



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

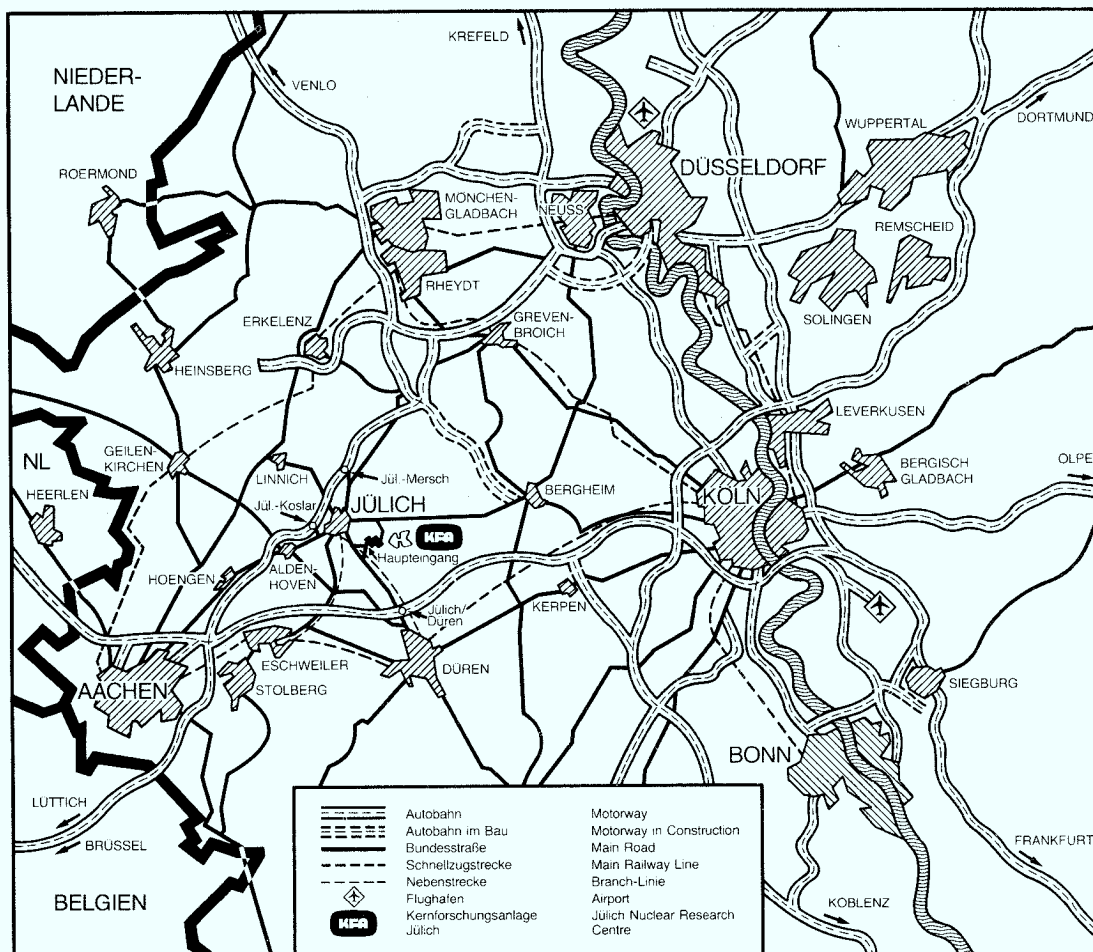
Institut für Festkörperforschung

**Amorphisierung reinen Galliums
Laserabschrecken und Tieftemperatur-
Ionenbestrahlung im Vergleich mit
anderen Methoden**

von

Joachim Fröhlingsdorf

Jül-2176
Januar 1988
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2176
 Institut für Festkörperforschung Jülich-2176

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Amorphisierung reinen Galliums
Laserabschrecken und Tieftemperatur-
ionenbestrahlung im Vergleich mit
anderen Methoden

von

Joachim Fröhlingsdorf

D 38 (Diss. Uni. Köln)

ABSTRACT

Gallium is the only pure metal that can be amorphized in the absence of any second stabilizing element. Laser quenching of Ga-films at temperatures below 16 K, the crystallization temperature of amorphous Gallium (a-Ga), provides a-Ga out of both α - and β -crystalline Ga.

Low temperatures not only are necessary to obtain high quenching rates but also to stabilize the amorphous phase. a-Ga prepared by laser irradiation at temperatures higher than 16 K is unstable and has a certain "lifetime" that decreases with increasing temperature.

Transient conductance measurements of laser melting and quenching of Gallium highlight some of the important features of rapid solidification. For the first time the lower part of the C-shaped transition curve in a TTT-diagram can be measured for a pure metal. Experimental results can be explained in terms of a nucleation model showing good agreement with results of more conventional quenching processes.

I N H A L T

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1. Wechselwirkung von Laser- und Ionenstrahlen mit Materie	3
2.2. Abschreckmethoden	4
2.3. Numerische Simulation des Kurzzeittemperns	5
3. KRISTALLISATION VON GALLIUM	13
3.1. Besonderheiten	13
3.2. Keimbildung	15
3.3. Kristallisationsverhalten	22
4. EXPERIMENTELLES	28
4.1. Kryostat	28
4.2. Ionenbeschleuniger	28
4.3. Excimer-Laser	28
4.4. Transiente Widerstandsmessung	31
5. AMORPHISIERUNG VON GALLIUM	36
5.1. Abschreckende Kondensation	36
5.2. Tieftemperatur-Ionenbestrahlungen	38
5.3. Laserabschrecken	42
5.3.1. Schwellenenergien	42
5.3.2. Vollständige Amorphisierung	45
5.3.3. Variation der Abkühlrate	45
5.3.4. Transiente Widerstandsmessung	46
5.3.5. Kristallisation durch Laserbestrahlung	52
5.3.6. Widerstandssoszillation	53
5.3.7. Lebensdaueremessungen	55
6. ZUSAMMENFASSUNG	65
7. LITERATURVERZEICHNIS	66

1. EINLEITUNG

In den letzten Jahren hat die Untersuchung metastabiler metallischer Systeme zunehmend an Bedeutung gewonnen, da sich diese Systeme durch besondere elektronische, supraleitende oder aber auch mechanische Eigenschaften auszeichnen /1-3/.

Die Existenz metastabiler Zustände läßt sich gut mit der Ostwaldschen Stufenregel /4/ erklären. Der Übergang von dem bezüglich der freien Enthalpie G energiereichsten instabilen Zustand erfolgt nicht direkt in den energieärmsten (stabilen) Zustand, sondern durchläuft zunächst einen oder mehrere Zustände mit mittlerem Energiegehalt, wenn diese die nächstliegenden sind. Wird der Abkühlprozeß sehr schnell durchgeführt, ist eine Umwandlung in den stabilen Zustand zeitlich nicht möglich, und ein metastabiler Zustand, der gemäß der Stufenregel einer Hochtemperaturphase entspricht, kann "eingefroren" werden. So ist es auch nicht verwunderlich, daß durch die Einführung neuer und schneller Abschreckmethoden /5/ die Anzahl betrachteter metastabiler Systeme drastisch angestiegen ist (z.B. /6/). Die ursprüngliche Hoffnung, durch noch höhere Abkühlgeschwindigkeiten auch reine Metalle als Modellsysteme amorph zu erhalten, konnte mit einer Ausnahme, nämlich Gallium, nicht erfüllt werden.

Es zeigte sich, daß durch abschreckende Kondensation und Tieftemperatur-Ionenbestrahlungen aufgrund nahezu gleicher Abschreckraten häufig ähnliche Resultate erzielt werden. Laserabschrecken mit nsec-Pulsen ist, wie im folgenden untersucht, um einige Größenordnungen langsamer. Ein Vergleich dieser extremen Nichtgleichgewichtstechniken ist daher immer sehr aufschlußreich, insbesondere aber dann, wenn ein besonders einfaches System untersucht wird.

Gallium bietet sich hier als ein ideales Modellsystem an. Es handelt sich um ein einkomponentiges System, und man muß nicht den eventuell störenden Einfluß anderer Elemente berücksichtigen. Gallium ist außerdem das einzige reine Metall, das durch abschreckende Kondensation und durch niedrige Temperaturen ($T \leq 16$ K) in einem amorphen Zustand stabilisiert werden kann /7,8/.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstands einer amorph kondensierten Galliumschicht /7/. Sie besitzt einen spezifischen Widerstand von $29 \mu\Omega\text{cm}$ und eine supraleitende Sprungtemperatur von 8,5 K. Bei einer Temperatur von 16 K erfolgt die irreversible Umwandlung in die metastabile β -kristalline Form ($\rho = 3 \mu\Omega\text{cm}$, $T_C = 6,3$ K). Diese wiederum wandelt bei 60 K in die stabile (Raumtemperatur-) α -Phase um ($\rho = 12 \mu\Omega\text{cm}$, $T_C = 1,07$ K).

Die Amorphisierbarkeit erklärt sich aus der Tatsache, daß sich das Kristallgitter der kristallinen Phasen durch seine offene Struktur und den hohen Anteil kovalenter Bindung von der typischen Struktur dicht gepackter Metalle deutlich unterscheidet. Die für den Aufbau des Gallium-Gitters erforderliche starke Migration ist bei den hohen Abkühlgeschwindigkeiten der abschreckenden Kondensation nicht zu erreichen.

Darüber hinaus lassen sich bei Gallium durch Tieftemperatur-Ionenbestrahlungen metastabile Zustände erreichen /9-13/. Daher stellt sich die Frage, ob auch durch Laserabschrecken ähnliche Modifikationen erzielt werden können.

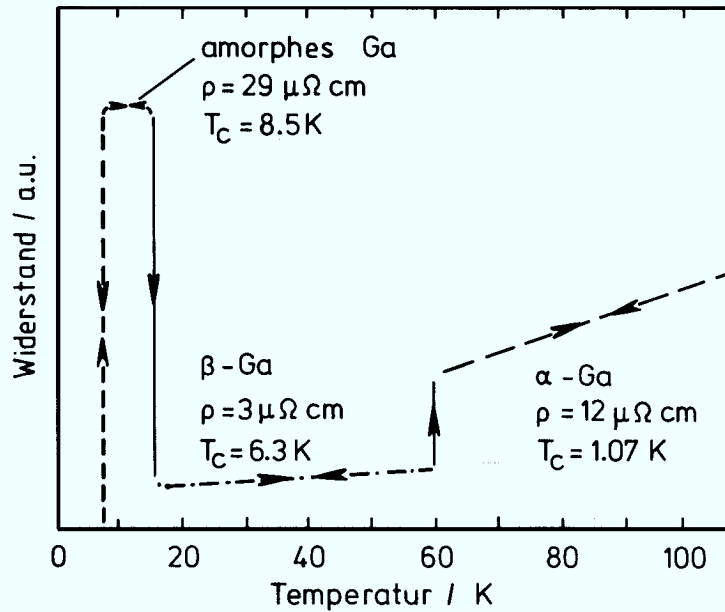


Abb. 1.
Widerstandsverhalten einer abschreckend kondensierten
Gallium-Schicht /7/

Zur Messung der Kinetik der auftretenden Phasenübergänge eignen sich Methoden, die bei der Untersuchung der schnellen Kristallisation, dem sogenannten Laserannealing, von Silizium entwickelt wurden. Die dabei durchgeführten (zeitaufgelösten) transienten Messungen optischer bzw. elektronischer Eigenschaften während des Schmelz- oder Erstarrungsprozesses /14-21/ sind bei metallischen Systemen oder Elementen erschwert. Das größere thermische Diffusionsvermögen bewirkt schnellere Änderungen der entsprechenden Werte aufgrund höherer Kühlraten. Gleichzeitig fallen die relativen Änderungen gerade auch in Anbetracht der starken Temperaturabhängigkeit von Widerstand und Reflexionsvermögen sehr viel geringer aus. Doch auch hier können durch transiente Messungen von Widerstand und Reflexionsvermögen bzw. durch zeitaufgelöste Röntgenuntersuchungen neue und interessante Erkenntnisse gewonnen werden /15, 16, 22, 23/.

In dieser Arbeit wird daher neben der "statischen" Messung des Widerstands und der supraleitenden Sprungtemperatur, die gemäß Abb. 1 eine eindeutige Identifizierung der auftretenden Phasen erlauben, eine transiente Widerstandsmessung durchgeführt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Nichtgleichgewichtstechniken soll ein besseres Verständnis des Verhaltens von Gallium ermöglichen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Wechselwirkung von Laser- und Ionenstrahlen mit Materie

Photonen

Elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich zeigt Wechselwirkung fast ausschließlich mit Elektronen, da die Atome für die hier auftretenden hohen Frequenzen zu schwer sind /24/. Im allgemeinen nehmen gebundene Elektronen nur sehr schwach an der Wechselwirkung teil; freie Elektronen können demgegenüber beschleunigt werden und so dem anregenden Feld Energie entziehen. Aufgrund der periodischen Natur der Anregung oszillieren die Elektronen und emittieren Strahlung (Reflexion) oder führen durch Elektron-Phonon-Kopplung (Absorption) zu einer Materialerwärmung.

Die bei den hier beschriebenen Messungen verwandte Wellenlänge von 248 nm ist im Vergleich zu atomaren Abständen so groß, daß eine makroskopische Beschreibung der optischen Eigenschaften möglich ist. Die o.a. Wechselwirkung von Laserlicht mit dem Festkörper durch das Reflexionsvermögen R und den Absorptionskoeffizienten α kann mit den allgemein bekannten Gleichungen (2.1) und (2.2) für senkrechten Einfall beschrieben werden.

$$(2.1) \quad R = \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

$$(2.2) \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Dabei ist n der Realteil des Brechungsindex $\underline{n}$ und k der Extinktionskoeffizient. Für senkrecht einfallendes Licht der Intensität I_0 gilt nach dem Beer-Gesetz (2.3) folgende Abhängigkeit von der Tiefe x :

$$(2.3) \quad I(x) = I_0 \cdot (1-R) \cdot \exp(-\alpha x)$$

Somit wird in der Tiefe x von dem Material die Leistungsdichte P absorbiert:

$$(2.4) \quad P(x) = - \frac{dI}{dx} = \alpha \cdot I_0 \cdot (1-R) \cdot \exp(-\alpha x)$$

Diese absorbierte Leistungsdichte $P(x)$ führt zu einer lokalen Erwärmung des Materials. Die angegebene Gleichung darf auch für hochenergetische nsec-Laserlichtpulse benutzt werden, aber unter der Bedingung, daß R und α als Funktionen der Temperatur T und der Wellenlänge λ betrachtet werden /25-27/.

Ionen

Die in ein Festkörpertarget hineingeschossenen Ionen werden im wesentlichen durch zwei Prozesse im Target abgebremst:

- a) elastische Stöße Ion-Targetatomkerne (nuklear)
- b) inelastische Stöße Ion-Targetelektronen (elektronisch)

Ein einfallendes Ion der Energie E erfährt daher in der Tiefe x im Target einen spezifischen Energieverlust $(-dE/dx)$, der sich additiv aus den o.a. Energieverlustmechanismen zusammensetzt:

$$(2.5) \quad \left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nuklear}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elektronisch}}$$

Eine ausführliche Beschreibung findet sich z.B. bei /28/. Die Reichweite R eines Ions wird bestimmt durch seinen totalen Energieverlust:

$$(2.6) \quad R = - \int_0^{E_0} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nuklear}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elektronisch}}}$$

Diese Reichweite wird entlang des tatsächlichen Weges des einfallenden Ions gemessen, die für Implantationsexperimente entscheidende Größe ist jedoch die auf die Einfallsrichtung projizierte Reichweite R_p .

Bei den in dieser Arbeit verwandten Beschleunigerspannungen (≤ 240 keV) dominiert der nukleare Energieverlust. Die Ionen geben einen Teil ihrer kinetischen Energie an die Targetatome ab. In den dabei auftretenden Stoßkaskaden können lokal Gebiete mit Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunkts auftreten.

2.2. Abschreckmethoden

An dieser Stelle sollen einige Methoden zur Herstellung metastabiler Systeme vorgestellt werden, die auf dem raschen Abkühlen oder Abschrecken des Ausgangsmaterials beruhen. Für diesen Prozeß lassen sich drei wesentliche Parameter nennen:

- a) die Anfangstemperatur der Probe
- b) die Abkühlgeschwindigkeit oder Abschreckrate
- c) die Endtemperatur der Probe

Somit bestimmen neben den thermischen Parametern eines Materials auch die angewandten Abschreckmethoden den Prozeßablauf.

Im folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Techniken kurz beschrieben werden: Abschreckende Kondensation, Tieftemperatur-Ionenbestrahlung und Laserabschrecken.

Abschreckende Kondensation

Bei dieser Methode wird in einer UHV-Anlage Material aufgeschmolzen und auf ein Substrat aufgedampft. Durch Verwendung gekühlter Substrate lassen sich bei diesem Verfahren Abkühlraten zwischen 10^{10} und 10^{14} K/sec (abhängig von der Schmelztemperatur, der Wärmeleitfähigkeit ...) erzielen, so daß eine kristalline Anordnung der auf das Substrat auftreffenden Teilchen stark beeinflußt oder sogar unterdrückt werden kann.

Tieftemperatur-Ionenbestrahlung

Bestrahlt man einen dünnen Metallfilm ($\sim 1.000 \text{ \AA}$) auf einem gekühlten Substrat mit Edelgasionen einer Energie von einigen 100 KeV, bilden sich innerhalb der auftretenden Stoßkaskaden nach einem ballistischen Modell lokal Bereiche aus, deren Temperatur deutlich über der Schmelztemperatur liegt. Durch die "kalte" Umgebung eines solchen "Thermal Spikes" lassen sich auch hier Abschreckraten von $10^{10} - 10^{14}$ K/sec erzielen.

Laserabschrecken

Gepulste Laserbestrahlung kann zur Bildung eines dünnen aufgeschmolzenen Films führen. Die so erhaltene Flüssigkeit kann auf zwei Arten erstarren: entweder bilden sich Kristallkeime und wachsen auf Kosten der Flüssigkeit bis zur vollständigen Kristallisation /29/, oder aber die Flüssigkeit erstarrt unter Beibehaltung ihrer atomaren Anordnung zu amorphem Material. Die Laserabschreckung stellt die langsamste der vorgestellten Nichtgleichgewichtstechniken dar; auch hier sind aber bei den Gallium-Proben maximale Abkühlraten von 10^{10} K/sec zu erwarten.

Bei allen Abschreckmethoden ist die Unterdrückung der Kristallisation notwendige Bedingung für die Amorphisierung. Zum einen ist die Kristallisation natürlich thermodynamisch begünstigt, da der kristalline Zustand eine niedrigere innere Energie besitzt als die amorphe Phase. Andererseits braucht aber die Bildung des Kristallkeims und sein Wachstum eine gewisse Zeit (vgl. Kap. 3), so daß bei ausreichend hohen Abkühlraten ein Einfrieren der Flüssigkeit möglich ist.

2.3. Numerische Simulation des Kurzzeitemperns

Energieverlust und Wärmetransport

An dieser Stelle sollen die Vorgänge bei der Erwärmung eines Festkörpers durch einen gepulsten Laserstrahl untersucht werden. Die absorbierte Energie kann im wesentlichen durch drei Transportmechanismen abgeführt werden: Wärmediffusion, Wärmekonvektion und Wärmestrahlung.

Die Wärmestrahlung wird durch das Stefan-Boltzmannsche-Gesetz (2.7) beschrieben: ein Strahler der Temperatur T mit der Ausstrahlung α gibt an seine Umgebung mit der Temperatur T_0 pro Zeit- und Oberflächeneinheit die Wärmemenge ΔE ab:

$$(2.7) \quad \Delta E = \sigma \cdot \alpha \cdot (T^4 - T_0^4)$$

Selbst unter für die nachfolgend beschriebenen Experimente undenkbarsten Bedingungen: maximale Wärmeabstrahlung $\alpha = 1$ eines schwarzen Strahlers, dessen Oberflächentemperatur 1 μsec lang 2.000 K beträgt, werden in dieser Zeit nur 10^{-4} J/cm^2 an die Umgebung der Temperatur 4.2 K abgestrahlt ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ J/cm}^2 \text{ K}^4 \text{ sec}$). Der Verlust durch Wärmestrahlung unterhalb von 2000 K ist bei typischen Bestrahlungsstärken von 10^{-1} J/cm^2 zu vernachlässigen. Aufgrund der sehr kurzen Schmelzdauer ($\ll \mu\text{sec}$) und der geringen Abmessungen der Schmelze tritt keine merkliche Wärmekonvektion auf. Dominierender Mechanismus ist die Wärmediffusion.

Besteht ein Temperaturgradient in einer Substanz, so fließt ein Wärmestrom zur kälteren Seite hin; die zeitliche Entwicklung eines Temperaturgefälles läßt sich im eindimensionalen Fall durch die folgende Wärmediffusionsgleichung /30/ beschreiben:

$$(2.8) \quad \rho(T) \cdot C(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + P(T, t)$$

In dieser Gleichung bedeuten ρ , C und K die Dichte, spezifische Wärme und die Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers der Temperatur T bei einer absorbierten Energiedichte $P(t)$. x ist die Distanz zur Probenoberfläche. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit von ρ , C und K existiert keine analytische Lösung der nichtlinearen partiellen Differentialgleichung (2.8): sie muß daher numerisch gelöst werden.

Numerische Beschreibung

Zur numerischen Beschreibung der Wärmediffusion wird das in Abb. 2 dargestellte Orts-/Zeitgitter erstellt. Die Ortsgitterpunkte der Zeit t liegen jeweils in der Mitte der eingezeichneten Gitterpunkte (i) und (i+1), die Oberfläche zwischen den Gitterpunkten (1) und (2), die betrachtete maximale Tiefe zwischen (i'+i"-1) und (i'+i"). Die partiellen Differentiale in Gleichung (2.8) werden als Differenzen in diesem Netz bestimmt.

Zur Lösung bieten sich drei Verfahren an, die sich durch die Wahl des Zeitpunktes, bei dem die partiellen Differentiale gebildet werden, voneinander unterscheiden.

Vorwärtsmethode

Hier werden die Ableitungen zur Zeit n bestimmt. Man erhält:

$$(2.9) \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_{i,n} \approx \frac{T(i+1,n) - 2T(i,n) + T(i-1,n)}{(\Delta x)^2}$$

$$(2.10) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{i,n} = \frac{T(i,n+1) - T(i,n)}{\Delta t} - \left(\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right)_{i,n} \frac{\Delta t}{2!} \dots$$

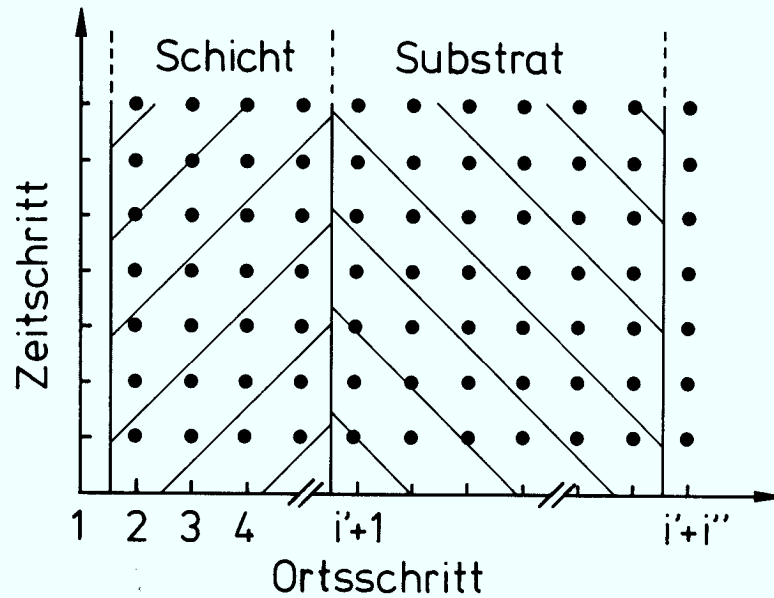


Abb. 2. Orts- und Zeitgitter

Somit lassen sich die Temperaturen der neuen Zeit $n+1$ aus den bekannten Größen der Zeit n gemäß (2.9) und (2.10) mit $f(i,n) = (\rho(i,n) \cdot C(i,n))^{-1}$ berechnen:

$$(2.11) \quad T(i,n+1) = T(i,n) + f(i,n)$$

$$\cdot \left(P(i,n) + \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} \cdot (T_1 \cdot K(i+\frac{1}{2},n) - T_2 \cdot K(i-\frac{1}{2},n)) \right)$$

$$\text{mit } T_1 = (T(i,n) - T(i+1,n))$$

$$T_2 = (T(i,n) - T(i-1,n))$$

ρ , C und K beziehen sich auf die Zeit n , die Wärmeleitfähigkeiten der Zwischengitterpunkte werden aus dem arithmetischen Mittel der Temperaturen der angrenzenden Ortsgitterpunkte bestimmt /30/. $P(i,n)$ ist die im Ortsintervall um den Punkt i zwischen n und $n+1$ deponierte Energie je Einheitsvolumen. Als Randbedingungen werden Wärmeverluste an der Oberfläche (WVO) bzw. in der Tiefe (WVS) berücksichtigt:

$$(2.12) \quad T(1,n) = WVO \cdot T(2,n)$$

$$T(i'+i'',n) = WVS \cdot T(i'+i''-1,n)$$

Die Werte von WVO und WVS liegen zwischen 0 und 1; $WVO = WVS = 1$ entspricht der Annahme, daß keine Wärme aus der betrachteten Schicht verlorenght, $WVO = WVS = 0$ bedeutet die vollständige Wärmeabgabe an den jeweiligen Grenzflächen.

Da bei der Vorwärtsmethode die neuen Temperaturen aus den alten Werten in einer Umgebung Δx um den jeweiligen Punkt berechnet werden, muß der Zeitschritt in der Rechnung kleiner als die thermische Relaxationszeit τ gewählt werden. Hierzu muß die folgende Stabilitätsbedingung erfüllt sein:

$$(2.13) \quad \Delta t \leq \tau = (\Delta x)^2 \cdot \frac{\rho \cdot C}{K}$$

d.h. bei der numerischen Berechnung muß man den Zeitschritt Δt bei gewähltem Δx gemäß (2.13) wählen /31,32/.

Rückwärtsmethode

Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung der Differentiale bei der neuen Zeit $n+1$.

$$(2.14) \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{i,n+1} = \frac{T(i+1,n+1) - 2T(i,n+1) + T(i-1,n+1)}{(\Delta x)^2}$$

$$(2.15) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{i,n+1} = \frac{T(i,n+1) - T(i,n)}{\Delta t} + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}\right)_{i,n+1} \frac{\Delta t}{2!} \dots$$

Hieraus ergibt sich ein Satz von Gleichungen mit einer tridiagonalen Koeffizientenmatrix, der sich mit dem sogenannten Thomas-Algorithmus lösen läßt /32/:

$$(2.16) \quad \begin{aligned} AX(i) \cdot T(i-1,n+1) + BX(i) \cdot T(i,n+1) + CX(i) \cdot T(i+1,n+1) = \\ = DX(i) \cdot T(i,n) \end{aligned}$$

Die Rückwärtsmethode ist eine sehr effektive und einfache Methode mit frei wählbarem Ortsschritt, die allerdings (bei Vernachlässigung der Ableitungen höherer Ordnung) einen Fehler proportional zu Δt bedingt. Die explizite Lösung der Tridiagonalmatrix soll daher bei der letzten Methode gezeigt werden, für die sich ein Fehler $\sim (\Delta t)^2$ ergibt.

Crank-Nicolson-Methode

Man wählt die Zeit $n + 1/2$ bei der Ableitung und erhält:

$$(2.17) \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)_{i,n+1/2} =$$

$$\left(\frac{T(i+1,n) - 2T(i,n) - T(i-1,n)}{2(\Delta x)^2} + \frac{T(i+1,n+1) - 2T(i,n+1) - T(i-1,n+1)}{2(\Delta x)^2}\right)$$

$$(2.18) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{i,n+1/2} = \frac{T(i,n+1) - T(i,n)}{\Delta t} - \left(\frac{\partial^3 T}{\partial t^3}\right)_{i,n+1/2} \frac{(\Delta t)^2}{4!}$$

Hieraus ergibt sich bei Vernachlässigung höherer Ableitungen (Fehler $\sim \Delta t^2$) wiederum ein Gleichungssatz mit tridiagonaler Koeffizientenmatrix:

$$(2.19) \quad AX(i) \cdot T(i-1,n+1) + BX(i) \cdot T(i,n+1) + CX(i) \cdot T(i+1,n+1) = DX(i)$$

Dabei gilt für $2 \leq i \leq i' + i'' - 1$

$$\begin{aligned} AX(i) &= K(i-1/2, n+1/2) / 2(\Delta x)^2 \\ CX(i) &= K(i+1/2, n+1/2) / 2(\Delta x)^2 \\ (2.20) \quad BX(i) &= -(AX(i) + CX(i) + \rho(i, n+1/2) \cdot C(i, n+1/2) / \Delta t) \\ DX(i) &= -T(i-1, n) \cdot AX(i) - T(i+1, n) \cdot CX(i) - P / \Delta t \\ &\quad + T(i, n) (AX(i) + CX(i) - \rho(i, n+1/2) \cdot C(i, n+1/2) / \Delta t) \end{aligned}$$

Die Randbedingungen lauten entsprechend (2.12):

$$\begin{aligned} (2.21) \quad AX(1) &= DX(1) = 0 \\ CX(i' + i'') &= DX(i' + i'') = 0 \\ BX(1) &= BX(i' + i'') = 1 \\ CX(1) &= -WVO \\ AX(i' + i'') &= -WVS \end{aligned}$$

Das Gleichungssystem (2.20) läßt sich mit dem Thomas-Algorithmus lösen /32/; zur Berechnung der Temperaturen der Zeit $n+1/2$, die zur Bestimmung der in (2.20) enthaltenen Größen zur Zeit $n+1/2$ notwendig sind, entwickelt man die Ableitungen zur Zeit $n+1/4$ unter Verwendung der Größen der Zeit n :

$$\begin{aligned}
 & AX(i) \cdot T(i-1, n+1/2) + BX(i) \cdot T(i, n+1/2) + CX(i) \cdot T(i+1, n+1/2) = DX(i) \\
 & AX(i) = K(i-1/2, n) / 2(\Delta x)^2 \\
 & CX(i) = K(i+1/2, n) / 2(\Delta x)^2 \\
 (2.22) \quad & BX(i) = -(AX(i) + CX(i) + 2\rho(i, n) \cdot C(i, n) / \Delta t) \\
 & DX(i) = -T(i-1, n) \cdot AX(i) - T(i+1, n) \cdot CX(i) - P / \Delta t \\
 & \quad + T(i, n) (AX(i) + CX(i) - 2\rho(i, n) \cdot C(i, n) / \Delta t)
 \end{aligned}$$

Die Randbedingungen lauten wie in (2.21).

Vergleich der Methoden: Stabilität

Bei Verwendung der Vorwärtsmethode berechnet man die Temperaturen zur neuen Zeit $n+1$ aus den physikalischen Größen zur Zeit n . Dabei muß der Rechenzeitschritt kleiner als die thermische Relaxationszeit gewählt werden, da die Lösung sonst instabil wird. Bei der Crank-Nicolson-Methode gehen neben den Größen der Zeit n auch die der Zeit $n+1/2$ in die Berechnung ein; der Thomas-Algorithmus konvergiert unter der Bedingung /32/:

$$(2.23) \quad |BX(i)| \leq |AX(i) + CX(i)|$$

die bei Verwendung physikalisch sinnvoller Werte für ρ , C und K immer erfüllt ist.

Vergleich der Methoden: Genauigkeit

Die Crank-Nicolson-Methode ist genauer als die Vorwärtsmethode; bei gleichem Fehler bezüglich der Ortsableitung ist der Fehler bezüglich der zeitlichen Ableitung geringer.

Vergleich der Methoden: Rechenzeit

Der entscheidende Vorteil der Crank-Nicolson-Methode ist jedoch darin zu sehen, daß der Rechenzeitschritt unabhängig von dem Ortsschritt gewählt werden kann. Ist man daher an einer hohen Ortsauflösung ($\sim 10 \text{ \AA}$) bei der Simulation interessiert, führt die Vorwärtsmethode aufgrund des erforderlichen Zeitschrittes (2.13) selbst bei Großrechenanlagen zu einer nicht vertretbaren Rechenzeit (eine einzige Gallium-Simulation würde auf einer VAX 11/750 ca. 2 Jahre laufen!). Die Crank-Nicolson-Methode hingegen erlaubt Simulationen mit einem Zeitschritt von $1/100$ der Pulszeit bei beliebig kleinem Ortsschritt.

Ein Vergleich der Vorwärtsmethode, die seit 1979 /33/ in der überwiegenden Mehrzahl der Computersimulationen verwandt wird, mit der Crank-Nicolson-Methode untereinander, aber auch mit experimentellen Ergebnissen, ergibt eine sehr gute Übereinstimmung /16, 20, 34/.

Die Werte für die physikalischen Größen der Simulation können üblichen Tabellenwerken oder aber ausführlichen Messungen (hier für Gallium) entnommen werden /12, 35-61/.

Trotz dieser Datenfülle sind aber zuverlässige und sinnvolle Simulationsrechnungen kaum möglich. Laserabschrecken stellt einen extremen Nichtgleichgewichtsprozeß dar, und so sind die im Gleichgewicht gültigen Phasenübergänge wie nachfolgend beschrieben zu deutlich anderen Temperaturen verschoben. Besonders betroffen davon ist der Erstarrungsprozeß nach dem Aufschmelzen der Probe: hier sind deutliche Unterkühlungen der Schmelze möglich, die im Grenzfall zu der in dieser Arbeit erstmalig gemessenen Amorphisierung führen können. Der für die unterkühlte bzw. sogar erstarrte Schmelze gültige Temperaturbereich kann daher nur mit falschen Parametern für ρ , C , K , α und R simuliert werden, da keine Meßwerte bekannt sind. Ebenso machen die Messungen dieser Arbeit deutlich, daß auch ein direktes Aufschmelzen der β -Phase möglich ist. Hier ist dann entsprechend der Bereich von 60-257 K gemäß Abb. 1 "parameterfrei", somit sind also keine sinnvollen Aussagen aus den Simulationen abzulesen.

Die Simulationsrechnungen ermöglichen aus diesen Gründen nur Vorhersagen über den zeitlichen Verlauf des Aufheizprozesses und über den in der Probe auftretenden Temperaturgradienten bei α -kristallinen Proben.

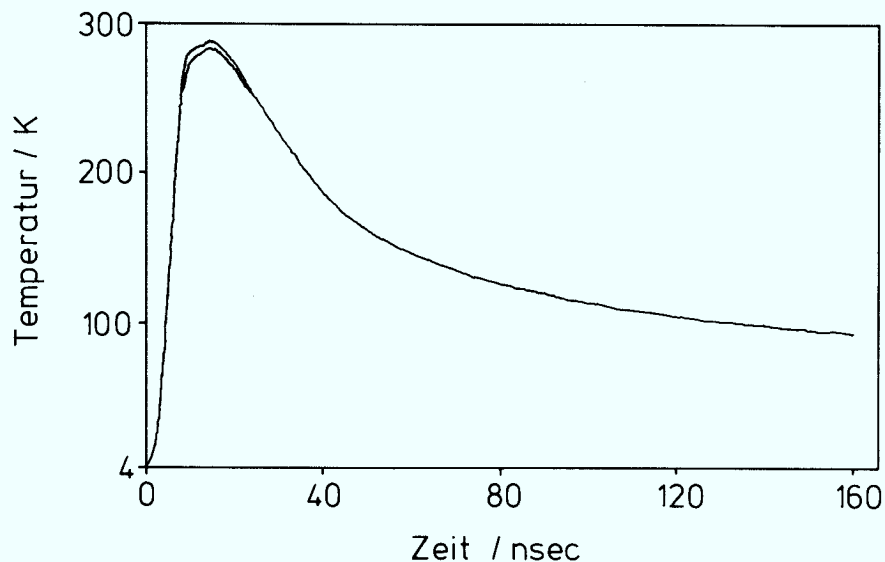


Abb. 3. Laserbeschuß von α -Ga

Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Proben­temperatur an der Oberfläche bzw. Substratgrenze einer 300 Å α -Ga-Probe bei Laserbeschuß; aus der Simulation läßt sich ablesen, daß die maximale Proben­temperatur nach etwa 20 nsec erreicht wird.

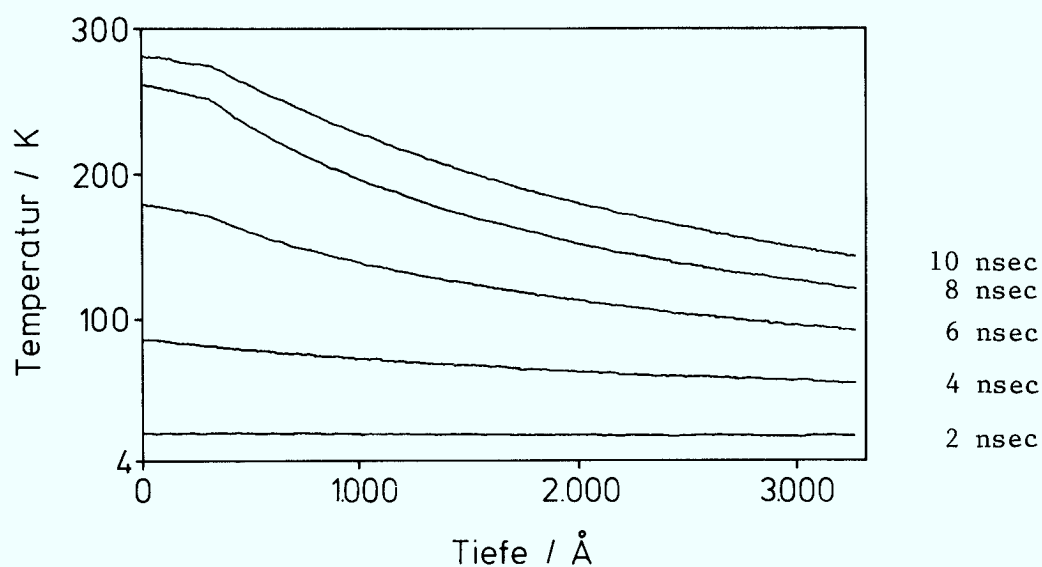


Abb. 4.
Zeitliche Entwicklung des Temperaturgradienten in der Probe

Die zeitliche Entwicklung des Temperaturgradienten in der Probe bei der Laserbehandlung von α -Ga in Abb. 4 (vgl. hierzu Abb. 3) zeigt deutlich, daß nur ein geringer Gradient von maximal 10 K/300 Å auftritt.

3. KRISTALLISATION VON GALLIUM

"Nur wenige Elemente gibt es heute noch, die in allen ihren Zügen und Feinheiten von einzelnen allein beherrscht werden können ... Beim Gallium ist es eben noch möglich, die auf den verschiedenen Gebieten erworbenen Kenntnisse zu übersehen und zu vereinigen.

... Jahrzehnte sind seit der Entdeckung dieses seltenen Metalles vergangen, schier mehr als ein Menschenalter, in dem sich ein großer Stab von Gelehrten ... um das Studium seiner Eigenschaften und seines Verhaltens bemühte. Das Schrifttum ist inzwischen derart umfangreich geworden, daß eine kritische Sichtung und Ordnung allein des Überblickes wegen an der Zeit schien. Den Stand der Forschung erkennen, bedeutet an sich schon einen Gewinn ...

Viele fleißige Hände müssen sich fernerhin rühren, um das Bild ... zu vollenden. Eine Reihe von Problemen ist unzulänglich oder bisher gar nicht behandelt worden. Dem Experimentator bietet sich auf diesem Gebiet bisweilen die selten gewordene Gelegenheit, jungfräulichen Boden zu bestellen ... " /36/

3.1. Besonderheiten

Das Element Gallium wurde im Jahr 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckt /62/. Bereits kurz nach seiner Entdeckung konnten einige überraschende Eigenschaften festgestellt werden: Obschon der Schmelzpunkt mit 29,7°C eindeutig bestimmbar ist und u.a. auch als Eichstandard für biologische und medizinische Anwendungen verwandt wird /63-65/, setzt die Kristallisation der Schmelze erst bei einer deutlichen Unterkühlung unter den Schmelzpunkt ein (vgl. Tab. 3.1).

Tabelle 3.1.
Maximale Unterkühlung ΔT_- unter die Schmelztemperatur

Literatur	Datum	ΔT_- (K)	Probenart
=====	=====	=====	=====
/62/	1876	30	massiv
/36/	1937	20-50	massiv
/66/	1925	50	massiv
/67,68/	1949/1950	55/70	massiv, Tröpfchen
/69/	1959	70	Tröpfchen
/70,71/	1953/1956	76	Tröpfchen
/72,73/	1965/1971	106	Tröpfchen
/74/	1966	150	Tröpfchen
/75/	1975	140	"dicker Film"
/76/	1977	150	"dünner Film"
/77/	1985	150	Tröpfchen
/78/	1982	176	Tröpfchen

In der Literatur wird diese mögliche Unterkühlung von Gallium-Schmelzen auf zwei Ursachen zurückgeführt, zum einen auf eher unwahrscheinliche Verunreinigungen im Metall /79/ und zum anderen auf das durch die Seltenheit

des Galliums bedingte Fehlen von Kristallkeimen in der Luft /80/. Eine Unterkühlung bleibt so z.B. in Räumen aus, in denen längere Zeit mit metallischem Gallium gearbeitet wurde /80/. Für dieses zweite Argument spricht auch die Tatsache, daß die maximale Unterkühlung ΔT_{max} für Gallium von Einschlüssen (mit Ausnahme von Bi /66/) unabhängig ist, da keine Kristallstruktur der von Gallium ähnelt.

Die leichte Unterkühlbarkeit führt auch zu einer auffallenden Sonderstellung. Gallium ist das einzige reine Metall, das durch abschreckende Kondensation auf ein Substrat bei He-Temperatur amorph erhalten werden kann /7/. Der flüssige Zustand kann also "eingefroren" und durch tiefe Temperaturen ($T \leq 16 \text{ K}$, vgl. Abb. 1) stabilisiert werden.

Zu erwähnen ist auch, daß bei dem Element Gallium ein ausgeprägter Polymorphismus feststellbar ist /74, 76, 81-83/. Die neben α - und β -Gallium möglichen Kristallstrukturen (γ , σ , ϵ) treten jedoch nur in Verbindung mit α - oder β -Gallium und außerdem nur in geringen Konzentrationen auf /83-85/. In Tab. 3.2 sind daher nur die Parameter der dominierenden α - und β - bzw. der flüssigen Phase aufgeführt.

Tabelle 3.2.
Wichtige Parameter der konkurrierenden Phasen /74/

	flüssiges Ga	β -Ga	α -Ga
=====			
Schmelzpunkt T_M (K)	-	256,9	302,9
latente Wärme L_W (cal/g)	-	9,09	19,14
Dichte ρ (g/cm ³)	6,095	6,230	5,904
Kristallstruktur	-	(orthorhombisch) (/74, 87, 88/)	
		monoklin /81,89-91/	ortho- rhombisch /74,81, 92-94/
Einheitszelle	-	a = 2,90 Å b = 8,13 Å c = 3,17 Å	a = 4,53 Å b = 4,52 Å c = 7,66 Å
Abstand nächster Nachbarn Å	2,83 2,77	2 in 2,68 4 in 2,85 2 in 2,90 2 in 3,17	1 in 2,48 2 in 2,69 2 in 2,73 2 in 2,79
Anzahl nächster Nachbarn	9-9,5	(10)	(7)

Diese Beschränkung auf zwei mögliche kristalline Phasen führt aber noch immer nicht zu einem einfachen Bild. Vielmehr ergibt sich bei einer großen Anzahl von Experimenten eine deutliche Variation der Umwandlungstemperaturen nach der abschreckenden Kondensation von Gallium (vgl. Tab. 3.3).

Tabelle 3.3
 Umwandlungstemperaturen amorph/ β -kristallin ($T_{a \rightarrow \beta}$) und
 β -/ α -kristallin nach der Kondensation
 * weist auf die Abhängigkeit dieser Temperaturen von verschiedenen
 gemessenen Filmdicken hin
 ** Schmelzen aus der β -Phase bei 249 K!

Literatur	$T_{a \rightarrow \beta}$	$T_{\beta \rightarrow \alpha}$
=====	=====	=====
/7/	14	60
/95/	15	60
/96/	(20-60)*	(80-180)*
/97/	(18-27)*	(41-58)*
/98/	20	80
/99/	90	150
/100/	103	**
/101/	(14-16)*	(40-60)*
/102/	(20-130)*	(80-170)*
/103/	(55-110)*	(110-150)*
/76/	70	-
/104/	17	49
/105/	20	-
/9/	17	60
/10/	16	60
/11/	20	70
/12/	35	170

Neben der großen Intervallbreite überrascht insbesondere auch die beobachtete Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von der Filmdicke /96, 97, 101-103/.

Insgesamt ergibt sich daher ein diffuses Bild: Die leichte Unterkühlbarkeit, speziell die Amorphisierbarkeit, die Variation der Umwandlungstemperaturen und einige weitere noch nicht erwähnte Besonderheiten verlangen nach einem Modell zu ihrer Erklärung und Beschreibung. Ein derartiger elementarer Lösungsansatz soll im folgenden Abschnitt gegeben werden.

3.2. Keimbildung

Thermodynamisch führt der Erstarrungsprozeß zu einer Änderung der freien Enthalpie und damit der relativen Stabilität der vorhandenen Phase. Stabiler Phasen mit niedrigeren Werten der freien Enthalpie sind thermodynamisch bevorzugt und werden deshalb auch häufiger beobachtet, doch bedingt die Umwandlung zwischen verschiedenen Phasen eine Verlagerung von Atomen. Daher ist die Erstarrung kein Gleichgewichtsprozeß, sondern erfordert eine irreversible Abweichung vom Gleichgewicht.

So können z.B. thermische Fluktuationen eine Phasenumwandlung verursachen; auftreten kann sie jedoch nur, wenn die Wahrscheinlichkeit für den Neuordnungsprozeß der einzelnen Atome größer ist als für den umgekehrten Verlauf. Voraussetzung für eine Umwandlung ist ferner die Existenz zumindest kleiner stabiler Bereiche der neuen Phase, sogenannter Keime.

Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung dieser Keime läßt sich aus der klassischen Nukleationstheorie bestimmen /106-111/. Hierzu bestimmt man die freie Enthalpie, die zur Bildung eines kristallinen Tröpfchens mit Radius r erforderlich ist. Sie ergibt sich aus der Bilanz der aufzuwendenden Oberflächenenergie (fest-flüssig) σ und der Änderung der Volumenenthalpie ΔG_V :

$$(3.1) \quad \Delta G = 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma + \frac{4\pi}{3} r^3 \cdot \Delta G_V$$

Für $T > T_M$ sind beide Terme positiv, und es gibt daher keine stabilen Keime; für $T < T_M$ ist die Änderung der Volumenenthalpie negativ (die kristalline Phase ist thermodynamisch bevorzugt und besitzt eine niedrigere freie Enthalpie als die flüssige Phase), und die freie Enthalpie besitzt ein Maximum bei einer bestimmten Tröpfchengröße, dem sogenannten kritischen Radius r^* (vgl. Abb. 5).

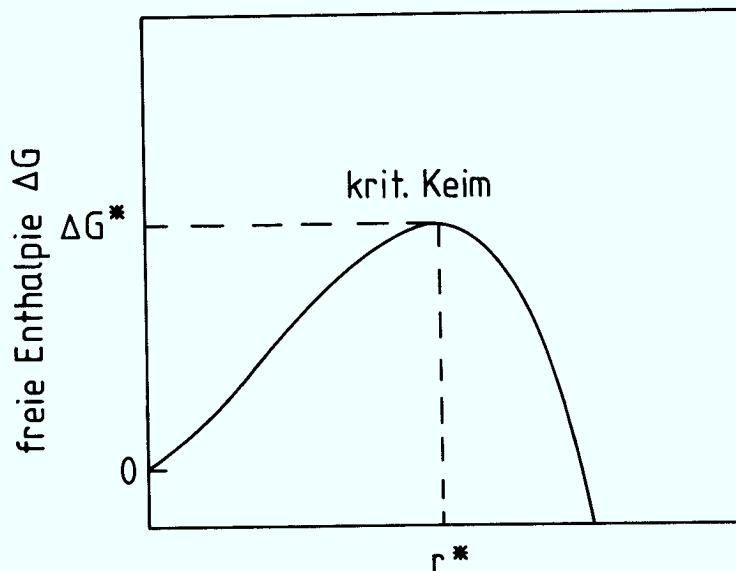


Abb. 5.
Homogene Keimbildung

Die Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG von der Tröpfchengröße r ist in Abb. 5 dargestellt: Tröpfchen, deren Radius kleiner als r^* ist, sind instabil, da eine Vergrößerung des Tröpfchens einen Zuwachs der freien Enthalpie bedeutet. Tröpfchen ab dem kritischen Radius r^* sind dagegen stabil; eine weitere Anlagerung von Atomen, also eine Vergrößerung von r , bewirkt eine Verringerung der freien Enthalpie. Die zu r^* gehörige freie Enthalpie stellt daher die Aktivierungsenergie für die Nukleation stabiler Keime dar und berechnet sich gemäß Gleichung (3.2):

$$(3.2) \quad \frac{d}{dr} (\Delta G(r)) = 0$$

ΔG^* ist die Aktivierungsenergie im Fall der homogenen Keimbildung, d.h. der Nukleation in einer reinen Schmelze. Enthält die Schmelze jedoch schon Keime oder auch kleine Kristallite oder ist sie in Berührung mit einer

Grenzfläche (Substrat etc.), wird die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von dem sogenannten Benetzungswinkel θ (vgl. Abb. 6) gemäß Gleichung (3.3) erniedrigt.

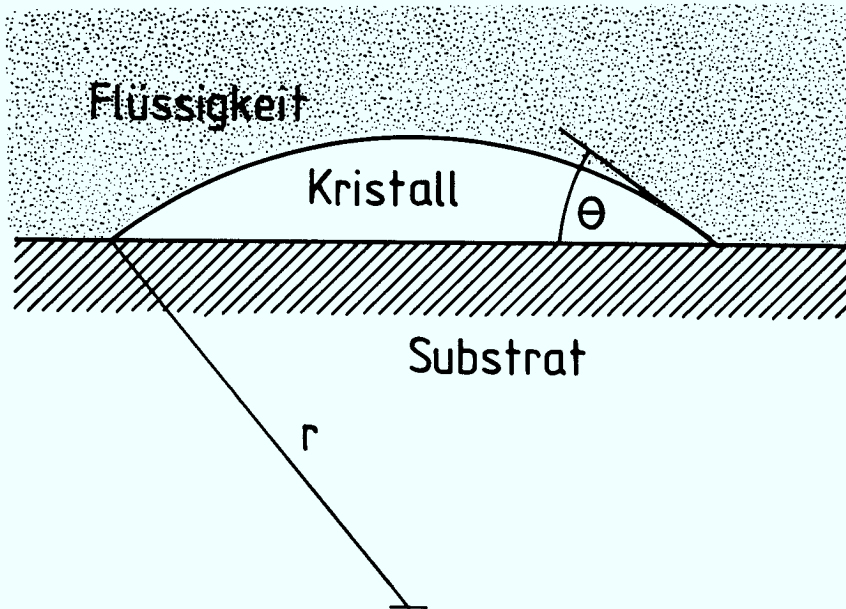


Abb. 6.
Heterogene Keimbildung

Man spricht in diesem Fall von heterogener Keimbildung.

$$(3.3) \quad \Delta G^*_{\text{het}} = \Delta G^*_{\text{hom}} \cdot f(\theta)$$

Der Einfluß des Benetzungswinkels kann geometrisch bestimmt werden zu /110/:

$$(3.4) \quad f(\theta) = 1/4 \cdot (2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2$$

Einige Werte dieser Funktion sind in Tab. 3.4 aufgeführt. Da für alle Winkel $0 \leq f(\theta) \leq 1$ gilt, ist die Aktivierungsenergie bei heterogener Keimbildung gegenüber der homogenen Keimbildung verringert und führt so zu einer leichteren und schnelleren Kristallisation. Es ist sogar möglich, Impfkristalle mit hoher Benetzung in die Schmelze zu geben und so eine Kristallisation oberhalb der Schmelztemperatur T_M einzuleiten.

Tabelle 3.4
Werte der Benetzungsfunktion $f(\theta)$

$\theta(^{\circ})$	Nukleationsart	$f(\theta)$
180	homogen	1,0
150		0,987
120		0,844
90		0,5
60	heterogen	0,156
30		0,013
0		0
	vollständige Benetzung, keine Aktivierungsenergie	

Wie in Tab. 3.5 aufgelistet, ist die kritische Größe bei heterogener bzw. homogener Keimbildung gleich groß, die Aktivierungsenergie jedoch verschieden.

Tabelle 3.5.
Kritische Größe r^* und Aktivierungsenergie ΔG^*
eines Keims in der Schmelze ($T < T_M$)

	homogen	heterogen
r^*	$-\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$	$-\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$
ΔG^*	$\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}$	$\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2} \cdot f(\theta)$

Zur Berechnung der Keimanzahl in einem gegebenen Volumen muß man die gesamte freie Enthalpie betrachten. Die betrachtete Flüssigkeit enthält N_n Kristallcluster mit jeweils n Atomen.

$$(3.5) \quad G = N_n \cdot \Delta G_n - T \cdot \Delta S_n$$

ΔG_n ist darin die freie Enthalpie, die zur Bildung eines Clusters mit n Atomen aufgewandt werden muß und ΔS_n die Mischungsentropie von N_n Keimen mit N_1 Flüssigkeitsatomen:

$$(3.6) \quad \Delta S_n = k_B \cdot \ln \left(\frac{(N_n + N_1)!}{N_n! \cdot N_1!} \right)$$

Mit Hilfe der Stirlingschen Näherungsformel ergibt sich durch Differenzieren nach N_n :

$$(3.7) \quad \Delta G_n - k_B T (\ln(N_1 + N_n) - \ln N_n) = 0$$

So erhält man:

$$(3.8) \quad \frac{N_n}{N_1 + N_n} = \exp \left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T} \right)$$

Da N_1 sehr viel größer als N_n ist, kann man die Anzahl beliebiger Cluster, speziell aber auch der kritischen Cluster N_n^* im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmen:

$$(3.9) \quad N_n^* = N_1 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Clusterbildungsrate entweder sehr hoch, oder aber daß das Gleichgewichtsverhältnis N_n/N_1 konstant ist, kann man eine Gleichgewichtsbildungsrate I bestimmen (110, 111).

$$(3.10) \quad I = \text{konst} \cdot N_n^*$$

Da die Clusterbildung auch einen Transport von Atomen aus der Flüssigkeit in den kristallinen Tropfen bedingt, muß zusätzlich zur Aktivierungsenergie ΔG^* noch eine Aktivierungsenergie ΔG_D (nicht Diffusionsaktivierungsenergie!) für den Transport durch die Grenzfläche fest-flüssig, d.h. also für die Anlagerung eines weiteren Atoms an den kristallinen Cluster berücksichtigt werden:

$$(3.11) \quad I = I_0 \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^* + \Delta G_D}{k_B T} \right)$$

Gemäß Gleichung (3.12) läßt sich hieraus die mittlere Zeit zur Bildung eines stabilen Keims bei gegebenem Volumen V bestimmen:

$$(3.12) \quad t = (I \cdot V)^{-1}$$

Das Resultat wird in Form eines sogenannten TTT-Diagramms (Time-Tempera-Ture-Transition) dargestellt (Abb. 7). Bei der (logarithmischen) Auftragung dieser Zeit gegen das Verhältnis Temperatur/Schmelztemperatur (T/T_M) erhält man die deutlich erkennbare "C-Kurve" oder auch "Nase". Eine Unterkühlung der Schmelze (Erniedrigung von T) bewirkt gemäß (3.11) einen Anstieg der Nukleationsfrequenz: Die Zeit zur Bildung eines stabilen Keimes verringert sich gemäß (3.12). Eine weitere Erniedrigung von T erschwert jedoch die Diffusion von Atomen in der Flüssigkeit, so daß die Keimbildungszeit nach Durchlaufen eines Minimums bei $T/T_M = 1/3$ wieder ansteigt.

Zur Berechnung von ΔG^* findet Gleichung (3.13) Anwendung. Darin sind T_M die Schmelztemperatur, ΔT die Unterkühlung der Schmelze ($T_M - T$) und ΔH_V die Schmelzwärme pro Einheitsvolumen.

$$(3.13) \quad \Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{G_V^2} = \frac{16\pi}{3} \sigma^3 \frac{T_M^2}{\Delta H_V^2 \cdot \Delta T^2}$$

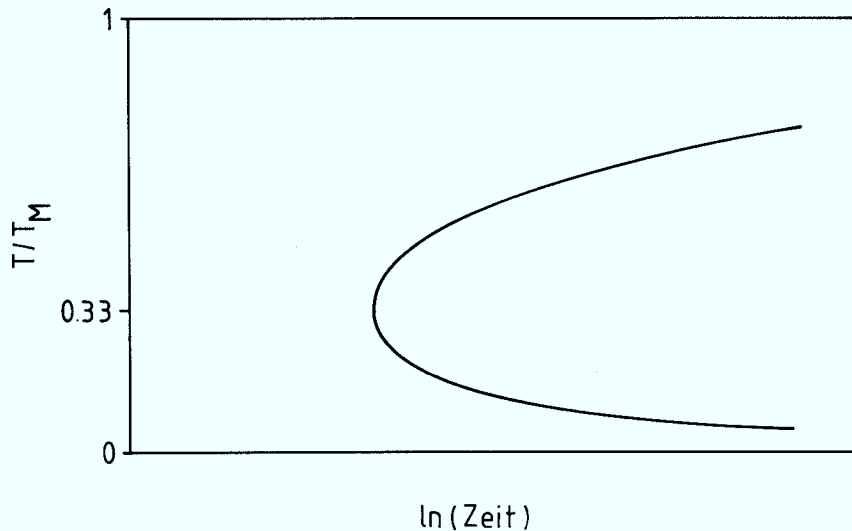


Abb. 7. TTT-Diagramm

Die obige Gleichung gilt unter der Annahme, daß keine Korrekturen der spezifischen Wärme erforderlich sind /112/. In der Regel wird jedoch ein Zusatzterm berücksichtigt /113-115/; eine sehr gute Übereinstimmung ergibt sich mit /116/:

$$(3.14) \quad \Delta G_V = \frac{\Delta H_V \cdot \Delta T}{T_M} \cdot \frac{7 \cdot T}{T_M + 6 \cdot T}$$

Die Bedeutung dieser Korrektur kann man auch nach einer einfachen Abschätzung /110/ gut erkennen: Die Aktivierungsenergie für den Transport durch die Grenzfläche fest-flüssig kann der Aktivierungsenergie für den viskosen Fluß gleichgesetzt werden, und man erhält (3.15)

$$(3.15) \quad \exp \left(- \frac{\Delta G_D}{k_B T} \right) \approx 10^{-2}$$

Hieraus ergibt sich mit einer weiteren Abschätzung für I_0 /110/:

$$(3.16) \quad I = 10^{39} \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right)$$

Variationen des Vorfaktors um z.B. den Faktor 10 sind nahezu vernachlässigbar gegenüber einer Änderung der Aktivierungsenergie, da sich z.B. bei einer Verdoppelung von $\Delta G^*/k_B T$ mit dem Betrag 50 auf den Wert 100 die Keimbildungsrate um den Faktor 10^{22} ändert.

Die o.a. Berechnungen gelten nur für den Beginn des Keimbildungsprozesses. Wie in Abb. 8 gezeigt, beschreibt (3.12) die einsetzende Nukleation (1%-Kurve), zur vollständigen Kristallisation (99%-Kurve) sind das Wachsen dieses Keims bzw. auch die Bildung neuer Keime in der Schmelze erforderlich. Die Probleme, die die Berechnung der vollständigen Umwandlung mit sich bringt, sollen in 5.3.7. beschrieben werden.

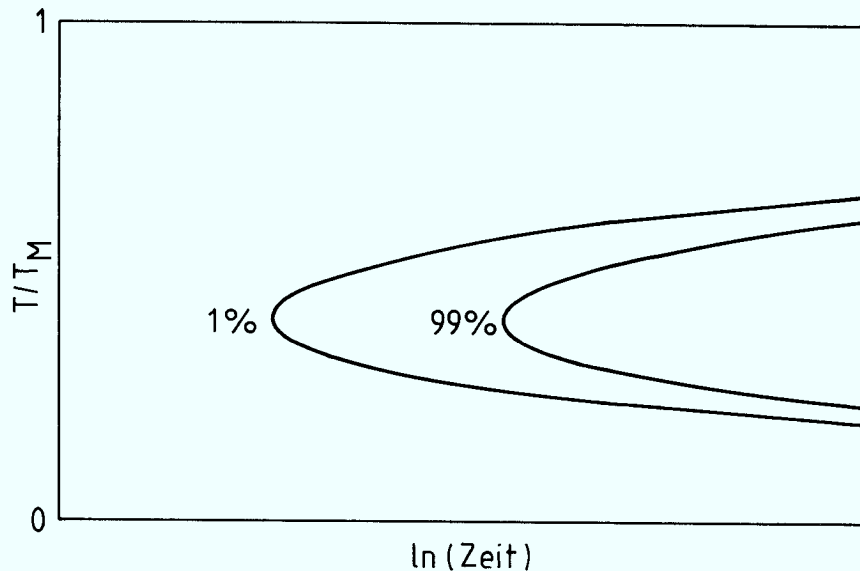


Abb. 8.
TTT-Diagramm für einsetzende Keimbildung (1 %) und vollständige Kristallisation (99 %)

Aus den in Abb. 8 gezeigten C-Kurven lässt sich jedoch eine qualitative Aussage über das Ergebnis eines Abschreckprozesses mit der Abkühlrate $\dot{T}$ gewinnen. Wie in Abb. 9 deutlich sichtbar, ist es möglich, durch die Wahl einer genügend schnellen Abschreckmethode ($\dot{T} > \dot{T}_1$) selbst die Nukleation eines einzigen Kristallkeimes zu unterdrücken: dies resultiert in einer vollständig amorphen Probe. Liegt die Abschreckrate zwischen $\dot{T}_1$ und $\dot{T}_2$, können sich Keime bilden und auch anwachsen: das Ergebnis ist hier eine Koexistenz von amorphen und kristallinen Bereichen. Wählt man $\dot{T} < \dot{T}_2$, erhält man als Endprodukt eine kristalline Schicht.

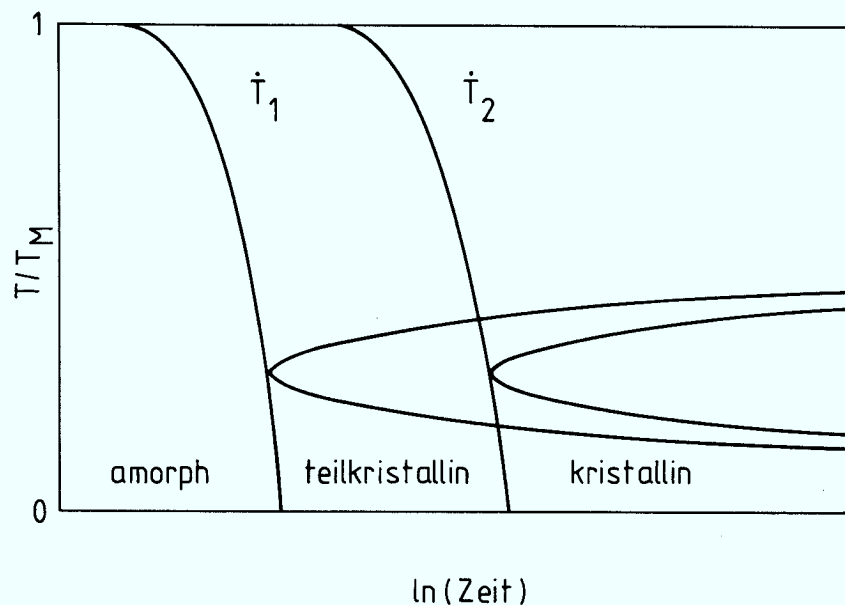


Abb. 9.
Vorhersage des Keimbildungsmodells

3.3. Kristallisationsverhalten

Eine erste Prüfung des Keimbildungsmodells erlaubt die Betrachtung der Kristallisationsphänomene des Galliums /117/. Abbildung 10 zeigt den Einfluß einer Unterkühlung auf die Erstarrungszeit eines bestimmten Probenvolumenanteils.

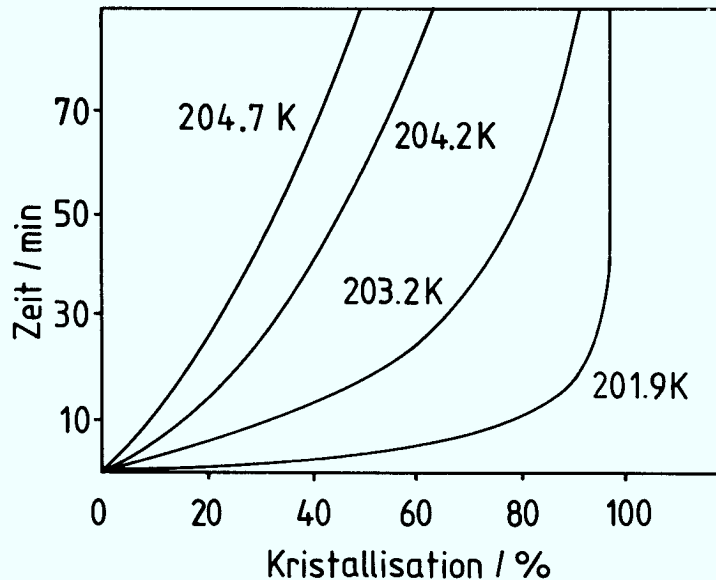


Abb. 10.
Kristallisation kleiner Gallium-Tröpfchen /117/

Deutlich erkennbar ist der Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit bei zunehmender Unterkühlung (also sinkender Temperatur). Die bei Gallium auftretende hohe Aktivierungsenergie führt dazu, daß man selbst bei einer Unterkühlung der Schmelze um 100 K und Beobachtungszeiten von einigen Stunden nur eine unvollständige Erstarrung beobachten kann.

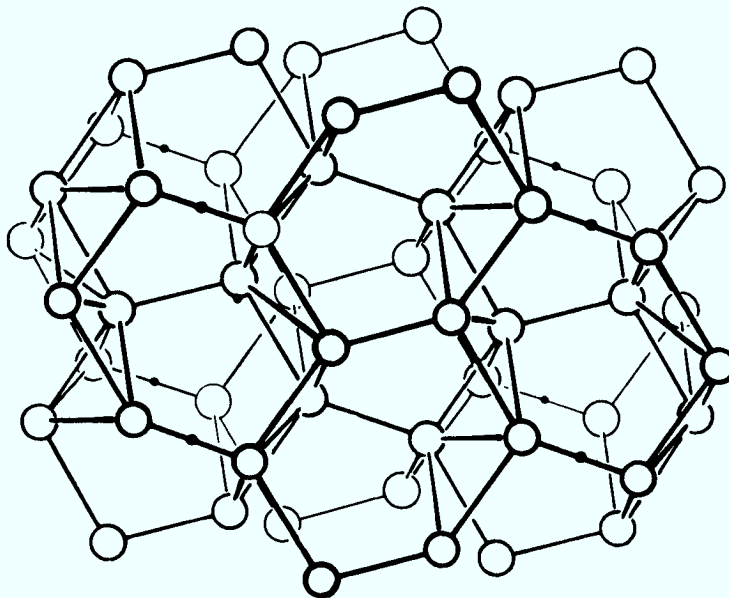


Abb. 11.
Kristallstruktur von α -Ga /86/

Ein anschauliches Verständnis bietet die Betrachtung der Strukturen von α - (Abb. 11) und β -Phase (Abb. 12). Die komplexen und offenen (α) Strukturen bedingen eine starke Migration von Atomen zu ihrem Aufbau. Der Kristallisationsprozeß ist verständlicherweise langsamer als bei einfachen bzw. dichten Strukturen.

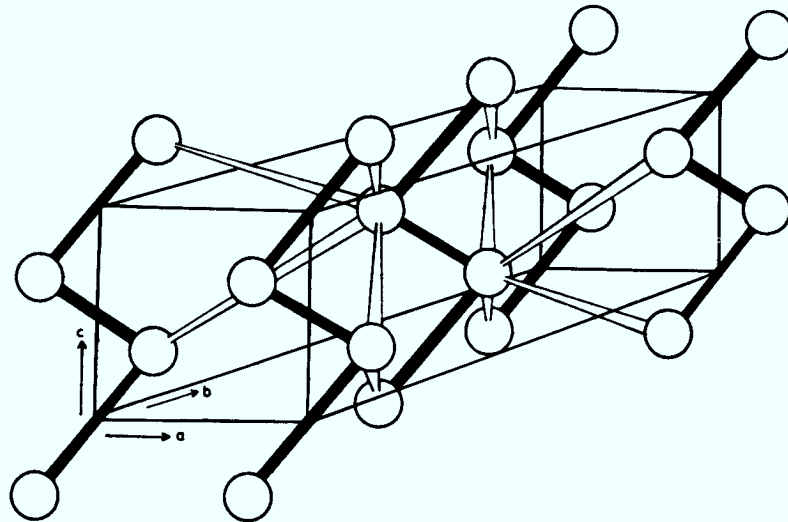


Abb. 12.
Kristallstruktur von β -Ga /87/

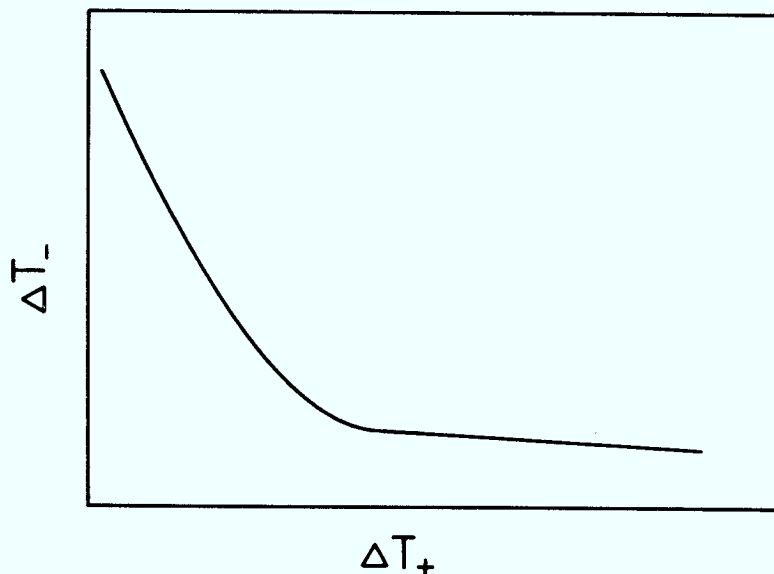


Abb. 13
"Erinnerungsvermögen" unterkühlter Galliumschmelzen

Das Keimbildungsmodell kann ein qualitatives Verständnis bieten: größere Unterkühlungen bewirken in dem Temperaturbereich von Abb. 10 ($T > 1/3 T_M$) eine Erhöhung der Keimbildungsrate und so eine schnellere Kristallisation der Tröpfchen.

Darüber hinaus bietet das Modell auch eine Erklärung der in 3.1 beschriebenen Unterkühlungsphänomene. Prozesse mit unterschiedlichen Abschreckraten $\dot{T}$ oder verschiedenen Probenvolumina resultieren in verschiedenen Schnittpunkten der Abkühlkurve mit der C-Kurve in Abb. 8; dieser Schnittpunkt bestimmt den Übergang von der flüssigen Phase in den kristallinen Bereich. Die auf den ersten Blick erstaunlich leichte Unterkühlbarkeit von Galliumschmelzen verwundert wegen der langsamen Wachstumsgeschwindigkeit und der damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie nicht mehr.

Ebenso erlaubt die Keimbildungstheorie eine gute Beschreibung des in Abb. 13 dargestellten "Erinnerungsvermögens" unterkühlter Galliumschmelzen /68/.

Das Diagramm veranschaulicht die Abhängigkeit der maximal erreichbaren Unterkühlung ΔT_- der Schmelze von der Erwärmung über die Schmelztemperatur ΔT_+ . Dieser Zusammenhang wird im wesentlichen mit Gleichung (3.9) beschrieben. Auch bei Temperaturen oberhalb von T_M bilden sich durch thermische Fluktuationen kristalline Cluster, die thermodynamisch instabil sind, jedoch z.B. in Substratporen eine erhöhte Stabilität aufweisen können. Diese, wenn auch sehr geringe, Anzahl bewirkt den Übergang von homogener Keimbildung mit geringer Keimbildungsrate (hohe Unterkühlung möglich) zu heterogener Keimbildung mit hoher Rate (geringe Unterkühlung). Die Clusteranzahl ist nur durch die maximale Temperatur und damit ΔT_+ bestimmt und unabhängig von der Überhitzungsdauer.

Ein differenzierteres Bild erhält man bei der Betrachtung der Bildungswahrscheinlichkeiten unterschiedlicher Phasen (α -Ga, β -Ga). Die Abhängigkeit der freien Enthalpie der beiden kristallinen und der flüssigen Phase von der Temperatur ist in Abb. 14 veranschaulicht.

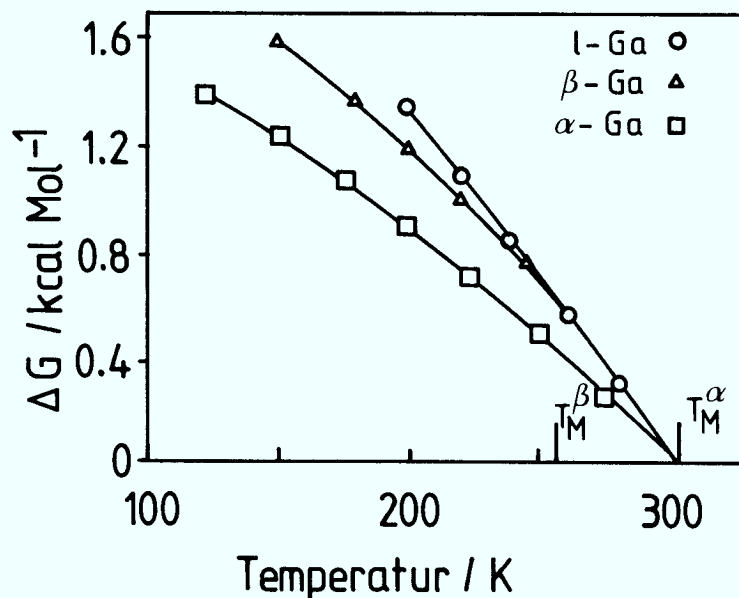


Abb. 14.
Freie Enthalpie der konkurrierenden Phasen /78/

Man erkennt, daß die stabile α -Phase bei Temperaturen unterhalb T_M die (thermodynamisch) bevorzugte Phase ist: hier hat die freie Enthalpie den geringsten Wert. Übergänge aus der flüssigen Phase in die kristallinen Phasen sind unterhalb von T_M möglich; es wird auch deutlich, daß nur un-

terhalb der Schmelztemperatur T_M^β eine Kristallisation in die α - aber auch in die β -Phase möglich ist. Entscheidend für den Ablauf des Prozesses ist aber nicht nur der Gewinn an freier Enthalpie: vielmehr bestimmt die Aktivierungsenergie ΔG^* die Phasenauswahl gemäß Abb. 15 /78/.

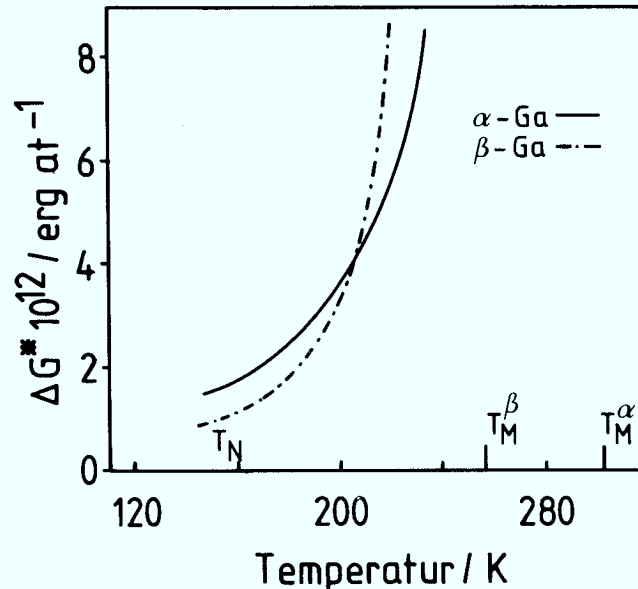


Abb. 15.

Aktivierungsenergie ΔG^* für die Bildung von α - und β -Keimen /78/

So ist bei großen Unterkühlungen der Schmelze die Aktivierungsenergie für die β -Kristallisation niedriger als die der α -Kristallisation; hier wird sich die β -Phase als metastabile Phase "einfrieren" lassen. Bei geringen Unterkühlungen dominiert die α -Phase; hier ist ein direkter Übergang der Schmelze in die α -Phase möglich, die β -Phase kann (entgegen der Vorhersage der Stufenregel!) auch nicht kurzzeitig erreicht werden.

Eine direkte Bestätigung des aus diesen Berechnungen resultierenden Kriteriums für die Phasenselektion bei der Erstarrung kann man den in Abb. 16 gezeigten Meßkurven entnehmen. Wie in Abb. 13 ist die Abhängigkeit der maximalen Unterkühlung von der Erhitzung der Schmelze über T_M deutlich erkennbar. Man muß dabei berücksichtigen, daß sich Abb. 13 als Einhüllende von α - und β -Erstarren ergibt und so den Existenzbereich der Schmelze bestimmt. Im Gegensatz zu dieser Unschärfe der Erstarrungstemperatur sind die Schmelztemperaturen T_M^β und T_M^α immer scharf. Der Einfluß der Aktivierungsenergie zeigt sich deutlich in der Auswahl der kristallisierenden Phase. Bei geringen Unterkühlungen dominiert die α -Phase aufgrund der hier geringeren Aktivierungsenergie (die Aufspaltung in Abb. 16 erklärt sich durch anisotropes Wachstum in verschiedenen Orientierungen). Eine Erhitzung der Schmelze bewirkt den Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung und erlaubt immer stärkere Unterkühlungen.

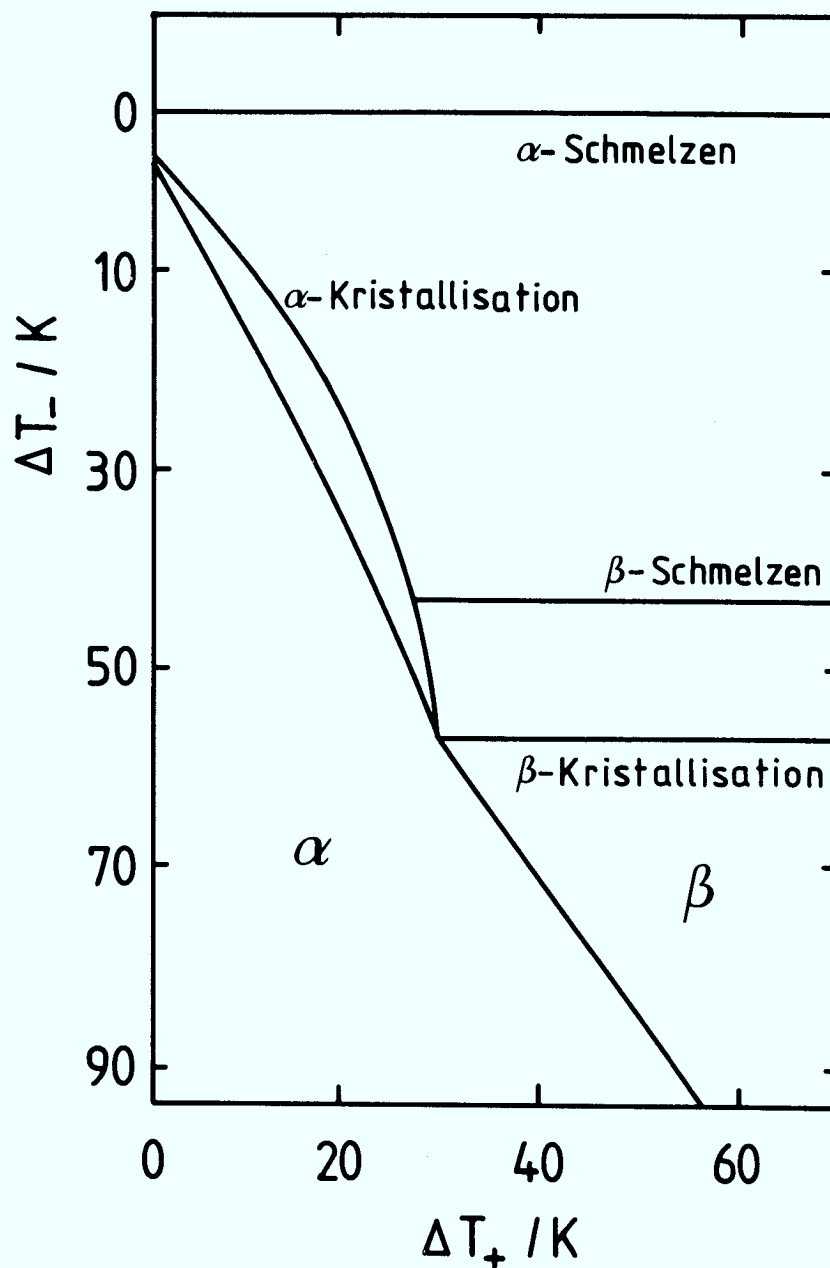


Abb. 16.
Erinnerungsvermögen unterkühlter Gallium-Schmelzen /118/

Da ab einer gewissen Unterkühlung die Aktivierungsenergie für die β -Kristallisation niedriger als diejenige der α -Kristallisation liegt, bildet sich ab diesem Wert bevorzugt die metastabile β -Phase. Die Metastabilität führt bei niedrigen Abkühlraten dazu, daß eine Umwandlung in die stabile α -Phase bei einer weiteren Abkühlung erfolgt. Die Darstellung dieses Verhaltens im Keimbildungsmodell zeigt Abb. 17.

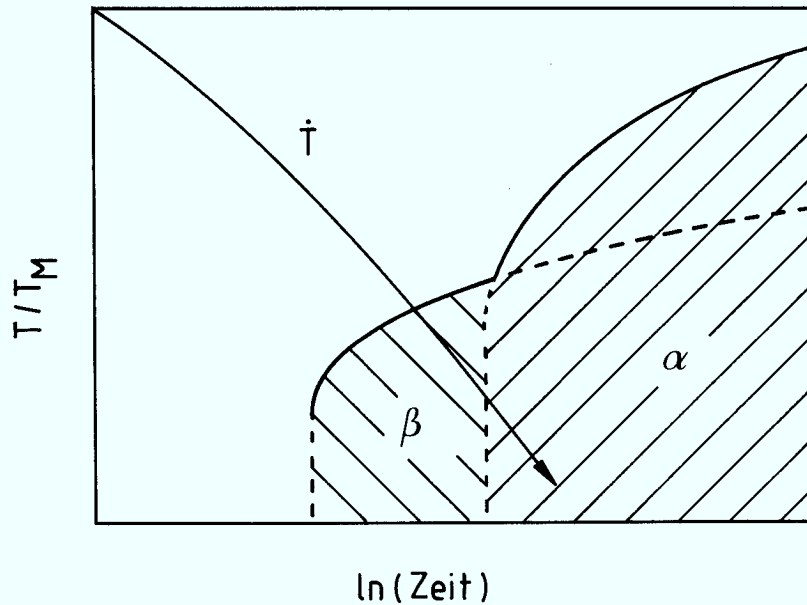


Abb. 17.
Phasenfolge bei der Erstarrung

Aus dem gemessenen Kristallisationsverhalten (67, 73, 74, 78, 117) lassen sich Grenzflächenspannungen σ bestimmen, die zusammen mit den Schmelzwärmen ΔH_V der beiden Phasen eine Berechnung der 1%-C-Kurven gemäß Gleichungen (3.13), (3.15) und (3.12) ermöglichen. Die für die nachfolgenden Simulationen verwandten Parameter sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6.
Grenzflächenspannung σ und Schmelzwärme ΔH_V
von α - und β -Ga

	β -Ga	α -Ga
$\sigma \left[\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2} \right]$	41,6 (exp.) /73/	55,0 /67/
	42,8 (th) /73/	67,7 /117/
	38,1 /74/	77,0 /78/
$\Delta H_V \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$	$2,25 \cdot 10^8$	$4,47 \cdot 10^8$

4. EXPERIMENTELLES

4.1. Kryostat

Ein schon bei /119/ beschriebener He-Badkryostat ermöglichte Widerstandsmessungen bis zu einer Temperatur von 1,2 K. Die Temperatur konnte mit einem geeichten Platin-Widerstand (20 K - 300 K) und einem geeichten Germanium-Widerstand (1,2 K - 50 K) bestimmt werden. Ein angeflanschter höhenverstellbarer Ofen erlaubte Aufdampfexperimente und anschließende "in situ"-Laser- und Ionenbestrahlungen. Durch die Verwendung tieftemperaturgeeigneter VA-BNC-Leitungen konnten die in 4.4 ausführlich beschriebenen zeitaufgelösten Widerstandsmessungen durchgeführt werden.

Alle Experimente wurden in einem Vakuum $\leq 10^{-7}$ mbar durchgeführt.

4.2. Ionenbeschleuniger

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der in 4.1 angeführte Kryostat an einem Ionenbeschleuniger betrieben werden. Dieser Beschleuniger besteht aus einem Massenseparator, der auf dem Potential der Beschleunigerspannung liegt und einer nachfolgenden Beschleunigungsstrecke von bis zu 400 KeV.

4.3. Excimer-Laser

Für die Laserbehandlungen der Proben konnte ein Excimer-Laser EMG 201 der Firma Lambda Physik benutzt werden. Dieser Typ eignet sich wegen seiner Wellenlänge (bei Betrieb mit KrF 248 nm) besonders gut zur Bestrahlung dünner Metallfilme, da die Reflexion von Metalloberflächen im UV-Bereich i.a. deutlich erniedrigt ist.

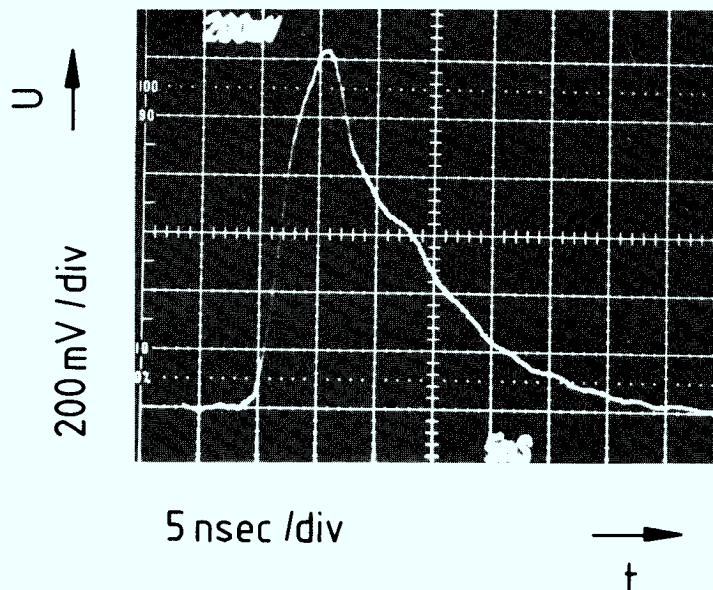


Abb. 18.
Pulsform bei frischer Gasfüllung

Abbildung 18 zeigt eine lokal (Durchmesser 3 mm) im Strahlfleck des Lasers gemessene Pulsform mit einer gesamten Pulsdauer von 40 nsec, die der Puls-

form bei integraler Messung mit einer großflächigen Diode entspricht /120/. Die ausgestrahlte Energiedichte E_0 erreicht bei einer frischen Gasfüllung Werte von ca. $0,5 \text{ J/cm}^2$, die sich durch die Benutzung einer Zylinderlinse weiter erhöhen lassen. Eine geschickt gewählte "schlechtere" Gasfüllung führt zu niedrigeren Energiedichten, wirkt sich aber auch auf die Pulsform aus. Aus diesem Grund wurde der in Abb. 19 gezeigte Energieabschwächer eingesetzt: zwei gegeneinander verkippbare Quarzplatten erlauben eine Variation der Absorptionslänge im Quarz und damit eine Veränderung der Leistungsdichte.

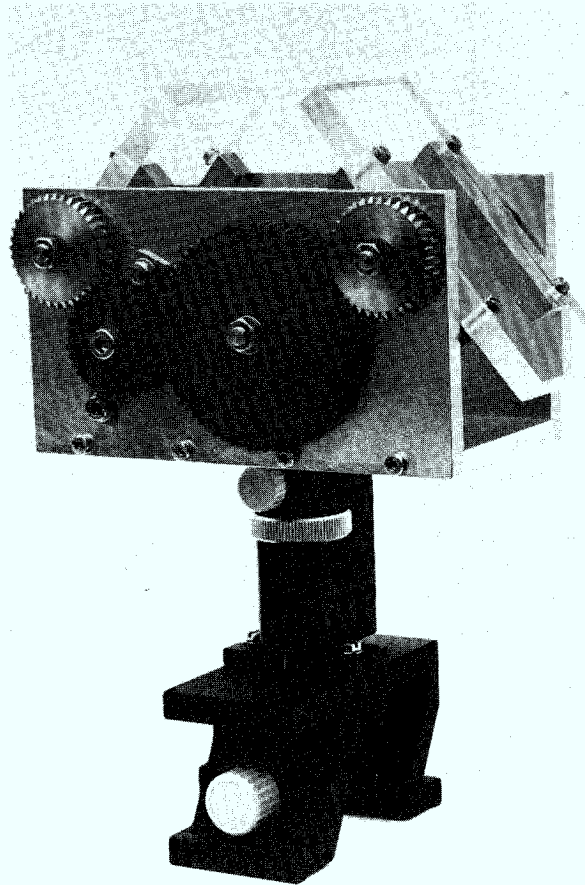


Abb. 19.
Energieabschwächer

Den prinzipiellen Aufbau bei den Laserabschreck-Experimenten zeigt Abb. 20; Laserlicht konnte durch ein Quarz-Fenster in den in 4.1 beschriebenen Kryostaten eingestrahlt werden.

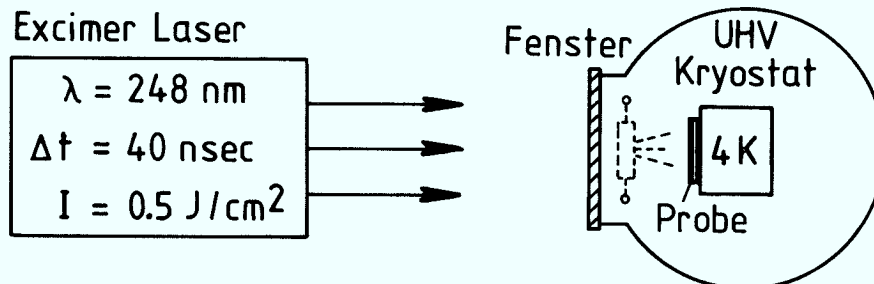


Abb. 20. Meßanordnung

Bei den ersten Proben wurde eine 4-Punkt-Widerstandsmessung gemäß Abb. 21 durchgeführt.

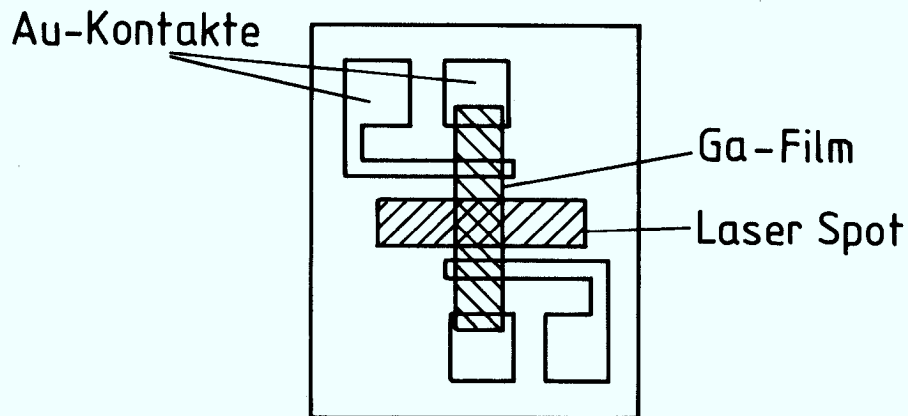


Abb. 21. Probenanordnung

Die kristallinen Phasen konnten durch Tempern der amorph kondensierten Proben bis ca. 60 K (β -Ga) bzw. bis ca. 200 K (α -Ga) erhalten werden. Die Laserbestrahlungen wurden bei Heliumtemperaturen durchgeführt, um die möglicherweise auftretenden Modifikationen zu stabilisieren.

Die durch Laserabschrecken erhaltene amorphe Phase wird durch tiefe Temperaturen ($T < 16\text{ K}$) stabilisiert; oberhalb dieser Temperatur ist a-Ga instabil und transformiert in die β -Phase. Ein angeschlossener $X(t)$ -Schreiber ermöglichte dabei Messungen dieses Übergangs nach Laserbeschuss bei Substrattemperaturen oberhalb von 16 K. Abbildung 22 zeigt eine typische Meßkurve.

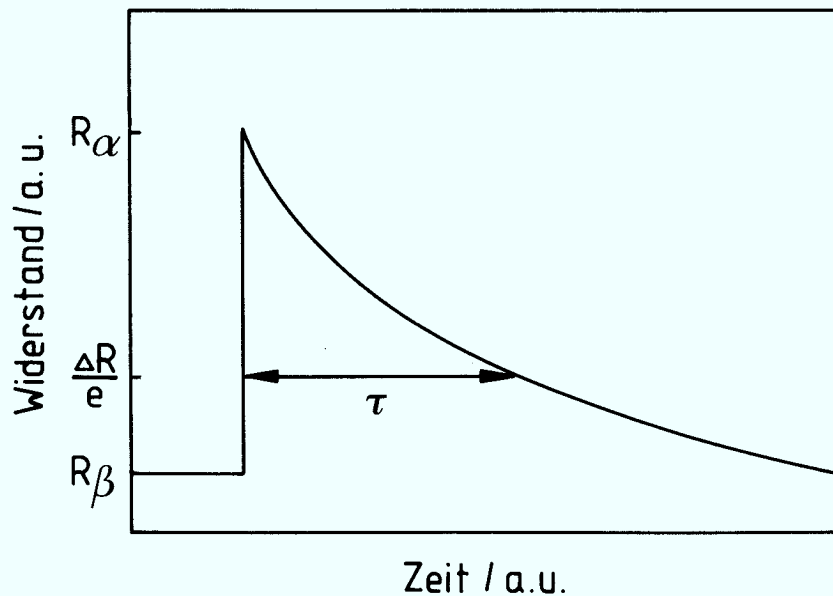


Abb. 22.
Lebensdauerermessung einer β -kristallinen Schicht

Als Maß für die Lebensdauer des amorphen Zustandes wurde dabei die Zeit τ bestimmt, bei der der Probenwiderstand auf den Wert $R_a - R_B/(e)$ abgefallen ist.

4.4. Transiente Widerstandsmessung

In dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Kinetik der auftretenden Phasenübergänge bei dem Abschreckprozeß transiente Widerstandsmessungen durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 23 dargestellt:

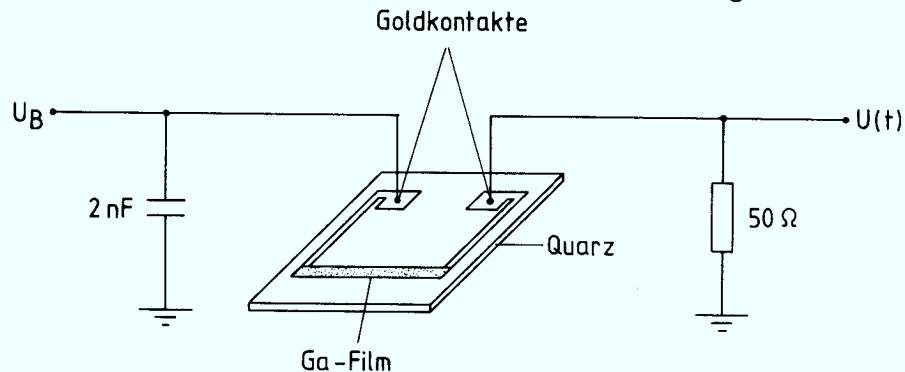


Abb. 23.
Transiente Widerstandsmessung

An einem Probenkontakt wird eine Versorgungsspannung U_B ($\leq 1\text{V}$) angelegt. Ein HF-Kondensator von 2 nF dient zur Spannungsstabilisierung innerhalb der Beobachtungszeit von ca. 200 nsec , zusätzlich können damit störende Kabelreflexionen unterdrückt werden. Ein koaxialer Aufbau der Meßleitungen innerhalb des Kryostaten und die Beschränkung auf eine 2-Punkt-Widerstandsmessung minimieren zusätzliche Kabel-Kapazitäten und erlauben so die gewünschte Zeitauflösung von etwa 1 nsec . Der Widerstand der Schicht wird als Spannungsabfall über dem $50\ \Omega$ -Eingangswiderstand eines schnellen Oszilloskops gemessen (Messung des Probenstroms). Verwandt wurden ein Analog-Speicheroszilloskop Tektronix 7834 (400 MHz) und bei den abschließenden Messungen ein Analog-Oszilloskop Tektronix 7901 (1 GHz). Das analoge Signal konnte mittels einer CCD-Kamera und einer speziellen IBM-AT-Erweiterung (Tektronix DCS 01) bei einer Bandbreite von 1 GHz digitalisiert werden. Der gemessene Spannungsverlauf läßt sich dann in eine Widerstandskurve umrechnen.

Bei dem Betrieb ergeben sich einige Schwierigkeiten. Zunächst muß berücksichtigt werden, daß der Schichtwiderstand der Ga-Filme im Gegensatz zu Siliziumproben temperaturabhängig ist (vgl. Abb. 1). Gleichzeitig fallen die bei den Phasenübergängen auftretenden Widerstandsänderungen deutlich geringer aus (bei Silizium ändert sich R bei dem Übergang flüssig-fest um etwa den Faktor 30). Zusätzlich muß eine gegenüber 40 V bei Silizium viel geringere Versorgungsspannung gewählt werden, um eine Aufheizung der Probe zu verhindern. Das bewirkt natürlich ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis und bedingt so eine sehr gute Abschirmung der Meßleitungen gegen äußere Störsignale (z.B. Pumpensteuerung). Eine weitere Erschwernis ergibt sich aus der Supraleitung des Galliums: selbst bei Versorgungsspannungen $U_B \leq 1\text{ V}$ liegt die Stromdichte in den untersuchten Filmen typisch bei 10^5 – 10^6 A/cm^2 , also in der Nähe der kritischen Stromdichte. Bei der Interpretation der Meßkurven muß dieser Einfluß daher z.T. ebenfalls berücksichtigt werden.

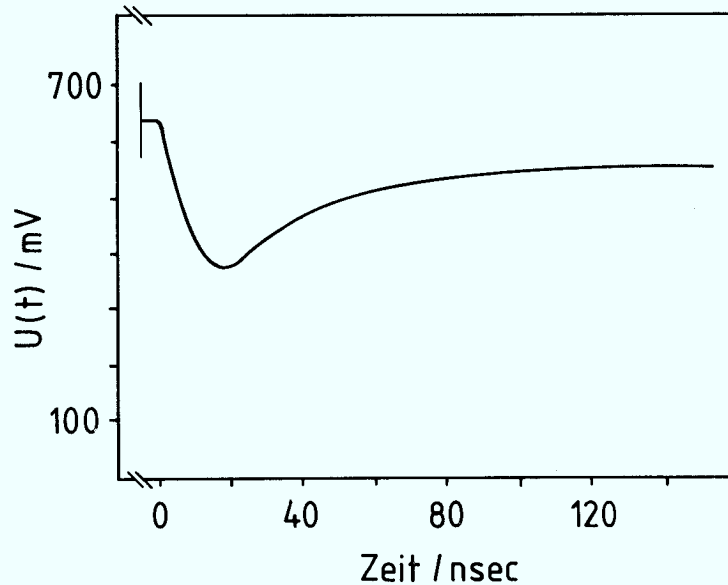


Abb. 24.

Oszilloskopsignal einer Galliumprobe bei Laserbeschuß

Abbildung 24 zeigt ein Beispiel für die transiente Widerstandsmessung. Es handelt sich um einen β -kristallinen Film, der vor der Bestrahlung supraleitend ist; die angelegte Spannung beträgt 0,7 V. Die Bestrahlung mit einem Laserpuls führt zu einer Erwärmung der Schicht: Der Film wird normalleitend, der Widerstand der Probe steigt an, und der Probenstrom (Oszilloskopspannung) nimmt ab. Nach ca. 20 nsec ist der in Abhängigkeit von der eingestrahlten Energiedichte maximal mögliche Widerstand erreicht. Die zugeführte Laserenergie sinkt gemäß der in Abb. 18 gezeigten Pulsform drastisch: der Film kühlt ab, sein Widerstand wird geringer, und der Probenstrom steigt wieder an.

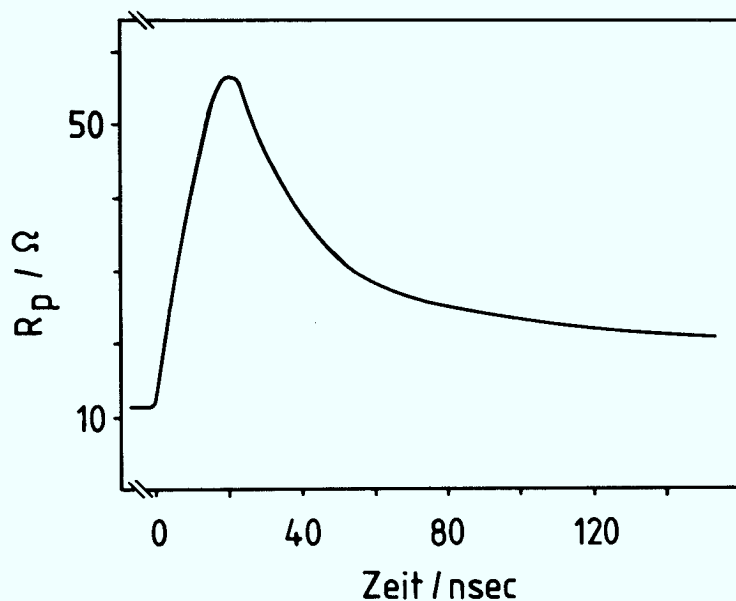


Abb. 25.

Widerstandsverlauf der Probe aus Abb. 24

Abbildung 25 zeigt den in Abb. 24 dargestellten Probenstrom als Widerstand der Schicht in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit. Bei der hierzu erforderlichen Auswertung der Meßkurven muß ein grundlegender Einfluß des zur Spannungsversorgung benutzten Pulsgenerators HP 8112 beachtet werden. Die interne Beschaltung ist auf einen $50\ \Omega$ -Ausgangswiderstand für HF-Zwecke abgestimmt: der Pulsgenerator liefert den doppelten Wert der eingestellten Biasspannung U_B (vgl. Abb. 26), so daß nur bei einer Belastung der Spannungsquelle mit einem $50\ \Omega$ -Lastwiderstand tatsächlich die Spannung U_B am Ausgang anliegt.

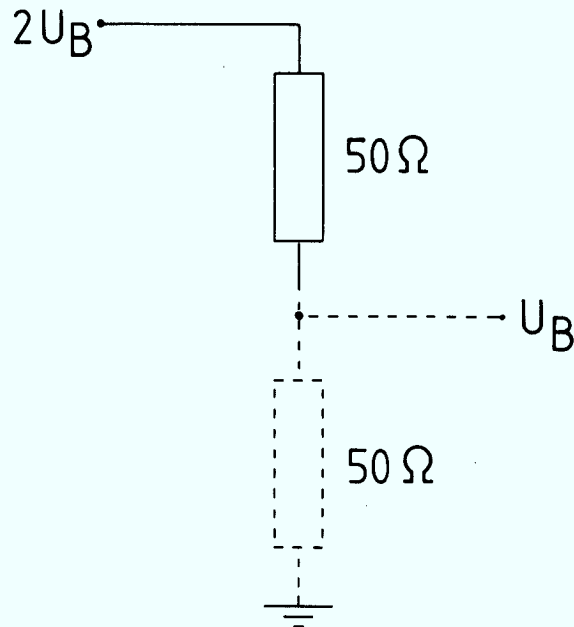


Abb. 26.
Ersatzschaltung der Spannungsquelle

Untersucht man β -kristalline bzw. amorphe Filme bei Helium-Temperatur auf ihr Verhalten bezüglich Laserbestrahlung, ist diese Anpassung korrekt; die Kontaktwiderstände sind zu vernachlässigen, und es gilt das Ersatzschaltbild 27a). Dagegen sind α -Filme bei diesen Ausgangstemperaturen normalleitend. Der entsprechende Restwiderstand resultiert in dem in Abb. 27b) dargestellten Schaltbild.

Wichtig ist, daß diese Korrektur nur von dem Ausgangswiderstand (Normalleiter oder Supraleiter!) vor der Bestrahlung abhängig ist, der HF-Kondensator in Abb. 23 stabilisiert die resultierende Versorgungsspannung für den Beobachtungszeitraum.

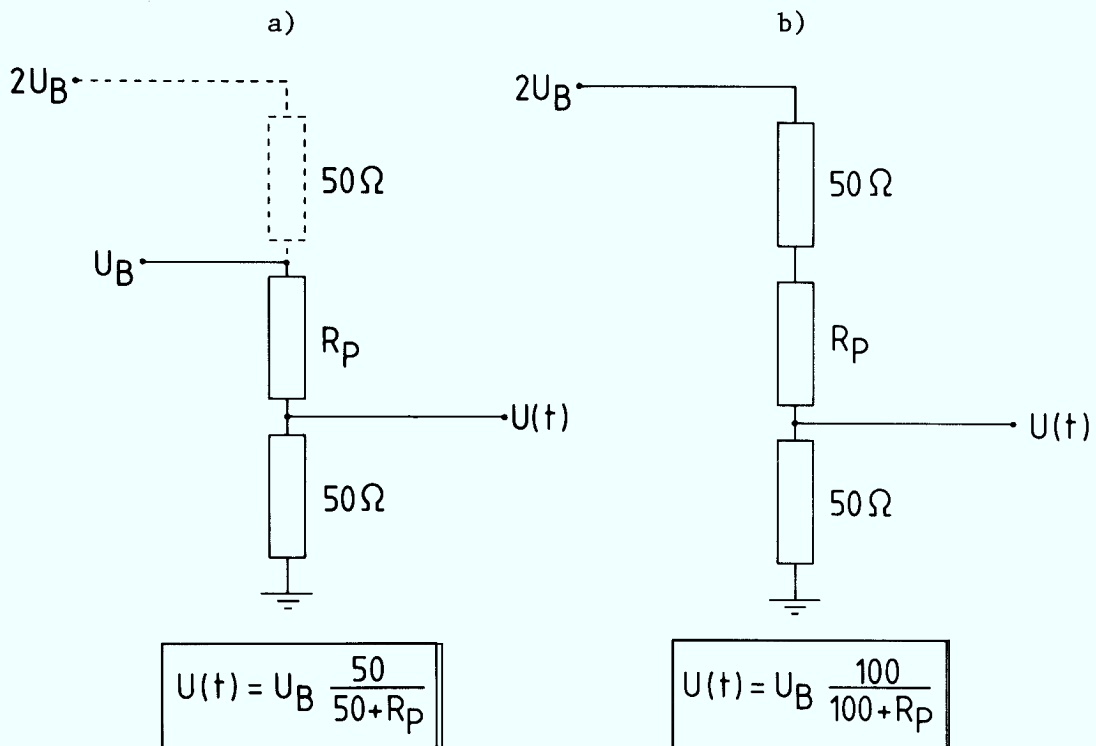


Abb. 27.

- a) Ersatzschaltung a-/β-Gallium
b) Ersatzschaltung α-Gallium

Die transiente Widerstandsmessung und die resultierende hohe Zeitauflösung erlauben die o.a. "Lebensdauer-messungen" der amorphen Phase bis zu einer Substrattemperatur von rund 60K. Durch Laserabschrecken mit Substrattemperaturen unterhalb von 16 K erhält man ein Referenzbild (Abb. 28): der Abkühlprozeß ist nach rund 400 nsec beendet (Abb. 28a)), und der Widerstand liegt konstant bei dem Endwert der teilamorphen Schicht (Abb. 28b)).

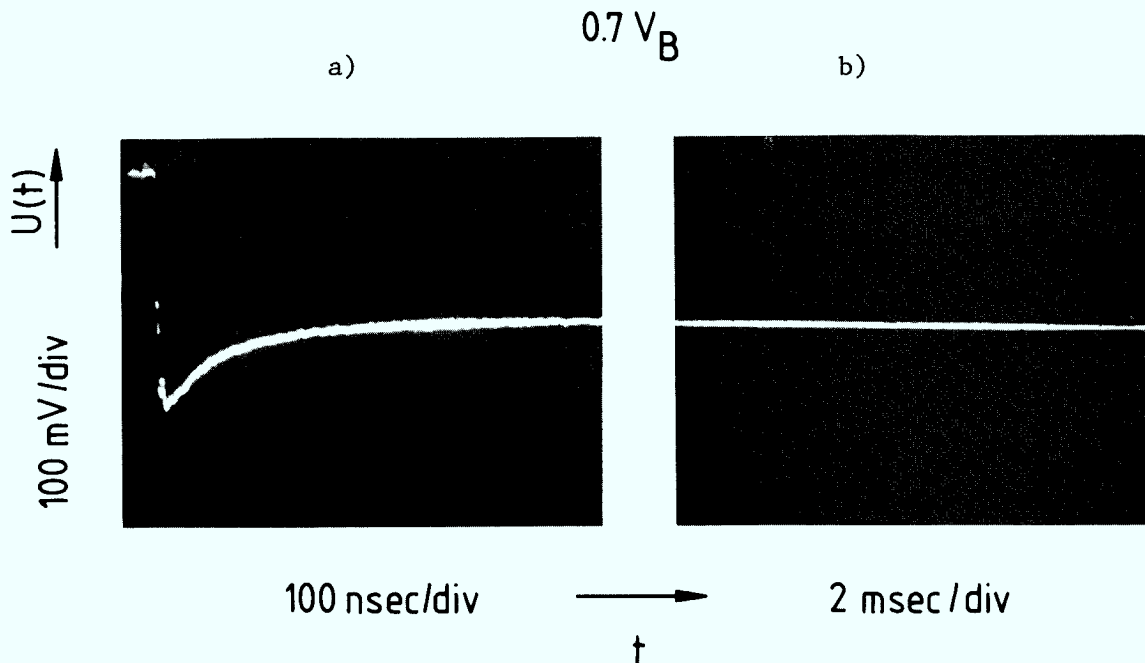


Abb. 28. Referenzbild

Bei höheren Substrattemperaturen (Abb. 29a)b)) ist die amorphe Phase nicht mehr stabil: man beobachtet eine Kristallisation in die β -Phase, die mit zunehmender Temperatur deutlich schneller erfolgt.

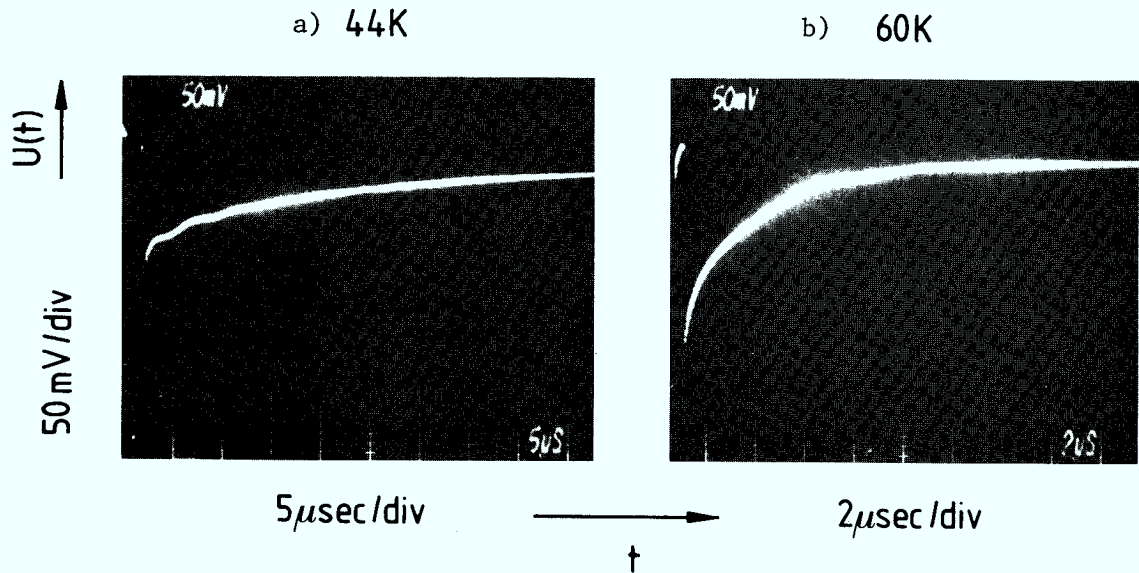


Abb. 29. "Lebensdauerermessung"

Ein Vergleich mit früheren Messungen ist dann möglich, wenn man den amorphen Widerstand der Referenzmessung (Abb. 28) als Ausgangswiderstand R_a nimmt und wie in Abb. 22 die "Lebensdauer" des amorphen Zustands bestimmt. Der Abkühlprozeß von rund 400 nsec bleibt nämlich auf Grund der hohen Zeitkonstante des X(t)-Schreibers bei den bisherigen Messungen unberücksichtigt.

5. AMORPHISIERUNG VON GALLIUM

Der niedrige Schmelzpunkt und der große Temperaturbereich für die unterkühlte Schmelze (vgl. Tab. 3.1) resultieren in einer Vielzahl von Untersuchungen des flüssigen Zustands /121-129/. Die theoretischen Modelle zur Bestimmung des Stabilitätsbereichs der Schmelze mußten immer wieder modifiziert werden, um den gemessenen Unterkühlungen Rechnung zu tragen. Die zur Zeit angegebene Grenze von $\Delta T_{\text{max}} = 2/3 T_M$ /130/ stellt dabei eine absolute Grenze dar, da ab diesem Wert wie in 3.2 gezeigt die Keimbildungsrate wieder abnimmt.

Die bislang schon mögliche Unterkühlung $\Delta T = 0,58 T_M$ /130/ und die hohe Grenzflächenenergie von Gallium berechtigen zu der Annahme, daß der flüssige Zustand bei sehr kleinen Probenvolumina und extrem hohen Abschreckraten der nachfolgenden Experimente "eingefroren" werden kann.

5.1. Abschreckende Kondensation

Die Kondensation von Dampf auf ein sehr kaltes Substrat entspricht einem Abschreckprozeß mit extrem hoher Abkühlrate. Mit Ausnahme von Gallium /7/ kann bei reinen Metallen aber dennoch kein amorpher Zustand erreicht werden. Dies ist umso verwunderlicher, als die Diffusionsaktivierungsenergie nur 0,5 eV/Atom beträgt und damit kleiner als bei allen anderen amorphisierbaren reinen Elementen ist ($B_i = 1,35$ eV/Atom, Si = 4,8 eV/Atom) /131/. Hier zeigt sich im Gegensatz zu allen Metallen der Einfluß einer hohen Aktivierungsenergie, der die Ausbildung der kristallinen Phase nicht zuläßt.

Die sich ausbildende Schicht ist metastabil, tiefe Substrattemperaturen ($T < 16\text{K}$) sind notwendig, um sie zu stabilisieren. Bei einer Erwärmung des amorphen Filmes bildet sich die metastabile β -Phase, die dann auch nur bis zu einer bestimmten Temperatur ($T < 60\text{K}$) beobachtet werden kann (vgl. Abb. 1). Das Keimbildungsmodell kann eine zumindest qualitative und gute Erklärung der in Tab. 3.2 aufgelisteten und stark differierenden Umwandlungstemperaturen in die β - bzw. α -Phase bieten. Eine Vergrößerung des Probenvolumens, also z.B. eine Erhöhung der Schichtdicke, führt zu einer kürzeren Keimbildungszeit. Wie in Abb. 30 dargestellt, ändert sich damit auch der Schnittpunkt der Aufheizkurve mit der entsprechenden C-Kurve, und man beobachtet eine Erniedrigung der entsprechenden Umwandlungstemperatur.

Bei einer quantitativen Betrachtung müssen zusätzliche Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff) berücksichtigt werden, dieser Einfluß spiegelt sich aber nur in der absoluten Höhe der gemessenen Werte wider, die Dickenabhängigkeit hat jedoch, wie in Abb. 30 ersichtlich, physikalische Ursachen.

Überraschend ist zunächst auch die Tatsache, daß Gallium nur bis zu einer bestimmten Schichtdicke vollständig amorph kondensiert werden kann. Ab einer bestimmten "kritischen" Filmdicke beobachtet man eine sprunghafte Änderung des Widerstandsverhaltens, das auf eine Teilkristallisation des Films während des Aufdampfprozesses zurückzuführen ist /97, 132/. Die Existenz dieses kritischen Werts bedeutet nun nicht, daß Filme mit $d > d_{\text{krit}}$ vollständig kristallin sind, sondern besagt nur, daß oberhalb d_{krit} eine Teilkristallisation einsetzt, die sich in einer Erniedrigung des Widerstandes widerspiegelt. Auch dieses Phänomen läßt sich gut mit dem Keimbildungsmodell erklären: gemäß $t = (I \cdot V)^{-1}$ verschiebt die Erhöhung der Schichtdicke die zur Keimbildung erforderliche Zeit zu kleineren Werten.

Ab einem gewissen Probenvolumen (entsprechend d_{krit}) reicht daher auch die hohe Abschreckrate nicht mehr aus, um die Keimbildung zu unterdrücken (vgl. Abb. 31).

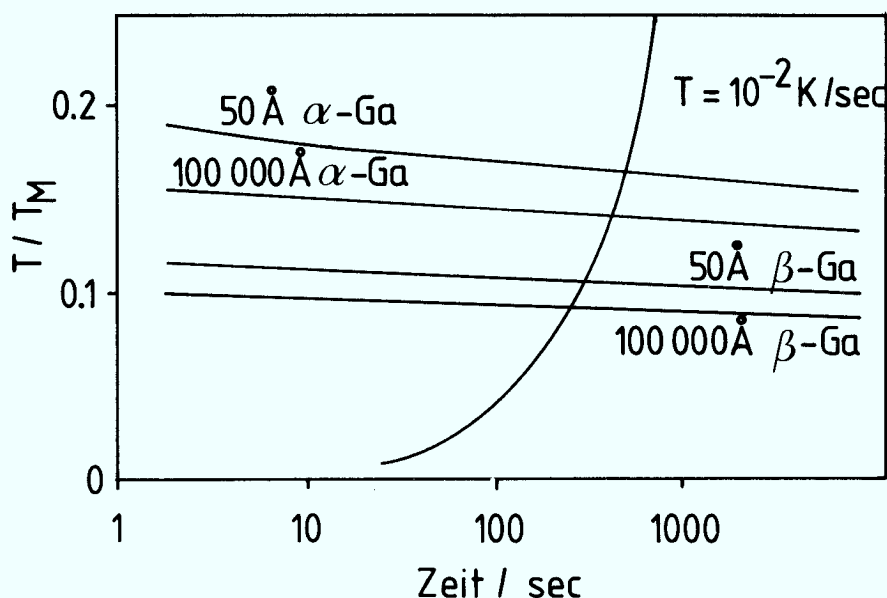


Abb. 30.
Dickenabhängigkeit der Umwandlungstemperaturen

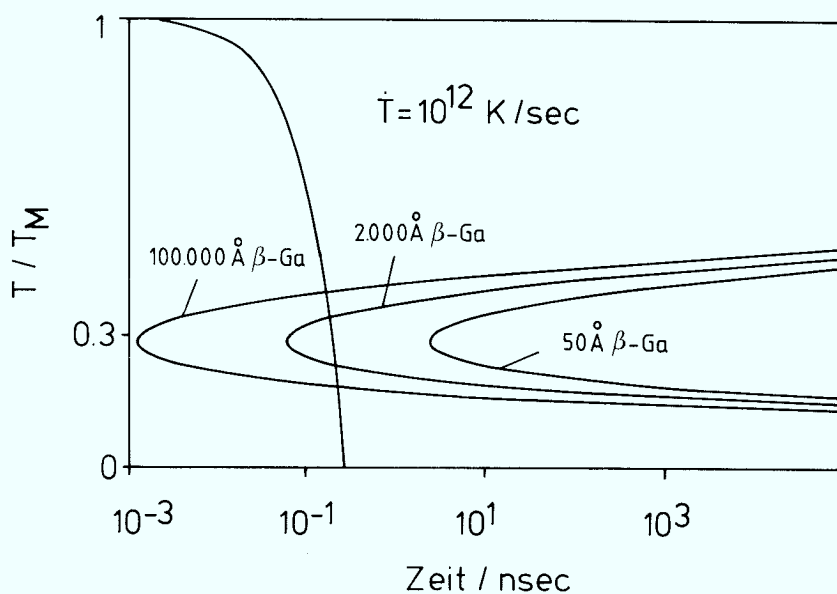


Abb. 31.
Einsetzende Teilkristallisation
bei einer kritischen Filmdicke

Die eingezeichneten C-Kurven entsprechen dabei den 1%-Kurven für homogene Nukleation, eine vollständige Umwandlung (99%-Kurve) ist erst bei viel größeren Beobachtungszeiten zu erwarten. Die maximal erreichte Schichtdicke eines "teilmamorphen" Films mit gegenüber vollständig amorphen Filmen geändertem Widerstandsverhältnis R_a/R_β /75, 101/ liegt bei 10 μm /75/. Die Koexistenz von α - und β -Ga wird dadurch ermöglicht, daß die Ak-

tivierungsenergie für die Kristallisation ($E = 0,9 \pm 0,15$ kcal/g) größer als die Kristallisationswärme ($Q = 0,29$ kcal/g) ist /97/. Dies erklärt auch, daß keine Avalanche-Kristallisation möglich ist /132/.

Andererseits ist bekannt, daß die kurzreichweitige Ordnung des β -Galliums der von flüssigem, entsprechend also auch der von α -Gallium, ähnlicher ist als diejenige des α -Galliums /83/. Dies führt zu einer besseren Benetzung durch ein β -Substrat und erklärt, daß eine Kondensation von α -Ga auf α -Ga möglich, auf β -Ga dagegen unmöglich ist /133/. Insgesamt läßt sich in dem kondensierten Film der β -kristalline Anteil erhöhen, eine Erhöhung des amorphen Anteils ist jedoch ausgeschlossen.

5.2. Tieftemperatur-Ionenbestrahlungen

Durch Verwendung heliumgekühlter Substrate lassen sich, wie in 2.2 erwähnt, bei der Ionenbestrahlung Abkühlraten erzielen, die den Raten der abschreckenden Kondensation entsprechen. Da aber zusätzlich bei den Ionenbestrahlungen immer kristalline Probenbereiche vorhanden sind, also eine (schnellere) heterogene Nukleation zu erwarten ist, stellt die Amorphisierbarkeit durch abschreckende Kondensation eine notwendige Bedingung dar. Nur bei Gallium als reinem Metall bietet sich daher in Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten die Möglichkeit, den amorphen Zustand durch Tieftemperatur-Ionenbestrahlungen herbeizuführen

Da eine detaillierte Beschreibung früherer Messungen von P. Ziemann, W. Buckel und Mitarbeitern in der Literatur vorliegt, sollen nur die wesentlichen Ergebnisse vorgestellt werden.

α -Ga

α -Ga ist stabil gegen Ar^+ -Bestrahlung. Dies ist natürlich ein wichtiges Kriterium für die Amorphisierbarkeit: läßt sich der amorph abgeschreckte Film durch Ionenbestrahlung kristallisieren, besteht keine Aussicht, einen kristallinen Film zu amorphisieren.

Gleichzeitig ist α -Ga jedoch instabil gegen He^+ -Bestrahlung; eine Erklärung hierfür wird nicht gegeben.

β -Ga

β -Ga ist stabil gegen He^+ - und Ar^+ -Bestrahlung. He -Ionen sind nicht schwer genug, um ein lokales Aufschmelzen des Films zu bewirken. Bei Ar^+ -Ionen wird jedoch im "Spike" die Schmelztemperatur überschritten. Hier wirkt aber die kristalline β -Umgebung als starker Nukleationskeim (vgl. kurzreichweitige Ordnung und Ergebnisse der abschreckenden Kondensation) und verhindert eine Amorphisierung. Der beobachtete Anstieg des spezifischen Widerstandes und des T_c -Werts hin zu für α -Ga typischen Werten bei Dosen $D \geq 10^{16}$ Ar^+/cm^2 läßt sich durch Verunreinigungseffekte (Einbau der Ar^+ -Ionen, Mischen mit dem Substrat und hierbei insbesondere Sauerstoff-Einbau aus dem Substrat) erklären.

α -Ga

α -Ga kann durch Ar^+ -Ionen (nicht durch He^+ , vgl. β -Ga) bei sehr kleinen Dosen in den (elektronenmikroskopisch) nachgewiesenen amorphen Zustand transformiert werden. Dieser unterscheidet sich in zwei Punkten von dem abschreckend kondensierten Zustand:

1. der spezifische Widerstand ist niedriger
2. der Zustand ist instabiler gegen eine weitere Bestrahlung und transformiert bei höheren Ar^+ -Dosen in die metastabile β -Phase

Dieses Verhalten wird durch Abb. 32 veranschaulicht.

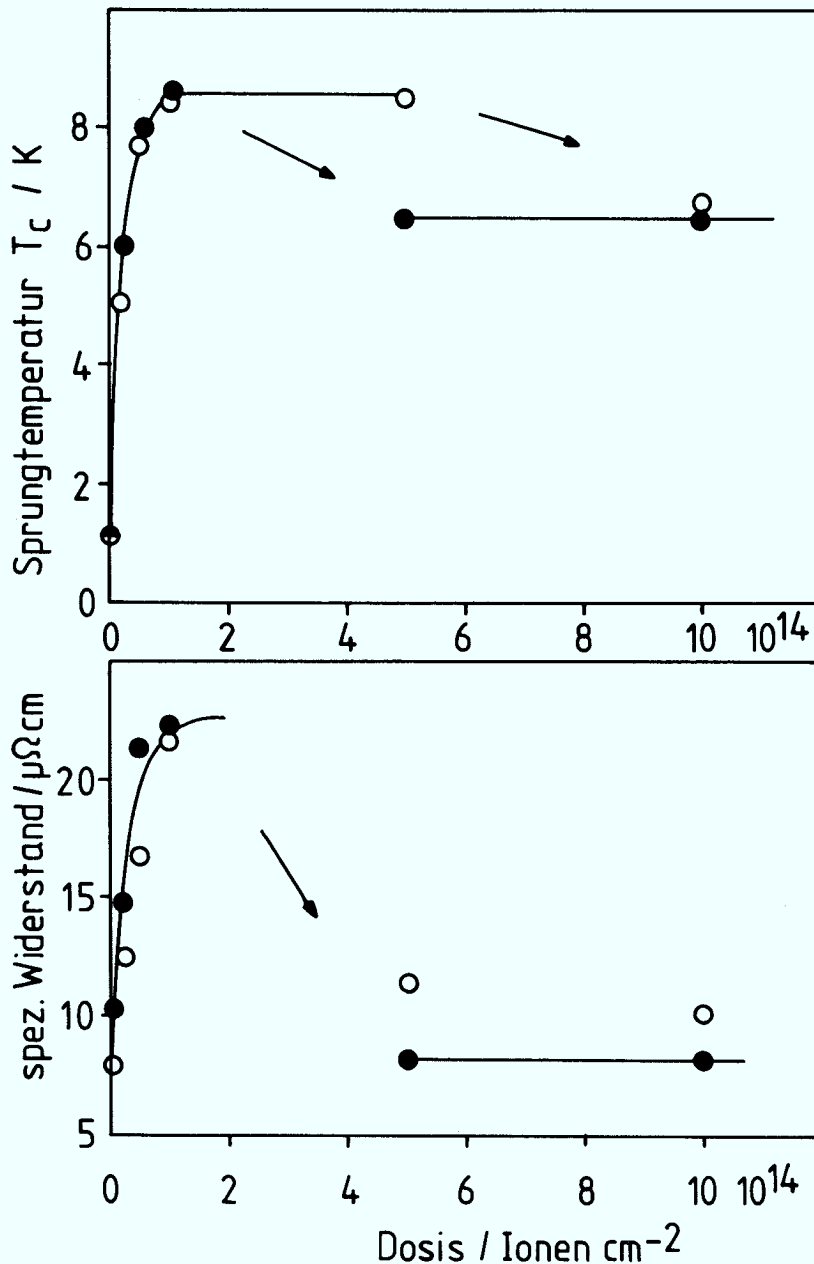


Abb. 32.
Bestrahlung von α -Ga mit 275 keV Ar^+ /9/

Aus dem Keimbildungsmodell läßt sich ableiten, daß schon bei einer geringen Benetzung (hier durch α -Ga) selbst bei einer Abschreckrate von 10^{14} K/sec auf Grund der heterogenen Keimbildung keine vollständige Amorphisierung zu erwarten ist. Aus diesem Grund und wegen des o.a. Unterschieds zwischen abschreckend kondensierten amorphen Schichten und durch

Ionenbeschuss amorphisierten Schichten wurden in dieser Arbeit die in Tab. 5.1 aufgeführten Proben untersucht; ein Interesse bestand dabei natürlich nur an dem Verhalten der α -Phase gegen Ionenbestrahlung. Im Gegensatz zu dem in /9-11/ angegebenen Sauerstoffgehalt der Proben von etwa 5 at% konnte hier durch RBS-, Channeling- und SIMS-Messungen ein Anteil von ≤ 1 at% nachgewiesen werden.

Tabelle 5.1.
Probenliste der Implantationsexperimente

Schichtdicke ($\text{\AA}$)	Substrat	Beschleunigungsspannung
800	Quarz	240 KeV Ar^+
450	Quarz	230 KeV Ar^+
450	Quarz	220 KeV Ar^+
700	Quarz	210 KeV Ar^+

Die absinkende Beschleunigungsspannung war bestimmt durch einen "altersschwachen" Beschleuniger, der nach Beendigung dieser Experimentserie demontiert wurde.

Bei allen Proben zeigte sich, wie auch in anderen Messungen /12,13/, bei Ar^+ -Bestrahlung ein Anstieg des T_C -Wertes von dem Wert der α -Phase ($T_C = 1,07$ K) hin zu dem Wert eines amorph kondensierten Films (vgl. Abb. 33).

Gleichzeitig deuten die Werte des Probenwiderstands im Gegensatz zu früheren Messungen /9-11/ auf eine Umwandlung in die β -Phase hin. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen in /12,13/ weisen darauf hin, daß in den bestrahlten Filmen α -Ga und β -Phase koexistieren können. Daher ergibt sich die erwartete Übereinstimmung mit der Vorhersage des Keimbildungsmodells. Das Widerstandsverhalten in Abb. 33 zeigt deutlich, daß große Bereiche der Probe β -kristallin werden, während der T_C -Wert von 8,5 K auf zumindest einen dünnen amorphen Faden in dem Film schließen läßt.

Auch in den Messungen aus /9/ konnte durch Ionenbestrahlungen nicht der hohe spezifische Widerstand des amorph kondensierten Films erreicht werden. Die Vermutung, daß Sauerstoff bei den kleinen Dosen ($D \leq 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$) nur unbedeutenden Einfluß besitzt, kann mit den Messungen dieser Arbeit widerlegt werden. Ein hoher Sauerstoffgehalt in der Probe vergrößert die Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{fest-flüssig}}$ und erhöht so die Aktivierungsenergie ΔG^* (vgl. 3.2). Die Keimbildungszeit wächst damit an, und die in /9-11/ gemessene Amorphisierung ist nicht verwunderlich. Auch dort deuten die niedrigen Widerstandswerte aber darauf hin, daß keine vollständige Amorphisierung erzielt wird. Der in dieser Arbeit bestimmte Sauerstoffgehalt kann demgegenüber vernachlässigt werden; bei Ionenbestrahlungen α -kristallinen Materials dominiert als Folgeprodukt die metastabile β -Phase.

Auch das Verhalten der amorphen Phase bei Ar^+ -Bestrahlung /9-11/ muß eindeutig dem hohen Sauerstoffgehalt zugeordnet werden. In den abschreckend kondensierten Filmen ist der Sauerstoff homogen verteilt. Der im "Spike" aufgeschmolzene Bereich sieht so eine kristalline Umgebung, die eine hohe Aktivierungsenergie (schlechte Benetzung) bewirkt. Folglich ist der Film stabil gegen Ar^+ -Bestrahlung. Die Einwirkung von He^+ -Ionen kann eine Ausscheidung der Sauerstoffatome herbeiführen, so daß selbst der niedrige

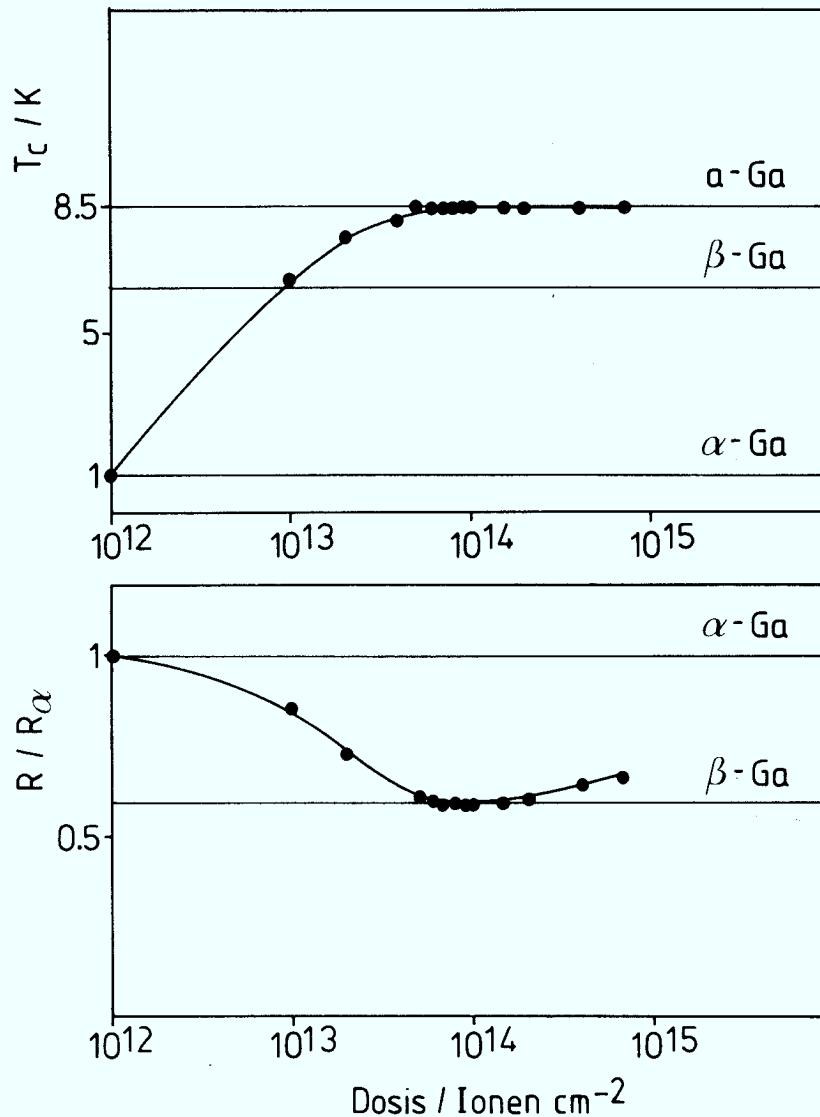


Abb. 33.
Bestrahlung von α -Ga mit 230 KeV Ar^+

Energieübertrag bei He^+ -Bestrahlung ausreicht, die nun nicht mehr durch Sauerstoff erhöhte Aktivierungsenergie aufzubringen. Beschuss mit He^+ -Ionen führt daher zu einer β -Kristallisation des amorphen Filmes. Gallium in der α -kristallinen Phase erhält man durch Tempern bis etwa 150 K; hierbei kann nun der zunächst homogen verteilte Sauerstoff mehr und mehr in Korngrenzen eingebaut werden. Amorphe Filme, die man durch Ar^+ -Beschuss aus α -Filmen erhält, sind daher instabil gegen eine weitere Bestrahlung. Auch diese Eigenschaft konnte eindeutig beobachtet werden [9,10/].

Insgesamt bewirkt die Tieftemperatur-Ionenbestrahlung eine Umwandlung der stabilen α -Phase in eine metastabile Phase. Die Phasenreinheit oder besser der amorphe Gehalt des bestrahlten Films ist vor allem durch den Sauerstoffgehalt bzw. dessen Verteilung in dem Ausgangsfilm bestimmt. Ein hoher Sauerstoffgehalt ermöglicht eine fast vollständige Amorphisierung selbst nach der Umverteilung durch den Temperprozeß ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$). Endprodukt der Bestrahlung α -kristalliner Filme ohne nennenswerten Sauerstoffgehalt ist, zumindest für $D \geq 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ ein fast reiner β -Film (vgl.

Widerstandsverhalten in Abb. 33). Wählt man die Substrattemperatur zu 10 K /9-11/, wandelt sich der Film vollständig um, da die zur Erzielung hoher Dosen notwendigen Ströme zu einer Erwärmung führen ($T_c \rightarrow 6,3$ K). Bei einer niedrigeren Substrattemperatur bleibt aber immer ein amorpher Faden erhalten ($T_c = 8,5$ K).

5.3. Laserabschrecken

Laserabschrecken stellt die Abschreckmethode aus dem geschmolzenen Zustand mit der höchsten Abkühlrate dar. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob auch hier metastabile Modifikationen und evtl. sogar der amorphe Zustand zu erreichen sind.

5.3.1. Schwellenenergien

Bei der Bestrahlung β -kristalliner Filme zeigte sich bei genügend hohen Energiedichten das in Abb. 34 ersichtliche Widerstandsverhalten.

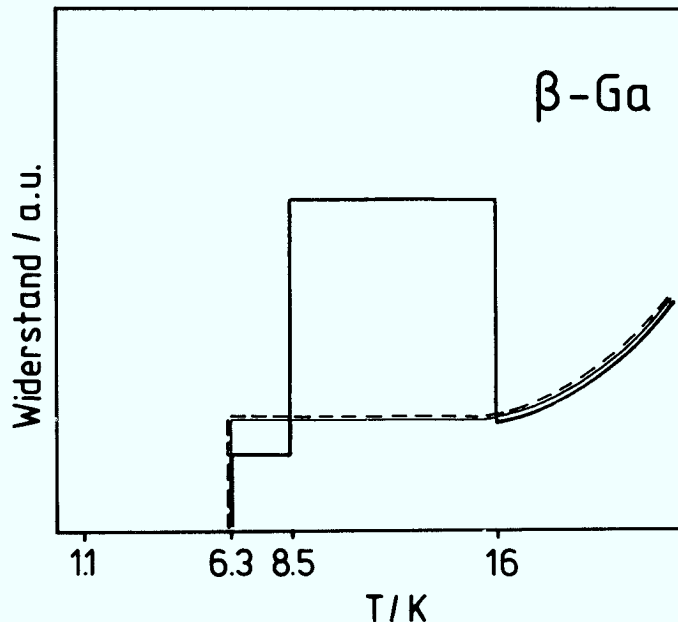


Abb. 34.
Laserabschrecken von β -Ga

Der Ausgangsfilm zeigt das normale Widerstandsverhalten einer β -kristallinen Schicht ($T_c = 6,3$ K, --). Nach der Bestrahlung zeigt sich eine Stufe bei $T_c = 8,5$ K und ein Anstieg auf einen deutlich höheren Widerstandswert im normalleitenden Bereich (—). Diese beiden Effekte stellen zusammen mit dem beobachteten Widerstandsabfall bei 16 K (Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$) den in dieser Arbeit einzig möglichen, aber auch eindeutigen Nachweis eines amorphen Anteils dar. Die ursprüngliche Blendenanordnung (vgl. Abb. 21) bedingt eine teilweise Bestrahlung des Films und erklärt die beiden T_c -Stufen. Es zeigt sich deutlich, daß tiefe Temperaturen nicht nur zur Erzielung hoher Abkühlraten, sondern auch zur Stabilisierung des Endprodukts notwendig sind: bei einer Erwärmung des teilamorphen Films bis $T \sim 20$ K läßt sich der Film wieder in die reine β -Phase zurücktransformieren (—), und das Experiment kann (nahezu beliebig oft) wiederholt werden.

Bei der α -Phase wurden gleichartige Messungen durchgeführt. Auch hier zeigte sich bei genügend hohen Energiedichten eine Änderung des Widerstandsverhaltens gegenüber dem Ausgangsfilm (---): Es tritt eine Stufe bei 8,5 K und ein Anstieg des Widerstandes auf einen für den teilmamorphen Zustand charakteristischen Wert auf (—). Tempern des Films $16\text{ K} < T < 60\text{ K}$ führt dann aber zu einer Mischung aus α - und β -Anteilen ($\alpha \rightarrow \beta$, —); ein reiner α -Film kann nur durch ein Aufheizen bis $T \sim 150\text{ K}$ erhalten werden. Dann aber lässt sich auch dieses Experiment wiederholen.

Ein erstes Untersuchungsziel war die Feststellung eines Schwellenwertes für die Amorphisierung α - bzw. β -kristalliner Filme. Nachweiskriterium hierbei war das Auftreten einer Stufe mit Widerstandsanstieg bei 8,5 K und einer Stufe mit Widerstandsabfall bei 16 K.

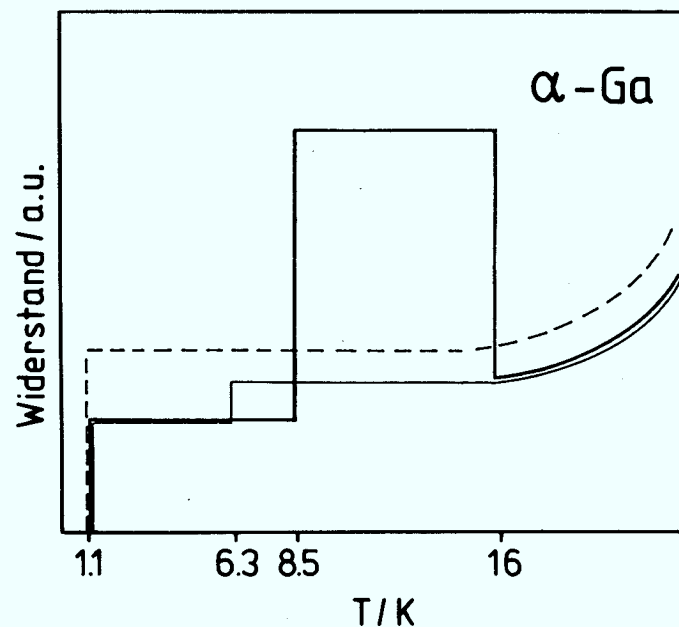


Abb. 35.
Laserabschrecken von $\alpha\text{-Ga}$

Die Ergebnisse sind in Abb. 36 als Schwellenenergie in Abhängigkeit von der Filmdicke dargestellt.

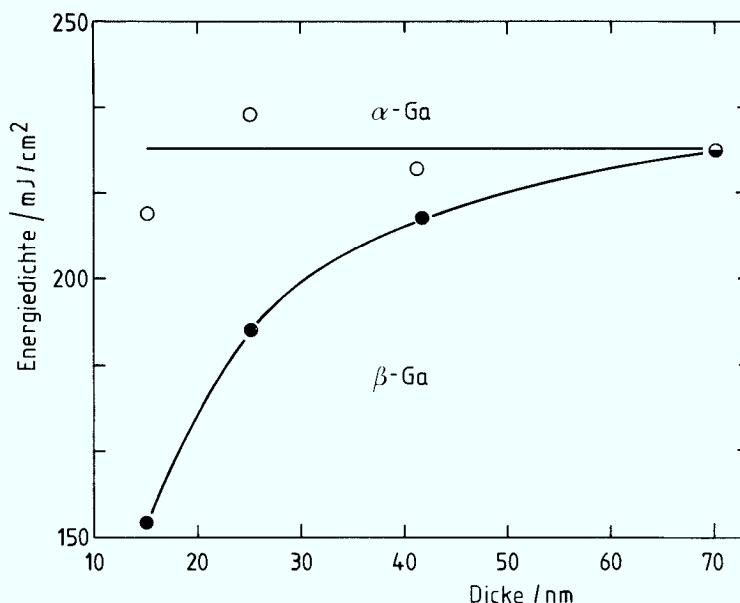


Abb. 36.
Schwellenenergien für die Amorphisierung
 α - und β -kristalliner Filme unterschiedlicher Dicke

Deutlich erkennbar ist die Dickenabhängigkeit für eine Amorphisierung β -kristalliner Filme: mit zunehmender Schichtdicke müssen höhere Energiedichten aufgebracht werden. Demgegenüber findet man bei der Bestrahlung von α -kristallinen Filmen amorphe Anteile bei einer Energiedichte von etwa 225 mJ/cm², unabhängig von der Schichtdicke.

Als Erklärung kann auch hier das Keimbildungsmodell dienen: die große Ähnlichkeit der amorphen und der β -kristallinen Phase macht für die Ausbildung amorpher Anteile ein vollständiges Aufschmelzen der Probe erforderlich, um alle Keime zu vernichten. Die dazu aufgewandte Energie ist daher auch der Schichtdicke proportional, das in Abb. 36 gezeigte Verhalten leicht verständlich. Laserabschrecken basiert also hier auf einem vollständigen oder "globalen" Aufschmelzen des Films und erklärt auch, daß diese Methode trotz der relativ geringen Abschreckrate von 10^9 - 10^{10} K/sec Vorteile gegenüber der Tieftemperaturionenbestrahlung aufweist. Bei letzterer Methode handelt es sich prinzipiell nur um einen "lokalen" Aufschmelzvorgang: bei vorhandener β -kristalliner Umgebung reicht auch die hohe Abschreckrate nicht aus, (heterogene) Keimbildung zu unterdrücken. Im Gegensatz hierzu wirkt α -kristallines Material nicht als auffallend guter Keimbildner; hier reicht schon das Aufschmelzen eines dünnen Oberflächenfilms aus, um eine Teilamorphisierung zu ermöglichen. Dieses Verhalten wird auch von den Messungen in Abb. 36 bestätigt. Die gemessene Schwellenenergie ist unabhängig von der Schichtdicke. Es ist zu erwähnen, daß das o.a. Verhalten ohne Ausnahme bei allen Proben gefunden wurde; bei einer bestimmten Schichtdicke konnte bei Energien oberhalb der graphisch ermittelten Schwellenenergie immer eine Amorphisierung erreicht werden.

5.3.2. Vollständige Amorphisierung

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die Frage, ob man einen kristallinen Film durch Laserabschrecken in einen vollständig amorphen Film überführen kann. Die in Abb. 21 dargestellte Probenanordnung erlaubt nur eine Teilbestrahlung der Filme, und es resultieren die Widerstandsverläufe aus Abb. 34 bzw. 35. Um überhaupt eine vollständige Bestrahlung der Filme zu ermöglichen, wurde daher die Aufdampfblende so abgeändert, daß der aufgedampfte Film vollständig innerhalb des Laserflecks liegt. Die Goldkontakte der Widerstandsmessung mußten mit Leitsilber abgedeckt werden, da die höhere Absorption hier sonst zu einem Verdampfen der Kontakte führt. Erzielt wurde durch diese Änderung ein Widerstandsverhalten mit einer T_c -Stufe bei 8,5 K nach der Bestrahlung, der Absolutwert des Schichtwiderstandes erreichte bei allen untersuchten Proben nur etwa die Hälfte des Werts nach abschreckender Kondensation.

Aus dem Keimbildungsmodell läßt sich schon ableiten, daß eine 100%ige Amorphisierung auch gar nicht zu erwarten ist. Die (relativ geringe) Abkühlrate bewirkt das in Abb. 37 gezeigte Verhalten.

Die Abkühlgeschwindigkeit ist ausreichend hoch, um die α -Kristallisation auszuschließen. Ein Aufschmelzen der Probe kann daher nie zu einer α -Kristallisation führen. Für die β -Kristallisation ist dies jedoch nicht gegeben; hier schneidet die Abkühlkurve die 1%-Kurve deutlich, eine zumindest teilweise β -Kristallisation kann daher nicht vermieden werden und erklärt die Diskrepanz zwischen Aufdampfwiderstand und durch Laserabschrecken maximal erreichbarem Widerstand.

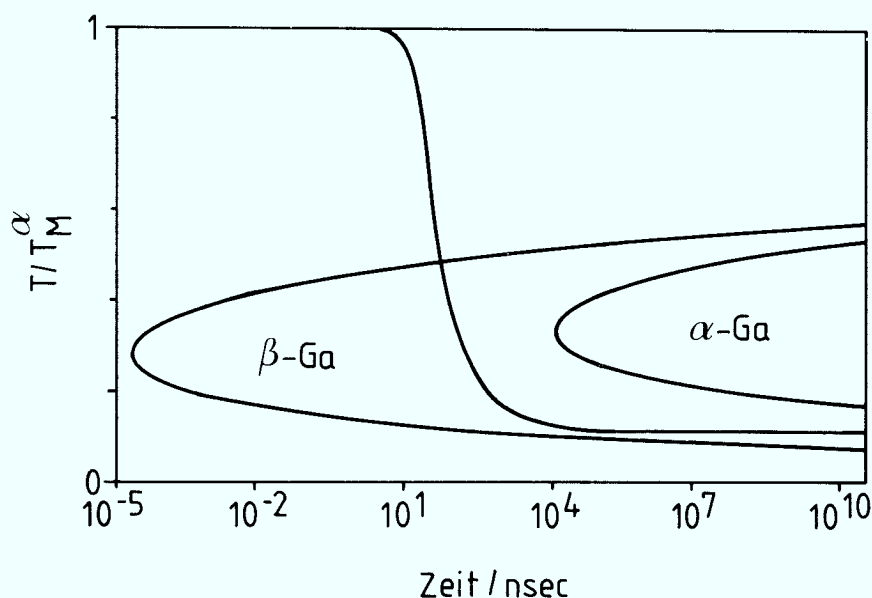


Abb. 37.
Laserabschrecken von Gallium

5.3.3. Variation der Abkühlrate

Hier stellt sich natürlich auch die Frage, ob eine Erhöhung der Abschreckrate eine Amorphisierung erleichtert, insbesondere aber auch, ob sie durch eine Erniedrigung unmöglich wird. Zu diesem Zweck wurden Gallium-Filme auf Quarz, poly-Quarz-, Saphir- und Glassubstrate aufgedampft; das in Abb. 38 dargestellte unterschiedliche thermische Diffusionsvermögen

führt zu einer Variation der je Zeiteinheit aus der Schicht abführbaren Energie und bewirkt so eine Änderung der Abkühlrate um etwa den Faktor 100!.

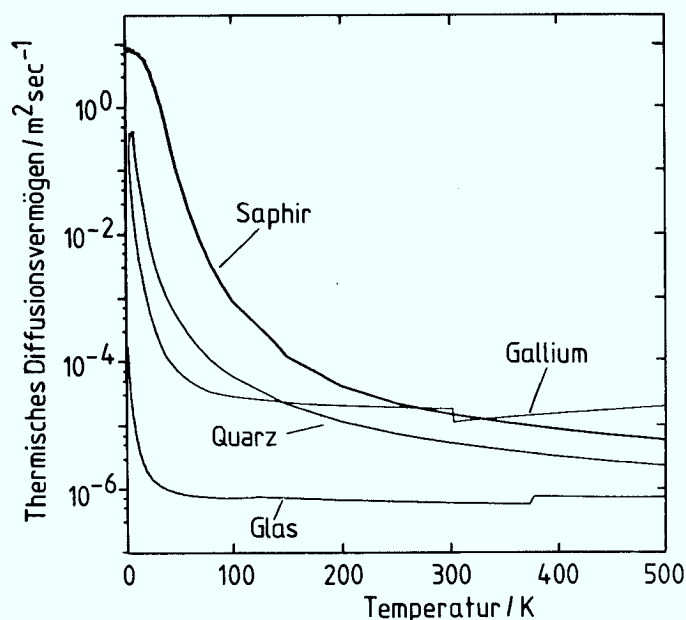


Abb. 38.
Thermisches Diffusionsvermögen $D_{th} = K/\rho \cdot c$ von
Gallium, Quarz, Saphir und Glas

Wie erwartet, lassen sich Ga-Filme auf Saphir-Substraten ebenfalls amorphisieren; hier ist die Wärmediffusion größer als die von Quarz-Substraten und die Abkühlrate somit höher. Energiedichten dicht oberhalb der Schwellenenergie führen aber zu einem Abplatzen der Schichten. Dieses Abplatzen läßt sich bei Glas- und poly-Quarz-Substraten selbst durch die geringsten einstellbaren Energiedichten ($10\text{--}20 \text{ mJ/cm}^2$) nicht verhindern. Insgesamt läßt sich so kein eindeutiger Effekt aus der Variation der Abkühlrate ableiten. Die Wahl der Substrate führt naturgemäß auch zu einem geänderten physikalischen Verhalten: schlechtere Wärmediffusion führt in Verbindung mit geringerem Transmissionsvermögen bei UV-Bestrahlung zu deutlich höheren Temperaturen der Filme auf diesen Substraten. Ein direkter Vergleich ist damit nahezu unmöglich; zusätzlich können natürlich auch unterschiedliche mechanische Eigenschaften (z.B. thermische Ausdehnung) eine Zerstörung der Schicht bei Lasereinwirkung fördern.

5.3.4. Transiente Widerstandsmessung

Um ein besseres Verständnis der auftretenden Phasenübergänge zu erhalten, wurden, wie schon eingangs erwähnt, transiente Widerstandsmessungen durchgeführt. Eine große Erschwernis stellt dabei die Supraleitung des Galliums dar. Selbst bei Versorgungsspannungen $U_B < 1 \text{ V}$ liegt die Stromdichte in dem Film mit $10^5\text{--}10^6 \text{ A/cm}^2$ in der Nähe der kritischen Stromdichte.

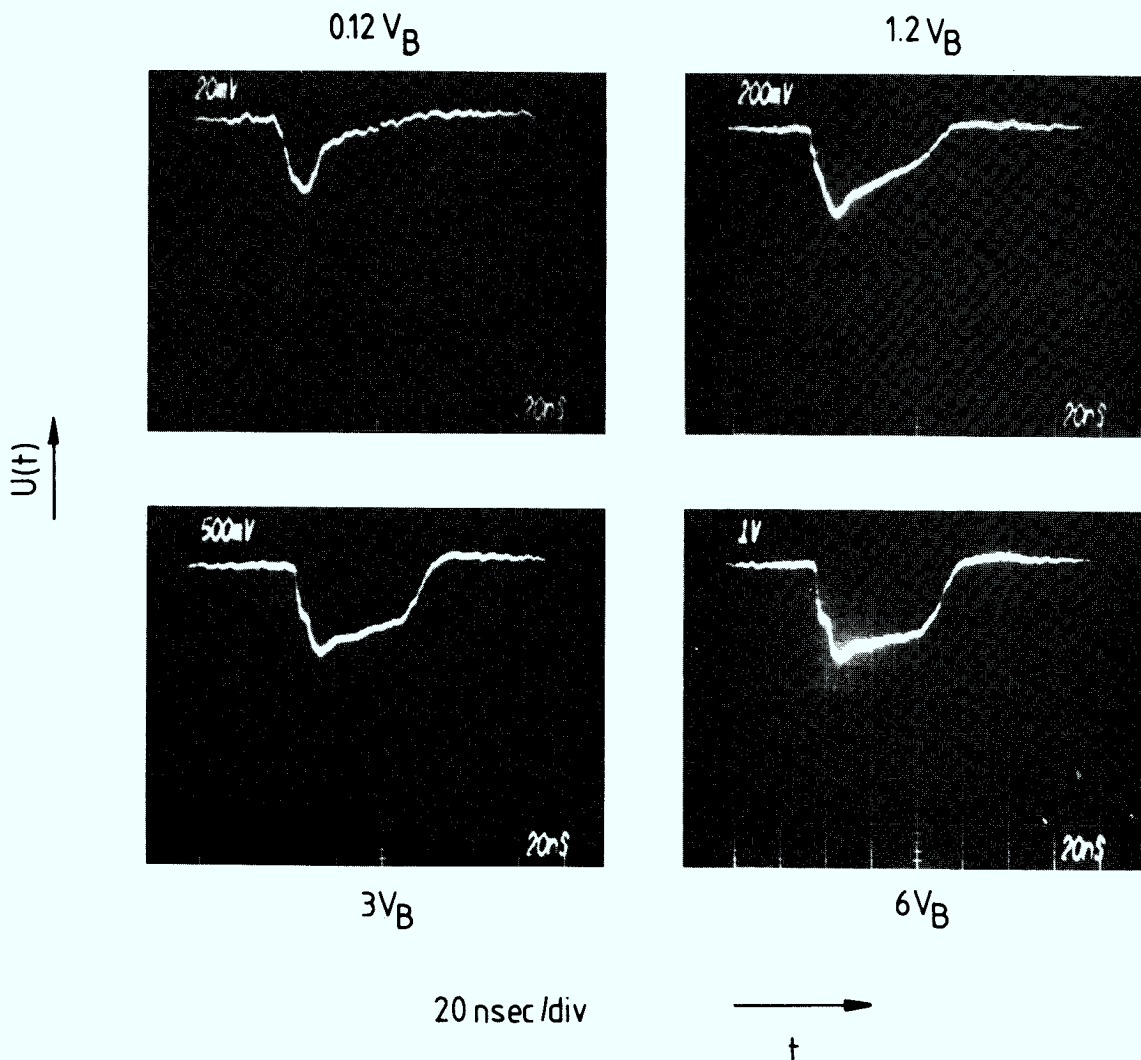
9 mJ/cm^2 

Abb. 39.

Relaxation in den supraleitenden Zustand bei Beschuß von β -Ga mit 9 mJ/cm^2 und unterschiedlicher Versorgungsspannung U_B

Deutlich zeigt sich dies z.B. in Abb. 39, die Relaxation in den supraleitenden Zustand (β -Ga, $T_c = 6,3 \text{ K}$) ist bei konstanter Energiedichte direkt von der angelegten Spannung abhängig. Bei der Interpretation der Meßkurven muß dieser Effekt daher ebenfalls berücksichtigt werden. Die Laserabschreckung bedingt einen Temperaturgradienten in der Probe und führt dazu, daß zunächst nur ein sehr dünner Probenbereich zu einer Temperatur unterhalb der Sprungtemperatur abkühlt. Auch hier stellt sich natürlich wieder Supraleitung ein, doch reicht die durch die konstante Versorgungsspannung bewirkte Stromdichte aus, die Supraleitung in dem dünnen Teilfilm zu zerstören (vgl. Abb. 40).

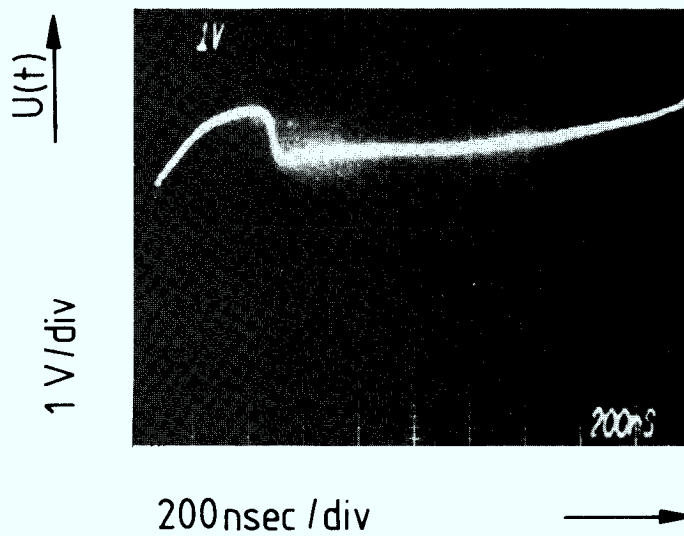
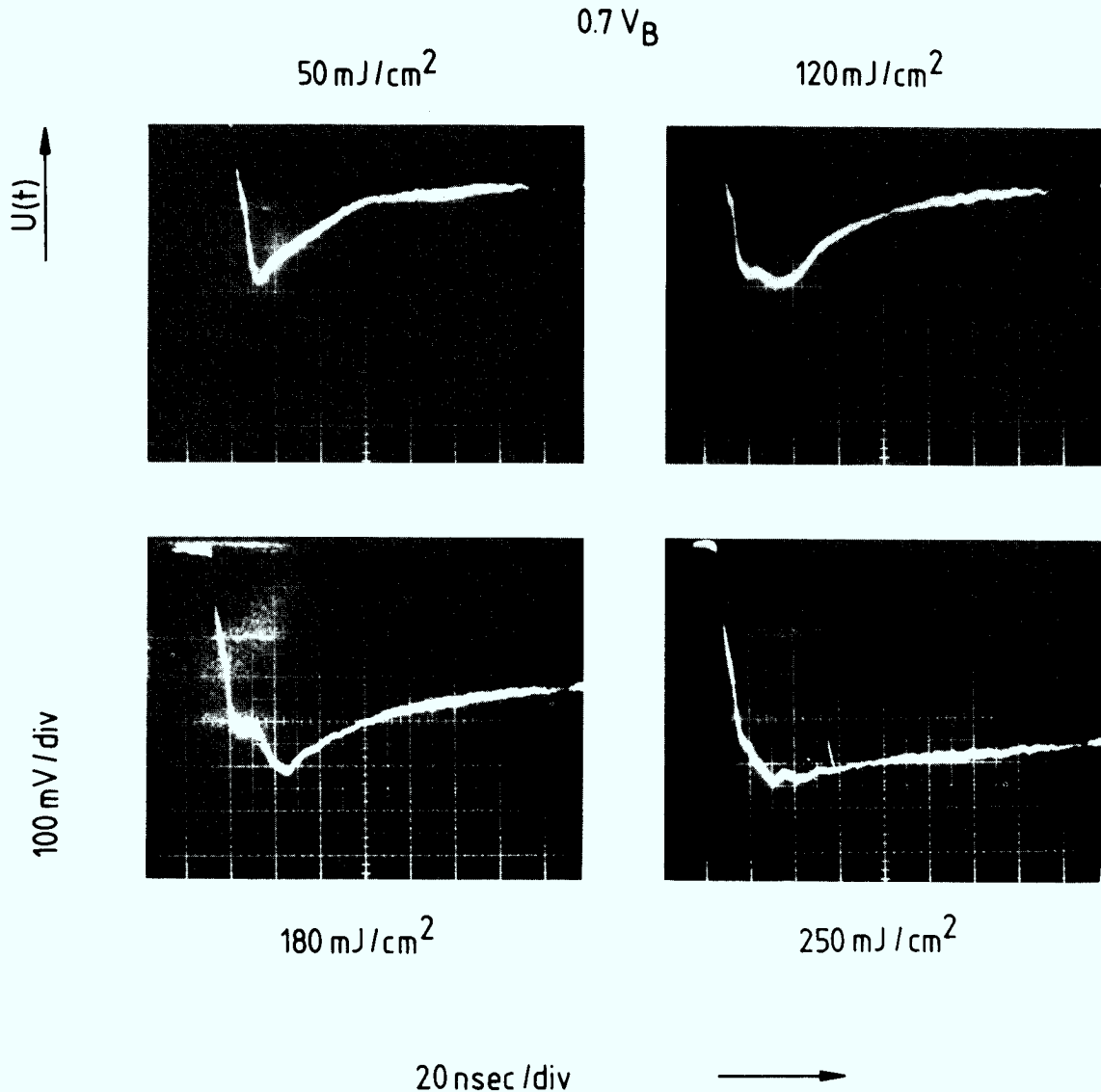


Abb. 40.

Relaxation in den supraleitenden Zustand bei Beschuß von
 β -Ga mit 15 mJ/cm^2 ($U_B = 6 \text{ V}$)

Interessant ist bei diesen Messungen auch die Tatsache, daß die beobachtete Relaxationszeit von etwa 60 nsec (vgl. Abb. 39) bei Berücksichtigung der Energielücke des supraleitenden β -Galliums gut mit Literaturwerten von Aluminium übereinstimmt [134, 135/.

Abb. 41. Laserabschrecken von β -Ga

Die transiente Widerstandsmessung macht prinzipielle Unterschiede bei der Laserabschreckung α - und β -kristalliner Filme deutlich. Auffällig ist dabei speziell, daß β -kristalline Filme aufschmelzen, ohne daß sich ein vorheriger Übergang in die α -Phase beobachten läßt. In Abb. 41 sind Meßkurven bei unterschiedlichen Energiedichten zusammengestellt. Bei allen Energiedichten ist der Übergang des supraleitenden β -Ausgangsmaterials in den normalleitenden Zustand durch den raschen Abfall der Oszilloskopspannung auf etwa 0,5 V gut erkennbar. Ab etwa 120 mJ/cm² zeigt sich bei den Bestrahlungen ein Haltepunkt, der in Verbindung mit Simulationsrechnungen durch ein partielles Aufschmelzen der Probe gedeutet werden kann. Ab etwa 200 mJ/cm² macht sich eine Änderung des Abkühlverhaltens bemerkbar: die Meßkurve endet bei dem höheren Widerstand des teilamorphen Films.

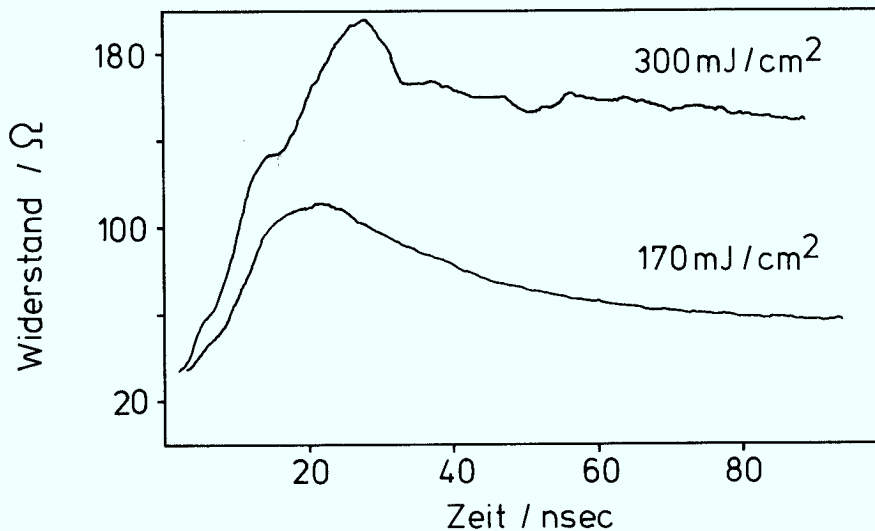


Abb. 42.

Widerstandsverhalten bei der Laserabschreckung von β -Ga

Besonders leicht verständlich wird das Verhalten bei einer direkten Auftragung des Widerstandsverhaltens aus einer Umrechnung des digitalisierten Kamerabildes in Abb. 42.

Bei der Laserabschreckung α -kristalliner Filme ergeben sich deutliche Unterschiede. Zunächst sind die Schichten vor der Bestrahlung nicht supra-leitend; die Widerstandskurve zeigt nicht den für die β -Phase typischen scharfen Anstieg, sondern eine "weiche" Erhöhung bis zum Maximalwert (vgl. Abb. 43).

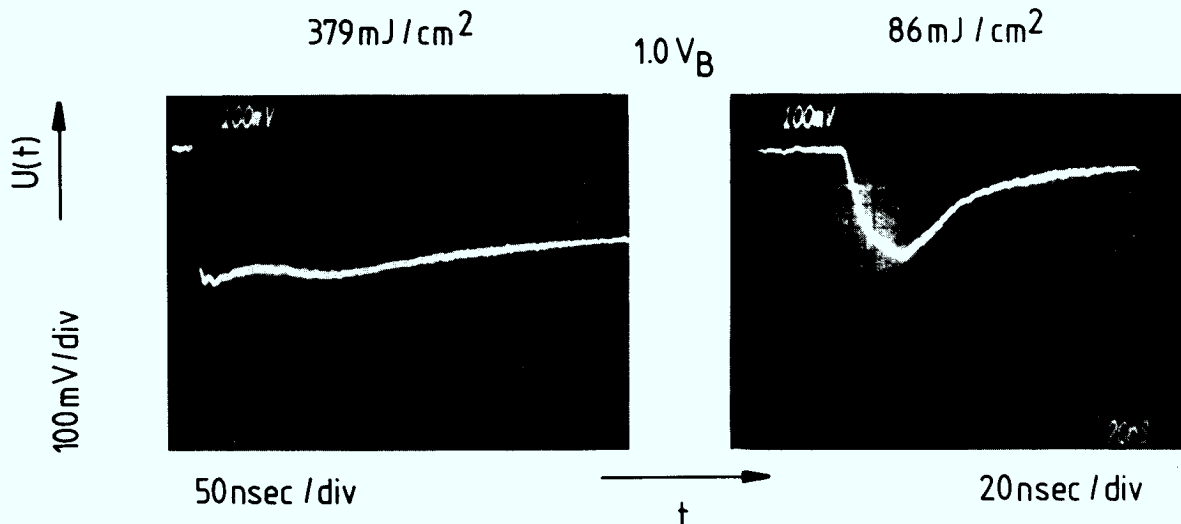


Abb. 43.

Laserabschrecken von α -Ga

In Übereinstimmung mit Simulationsrechnungen wird dieser Wert nach ca. 20 nsec erreicht. Bei niedrigen Energiedichten führt die Abkühlung zu dem Widerstandswert vor der Bestrahlung, bei Energiedichten oberhalb der Schwellenenergie stellt sich der erhöhte Widerstand der teilmorphen Schicht ein. Bei der Auswertung der α -Kurven muß das modifizierte Ersatzschaltbild (Abb. 27b) berücksichtigt werden. Ist der Film vor der Bestrah-

lung β -kristallin, ergibt sich eine deutlich bessere Auflösung des Widerstandsverhaltens. Ein Beispiel für die schlechtere Auflösung bei α -kristallinen Filmen (im Ausgangszustand) stellt Abb. 44 dar.

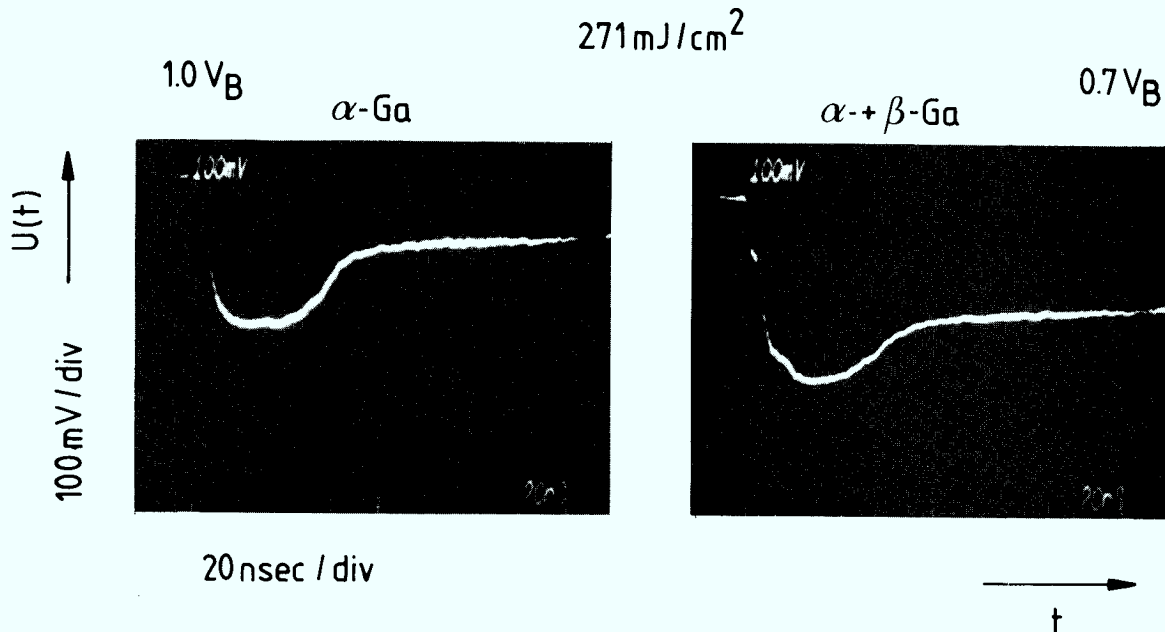


Abb. 44.
Unterschiede des Abschreckverhaltens von α - und β -Ga

Die Berechnung der Maximalwiderstände aus den Spannungsminima veranschaulicht diesen Unterschied. Bei der Bestrahlung einer reinen α -Schicht ergibt sich eine Auflösung von $1,9 \text{ mV}/\Omega$ ($R_{\text{max}} = 233 \Omega$, $\Delta R = 173 \Omega$, $\Delta U = 320 \text{ mV}$), während man für die nach Tempern dieses Films bis 20 K erhaltene $\alpha+\beta$ -Schicht bei einer nachfolgenden Bestrahlung eine Auflösung von $3,0 \text{ mV}/\Omega$ ($R_{\text{max}} = \Delta R = 125 \Omega$, $\Delta U = 380 \text{ mV}$) erhält. Der erwartete Widerstandsabfall um 50 % während des Aufschmelzens von α -Ga ($\rho_{\alpha}(T_M) = 54 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_l(T_M) = 27 \mu\Omega\text{cm}$) ist schon aus diesem Grund schlecht erkennbar, gleichzeitig ist er aber durch den auftretenden Temperaturgradienten verdeckt bzw. durch nur teilweises Aufschmelzen meßtechnisch nicht nachweisbar.

Auch das Laserabschreckverhalten von α - und β -Ga läßt sich leicht verständlich mit dem Keimbildungsmodell beschreiben: die Bildung der α -Phase benötigt eine bestimmte Zeit, die im Aufschmelzvorgang von β -Ga nicht zur Verfügung steht. Hieraus resultiert ein direkter Übergang des β -kristallinen in den flüssigen Zustand. Der anschließende Abschreckprozeß bewirkt eine hohe Abschreckrate, und so kann auch hier die α -Phase nicht erreicht werden. Der direkte Übergang β -kristallin/flüssig erklärt auch die unterschiedlichen Schwellenenergien für β - und α -Gallium in Abb. 36. Obschon β -Filme nur durch globales Aufschmelzen amorphisierbar sind, liegt die Schwellenenergie für diesen Prozeß tiefer als bei α -Filmen (die nur z.T. aufgeschmolzen werden müssen), da die Schmelztemperatur T_M^{β} von β -Ga niedriger ist als die von α -Ga (vgl. Abb. 14: $T_M^{\beta} = 257 \text{ K}$, $T_M^{\alpha} = 303 \text{ K}$).

5.3.5. Kristallisation durch Laserbestrahlung

Laserbestrahlung amorpher Proben oberhalb von 16 K führt dazu, daß das Kristallisationsverhalten schärfer ausgeprägt erscheint. Es erfolgt eine saubere und schnelle Kristallisation gegenüber der oftmals von 20-50 K "ausgeschmierten" Kristallisation amorph abgeschreckter Filme.

Unterhalb von 16 K, also im Stabilitätsbereich der amorphen Phase, ist das Verhalten sehr stark von der Bestrahlungsgeometrie abhängig. Bei den ursprünglich untersuchten Proben (vgl. Abb. 21) konnte kein "Ausheilen" der amorphen Phase beobachtet werden, da hier nur eine Teilbestrahlung erfolgt und eine Avalanche-Kristallisation ausgeschlossen werden kann /132/. Im äußersten Fall zeigt sich eine Abnahme des amorphen Widerstandes um etwa 15 % bei ungeändertem T_c -Verhalten. Die Bestrahlungsgeometrie bei der transienten Widerstandsmessung ermöglichte aber eine vollständige Bestrahlung des Films: hier konnten Widerstandsabnahmen bis etwa 50 % festgestellt werden (entsprechend ist der amorphe Anteil > 50 %!). Die amorphe Schicht kann teilweise kristallisiert werden, behält aber das T_c -Verhalten einer amorphen Schicht. Eine maximal kristallisierte Schicht besitzt damit einen Widerstand, der mit dem maximal erreichbaren Wert einer teilamorphen Schicht nach Laserbestrahlung eines kristallinen Films übereinstimmt. Für die Amorphisierung wie auch für den Ausheilprozeß ergeben sich gleich große Abkühlraten, der amorphe bzw. der kristalline Anteil ist durch die Lage der C-Kurve bestimmt und daher in beiden Fällen gleich. Zum Beweis wurden zahlreiche amorphe bzw. β -kristalline Filme gleicher Schichtdicke mit verschiedenen Energiedichten bestrahlt.

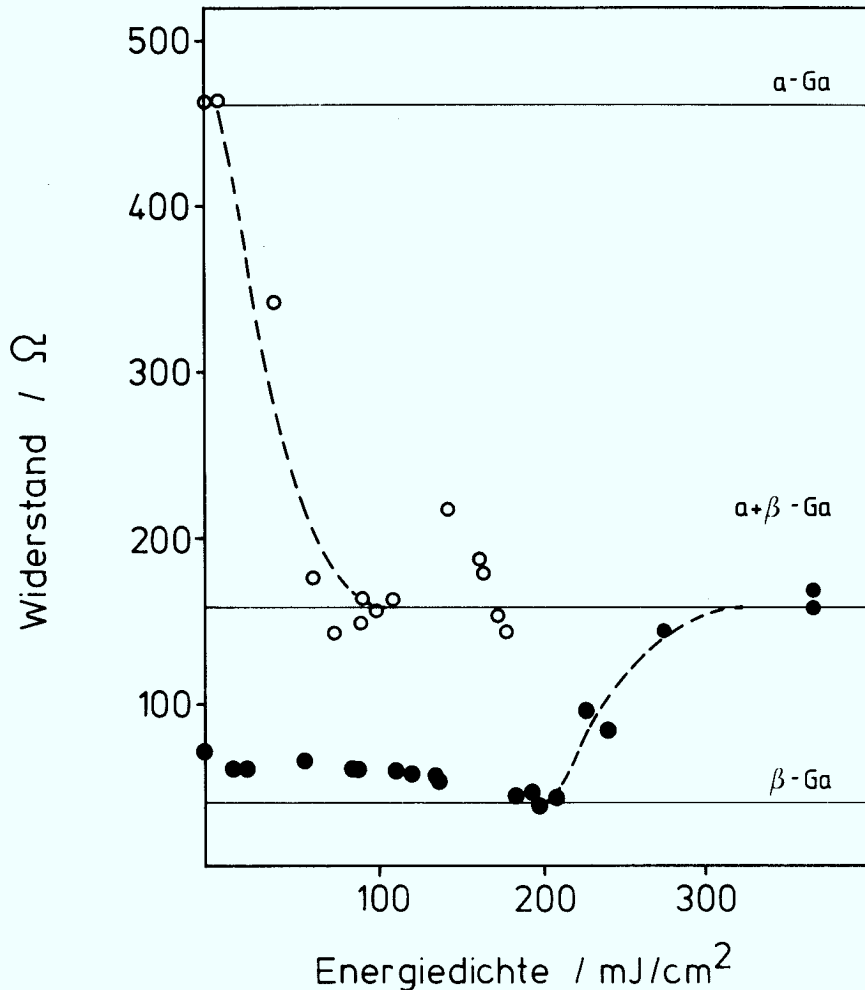


Abb. 45.
Amorphisierung und Ausheilen von Ga-Filmen
(Filmdicke 300 Å)

Wie aus Abb. 45 ersichtlich, ergibt sich bei der Laserabschreckung von β -Ga ab einer Schwellenenergie ein Anstieg des Widerstands nach der Bestrahlung hin zu einem Maximalwert. Die Widerstandsabnahme der β -Schichten bei niedrigen Energiedichten ist auf die schon erwähnte "bessere" Kristallisation durch Laserbestrahlung zurückzuführen. Die Bestrahlung amorpher Filme führt zu einer deutlichen Widerstandsabnahme und daher zur Ausbildung kristalliner Anteile. Ein eindeutiger Nachweis der theoretischen Vorhersage gleicher amorpher oder auch kristalliner Anteile durch Bestrahlung der Filme mit gleicher (und hoher!) Energiedichte ist aber nicht möglich. Bei Energiedichten oberhalb der Schwellenenergie für $\beta \rightarrow \alpha$ beobachtet man ein Abplatzen der bestrahlten (teil-)amorphen Schicht. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen soll im folgenden Abschnitt gegeben werden.

5.3.6. Widerstandsozillation

Das insbesondere bei der Bestrahlung amorpher Filme ausgeprägte Abplatzen der Schicht zeigt sich auch bei der Bestrahlung kristalliner Filme mit hoher Energiedichte. Die Meßkurven der transienten Widerstandsmessung zeigen dabei in allen Fällen eine deutlich ausgeprägte Oszillation des Widerstandes nach Erreichen des Maximalwertes (vgl. Abb. 46 und 47). Eine Erklärung

rung, die sich hier anbietet, ist das sogenannte Laserabplatzen oder auch Lasersplashing /136-138/. Die Erwärmung des Films und das resultierende (kurzzeitige) Aufschmelzen können kein nennenswertes Abdampfen der Schicht bewirken, wohl aber kann durch den Abdampfprozeß oberhalb der Schmelztemperatur ein merklicher Rückstoß auf die Schicht übertragen werden.

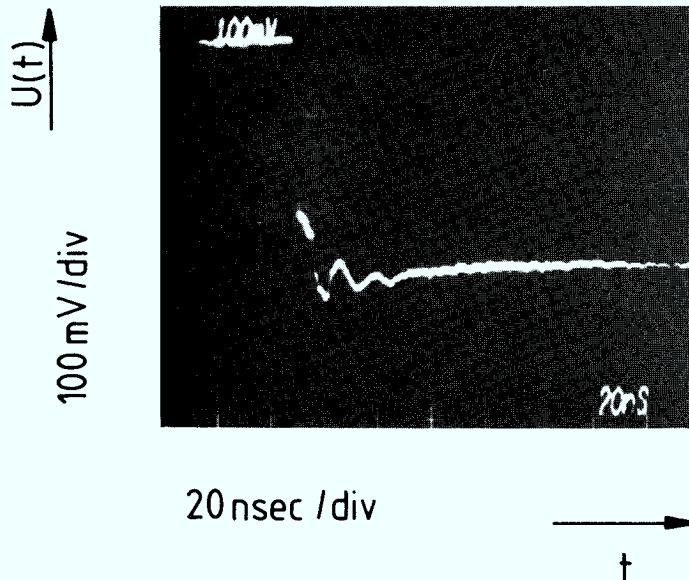


Abb. 46.
Widerstandssoszillation von $(\alpha+\beta+a)$ -Ga
($U_B = 0,7 \text{ V}$, $E = 343 \text{ mJ/cm}^2$)

Dies kann eine Schwingung der Schicht und im Extremfall ein Abplatzen bewirken. Es ist auch leicht verständlich, daß dieser Effekt bei der Bestrahlung amorpher Filme besonders ausgeprägt erscheint: hier ist ein (zumindest teilweise) direkter Übergang der amorphen Phase in die flüssige Phase möglich. Daher wird keine Laserenergie verbraucht, um z.B. die latente Wärme des Phasenübergangs α -kristallin/flüssig (die etwa der für die Erwärmung bis T_M erforderlichen Energie entspricht) aufzubringen. Somit ist hier eine Oszillation der Probenspannung, bedingt durch eine oszillierende Probendicke bzw. auch ein Abplatzen der Schicht schon bei sehr niedrigen Energiedichten, möglich.

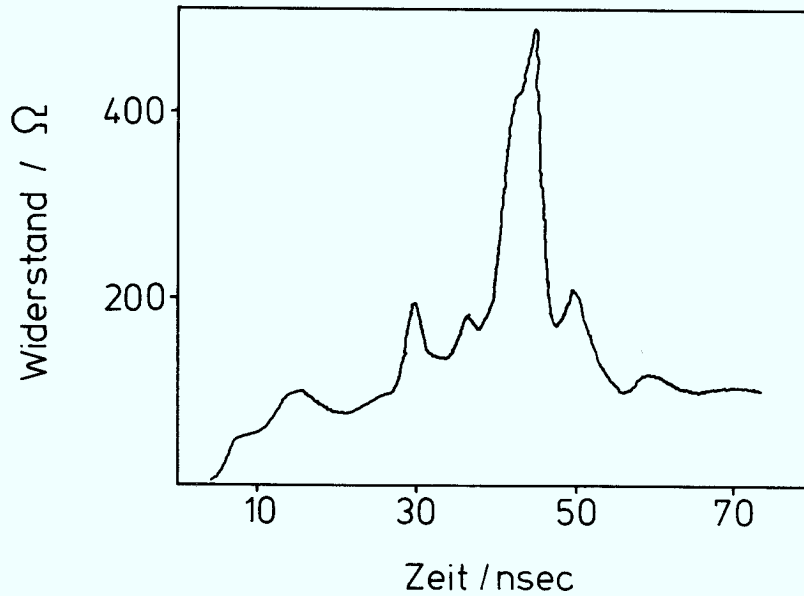


Abb. 47.
Widerstandssoszillation von a-Ga
($U_B = 0,7 \text{ V}$, $E = 175 \text{ mJ/cm}^2$)

5.3.7. Lebensdauermessungen

Erstmalig konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß eine Transformation eines rein kristallinen Films in einen teilamorphen Film auch oberhalb von 16K, der Umwandlungstemperatur $T_{a \rightarrow \beta}$, möglich ist. Die zeitliche Stabilität des metastabilen Zustandes kann, wie in 4.4. beschrieben, als "Lebensdauer" in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bestimmt werden.

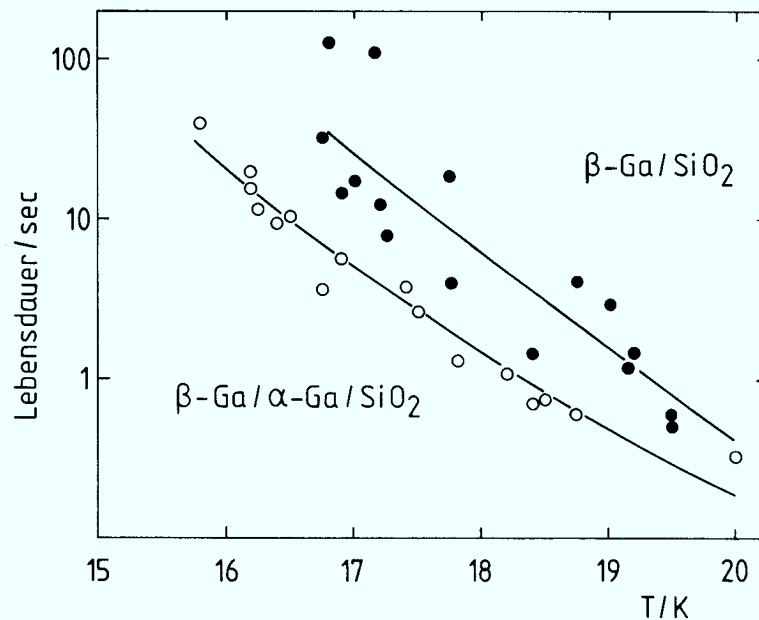


Abb. 48. Lebensdauermessung

Diese Lebensdauer nimmt in Übereinstimmung mit dem Keimbildungsmodell mit zunehmender Substrattemperatur ab. Die 4-Punkt-Meßtechnik führt zu einer Beschränkung auf einen Temperaturbereich von 16-20 K, bedingt durch die Zeitauflösung des verwandten X(t)-Schreibers (0,25 sec).

Die Laserabschreckung α -kristalliner Filme führt immer zu β -Anteilen, wenn nach der Bestrahlung der aufwendige Aufheiz- und Abkühlprozeß ($T \rightarrow 200\text{K} \rightarrow T$, $t \sim 7\text{h}$) unterbleibt. Die bei der Lebensdauerermessung verwandten Energiedichten ermöglichen ein vollständiges Aufschmelzen der β -Filme, bei α -Filmen berechtigt der auftretende Temperaturgradient zu der Annahme, daß nur ein dünner Oberflächenfilm aufschmilzt. Hinweise hierauf ergeben sich auch aus der Tatsache, daß bei Bestrahlung von α -Filmen mit Energiedichten $E \leq 215 \text{ mJ/cm}^2$ häufig ein gewisser β -Anteil sichtbar wird. Aus den gemessenen Widerstandswerten muß man auf eine Parallelschaltung schließen. Einen Beweis für dieses Modell kann man auch darin erkennen, daß die Bestrahlung der so behandelten Filme mit Energiedichten $E \sim 160 \text{ mJ/cm}^2$ (einem Wert, der der Schwellenenergie für sehr dünne β -Filme entspricht) zu einer Amorphisierung führt. Die in Abb. 48 eingezeichnete Lebensdauer eines amorphisierten α -Films ist dann die Lebensdauer eines amorphisierten β -Films auf einem α -kristallinen Substrat (α -Ga/SiO₂). Die Benetzung (vgl. 3.2) ist zwar gering, doch wirkt ein α -Substrat stärker keimbildend als ein Quarzsubstrat, und man beobachtet erwartungsgemäß kürzere Lebensdauern.

Auch die transiente Widerstandsmessung ermöglicht eine Bestimmung der Lebensdauer des amorphen Zustandes oberhalb von 16 K. Daher wurde auch versucht, die Gültigkeit des Keimbildungsmodells zu testen. Bemühungen zur Messung von Lebensdauern in dem oberen Bereich und speziell auch in der Spitze der C-Kurve ($T \sim 1/3 T_M$) blieben jedoch erfolglos. Zum einen sind bei Substrattemperaturen $T > 120 \text{ K}$ die auftretenden Unterschiede des Widerstandes amorpher bzw. kristalliner Filme für eine gute transiente Auflösung viel zu gering, zum anderen führen die hohen Temperaturen zu einem Verdampfen oder Abplatzen der Schicht nach nur wenigen Pulsen. Außerdem liegt die Nukleationszeit in der Spitze der C-Kurve im Bereich der Abkühlzeit. Insgesamt lassen sich in diesem Bereich meßtechnisch keine Lebensdauern bestimmen.

Beschränkt man sich aber auf den unteren Bereich der C-Kurve, kann eine gute Übereinstimmung mit dem bislang gemessenen Verhalten erhalten werden. Die Messungen ergeben hier, daß bei den bisherigen Untersuchungen der Meßbereich nur durch die geringe Zeitauflösung des X(t)-Schreibers begrenzt ist. Die transiente Widerstandsmessung und die resultierende hohe Zeitauflösung erlauben eine Lebensdauerbestimmung selbst bei rund 60 K. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 49 dargestellt.

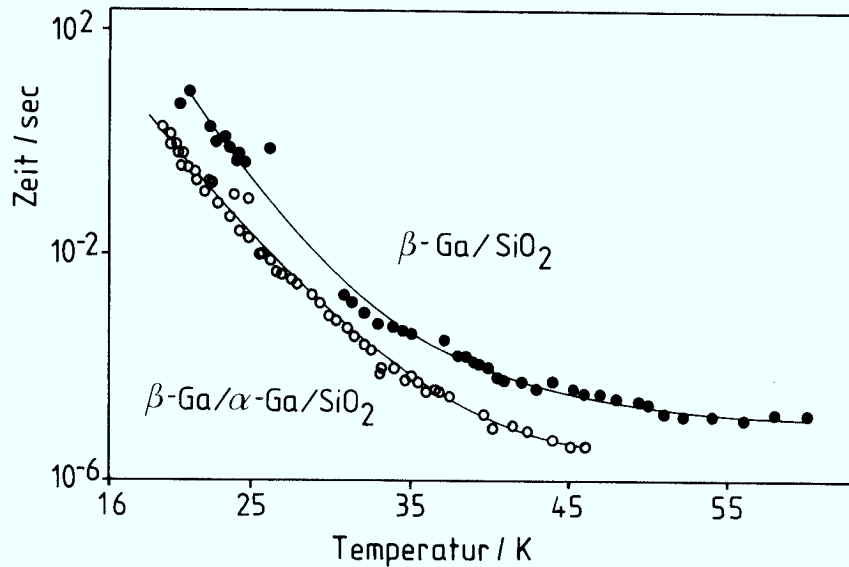


Abb. 49. Lebensdauerermessung

Die transient gemessenen Werte schließen sich nahtlos an die Schreibermessungen an (diese Experimente werden unabhängig durchgeführt, die Unterbrechung der oberen Kurve ist daher durch die Zahl der Meßpunkte bedingt und hat keine physikalischen Ursachen!). Deutlich erkennbar bleibt auch der Substrateinfluß: ein α -Substrat resultiert in einer schnelleren Kristallisation als ein Quarzsubstrat.

Erstmalig kann in dieser Arbeit der untere Teil der C-Kurve eines reinen Metalls ausgemessen werden (vgl. Abb. 50). Zusammen mit den Kristallisationsergebnissen aus 3.3. ergibt sich daraus der erste Beweis der Gültigkeit des aus Messungen bei geringen Unterkühlungen resultierenden Keimbildungsmodells /73, 139-141/. Erwähnenswert ist insbesondere auch die gute Übereinstimmung mit dem in Abb. 50 eingezeichneten Meßpunkt aus /73/.

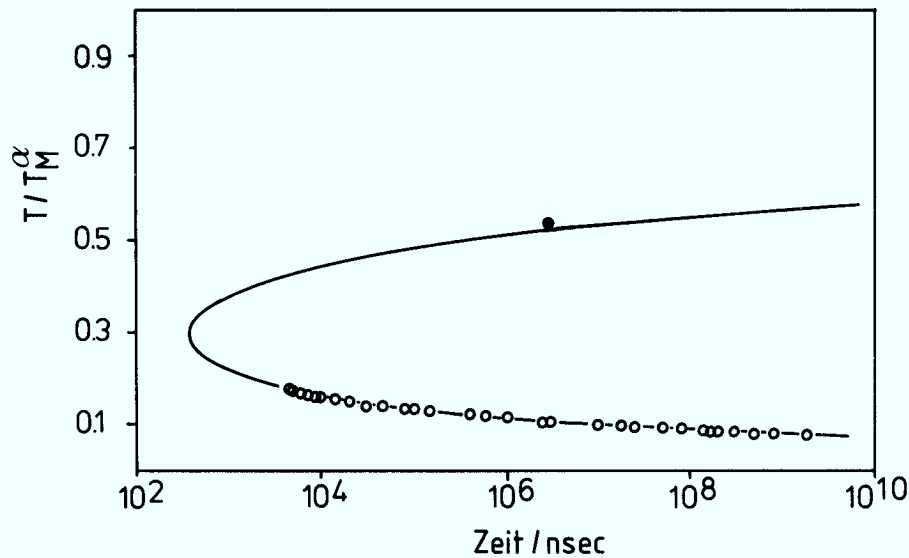


Abb. 50. Gemessener Anteil der C-Kurve
(vgl. Abb. 49 β -Ga/ α -Ga/SiO₂)

Aus den transienten Messungen läßt sich das folgende abschließende Bild gewinnen:

Für die Bildungswahrscheinlichkeit unterschiedlicher Phasen ist neben der freien Enthalpie die Aktivierungsenergie ΔG^* die entscheidende Größe (vgl. Abb. 51). Ihre Höhe bestimmt den Ablauf des Nukleationsprozesses.

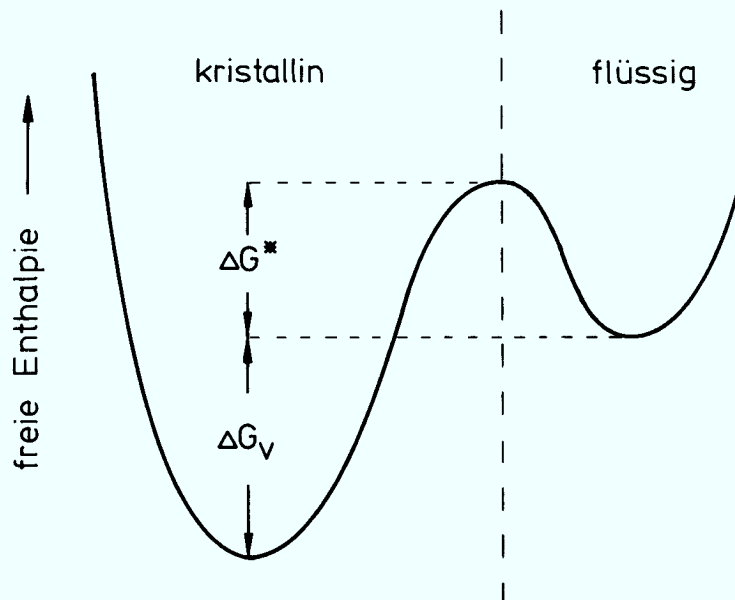


Abb. 51.
Schematischer Verlauf der freien Enthalpie
bei der Kristallisation

Die Nukleationsrate kann man sich anschaulich als Maß für das "Durchtunneln" dieses Potentialbergs vorstellen. Sind mehrere Phasen möglich, bildet sich zunächst diejenige mit der niedrigsten Aktivierungsenergie. In

der Regel ist dies in Übereinstimmung mit der Ostwaldschen Stufenregel eine metastabile Phase mittlerer Enthalpie (in dieser Arbeit z.B. β -Ga). Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ermöglicht gemäß Abb. 51 auch die "Ausnahme" der Ostwaldschen Stufenregel.

Aus diesen Überlegungen resultiert das in Abb. 52 dargestellte dreidimensionale Phasenmodell: die Lage der C-Kurve bestimmt die Lage der Stufen für den Übergang in niederenergetische Phasen. Bei einer geeigneten Abkühlrate, wie sie z.B. bei einer schnellen differentiellen Thermoanalyse erreicht werden kann /142/, können die Phasen gemäß der Ostwaldschen Stufenregel durchlaufen werden (flüssig $\rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$). Bei niedrigen Abkühlraten ist auch ein direkter Übergang flüssig $\rightarrow \alpha$ möglich: die β -Phase wird dabei nur energetisch, nicht aber kristallographisch durchlaufen. In diesem Fall tritt β -Ga zu keiner Zeit auf!

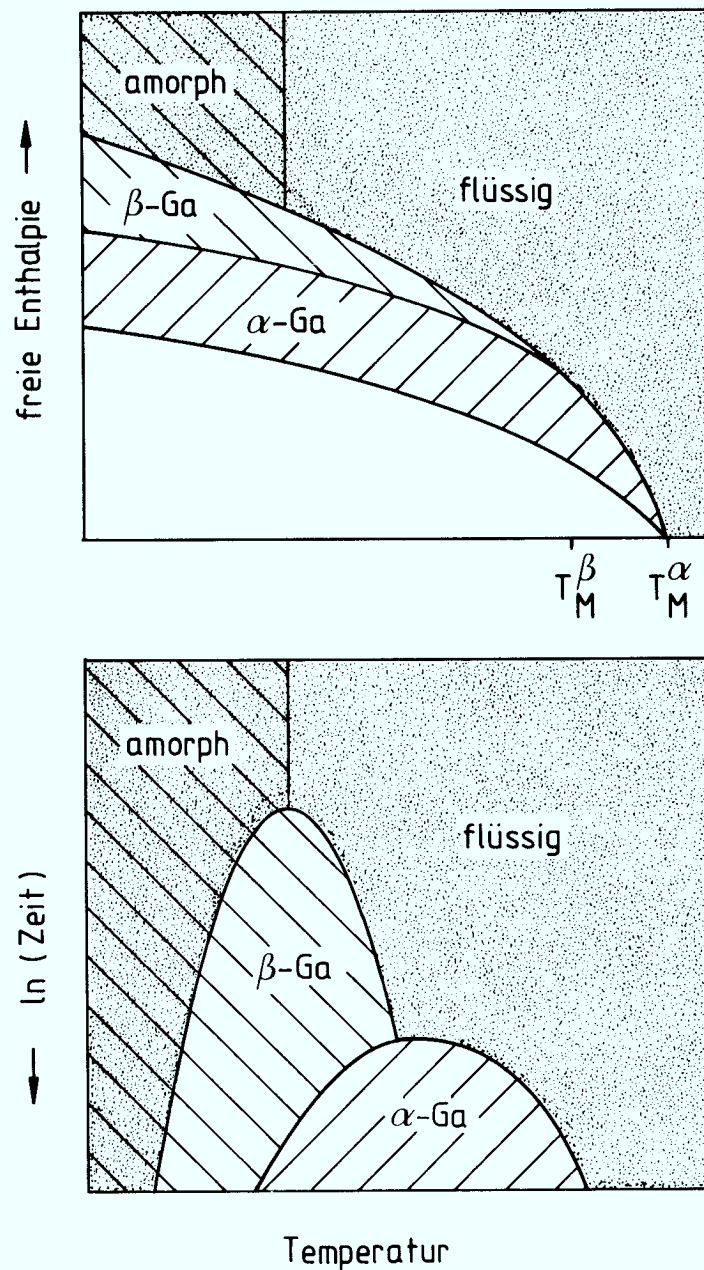


Abb. 52.
Dreidimensionales Ga-Phasenmodell

Eine Transformation in höherenergetische Phasen (hier ist nur flüssiges Gallium möglich) ist nur an den Schnittpunkten, also bei den Schmelztemperaturen, der Enthalpiekurven möglich. Entsprechend zeigt sich auch, daß ein Einfrieren metastabiler Phasen (α -Ga, β -Ga) nur durch ausreichend hohe Abschreckraten möglich ist.

Offen bleibt die Frage, ob die bei der abschreckenden Kondensation bzw. beim Laserabschrecken auftretende amorphe Phase evtl. eine stark gestörte mikrokristalline β -Struktur besitzt. Die in dieser Arbeit möglichen R- und T_c -Messungen sind naturgemäß zur Beantwortung wenig geeignet.

Die für das Gallium typische kovalente Bindung führt zu Ga_2 -Molekülen, die in allen Phasen (α, β, a , flüssig) vorhanden sind (vgl. auch Abb. 53). Eine starke Unterkühlung der dicht gepackten flüssigen Phase führt zu immer stärker hervortretenden Details der β -Struktur bei Neutronen-, Röntgen-, TEM- und EXAFS-Untersuchungen /100, 121-125, 143-145/. Diese Ähnlichkeit zeigt sich auch bei der Beschreibung in einem quasikristallinen Modell /77, 100, 126, 128/: die untersuchten amorphen Proben sind drastisch von nicht unterkühlten flüssigen Proben verschieden. Obschon eine langreichweitige Ordnung fehlt, ist die kurzreichweitige Ordnung unterkühlter oder amorpher Proben der von β -kristallinen sehr ähnlich. Das resultierende Bild sind in diesem Fall auftretende Inseln β -kristallinen Materials (vgl. Abb. 53), getrennt durch Grenzbereiche weniger regulärer Packung. Die stark gestörte Struktur resultiert in dem höheren T_c -Wert /146, 147/, die Größe der Inseln bestimmt die Höhe des Widerstands.

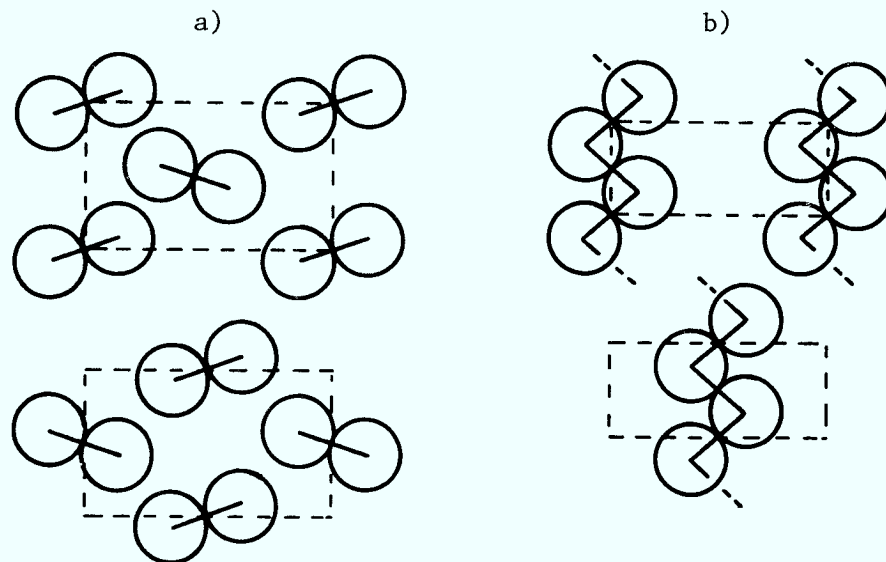


Abb. 53.

a) Projektion von α -Ga in den Ebenen $y = 0, 1/2$ b) Projektion von β -Ga in den Ebenen $x = 0, 1/2$ (mit Linien verbundene Atompaare entsprechen Ga_2 -Molekülen /100/)

Berücksichtigen muß man dabei auch, daß der kritische Radius für einen stabilen β -Keim bei Temperaturen unterhalb von 100 K nur 3 Å beträgt, somit also ein Ga_2 -Molekül in Abb. 53b) diesem kritischen Keim entspricht.

Ein weiteres ungelöstes Problem ist die quantitative Beschreibung des Kristallwachstums nach gepulster Laserbestrahlung. Die hier i.a. durchgeführte Betrachtung der Nettobilanz der Übergangswahrscheinlichkeiten und der daraus resultierenden Geschwindigkeiten gemäß Abb. 51

$$(5.1) \quad v_{\text{eff}} = v(\text{flüssig} \rightarrow \text{kristallin}) - v(\text{kristallin} \rightarrow \text{flüssig})$$

führt zu Gleichung (5.2):

$$(5.2) \quad v_{\text{eff}} = f \cdot k_1 \cdot \lambda \cdot (\exp(-\Delta G^*/k_B T) - \exp(-(\Delta G^* + \Delta G_y)/k_B T))$$

Die in Abb. 51 eingezeichnete Aktivierungsenergie ΔG^* entspricht bei dem Kristallwachstum der Aktivierungsenergie ΔG_y für den Transport durch die Grenzfläche fest-flüssig, d.h. also für die Anlagerung eines weiteren Atoms an ein kristallines Cluster (vgl. 3.2). Man erhält so:

$$(5.3) \quad v_{\text{eff}} = f \cdot k_1 \cdot \lambda \cdot \exp(-\Delta G_D/k_B T) \cdot (1 - \exp(-\Delta G_V/k_B T))$$

Die Zahl f beschreibt darin die Zahl der aktiven Gitterplätze der Grenzfläche kristallin-flüssig, k_1 ihre Aktivität und λ die mögliche Verrückung. Allgemein wird bei Metallen (und auch bei Halbleitern wie Silizium /148/!) eine Substitution durch einen konstanten Vorfaktor durchgeführt (z.B. /15,16,20/).

$$(5.4) \quad v_{\text{eff}} = v_s \cdot \exp(\Delta S/R) \cdot (1 - \exp(-\Delta G_V/k_B T))$$

Dabei wird die Schallgeschwindigkeit v_s als maximal denkbare Transport- oder Wanderungsgeschwindigkeit der Atome in dem Festkörper angesehen. Die Konstante $\exp(\Delta S/R)$ trägt dem Umstand Rechnung, daß nicht nur bei dem Erstarrungsprozeß, sondern auch bei dem Schmelzprozeß keine Geschwindigkeiten $v_{\text{eff}} > v_s$ auftreten dürfen /150/. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß mit diesem Ansatz gerade auch bei beliebiger Wahl des Vorfaktors /148/ gute Übereinstimmungen theoretischer und experimenteller Werte zu erwarten sind (z.B. /15,20/). Diese allgemein akzeptierte Beschreibung verdeckt jedoch nahezu die gesamte Physik der in dieser Arbeit vorgestellten Prozesse. Die thermisch aktivierte Nukleation erklärt die langsame Kristallisation, die leichte Unterkühlbarkeit, aber auch die Amorphisierbarkeit, taucht aber in dem o.a. Modell überhaupt nicht auf.

Ausgehend von Gleichung (5.4) kann außerdem die Kristallisation eines 300 Å dicken Films auf z.B. einem α -kristallinen Film schon bei geringen Unterkühlungen in Bruchteilen von 1 nsec erfolgen ($v_s = 2.740 \text{ m/sec} = 2.740 \text{ nm/nsec}$ /151/), eine Amorphisierung mit nsec-Pulsen und entsprechend langen Abkühlzeiten wäre somit immer unmöglich!

Einen möglichen Ansatz zur quantitativen Beschreibung erhält man durch eine Kombination des o.a. Wachstumsmodells mit der für Gallium wichtigen langsamen Nukleation. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Nukleationsrate I isotrop und zeitunabhängig ist, ergibt sich für das Volumen v_1 eines zur Zeit t_1 gebildeten Keims mit Wachstumsgeschwindigkeit v zur Zeit t /111/:

$$(5.5) \quad \begin{aligned} v_1 &= 4\pi/3 \cdot v^3 \cdot (t-t_1)^3 & (t > t_1) \\ v_1 &= 0 & (t < t_1) \end{aligned}$$

Zu Beginn der Nukleation sind die Keime weit verteilt, und es tritt keine Wechselwirkung auf. Zusätzlich kann man auch berücksichtigen, daß während der Zeit dt_1 im kristallisierenden Bereich neue Keime auftreten. Dieser Effekt sogenannter "Phantomkeime" kann durch die Einführung eines "ausgedehnten Volumens" V_1^* in die Berechnung einbezogen werden. Dieser mathematische Trick ermöglicht eine Berücksichtigung der auftretenden Wechselwirkung kristallisierender Bereich in dem realen kristallisierten Volumen V_1 (mit Teilvolumina v_1) durch unabhängiges Wachstum in dem naturgemäß größeren Volumen V_1^* . V_1 und V_1^* sind durch (5.6) verknüpft:

$$(5.6) \quad V_1^* = -V \cdot \ln(1-V_1/V)$$

Damit läßt sich das zeitliche Verhalten von V_1 bestimmen:

$$(5.7) \quad V_1/V = 1 - \exp(-\pi/3 \cdot v^3 \cdot I \cdot t^4)$$

Folgende Fälle lassen sich unterscheiden:

3-dimensionales Volumenwachstum

Hier geht man von einer Volumennukleation mit isotropem Wachstum aus. Die Zeit bis zu der Kristallisation, die den Lebensdauermessungen dieser Arbeit entspricht, berechnet sich gemäß (5.7) zu:

$$(5.8) \quad t = (1,64/(I_V \cdot v^3))^{1/4}$$

I_V ist darin die Volumennukleationsrate gemäß (3.11) mit $I_0 = 10^{35} \text{cm}^{-3} \text{sec}$, v gemäß (5.3).

2-dimensionales Volumenwachstum

Berücksichtigt man den Einfluß der freien Oberfläche, der z.B. bei dünnen Filmen (Dicke d) wichtig wird, ist 2-dimensionales Wachstum anzunehmen:

$$(5.9) \quad t = (1,64/(d \cdot I_V \cdot v^2))^{1/3}$$

Flächenwachstum

Den Einfluß einer Benetzung z.B. durch ein kristallines Substrat kann man durch die Berechnung einer Flächenbedeckung mit Keimen (Nukleationsrate I_F , $I_0 = 10^{27} \text{cm}^{-2} \text{sec}$) bestimmen:

$$(5.10) \quad t = (1,64/(I_F \cdot v^2))^{1/3} .$$

Mit keinem dieser Modelle läßt sich aber selbst bei freier Wahl der Aktivierungsenergie ΔG_D bzw. des Benetzungswinkels θ eine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßergebnissen erzielen. Bei Berücksichtigung einer Volumennukleation sind die Keimbildungsraten für $T < 30 \text{ K}$ zu gering, die Kristallisationsdauer also selbst für $\Delta G_D = 0$ immer zu groß. Durch die Flächennukleation mit einer deutlichen Benetzung durch ein Substrat lassen sich hier wesentlich höhere Keimbildungsraten bestimmen. Die aus (5.10) erhaltene C-Kurve zeigt aber nur teilweise Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven (vgl. Abb. 54).

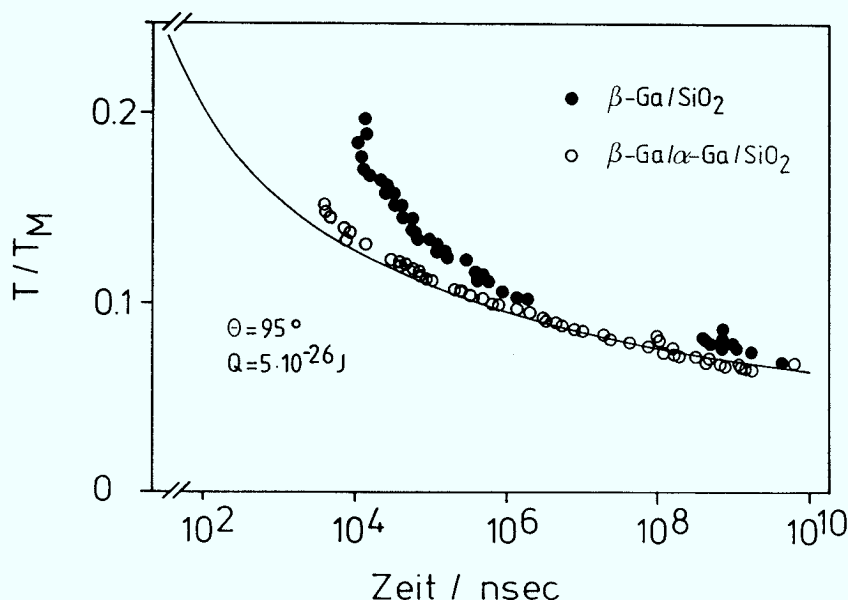


Abb. 54. Simulation des Kristallwachstums

Eine Erklärung ist darin zu sehen, daß die o.a. Modelle von einer isothermen Nukleation ausgehen. In dem Abkühlprozeß bei den Laserexperimenten treten aber kurzzeitig höhere Nukleationsraten auf, als es der Substrattemperatur während der untersuchten Kristallisation (nach etwa 400 nsec) entspricht: die Kristallisationszeit ist damit bei niedrigen Temperaturen zu kürzeren Zeiten verschoben und erklärt die schlechte Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den Simulationsrechnungen. Eine weitere prinzipielle Schwierigkeit bereitet die konstante Aktivierungsenergie ΔG_D . Die Stabilität der amorphen Phase unterhalb von 16 K kann nur durch sehr große Werte beschrieben werden. Ein großer Wert von ΔG_D würde aber eine hohe Nukleationsrate schon bei geringen Unterkühlungen bewirken und so die leichte Unterkühlung von Gallium unmöglich machen. Daher sprechen alle in dieser Arbeit vorgestellten Meßergebnisse für eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ΔG_D , die jedoch mit den hier vorgestellten Experimenten nicht bestimmbar ist.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Messungen beweisen eindeutig, daß ein reines metallisches Element, Gallium, durch Laserabschrecken amorphisierbar ist. Tiefe Temperaturen des Substrats bei der Bestrahlung sind nicht nur erforderlich, um eine hohe Abschreckrate zu erhalten, sondern auch, um die amorphe Phase zu stabilisieren. Ein eindrucksvoller Beweis hierfür ergibt sich aus der Bestimmung der Lebensdauer des amorphen Zustands. Auch oberhalb der Kristallisationstemperatur $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ läßt sich α -Gallium gewinnen, das jedoch nach einer bestimmten Zeit in den β -Zustand kristallisiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich gut in einem einfachen Keimbildungsmodell beschreiben. Diese Theorie macht deutlich, daß sehr hohe Abschreckraten eine notwendige Bedingung für die Amorphisierung bzw. allgemeiner das Erreichen eines metastabilen Zustands darstellen. Zusätzlich muß aber immer die physikalische Natur des Abkühlprozesses berücksichtigt werden. Ein "globales" Aufschmelzen der Probe bei Laserbestrahlung ist trotz der relativ niedrigen Abschreckgeschwindigkeit (10^9 - 10^{10} K/sec) der schnelleren Tieftemperaturionenbestrahlung (10^{14} K/sec), die nur zum "lokalen" Aufschmelzen führt, überlegen, da hier die kristalline Umgebung als heterogener Keimbildner wirksam ist. Insgesamt bietet Gallium als Modellsystem eine nahezu optimale Vergleichsmöglichkeit aller verwandten Methoden.

Die transiente Widerstandsmessung erlaubt in Verbindung mit Simulationsrechnungen ein gutes Verständnis des Schmelz- bzw. Erstarrungsprozesses. Die anfänglich unverstandenen Meßkurven machten hier die Suche nach einem geeigneten Keimbildungsmodell erforderlich.

Eindeutig konnte gezeigt werden, daß nach dem Aufschmelzen der Probe immer der β -kristalline metastabile oder aber der (teil-) amorphe Zustand erhalten wird. Zusammen mit den beobachteten Phasenübergängen während des Aufschmelzens von α - und β -Ga läßt sich ein anschauliches Phasendiagramm erstellen. Erstmals konnte hierzu auch der untere Bereich der C-Kurve eines reinen Elements/Metalls ausgemessen werden. Die in dem Modell enthaltene Zeitachse ermöglicht ein Verständnis der Messungen dieser Arbeit, bietet aber auch eine bessere und z.T. erste Beschreibung vieler Messungen in der Literatur.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ B. Stritzker, MRS Symp. Proc. 4, 363 (1982).
- /2/ S. Picraux, Physics Today 37 (11), 38 (1984).
- /3/ B. Appleton, Mat.Sci.Eng. 70, 23 (1985).
- /4/ W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 22, 289 (1897).
- /5/ P. Duwez et al., J. Appl. Phys. 31, 1136 (1960).
- /6/ H. Davies, Phys. Chem. Glasses 17 (5), 159 (1976).
- /7/ W. Buckel, R. Hilsch, Z. Physik 138, 109 (1954).
- /8/ A. Shal'nikov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 10, 630 (1940).
- /9/ U. Goerlach, M. Hitzfeld, P. Ziemann, W. Buckel, Z. Physik B47, 227 (1982).
- /10/ U. Goerlach, P. Ziemann, W. Buckel, Nucl. Instr. and Methods 209/210 (1983).
- /11/ M. Holz, P. Ziemann, W. Buckel, Phys. Rev. Lett. 51(17), 1584 (1983).
- /12/ A. Mackintosh, PhD Thesis, Cambridge (1983).
- /13/ A. Mackintosh, A. Yoffe, J. Mat. Sci. Lett. 4, 273 (1985).
- /14/ D. Auston et al., Appl. Phys. Lett. 33, 437 (1978).
- /15/ C. MacDonald, F. Spaepen, in: "Laser Surface Treatment of Metals", C. Draper, P. Mazzoldi (eds), M. Nijhoff Publ., 111 (1986).
- /16/ C. MacDonald, PhD Thesis, Harvard (1986).
- /17/ J. Bruines et al., Appl. Phys. Lett. 48 (19), 1252 (1986).
- /18/ G. Galvin et al., Phys. Rev. Lett. 48(1), 33 (1982).
- /19/ G. Galvin et al., Phys. Rev. B27(2), 1079 (1983).
- /20/ M. Thompson et al., Appl. Phys. Lett. 42(5), 445 (1983).
- /21/ G. Galvin, in: "Layered Structures and Interface Kinetics", S. Furukawa (ed.), KTK Publ., Dordrecht, 3 (1985).
- /22/ S. Williamson et al., Phys. Rev. Lett. 52(26), 2364 (1984).
- /23/ A. Rahman, I. Schuller, Phys. Rev. Lett. 55(18), 1939 (1985).
- /24/ "Laser Annealing of Semiconductors", J. Poate, J. Mayer (eds), Academic Press, New York (1982).
- /25/ M. von Allmen, in: "Laser and Electron Beam Processing of Materials", Academic Press, New York, 6 (1980).
- /26/ J. van Vechten, ibid, 53 (1980).
- /27/ B. Stritzker, Phys. Rev. Lett. 47(5), 356 (1981).
- /28/ K. Kohlhof, Diplomarbeit KFA Jülich (1986).
- /29/ G. Foti, in: "Laser and Electron Beam Processing of Materials", Academic Press, New York, 168 (1980).
- /30/ "Conduction of Heat in Solids", H. Carslaw, J. Jäger (eds), Clarendon Press, Oxford (1959).
- /31/ "Difference Methods for Initial Value Problems", R. Richtmayer (ed.), Interscience Publ., New York (1967).
- /32/ "Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations", D. v. Rosenberg (ed.), Elsevier Publ., New York (1969).
- /33/ P. Baeri, J. Appl. Phys. 50(2), 788 (1979).
- /34/ T. Kleiser, KFK Karlsruhe, KFK 3959 (1985).
- /35/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 36.
- /36/ A. Einecke, "Das Gallium", Leopold Voss Verlag, Leipzig (1937).
- /37/ E. Simons, "Guide To Uncommon Metals", Hart Publ. Comp., New York (1967).
- /38/ Landolt-Börnstein-Data, 6. Aufl Bd. II/8, Springer, Berlin (1962).
- /39/ "Thermophysical Properties of Matter Vol. 1-13", Y. Touloukian et al. (eds), Plenum Press, New York (1970).
- /40/ C. Ho, R. Powell, P. Liley, Journal of Physical and Chemical Reference Data 3 Suppl. 1 (1974).
- /41/ O. Kubaschewski, C. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Oxford (1979).

- /42/ R. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 60th Edition, CRC Press, Boca Raton, Fl. (1980).
- /43/ Landolt-Börnstein-Data III/15a, Springer, Berlin (1982).
- /44/ Landolt-Börnstein-Data III/15b*, Springer, Berlin (1985).
- /45/ R. Powell, Proc. Roy. Soc. A 209, 525 (1951).
- /46/ M. Olsen-Bär, R. Powell, Proc. Roy. Soc. A 209, 542 (1951).
- /47/ J. Tortosa, C.R. Acad. Sci. (Paris) 243, 2031 (1956).
- /48/ J. Tortosa, J. Phys. Radium 18(4), 281 (1957).
- /49/ L. Schulz, J. Opt. Soc. Am. 47(1), 64 (1957).
- /50/ A. Lenham, Proc. Roy. Soc. 82, 933 (1963).
- /51/ J. Bor, C. Bartholomew, Proc. Phys. Soc. 90, 1153 (1967).
- /52/ I. Rapp, R. Yarovaya, Sov. Phys. Sol. St. 11(2), 412 (1969).
- /53/ I. Rapp et al., Phys. Met. Metall. 32(4), 53 (1971).
- /54/ R. Zeller, R. Pohl, Phys. Rev. B 4(6), 2029 (1971).
- /55/ Y. Takahashi et al., J. Chem. Therm. 15, 65 (1983).
- /56/ M. Erny, Thèses, Paris (1958).
- /57/ V. Bogolomov et al., Sov. Phys. Sol. St. 14(9), 2330 (1973).
- /58/ R. Kofmann et al., J. Phys. F 9(12), 2345 (1979).
- /59/ P. Cheyssac et al., Sol. St. Comm. 44 (12), 1583 (1982).
- /60/ E. Amitin et al., J. Chem. Therm. 16, 431 (1986).
- /61/ R. Montgomery et al., Int. J. Thermophys. 5(2), 161 (1984).
- /62/ L. de Boisbaudran, C.R. Acad. Sci. (Paris) 82, 1037 (1876).
- /63/ B. Mangum, Dimensions NBS, 22 (1977).
- /64/ P. Chitty et al., Instr. Aerospace Ind. 27, 193 (1981).
- /65/ M. Borovicka, H. Sostman, Rev. Sci. Instr. 55(10), 1639 (1984).
- /66/ S. Boyer, Ind. Eng. Chem. 17(12), 1252 (1925).
- /67/ D. Turnbull, J. Chem. Phys. 20, 817 (1949).
- /68/ D. Turnbull, J. Chem. Phys. 18(2), 198 (1950).
- /69/ A. Defrain, I. Epelboin, M. Erny, C.R. Acad. Sci. (Paris) 248, 1485 (1959).
- /70/ J. Hollomon, D. Turnbull, Progress in Metal Physics 4, 333 (1953).
- /71/ J. Hollomon, D. Turnbull, Advances in Metal Physics, 1 (1956).
- /72/ L. Bosio, Métaux (Corr. Ind.) 40, 421 (1965).
- /73/ V. Skripov et al., Phys. Met. Metall. 31(II), 118 (1971).
- /74/ L. Bosio, A. Defrain, I. Epelboin, J. Phys. 27, 61 (1966).
- /75/ A. Bererhi et al., J. Phys. 36, C2-79 (1975).
- /76/ J. Berty et al., J. Chim. Phys. 74(9), 952 (1977).
- /77/ C. Regnaut, J. Bretonnet, J. Phys. C 8(12), 669 (1985).
- /78/ J. Perépezko, J. Paik, in: "Novel Materials and Technologies in Condensed Matter", G.W. Crabtree and P. Vashishta (eds), Elsevier Sci. Publ., 57 (1982).
- /79/ W. Craig, G. Drake, J. Am. Soc. 56, 585 (1934).
- /80/ E. Reichel, Z. anal. Ch. 87, 328 (1932).
- /81/ L. Bosio, A. Defrain, M. Dupont, J. Chim. Phys. 68, 542 (1971).
- /82/ R. Heyding et al., J. Phys. Chem. Sol. 34, 133 (1973).
- /83/ A. Defrain, J. Chim. Phys. 74 (7/8), 851 (1977).
- /84/ J. Feder et al., Sol. St. Comm. 4, 611 (1966).
- /85/ JCPDS-Powder Diffraction Files (1975).
- /86/ Strukturbericht Band II, 1 (1937).
- /87/ Structure Reports 26, 145 (1961).
- /88/ W.G. Wyckoff, in: "Crystal Structures 1". R. Krieger Publ., Malabar, 23 (1961).
- /89/ L. Bosio et al., Acta Cryst. B 25, 995 (1969).
- /90/ Structure Reports 34 A, 82 (1969).
- /91/ JCDPS-Powder Diffraction File 25-345 (1975), 26-666 (1975).
- /92/ Structure Reports 27, 199 (1962).
- /93/ JCPDS-Powder Diffraction File 5-060 (1965).

- /94/ W.G. Wyckoff, in: "Crystal Structures 1", R. Krieger Publ., Malabar, 22 (1982).
- /95/ W. Buckel, Z. Physik 138, 136 (1954).
- /96/ F. Baumann, Nachr. Akad. d. Wiss. Kl. IIa, 285 (1956).
- /97/ W. Sander, Z. Physik 147, 361 (1957).
- /98/ W. Buckel, in: "Structure and Properties of Thin Films", J. Wiley, New York, 53 (1959).
- /99/ S. Fujime, Jap. J. Appl. Phys. 5(1), 59 (1966).
- /100/ T. Ichikawa, Phys. Stat. Sol. (a) 19, 347 (1973).
- /101/ B. Lazarev et al., Phys. Met. Metall. 32(1), 49 (1971).
- /102/ B. Belevtsev, Y. Komnik, Sov. Phys. Sol. Stat. 14(11), 2759 (1973).
- /103/ Y. Komnik et al., Thin Solid Films 21, 189 (1974).
- /104/ A. Bererhi, R. Cortes, A. Defrain, J. Chim. Phys. 75(10), 911 (1978).
- /105/ P. Häußler, F. Baumann, Z. Physik B 38, 43 (1980).
- /106/ M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1926).
- /107/ R. Becker, W. Döring, Annalen der Physik 24, 719 (1935).
- /108/ D. Turnbull, J. Fisher, J. Chem. Phys. 17, 71 (1949).
- /109/ D. Uhlmann, B. Chalmers, Ind. Eng. Chem. 57, 19 (1965).
- /110/ W. Kurz, D. Fischer, "Fundamentals of Solidification", Trans. Tech. Publ. (1986).
- /111/ J. Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Pergamon Press, Oxford 418 (1975).
- /112/ D. Turnbull, J. Chem. Phys. 20(3), 411 (1952).
- /113/ J. Hoffman, J. Chem. Phys. 29, 1192 (1958).
- /114/ D. Jones, G. Chadwick, Phil. Mag. 24, 995 (1971).
- /115/ H. Singh, A. Holz, Sol. St. Comm. 45, 985 (1983).
- /116/ C. Angell, W. Sichina, Ann. N.Y. Acad. Sci. 279, 53 (1976).
- /117/ Y. Miyazawa, G. Pound, J. Cryst. Growth 23, 45 (1974).
- /118/ J. Wolny et al., Sol. St. Comm. 58(9), 573 (1986).
- /119/ A. Wolthuis, Diplomarbeit KFA Jülich (1983).
- /120/ Lambda Physik, private Mitteilung.
- /121/ S. Rodriguez, C. Pings, J. Chem. Phys. 42(7), 2435 (1965).
- /122/ P. Ascarelli, Phys. Rev. 143(1), 36 (1966).
- /123/ A. Bizid et al., Phys. Stat. Sol. (a) 23, 135 (1974).
- /124/ A. Narten, J. Chem. Phys. 56(3), 1185 (1972).
- /125/ M. Zei, B. Steffen, J. Phys. Chem. 81(9), 919 (1977).
- /126/ A. Bizid et al., J. Phys. 39, 554 (1978).
- /127/ J. Badiali et al., Phys. Stat. Sol. (b) 80, 533 (1977).
- /128/ N. Medvedev et al., J. Non-Cryst. Sol. 64, 421 (1984).
- /129/ J. Alvarez et al., Mat. Res. Soc. Proc. 25, 345 (1984).
- /130/ J. Perepezko, J. Paik, Mat. Res. Soc. Proc. 8, 49 (1982).
- /131/ O. Hunderi, R. Ryberg, J. Phys. F Met. Phys. 4, 2096 (1977).
- /132/ V. Kuz'menko, V. Mel'nikov, Sov. Phys. JETP 55(3), 474 (1982).
- /133/ A. Bererhi et al., J. Non-Cryst. Sol. 30, 253 (1979).
- /134/ A. Schuller, K. Gray, Phys. Rev. Lett. 36(8), 429 (1976).
- /135/ I. Schuller, K. Gray, Sol. St. Comm. 23, 337 (1977).
- /136/ F. Spaepen, in: "Laser Surface Treatment of Metals", C. Draper, P. Mazzoldi (eds), M. Nijhoff Publ., 79 (1986).
- /137/ C. Lin, PhD Thesis, Harvard (1983).
- /138/ C. Lin, F. Spaepen, Mat. Res. Soc. Proc. 28, 75 (1984).
- /139/ V. Skripov, in: "Current Topics in Materials Science", Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, 327 (1977).
- /140/ J. Berty, J. Micr. Spectr. Electr. 3, 211 (1978).
- /141/ V. Koverda, Phys. Stat. Sol. (a) 74, 343 (1982).
- /142/ A. Mackintosh et al., Scripta Met. 17, 1441 (1983).
- /143/ J. Badiali et al., J. Phys. C 8(41), C8-211 (1980).
- /144/ D. Page et al., J. Phys. C 6, 212 (1973).

- /145/ M. Hida et al., J. Non-Cryst. Solids 61/62, 415 (1984).
- /146/ B. Abeles, R. Cohen, G. Cullen, Phys. Rev. Lett. 17(12), 596 (1966).
- /147/ K. Oshima, T. Fujita, J. Phys. Soc. Japan 55(8), 2798 (1986).
- /148/ M. Aziz, private Mitteilung.
- /149/ M. Grimaldi et al., Phys. Rev. B 35(10), 5117 (1987).
- /150/ J. Tsao, M. Aziz, M. Thompson, P. Peercy, Phys. Rev. Lett. 56(25), 2712 (1986).
- /151/ G. Samsonov, "Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements", Plenum Press, New York (1968).

DANKSAGUNG

Herrn Priv. Doz. Dr. B. Stritzker danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die großzügige Förderung und das stete Interesse.

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

Mein Dank gilt ferner zahlreichen Kollegen für fruchtbare Diskussionen, nützliche Ratschläge und freundschaftliche Hilfe in einem angenehmen Arbeitsklima.

Schließlich danke ich Frau A. Conrad-Wienands für die saubere und schnelle Erstellung der Reinschrift.

