min auskristallisiert. Die Kristallisationstemperatur verzögerte sich, der Film kristallisierte erst 9 K später aus.

Bei der Edelgasionenbestrahlung werden immer einige Edelgasionen in den Film implantiert. Dieser Anteil liegt bei der Ar^+ -Bestrahlung bei ca. 10 ppm und ist somit sehr gering. Dennoch könnten die Fremdatomeinlagerungen die amorphe Phase stabilisieren. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde in einen mit Ar^+ -Ionen amorphisierten Film zusätzlich ca. 1 at% Ar^+ -Ionen in den Film implantiert. Die Kristallisationstemperatur erhöhte sich danach um 7 K.

Beide oben beschriebenen Effekte der Erhöhung der Kristallisationstemperatur, durch die Temperraterhöhung bzw. den Fremdatomeinbau ist aber im Vergleich mit den Unterschieden zwischen zwei unterschiedlichen Filmen nicht groß, so daß diesen Effekten keine größere Bedeutung zuzuschreiben ist.

Legierung	ρ_a (77 K)	ρ_{kr} (300 K)	T_{kr}	$\Delta\rho/\Delta T$	$T_c(a)$	$T_c(kr)$
	$\mu\Omega\text{cm}$	$\mu\Omega\text{cm}$	K	$\mu\Omega\text{cm/K}$	K	K
AuIn_2	$69,2 \pm 9,4$	$21,5 \pm 8,4$	$161,6 \pm 5,8$	$0,027^*$	$2,03 \pm 0,1$	$(0,31 \pm 0.17)$
In_3Pd	$71,6 \pm 7,6$	$40,8 \pm 2,8$	$254,0 \pm 7,0$	$0,037^{**}$	2,1	1,67
In_3Pd_2	$117,1 \pm 11,6$	$55,0 \pm 6,3$	$328,2 \pm 8,4$	$0,0133^{**}$	-	-

5.2 Ionenstrahlmischen der Au/In Bilayer

Präpariert man das Multilagensystem Au/In bei 80 - 90 K, so bildet sich an der Grenzfläche amorphes AuIn_2 . Wählt man die einzelnen Lagendicken so dünn, daß die Reaktionstiefe größer ist als die einzelnen Lagen, so erhält man einen vollständig durchreagierten amorphen AuIn_2 -Film [Seyffert 91].

Bei der Präparation eines Au/In- Multilagensystem mit entsprechend dicken Lagen, ist die Grenzflächenreaktion auf einen Bereich von ca. 5 nm beschränkt. Sind die Schichten dicker, reagiert dieses System erst bei einer Temperatur von 150- 200 K zu AuIn_2 [Seyffert 92].

Präpariert man einen dicken Au/In-Bilayer bei tiefen Temperaturen, so kann dieses Zweischichtsystem auch durch Ionenbestrahlung gemischt werden. Als Folge des Ionenstrahlmischens dieses Doppelschichtsystem, dessen Schichtdickenverhältnis der nominellen Zusammensetzung von AuIn_2 entspricht, erhält man bei tiefen Temperaturen amorphes AuIn_2 [Miehle 93].

Durch die Annahme eines einfachen Leitfähigkeitsmodells [Rivière 84] kann die Zunahme der gemischten Schicht indirekt aus der Messung des elektrischen Widerstandes bestimmt werden. Aus dem Temperverhalten des gemischten Systems und dem Vergleich mit den Temperkurven von amorphem AuIn_2 kann geschlossen werden, daß es sich bei den gemischten Bilayern tatsächlich um amorphes AuIn_2 handeln muß.

Die Fragestellung, ob bei den Ionenstrahlmischexperimenten zuerst der Mischvorgang und dann als Folgereaktion die Amorphisierung eintritt, kann mit Hilfe von diesem einfachen Leitfähigkeitsmodell nicht geklärt werden.

Um die wachsende Zwischenschicht infolge des Ionenstrahlmischens charakterisieren zu können, eignet sich die mikroskopische Meßmethode der PAC, da mit dieser Meßmethode auch ein Gemisch aus verschiedenen Legierungen bestimmbar ist. Insbesondere kann mit dieser Meßmethode geklärt werden, ob eine homogene Durchmischung stattfindet, oder ob sich verschiedene Phasen bilden, ob der Endzustand nach dem Ionenstrahlmischen und dessen Zwischenzustände kristallin oder amorph sind und ob Gold oder Indium bevorzugt wandert.

5.2.1 Schichtdicke und Sputtereffekt

In Abb. 5.46 ist schematisch der Au/In-Bilayer nach der Präparation dargestellt. Auf dem gekühlten Glassubstrat befindet sich ein etwa 46 nm dicker Indiumfilm. In diesen wurden die ^{111}In -Sonden mit einer Energie von 40 keV implantiert. Als Deckschicht wurde ein ca. 19 nm dicker Goldfilm aufgebracht. Dieses Dickenverhältnis von $d_{\text{In}} = 3,08 \cdot d_{\text{Au}}$ entspricht der nominellen Zusammensetzung von AuIn_2 und zusätzlich der Schichtdicke, die durch die Ionenbestrahlung mit Kr^+ -Ionen vom Film gesputtert wird.

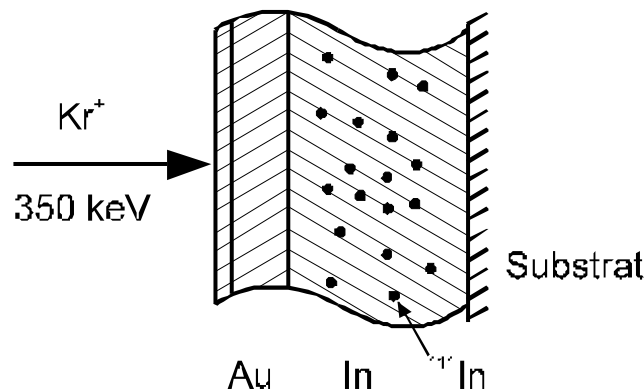


Abb. 5.47 Ionenstrahlmischen eines Au/In-Bilayers

Die maximale Fluenz Φ für vollständiges Durchmischen wurde abgeschätzt. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß hauptsächlich Gold gesputtert wird, welches die Deckschicht darstellt, während Indium erst gegen Ende des Mischens an die Oberfläche tritt. Es ergibt sich so eine Dicke der durch Sputtern abgetragenen Goldschicht von $d_{\text{Sputt}} = S \cdot \Phi / N_{\text{Au}}$. Hierbei ist N_{Au} die Teilchenzahldichte von Gold, Φ die maximale Ionenfluenz und S der Sputterkoeffizient. Der Sputterkoeffizient wurde mit $S = 7,7$ aus Vorexperimenten abgeschätzt. Das gesamte Schichtsystem hatte somit eine Gesamtdicke von ca. 65 - 70 nm.

Zur Bestimmung der Schichtdicken wurde der elektrische Widerstand gemessen. Die Schichtdicken ergaben sich aus den gemessenen Steigungen der Einkühlkurven gemäß Gl. 5.2.

Zunächst wurde ein Indiumfilm bei 77 K aufgedampft. Aus der Steigung $\Delta R / \Delta T$ wurde dessen Dicke bestimmt. Hierzu wurde die Steigung für Bulk-Indium von $\Delta \rho / \Delta T (273 \text{ K}) = 0,038 \mu\Omega\text{cm/K}$ angenommen [Powell 62, Hofmann 80, Bass 82]. Anschließend wurde in der ^{111}In -Implantationskammer dieser Film mit ^{111}In mit 40 keV implantiert. Der dadurch entstandene Strahlenschaden im Film wurde durch

Tempern bis ca. 370 K, weitgehend ausgeheilt. Danach wurde der Film im Tieftemperaturkryostaten auf 77 K eingekühlt. Auf ihm wurde dann der Goldfilm aufgedampft. Sowohl das Indium, als auch das Gold wurden aus einem zu einer Tasche geformten Wolframschiffchen verdampft.

Die Dicke des Goldfilms wurde aus einem einfachen Parallelschlußmodell über den elektrischen Widerstand bestimmt. Hierzu wurde für den Goldfilm ein spezifischer elektrischer Widerstand von $\rho(77\text{ K}) = 15,3\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ angenommen. Dieser wurde aus einem Vorexperiment bestimmt, bei dem die Schichtdicke des Goldfilmes aus der Steigung des elektrischen Widerstands $\Delta R/\Delta T$ beim Einkühlen bestimmt wurde. Hierzu wurde die Steigung $\Delta\rho/\Delta T(273\text{ K}) = 0,0083\text{ }\mu\Omega\text{cm/K}$ für Bulk-Gold benutzt [Bass 82, Kohlrausch 86, Kuchling 81].

5.2.2 Ergebnisse des Ionenstrahlmischens

Nach dem Präparieren des Schichtsystems wurde es bei 77 K mit Kr^+ -Ionen schrittweise gemischt. Dabei wurde der elektrische Widerstand $R(\Phi)$ gemessen. Ferner wurden Elektronenbeugungsbilder und PAC-Spektren aufgenommen.

a) Widerstandsmessung

In Abb. 5.48 ist der Verlauf des elektrischen Widerstandes bei Ionenstrahlmischexperimenten gezeigt.

Das obere Teilbild zeigt ein Mischexperiment, bei dem die Kr^+ -Bestrahlung weit über den Bereich des vollständigen Mischens hinaus ausgedehnt wurde. Aus den letzten Datenpunkten wurde der Sputterkoeffizient von AuIn_2 berechnet und der Bereich festgelegt, in dem das Ionenstrahlmischen stattfindet. Ein anderes Experiment, dessen Ergebnisse im unteren Teilbild gezeigt wird, wurde in dem oben festgelegten Fluenzbereich durchgeführt. In diesem Experiment wurden die Elektronenbeugungsbilder und die PAC-Spektren aufgenommen, die im folgendem noch gezeigt werden.

Die offenen Symbole in den Bildern geben den gemessenen elektrischen Widerstand während des Ionenstrahlmischens wieder. Zieht man von diesen Werten die Widerstandszunahme aufgrund des Sputtereffekts ab, so erhält man den berechneten elektrischen Widerstand, wie er allein aufgrund des Ionenstrahlmischens zustande kommt (geschlossene Symbole).

Zur Vereinfachung wird angenommen, daß bei konstantem spezifischen elektrischen Widerstand ρ des Filmes der Widerstand R bei hohen Fluenzen nur aufgrund der kleiner werdenden Schichtdicke zunimmt. Für hohe Fluenzen hat der elektrische Widerstand dann folgenden Verlauf:

$$R(\Phi) = \frac{\rho \cdot l}{b} \cdot \frac{1}{d_0 - \Phi \cdot \frac{S}{N}} \quad . \quad (5.9)$$

Durch Einführen der Abkürzung

$$A = \frac{\rho \cdot l}{b \cdot d_0} \quad \text{und} \quad B = \frac{S}{N \cdot d_0} \quad (5.10)$$

ergibt sich

$$R(\Phi) = \frac{A}{1 - \Phi \cdot B} \quad . \quad (5.11)$$

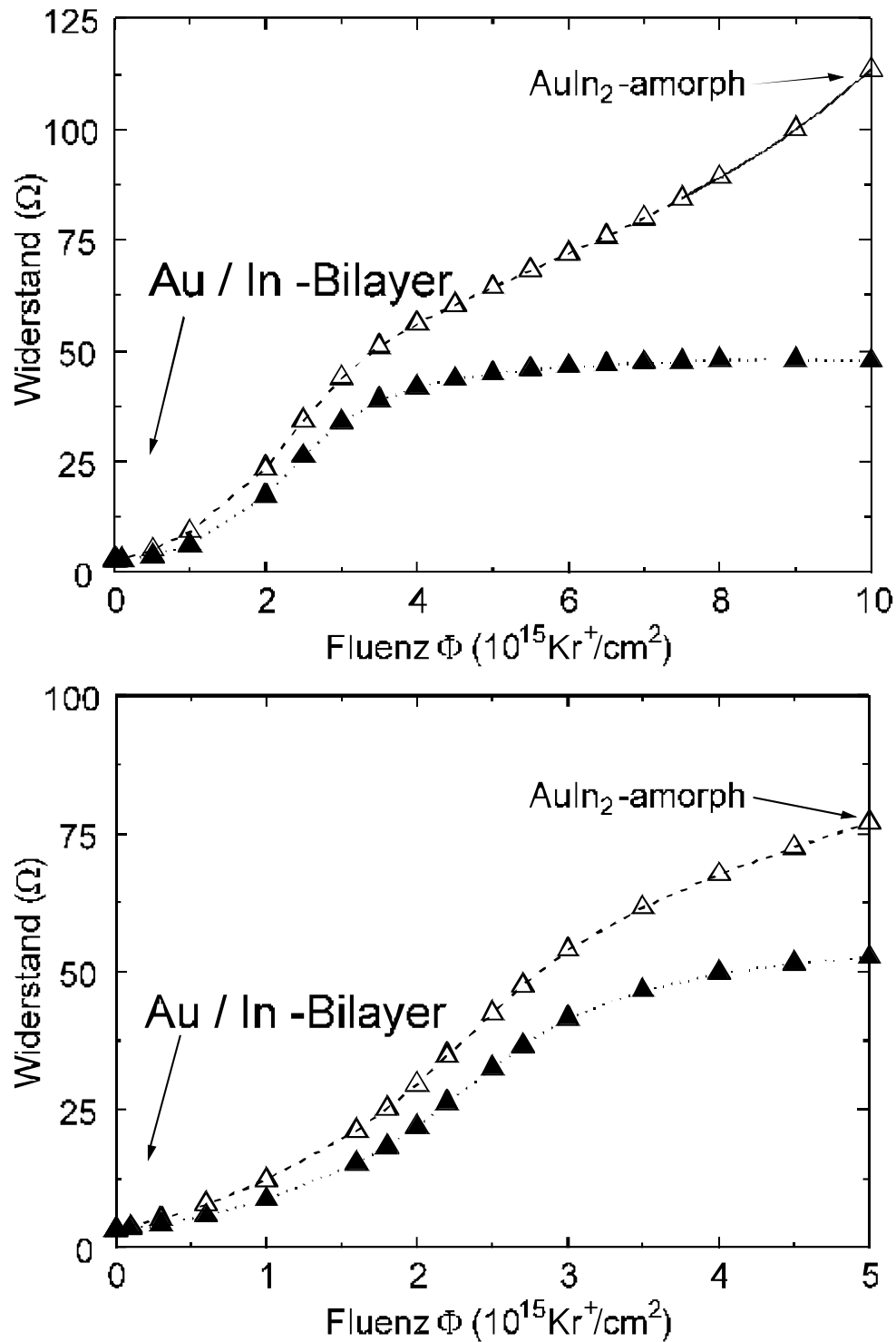


Abb. 5.49 Der gemessene elektrische Widerstand während des Ionenstrahlmischens (offene Symbole) von Au/In-Bilayern mit Kr^+ -Ionen bei 77 K. Zusätzlich wurde der sputterkorrigierte elektrische Widerstand (geschlossene Symbole) eingetragen.

An die letzten Meßpunkte von $R(\Phi)$ im oberen Bild von Abb. 5.50, bei denen die Widerstandszunahme nur noch als Folge der Dickenabnahme durch Sputtern angenommen wird, wurde Gl. 5.12 angepaßt (durchgezogene Linie).

Aus den Parametern A und B erhält man Zahlenwerte für die Verhältnisse ρ/d_0 und $S/(N \cdot d_0)$. Hierin stecken die drei unbekannten Größen spezifischer elektrischer Widerstand ρ des vollständig gemischten Bilayers, die theoretische Ausgangsdicke d_0 und der Sputterkoeffizient S bei Bestrahlung des gemischten Bilayers.

Unter der Annahme, daß ρ und S für verschiedene Bilayer gleich sind, muß lediglich d_0 für ein weiteres Experiment angepaßt werden. Es gilt dann $A' / B' = A / B$.

Somit kann der Parametersatz A' und B' für das zweite Experiment (unteres Teilbild in Abb. 5.51) aus dem letzten Meßpunkt berechnet werden.

Für den sputterbereinigten Widerstandsverlauf $R_{\text{mix}}(\Phi)$ für den Ionenstrahlmischprozeß erhält man rechnerisch

$$(5.13)$$

mit

$$R_{\text{sputt}}(\Phi) = \frac{\rho \cdot l}{b} \cdot \frac{1}{d_0 - \Phi \cdot \frac{S}{N}} - \frac{\rho \cdot l}{b \cdot d_0} \quad (5.14)$$

Mit den angepaßten Konstanten A und B ergibt sich dann

$$R_{\text{mix}}(\Phi) = R(\Phi) - A \cdot \left(\frac{1}{1 - \Phi \cdot B} - 1 \right) \quad (5.15)$$

Berechnet man mit dieser Beziehung die korrigierten Widerstandswerte, so sieht man, daß für hohe Fluenzen, oberhalb von $5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$, die Werte in die Sättigung gehen. Oberhalb dieser Fluenz sind die Filme vollständig gemischt.

Nach dem oben schon erwähnten Leitfähigkeitsmodell [Rivière 84] wird angenommen, daß sich die Leitfähigkeiten σ des Filmes aus den parallel geschalteten Metallfilmen und der gemischten Schicht mit der Konzentration C_{el} , die proportional zur relativen Dicke der gemischten Schicht ist, zusammensetzt.

Für $C_{\text{el}}(\Phi)$ gilt danach:

$$C_{\text{el}}(\Phi) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{\text{max}}} \quad (5.16)$$

Mit $\sigma \propto 1/R$ kann man auch schreiben

$$C_{el}(\Phi) = \frac{1 - R_0/R_{mix}}{1 - R_0/R_{end}}, \quad (5.17)$$

wenn man voraussetzt, daß sich die geometrischen Größen Länge l , Breite b und Dicke d nicht ändern. Dies ist für den berechneten sputterkorrigierten Filmwiderstand R_{mix} der Fall. Es bezeichnen hier R_0 den elektrischen Widerstand vor dem Ionenstrahlmischen, R_{end} den elektrischen Widerstand nach dem vollständigen Mischen und R_{mix} den sputterkorrigierten elektrischen Widerstand während des Mischens.

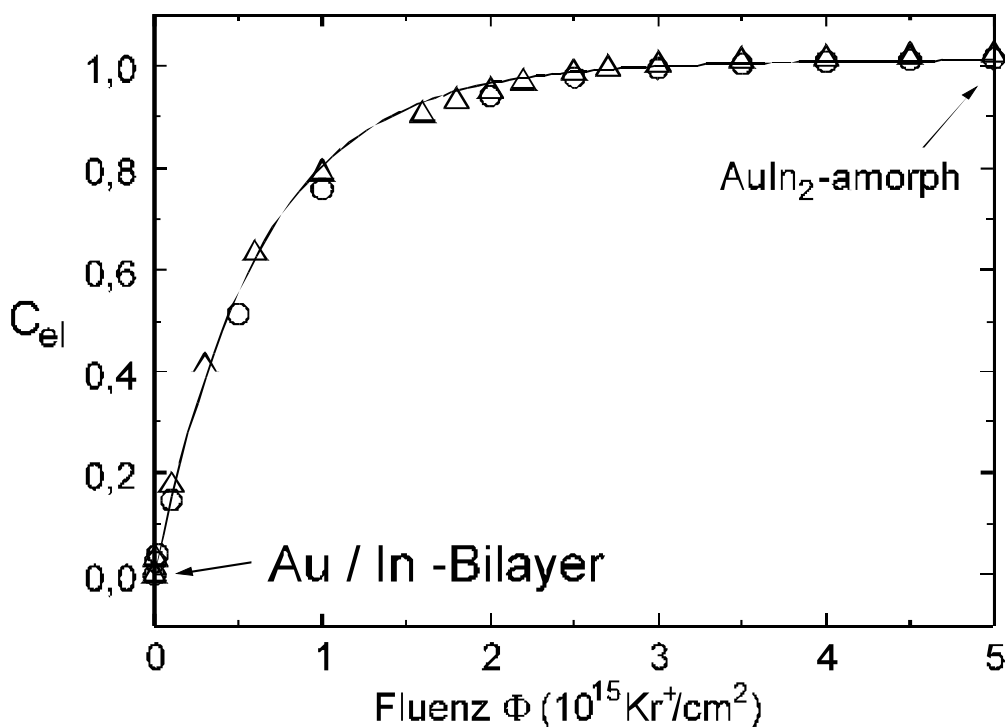


Abb. 5.52 Der Volumenanteil der gemischten Zwischenschicht beim Ionenstrahlmischen zweier Au/In-Bilayer bei 77 K mit Kr^+ -Ionen. Der Volumenanteil C_{el} wurde aus dem elektrischen Widerstand ermittelt

Die relative Schichtdicke der gemischten Zwischenschicht entspricht in diesem Modell den so berechneten Volumenverhältnissen C_{el} . In Abb. 5.53 ist dieses Volumenverhältnis über der Ionenfluenz aufgetragen. Es wurde an die Meßpunkte die Exponentialfunktion (Gl. 5.3) angepaßt. Die Bilayer sind oberhalb einer Ionenfluenz von $3 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ fast vollständig gemischt.

Ein Maß für die Größe oder Geschwindigkeit, mit der ein Au/In-Bilayer durch die Ionenbestrahlung gemischt wird, sind die beiden Größen Mischungsrate $\Delta\sigma^2/\Delta\Phi$ und Mischungseffizienz $\Omega_{\text{eff}} = \Delta\sigma^2/(F_D \cdot \Delta\Phi)$ [Børgesen 89, 90, 91, Alford 91]. Hierbei ist $\Delta\sigma^2$ die Zunahme oder Verbreiterung der Dicke der gemischten Schicht, genauer deren Varianz an der Grenzfläche, die oft aus *Rutherford-Back-Scattering* (RBS) Messungen gewonnen wird. Die Schichtbreite der gemischten Zwischenschicht Δx kann mit der Verbreiterung $2\Delta\sigma$ identifiziert werden. Über den Volumenanteil des teilweise gemischten Bilayers $C(\Phi) = \Delta x/d_{\text{mix}}$ berechnet man

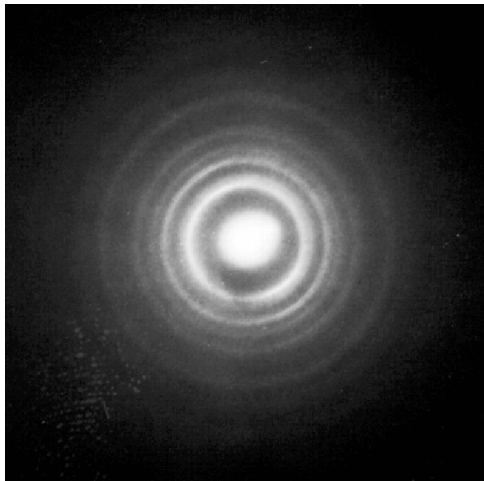
$$\Delta\sigma^2/\Delta\Phi = \frac{C^2(\Phi) \cdot d_{\text{mix}}^2}{4 \cdot \Delta} \quad . \quad (5.18)$$

Bis zu einer Ionenfluenz von ca. $1 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ ist in guter Näherung $C^2(\Phi) \propto \Phi$. Aus den experimentellen Daten läßt sich die Steigung $C^2(\Phi)/\Delta\Phi$ anpassen. Des weiteren ist die richtige Wahl des Wertes für die Schichtdicke d_{mix} wichtig. Für d_{mix} wird derjenige Wert genommen, den man für das Erreichen des vollständig durchmischten Films aus den Parametern A und B erhält.

Zur Berechnung der Mischungseffizienz Ω_{eff} wurde die durch nukleare Stöße abgelagerte Energie $F_D = (dE/dx)_n$ aus der Computersimulation TRIM verwendet (siehe Anhang). Es berechnet sich somit für das Mischen eines Au/In-Bilayers mit Kr^+ -Ionen bei 77 K die Mischungsrate zu $\Delta\sigma^2/\Delta\Phi = 39 \text{ nm}^4$ und die Mischungseffizienz zu $\Omega_{\text{eff}} = 13,6 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^5/\text{eV}$. Diese Werte liegen etwa doppelt so hoch, wie sie bei den Mischungsexperimenten von W. Miehe [Miehe 92, 93], bei denen im Gegensatz zu diesen Experimenten Indium die Deckschicht darstellte, gefunden wurden. Der Fehler bei der Bestimmung von $\Delta\sigma^2/\Delta\Phi$, den man durch die Anwendung des vereinfachten Leitfähigkeitsmodells und durch die relativ grobe Abschätzung der Schichtdicke d_{mix} macht, sollte dann mit maximal ca. 50% anzusetzen sein.

b) Elektronenbeugung

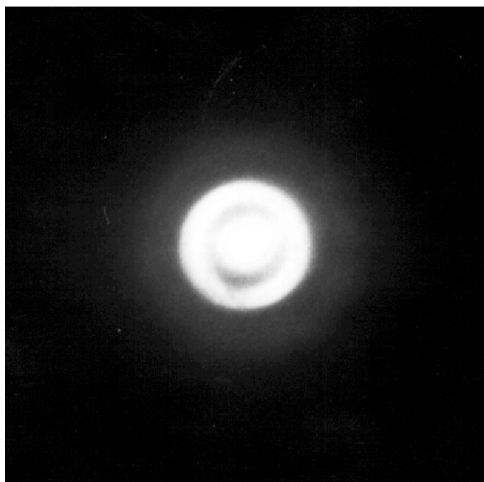
Parallel zu den Messungen des elektrischen Widerstandes wurden Elektronenbeugungsbilder und PAC-Spektren aufgenommen. Abb. 5.54 zeigt die Elektronenbeugungsbilder des Au/In-Bilayers, dessen Widerstandsverhalten im unteren Bild der Abb. 5.55 zu sehen ist.



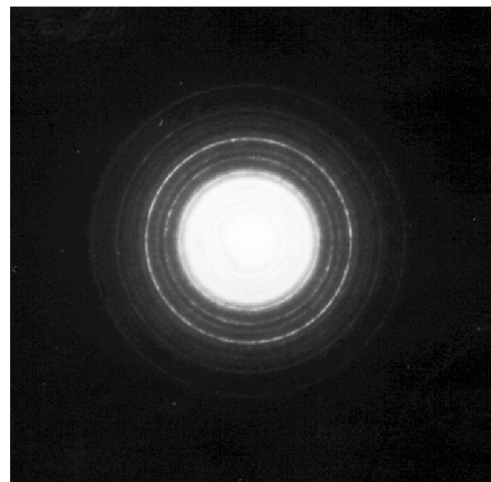
In / Au Bilayer



$1 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$



$5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$



AuIn₂ kristallin

Abb. 5.56 Elektronenbeugungsbilder eines Au/In-Bilayers bei 77 K, präparierter Bilayer, während des Ionenstrahlmischens ($1 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$) und am Ende des Mischens ($5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$). Das letzte Teilbild wurde nach dem Tempern bis 380 K bei 77 K aufgenommen

Die erste Aufnahme wurde vom fertig präparierten Bilayer gemacht. Es liegt hier sowohl der polykristalline Gold- als auch der Indiumfilm ohne Textur vor. Da die Beugungslinien dieser beiden Systeme sehr dicht nebeneinander liegen, verlaufen diese im Bild ineinander und lassen sich kaum voneinander trennen. Nach dem Ionenstrahlmischen mit einer Fluenz von $5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ liegt ein amorpher Film vor. Es wird in dem entsprechenden Bild der typische breite Halo sichtbar, wie er von amorphen Systemen, speziell auch von AuIn_2 bekannt ist (vgl. Abb.5.3).

Der Übergang zur amorphen Phase ist im zweiten Teilbild nach einer Bestrahlung mit einer Ionenfluenz von $1 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ sehr schön zu sehen. Bereits hier sieht man, daß keine neue kristalline Zwischenphase durch das Ionenstrahlmischen entsteht, sondern daß die gemischte Zwischenschicht von vornherein amorph ist. Nach vollständigem Mischen ($5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$) und anschließenden Tempern bis 380 K mit Auskristallisieren des Filmes, letztes Teilbild in Abb.5.57, liegt ein kristalliner $\text{AuIn}_{2\pm x}$ -Film ohne Textur vor. Diese Aufnahme wurde ebenfalls bei 77 K gemacht.

c) PAC-Messungen

Abb. 5.58 zeigt die PAC-Spektren des Au/In-Bilayers beim Ionenstrahlmischen bei 77 K mit Kr^+ -Ionen. Da die ^{111}In -Sonden vor dem Aufbringen der Golddeckschicht in den Indiumfilm implantiert wurden, zeigt das PAC-Spektrum vor dem Ionenstrahlmischen das bekannte Indium-Signal [Christiansen 76].

Durch das Ionenstrahlmischen sinkt die Anzahl an Sonden, die den EFG des kristallinen Indium sehen, es steigt gleichermaßen die Anzahl an Sonden, die die bekannte EFG-Verteilung des amorphen AuIn_2 verspürt. Nach einer Ionenbestrahlung von $5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ liegt dasselbe Spektrum vor, wie es nach der Ionenstrahlamorphisierung von AuIn_2 gefunden wurde (vgl. Abb.5.6).

Deutlich ist hier in den einzelnen PAC-Spektren zu sehen, daß während des Ionenstrahlmischens keine kristalline Zwischenphase auftritt. Die Sonden, die durch die Ionenbestrahlung nicht mehr im kristallinen Indium sitzen, sehen bereits die amorphe Phase. Da der Schwerpunkt der EFG-Verteilung, der amorphen Phase, bereits von Anfang an an derselben Stelle liegt, liegt es nahe, daß sich zum überwiegenden Teil nur die amorphe AuIn_2 -Phase bildet.

Würde das Indium durch das Ionenstrahlmischen in das Gold diffundieren bzw. getrieben werden, so würde sich dies durch das Ansteigen eines kubischen (Gold) EFG-Signals äußern. Dies ist nicht der Fall. Ob allerdings die amorphe Zwischenschicht an der Grenzschicht gleichmäßig wächst, oder ob das Gold in das Indium wandert und dort die amorphe Phase bildet, kann aus diesen PAC-Daten nicht unterschieden werden.

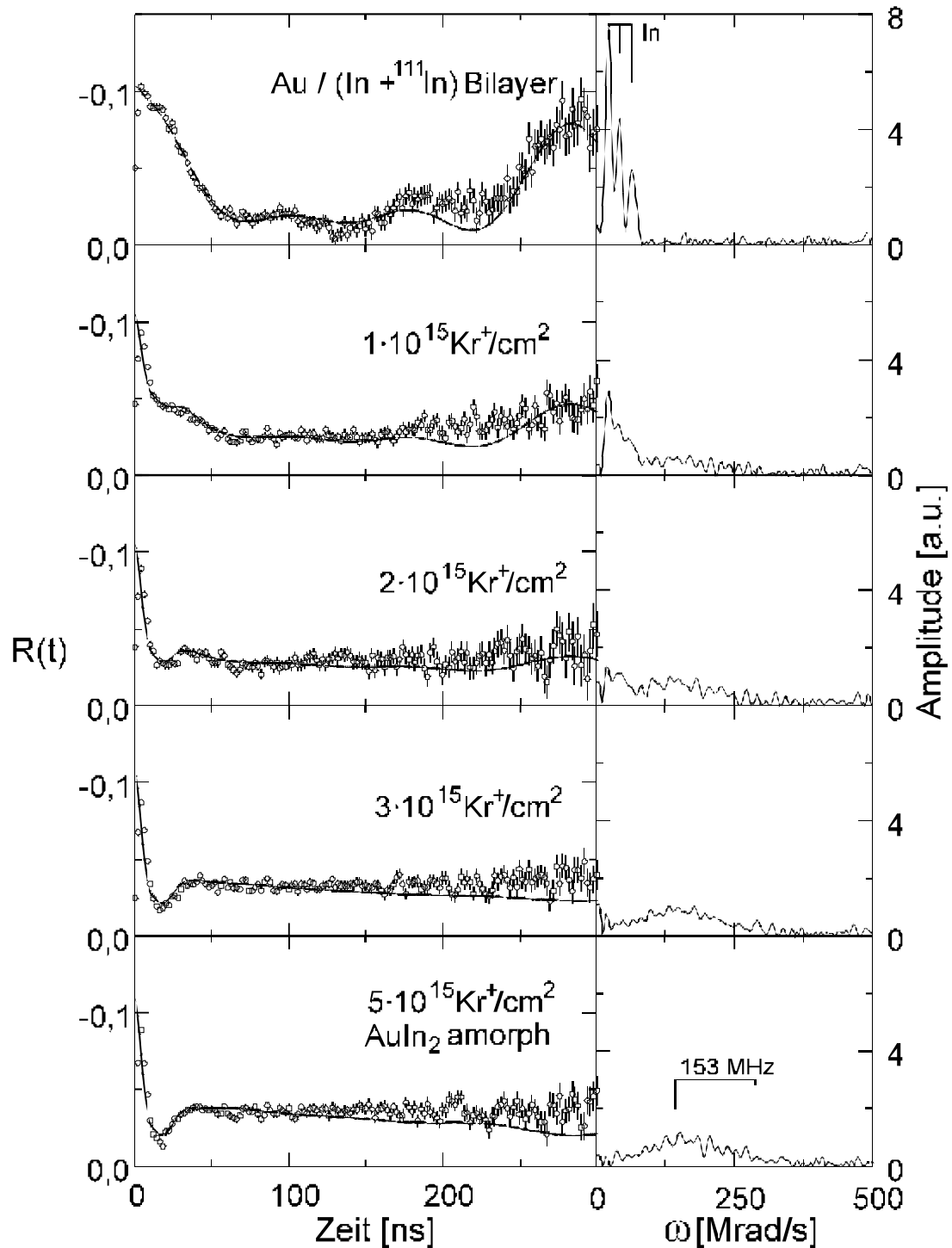


Abb. 5.59 PAC-Spektren beim Ionenstrahlmischen eines Au/In-Bilayers mit Kr^+ -Ionen bei 77 K. Die ^{111}In -Sonden wurden vor dem Mischen und Aufbringen der Goldschicht in die Indiumschicht implantiert

In Abb. 5.60 ist der Sondenanteil, der den EFG des kristallinen Indiums sieht (offene Symbole) und der Sondenanteil der die EFG-Verteilung des amorphen AuIn_2 sieht (geschlossene Symbole) über die Ionenfluenz aufgetragen. An die Meßpunkte wurde

die Exponentialfunktion Gl. 5.3 angepaßt. Auch hier wird sehr deutlich, daß die Sonde entweder die kristalline Indiumschicht oder die amorphe $\text{AuIn}_{2\pm x}$ Umgebung verspürt.

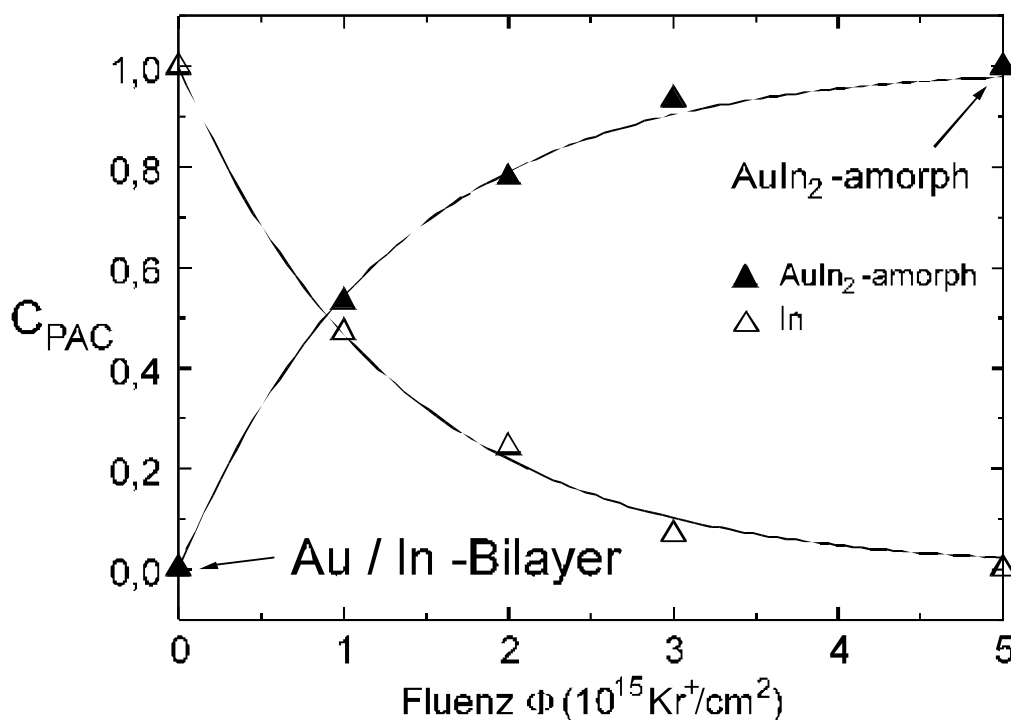


Abb. 5.61 Der Anteil an Sonden, die im Indium stecken (offene Symbole) und der Anteil an Sonden, die in der gemischten Zwischenschicht stecken (geschlossene Symbole) beim Ionenstrahlmischen eines Au/In-Bilayers mit Kr^+ -Ionen bei 77 K

Hiermit konnte eindeutig gezeigt werden, daß sich die amorphe $\text{AuIn}_{2\pm x}$ -Phase bereits zu Beginn bei niedrigen Ionenfluenzen (bezüglich $5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$), während des Ionenstrahlmischens bildet.

Da aufgrund der Implantation des ^{111}In in die Indiumschicht die Sonden gaußförmig in den Film implantiert wurden (vgl. Kap. 2.2.2), liegen in der Nähe der Au/In-Grenzschicht nur wenige ^{111}In -Sonden. Daher wird der Anstieg an amorphem Volumen im PAC-Signal erst bei höheren Ionenfluenzen sichtbar, als der entsprechende Anstieg an amorphem Volumen, der aus dem elektrischen Widerstand berechnet wurde. Zwar läßt sich das Implantationsprofil mit Hilfe der Computersimulation TRIM berechnen, da aber die Indiumschicht nach der Implantation getempert wurde, um den Strahlenschaden auszuheilen, hat sich das Profil mit großer Wahrscheinlichkeit sehr verbreitert. Daher soll hier kein Vergleich zwischen Volumengebiet aus den PAC-Daten mit jenen aus den elektrischen Widerstandsmessungen gemacht werden.

5.2.3 Kristallisation ionenstrahlgemischter Filme

Im Anschluß an das Ionenstrahlmischen wurden die gemischten Bilayer bis ca. 380 K getempert. Abb. 5.62, Kurve a, zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand beim Tempern des vollständig ionenstrahlgemischten Filmes.

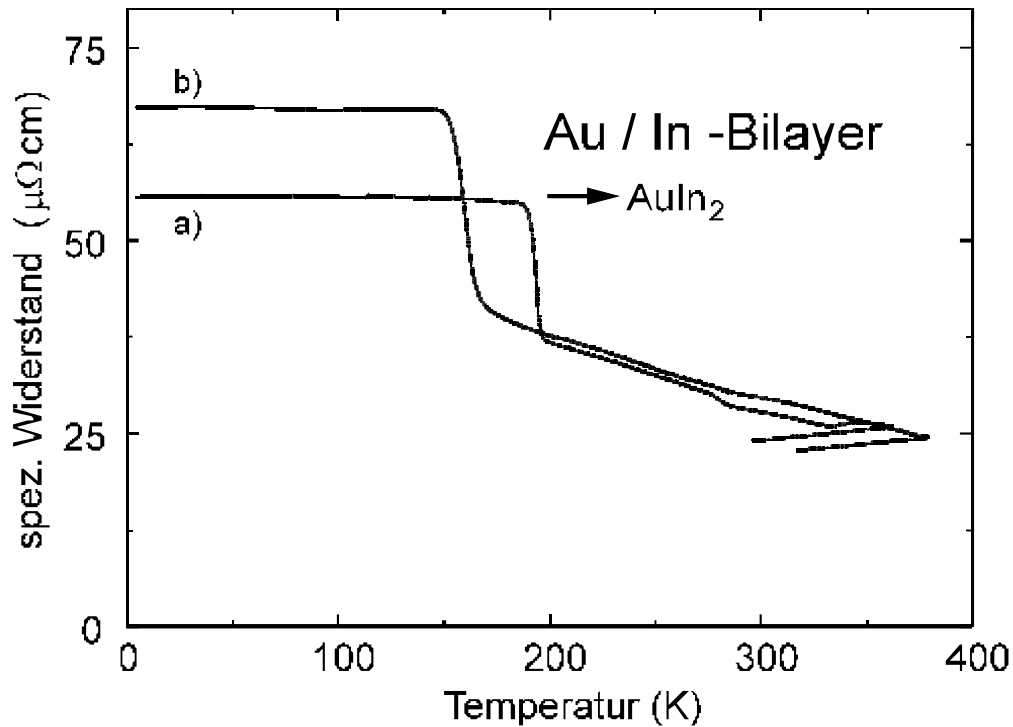


Abb. 5.63 Temperkurven eines bei 77 K zu amorphem AuIn₂
 a) mit $5 \cdot 10^{15} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ gemischten Au/In-Bilayers
 b) mit $2 \cdot 10^{13} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ nachbestrahlten Films

Nach dem vollständigen Ionenstrahlmischen wurde der Film auf 4,2 K eingekühlt und die Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c gemessen. Der Film zeigte ein T_c von 2,85 K. Dieser Wert liegt etwas oberhalb des Wertes, wie er für reines amorphes AuIn₂ ($T_c=2,03 \text{ K}$) gefunden wurde. Er läßt sich durch ein Konzentrationsgefälle erklären, wobei Indiumreiche Legierungen ein höheres T_c zeigen [Compans 82]. Die ionenstrahlgemischten Filme kristallisierten bei 193,1 und 207,4 K aus.

Nach dem Tempern wurde einer der Filme erneut eingekühlt. In Abb.5.64 ist im oberen Teilbild das PAC-Spektrum des auskristallisierten Bilayers bei 77 K zu sehen. Dieses Spektrum entspricht dem bekannten Spektrum von kristallinem AuIn_2 .

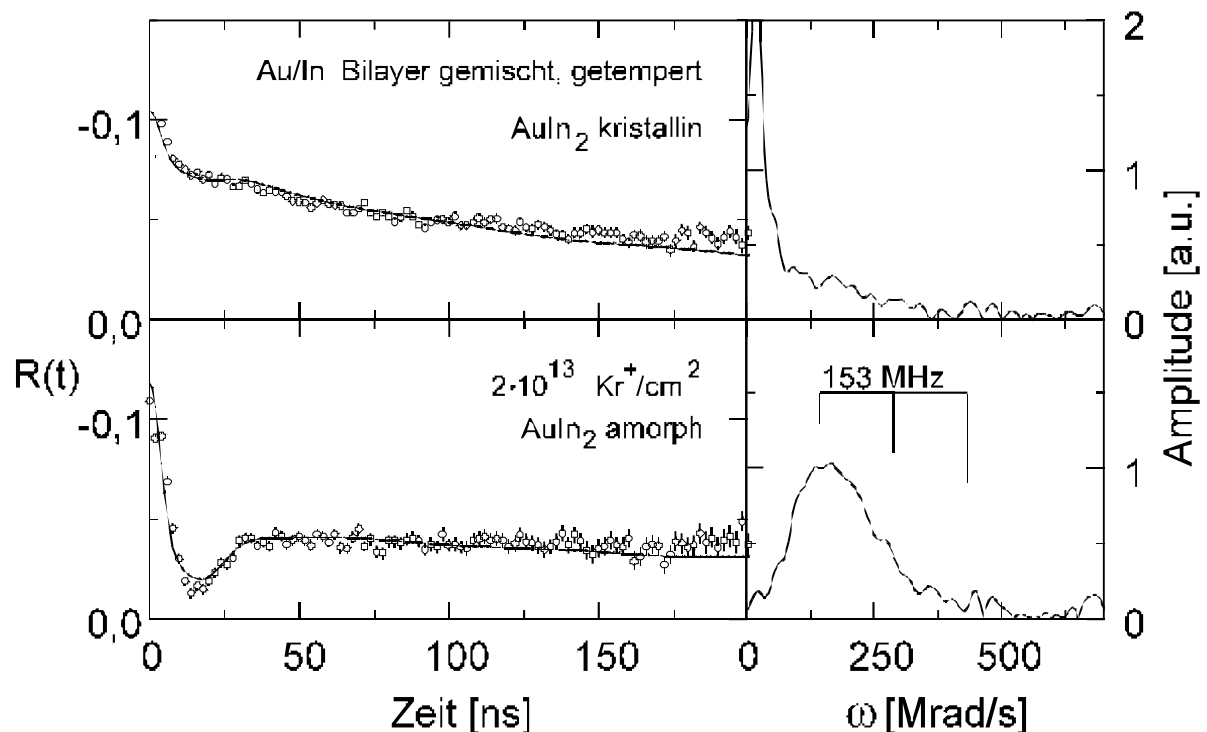


Abb. 5.65 PAC-Spektren eines zu $\text{AuIn}_{2\pm x}$ gemischten Au/In-Bilayers.
Oberes Teilbild: kristalliner Film nach dem Tempern bis 380 K und Einkühlen auf 77 K; unteres Teilbild nach dem Bestrahlen mit ($2 \cdot 10^{13} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$) Kr^+ -Ionen bei 77 K

Der Film wurde anschließend mit einer Ionenfluenz von $2 \cdot 10^{13} \text{ Kr}^+/\text{cm}^2$ bei 77 K erneut amorphisiert. Das entsprechende PAC-Spektrum ist in Abb.5.66 unten zu sehen. Es entspricht dem Spektrum nach dem Ionenstrahlmischen des Bilayers und zeigt somit die bekannte EFG-Verteilung von amorphem AuIn_2 (vgl. Abb.5.6).

Das Temperverhalten des amorphisierten Filmes, zu sehen am Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes, ist in Abb.5.67, Kurve b zu sehen. Der spezifische elektrische Widerstand lag nach der Nachbestrahlung etwas höher als zuvor, die Kristallisationstemperatur lag nun bei 159,5 K, was dem für amorphes AuIn_2 bekannten Wert von 161,6 K sehr nahe kommt. Der Unterschied des spezifischen elektrischen Widerstandes und der unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen in Abb.5.68 kann dadurch erklärt werden, daß der Film noch nicht vollständig gemischt und somit noch ein leichtes Konzentrationsgefälle vorhanden war.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zum einen die Amorphisierung der kristallinen Legierungen AuIn_2 , In_3Pd und In_3Pd_2 durch Tieftemperaturionenbestrahlung untersucht. Ein zweiter Weg zur Erzeugung amorpher AuIn_2 -Filme war das Tieftemperaturionenstrahlmischen von Au/In-Doppelschichten, deren Mischungsverhalten ebenfalls verfolgt wurde.

Bei der Edelgasionenbestrahlung der kristallinen Filme mit einer Energie von 350 keV und einer Substrattemperatur von 4,2 K bzw. 77 K wurden die Filme amorph.

Der Übergang in die entsprechende amorphe Phase wurde in situ mit Hilfe der Methode der gestörten 11-Winkelkorrelation (PAC) und durch Elektronenbeugungsexperimente verfolgt. Die Ergebnisse der PAC, die als mikroskopische Meßmethode betrachtet werden kann, wurden mit den Ergebnissen aus den elektrischen Widerstandsdaten verglichen.

Die untersuchten Filme wurden durch Aufdampfen der Ausgangslegierung auf ein gekühltes (4,2 K bzw. 77 K) Glassubstrat in der amorphen Phase mit Schichtdicken von ca. 30 nm hergestellt. Nach dem anschließenden Auskristallisieren wurden in die Filme die PAC-Sonden ^{111}In implantiert. Die Ergebnisse aus den o.g. Meßmethoden dienten als Referenz zu den anschließenden Ionenbestrahlungsexperimenten.

Ionenstrahlamorphisierung von AuIn_2

Durch die Bestrahlung mit schwereren Ionen (Ar^+ , Kr^+ und Xe^{2+}) waren die Filme ab einer Ionenfluenz, die ca. 0,1 dpa entspricht, amorph. Dies zeigte sich sowohl in den Ergebnissen der PAC-Messungen als auch in den Messungen des elektrischen Widerstandes. Elektronenbeugungsbilder bestätigten dabei die kontinuierliche Amorphisierung der Ausgangslegierungen.

Im Gegensatz zur Bestrahlung mit den schwereren Ionen standen die Ergebnisse bei der Bestrahlung mit dem leichten He^+ -Ion. Die Ergebnisse aus den elektrischen Widerstandsdaten zeigten, daß die Filme erst bei höheren Ionenfluenzen, die ca. 0,2-0,3 dpa entsprechen, amorph wurden. Dagegen zeigt die mikroskopische Meßmethode, die PAC, den Film ebenfalls schon bei einer Ionenfluenz von entsprechend ca. 0,1 dpa im amorphen Zustand.

Ionenstrahlamorphisierung von In_3Pd

Sowohl bei der Ionenbestrahlung mit dem schwereren Projektil Ar^+ , als auch mit dem leichten He^+ -Ion waren die In_3Pd -Filme ab einer Ionenfluenz von umgerechnet ca. 0,1 dpa amorph. Bei diesem System zeigten die Ergebnisse der mikroskopischen Meßmethode weitgehend dasselbe Verhalten wie die gefundene Amorphisierung aufgrund der elektrischen Widerstandsmessung.

Bei der Amorphisierung des Systems In_3Pd durch das leichte He^+ -Ion konnte bei den Ergebnissen aus der PAC-Methode und jenen aus den elektrischen Widerstandsdaten kein signifikanter Unterschied gefunden werden, wie er beim System AuIn_2 auftrat.

Defekte in AuIn_2 und In_3Pd

Durch die Ionenbestrahlung mit dem leichten He^+ -Ion werden im Film Defekte erzeugt bzw. es werden kleinere Volumengebiete amorphisiert, die sich langsam aufaddieren. Zur genaueren Untersuchung wurden AuIn_2 - und In_3Pd -Filme mit geringen He^+ -Ionenfluenzen (entsprechend 0,005 dpa) bestrahlt. Dabei zeigten die PAC-Sonden, die sich innerhalb der noch kristallinen Phase befinden, keine lokalen Verspannungen der Elementarzellen. Die erzeugten Einzeldefekte, befinden sich in statistisch verteiltem Abstand zu den Sonden. Es wurden keine elektrischen Feldgradienten von definierten Defekten gefunden, die sich in Sondennähe anlagerten.

Ionenstrahlamorphisierung von In_3Pd_2

Durch die Ionenbestrahlung von kristallinem In_3Pd_2 bei 77 K mit He^+ -, Ar^+ -, Kr^+ - und Xe^+ -Ionen wurden die Filme bei einer Ionenfluenz entsprechend 0,2 - 0,6 dpa amorph. Bei diesem System wurden zur Amorphisierung höhere Ionenfluenzen benötigt, als bei der Amorphisierung von AuIn_2 bzw. In_3Pd . Die Elektronenbeugungsbilder und PAC-Spektren zeigten am Ende der Ionenbestrahlung amorphe Filme. Auf eine quantitative Analyse der Volumenanteile der PAC-Signale wurde verzichtet, da die kristallinen In_3Pd_2 Ausgangsfilme keinen einheitlichen EFG aufwiesen.

Ionenstrahlmischen von Au/In-Doppelschichten

In eine untere Indiumschicht wurden die ^{111}In -Sonden implantiert. Als Deckschicht wurde anschließend im Kryostaten Gold aufgedampft. Die Substrattemperatur betrug hierbei 77 K, um thermisch bedingte Diffusion an der Grenzfläche von Gold und Indium zu verhindern. Die Schichtdicken waren auf eine Gesamtstöchiometrie für AuIn_2 abgestimmt. Die fertigen Bilayer wurden mit Kr^+ -Ionen einer Energie von 350 keV bestrahlt und dadurch gemischt. Das Mischungsverhalten der Schichten

wurde durch die PAC, durch Elektronenbeugung und mit Hilfe des elektrischen Widerstandes untersucht.

Die mikroskopische Sonde PAC zeigte, daß sich eine amorphe Grenzschicht bereits zu Beginn des Ionenstrahlmischens bei niedrigen Ionenfluenzen bildet. Es zeigt sich ein kontinuierlicher Zuwachs der amorphen Grenzschicht während der Ionenbestrahlung, ohne daß hierbei Defekte, die sich an der Sonde anlagerten, nachgewiesen werden konnten. Eine kristalline Zwischenphase konnte nicht detektiert werden. Bei der amorphen Grenzschicht handelt es sich offensichtlich um amorphes AuIn_2 (möglicherweise mit leichten Stöchiometrieabweichungen).

Ausblick

Um die Frage beantworten zu können, ob durch die Ionenstrahlamorphisierung mit leichten Ionen zunächst bestimmte Defekttypen in der Kristallstruktur erzeugt werden, die anschließend in die amorphe Phase führen, bietet sich die Untersuchung von intermetallischen Verbindungen mit CaF_2 -Struktur an, in denen die ^{111}In -Sonden Fremdatome darstellen, wie z.B. AuGa_2 , Al_2Pt und Ga_2Pt . Da diese Verbindungen wie AuIn_2 eine kubische Kristallstruktur besitzen, lassen sich an ihnen vermutlich Defekte, die durch die Ionenbestrahlung erzeugt werden und sich durch thermisches Anlassen der Probe an den Sonden anlagern würden, als einzelne Signale in der PAC detektieren.

Ferner könnte durch die Untersuchung anderer Verbindungen geklärt werden, ob sich der Unterschied der Ergebnisse aus der mikroskopischen Meßmethode (PAC) und aus dem elektrischen Widerstand, wie er in dieser Arbeit nur beim System AuIn_2 unter He^+ -Bestrahlung gefunden wurde, auch bei anderen Verbindungen zeigt. Hierbei bietet sich an, mit noch leichteren Projektilen, also z.B. Protonen, zu amorphisieren bzw. Defekte zu erzeugen.

Die Ergebnisse der Amorphisierung von kristallinem In_3Pd bilden eine gute Basis um das Mischungsverhalten von In/Pd-Bilayern zu untersuchen. Hierbei ergibt sich die interessante Fragestellung: Bildet sich zunächst kristallines oder amorphes In_3Pd ; verändert sich die Stöchiometrie während des Ionenstrahlmischens, oder bleibt die amorphe Grenzschicht bis zum Erreichen eines vollständig gemischten Filmes stabil. Erste Mischungsexperimente durch Kr^+ -Bestrahlung von In/Pd-Bilayern zeigten aufgrund des elektrischen Widerstandsverhalten, daß sich tatsächlich eine amorphe Grenzschicht aufgrund des Ionenstrahlmischens bildet. Es mußte allerdings eine Substrattemperatur von 4,2 K gewählt werden, um thermisch bedingte Diffusion an der Grenzfläche zu unterdrücken.

7 Anhang

7.1 TRIM-Bestrahlungskalkulationen

In diesem Abschnitt werden die aus TRIM [Ziegler 85] (*transport of ions in matter*) Kalkulationen gewonnenen und in dieser Arbeit verwendeten Zahlenwerte zusammengestellt.

Die Zahlenwerte wurden mit Hilfe der Programmversion TRIM 87 und TRIM 92 berechnet. In die neuere Version TRIM 92 wurden zusätzlich experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitte mit einbezogen, so daß mit dieser Version der berechnete nukleare Energieverlust vermutlich näher an den tatsächlichen Werten liegen wird.

Im Fall der He^+ -Ionenbestrahlung weichen die Werte beider Versionen um ca. 15% von einander ab, TRIM 87 ermittelte für den nuklearen Energieverlust die höheren Werte. In der Tabelle sind in diesem Fall die Werte die mit Hilfe der Version TRIM 92 berechnet wurden eingetragen. In den übrigen Fällen lagen die Unterschiede der Zahlenwerte bei ca. 1%.

In der Tabelle bezeichnen N die Teilchenzahldichte, d die Filmdicke, E die Einschußenergie der Ionen, R_p die mittlere projizierte Ionenreichweite mit der Standardabweichung $6R_p$, „Impl.“ der Anteil, der im Film zur Ruhe kommenden Ionen, $\langle(dE/dx)_n\rangle$ der über die Filmdicke gemittelte nukleare Energieverlust. In der Tabelle wurden für den nuklearen Energieverlust bei den ^{111}In -Implantationen der Wert im Maximum in der Lorentzverteilung (mit * gekennzeichnet) und der über die Filmdicke gemittelte nukleare Energieverlust (in Klammern) angegeben. Die Konstante Φ/dpa entspricht hier dem Wert im Maximum der Lorentzverteilung. Sie ergibt sich nach Gl. 2.12, wobei bei der Berechnung der Legierungen eine mittlere Verlagerungsenergie von $E_d = 20$ eV angenommen wurde.

Bei der Berechnung der Zahlenwerte für die Bilayer sind jeweils die Werte für beide Metallschichten angegeben. Es wurde für die Konstante Φ/dpa bei der Skalierung der Mittelwert aus beiden Schichten benutzt.

Abb. 7.2 Das Phasendiagramm von Au-In, (nachgezeichnet nach [Hiscocks 64])

Abb. 7.3 zeigt das Phasendiagramm des Systems In-Pd (nachgezeichnet nach [Elliot 65]). Indium und Palladium bilden folgende intermetallischen Verbindungen: In_3Pd , In_3Pd_2 , InPd , In_3Pd_5 , InPd_2 und InPd_3 . Die Löslichkeit von Palladium in Indium ist gering, sie liegt unterhalb von 0,1 at% Pd [Knight 59].

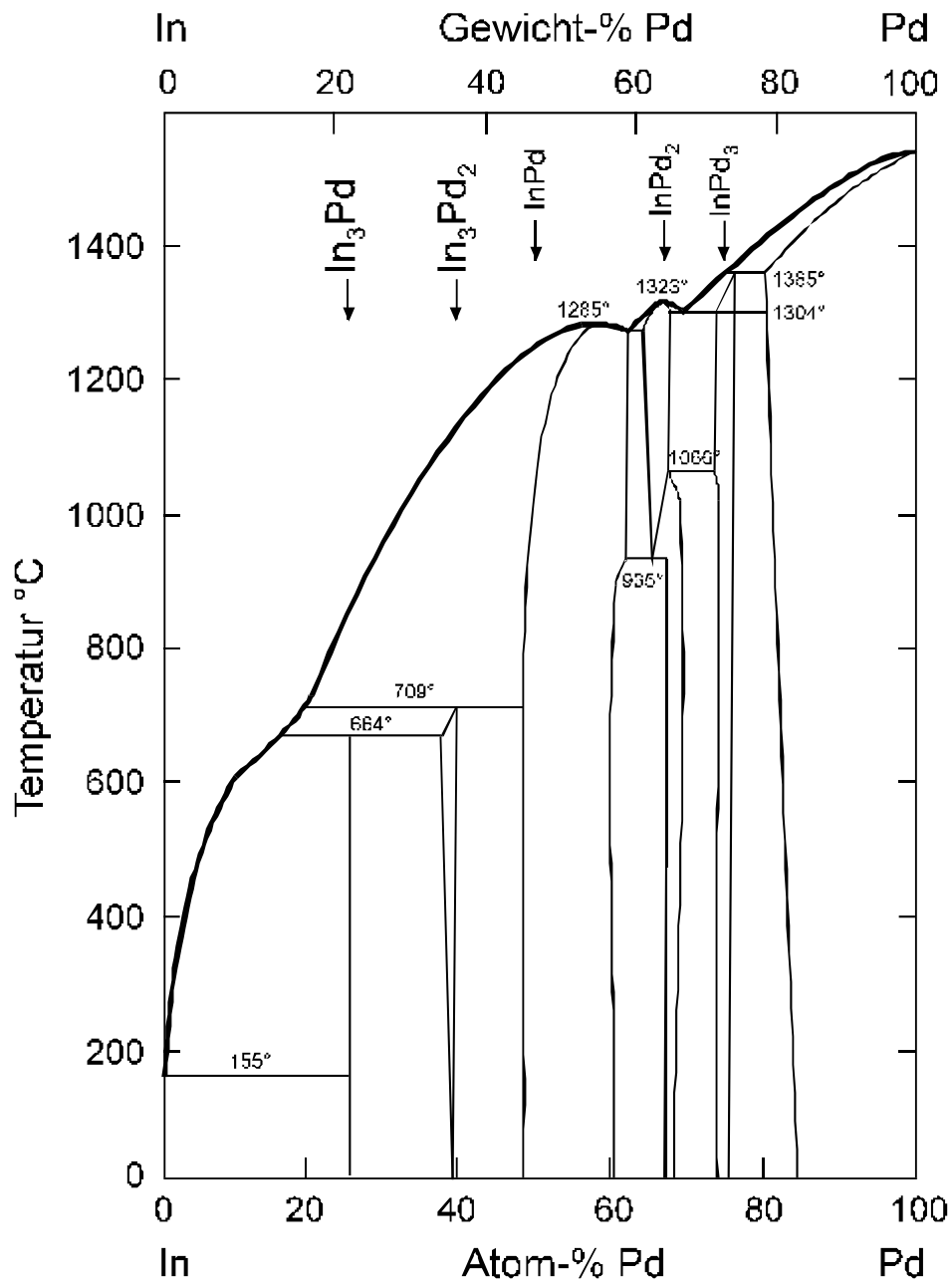


Abb. 7.4 Das Phasendiagramm von In-Pd, (nachgezeichnet nach [Elliot 65])

Targe t	Dichte	N	d	Ion	E	R_p	$6R_p$	Impl.	$\langle(dE/dx)_n\rangle$	Φ/dpa
	g/cm ³	10 ²² /cm ³	nm		keV	nm	nm	%	eV/nm	1/cm ²
AuIn ₂	10,25	4,351	40	⁴ He ⁺	350	946	214	0,002	1,83	9,49210 ¹⁶
AuIn ₂	10,25	4,351	40	²⁰ Ne ⁺	350	319	131	0,008	136	1,27210 ¹⁵
AuIn ₂	10,25	4,351	40	⁴⁰ Ar ⁺	350	177	82	0,47	598	2,91210 ¹⁴
AuIn ₂	10,25	4,351	40	⁸⁴ Kr ⁺	350	94	48	8,4	2394	7,27210 ¹³
AuIn ₂	10,25	4,351	40	¹³² Xe ⁺	350	58	27	25	4174	4,17210 ¹³
AuIn ₂	10,25	4,351	40	¹³² Xe ²⁺	700	105	45	6,2	4287	4,06210 ¹³
AuIn ₂	10,25	4,351	40	¹¹¹ In ⁺	60	16,4	8,6	95,6	2950* (1427)	5,90210 ¹³
AuIn ₂	10,25	4,351	40	¹¹¹ In ⁺	80	19,0	9,3	90,7	3148* (1887)	5,53210 ¹³
AuIn ₂	10,25	4,351	80	¹¹¹ In ⁺	120	28,4	15,3	97,7	3398* (1395)	5,12210 ¹³
AuIn ₂	10,25	4,351	80	¹¹¹ In ⁺	130	30,1	15,8	97,4	3452* (1526)	5,04210 ¹³
In ₃ Pd	8,47	4,53	40	⁴ He ⁺	350	935	186	0,001	1,79	1,01210 ¹⁷
In ₃ Pd	8,47	4,53	40	⁴⁰ Ar ⁺	350	185	78	0,51	579	3,13210 ¹⁴
In ₃ Pd	8,47	4,53	40	⁸⁴ Kr ⁺	350	99	47	7,5	2284	7,92210 ¹³
In ₃ Pd	8,47	4,53	40	¹¹¹ In ⁺	60	17,2	8,6	97,1	2976* (1416)	6,08210 ¹³
In ₃ Pd ₂	9,17	4,96	40	⁴ He ⁺	350	845	162	0,002	1,918	1,03210 ¹⁷
In ₃ Pd ₂	9,17	4,96	40	⁴⁰ Ar ⁺	350	170	71	0,67	631	3,14210 ¹⁴
In ₃ Pd ₂	9,17	4,96	40	⁸⁴ Kr ⁺	350	91	43	9,0	2477	8,00210 ¹³
In ₃ Pd ₂	9,17	4,96	40	¹¹¹ In ⁺	80	19,0	9,0	94,4	3450* (1869)	5,74210 ¹³
In	7,31	3,83	46	¹¹¹ In ⁺	40	12,9	6,9	98,9	2072* (580)	7,40210 ¹³
Au/In Bilayer	19,3 / 7,31	5,90 / 3,83	15 / 46	⁸⁴ Kr ⁺	350	59 / 115	32 / 56	15,7	3758 / 1985	6,28210 ¹³ 7,72210 ¹³

8 Literaturverzeichnis

- [Alford 91] T.L. Alford, P. Borgesen und D.A. Lilienfeld,
J. Appl. Phys. **69** (1991) 7528
- [Anderson 79] H. H. Anderson,
Appl. Phys. **18** (1979) 131
- [Bass 82] J. Bass und K.H. Fischer,
Landolt-Börnstein, Neue Serie Gruppe III, **15a**,
Springer, Berlin, (1982)
- [Bassewitz 64] A. v. Bassewitz und G. v. Minnigerode,
Zeitschrift für Physik B **181** (1964) 368
- [Beck 83] H. Beck und H.-J. Güntherodt, Hrsg., Glassy Metals II,
Topics in Applied Physics, **53**, Springer, Berlin, (1983)
- [Bernal 60] J. D. Bernal, Nature **185** (1960) 68
- [Bernal 64] J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. **A280** (1964) 299
- [Børgesen 89] P. Børgesen, D.A. Lilienfeld und H.H. Johnson,
J. Appl. Phys. **66** (1989) 513
- [Børgesen 90] P. Børgesen, T.L. Alford, D.A. Lilienfeld und H.H. Johnson,
Appl. Phys. A **50** (1990) 161
- [Børgesen 91] P. Børgesen, D.A. Lilienfeld und H. Msaad,
Nucl. Instr. and Meth. B **59/60** (1991) 563
- [Bucher 74] E. Bucher, E. Ehrenfreund, A.C. Gossard, K. Andres, J.H. Wernick, J.P.
Maita, A.S. Cooper und L.D. Longinotti,
Proc. 13th Intern. Conf. Low Temp. Phys., 1972, Plenum Press,
New York, (1974), 648
- [Buckel 52] W. Buckel und R. Hilsch, Z. Physik **131** (1952) 420
- [Buckel 54] W. Buckel und R. Hilsch, Z. Physik **138** (1954) 109
- [Buckel 54a] W. Buckel, Z. Physik **138** (1954) 136
- [Carter 81] G. Carter und W. A. Grant,
Ionenimplantation in der Halbleitertechnik,
Verlag Carl Hanser, München (1981)
- [Christiansen 76] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger,
W. Loeffler, W. Sander, W. Witthun,
Zeitschrift für Physik B **24**, 177 (1976)
- [Compans 82] E. Compans, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1982)
- [Deicher 81] M. Deicher, G. Grübel, R. Minde, E. Recknagel, Th. Wichert
In Point Defects and Defect Interactions in Metals, ed. by J.
Takamura et. al. University of Tokyo Press, Tokyo (1982) 220

- [Deicher 82] M. Deicher, E. Recknagel, Th. Wichert
Rad. Eff. **54**, (1981) 155
- [Deicher 84] M. Deicher: Dissertation,
Universität Konstanz (1984)
- [Dumpich 93] G. Dumpich, St. Friedrichowski, A. Plewnia and P. Ziemann
Physical Review B, **48** (1993) 15332
- [Duwez 66] P. Duwez, Progress in Solid State Chemistry,
Vol. **3** Pergamon, Oxford (1966)
- [Elliot 65] R. P. Elliot,
Constitution of binary alloys, First supplement,
Mc Graw-Hill Book Company, New York (1965)
- [Elliot 90] S. R. Elliot, Physics of amorphous materials, 2. Aufl.,
Longman Scientific & Technical, (1990)
- [Fink 93] R. Fink, T. Koch, G. Krausch, A. Plewnia,
B.-U. Runge, G. Schatz, A. Siber, P. Ziemann
Physical Review B, **47** (1993) 10048
- [Görlach 81] U. Görlach, Diplomarbeit,
Universität Karlsruhe, (1981)
- [Görlach 82] U. Görlach, M. Hitzfeld, P. Ziemann und W. Buckel,
Zeitschrift für Physik B **47** (1982) 227
- [Görlach 83] U. Görlach, P. Ziemann und W. Buckel,
Nucl. Instr. and Meth. **209/210** (1983) 235
- [Habisreuther 91] T. Habisreuther: Diplomarbeit,
Universität Konstanz (1991)
- [Habisreuther 92] T. Habisreuther, W. Miehe, A. Plewnia and P. Ziemann
Physical Review B, **46** (1992) 14566
- [Heinz 94] B. Heinz: Diplomarbeit, Universität Konstanz (1994)
- [Hellstern 86] E. Hellstern und L. Schultz, Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 1163
- [Heubes 79] P. Heubes, D. Korn, G. Schatz und G. Zibold,
Electric Field Gradient in amorphous Metals demonstrated at
Gallium, Physics Letters **74A** (1979) 267
- [Heubes 81] P. Heubes, D. Korn, G. Schatz und G. Zibold,
TDPAC-Studies of Electric Field Gradients in amorphous
metallic Systems, Kaufmann, E. N.; Shenoy, G. K. (eds.), New
York: North Holland, Materials research society symposia
proceedings. v. 3 (1981) 385
- [Hiscocks 64] S. E. R. Hiscocks und W. Hume-Rothery,
Proc. Roy. Soc. A **282** (1964) 318
- [Hofmann 80] A. Hofmann, Diplomarbeit,
Universität Karlsruhe (1980)

- [Huber 93] R. Huber: Dissertation, Universität Konstanz 1993;
Einfluß von Ionenbestrahlung auf die Transporteigenschaften
gesputterter epitaktischer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Hoch- T_c -Filme,
Verlag Hartung-Gorre, Konstanz (1993)
- [Jan 63] J. P. Jan and W. B. Pearson,
Phil. Mag. **8** (1963) 279
- [Jaouen 87] C. Jaouen, J. Delafond und P. Rivière,
J. Phys. F **17** (1987) 335
- [Jaouen 91] C. Jaouen, J.P. Rivière und J. Delafond,
Nucl. Instr. and Meth., B **59/60** (1991) 406
- [JCPDS 91] Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center
for Diffraction Data JCPDS-ICDD
- [Johnson 81] W. L. Johnson, Glassy Metals I,
Topics in Applied Physics, Vol. **46**,
Hrsg. H. Beck und H.-J. Güntherodt, Springer, Berlin, (1981)
- [Johnson 86] W.L. Johnson, Prog. Mater. Sci. **30** (1986) 81
- [Jung 78] P. Jung, Rad. Effects **35** (1978) 155
- [Kanazawa 93] I. Kanazawa, T. Oguchi and T. Ohata,
Phys. Rev. B, **47** (1993) 7732
- [Keppner 86] W. Keppner, R. Wesche, T. Klas, J. Voigt und G. Schatz,
Thin Solid Films **143** (1986) 201
- [Knight 59] J. R. Knight, D. W. Rhys,
J. Less-Common Metals, **1** (1959) 292
- [Koch 83] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey und J. O. Scarbrough, Appl.
Phys. Lett. **43** (1983) 1017
- [Koch 94] Th. Koch, A. Siber, J. Marien and P. Ziemann
Phys. Rev. B **49**, (1994) 1996
- [Kohlrausch 86] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. 3, 23. Aufl.,
B. G. Teubner, Stuttgart, (1986)
- [Kuchling 81] H. Kuchling, Taschenbuch der Physik, 3. Aufl.,
Harri Deutsch, Thum, (1981)
- [Mader 70] S. Mader, Handbook of thin film technology,
Hrsg. L. I. Maissel und R. Glang,
McGraw-Hill, New York (1970)
- [Miehle 91] W. Miehle, A. Plewnia, P. Ziemann
Nuclear Instruments & Methods B, **59** (1991) 410
- [Miehle 92] W. Miehle: Dissertation, Universität Konstanz;
Insitu Untersuchung amorpher Gold-Indium-Filme hergestellt
durch Ionenbestrahlung und Ionenstrahlmischen bei tiefen
Temperaturen, Verlag Hartung-Gorre, Konstanz (1992)

- [Miehle 93] W. Miehle, A. Plewnia and P. Ziemann
Nuclear Instruments & Methods B, **80-1** (1993) 424
- [Minde 83] R. Minde: Dissertation,
Universität Konstanz (1983)
- [Paine 89] B.M. Paine und B.X. Liu, in Modification of Materials,
Vol.3 Ion Beam Assisted Film Growth, Hrsg. T. Itoh, Elsevier,
Amsterdam (1989)
- [Plewnia 90] A. Plewnia: Diplomarbeit,
Universität Konstanz (1990)
- [Powell 62] R.W. Powell, M.J. Woodman und R.P. Tye,
Phil. Mag. **7** (1962) 1183
- [Rao 84] P. R. Rao, V. M. Radhakrishnan, Metallic Glasses, Production,
properties and applications, Materials science survey, Vol. 2,
Hrsg. T. R. Anantharaman, Trans Tech Publications, (1984) 225
- [Rivière 84] J.P. Rivière, J. Delafond, C. Jaouen, A. Bellara und J.F. Dinhut,
Appl. Phys. A **33** (1984) 77
- [Runge 92] B. U. Runge: Diplomarbeit,
Universität Konstanz (1992)
- [Ruther 93] P. Ruther: Diplomarbeit,
Universität Konstanz (1993)
- [Ruther 94] P. Ruther, A. Plewnia, and P. Ziemann
Zeitschrift für Physik B, **96** (1994) 53
- [Ryssel 78] H. Ryssel und I. Ruge:
Ionenimplantation, Verlag Teubner, Stuttgart (1978)
- [Samwer 88] K. Samwer, Phys. Rep. **161** (1988) 1
- [Schatz 92] G. Schatz und A. Weidinger:
Nukleare Festkörperphysik, Verlag Teubner, Stuttgart (1992)
- [Schmid 84] A. Schmid, Diplomarbeit,
Universität Karlsruhe, Karlsruhe (1984)
- [Schmid 85] A. Schmid und P. Ziemann,
Nucl. Instr. and Meth. B **7/8** (1985) 581
- [Schwarz 83] R.B. Schwarz und W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 415
- [Seyffert 91] M. Seyffert, A. Siber und P. Ziemann,
Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3792
- [Siebold 94] Th. W. Siebold: Dissertation, Universität Konstanz 1994;
Einfluß von Ionenbestrahlung auf die Thermoelektrische Kraft
und den elektrischen Widerstand von dünnen NbN- und
YBaCuO-Filmen
Verlag Hartung-Gorre, Konstanz (1994)
- [Sigmund 74] P. Sigmund, Appl. Phys. Lett. **25** (1974) 169

- [Sigmund 75] P. Sigmund, Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 52
- [Soulen 78] R.J. Soulen Jr.,
J. Phys. (Paris) **39** (1978) C6-1166
- [Steeb 88] S. Steeb: Physikalische Analytik,
expert-Verlag, Ehningen (1988)
- [Szymonski 77] M. Szymonski und A.E. de Vries, Phys. Lett. A **63** (1977) 359
- [Thomé 88] L. Thomé, Nuclear Physics Applications on Materials Science, NATO
ASI Series, Series E: Applied Sciences-Vol.144, Hrsg.
E. Recknagel und J.C. Soares, Kluwer Academic Publishers,
Norwell, MA, (1988) 183
- [Thomé 92] L. Thomé, T. Benkoulal, J. Jagielski und B. Vassent,
Europhysics Lett., **20** (1992) 413
- [Thompson 69] M. W. Thompson:
Defects and Radiation Damage in Metals, University Press,
Cambridge (1969)
- [Thompson 81] D.A. Thompson, Rad. Effects **56** (1981) 105
- [Vainshtein 64] B. K. Vainshtein, Structure analysis by electron diffraction,
Pergamon Press, New York, (1964)
- [Vechten 83] D. van Vechten, L.B. Holdemann, R.J. Soulen Jr. und J. Toots, J.
Low Temp. Phys. **51** (1983) 329
- [Wagner 92] U. Wagner: Diplomarbeit,
Universität Konstanz (1992)
- [Wichert 86] Th. Wichert and E. Recknagel,
Microscopic Methods in Metals, Hrsg. U. Gonser,
Springer Berlin (1986)
- [Zibold 80] G. Zibold, Phys. i. u. Zeit, **11** (1980) 130
- [Ziegler 85] J. F. Ziegler, J. P. Biersack und U. Littmark,
The Stopping and Range of Ions in Solids, **Vol. 1**, Pergamon
Press, New York (1985)
- [Ziemann 85] P. Ziemann, Mater. Sci. Eng. **69** (1985) 95
- [Ziemann 93] P. Ziemann, W. Miehe and A. Plewnia
Nuclear Instruments & Methods B, **80-1** (1993) 370

Danksagung

„Ich weiß, daß ich nichts weiß“. Diese bedeutende Aussage des Philosophen Sokrates ist schon vor über zwei Dutzend Jahrhunderten gemacht worden. Nicht ganz so lange ist es her, daß sein Namensvetter, mein Lehrer, *Dr. Sokrates Sidiropoulos*, mir durch einen ähnlichen Satz die Bedeutsamkeit der Naturwissenschaften klarmachte. Ich möchte mich an dieser Stelle bei ihm für seine Begeisterungsfähigkeit, die mich diese Laufbahn einschlagen ließ, bedanken.

Die Basis dieser Arbeit, stellte der Schwerionenbeschleuniger dar. Ohne eine gute Zusammenarbeit im Team, wäre hier keine solide Forschungsarbeit möglich gewesen. Wesentlichen Dank schulde ich *Dr. Werner Miehle*, der mir die Fingerfertigkeit, die zum Aufbau und zum Betrieb eines so komplexen experimentellen Equipment notwendig waren vermittelt hat. Ihm und *Bernd Heinz* möchte ich an dieser Stelle für die Korrektur des Manuskriptes danken, sie gab dieser Arbeit den letzten Schliff.

Mein Dank gilt ferner dem Lehrstuhl von *Prof. Dr. Ekkehard Recknagel*, der uns die Möglichkeit zur Benutzung des Schwerionenbeschleunigers und der PAC-Apparatur ermöglichte, seinen Mitarbeiter *Dr. habil. Manfred Deicher* und *Dr. Walter Pfeifer*, die mir bei allen Fragen zur PAC zur Seite standen.

Ich danke auch *Prof. Dr. Günter Schatz* und *Bernd Uwe Runge*, die in vielen Diskussionen und Zusammenarbeit bei uns das Interesse an dem System Indium-Palladium weckten.

Es wäre gar nicht möglich gewesen die experimentelle Arbeit ohne das Beschleunigerteam mit *Dr. Werner Miehe*, der die Anstöße zu dieser Arbeit gab; *Tobias Habisreuther*, der im Gallium ganz in seinem Element war; *Patrick Ruther*, der zwischen Indium und Palladium Kristalle verkleinerte; *Bernd Heinz*, der an der goldigen Indium Oberfläche alles reflektieren ließ; *Peter Widmayer*, der uns das blaue Wunder von Wolframoxyd zeigte; *Stefan Koch*, der zwischen Zinn und Palladium schwebte und nicht zuletzt, sondern an exponierter Stelle möchte ich mich bei dem Vater all dieser Gedanken, bei *Prof. Dr. Paul Ziemann* bedanken, der seinen Kellerkindern bei allen Problemen immer zur Seite stand und jede Idee wissenschaftlich ausreifen ließ.

Meinem Studienkollegen *Dr. Thomas W. Siebold* möchte ich ganz herzlich für die etlichen Diskussionsmöglichkeiten bedanken, die mir bei den vielen kleineren Problemen, von den ersten Semestern an und im Verlauf unserer Promotion, weiterhalfen.

Ganz zum Schluß möchte ich mich auch bei meinen *Eltern* und meiner *Schwester* herzlichst dafür bedanken, daß sie mir während meiner langjährigen Ausbildung immer mit familiärer Fürsorge entgegentraten.