

KfK 4665
Dezember 1989

Untersuchung des Amorphisierungsprozesses durch Ionenimplantation in den Systemen Mn-Al und Ni-Al

A. Seidel
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4665

**UNTERSUCHUNG DES AMORPHISIERUNGSPROZESSES
DURCH IONENIMPLANTATION IN DEN SYSTEMEN
Mn-Al UND Ni-Al***

A. Seidel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

* von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist eine Untersuchung des Übergangs vom kristallinen in den amorphen Zustand in den Systemen Mn-Al und Ni-Al. Dazu wurden dünne Al-Schichten und Al-Einkristalle schrittweise mit Mn^{+} - bzw. Ni^{+} -Ionen implantiert. Diese Vorgehensweise ermöglichte eine Untersuchung des Amorphisierungsprozesses als Funktion der Zusammensetzung. Die Proben wurden mittels Röntgenbeugung, Rutherford-Rückstreuung sowie Channeling charakterisiert. Während der Implantation wurden die Proben auf verschiedenen Temperaturen (LNT, RT) gehalten, um kinetische Effekte zu untersuchen. Bei tiefer Temperatur besteht im wesentlichen keine atomare Beweglichkeit, d.h. Phasentrennungen sind kinetisch unterdrückt. Daher hat die Implantation von Mn in Al die Bildung einer übersättigten, substitutionellen Lösung von Mn in Al zur Folge. Der zwangsweise Einbau von Mn-Atomen in das Al-Gitter führt zu einem Aufbau von lokalen und langreichweitigen Verzerrungen um die Mn-Atome in der übersättigten kristallinen Phase bis zum Erreichen einer Mn-Konzentration von 8.5 at%, wo die Grenze der Stabilität der kristallinen Phase bezüglich Amorphisierung erreicht ist. An diesem Punkt findet eine polymorphe Umwandlung in die amorphe Phase statt, gleichzeitig werden die zuvor aufgebauten Verzerrungen wieder abgebaut. Diese Beobachtung stimmt mit dem Modell von Egami und Waseda [1] überein, in dem die durch den zwangsweisen Einbau von Fremdatomen in das Gitter verursachten Verzerrungen als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden. Bei Raumtemperatur sind kurzreichweitige atomare Umordnungsprozesse möglich, d.h. die kinetische Unterdrückung von Phasentrennungen ist teilweise aufgehoben. Die Mn-Atome werden daher nur bei Mn-Konzentrationen unter $\approx 1-2$ at% vorwiegend substitutionell eingebaut, was wiederum zum Aufbau lokaler und langreichweitiger Verzerrungen führt. Bei höheren Mn-Konzentrationen setzt eine Phasentrennung auf mikroskopischer Längenskala in eine Mn-arme kristalline Phase mit fcc-Struktur und eine Mn-reiche amorphe AlMn-Phase ein, die kurzreichweitige atomare Transportprozesse erfordert und auch verzerrungsinduziert sein könnte. Der Amorphisierungsprozeß wurde schließlich auch vergleichend im System Ni-Al, durch Ni-Implantationen in Al bei tiefer Temperatur untersucht. Der Amorphisierungsprozeß verläuft in diesem System ähnlich wie im System Mn-Al. Die Amorphisierung setzt schon bei Erreichen einer kleineren Fremdatomkonzentration ein als im System Mn-Al, das lokale Verzerrungsniveau beim Einsetzen der Amorphisierung ist jedoch in beiden Systemen das gleiche. Dies unterstützt die Vorstellung, daß die Verzerrungen eine wichtige Rolle im Amorphisierungsprozeß spielen und evtl. als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden können.

INVESTIGATION OF THE AMORPHIZATION PROCESS BY ION IMPLANTATION IN THE ALLOY SYSTEMS Mn - Al AND Ni - Al

Abstract

The objective of this work is to study the transition from the crystalline to the amorphous state in the alloy systems Mn-Al and Ni-Al. For that purpose Al thin films and single crystals were successively implanted with Mn⁺ and Ni⁺-ions, such that the amorphization process could be studied as a function of alloy composition. The samples were characterized by X-ray diffraction, Rutherford backscattering and channeling. Experiments were performed with the targets held at different temperatures (LNT,RT) in order to study kinetic effects. At low temperature, there is essentially no atomic mobility which means that phase separation is kinetically inhibited. A supersaturated substitutional solution of Mn in Al is therefore formed by implantation of Mn into Al. The forced introduction of Mn atoms into the Al lattice leads to an accumulation of local and long-range strains in the supersaturated crystalline phase up to a Mn concentration of 8.5 at% where the limit of stability of the crystalline phase with respect to amorphization is reached. At this point a polymorphous transition to the amorphous state occurs in coincidence with a release of the previously accumulated strains. This observation is consistent with the Egami-Waseda criterion /1/ which treats the strains due to the forced incorporation of foreign atoms into the lattice as the driving force for amorphization. At room temperature short-range atomic rearrangements are possible so the kinetic constraint is somewhat lowered. The Mn atoms are therefore incorporated mainly substitutionally only at Mn concentrations below $\approx 1-2$ at%, which again leads to an accumulation of local and long-range strains. At higher Mn concentrations a phase separation on a microscopic scale into a Mn-poor crystalline phase with fcc structure and a Mn-rich amorphous AlMn phase sets in, which requires short-range atomic transport and might also be strain-induced. In a comparative study the amorphization process was also investigated in the system Ni-Al by performing Ni-implantations into Al at low temperature. The amorphization process in this system is similar as observed in the system Mn-Al. The onset of amorphization occurs at a smaller impurity atom concentration but at the same local strain level as in the system Mn-Al. This strongly supports the conception that the strains play an important role in the amorphization process and might be considered the driving force for amorphization.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. EXPERIMENTELLE TECHNIKEN UND AUSWERTEVERFAHREN	6
2.1 Herstellung dünner Al-Filme	6
2.2. Ionenimplantation	9
2.3 Temperexperimente	11
2.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen	11
2.4.1 Seemann-Bohlin Dünnschichtdiffraktometer	11
2.4.2 Bestimmung des Gitterparameters und der homogenen Verzerrung	13
2.4.3 Zweikreis-Diffraktometer	16
2.5 Röntgenographische Untersuchungen der Defektstruktur	20
2.5.1 Linienintensitäten	21
2.5.2 Linienverbreiterung	27
2.6 Rutherford-Rückstreuung	31
2.6.1 Experimentelles	31
2.6.2 Grundlagen der Rückstreuanalyse	33
2.6.3 Bestimmung des durch Ionenimplantation abgesputterten Anteils	39
2.7 Channeling	40
2.7.1 Experimentelles	41
2.7.2 Quantitative Auswertung	43
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
3.1 Das System MnAl	47
3.1.1 Amorphisierung von Al durch Implantation von Mn bei tiefer Temperatur	48
3.1.2 Amorphisierung von Al durch Implantation von Mn bei Raumtemperatur	72
3.1.3 Temperexperimente mit implantierten Schichten	86
3.2 Vergleichende Untersuchungen im System NiAl	93
3.3 Zusammenfassende Diskussion	105
4. LITERATURVERZEICHNIS	110

1. EINLEITUNG

Amorphe Metalle sind durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung der Atompositionen charakterisiert. Für das Verständnis ihrer bemerkenswerten Eigenschaften ist zunächst eine Beschreibung ihrer Struktur erforderlich, die allerdings nur statistischer Natur sein kann. Dazu wurden verschiedene Modellansätze entwickelt:

Das auf Bernal /2/ zurückgehende Strukturmodell der statistisch dichten Kugelpackung (engl.: dense random packing of hard spheres, DRPHS) behandelt die Atome als harte Kugeln mit einheitlichem Radius, die unregelmäßig angeordnet sind. Modellrechnungen zeigen, daß mit diesem Ansatz experimentell bestimmte radiale Verteilungsfunktionen gut reproduziert werden. Die Packungsdichte ist in diesem Modell um etwa 15% kleiner als im kristallinen dichtgepackten Zustand. Das Modell wurde inzwischen auch erfolgreich auf binäre Systeme des Typs Übergangsmetall-Metalloid erweitert /3/. Hier wird angenommen, daß die kleinen Metalloidatome die Lücken in der DRPHS-Struktur der größeren Übergangsmetallatome füllen.

Das mikrokristalline Modell geht dagegen von einer Ähnlichkeit in den Beugungsbildern kristalliner und amorpher Substanzen aus. Da das erste Maximum im Beugungsbild amorpher Substanzen oft nahe der Position erscheint, wo im Beugungsbild entsprechender kristalliner Substanzen ein starker Reflex auftritt, wurde angenommen, daß amorphe Materialien aus einer Ansammlung von extrem kleinen (~2 nm) Kristalliten bestehen /4/. Dieses Modell konnte jedoch eine Reihe von experimentellen Ergebnissen z.B. für amorphes NiP nicht befriedigend reproduzieren /5/. Neuere Untersuchungen an Metallen, deren Kristallitgröße zwischen 1 und 10 nm liegt und die auch als "nanokristallin" bezeichnet werden, haben gezeigt, daß diese zu etwa gleichen Teilen aus zwei Komponenten bestehen: Die erste Komponente besteht aus den Atomen in den Kristalliten und hat kristalline Struktur. Die zweite Komponente wird von den Atomen in den Zwischenräumen zwischen den Kristalliten gebildet. Es wurde nachgewiesen, daß die Atome dieser zweiten Komponente weder eine langreichweitige noch eine kurzreichweitige Ordnung aufweisen /6/.

Ein weiteres Strukturmodell nimmt an, daß amorphe Metalle aus einer aperiodischen Anordnung elementarer Bausteine bestehen, wie z.B. aus 13atomigen Ikosaedern oder Mackay-Ikosaedern, die 55 Atome enthalten. Diese beiden Konfigurationen sind Modellrechnungen zufolge stabiler als kristallographische Anordnungen gleicher Atomzahl. Experimentell gibt es

jedoch keine direkten Hinweise auf das Vorhandensein solcher Atomcluster in amorphen Metallen /4/.

Das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung hat zur Folge, daß auch die elektronische Struktur amorpher Metalle eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften aufweist /7/. Weiterhin wurden interessante magnetische /8/ und dynamische /9/ Eigenschaften gefunden. Tiefliegende atomare Anregungen, die durch das Vorhandensein atomarer Tunnelmoden realisiert sein könnten /10,11/, wurden aufgrund von Messungen der spezifischen Wärme unter 1 K nachgewiesen /12/. In der technischen Anwendung amorpher Metalle wird z.B. ausgenutzt, daß diese z.T. sehr hart sind und außerdem wegen des Fehlens von Korngrenzen i.a. sehr korrosionsbeständig sind /13/. Materialien mit extrem feiner Mikrostruktur lassen sich durch eine kontrollierte Kristallisation aus dem amorphen Zustand herstellen. Ein Beispiel dafür ist die Legierung FeNdB, die zur Herstellung von Permanentmagneten verwendet wird /14/.

Da der amorphe Zustand metastabil ist, muß bei der Herstellung amorpher Metalle die Kristallisation, also die Umwandlung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand, durch geeignete Maßnahmen unterdrückt werden. Dünne Schichten amorpher metallischer Legierungen wurden zuerst von Buckel und Hilsch /15/ durch abschreckende Kondensation aus der Dampfphase hergestellt. Später fand Duwez, daß auch durch Abschrecken aus der Flüssigkeit amorphe Metallegierungen hergestellt werden können /16/. Aus diesen Experimenten sind technisch bedeutsame Verfahren zur Herstellung amorpher Metalle, wie z.B. die "melt-spinning" Technik, hervorgegangen /13,17/. Dünne Schichten amorpher Metallegierungen wurden weiterhin auch durch Kathodenzerstäubung auf gekühlte Substrate hergestellt /18/. In den letzten Jahren wurde eine Reihe von neuen Verfahren zur Präparation amorpher Metallegierungen entdeckt, die alle auf Festkörperreaktionen beruhen. Es wurde z.B. Zr_3Rh durch Hydrieren amorphisiert /19/. Amorphe dünne Schichten aus AuLa wurde durch Interdiffusion von Au-La Schichtpaketen hergestellt /20/. Mit derselben Technik wurden amorphe NiZr Schichten hergestellt /21/. Im System CrTi gelang die Amorphisierung sogar durch Glühbehandlung einer metastabilen Phase /22/. Größere Mengen amorphen Materials lassen sich durch mechanisches Legieren herstellen /23/.

Zur Beschreibung der Stabilität des amorphen Zustands wurden verschiedene Ansätze entwickelt. Der mikroskopische Ansatz geht von der Wechselwirkung der atomaren mit der elektronischen Struktur in amorphen Metallen aus. Nagel und Tauc /24/ schlugen vor, daß die amorphe Struktur

dadurch stabilisiert wird, daß die Fermioberfläche in amorphen Metallen mit dem ersten Maximum des Strukturformfaktors zusammenfällt. Die Stabilisierung erfolgt demnach ähnlich wie in kristallinen Hume-Rothery Phasen /25/. Dies wird durch Experimente von Häußler et al. gestützt, wonach die amorphe Phase im System Edelmetall-polyvalentes Metall bei einer Valenzelektronenkonzentration von 1.8 besonders stabil ist /26,27/. Neuere Arbeiten von Hafner et al. /28/ zeigen dagegen, daß das Nagel-Tauc Modell zumindest in den Systemen CaMg und CaAl nicht anwendbar ist.

Der thermodynamische Ansatz zur Beschreibung metastabiler Phasen nach Johnson /29/ und Massalski /30/ betrachtet die Stabilität konkurrierender Phasen unter bestimmten Randbedingungen. Zur Beschreibung amorpher Legierungen wurden unter der Voraussetzung, daß aus kinetischen Gründen keine Phasentrennung erfolgen kann, metastabile Phasendiagramme aufgestellt, die nur einphasige Regionen enthalten. Es zeigt sich, daß für bestimmte Systeme und Zusammensetzungen die amorphe Phase die stabilste einphasige Konfiguration ist. Mit diesem Ansatz wurden viele der durch Festkörperreaktion amorphisierten Systeme beschrieben.

Ein weiterer Ansatz geht davon aus, daß die Amorphisierung in binären Systemen durch geometrische Frustration bzw. topologische Instabilitäten, hervorgerufen durch unterschiedliche Atomradien der beteiligten Atomsorten, begünstigt wird /31/. Nach Egami und Waseda /1/ ist zur Amorphisierung einer binären Legierung das Erreichen eines kritischen Verzerrungsniveaus eine notwendige Bedingung, wobei angenommen wird, daß die Verzerrungen nur vom Atomradienverhältnis der beteiligten Atomsorten abhängen. Die Verzerrungen bewirken eine Erhöhung der freien Energie des kristallinen Zustands. Bei Erreichen eines kritischen Verzerrungsniveaus ist es für das System günstiger, in den amorphen Zustand überzugehen. Die Verzerrungen können also als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden. Eine Kristallisation wird schließlich durch das Vorhandensein der zweiten Atomsorte verhindert, die zur Stabilisierung der amorphen Phase bei nicht zu hohen Temperaturen dient.

Für eine systematische experimentelle Untersuchung des Amorphisierungsprozesses in binären Legierungen als Funktion der Zusammensetzung sind die meisten klassischen Amorphisierungstechniken wenig geeignet, da diese entweder auf einem schnellen Abschreckprozeß beruhen, der Verlauf der Amorphisierung also der Beobachtung weitgehend entzogen ist, oder wie im Fall der Festkörperreaktionen auf wenige ausgewählte Systeme beschränkt sind.

Für das Studium des Verlaufs der Amorphisierung in einem beliebigen System wird dagegen eine Methode benötigt, die einerseits keinen Einschränkungen bezüglich der Systemauswahl unterworfen ist und andererseits eine Kontrolle des Amorphisierungsprozesses erlaubt, so daß dieser in Abhängigkeit von experimentell wählbaren Parametern beobachtet werden kann. Die Ionenimplantation erfüllt diese Anforderungen und ist daher eine geeignete Methode, um den Amorphisierungsprozeß, besonders in binären Systemen zu untersuchen. In einem derartigen Experiment wird eine elementare Probe mit Ionen einer anderen Atomsorte implantiert. Da die Eindringtiefe von Ionen in Festkörpern typisch nur etwa 10-100 nm beträgt, sind solche Experimente auf oberflächennahe Bereiche makroskopischer Proben bzw. auf dünne Schichten beschränkt. Durch aufeinanderfolgende Implantationen kann die Zusammensetzung einer Probe in kleinen kontrollierten Schritten verändert werden. Die Änderung der Eigenschaften der Proben können somit quasi kontinuierlich als Funktion der Zusammensetzung untersucht werden. In Systemen, die durch Ionenimplantation amorphisiert werden können, können insbesondere die Bildung der amorphen Phase und die dabei ablaufenden Prozesse analysiert werden. Da die maximal erreichbare Konzentration der implantierten Atomsorte nur durch Sputtering begrenzt ist, kann nahezu jedes Ion-Target System studiert werden. Durch die Wahl verschiedener Targettemperaturen während der Implantation kann zudem der Einfluß kinetischer Effekte d.h. der atomaren Beweglichkeit auf die Amorphisierung untersucht werden. Ein Nachteil der Ionenimplantation ist, daß nicht nur die Zusammensetzung der implantierten Probe kontrolliert verändert wird, sondern auch Defekte durch Stoßprozesse der implantierten Ionen mit den Atomen des Wirtsgitters erzeugt werden. Unter geeignet gewählten experimentellen Bedingungen können die Defekte jedoch ausgeheilt werden, so daß ihr Einfluß auf die Amorphisierung vernachlässigt werden kann.

Untersuchungen des Amorphisierungsprozesses in den Systemen B-Nb und B-Mo durch Implantation von B-Ionen in dünne Schichten der entsprechenden Metalle wurden von Linker durchgeführt /32,33/. Die Struktur und Zusammensetzung sowie die Transporteigenschaften der Proben wurden nach jedem Implantationsschritt mittels Röntgenbeugung, Rutherford-Rückstreuung (RBS) sowie Messungen des elektrischen Widerstandes charakterisiert. In beiden Systemen führte der zwangsweise Einbau der Fremdatome auf interstitiellen Gitterplätzen zu einem Aufbau von Verzerrungen. Bei Erreichen einer kritischen Fremdatomkonzentration und eines kritischen Verzerrungsniveaus wurde das Einsetzen der Amorphisierung und gleichzeitig ein Abbau der Verzerrungen

beobachtet. Daraus wurde geschlossen, daß die Verzerrungen eine wichtige Rolle im Amorphisierungsprozeß spielen. Dies steht in Übereinstimmung mit einem theoretischen Amorphisierungsmodell von Egami und Waseda /1/, in dem die durch den Einbau von Fremdatomen in das Wirtsgitter hervorgerufenen Verzerrungen als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden. Die Entwicklung der amorphen Phase über einen breiten Bereich der Zusammensetzung wurde im Hinblick auf die statistische Verteilung der Fremdatome im Targetmaterial diskutiert /34/ und konnte auch quantitativ beschrieben werden /35,36/. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß die Amorphisierung durch die Bildung von mikroskopisch kleinen amorphen Clustern vonstatten geht. Die Mechanismen, die zur Bildung dieser amorphen Cluster führen, wurden jedoch nicht geklärt.

Die bisherigen Arbeiten haben also gezeigt, daß die Verzerrungen in den untersuchten interstitiellen Systemen den Amorphisierungsprozeß entscheidend beeinflussen. Um dem Ziel näherzukommen, den Amorphisierungsprozeß besser zu verstehen und evtl. allgemein gültige Regeln für die Amorphisierung anzugeben, wird in dieser Arbeit der Amorphisierungsprozeß in den substitutionellen Ion-Target Systemen Mn-Al und Ni-Al untersucht /37,38/. Phasenumwandlungen in den Systemen Al-Übergangsmetall sind auch im Hinblick auf die in diesen Systemen entdeckten quasikristallinen Phasen mit ikosaedrischer Struktur /39,40/ von grundsätzlichem Interesse. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, in denen lediglich die mittleren quadratischen Verlagerungen der Wirtsgitteratome bestimmt wurden, werden in dieser Arbeit die Verzerrungen detailliert im Rahmen eines Verzerrungsmodells analysiert, das in röntgenographischen Untersuchungen der Defektstruktur vielfach verwendet wurde /41-51/. Dieses Modell erlaubte es, die Verzerrungsfelder, die durch den Einbau der Fremdatome in das Wirtsgitter erzeugt werden, quantitativ zu charakterisieren und eine mögliche Verbindung zwischen dem Verzerrungsaufbau und der Bildung amorpher Cluster herzustellen.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Herstellung der dünnen Al-Schichten durch Kathodenzerstäubung sowie die zur Charakterisierung der Proben verwendeten experimentellen Techniken Röntgenbeugung, Rutherford-Rückstreuung und Channeling mit den dazugehörigen Auswerteverfahren beschrieben. Danach werden in Kapitel 3 die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und im Hinblick auf die Amorphisierung diskutiert.

2. EXPERIMENTELLE TECHNIKEN

2.1 Herstellung dünner Al-Filme

Die in dieser Arbeit verwendeten dünnen Al-Schichten wurden mittels magnetfeldunterstützter Kathodenerstäubung (dc magnetron sputtering) hergestellt. Abb. 1 zeigt eine Prinzipskizze der in eine UHV-Kammer eingebauten Anlage. Zwischen dem negativ vorgespannten Target und dem Substrat wird in einer Ar-Atmosphäre eine Gasentladung aufrechterhalten. Um eine eventuelle Verunreinigung des Ar während des Sputterprozesses zu vermeiden, wurde die Anlage mit einem definierten Ar-Durchfluß betrieben. Der Gaseinfluß wurde über ein Nadelventil geregelt, eine definierte Abpumprate wurde durch Verwendung eines Vakuumschiebers zwischen der UHV-Kammer

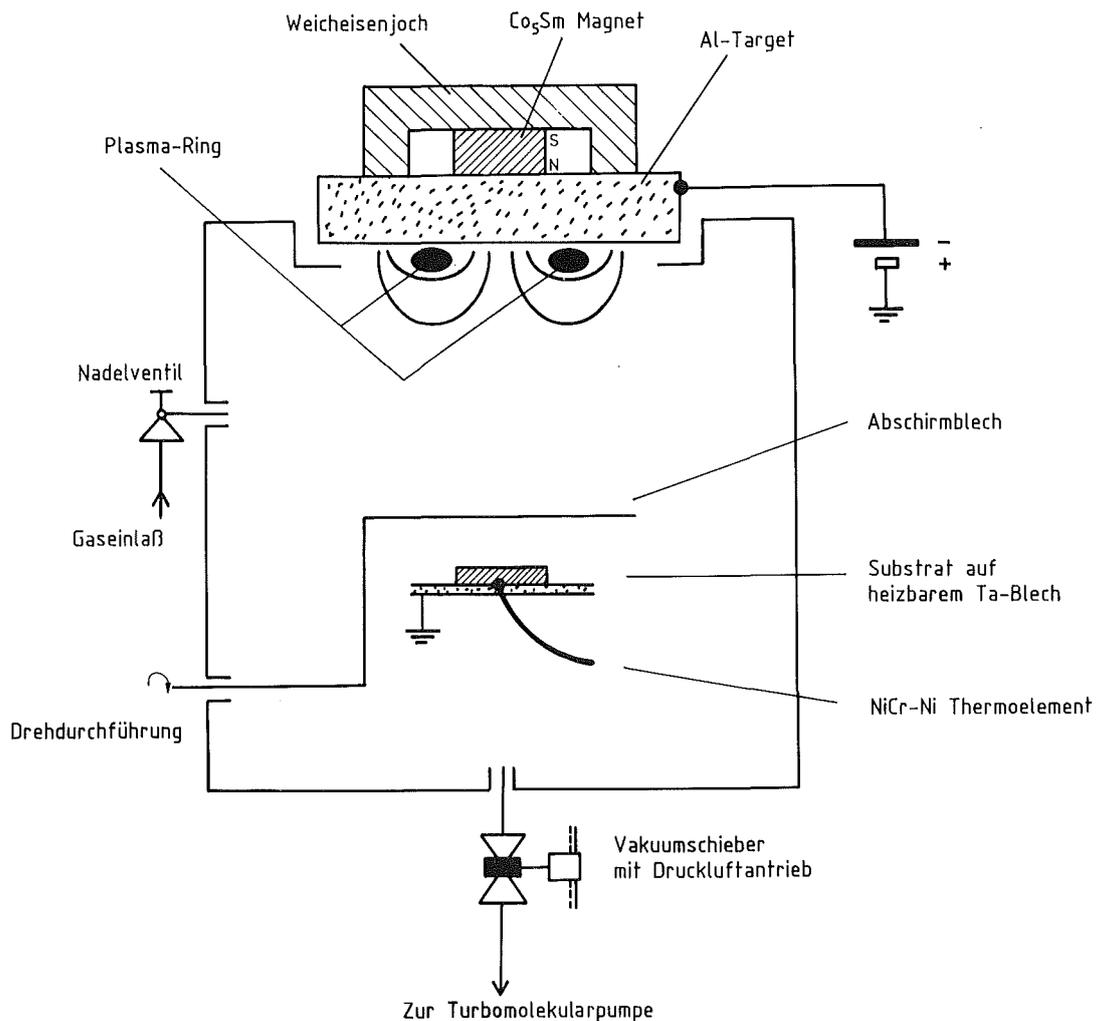


Abb. 1: Prinzipskizze der verwendeten Sputterapparatur

und der Turbomolekularpumpe erreicht. Als Sputtertarget wurde eine Al-Scheibe mit 75 mm Durchmesser, 5 mm Dicke und einer Reinheit von 99.999% der Firma Leybold verwendet, die auf den Targethalter weich aufgelötet wurde. Die Substrate wurden auf ein elektrisch heizbares Tantalblech montiert, das sich in einer Entfernung von 5 cm vom Target befand. Die Temperatur am Substrat wurde mit einem NiCr-Ni Thermoelement gemessen und während des Sputterns durch manuelle Regelung des Heizstroms konstant gehalten. Zur Abdeckung des Substrats diente eine darüber angebrachte Blende, die über eine Drehdurchführung von außen bewegt werden konnte.

Der eigentliche Sputterprozeß besteht darin, daß in der Gasentladung Ar^+ -Ionen auf die Kathode, die hier durch das Al-Target realisiert wird, beschleunigt werden und beim Auftreffen Al-Atome herausschlagen, die dann auf dem Substrat abgeschieden werden. Die Ar-Atome werden dabei hauptsächlich durch Stöße mit Elektronen in der Nähe des Targets ionisiert. Eine wesentliche Steigerung der Sputterrate wird durch den Magnetroneneffekt erzielt: Die Elektronen bewegen sich dabei auf Spiralbahnen entlang den magnetischen Feldlinien eines hinter dem Target angebrachten Ringmagneten. Durch ihre längere Verweildauer in der Nähe des Targets wird die Ionisationsrate und damit die Sputterrate um etwa eine Größenordnung erhöht /52/.

Für die nachfolgenden Experimente waren hochreine, möglichst ideal polykristalline Al-Schichten definierter Dicke erforderlich. Es wurden weiterhin Substrate benötigt, die im Hinblick auf die Röntgenbeugungs- und Rutherford-Rückstreuung an den Schichten geeignet waren. Einseitig polierte, einkristalline, willkürlich orientierte Saphir (Al_2O_3)-Substrate erwiesen sich als günstig. Im Röntgenspektrum erhielt man dadurch nur einen sehr kleinen Untergrund durch diffuse Streuung am Substrat, da die Bragg-Reflexe des Substratmaterials bei den weiter unten beschriebenen Aufnahmetechniken i.a. nicht auftreten. Weiterhin war die Trennung der Signale von Schicht und Substrat im Rückstreuungsspektrum gut möglich, da diese nebeneinander liegen und kein Überlapp stattfindet.

Das Wachstum der Schichten ist im Prinzip eine Funktion aller Herstellungsparameter. In dieser Arbeit wurde gefunden, daß texturarme polykristalline Schichten mit genügend großen Körnern in einem engen Intervall

der Substrattemperatur von 210°C-220°C abgeschieden werden konnten, wobei die anderen Herstellungsparameter, wie z.B. Depositionsrates, Ar-Partialdruck etc. in weiten Grenzen variiert werden konnten. Einen Überblick über die verwendeten Herstellungsparameter gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Deposition dünner Al-Schichten

Methode	DC Magnetron Sputtering
Target	Al 99.999%, Ø 75 mm
Vakuum vor Deposition	$1 \cdot 10^{-8}$ - $1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar
Ar-Partialdruck	10^{-2} - 10^{-1} mbar
Sputterleistung	200 W - 800 W
Depositionsrates	20 - 80 Å/s
Substrat	Saphir, einkristallin 7 x 25 x 1 mm
Substrattemperatur	210-220°C

Eine weitere Verbesserung des Wachstums wurde durch Vorsputtern von nominal ca. 50 Å Al bei Raumtemperatur erreicht. Bei dieser Temperatur wächst Al feinkristallin auf, d.h. Wechselwirkungen zwischen Schicht und einkristallinem Saphir-Substrat, die zu einem texturierten Schichtwachstum führen können, werden verringert. Die Dicke der vorgespulterten Schicht ergibt sich aus der durch Rutherford-Rückstreuung ermittelten Depositionsrates, die reproduzierbar als Funktion der Herstellungsparameter einstellbar war und typisch 50 Å/s betrug. Die Gesamtdicke der Schichten war abgestimmt auf die maximal erreichbare Reichweite der verwendeten Ionen im Implantationsexperiment und lag zwischen 2500 Å und 2800 Å. Vor Beginn der eigentlichen Schichtdeposition wurde bei geschlossener Blende einige Minuten vorgespultert, um die Getterwirkung des Al auszunutzen, was zur Folge hatte, daß eine gleichbleibend hohe Reinheit der Schichten für Restgasdrücke $< 1,5 \cdot 10^{-6}$ mbar erzielt wurde.

Als mögliche Verunreinigungen kommen hauptsächlich das als Sputtergas verwendete Ar und Sauerstoff aus der Restgasatmosphäre in Frage. Die Konzentration beider Elemente lag unter der Nachweisgrenze der Rückstremessungen. Dies bedeutet, daß die obere Grenze der Ar-Verunreinigungen ca. 0.1 at% beträgt. Sauerstoff konnte hingegen im Rückstrespektrum nur mit unzureichender Genauigkeit nachgewiesen werden. Daher wurde eine auf Ziemann /53/ zurückgehende Methode der Bestimmung der Sauerstoffkonzentration verwendet. Ziemann konnte zeigen, daß in aufgedampften dünnen Al-Schichten eine Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt und dem Restwiderstandsverhältnis ($R(300\text{ K})/R(4.2\text{ K})$) besteht. Unter Verwendung dieser Daten wurde aus den mit der Vierpunktmethode gemessenen Restwiderstandsverhältnissen von 10 eine obere Grenze von 1 at% für den Sauerstoffgehalt in den Schichten ermittelt. Die Bildung einer natürlichen Oxidschicht an der Al-Schichtoberfläche nach Belüften der Kammer läßt sich jedoch nicht vermeiden.

2.2. Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist eine Technik, bei der Ionen im Energiebereich keV ... MeV in den oberflächennahen Bereich eines Festkörpers geschossen werden. In dieser Arbeit wurde die Ionenimplantation zur definierten Änderung der chemischen Zusammensetzung der dünnen Al-Schichten verwendet. Beim Eindringen in die Schicht verlieren die implantierten Ionen Energie über elastische und inelastische Stoßprozesse mit den Targetatomen und werden so abgebremst. Bei geeignet gewählter Anfangsenergie kommen die Ionen in der Schicht zur Ruhe. Die Verteilung der Ionen als Funktion der Tiefe gehorcht statistischen Gesetzen und läßt sich angenähert durch eine Gaußverteilung mit dem Maximum bei der projizierten Reichweite der Ionen R_p und der Streuung ΔR_p beschreiben /54/. Bei der Abbremsung der Ionen durch Stoßprozesse mit den Targetatomen werden auch Defekte erzeugt: Die zur Verlagerung eines Al-Atoms von seinem Gitterplatz benötigte Energie beträgt 18 eV /55/, d.h. ein einfallendes Ion mit Energie im keV-Bereich kann viele Al-Atome verlagern, die in Sekundärprozessen ihrerseits Al-Atome verlagern können (Kaskade).

Zur Durchführung der Implantationsexperimente wurden die Proben auf einen Cu-Block geklammert, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden konnte.

Der Durchmesser des implantierten Bereichs wurde durch ein Blendensystem auf 14 mm begrenzt. Die gesamte Anordnung wurde reproduzierbar in eine UHV-Kammer eingebaut, deren erreichter Enddruck besser als 10^{-6} mbar war. Die Fluenz der Ionen wurde durch eine Messung der auf die Probe geflossenen Ladung bestimmt. Um eine Erwärmung der Proben während der Implantation zu vermeiden, wurde die Ionenstromdichte immer unter $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gehalten.

Zur Untersuchung konzentrationsabhängiger Effekte, wie z.B. der Amorphisierung, ist eine Dotierung der Schichten erforderlich, die sowohl lateral als auch in der Tiefe homogen ist. Die laterale Homogenität wird durch Wobbeln des Strahls in Richtungen senkrecht zur Flugrichtung erreicht. Ein Verfahren zur Erzeugung homogener Tiefenprofile wurde von Linker /56/ beschrieben. Dabei wird die Probe mit Ionen verschiedener Energie implantiert, was eine Überlagerung verschiedener Reichweitenprofile zur Folge hat. Bei geeignet gewählten Ionenenergien und -fluenzen ergibt sich ein in der Tiefe homogenes Implantationsprofil.

Die Parameter zur homogenen Dotierung einer Al-Schicht mit 1 at% Mn bis zu einer Dicke von 2800 \AA sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die höchste mit der beschriebenen Anlage erreichbare Beschleunigungsspannung beträgt 300 keV. Die Homogenität der Dotierung (sowohl lateral als auch in der Tiefe) wurde mittels Rückstreuungsmessungen überprüft, wobei sich Abweichungen von unter 10% ergaben.

Tabelle 2: Implantationsparameter für homogene Dotierung einer 2800 \AA dicken Al-Schicht mit 1 at% Mn

Mn ⁺ -Ionenenergie	Fluenz (Ionen/cm ²)
50 keV	8.0×10^{14}
100 keV	1.6×10^{15}
180 keV	2.5×10^{15}
300 keV	4.1×10^{15}

2.3 Temperexperimente

Die Temperexperimente mit Al-Schichten, die zuvor mit verschiedenen Mn-Konzentrationen implantiert worden waren, wurden in einem evakuierten Edelstahlrohr durchgeführt, das in einem Rohrofen geheizt werden konnte. Die Temperatur im Ofen wurde mit einem NiCr-Ni Thermoelement gegen Raumtemperatur gemessen und elektronisch innerhalb ± 2 K konstant gehalten. Das Vakuum im Edelstahlrohr wurde mit einer Turbomolekularpumpe aufrechterhalten. Vor dem Tempern war der Druck stets besser als 1×10^{-6} mbar und stieg während des Temperns auf maximal 2×10^{-6} mbar an. Die Temperexperimente wurden isochron über je 2 Stunden durchgeführt. Nach jeder Wärmebehandlung wurde die Struktur der dünnen Schichten röntgenographisch charakterisiert. Weiterhin wurde mittels Rutherford-Rückstreuung nachgewiesen, daß die Wärmebehandlung nur in einem dünnen Oberflächenbereich der Schichten zu einer verstärkten Oxidation führte.

2.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die Röntgenbeugung wurde in dieser Arbeit zur Ermittlung der Struktur der implantierten dünnen Schichten eingesetzt. Insbesondere wurden Linienlagen, integrale Linienintensitäten und die Linienverbreiterung bestimmt, woraus sich Aussagen über Gitterparameter, Verzerrungen und die Defektstruktur machen lassen. Das Hauptproblem dabei war die geringe von den dünnen Al-Schichten gestreute Intensität. Daher wurden die Messungen parallel an zwei Diffraktometersystemen mit unterschiedlicher Beugungsgeometrie durchgeführt, von denen jedes spezifische Vorteile für die Analyse dünner Schichten besitzt, die im folgenden beschrieben werden.

2.4.1 Seemann-Bohlin Dünnschichtdiffraktometer

Die Vorteile des Seemann-Bohlin Dünnschichtdiffraktometers für die Analyse dünner Schichten beruhen auf der Beugungsgeometrie, die im folgenden anhand Abb. 2 kurz beschrieben wird /57/. Ein von einem Strichfokus f einer Röntgenröhre ausgehendes divergentes Strahlenbündel trifft auf einen Monochromatorkristall M und wird von diesem als konvergentes

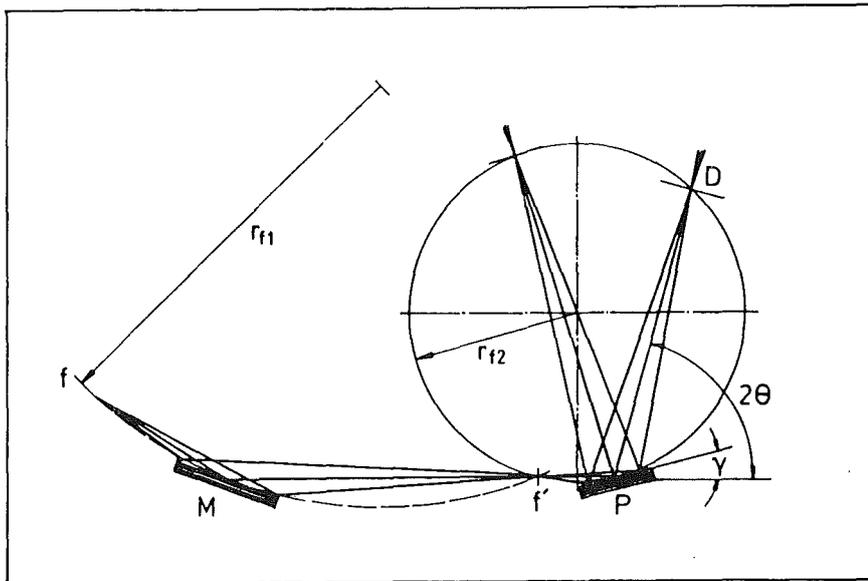


Abb. 2: Geometrie des Seemann-Bohlin-Diffraktometers unter Verwendung eines Monochromators /57/.

monochromatisches Strahlenbündel gebeugt. Dabei wird der Fokus der Röntgenröhre auf den Umfang des Diffraktometerkreises mit dem Radius r_{f2} abgebildet. Vom Fokus f' geht dann ein divergentes monochromatisches Strahlenbündel aus, das von der Probe P gebeugt und auf den Umfang des Diffraktometerkreises fokussiert wird. Der Strichfokus der Röntgenröhre wird also über Monochromatorkristall und Probe auf den Diffraktometerkreis abgebildet, auf dem sich der Eintrittsspalt eines Zählrohres D bewegt. Die Mechanik des Goniometeraufsatzes gewährleistet dabei, daß der Zählrohrspalt immer auf die Probe gerichtet ist.

Ein wesentlicher Vorteil der beschriebenen Anordnung ist, daß der Einfallswinkel γ des Röntgenstrahls gegen die Probenoberfläche klein gewählt werden kann. Damit kann die effektive Schichtdicke um den Faktor $1/\sin\gamma$ (unter Vernachlässigung der Absorption) erhöht werden. Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit $\gamma = 8^\circ$ und $\gamma = 10^\circ$ durchgeführt. Der Primärstrahl wurde nach Durchlaufen eines Sollerschlitzsysteams durch eine Blende auf eine Höhe von 5 mm begrenzt. Als Strahlquelle diente eine Cu-Feinfokusröhre ($8 \times 0,1 \text{ mm}^2$), als Monochromator wurde ein Germaniumkristall verwendet. Die Feinjustierung des Monochromators erlaubte eine saubere Trennung der $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - und $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Linien. Als Primärstrahl wurde die $\text{K}_{\alpha 1}$ -Linie mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{K}_{\alpha 1}} = 1,5405 \text{ \AA}$ ausgewählt. Die Winkeleichung der Apparatur wurde mit Hilfe eines Eichpräparates durchgeführt. Hierzu diente eine auf Quarz aufgedampfte

Goldschicht mit einer Dicke von 5000 Å und einem Gitterparameter $a = 4,0783 \text{ Å}$ (Tabellenwert), der durch Messungen einer Al-Pulverprobe, die 3 Stunden bei 350°C getempert wurde, überprüft wurde.

2.4.2 Bestimmung des Gitterparameters und der homogenen Verzerrung

Die Tatsache, daß der Einfallswinkel γ des Primärstrahls bezüglich der Probenoberfläche in dieser Anordnung konstant ist, läßt sich zur Bestimmung der elastischen Verzerrung der Schichten benutzen: Allgemein befinden sich in einer polykristallinen Probe immer diejenigen Körner in Reflexionsstellung, deren Netzebenen so orientiert sind, daß der Normalenvektor auf die Netzebenen den Winkel zwischen ein- und ausfallendem Strahl halbiert. Da zu jeder Netzebenenschar mit einem Netzebenenabstand d ein Beugungswinkel 2Θ gehört (Bragg-Bedingung), bedeutet dies, daß Bragg-Reflexe bei verschiedenen Beugungswinkeln 2Θ von verschiedenen orientierten Körnern herrühren.

Ein Verfahren zur Bestimmung der elastischen Verzerrungen in einer Schicht, die z.B. durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat oder durch den Einbau von Fremdatomen hervorgerufen werden können und des Gitterparameters ist von Feder und Berry /58/ angegeben worden. Abb. 3 gibt einen Überblick über die Verhältnisse. Die Spannungskomponente σ_3 senkrecht zur Schichtoberfläche ist an der freien Oberfläche der Schicht gleich Null. Wegen der geringen Schichtdicke wird angenommen, daß die Spannungskomponente senkrecht zur Schichtoberfläche σ_3 über die gesamte Schichtdicke vernachlässigt werden kann und daß Spannungen und Dehnungen innerhalb der Schichtebene isotrop sind, d.h. $\sigma_1 = \sigma_2$ und $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Unter Berücksichtigung der Querkontraktion ergibt sich dann für die Dehnungskomponenten $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ innerhalb der Schichtebene und ε_3 in einer Richtung senkrecht dazu:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{1-\nu}{E} \sigma_1 \quad (1)$$

$$\varepsilon_3 = -\frac{2\nu}{E}\sigma_1 \quad (2)$$

mit ν = Poissonsche Zahl
 E = Elastizitätsmodul

Unter der Voraussetzung $\nu = \frac{1}{3}$, die in Al gut erfüllt ist ($\nu_{Al} = 0.345$ /46/), ergibt sich dann:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_3 \quad (3)$$

Für die Dehnung unter einem Winkel Φ gegen die Schichtnormale ε_Φ gilt:

$$\varepsilon_\Phi = -\varepsilon_1 \cos 2\Phi \quad (4)$$

wobei gilt: $\Theta = \Phi + \gamma$.

Gemäß Gleichung (4) ist die Dehnungskomponente ε_Φ bei $\Phi = 45^\circ$ gerade Null, d.h. der unter diesem Winkel ermittelte Wert des Gitterparameters wird durch die elastische Dehnung nicht beeinflusst. Zur quantitativen Bestimmung

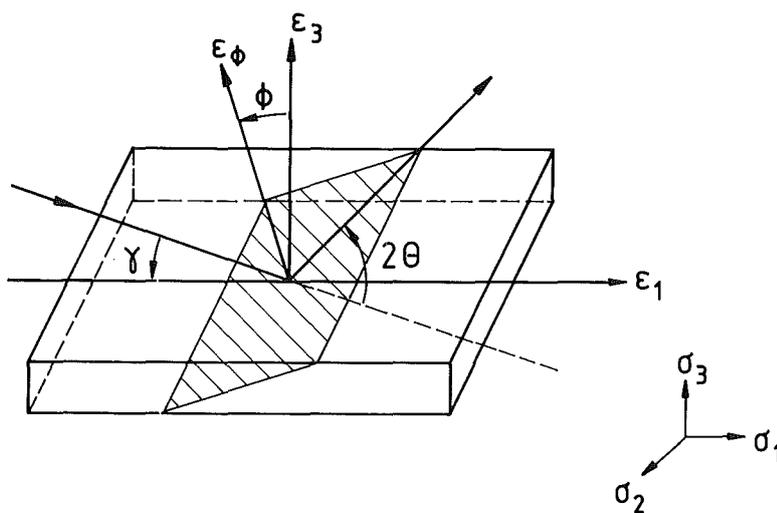


Abb. 3:
Geometrische
Zusammenhänge bei der
Bestimmung der homo-
genen Verzerrung unter
Benutzung der
Seemann-Bohlin
Beugungsgeometrie
(Näheres im Text).

wurden daher die für verschiedene Reflexe ermittelten Werte des Gitterparameters gegen $\cos 2\phi$ aufgetragen und aus einer linearen Anpassung der Wert des Gitterparameters a_0 bei $\phi = 45^\circ$ bestimmt. Zur Ermittlung des Wertes der linearen Dehnungskomponente ε_1 wurde dann $\varepsilon_\phi = (a_\phi - a_0)/a_0$ als Funktion von $\cos 2\phi$ aufgetragen. Der Wert von ε_1 ist dann gleich der negativen Steigung in dieser Darstellung und wurde wiederum aus einer linearen Anpassung bestimmt. Abb. 4 verdeutlicht dieses Verfahren am Beispiel einer Al-Schicht, die mit 1.5 at.% Mn implantiert wurde.

Ein Nachteil der Seemann-Bohlin Beugungsgeometrie besteht darin, daß der Abstand des Detektors von der Probe und damit vom Primärstrahl vom Beugungswinkel 2θ abhängt, wie aus Abb.2 ersichtlich ist. Dies führt zu einer

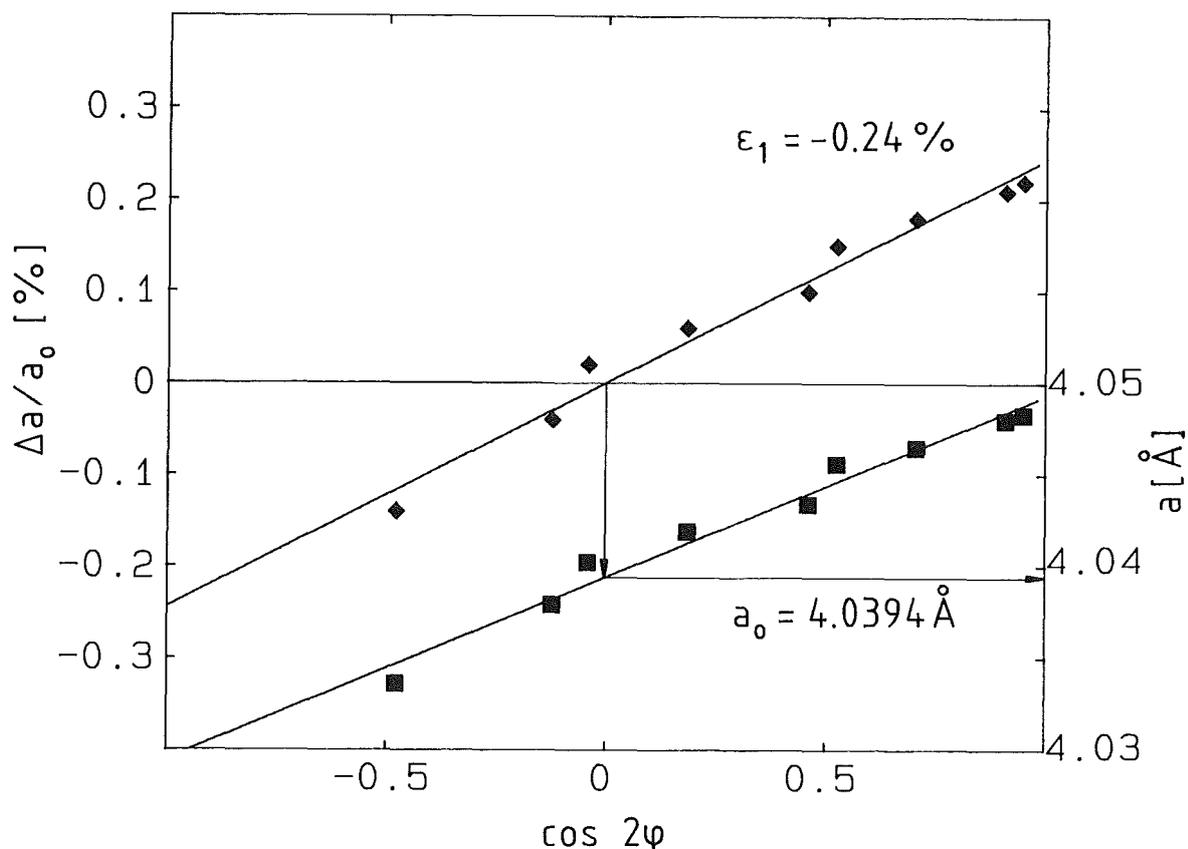


Abb. 4: Bestimmung des Gitterparameters a_0 und der homogenen Verzerrung ε_1 nach Feder und Berry /58/ am Beispiel einer mit 1.5 at.% Mn implantierten Al-Schicht

deutlichen Winkelabhängigkeit des hauptsächlich durch Streuung an Luft hervorgerufenen Untergrundes und erschwert daher eine präzise Bestimmung von integralen Linienintensitäten und Linienbreiten. Diese Größen wurden daher aus Messungen an dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Diffraktometer mit Bragg-Brentano Beugungsgeometrie gewonnen.

2.4.3 Zweikreis-Diffraktometer

In diesem Abschnitt wird ein Zweikreis-Diffraktometer mit Bragg-Brentano Beugungsgeometrie beschrieben, das in dieser Arbeit zum Einsatz kam. Die Geometrie der Anordnung ist in Abb. 5 gezeigt. Der vom Strichfokus f eines Drehanodengenerators DA ausgehende divergente Primärstrahl trifft auf einen gebogenen Monochromatorkristall M und wird von diesem als konvergenter

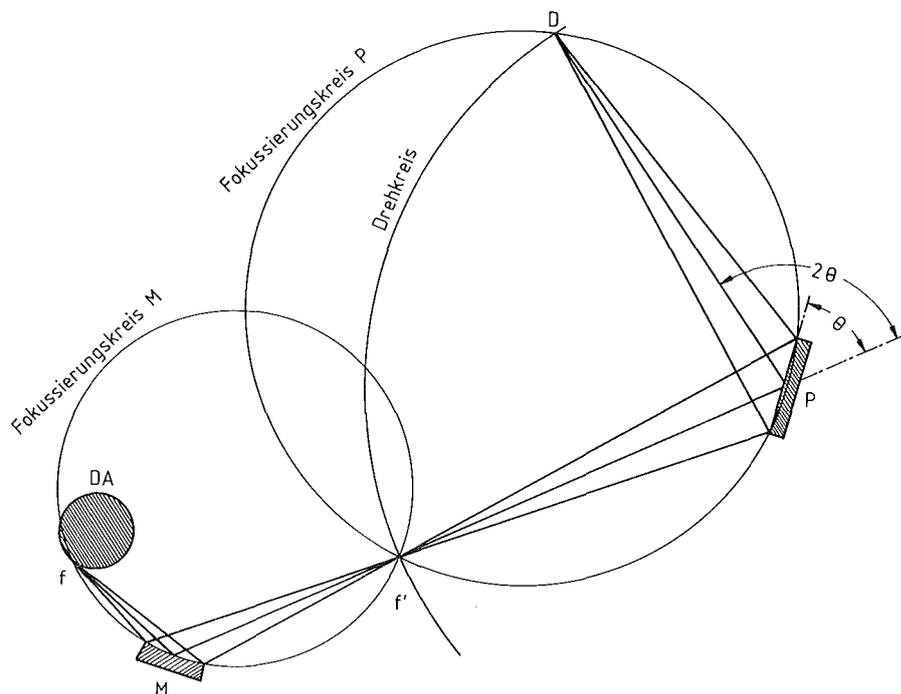


Abb. 5: Geometrie des Zweikreisdiffraktometers mit Bragg-Brentano Beugungsgeometrie unter Verwendung eines Monochromators

monochromatischer Strahl gebeugt. Der Strichfokus des Drehanoden-Röntgengenerators wird dabei auf den Fokuspunkt f' abgebildet. Vom Fokuspunkt f' geht ein divergentes monochromatisches Strahlbündel aus, das von der Probe P gebeugt wird und auf den Detektor D fokussiert wird. Die Abstände vom Fokuspunkt f' zur Probe P und von P zum Detektor D sind dabei gleich und konstant. Die Probe wird so orientiert, daß der Winkel Θ zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche gleich dem Winkel zwischen Probenoberfläche und gebeugtem Strahl ist, d.h. die Probenoberfläche liegt tangential zum Fokussierungskreis. Dies wird dadurch gewährleistet, daß während einer Messung der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit wie die Probe bewegt wird. Bei dieser Beugungsgeometrie sind immer solche Körner in Reflexionsstellung, deren Netzebenen parallel zur Probenoberfläche liegen. Anders orientierte Körner können durch Verkippen der Probe um einen Winkel ψ gegenüber dem einfallenden Strahl bei festgehaltenem Detektor in Reflexionsstellung gebracht werden (rocking curves).

Der Cu-Drehanodengenerator wurde mit einer Leistung von 8-10 kW betrieben. Die Beschleunigungsspannung betrug 40 kV, der von einem Wolframfilament gelieferte Emissionsstrom 200 bzw. 250 mA. Durch die hohe thermische Belastung des Filaments mußte dieses nach maximal 2000 Betriebsstunden ausgetauscht werden. Weiterhin führte der heftige Elektronenbeschuß der Drehanode zu einer Aufrauhung deren Oberfläche und dadurch zu einer stetigen Abnahme der Primärintensität. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde die Oberfläche der Drehanode bei Bedarf nachpoliert. Als Monochromator diente ein gebogener Quarz-Kristall, dessen genaue Justierung eine Trennung der $\text{CuK}\alpha_1$ und $\text{CuK}\alpha_2$ Linien ermöglichte. Die Winkeleinstellung von Probenhalter und Detektor wurde unabhängig von zwei Schrittmotoren bewerkstelligt. Die Positionierung der Schrittmotoren, sowie die Erfassung der vom Detektor gelieferten Rohdaten wurden von einem programmierbaren Mikrocontroller gesteuert. Von diesem wurden die Daten auf einen DG30 Computer der Firma Data General transferiert, wo die Daten analysiert und auf einer Festplatte gespeichert wurden. Die trotz der hohen Primärintensität geringe gestreute Intensität machte eine Meßzeit von 40 s pro Winkelposition notwendig, um eine ausreichende Statistik zu erhalten. Bei einer Schrittweite von 0.04° in 2Θ dauerte eine Messung im Winkelbereich $2\Theta = 34^\circ$ bis 90° daher 15.5 Stunden.

Die Kalibrierung der Linienlagen wurde mit Hilfe einer Si-Pulver Eichpräparates durchgeführt. Zur Kalibrierung der Primärintensität diente eine auf Saphir aufgedampfte Mo-Schicht mit einer Dicke von 5000 Å. Die Auflösung des Diffraktometers wurde mit Hilfe eines Ge-Einkristalls mit einem Durchmesser von 0.4 mm, der als "ideale" Probe angesehen wurde, bestimmt. Es wurden die Reflexe des auf einem Goniometer orientierten Kristalls im Bereich von 27.5° bis 141° in 2θ aufgenommen. Die integrale Breite $\delta 2\theta$ dieser Reflexe dient als Maß für die apparative Verbreiterung und ist in Abb. 6 als Funktion des Beugungswinkels 2θ aufgetragen. Im Bereich zwischen $2\theta = 30^\circ$ und $2\theta = 90^\circ$ läßt sich $\delta 2\theta$ durch ein lineares Gesetz annähern:

$$\delta 2\theta = 0.093^\circ + (2\theta - 30^\circ) \cdot 1.6 \cdot 10^{-4} \quad (5)$$

Diese Beziehung wurde zur Korrektur der gemessenen Linienverbreiterung auf apparative Effekte verwendet, die im nächsten Kapitel beschrieben wird.

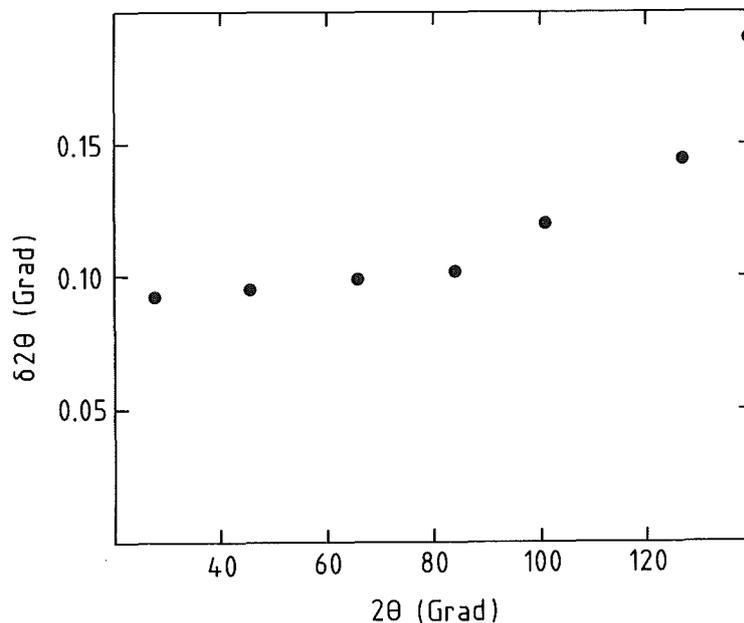


Abb. 6: Auflösung des Zweikreisdiffraktometers als Funktion des Beugungswinkels, bestimmt durch Messung einer als ideal angenommenen Probe

Für eine röntgenographische Charakterisierung der Defektstruktur der implantierten dünnen Schichten war eine möglichst präzise Bestimmung von integralen Linienbreiten und Linienintensitäten notwendig. Die Linienlagen aus den am Zweikreisdiffraktometer gemessenen Spektren wurden nicht zur Auswertung herangezogen, da in dieser Beugungsgeometrie immer nur Körner mit Netzebenen parallel zur Schichtoberfläche in Reflexionsstellung sind und daher eine Trennung von Gitterparameter und homogener elastischer Verzerrung nicht möglich ist.

Ein schwerwiegendes Problem bei einer genauen Bestimmung von integraler Breite und Linienintensität ist die Untergrundkorrektur. Die oft benutzte Methode, das gemessene Linienprofil durch z.B. eine Gaußkurve anzupassen und der Anpassung alle weiteren Parameter zu entnehmen, konnte hier nicht angewandt werden, da die gemessene Linienform für die weitere Auswertung maßgeblich war und durch eine Anpassung nicht verfälscht werden sollte. Zudem konnten die gemessenen Profile weder durch eine reine Gauß- noch durch eine Lorentzkurve beschrieben werden. Der Untergrund wurde daher direkt aus der Messung bestimmt. Das Verfahren soll anhand von Abb. 7 erläutert werden, das den (200) Reflex einer mit 6.3 at.% Ni implantierten Al-Schicht zeigt. Die gemessenen Zählraten in Bereichen der Breite 0.48° in 2θ links und rechts des Reflexes (nicht ausgefüllte Rechtecke in Abb. 7) wurden jeweils gemittelt. Der Untergrund ergab sich daraus aus einer linearen Interpolation der Zählrate zwischen den Mittelpunkten der beiden Bereiche und wurde von der gemessenen Zählrate subtrahiert. Um die Willkür bei der Auswahl der Lage dieser Bereiche zu eliminieren, wurde deren Abstand variiert und für jeden Abstand die integrale Breite und Intensität des Reflexes nach Abzug des Untergrund bestimmt. Mit zunehmendem Abstand der Untergrundbereiche voneinander steigen integrale Breite und Intensität zunächst an und sättigen schließlich bei genügend großen Abständen, wenn der gesamte Reflex erfaßt wird. Die so gefundenen Sättigungswerte von integraler Breite und Intensität wurden für die nachfolgende Auswertung verwendet.

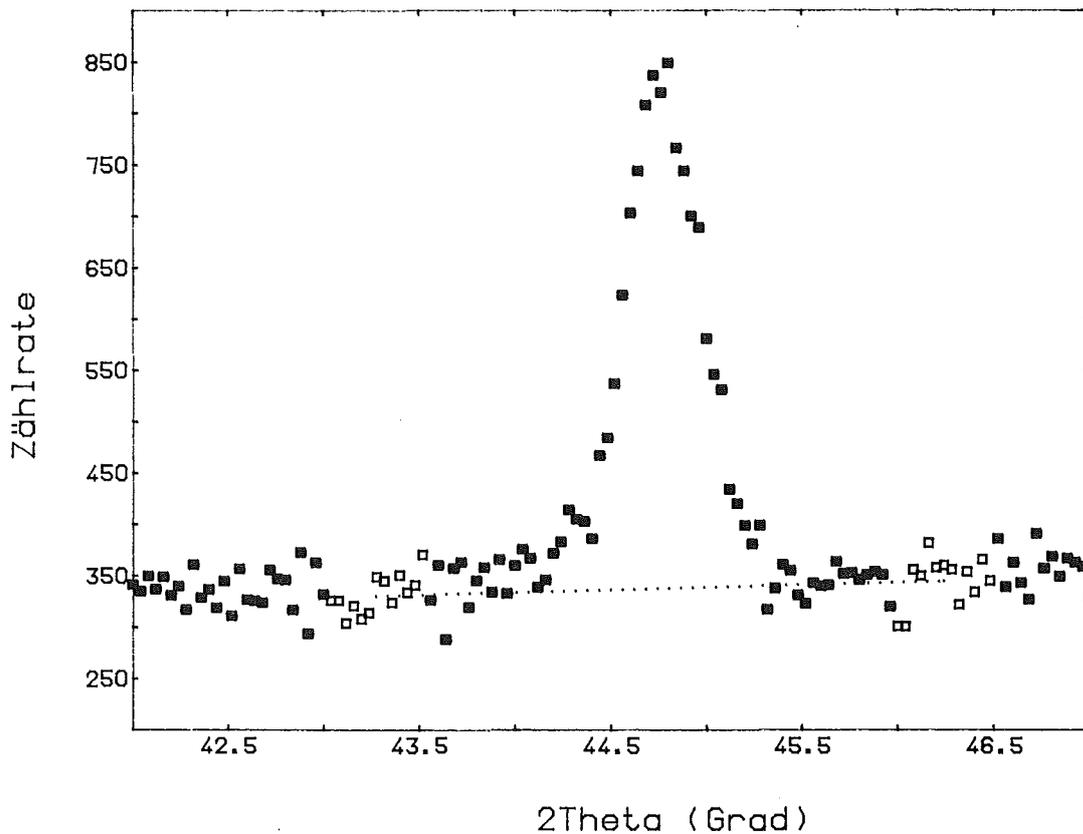


Abb. 7: Korrektur der am Zweikreisdiffraktometer gemessenen Röntgenspektren auf Untergrund (Beispiel). Näheres siehe Text.

2.5 Röntgenographische Untersuchungen der Defektstruktur

Auf der Basis der kinematischen Streutheorie kann gezeigt werden, daß Gitterdefekte zu einer Umverteilung der gestreuten Intensität führen, die im einzelnen von der Natur der Defekte abhängt. Insbesondere kann die Intensität der Bragg-Reflexe abnehmen, sowie deren Linienbreite zunehmen, weiterhin kann diffuse Streuung auftreten /46/. In den folgenden Kapiteln wird beschrieben, wie aus den gemessenen Linienverbreiterungen und -intensitäten Informationen über die Defektstruktur gewonnen wurde.

2.5.1 Linienintensitäten

Die Auswirkung von Defekten auf die gestreute Intensität ist hauptsächlich durch die aus ihrer Ruhelage verschobenen Gitteratome bedingt: Jeder Defekt lenkt die ihn umgebenden Gitteratome je nach Abstand vom Defekt unterschiedlich stark statisch aus. Die dadurch bedingte Abnahme der Intensität der Bragg-Reflexe soll im folgenden quantitativ behandelt werden /42-46,59/.

Es wird ein Gitter mit einem Atom pro Elementarzelle betrachtet. Der Ortsvektor \mathbf{R}_s eines Atoms s läßt sich zerlegen in eine gitterperiodische Komponente \mathbf{R}_{s0} und die Abweichung $\delta\mathbf{R}_s$ davon, die durch die Anwesenheit der Defekte hervorgerufen wird.

$$\mathbf{R}_s = \mathbf{R}_{s0} + \delta\mathbf{R}_s \quad (6)$$

Zur Berechnung der gestreuten Intensität werden die folgenden Annahmen gemacht:

1. Die Defekte sind statistisch über die Gitterplätze verteilt.
2. Die Beiträge verschiedener Defekte zur Verlagerung eines Atoms s überlagern sich vektoriell (Superpositionsprinzip).

Das bedeutet, daß sich $\delta\mathbf{R}_s$ wie folgt schreiben läßt:

$$\delta\mathbf{R}_s = \sum_t c_t \mathbf{u}_{ts} \quad (7)$$

mit:

c_t : Besetzungszahl des Gitterplatzes t mit Defekten. c_t kann 1 oder 0 sein, je nachdem, ob sich am Gitterplatz t ein Defekt befindet oder nicht.

\mathbf{u}_{ts} : Verlagerung des Atoms s , hervorgerufen durch einen Defekt am Ort t .

Die gestreute Intensität I ist dann (bis auf strukturunabhängige Vorfaktoren) gegeben durch:

$$I = \left| \sum_{s=1}^N f_s e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{s0}} e^{i\mathbf{q}\delta\mathbf{R}_s} \right|^2 \quad (8)$$

mit N : Gesamtzahl der streuenden Atome

f_s : Atomformfaktor des Atoms s

\mathbf{q} : Streuvektor

Da die Anzahl N der streuenden Atome groß ist, kann (8) durch einen Mittelwert ersetzt werden, wobei die i.a. sehr kleinen Korrelationen zwischen dem Atomformfaktor f_s und $\delta\mathbf{R}_s$ vernachlässigt werden /46/. Falls im Gitter mehrere Atomsorten mit verschiedenen Atomformfaktoren vorhanden sind und die verschiedenen Atomsorten statistisch über die Gitterplätze verteilt sind, so erhält man:

$$I = \left| \sum_{s=1}^N e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{s0}} \bar{f} e^{-T} \right|^2 \quad (9)$$

mit \bar{f} : Über alle Atome gemittelter Atomformfaktor. Liegt nur eine Atomsorte vor, so ist \bar{f} deren Atomformfaktor.

e^{-T} : Über alle Atome gemittelter Wert von $e^{i\mathbf{q}\delta\mathbf{R}_s}$

Läßt man die durch die Phase von e^{-T} bedingte Verschiebung der Bragg-Reflexe außer acht, die für deren Intensität ohne Belang ist, so kann man die gestreute Intensität I des gestörten Gitters in Abhängigkeit der Streuintensität I_0 des ungestörten Gitters, die sich aus Gleichung (8) ergibt, wenn man alle $\delta\mathbf{R}_s$ gleich null setzt, ausdrücken. Man erhält dann:

$$I = \left(\frac{\bar{f}}{f_o} \right)^2 I_o e^{-2M} \quad (10)$$

mit \bar{f}_o : mittlerer atomarer Formfaktor im ungestörten Gitter
 I_o : Streuintensität des ungestörten Gitters
 e^{-2M} : Betragsquadrat von e^{-T}

Das Problem, die Auswirkung von Defekten auf die Intensitäten der Bragg-Reflexe zu beschreiben, ist damit reduziert auf die Berechnung von e^{-2M} , welches in Analogie zum thermischen Fall **statischer Debye-Waller Faktor** genannt wird. Diese Berechnung ist in der Literatur gut dokumentiert /42-46/, daher soll hier nur das Ergebnis diskutiert werden. Der genaue Ausdruck für M lautet:

$$M = \frac{1}{2} \sum_s \ln \{ 1 + 2c(1-c) [\cos \mathbf{q} \mathbf{u}_s - 1] \} \quad (11)$$

wobei \mathbf{u}_s für die Auslenkung eines Atoms am Ort s durch einen Defekt im Ursprung steht und die Summation über alle Atompositionen durchzuführen ist.

Nach Krivoglaz /46/ lassen sich Defekte in zwei Kategorien einteilen. Für Defekte der ersten Kategorie fallen die statischen Verlagerungen \mathbf{u} mit der Entfernung von Defekt genügend schnell ab, so daß der Ausdruck für M beschränkt bleibt. Im Beugungsbild wird sich dies in einer beugungswinkelabhängigen Abschwächung der Bragg-Reflexe äußern. Defekte der ersten Kategorie umfassen alle Arten von Punktdefekten, sowie Poren und Ausscheidungen von Fremdphasen, sofern deren Abmessungen genügend klein sind.

Für Defekte der zweiten Kategorie divergiert der Ausdruck für M, d.h. die Bragg-Reflexe im Beugungsbild verschwinden, und man beobachtet nur noch diffuse Streuintensität. Lineare Versetzungen gehören im Prinzip zu dieser zweiten Kategorie. Dies setzt jedoch voraus, daß die Versetzungen statistisch verteilt sind, eine Voraussetzung, die i.a. nicht erfüllt ist /60/. Eine Korrelation der

Versetzungen kann die Sachlage entscheidend ändern. Wenn im extremen Fall die Versetzungen wie an Perlenschnüren aneinandergereiht sind, werden sie den Kristall in kleine, kohärent streuende Bereiche (Domänen) zerteilen. Der hauptsächlich beobachtete Effekt im Beugungsbild wird dann eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe sein, die von der Größe der Domänen abhängt /46,59/. Die Linienverbreiterung wird separat in Abschnitt 2.5.2 behandelt werden.

Bei der Behandlung der Abschwächung der Bragg-Reflexe werden aufgrund der o.a. angeführten Argumente im folgenden nur Defekte der ersten Kategorie, insbesondere Punktdefekte, berücksichtigt. Die in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Ergebnisse der Anlaßexperimente an implantierten Schichten werden dieses Vorgehen rechtfertigen.

Der Ausdruck für M in Gleichung (11) läßt sich für verschiedene Grenzfälle vereinfachen: Für kleine Defektkonzentrationen $c \ll 1$ gilt:

$$M \approx c \sum_s (1 - \cos \mathbf{q} \mathbf{u}_s) \quad (12)$$

Falls weiterhin die statischen Verlagerungen \mathbf{u}_s aller Atome hinreichend klein sind, so daß $\mathbf{q} \mathbf{u}_s \ll 1$, kann der Kosinus entwickelt werden, und man erhält:

$$M = \frac{1}{2} c \sum_s (\mathbf{q} \mathbf{u}_s)^2 \quad (13)$$

wie im Fall thermischer Auslenkungen. Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß es zur Erfüllung des Kriteriums "kleiner" Verlagerungen \mathbf{u}_s erforderlich ist, daß die Verlagerungen aller Atome "klein" sind, also auch derjenigen in unmittelbarer Nähe eines Defekts. Die Kleinheit der mittleren quadratischen Auslenkung ist dagegen kein hinreichendes Kriterium für die Gültigkeit der zuletzt durchgeführten Näherung /46/.

In einer *experimentellen* Untersuchung defektbedingter statischer Verlagerungen von Atomen wird die durch das Vorhandensein der Defekte

verursachte Abschwächung der Bragg-Reflexe gemessen, d.h. es werden die integralen Linienintensitäten I und I_0 mehrerer Linien der gestörten und ungestörten Proben ermittelt. In Anlehnung an Gleichung (13) wird dann $-\ln(I/I_0)$ gegen $|q|^2$ aufgetragen (Wilsonplot). Die Steigung m im Wilsonplot ist ein Maß für die statischen Verlagerungen der Atome der gestörten Probe relativ zur ungestörten Probe.

Bisher wurde diskutiert, wie die statischen Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen die gestreute Intensität beeinflussen. Im folgenden wird gezeigt, wie eine teilweise Umwandlung der betrachteten Proben in den amorphen Zustand die Linienintensitäten beeinflusst und wie der *amorphe Volumenanteil* aus den Linienabschwächungen bestimmt werden kann. Eine Änderung der Anzahl der streuenden Atome der betrachteten Phase, wie sie beispielsweise durch Abtragen von Material durch Sputtering während der Ionenimplantation oder durch Umwandlung eines Teils des Materials in eine andere Phase, zum Beispiel durch teilweise Amorphisierung, hervorgerufen werden kann, wird zu einer Abnahme der integralen Linienintensitäten führen. Diese Effekte führen zu einer beugungswinkelunabhängigen Intensitätsabnahme und äußern sich im Wilsonplot daher als Achsenabschnitt b , im Gegensatz zu den statischen Verlagerungen, die wie oben erläutert die Steigung m im Wilsonplot bestimmen. Weiterhin kann durch eine Inkorporation von Fremdatomen auf substitutionellen Gitterplätzen der über alle Gitterplätze gemittelte atomare Formfaktor verändert werden. Dies hat eine weitere Änderung der Linienintensitäten zur Folge, deren Abhängigkeit vom Beugungswinkel bei den hier verwendeten Atomsorten und Beugungswinkeln in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Daher wird nur die Auswirkung der Formfaktoränderung auf den Achsenabschnitt b im Wilsonplot betrachtet. Der Formfaktor der Al-Wirtsgitteratome sei f_{Al} , der der implantierten Fremdatome f_{imp} . Wenn c die Konzentration der Fremdatome ist, von denen ein Bruchteil f_s substitutionelle Gitterplätze einnimmt, dann ist der gemittelte atomare Formfaktor \bar{f} gegeben durch

$$\bar{f} = (1 - cf_s)f_{Al} + cf_s \cdot f_{imp} \quad (14)$$

Da der Formfaktor quadratisch in die Linienintensitäten eingeht (vgl. Gleichung 10), ergibt sich ein durch die Formfaktoränderung bedingter Achsenabschnitt b_f von

$$b_F = -2 \ln \left[1 - c f_s + c f_s \frac{f_{imp}}{f_{Al}} \right] \quad (15)$$

In dieser Arbeit war stets $c f_s \ll 1$. Weiterhin kann für Mn-Atome ($Z = 25$) und Ni-Atome ($Z = 28$) in Al ($Z = 13$) das Verhältnis f_{imp}/f_{Al} näherungsweise gleich 2 gesetzt werden. Dann erhält man in guter Näherung:

$$b_F \approx -2 c f_s \quad (16)$$

Der amorphe Anteil α unter Berücksichtigung von Sputtering berechnet sich dann aus dem auf Formfaktoreinflüsse korrigierten Achsenabschnitt $b' = b - b_F$ wie folgt:

$$\alpha = 1 - e^{-b'} \cdot \frac{1 - c}{1 - s} \quad (17)$$

wobei s der abgesputterte Volumenanteil des Materials ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Steigung m im Wilsonplot ein Maß für die statischen Verlagerungen der Atome darstellt, während aus den Achsenabschnitt b der amorphe Anteil α gewonnen werden kann. Ein Beispiel für einen derartigen Wilsonplot zeigt Abb. 8 für den Fall einer mit 6.6 at% Mn implantierten Al-Schicht. Die durch die Punkte gelegte Gerade wurde mittels linearer Regression bestimmt, wobei die Punkte, die jeweils einen Braggreflex repräsentieren, entsprechend der Zählstatistik mit der Quadratwurzel der jeweiligen integralen Linienintensitäten gewichtet wurden.

Ein großer Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist, daß Faktoren, die die gestreute Intensität beeinflussen, wie z.B. Absorption oder beugungswinkelabhängige Faktoren, durch die Bildung des Quotienten I / I_0 , eliminiert werden. Auch eine eventuell vorhandene bevorzugte Orientierung der Kristallite in einer polykristallinen Probe ist ohne Belang, wobei allerdings vorausgesetzt werden muß, daß diese durch die Ionenimplantation nicht verändert wird.

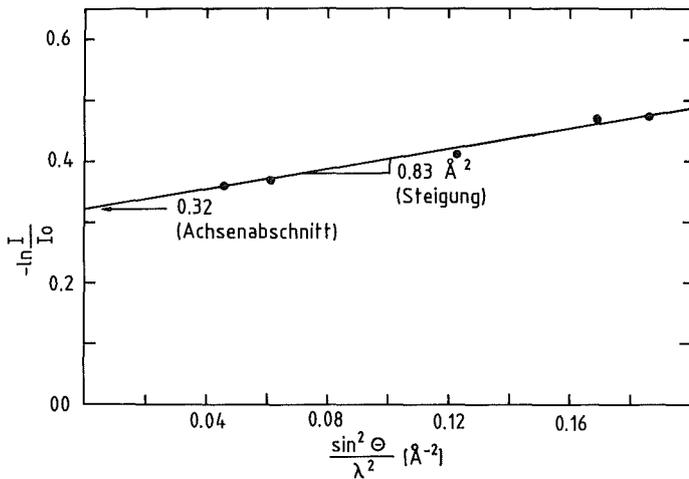


Abb. 8
 Logarithmisches Verhältnis der Linienintensitäten vor und nach der Implantation von 6.6 at% Mn aufgetragen gegen $\sin^2\theta/\lambda^2$ (Wilsonplot). Die Steigung im Wilsonplot ist ein Maß für die statischen Verlagerungen der Atome, der Achsenabschnitt ein Maß für den amorphen Volumenanteil

2.5.2 Linienverbreiterung

Das Röntgenbeugungsdiagramm idealer polykristalliner Proben mit genügend großen, verzerrungsfreien Körnern sollte im Prinzip aus einem Satz extrem scharfer Linien bestehen (Breite im Bereich Bogensekunden). In der Praxis tritt jedoch fast immer eine Verbreiterung der Linien auf, die auf folgende Ursachen zurückzuführen ist /61/ :

Ein Beitrag zur gemessenen Linienverbreiterung ist apparativ bedingt. Bei kleinen Beugungswinkeln spielen dabei hauptsächlich Abbildungsfehler, wie die Winkeldivergenz des Primärstrahls, die ebene Probenoberfläche, die Breite der Schlitzblende am Detektor etc. eine Rolle, während bei hohen Beugungswinkeln die spektrale Breite der Primärstrahlung zum Tragen kommt.

Die eigentlich interessante Größe ist die verbleibende Linienverbreiterung, die auf den Realbau der betrachteten Probe zurückzuführen ist. Als mögliche Ursache der probenbedingten Linienverbreiterung kommen dabei in Frage:

1. Das Probenmaterial besteht aus vielen kleinen kohärent streuenden Domänen ("Kristalliten"), die gegeneinander leicht verkippt sind, so daß sich die von verschiedenen Domänen gestreute Strahlung inkohärent überlagert. Dieser Fall tritt schon bei sehr kleinen Verkippfungswinkeln auf, wie sie z.B. durch ein Versetzungsnetzwerk zustande kommen. Daher ist die Größe der so definierten Domänen i.a. kleiner als die Korngröße /46,62/.
2. Die einzelnen Domänen sind verzerrt, d.h. die Atome in den Domänen sind statisch verlagert. Da dies wie besprochen zu einer Abnahme des Bragg-Anteils der gestreuten Intensität führt, muß aus Energieerhaltungsgründen diffuse Streuung auftreten. Die Intensitätsverteilung der diffusen Streuung hat Maxima an den Positionen im reziproken Raum, wo auch die Bragg-Reflexe auftreten. Diese Maxima haben eine endliche Breite, die von den Verzerrungen in den Domänen abhängig ist /46/ .

Bei einer experimentellen Bestimmung der Linienverbreiterung steht man vor dem Problem, daß die o.e. Effekte simultan auftreten und die gemessene Verbreiterung eine Überlagerung der individuellen Beiträge ist. Im Prinzip ist es möglich, durch Verwendung einer "idealen" Probe das apparativ bedingte Linienprofil experimentell zu bestimmen und mittels einer von Stokes beschriebenen Methode /63/ durch Entfaltung von dem gemessenen Linienprofil abzutrennen. Die dabei auftretenden Fouriertransformationen lassen sich jedoch nur bei sehr guter Statistik mit hinreichender Genauigkeit durchführen, eine Voraussetzung, die bei den beschriebenen Experimenten nicht erfüllbar war. Daher mußte auf eine vereinfachte Methode, die ausführlich von Klug und Alexander /61/ beschrieben wurde, zurückgegriffen werden. In dieser Methode wird die integrale Breite eines Reflexes (Fläche dividiert durch Höhe) als Maß für dessen Verbreiterung verwendet. Um die Verbreiterungen, die durch die einzelnen Beiträge zustandekommen, zu bestimmen, müssen Annahmen über die Linienform der Einzelbeiträge gemacht werden. Vergleichende Untersuchungen /61/ haben gezeigt, daß die mit dieser Methode bestimmten Werte von Domänengröße und Verzerrung gut mit den durch eine Fourieranalyse ermittelten Werten übereinstimmen.

Zur Ermittlung der probenbedingten Verbreiterung wird zunächst die apparativ bedingte Verbreiterung abgetrennt. Dazu wird die "parabolische Beziehung" /64/ zwischen den integralen Breiten verwendet:

$$\frac{(\delta 2\Theta)_p}{(\delta 2\Theta)_{exp}} = 1 - \frac{(\delta 2\Theta)_{app}^2}{(\delta 2\Theta)_{exp}^2} \quad (18)$$

mit $(\delta 2\Theta)_{exp}$: experimentell bestimmte integrale Breite
 $(\delta 2\Theta)_{app}$: apparativ bedingte integrale Breite
 $(\delta 2\Theta)_p$: probenbedingte integrale Breite

wobei die integralen Breiten in rad 2Θ zu nehmen sind. Die probenbedingte integrale Breite setzt sich wiederum aus einem Beitrag der Verzerrungen und einem der Domänengröße zusammen. Um diese beiden Größen quantitativ zu bestimmen, ist es erforderlich, die Verbreiterung, den jeder Einzeleffekt zur Folge hat, zu kennen. Weiterhin müssen Annahmen hinsichtlich des Linienprofils der Verbreiterung durch jeden der beiden Effekte gemacht werden.

Die integrale Breite $(\delta 2\Theta)_D$, die nur durch kleine Domänengröße hervorgerufen wird, ist durch die Scherrer-Formel /65/ gegeben:

$$(\delta 2\Theta)_D = \frac{K\lambda}{L \cos\Theta} \quad (19)$$

mit: $(\delta 2\Theta)_D$: integrale Breite in rad 2Θ durch kleine Domänengröße
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 L : lineare Abmessung der Domänen
 Θ : Beugungswinkel
 K : numerischer Faktor der Größenordnung 1, der von der Gestalt der Domänen abhängig ist.

Die integrale Breite $(\delta 2\Theta)_V$, die nur durch Verzerrungen hervorgerufen wird, ist nach Wilson /66/ gegeben durch:

$$(\delta 2\theta)_V = 4e \tan\theta \quad (20)$$

mit: $(\delta 2\theta)_V$: integrale Breite in rad 2θ durch Verzerrungen
 e : Maß für die Verzerrung (Dehnung) des Gitters

Im allgemeinen wird angenommen, daß sich die durch kleine Domänengröße verursachte Verbreiterung gut durch ein Lorentzprofil beschreiben läßt, während Linienverbreiterung durch Verzerrungen eher durch ein Gaußprofil beschrieben werden kann /61/. Unter diesen Annahmen und unter Verwendung der verschiedenen Abhängigkeiten von Beugungswinkel lassen sich $(\delta 2\theta)_D$ und $(\delta 2\theta)_V$ und damit die Domänengröße L und die Verzerrung e ermitteln, wenn die gesamte probenbedingte integrale Breite $(\delta 2\theta)_p$ für verschiedene Ordnungen eines Reflexes ermittelt wurde. Im Fall kubischer Symmetrie, wie sie

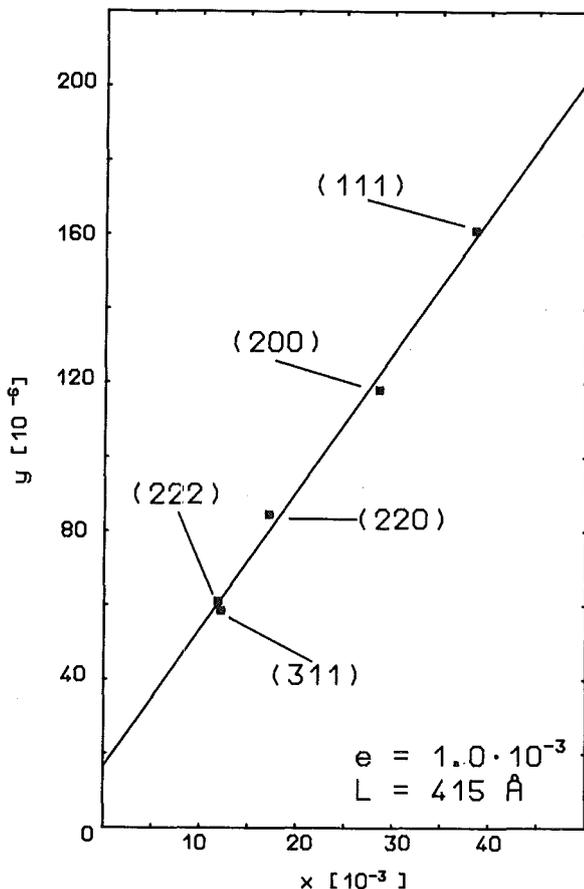


Abb. 9:
 Bestimmung der Domänengröße L
 und der Gitterverzerrung e aus
 gemessenen Linienverbreiterungen.
 $y = (\delta 2\theta)_p^2 / \tan^2\theta$;
 $x = (\delta 2\theta)_p / (\tan\theta \sin\theta)$

hier vorliegt - Al hat fcc-Struktur - können auch unterschiedlich indizierte Reflexe herangezogen werden. Die zur Bestimmung von L und e verwendete Beziehung lautet dann:

$$\frac{(\delta 2\Theta)_p^2}{\tan^2\Theta} = \frac{K\lambda}{L} \left[\frac{(\delta 2\Theta)_p}{\tan\Theta \sin\Theta} \right] + 16e^2 \quad (21)$$

Eine Auftragung von $(\delta 2\Theta)_p^2/\tan^2\Theta$ gegen $(\delta 2\Theta)_p/(\tan\Theta \sin\Theta)$ ergibt daher eine Gerade mit Steigung $K\lambda/L$ und Achsenabschnitt $16e^2$. Da der Gestaltsfaktor K nur wenig von 1 verschieden ist, wird er normalerweise gleich 1 gesetzt. Ein Beispiel für eine derartige Auftragung zeigt Abb. 9 für den Fall einer mit 1.5 at% implantierten Al-Schicht. Die durch die Punkte gelegte Gerade wurde mittels linearer Regression bestimmt.

2.6 Rutherford-Rückstreuung

Die Rutherford-Rückstreuung (RBS) ist besonders geeignet, zerstörungsfrei die Dicke und die chemische Zusammensetzung dünner Schichten oder oberflächennaher Bereiche zu bestimmen. Weiterhin können Konzentrationsprofile einzelner Elemente als Funktion der Tiefe in mehrkomponentigen Schichten bestimmt werden. Diese Information wurde in dieser Arbeit benötigt, um die Reinheit der Schichten nach der Deposition zu bestimmen, das Tiefenprofil der implantierten Ionen auf Homogenität zu überprüfen und den durch die Implantation abgesputterten Anteil zu ermitteln. Daher wurden RBS-Messungen an den dünnen Schichten nach der Deposition und nach jedem Implantationsschritt vorgenommen. Nachfolgend werden kurz die experimentelle Anordnung sowie einige theoretische Grundlagen der Rückstreuanalyse beschrieben [67].

2.6.1 Experimentelles

Ein von einem Van de Graaff-Beschleuniger gelieferter paralleler, monoenergetischer Strahl von $^4\text{He}^+$ -Teilchen mit einer Energie von 2 MeV und einem Strahldurchmesser von 1 mm trifft unter senkrechtem Einfall auf die zu untersuchende Probe (Target). Die $^4\text{He}^+$ -Teilchen dringen in den oberflächennahen Bereich des Targets ein und werden von dessen Atomen gestreut. Ein Teil

der rückgestreuten Ionen wird von einem Oberflächensperrschichtzähler, der unter einem Winkel von 165° gegen die Einfallsrichtung angeordnet ist und einen Raumwinkel von 4.6 msterad umfaßt, registriert. Der Ladungspuls ist dabei der Energie der registrierten Ionen proportional. Die vom Detektor gelieferten Pulse werden verstärkt und digitalisiert und von einem Data General Nova 3 Computer weiterverarbeitet und gespeichert. Die Energieauflösung des Gesamtsystems Detektor und Elektronik liegt bei etwa 20 keV . Die Anzahl der auf die Probe aufgetroffenen Ionen wurde durch Integration des auf die Probe geflossenen Stroms bestimmt, wobei die Proben zur Unterdrückung von Sekundärelektronen von einem negativ vorgespannten Faraday-Becher umgeben sind.

Die gesamte Anordnung befand sich in einer UHV-Kammer, deren erreichter Enddruck kleiner als 10^{-6} mbar war. Der ${}^4\text{He}^+$ -Strom wurde auf 20 nA begrenzt, um eine lokale Erwärmung der Proben durch den Strahl zu vermeiden. Bei einer auf die Probe geflossene Gesamtladung von $24 \mu\text{C}$ dauerte eine Messung 20 min . Die Strahlführung ist schematisch in Abb. 10 gezeigt.

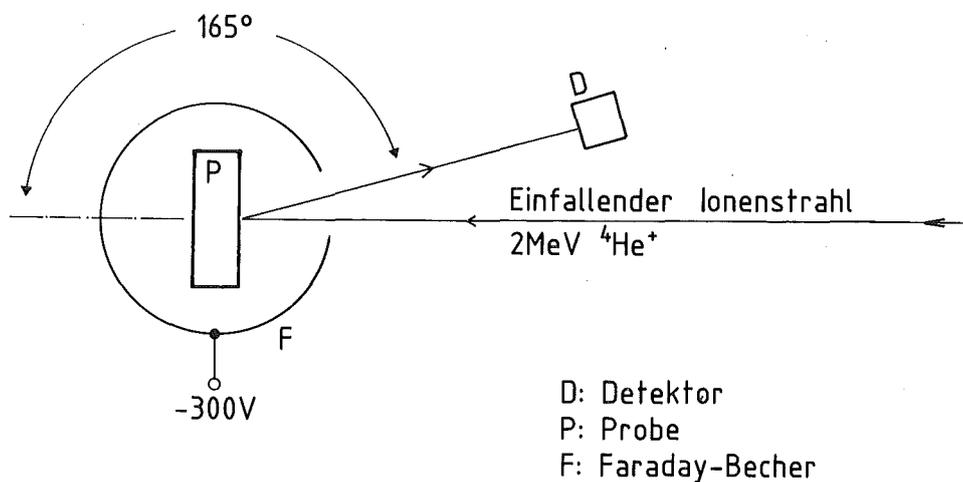


Abb. 10: Schemazeichnung der experimentellen Anordnung zur Rutherford-Rückstreuung

2.6.2 Grundlagen der Rückstreuanalyse

Elastischer Stoß

Die Energie E_1 der rückgestreuten Teilchen hängt von deren Energie vor dem Stoß E_0 , ihrer Masse M_1 , der Masse des Stoßpartners M_2 und dem Streuwinkel Θ ab. Im Laborsystem gilt:

$$E_1 = K E_0 \quad (22)$$

mit:

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + M_1 \cos \Theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (23)$$

K wird kinematischer Faktor genannt.

Die Abhängigkeit des kinematischen Faktors von M_2 , der Masse des streuenden Atoms läßt sich zur **Massentrennung** ausnutzen: Bei festen Werten von E_0 , M_1 und Θ ist die Energie E_1 der rückgestreuten Teilchen nur von der Masse M_2 des Stoßpartners abhängig. Eine Energieanalyse der rückgestreuten Teilchen erlaubt daher eine Bestimmung der Massen der im Target vorhandenen Atome. Da die Empfindlichkeit der Massentrennung, also dE_1/dM_2 , umso höher ist, je weniger Θ von 180° verschieden ist, werden bevorzugt große Streuwinkel verwendet ("Rückstreuung").

Die Wechselwirkung zwischen den einfallenden Ionen und den Targetatomen besteht im wesentlichen aus der Coulomb-Abstoßung der beteiligten Atomkerne. Daher ist der Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung gegeben durch die Rutherford'sche Streuformel, die im Laborsystem folgende Form hat:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2)\sin\Theta)^2]^{1/2} + \cos\Theta\}^2}{[1 - ((M_1/M_2)\sin\Theta)^2]^{1/2}} \quad (24)$$

mit: $d\sigma/d\Omega$: Differentieller Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung

Z_1 : Ordnungszahl des einfallenden Ions

Z_2 : Ordnungszahl des streuenden Atoms

e : Elementarladung

E : Energie des Ions unmittelbar vor dem Stoß

Die Größenordnung des differentiellen Streuquerschnitts wird hauptsächlich von dem Faktor $(Z_1 Z_2 e^2 / 4E)^2$ bestimmt. Dies bedeutet, daß $(d\sigma/d\Omega)$ in etwa proportional zu $(Z_2)^2$ ist. Die Nachweisempfindlichkeit steigt also etwa quadratisch mit der Ordnungszahl der nachzuweisenden Atomsorte an.

Unter der Voraussetzung, daß der vom Detektor erfaßte Raumwinkel Ω klein ist, kann zur Berechnung der Rückstreuerausbeute H , also der Gesamtzahl der auf den Detektor auftreffenden rückgestreuten Teilchen, ein über Ω gemittelter Wert σ des differentiellen Wirkungsquerschnitts verwendet werden:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (25)$$

Die Rückstreuerausbeute H ist dann in guter Näherung gegeben durch:

$$H = \sigma \Omega (Q/e)(Nt) \quad (26)$$

mit: Q : auf das Target geflossene Ladung

e : Elementarladung

N : Anzahl der Targetatome pro Volumeneinheit

t : Tiefenbereich, aus dem gestreut wird

Tiefenskalierung

Ein in das Target eindringendes Ion verliert Energie durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Targets. Der spezifische Energieverlust pro Einheitstiefe dE/dx hängt von der verwendeten Ionensorte, Zusammensetzung und Dichte des Targetmaterials und der Ionenenergie selbst ab. In dünnen Schichten kann die Oberflächennäherung verwendet werden, wobei die Energieabhängigkeit des Energieverlusts vernachlässigt wird. Damit ist der Energieverlust auf dem Einfallsweg ΔE_{ein} bis zur Tiefe x gegeben durch

$$\Delta E_{\text{ein}} = x \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (27)$$

wobei entsprechend der Oberflächennäherung dE/dx bei der Energie E_0 genommen wird. Für ein in der Tiefe x rückgestreutes Teilchen gilt entsprechend für den Energieverlust auf dem Ausfallsweg

$$\Delta E_{\text{aus}} = \frac{x}{\cos\Phi} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \quad (28)$$

wobei $\Phi = 180^\circ - \Theta$ und der Energieverlust angenähert bei der Energie KE_0 genommen wird. Die Energiedifferenz ΔE zwischen Teilchen, die an der Oberfläche gestreut wurden, und solchen, die in einer Tiefe x gestreut wurden, ist somit

$$\Delta E = KE_0 - \left[KE_0 - x \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \right] - \frac{x}{\cos\Phi} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \quad (29)$$

oder kürzer:

$$\Delta E = \left[K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos\Phi} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \right] \cdot x \quad (30)$$

Der Energieverlust dE/dx hängt von der atomaren Dichte N ab. Der durch

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (31)$$

definierte Bremsquerschnitt ist dagegen ein reiner Materialparameter und unabhängig von der atomaren Dichte. Einsetzen in Gleichung (30) liefert

$$\Delta E = [K \varepsilon_{ein} + \frac{1}{\cos\Phi} \varepsilon_{aus}] N x \quad (32)$$

Unter Verwendung von

$$[\varepsilon] = K \varepsilon_{ein} + \frac{1}{\cos\Phi} \varepsilon_{aus} \quad (33)$$

kann man abgekürzt schreiben:

$$\Delta E = [\varepsilon] N x \quad (34)$$

$[\varepsilon]$ heißt Bremsquerschnittfaktor oder ε -Faktor. Diese Beziehung ist Ausdruck der Tatsache, daß mit der Rückstreutechnik nur die Flächenbelegung der Atome, also das Produkt von Schichtdicke und atomarer Dichte, nicht aber die Dicke isoliert bestimmt werden kann. Gleichung (34) läßt sich dennoch zur Tiefenskalierung verwenden, wenn ein Wert von N angenommen wird. Im allgemeinen nimmt man den Wert des kompakten Materials. Unter dieser Annahme ist auch die Bestimmung der **Schichtdicke** möglich. Werte der Bremsquerschnitte werden durch halbempirische Polynomfits approximiert. Die Polynomkoeffizienten liegen in tabellierter Form vor /68/.

Mehrkomponentige Targets

In mehrkomponentigen Targets müssen die obigen Beziehungen verallgemeinert werden. In einem Target der Zusammensetzung $A_m B_n$ ist der Bremsquerschnitt ε^{AB} nach der Bragg'schen Regel gegeben durch

$$\varepsilon^{AB} = m \varepsilon^A + n \varepsilon^B \quad (35)$$

In Analogie dazu lassen sich verallgemeinerte ε -Faktoren $[\varepsilon]_A^{AB}$ und $[\varepsilon]_B^{AB}$ definieren. Damit gilt für den Energieverlust ΔE_A von Teilchen, die in einem Target der Zusammensetzung $A_m B_n$ von einem A-Atom rückgestreut wurden:

$$\Delta E_A = [\varepsilon]_A^{AB} N^{AB} x \quad (36)$$

Für Teilchen, die von einem B-Atom rückgestreut wurden, gilt entsprechend:

$$\Delta E_B = [\varepsilon]_B^{AB} N^{AB} x \quad (37)$$

wobei N^{AB} die gesamte atomare Dichte ist und die ε -Faktoren $[\varepsilon]_A^{AB}$ und $[\varepsilon]_B^{AB}$ bei bekannter Zusammensetzung $A_m B_n$ aus den ε^{AB} berechnet werden können.

Die Zusammensetzung kann aus dem Höhenverhältnis der Rückstreusignale der beiden Elemente A und B bestimmt werden. Wenn H_A und H_B die Rückstreuerausbeuten von Element A bzw. B sind, dann gilt:

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\sigma_A(E_o)}{\sigma_B(E_o)} \cdot \frac{[\varepsilon]_A^{AB}}{[\varepsilon]_B^{AB}} \cdot \frac{m}{n} \quad (38)$$

wobei die Wirkungsquerschnitte σ_A und σ_B und die beiden ε -Faktoren entsprechend der Oberflächennäherung für $E = E_o$ (Einfallenergie) berechnet werden. Das Verhältnis $[\varepsilon]_A^{AB}/[\varepsilon]_B^{AB}$ ist in guter Näherung gleich eins, so daß m/n direkt aus dem Höhenverhältnis und den Wirkungsquerschnitten berechnet werden kann.

Als Beispiel ist in Abb. 11 das Rückstreupektrum einer mit Mn implantierten Al-Schicht gezeigt. Aus der Form des Mn-Signals ist deutlich zu sehen, daß die Mn-Verteilung in der Tiefe weitgehend homogen ist. Erst ab einer Tiefe, die der Schichtdicke entspricht, also schon im Substrat, nimmt die Mn-Konzentration ab. Aus dem Höhenverhältnis der Signale von Mn und Al wurde eine Mn-Konzentration von 5,7 at% ermittelt.

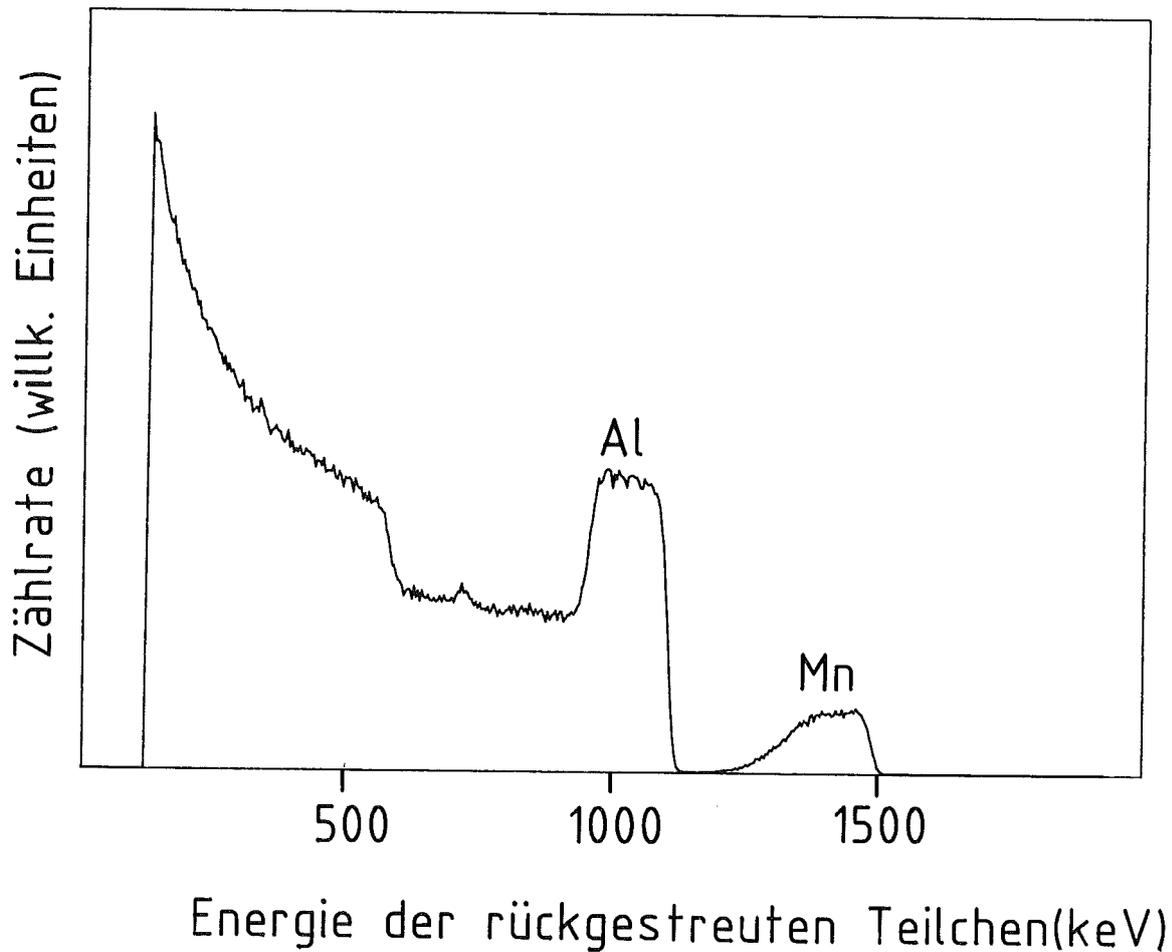


Abb. 11: Rutherford-Rückspektrum einer mit 5.7 at% Mn implantierten dünnen Al-Schicht. Energie der einfallenden α -Teilchen: 2 MeV

Auf der niederenergetischen Seite des Al-Signals werden Teilchen registriert, die von Al-Atomen des Substrats (Al_2O_3) rückgestreut wurden. Bei einer Energie von ~ 720 keV erscheint ein schwacher Peak, der vom Sauerstoff aus einer dünnen Oxidschicht an der Schichtoberfläche herrührt. Die Kante bei ~ 560 keV kommt durch den Sauerstoff im Substrat zustande. Das Abschneiden bei kleinen Energien ist apparativ bedingt.

2.6.3 Bestimmung des durch Ionenimplantation abgesputterten Anteils

Wird eine Schicht mit Ionen implantiert, so ändert sich die Anzahl der Atome N in der Schicht, einfach weil Atome hinzugefügt werden. Es kann aber durch den Ionenbeschuß auch zu einem teilweisen Abtragen der Schicht kommen. Dieser Effekt und seine quantitative Bestimmung durch Rückstreuanalyse wird im folgenden am Beispiel Mn-implantierter Al-Schichten diskutiert.

Die Flächenbelegung der Atome (Nt) , d.h. das Produkt aus atomarer Dichte und Schichtdicke vor der Implantation sei $(Nt)_o$. Durch die Implantation werde die Zusammensetzung der Schicht homogen von Al nach $Al_{1-x}Mn_x$ geändert. Die Flächenbelegung aller Atome, Al und Mn, nach der Implantation $(Nt)_x$ ist dann

$$(Nt)_x = (Nt)_o \cdot \frac{1-s}{1-x} \quad (39)$$

wobei s der Anteil der durch Sputtering abgetragenen Atome ist. Die Flächenbelegungen sind aber gemäß Gleichung (36) gegeben durch:

$$(Nt)_x = \frac{\Delta E_{Al}^{Al_{1-x}Mn_x}}{[E]_{Al}^{Al_{1-x}Mn_x}} \quad (40)$$

wobei ΔE_{Al} jetzt für den Energieverlust über die gesamte Schichtdicke d.h. für die Breite des Al-Signals steht. Der abgesputterte Anteil s ergibt sich somit zu

$$s = 1 - \frac{\Delta E_{Al}^{Al_{1-x}Mn_x} [E]_{Al}^{Al}}{\Delta E_{Al}^{Al} [E]_{Al}^{Al_{1-x}Mn_x}} (1-x) \quad (41)$$

Der untere Index zeigt jeweils an, daß von Al-Atomen rückgestreute Teilchen betrachtet werden, während der obere Index dazu dient, zwischen Rückstreuung an der nicht implantierten (Al) bzw. implantierten ($Al_{1-x}Mn_x$) Schicht zu unterscheiden.

Im hier betrachteten Fall Mn-implantierter Al-Schichten wurde gefunden, daß eine Erhöhung der Mn-Konzentration durch Implantation um 1 at% eine Abtragung von etwa 1% der Schicht zur Folge hatte.

2.7 Channeling

Bei der Behandlung der Rückstreutechnik im vorigen Abschnitt war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die Targetatome regellos angeordnet sind. Diese Bedingung ist im Sinne der Rückstreuung erfüllt, wenn das Target entweder amorph ist oder aus vielen kleinen, willkürlich orientierten Kristalliten besteht. Bei der Verwendung **einkristalliner** Targets kann ein neuer Effekt auftreten, wenn eine Richtung hoher kristallographischer Symmetrie parallel zum einfallenden Strahl liegt. Dieser Gitterführungs- oder Channeling-Effekt besteht darin, daß die einfallenden Ionen durch eine Reihe korrelierter Stöße mit kleinen Ablenkwinkeln in einem "Kanal" geführt werden, wenn ihr Einfallswinkel gegen die Atomreihen, die den Kanal bilden, klein wird. Dabei erreicht die Reichweite der Ionen wesentlich höhere Werte als in einem Target mit regelloser Atomanordnung. Gleichzeitig nimmt die Rückstreuerausbeute drastisch ab, auf typisch etwa 2-5% der Ausbeute eines gleichartig zusammengesetzten Targets mit regelloser Atomanordnung /69/.

Der Channelingeffekt kann dazu benutzt werden, die Gitterplatzbesetzung von Fremdatomen zu bestimmen sowie amorphe Oberflächenschichten und andere Störungen des Kristallgitters zu analysieren. Die Auswirkung verschiedener Störungen des Kristallgitters auf die gemessenen Rückstreuenspektren ist schematisch in Abb. 12 gezeigt /57/. In einem perfekten Kristall (a) werden die Teilchen gechannelt und kommen tief im Kristall zur Ruhe, die Rückstreurrate sinkt drastisch. Sind Gitteratome in einem gestörten Kristall weit in einen Kanal hinein verlagert (b), so kann an ihnen direkte Rückstreuung auftreten. Ist die Konzentration solcher verlagelter Atome groß genug, so erscheint im Rückstreuenspektrum ein Peak. Durch die Wechselwirkung mit Atomen in Defektzonen (Einzeldefekte oder Cluster) kann ein gechanneltes Teilchen einen Stoß auch so erleiden, daß es dadurch zunächst aus dem Kanal geworfen wird (c, Dechanneling) und sich danach in willkürlicher Richtung im Kristall bewegt und rückgestreut werden kann.

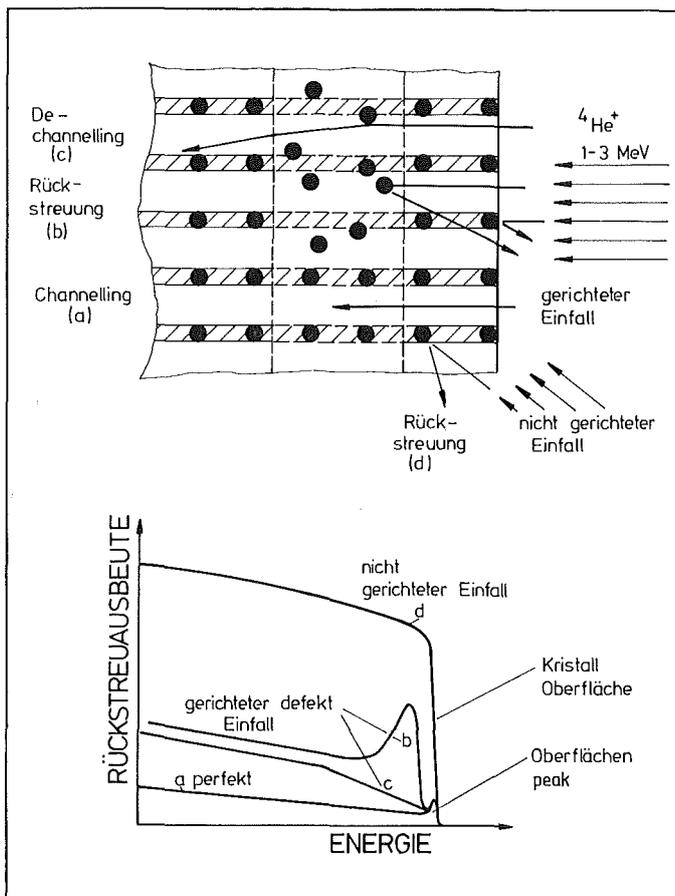


Abb. 12: Schematische Darstellung zur Defektanalyse mit Hilfe des Channelingeffektes. Die für verschiedene Defekt-konfigurationen (oben) zu erwartenden Rückstreuenspektren sind im unteren Teil der Abbildung gezeigt /57/.

2.7.1 Experimentelles

Hochreine, in $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientierte Aluminiumeinkristalle in Stabform mit 5 mm Durchmesser wurden als Ausgangsmaterial verwendet. Die Einkristalle wurden mittels einer Säuresäge (verdünnte Salzsäure) in ca. 5 mm dicke Scheiben zerschnitten. Vor dem Experiment wurden die Kristalle elektrochemisch geätzt und danach in reinem Methanol und Äthanol gereinigt, um eine möglichst gute Oberflächenqualität zu erhalten. Der so präparierte Kristall wurde auf ein Zweiachsengoniometer montiert, das zur Messung in eine UHV-Kammer eingebaut wurde. Die Orientierung der Proben erfolgte über zwei Schrittmotoren, die von einem Computer gesteuert wurden, und wurde ebenfalls vom Computer über Winkelkodierer überprüft. Die Reproduzierbarkeit der Orientierung betrug 0.02° für Rotation des Goniometers um eine vertikale Achse und 0.25° für Rotation um die horizontale Probenachse /70/. Der Nachweis der rückgestreuten Teilchen und die weitere Datenverarbeitung erfolgte genau

wie es bereits für die Rückstreuung beschrieben wurde. Das Zweiachsengoniometer ist mit einem Kryostaten ausgestattet, der es erlaubt, die Proben wahlweise auf 77 K oder 4,2 K zu kühlen. In dieser Arbeit wurden die Kristalle entweder bei Raumtemperatur oder der Temperatur des flüssigen Stickstoffs implantiert und gemessen.

Die Anordnung der UHV-Kammer und der beiden Strahlführungssysteme ist schematisch in Abb. 13 gezeigt. Die Probe ist im Schnittpunkt der Strahlachsen des 2 MeV Van de Graaff-Beschleunigers, der die zur Channelinganalyse erforderlichen $^4\text{He}^+$ -Teilchen liefert und des 300 keV Ionenbeschleunigers, der für die Ionenimplantationen verwendet wurde, angeordnet. Daher ist es möglich, *in-situ* Channelinganalysen an implantierten Einkristallen durchzuführen.

In dieser Arbeit wurden die $\langle 110 \rangle$ -orientierten Al-Einkristalle mit monoenergetischen 200 keV Mn^+ -Ionen implantiert. Die Kristalle wurden dabei entweder auf Raumtemperatur oder der Temperatur des flüssigen Stickstoffs

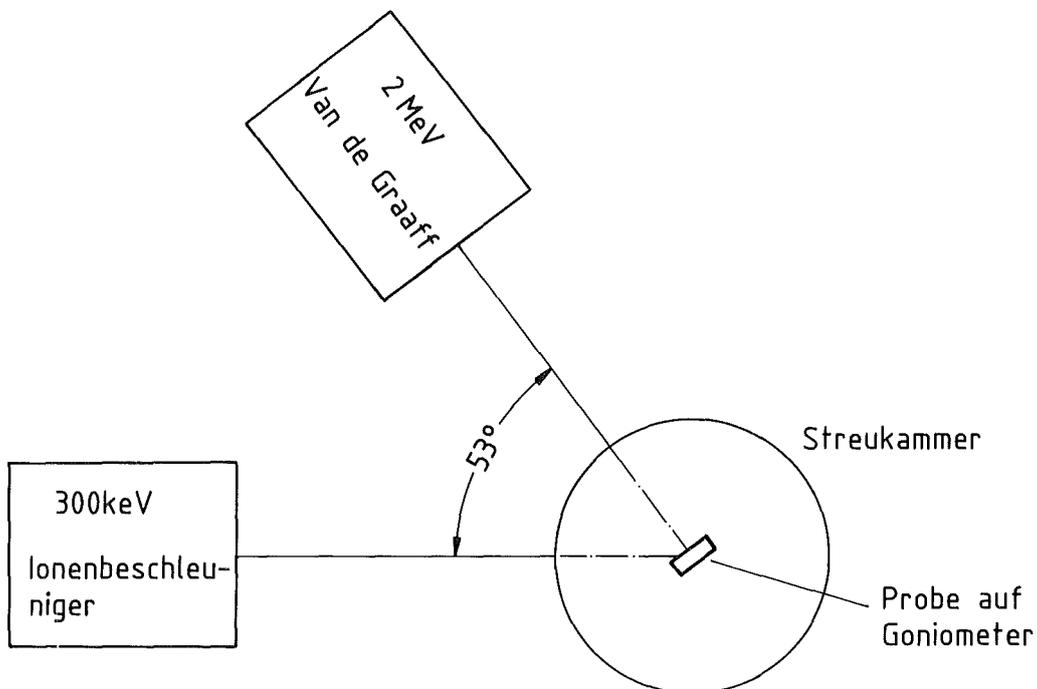


Abb. 13: Anordnung der Streukammer und der Strahlführungssysteme für die Channelingexperimente (Schema).

gehalten. Um eine Erwärmung der Kristalle zu vermeiden, wurde die Ionenstromdichte auf $1.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ begrenzt.

Während der Implantation wurde der Kristall ständig gedreht, um ein eventuelles Channeln der implantierten Ionen zu vermeiden. Nach jeder Implantation wurden *in-situ* Channelingexperimente mit 2 MeV $^4\text{He}^+$ -Teilchen durchgeführt. Der verwendete $^4\text{He}^+$ -Strom war dabei 20 nA, und das Vakuum in der Kammer war stets besser als 3×10^{-7} mbar. Channelingmessungen wurden jeweils orientiert, d.h. mit der $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum einfallenden Strahl und nicht orientiert, durch dauernde Drehung des Kristalls um eine Achse, die mit dem einfallenden Strahl einen genügend großen Winkel einschließt, durchgeführt. Weiterhin wurden Ausbeutekurven in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel ψ der $\langle 110 \rangle$ -Richtung gegen den einfallenden Strahl aufgenommen (Scans).

2.7.2 Quantitative Auswertung

Die Channeling-Messungen wurden in dieser Arbeit eingesetzt, um die Gitterplatzbesetzung der implantierten Mn^+ - und Ni^+ -Ionen im Al-Wirtsgitter zu bestimmen. Weiterhin wurde der amorphe Anteil in dem Bereich der Einkristalle, wo die implantierten Ionen zur Ruhe kamen, mittels Channeling bestimmt. Dies stellt eine Ergänzung zu der röntgenographischen Bestimmung des amorphen Anteils der implantierten dünnen Schichten dar. Der Gang der Auswertung wird im folgenden beschrieben.

Die Bestimmung des Gitterplatzes von Fremdatomen beruht auf deren Wechselwirkung mit der Flußverteilung der channelnden Teilchen. Wenn eine niedrig indizierte kristallographische Richtung des Kristalls parallel zum einfallenden Strahl orientiert ist, so werden substitutionelle Fremdatome von den Wirtsgitteratomen "abgeschattet" und sind so für die channelnden Teilchen "unsichtbar". Ist der Kristall dagegen in einer willkürlichen Richtung orientiert, so sind die Fremdatome der Wechselwirkung mit dem Strahl ausgesetzt wie in einer polykristallinen Probe. Zur Bestimmung des Anteils der Fremdatome auf substitutionellen Gitterplätzen f_s wird die Rückstreuerausbeute in Energiefenstern, die dem zu untersuchenden Tiefenbereich entsprechen, als Funktion des Kippwinkels Ψ gegen den einfallenden Strahl gemessen und auf

die Ausbeute bei willkürlicher Orientierung normiert. Abb. 14 zeigt Beispiele für Al-Einkristalle, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit Mn^+ -Ionen implantiert wurden. Ist X_{min}^{host} das Verhältnis der Rückstreuerausbeuten von den Wirtsgitteratomen für gerichteten und ungerichteten Einfall und X_{min}^{imp} dasselbe für die Fremdatome, so ist der substitutionelle Anteil f_s gegeben durch:

$$f_s = \frac{1 - X_{min}^{imp}}{1 - X_{min}^{host}} \quad (42)$$

Liegt in einer bestimmten Tiefe des Kristalls eine vollständig amorphe Schicht vor, so steigt die Rückstreuerausbeute für diesen Tiefenbereich auf den Wert für willkürliche Orientierung an. Dies kann zum Nachweis amorpher Schichten verwendet werden. Liegt in dem betrachteten Tiefenbereich dagegen ein feinverteiltes Gemisch aus amorphen und kristallinen Bereichen vor, so wird die Rückstreuerausbeute ansteigen, den Wert willkürlicher Orientierung jedoch nicht erreichen. Die Größe des Anstiegs ist dabei ein Maß für den amorphen Volumenanteil im betrachteten Tiefenbereich. Bei der quantitativen Bestim-

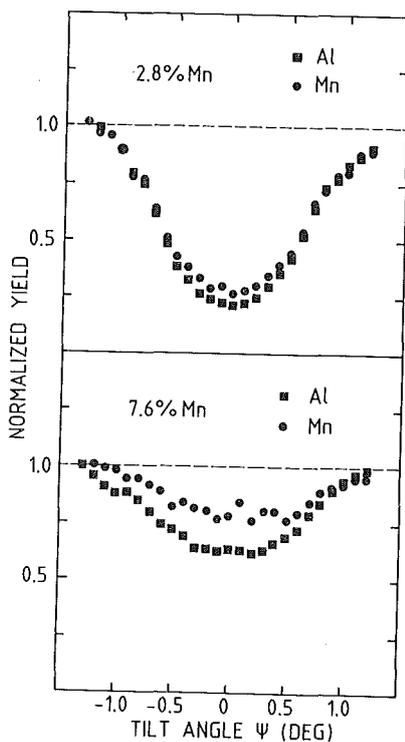


Abb. 14 Winkelabhängige Ausbeutekurven von $^4He^+$ -Teilchen, die von Al bzw. Mn-Atomen rückgestreut wurden, als Funktion des Verkippungswinkels ψ gegen die $\langle 110 \rangle$ -Richtung eines mit 200 keV Mn^+ -Ionen implantierten Al-Einkristalls. Die beiden Ausbeutekurven (für 2.8 at% Mn und 7.6 at% Mn) wurden jeweils auf die Ausbeute bei willkürlicher Orientierung normiert.

mung des amorphen Anteils muß berücksichtigt werden, daß auch andere Gitterstörungen zu einem Anstieg der Rückstreuerausbeute führen können, wie in Abb.12 gezeigt wurde. Von Benyagoub et al. /36,71/ wurde ein Verfahren vorgeschlagen, welches diese anderen Beiträge berücksichtigt. Es ergibt sich, daß der amorphe Anteil ausgedrückt werden kann als Funktion der Größen $\chi_o(R_D)$, $\chi(R_D)$, $\chi_o(R_D + \delta R_D)$ und $\chi(R_D + \delta R_D)$. Die auf willkürliche Orientierung normierten Zählraten χ werden also für den nichtimplantierten (χ_o) sowie den implantierten (χ) Kristall in zwei Tiefenbereichen ermittelt: R_D ist dabei die Tiefe maximaler Gitterstörung und $R_D + \delta R_D$ eine Tiefe, wo keine Amorphisierung durch die Implantation mehr stattfindet. Die Bedeutung dieser Parameter ist in Abb. 15 illustriert. Ohne auf die Ableitung einzugehen, soll hier nur das Ergebnis

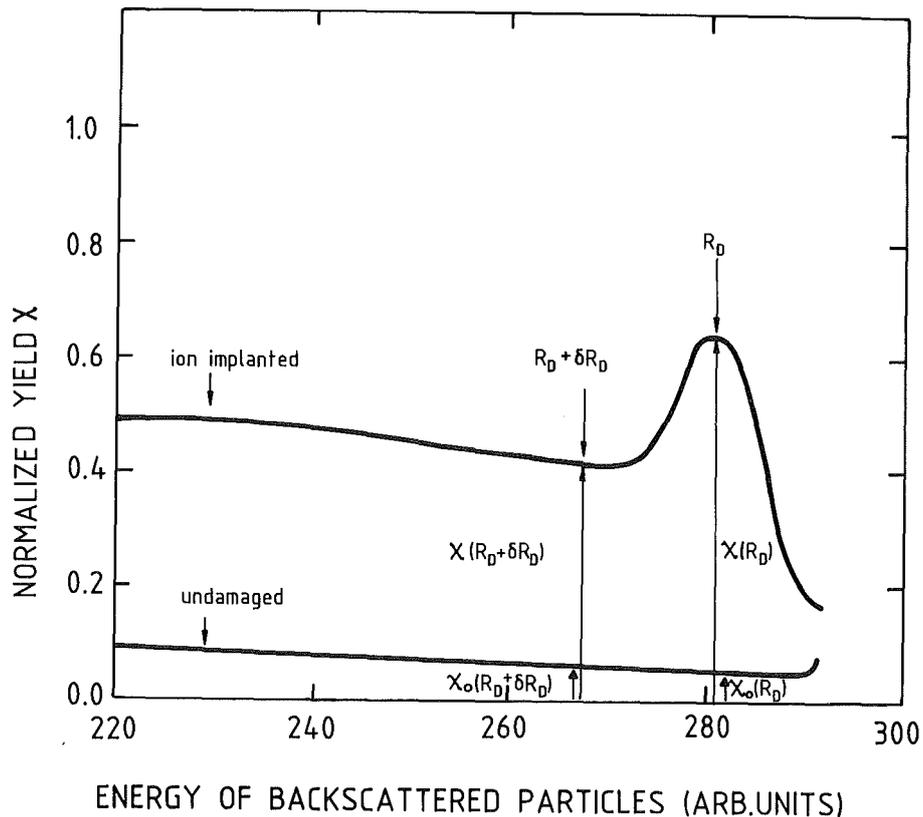


Abb. 15: Normierte Zählraten χ eines nicht implantierten und eines durch Ionenimplantation in einem Tiefenbereich um R_p teilweise amorphisierten Al-Einkristalls.

vorgestellt werden. Der amorphe Anteil α in der Tiefe R_D ist gegeben durch:

$$\alpha = \frac{\chi(R_D) - 1 + \left[1 - \chi_o(R_D) \exp(-P_D R_D) \right]}{\left[1 - \chi_o(R_D) \right] \exp \left[-P_D(R_D) \right]} \quad (43)$$

mit:

$$P_D(R_D) = -\frac{1}{2} \ell n \left\{ 1 - [\chi(R_D + \delta R_D) - \chi_o(R_D + \delta R_D)] / [1 - \chi_o(R_D + \delta R_D)] \right\} \quad (44)$$

Es muß jedoch betont werden, daß mittels Channeling eine Unterscheidung zwischen amorphen und polykristallinen Bereichen prinzipiell nicht möglich ist. Die hier beschriebene Methode kann daher alleine nicht dazu verwendet werden, amorphe Bereiche zu identifizieren bzw. amorphe Anteile zu bestimmen. Hierzu sind vergleichende Messungen, die direkte Hinweise auf die Amorphizität der Proben geben, wie z.B. Röntgenbeugungsmessungen, erforderlich.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Implantationsexperimente vorgestellt und im Hinblick auf die zur Amorphisierung führenden Prozesse analysiert. Zunächst wird die Amorphisierung im System Mn→Al behandelt, die sowohl bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (LNT) als auch bei Raumtemperatur (RT) untersucht wurde. Danach werden die Ergebnisse von Temperexperimenten mit implantierten Schichten vorgestellt. Zuletzt werden dann vergleichende Untersuchungen im System Ni→Al präsentiert.

3.1 Das System MnAl

Zum Verständnis der Amorphisierung durch Ionenimplantation, die zu einer weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernten Konfiguration führt, ist es nützlich, sich zunächst das Gleichgewichtsphasendiagramm des Systems Al-Mn vor Augen zu führen. Abb. 16 zeigt den für die hier beschriebenen Experimente relevanten Bereich des Al-Mn Phasendiagramms /72/.

Auf der Al-reichen Seite fällt auf, daß die Löslichkeit von Mn in Al im festen Zustand sehr gering ist. Bei 658°C ist die Löslichkeitsgrenze bei 0.7 at% Mn und fällt zu tieferen Temperaturen auf unter 0.1 at% ab. Es wurde jedoch berichtet /72/, daß durch Abschrecken aus der Schmelze bis zu 4.7 at% Mn in Al gelöst werden können. Die Al-reichste stabile intermetallische Verbindung mit der Zusammensetzung $MnAl_6$ (14.3 at% Mn) hat orthorhombische Kristallstruktur mit 28 Atomen pro Einheitszelle. Die Gitterparameter sind $a=6.498 \text{ \AA}$, $b=7.552 \text{ \AA}$,

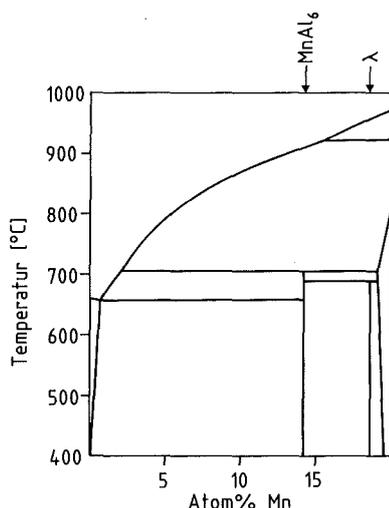


Abb. 16: Ausschnitt aus dem Al-Mn Phasendiagramm /72/

$c = 8.870 \text{ \AA}$. Jedes Mn-Atom ist von 8 Al-Atomen umgeben, die sich in Abständen von 2.44 \AA bis 2.64 \AA befinden. Weitere 6 Al-Atome befinden sich in Abständen von 4.07 \AA bis 4.17 \AA . Die " λ -Phase" mit einer ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}$ hat hexagonale Kristallstruktur mit $a = 28.41 \text{ \AA}$ und $c = 12.38 \text{ \AA}$. Eine Strukturverfeinerung liegt nicht vor /73/. Weiterhin wurde die Existenz einer "G-Phase" genannten Verbindung mit der Zusammensetzung MnAl_{12} berichtet /73/, die sich bei 550°C in MnAl_6 und in fcc AlMn-Lösung umwandelt und daher als metastabil angesehen wurde. Eine neuere Arbeit /74/ deutet jedoch darauf hin, daß die G-Phase unter 500°C stabil ist, aber eine extrem langsame Bildungskinetik aufweist. Die G-Phase ist wegen ihrer Struktur interessant, die aus einem bcc-Gitter mit $a = 7.507 \text{ \AA}$ besteht, wobei sich an jedem Gitterpunkt ein Mn-Atom befindet, das von einem nahezu perfekten Ikosaeder von Al-Atomen umgeben ist /75/. Die Mn-Atome in der G-Phase sind daher wie in der fcc AlMn-Lösung 12fach mit Al-Atomen koordiniert. Der kleinste AlMn-Abstand beträgt hier 2.70 \AA . Es wurde auch spekuliert, daß die metastabile ikosaedrische Phase im AlMn-System aus einer aperiodischen Anordnung solcher ikosaedrischer Cluster besteht /76/.

3.1.1 Amorphisierung von Al durch Implantation von Mn bei tiefer Temperatur

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Implantationsexperimente bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (LNT) vorgestellt und diskutiert /77-80/. Diese Temperatur ist für ein Studium der Amorphisierung vorteilhaft, da dort der Amorphisierungsprozeß unbeeinflußt von thermisch bedingten Relaxationen beobachtet werden kann. Außerdem heilt ein Teil der während der Implantation entstehenden Defekte weitgehend aus. Dies gilt für Al-Zwischengitteratome, die in Stoßkaskaden sowie als Ergebnis von Ersetzungsstößen von Mn mit Al-Atomen entstehen: Al-Zwischengitteratome sind ab dem Ende der Ausheilstufe I, das in Al bei ca. 40 K liegt, frei beweglich und heilen daher bei der Implantationstemperatur von 77 K sofort aus /81,82/. Eventuell sich bildende Komplexe aus einem Mn-Atom mit einem Al-Zwischengitteratom sind wesentlich stabiler, heilen aber bei der nach jedem Implantationsschritt durchgeführten Erwärmung der dünnen Schichten auf Raumtemperatur vollständig aus /81,83/. Leerstellen sind in Al ebenfalls unter Raumtemperatur beweglich und ordnen sich bei Erwärmung zu Versetzungen an /60,81/.

Nach der Implantation bei 77 K und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die implantierte dünne Schicht als vorherrschende Defekttypen also die ins Gitter eingebauten Mn-Atome sowie ein dichtes Netzwerk von Versetzungen. Daher kann der Amorphisierungsprozeß direkt im Hinblick auf die Auswirkung des Einbaus der Mn-Atome analysiert werden, wobei andere Defekttypen mit Ausnahmen von Versetzungen weitgehend vernachlässigt werden können.

Die Amorphisierung des implantierten Al-Einkristalls wurde dagegen *in-situ* bei 77 K, d.h. ohne Aufwärmung auf RT nach jedem Implantationsschritt untersucht. Es wird noch gezeigt werden, daß die Amorphisierung der dünnen Schichten und des Einkristalls völlig gleich verläuft, d.h. die Erwärmung der dünnen Schichten auf RT nach jedem Implantationsschritt hat keinen Einfluß auf die Amorphisierung.

Gitterplatzbesetzung und Amorphisierung aus Channeling-Experimenten

Für den Verlauf der Amorphisierung spielt die Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome eine entscheidende Rolle. Abb. 17 zeigt den Anteil der Mn-Atome auf

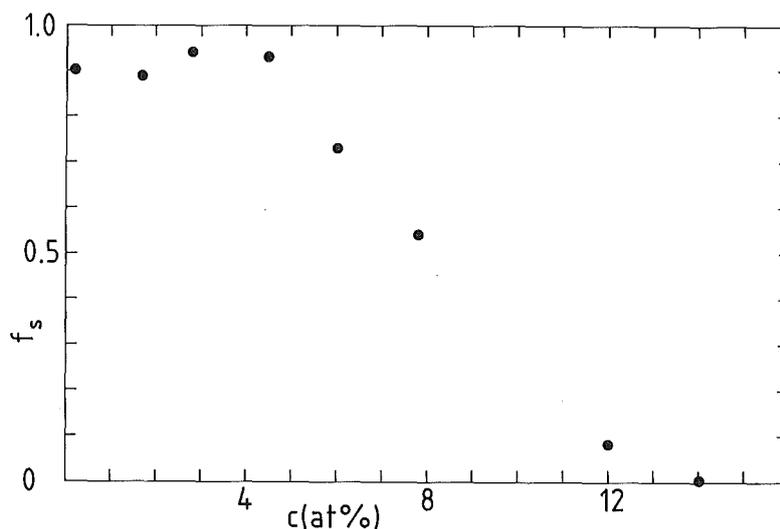


Abb. 17: Anteil der Mn-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen eines mit Mn⁺-Ionen implantierten <110>-orientierten Al-Einkristalls als Funktion der Mn-Konzentration.
Implantationstemperatur: LNT

substitutionellen Gitterplätzen f_5 als Funktion der maximalen Mn-Konzentration in dem implantierten Al-Einkristall. Im Konzentrationsbereich von 0 bis 5 at% Mn liegt f_5 zwischen 90 und 95%, d.h. nahezu alle Mn-Atome nehmen Al-Plätze ein. Ein Vergleich mit dem Gleichgewichtsphasendiagramm zeigt, daß durch den Zwangseinbau von Mn in das Al-Gitter eine stark übersättigte substitutionelle Lösung von Mn in Al gebildet wird. Bei höheren Mn-Konzentrationen nimmt f_5 monoton ab und erreicht 0 bei etwa 14 at% Mn. Es wird noch gezeigt werden, daß bei etwa 5 at% Mn die Amorphisierung durch Bildung kleiner amorpher Bereiche einsetzt. Dies muß bei der Interpretation der f_5 -Werte bei höheren Mn-Konzentrationen berücksichtigt werden. Wenn wie hier ein feinverteilttes Gemisch aus amorphen und kristallinen Bereichen vorliegt, ist f_5 der Anteil der substitutionellen Mn-Atome in den *kristallinen* Bereichen.

Abb. 18 zeigt Rückstreuenspektren des $\langle 110 \rangle$ -orientierten Al-Einkristalls normiert auf die Zählrate bei willkürlicher Orientierung für einige ausgewählte Mn-Konzentrationen. Der nicht implantierte Kristall zeigt nur eine kleine normierte Zählrate ($\chi_{\min} = 4\%$), was als Hinweis auf seine gute Qualität gedeutet werden kann. Bei Mn-Konzentrationen unter 4.5 at% beobachtet man einen

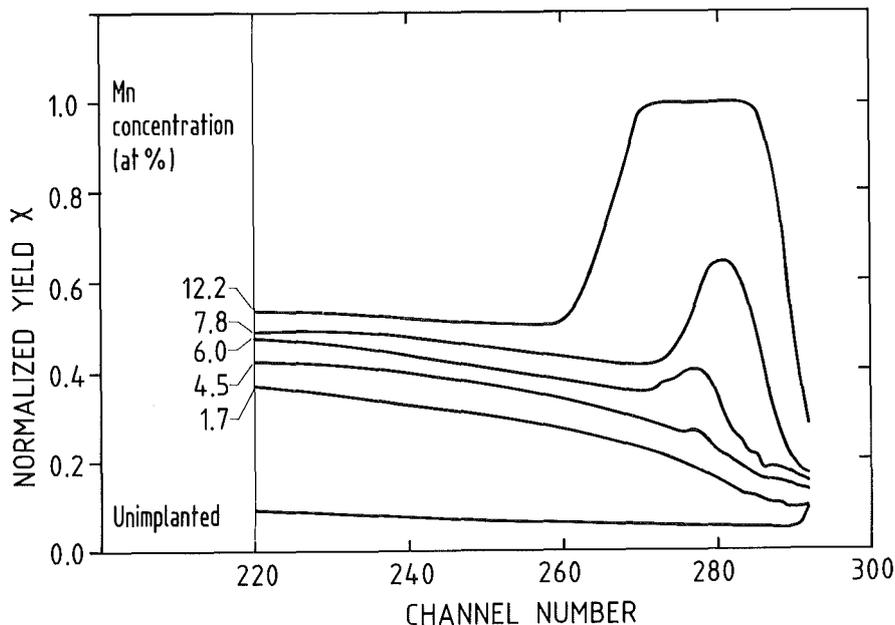


Abb. 18: Normierte Rückstreausbeute eines mit Mn^+ -Ionen implantierten $\langle 110 \rangle$ -orientierten Al-Einkristalls für verschiedene Mn-Konzentrationen. Implantations-temperatur: LNT.

deutlichen linearen Anstieg des Dechanneling mit zunehmender Tiefe. Dies deutet darauf hin, daß durch die Implantation eine große Anzahl von ausgedehnten Defekten, wie z.B. Versetzungen, erzeugt werden. Picraux et al. /84/ haben mittels Channeling und TEM nachgewiesen, daß die Implantation von Ni in Al die Bildung einer Vielzahl von Versetzungen zur Folge hat. Daher kann angenommen werden, daß auch die Implantation von Mn, das eine nur unwesentlich geringere Masse hat als Ni, in Al zu einer hohen Versetzungsdichte führt.

Das erste Anzeichen eines direkten Rückstreupeaks erscheint bei einer Mn-Konzentration von 4.5 at%. Mit zunehmender Mn-Konzentration wird dieses direkte Rückstreusignal stärker und erreicht den Wert willkürlicher Orientierung bei 12.2 at% Mn. Die Position dieses Signals entspricht in etwa der projizierten Reichweite der implantierten 200 keV Mn^+ -Ionen. Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, daß bei Mn-Konzentrationen größer als 4.5 at% amorphe Bereiche in dem kristallinen Material gebildet werden, was durch die Röntgenmessungen bestätigt wird.

Die Channelingmessungen zeigen also, daß bei Mn-Konzentrationen unter etwa 5 at% die implantierten Mn-Ionen eine Vielzahl von Versetzungen erzeugen und schließlich zumeist Al-Plätze einnehmen. Bei höheren Mn-Konzentrationen treten zwei neue Effekte auf: Erstens werden in dem kristallinen Material amorphe Bereiche gebildet. Der amorphe Volumenanteil in dem relevanten Tiefenbereich nimmt dabei mit zunehmender Mn-Konzentration zu. Bei 12.2 at% Mn ist praktisch das gesamte Volumen in dem Tiefenbereich um R_p amorph. Eine quantitative Analyse des amorphen Anteils wird noch vorgestellt. Zweitens zeigt Abb. 17, daß der Anteil von Mn-Atomen auf Al-Plätzen im verbleibenden kristallinen Material mit zunehmender Mn-Konzentration stetig abnimmt.

Gitterparameter und homogene Verzerrung

Der Gitterparameter der dünnen Schichten ist in Abb. 19 als Funktion der Mn-Konzentration gezeigt. Der Gitterparameter der nicht implantierten Schichten ist gleich dem Wert des kompakten Materials 0.40494 nm (Literaturwert) innerhalb der experimentellen Streuung. Im Bereich 0-5 at% Mn, wo die Mn-

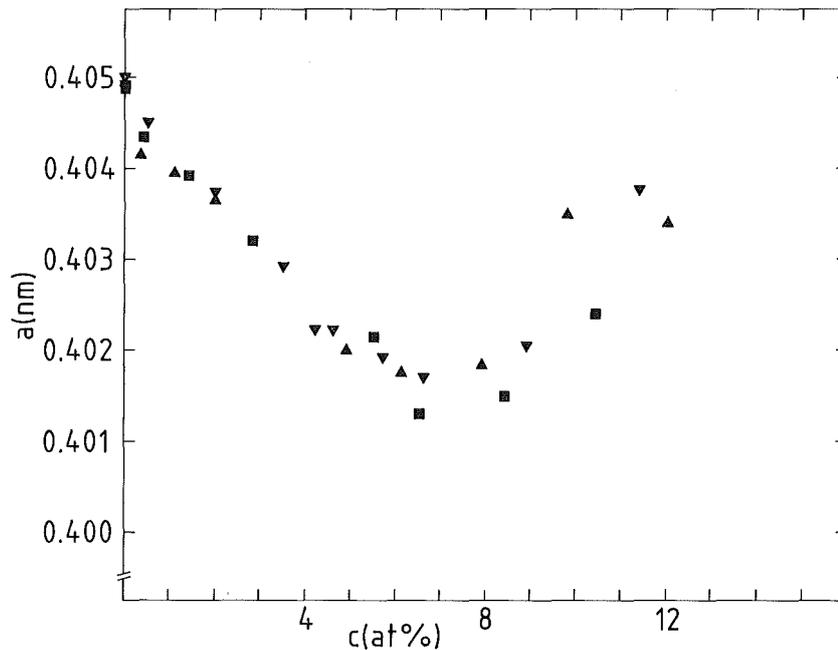


Abb. 19: Gitterparameter mehrerer mit Mn^{+} -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration. Implantationstemperatur: LNT.

Atome hauptsächlich substitutionelle Gitterplätze einnehmen, nimmt der Gitterparameter linear mit der Mn-Konzentration c ab, mit einer relativen Änderung $(1/a)(da/dc) = -0.12$. Dies wird später auf die elastischen Verzerrungsfelder, die von den kleineren Mn-Atomen auf Al-Plätzen erzeugt werden, zurückgeführt werden. Bei etwa 6 at% Mn flacht die Kurve ab und steigt nach Durchlaufen eines Minimums bei etwa 7 at% Mn wieder an. Bei diesen Mn-Konzentrationen war eine präzise Bestimmung des Gitterparameters schwierig, da die Intensität der Bragg-Reflexe schon deutlich abgenommen hatte. Qualitativ sieht man dennoch deutlich, daß ab etwa 8 at% Mn der Gitterparameter wieder ansteigt.

Abb. 20 zeigt die homogene elastische Verzerrung ε_1 der dünnen Schichten als Funktion der Mn-Konzentration c . Es zeigt sich, daß die nicht implantierten dünnen Schichten positiv (gedehnt) verzerrt sind. Dies kann auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 -Substrat und Al-Schicht zurückzuführen sein. Bei der Abkühlung der Proben von der Depositionstemperatur von $220^{\circ}C$ auf Raumtemperatur kann dieser Unterschied die beobachtete Verzerrung bewirken. Die Implantation von Mn, also der zwangsweise Einbau von Mn-Atomen in das Al-Gitter, führt zu einem Vorzeichen-

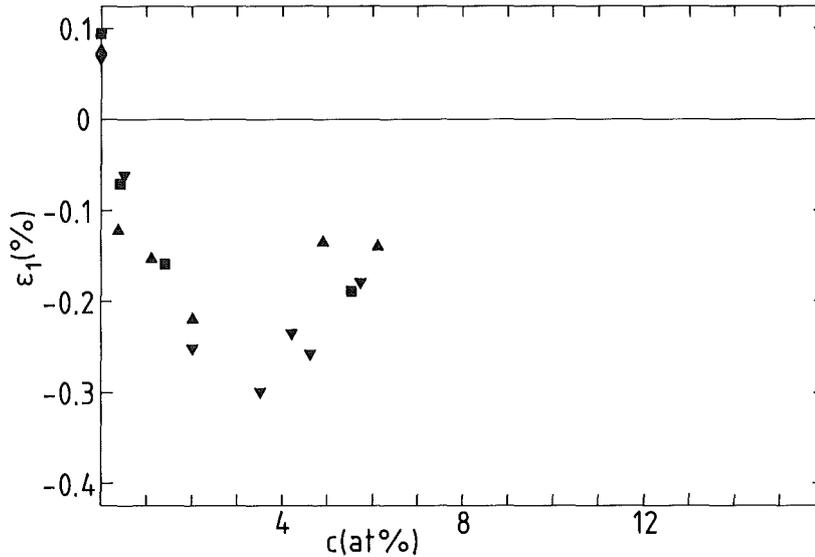


Abb. 20: Homogene Verzerrung mehrerer mit Mn^+ -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration. Implantationstemperatur: LNT.

wechsel von ε_1 , d.h. zu einem Übergang von gedehnter zu kompressiver Verzerrung. Zwischen 0 und ~ 4 at% Mn, also im Bereich des substitutionellen Einbaus der Mn-Atome, nimmt die kompressive Verzerrung stetig zu. Bei höheren Mn-Konzentrationen setzt offenbar ein Relaxationsmechanismus ein, der die Verzerrungen wieder abbaut. Dies konnte jedoch nur bis 6 at% Mn verfolgt werden, da die Reduktion der Linienintensitäten bei noch höheren Mn-Konzentrationen eine sinnvolle Bestimmung der homogenen Verzerrung unmöglich machte.

Statischer Debye-Waller Faktor und amorpher Volumenanteil

Neben der im vorherigen Abschnitt beschriebenen elastischen Verzerrung des Gitters wurde auch eine deutliche Abnahme der integralen Linienintensitäten der Braggreflexe mit zunehmender Mn-Konzentration beobachtet. Für eine quantitative Auswertung wurden zunächst die gemessenen Linienintensitäten wie bereits beschrieben auf Sputtering und Änderung des über alle Atome gemittelten atomaren Formfaktors korrigiert. Von den so erhaltenen korrigierten Intensitäten wurde angenommen, daß sie vollständig durch einen

statischen Debye-Waller Faktor und die Amorphisierung eines Teils des Probenvolumens beschreibbar sind.

In diesem Zusammenhang wurde überprüft, ob die Implantation eine Änderung bzw. Ausbildung einer bevorzugten Orientierung der Körner zur Folge hatte. Dazu wurden stichprobenartig Rocking-Kurven von Reflexen der implantierten dünnen Schichten aufgenommen und mit entsprechenden Messungen vor der Implantation verglichen. Es zeigte sich, daß die Proben sowohl vor als auch nach der Implantation keine nachweisbare bevorzugte Kornorientierung aufwiesen.

Zur quantitativen Auswertung wurden die logarithmischen Verhältnisse $-\ln(I/I_0)$ der korrigierten integralen Linienintensitäten vor und nach jedem Implantationsabschnitt bestimmt und gegen $\sin^2\Theta/\lambda^2$ aufgetragen (Wilsonplot). Abb. 21 zeigt Beispiele für verschiedene Mn-Konzentrationen. Es wurden je 5 Linien des fcc Al zur Auswertung herangezogen. Die durch die Punkte gelegten

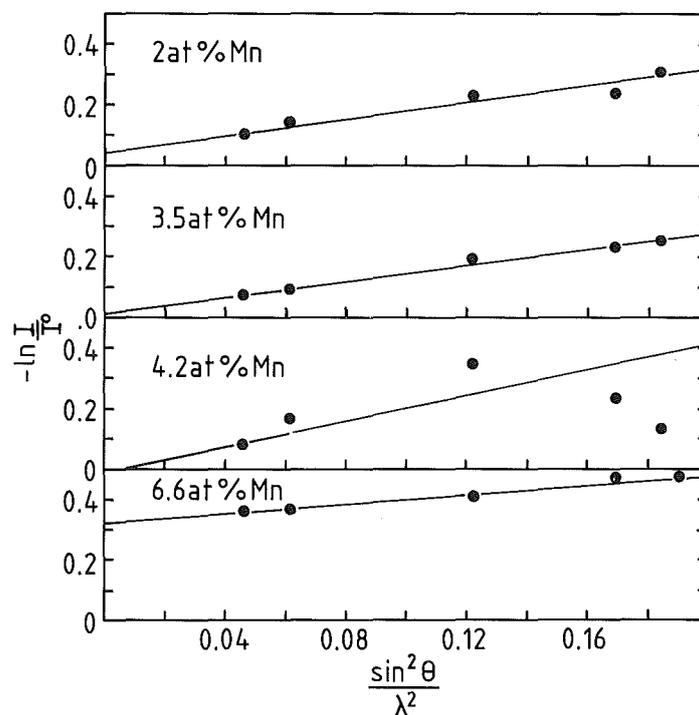


Abb. 21: Logarithmisches Intensitätsverhältnis der Röntgenreflexe einer dünnen Al-Schicht vor und nach der Implantation von Mn^{+} -Ionen aufgetragen gegen $\sin^2\Theta/\lambda^2$ für verschiedene Mn-Konzentrationen (Wilsonplot), korrigiert auf Formfaktoränderungen und Sputteringeffekte. Bei der Berechnung der durch die Punkte gelegten Ausgleichsgeraden wurden die Punkte entsprechend der Zählstatistik gewichtet. Implantationstemperatur: LNT

Geraden wurden wie bereits beschrieben einer linearen Regression mit Gewichtung entsprechend der Zählstatistik entnommen. Abb. 21 zeigt, daß die Steigungen m in den Wilsonplots, die ein Maß für die statischen Verlagerungen der Atome darstellen, zunächst mit der Mn-Konzentration ansteigen und ihren Maximalwert zwischen 4 und 5 at% Mn erreichen. Dort tritt auch eine deutliche Abweichung von einem linearen Verlauf im Wilsonplot auf, die darauf hindeutet, daß mit zunehmender Mn-Konzentration die statischen Verlagerungen der Atome stark zunehmen, so daß die Vorstellung *kleiner* statischer Verlagerungen, die einen linearen Verlauf im Wilsonplot zur Folge hätte, nicht mehr zutreffend ist. Die Intensitätsabnahmen bis zu einer Mn-Konzentration von 4.2 at% lassen sich also alleine durch einen Anstieg der statischen Verlagerungen der Atome beschreiben, während die Achsenabschnitte in den Wilsonplots innerhalb der Fehlergrenzen gleich Null waren. Bei 6.6 at% Mn dagegen tritt erstmalig ein deutlich von Null verschiedener Achsenabschnitt auf, der auf eine teilweise Amorphisierung der Probe hindeutet. Gleichzeitig hat die Steigung, d.h. die statischen Verlagerungen, deutlich abgenommen. Das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Effekte deutet darauf hin, daß die einsetzende Amorphisierung die Relaxation der zuvor aufgebauten Verzerrungen bewirkt, was auch durch die im vorigen Abschnitt gezeigten Werte des Gitterparameters und der Verzerrungen unterstützt wird.

Die Steigungen m aus den Wilsonplots sind in Abb. 22 als Funktion der Mn-Konzentration aufgetragen. Trotz der recht großen Streuung sieht man deutlich, daß die statischen Verlagerungen zunehmen und nach Erreichen eines Maximums bei etwa 5 at% Mn über einen recht schmalen Konzentrationsbereich wieder abfallen.

Der amorphe Volumenanteil der implantierten Proben ist in Abb. 23 als Funktion der Mn-Konzentration aufgetragen. Die Abbildung enthält sowohl Ergebnisse, die röntgenographisch an implantierten dünnen Schichten, als auch solche, die mittels Channeling an implantierten Einkristallen (Kreise) gewonnen wurden. Die Tatsache, daß beide Techniken dieselben Ergebnisse liefern, weist darauf hin, daß die Interpretation der Channelingergebnisse im Hinblick auf die Amorphisierung korrekt war und zeigt außerdem, daß die Amorphisierung durch die nach jedem Implantationsschritt durchgeführte Erwärmung auf RT (wie im Fall der dünnen Schichten) nicht beeinflußt wird. Die Amorphisierungskurve

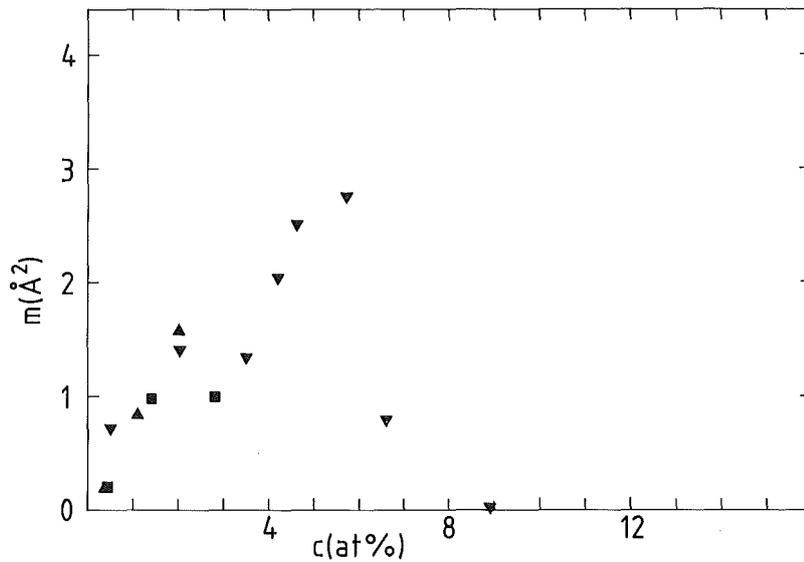


Abb. 22: Steigung der Ausgleichsgeraden in den Wilsonplots als Maß der statischen Verlagerungen der Gitteratome aufgetragen gegen die Mn-Konzentration für verschiedene Proben. Implantationstemperatur: LNT

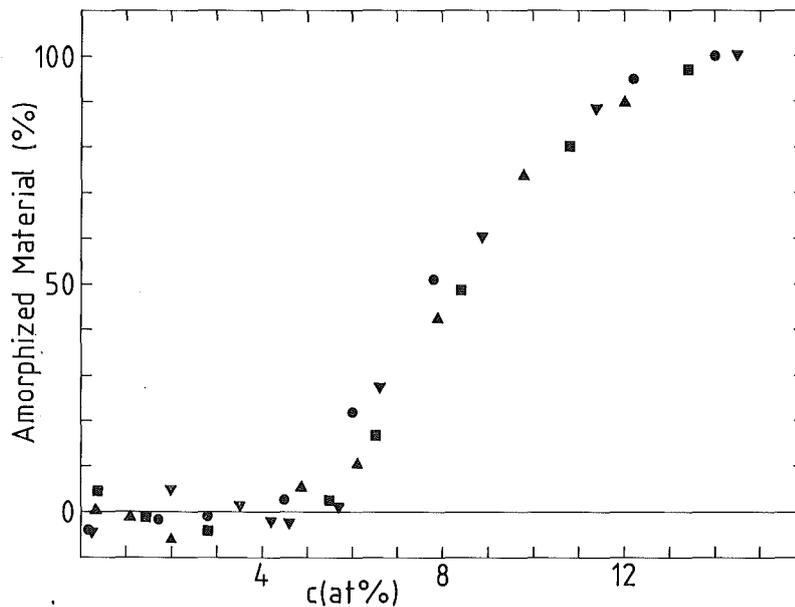


Abb. 23: Amorpher Volumenanteil von Al-Proben, die mit Mn^+ -Ionen implantiert wurden als Funktion der Mn-Konzentration.
 ●: Channelingergebnisse eines implantierten Einkristalls
 ■▲▼: Röntgenographisch gewonnene Ergebnisse verschiedener implantierter dünner Schichten
 Implantationstemperatur: LNT

(Abb. 23) läßt sich in zwei Bereiche einteilen. Bei kleinen Mn-Konzentrationen von 0 bis ca. 5 at% ist kein amorphes Material nachweisbar. In diesem Konzentrationsbereich wurde bereits eine fast vollständige substitutionelle Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome, eine lineare Abnahme des Gitterparameters und ein Aufbau der Verzerrungen beobachtet. Bei ca. 5 at% Mn setzt die Amorphisierung ein und erfaßt einen zunehmenden Anteil des Probenvolumens. Erst bei ca. 14 at% Mn sind die Proben vollständig amorph.

Domänengröße und Verzerrung

In den implantierten dünnen Al-Schichten wurde mit steigender Mn-Konzentration eine Zunahme der Linienbreiten beobachtet /78/. Aus den integralen Linienbreiten $\delta 2\theta$ wurde mit der in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Methode die Größe der kohärent streuenden Domänen L und die inhomogene Verzerrung e bestimmt. Abb. 24 zeigt Linienverbreiterungsdaten von

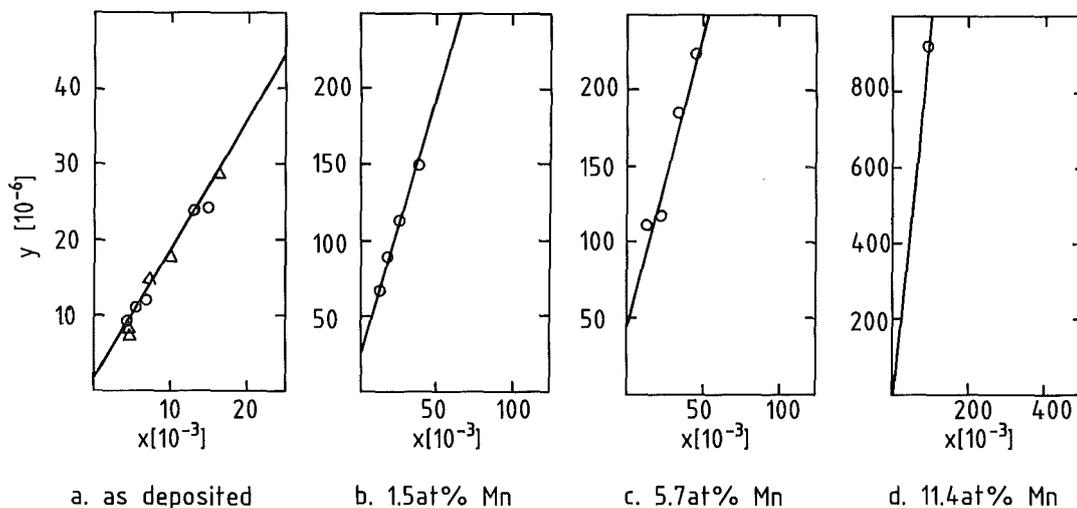


Abb. 24: Linienverbreiterungsdaten einer mit Mn^{+} -Ionen implantierten dünnen Al-Schicht für verschiedene Mn-Konzentrationen. $y = (\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta$ ist aufgetragen gegen $x = (\delta 2\theta) / (\tan \theta \sin \theta)$; $\delta 2\theta$: integrale Breite einer Röntgenlinie beim Beugungswinkel 2θ /78/. In dieser Darstellung ist die Steigung umgekehrt proportional zur Domänengröße, der y-Achsenabschnitt proportional zum Quadrat der inhomogenen Verzerrungen /61/. Implantationstemperatur: LNT

implantierten Schichten für verschiedene Mn-Konzentrationen. In dieser Darstellung ist $y = (\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta$ gegen $(\delta 2\theta) / (\tan \theta \sin \theta)$ aufgetragen, wobei $\delta 2\theta$ für die integrale Breite in rad 2θ eines Reflexes beim Beugungswinkel θ nach Korrektur auf apparativ bedingte Verbreiterung steht. Abb. 24a zeigt Linienverbreiterungsdaten für eine nicht implantierte Schicht. Die verschiedenen Symbole sind Ergebnisse aus zwei unabhängigen Messungen und belegen die gute Reproduzierbarkeit der Resultate. Der kleine Achsenabschnitt der durch die Punkte gelegten Ausgleichsgerade ist ein Hinweis auf die kleinen inhomogenen Verzerrungen in der nicht implantierten Probe. Aus der Steigung wurde eine mittlere Domänengröße von 950 \AA ermittelt. Dies erscheint sinnvoll, wenn man bedenkt, daß die Schichtdicke etwa 2500 \AA beträgt und die Domänengröße nicht gleich der Korngröße ist, sondern die Größe kohärent streuender Bereiche.

Die Ausbildung einer solchen Domänenstruktur kann z.B. durch eine Polygonisierung, d.h. eine korrelierte Anordnung von Versetzungen hervorgerufen werden. Dies wird dadurch begünstigt, daß sich die Verzerrungsfelder der einzelnen Versetzungen durch die Korrelation weitgehend kompensieren, d.h. die Polygonisierung ist energetisch begünstigt. Quantitativ wurde dieser Effekt von Shockley und Read /85/ beschrieben. Speziell für Al konnte gezeigt werden, daß sich bei Vorhandensein von Versetzungen eine wohldefinierte Domänenstruktur ausbildet, wobei die Versetzungen an den Domänenwänden angeordnet sind, das Innere der Domänen dagegen weitgehend frei von Versetzungen ist /60/. Diese Befunde bestätigen das Vorgehen bei der Analyse der Linienintensitäten mittels Wilsonplots, bei der der statische DWF pauschal als Auswirkung der substitutionellen Mn-Atome gedeutet wurde. Dies wird weiter durch die in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Ergebnisse der Implantationsexperimente bei Raumtemperatur gestützt, wo wiederum eine deutliche Korrelation zwischen der Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome und dem statischen DWF beobachtet wird.

Mit zunehmender Mn-Konzentration nimmt in Abb. 24 die Steigung der Ausgleichsgeraden zu, was auf eine Abnahme der Domänengröße hindeutet. Die Achsenabschnitte, also die inhomogenen Verzerrungen, nehmen ebenfalls zu. Für hohe Mn-Konzentrationen, z.B. 11.4 at% in Abb. 24d, konnte nur die Domänengröße aus der Breite des (111)-Reflexes bestimmt werden, da die höher indizierten Reflexe zu stark abgeschwächt waren. Der Wert der Domänengröße ist dennoch von ausreichender Genauigkeit, da der Beitrag der inhomogenen

Verzerrungen zur Linienverbreiterung vor allem bei kleinen Beugungswinkeln i.a. klein gegen den Beitrag der Domänengröße ist.

Der Einfluß der Mn-Implantation auf die Domänengröße der implantierten Al-Schichten ist in Abb. 25 dargestellt. Die Domänengröße der nicht implantierten Schichten liegt zwischen 800 und 950 Å. Im Konzentrationsbereich von 0 bis 4 at% Mn nimmt die Domänengröße monoton ab. Da in diesem Konzentrationsbereich noch keine Amorphisierung zu verzeichnen ist - siehe Abb. 23 - ist der einzige verbleibende Mechanismus für diese Abnahme die Bildung einer Vielzahl von Versetzungen, die durch die Ionenimplantation erzeugt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem bereits beschriebenen Anstieg des Dechanneling der implantierten Einkristalle im gleichen Konzentrationsbereich.

Zwischen 4 und 5 at% Mn, also gleichzeitig mit dem Beginn der Amorphisierung, nimmt die Domänengröße wieder zu. Dies läßt vermuten, daß zwischen diesen beiden Phänomenen ein Zusammenhang besteht. Eine Erklärungsmöglichkeit wird weiter unten vorgestellt. Zu höheren Mn-Konzentrationen hin nimmt die Domänengröße wieder ab und sättigt schließlich bei einem Wert von ca. 150 Å. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch die

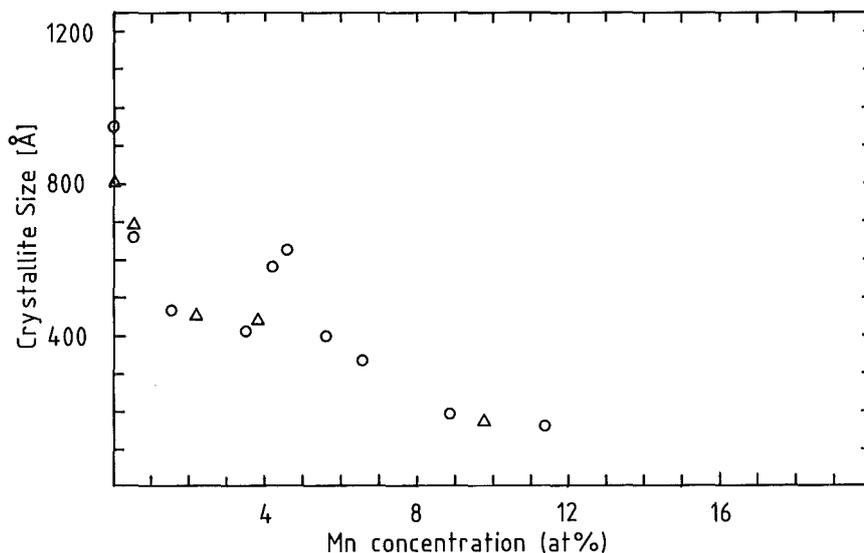


Abb. 25: Größe der kohärent streuenden Domänen verschiedener mit Mn⁺-Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration. Implantationstemperatur: LNT

fortschreitende Amorphisierung die Größe der verbleibenden zusammenhängenden kristallinen Bereiche kontinuierlich abnimmt.

Die inhomogene Verzerrung der implantierten Schichten ist in Abb. 26 als Funktion der Mn-Konzentration dargestellt. Die nicht implantierten Proben sind nur schwach inhomogen verzerrt. Mit zunehmender Mn-Konzentration nehmen die inhomogenen Verzerrungen zu und erreichen ein Maximum bei etwa 6 at% Mn. Zu höheren Mn-Konzentrationen hin scheint sich ein Abbau der Verzerrungen anzudeuten, dies konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da dort wegen der Abnahme der Linienintensitäten eine präzise Bestimmung der Verzerrungen nicht mehr möglich war. Die aus Linienverbreiterung gewonnenen inhomogenen Verzerrungen können als qualitatives Maß für die Verzerrung in der Umgebung von Defekten angesehen werden [46]. Daher wird der beschriebene Anstieg der inhomogenen Verzerrungen als Auswirkung stark verzerrter Bereiche in der Umgebung der durch die Mn-Implantation erzeugten Defekte gedeutet.

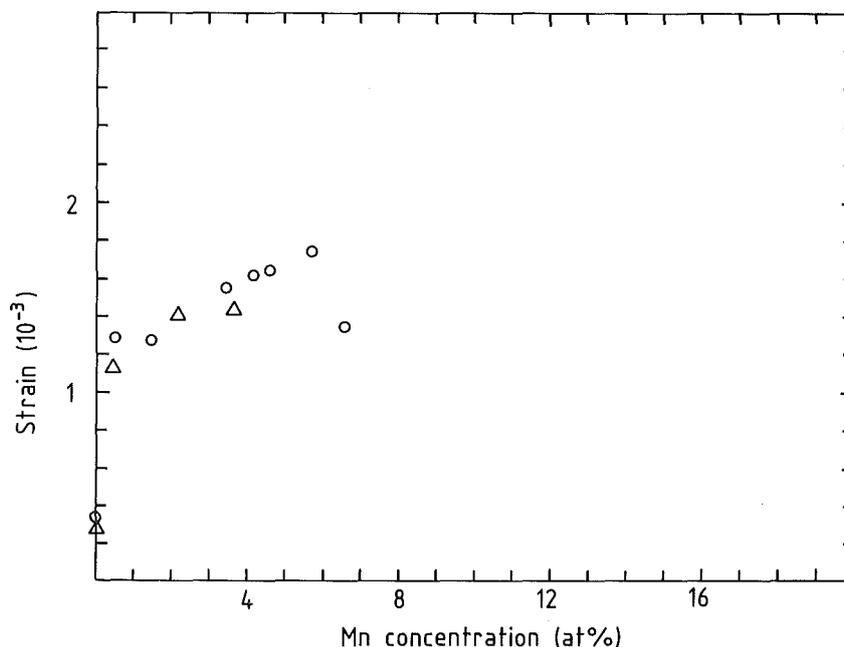


Abb. 26: Inhomogene Verzerrung in verschiedenen mit Mn⁺-Ionen implantierten dünnen Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration. Implantationstemperatur: LNT

Diskussion des Amorphisierungsprozesses bei tiefer Temperatur

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Al-Schichten und Einkristalle durch Implantation hoher Dosen von Mn^{+} -Ionen amorphisiert werden können. Im folgenden werden die zur Amorphisierung führenden Mechanismen diskutiert /77-81/.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Löslichkeit von Mn in Al bei tiefen Temperaturen sehr gering. Die Implantation von Mn^{+} -Ionen stellt jedoch einen extremen Nichtgleichgewichtsprozeß dar, in dem dem System ständig durch nukleare Stöße Energie zugeführt wird der metastabile Konfigurationen möglich macht. Die durch den zwangsweisen Einbau von Mn-Atomen auf zumeist substitutionellen Gitterplätzen entstehende übersättigte Lösung von Mn in Al ist eine solche metastabile Konfiguration, die durch starke Verzerrungen des Wirtsgitters charakterisiert ist.

Ein für die Stärke der Verzerrungen um ein Fremdatom entscheidender Parameter ist dessen Größe, die z.B. durch seinen Atomradius ausgedrückt werden kann, relativ zur Größe der Wirtsgitteratome. Der Radius eines gegebenen Atoms hat jedoch keinen eindeutig bestimmten Wert, er hängt vielmehr von der Umgebung des Atoms ab /1,86,87/. Wenn die Verzerrungen in der unmittelbaren Umgebung eines Fremdatoms betrachtet werden, kommen zudem noch die Bindungsverhältnisse ins Spiel, die von der elektronischen Struktur der beteiligten Atome abhängig sind.

Wird die Konzentration der Fremdatome durch aufeinanderfolgende Implantationen schrittweise erhöht, so hat dies einen Aufbau von Verzerrungen zur Folge. Bei Erreichen eines kritischen Verzerrungsniveaus kann u.U. eine Umwandlung in den amorphen Zustand energetisch günstig sein. Dies setzt jedoch voraus, daß die zur Bildung stabiler intermetallischer Verbindungen erforderlichen atomaren Platzwechselfvorgänge über etliche Gitterkonstanten kinetisch unterdrückt sind. Außerdem stellen die Verzerrungen allein noch keine hinreichende Bedingung für die Amorphisierung dar. Es ist zusätzlich erforderlich, daß die amorphe Phase durch eine bestimmte Konzentration von Fremdatomen stabilisiert wird. Die implantierten Fremdatome sind also in

doppelter Hinsicht bedeutsam für den Amorphisierungsprozeß: Ihr zwangsweiser Einbau in das Wirtsgitter führt zu Verzerrungen und die neugebildete amorphe Phase wird durch ihre Anwesenheit stabilisiert. Diese Überlegungen stehen in qualitativer Übereinstimmung mit einem Amorphisierungsmodell, das von Egami und Waseda /1/ vorgeschlagen wurde. In diesem Modell werden die Verzerrungen, die durch den Unterschied der Atomradien zwischen Wirtsgitter- und Fremdatomen zustande kommen, als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen: Der Einbau einer zunehmenden Zahl von Fremdatomen mit nicht angepaßtem Atomradius führt zu einem Aufbau lokaler Verzerrungen des Gitters bis zu einem kritischen Verzerrungsniveau, bei dessen Erreichen die Amorphisierung einsetzt. Eine quantitative Behandlung der Verzerrungen erlaubte es den Autoren, die zur Amorphisierung nötige kritische Fremdatomkonzentration C_{\min}^B als Funktion des Atomradienverhältnisses auszudrücken. Die so gewonnenen Werte von C_{\min}^B stimmen für eine große Zahl binärer Systeme mit experimentellen Befunden gut überein.

Es erscheint also nützlich, die Gitterverzerrungen im Hinblick auf die Amorphisierung detailliert zu untersuchen. Dazu wird im nächsten Abschnitt der Aufbau der Verzerrungen mit zunehmender Mn-Konzentration und deren Auswirkungen auf die Amorphisierung betrachtet.

Aufbau der Verzerrungen

Im Konzentrationsbereich von 0-5 at% Mn nehmen die Mn-Atome hauptsächlich substitutionelle Gitterplätze ein. Die dadurch bedingten Verzerrungen werden im folgenden diskutiert. Betrachtet man nur elastische Verzerrungen, so erwartet man, daß Al-Atome um ein substitutionellen Mn-Atoms in Richtung des Mn-Atoms verlagert werden, da der Atomradius eines Mn-Atoms ($r_{Mn} = 1.32 \text{ \AA}$) kleiner ist als der eines Al-Atoms ($r_{Al} = 1.43 \text{ \AA}$). Dies gilt für Al-Atome, deren Abstand von dem betrachteten Mn-Atom größer ist als einige Atomabstände, so daß das Gitter als homogenes elastisches Medium angesehen werden kann. Über die lokalen Verzerrungen in der unmittelbaren Umgebung des Mn-Atoms wird zunächst keine Aussage gemacht.

Der Gitterparameter ist ein Maß für die langreichweitigen Korrelationen der Atompositionen. Änderungen des Gitterparameters geben daher Auskunft über die langreichweitigen elastischen Verzerrungsfelder, d.h. die makroskopische Deformation des Gitters. Es wird daher geschlossen, daß die beobachtete Abnahme des Gitterparameters mit zunehmender Mn-Konzentration auf eine Kontraktion des Gitters, hervorgerufen durch den Einbau kleinerer Mn-Atome, zurückzuführen ist. Die Kontraktion des Gitters ist wiederum darin begründet, daß die Gitteratome auf die substitutionellen Mn-Atome hin statisch ausgelenkt werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der auf dem Atomradienunterschied basierenden Vorhersage. Aus der linearen Abnahme des Gitterparameters wird geschlossen, daß die Kontraktion des Gitters proportional zur Mn-Konzentration ist.

Einen weiteren Hinweis auf die Kontraktion des Gitters erhält man aus den homogenen Verzerrungen. Diese kommen dadurch zustande, daß sich eine auf einem Substrat abgeschiedene Schicht, in der sich Verzerrungsfelder ausbilden, wegen ihrer Haftung am Substrat in einer Ebene parallel zu ihrer Oberfläche nicht verformen kann. Die homogene Verzerrung ist somit ein integrales Maß der Gitterverzerrungen. Der beobachtete Aufbau kompressiver Verzerrungen bis zu einer Mn-Konzentration von 4 at% ist eine direkte Folge der Kontraktion des Gitters und unterstützt somit die aus Gitterparameterdaten gewonnene Vorstellung, daß die Gitteratome auf die substitutionellen Mn-Atome hin statisch verlagert werden.

Die Intensitätsabnahme der Braggreflexe ist eine weitere Konsequenz der durch die Mn-Atome hervorgerufenen Verzerrungsfelder. Wie bereits in Abschn. 2.5.1 beschrieben, hängt der statische Debye-Waller Faktor (DWF), mit dem sich die Intensitätsabnahmen quantitativ beschreiben lassen, von einer Summe über die statischen Verlagerungen aller Gitteratome um einen Defekt ab. Nur im Fall kleiner lokaler Verlagerungen wird der statische DWF proportional zum mittleren Auslenkungsquadrat, wie im Fall thermischer Schwingungen. Eine Betrachtung des statischen DWF kann daher zur Charakterisierung der statischen Verlagerungen benutzt werden. Im Konzentrationsbereich von 0-5 at% Mn nimmt die Steigung m in den Wilsonplots zu. Dies zeigt, daß die statischen Verlagerungen der Atome mit steigender Mn-Konzentration zunehmen, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Gitterparameters und der homogenen Verzerrung. Jedoch ist bei einer Berechnung der statischen Verlagerungen

Vorsicht geboten, da die Atome in der unmittelbaren Umgebung der Mn-Atome sehr stark statisch verlagert sein können. Im folgenden wird ein Versuch unternommen, aus den experimentell bestimmten Werten des Gitterparameters und des statischen DWF ein konsistentes Bild der Verzerrungsfelder zu gewinnen, das die Möglichkeit lokal stark verzerrter Bereiche mit einschließt.

Dazu wird ein Verzerrungsmodell angewendet, das sich in röntgenographischen Untersuchungen an verzerrten Kristallen bewährt hat /41-51/. In diesem Modell wird das Gitter als homogenes und isotropes elastisches Kontinuum behandelt, in das Punktdefekte mit nicht angepaßtem Volumen eingebettet sind. Diese Näherung ist anwendbar auf Entfernungen von dem betrachteten Defekt, die größer sind als einige Atomabstände. Die statischen Verlagerungen in der unmittelbaren Umgebung eines Defektes können mit diesem Modell nicht beschrieben werden, da bei kleinen Abständen die Struktur des Gitters ins Spiel kommt und die Näherung eines elastischen Kontinuums nicht mehr anwendbar ist. In dem Modell ist die statische Verlagerung u eines Atoms im Abstand r von dem betrachteten Defekt gegeben durch:

$$u = C_D \frac{r}{|r|^3} \quad (45)$$

wobei der Parameter C_D als Defektstärke bezeichnet wird /46-48/ und die Dimension eines Volumens hat. C_D kann als Volumenfehlانpassung eines im Gitter eingeschlossenen Defekts aufgefaßt werden. Eine statistische Verteilung von Defekten mit $C_D \neq 0$ hat eine Änderung des mittleren atomaren Volumens v zur Folge und bewirkt daher eine Änderung des Gitterparameters a . Im Fall einer räumlich begrenzten Probe muß zudem als Randbedingung berücksichtigt werden, daß die freie Oberfläche der Probe spannungsfrei ist /47,48/. Die Defektstärke C_D ist dann eine Funktion der Änderung des atomaren Volumens mit der Defektkonzentration:

$$C_D = \frac{1}{12\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{dv}{dc} \quad (46)$$

Hier ist v das atomare Volumen, das in einem fcc-Gitter gleich $\frac{1}{4}a^3$ ist, und ν steht für das Poisson'sche Verhältnis. Aus den gemessenen Gitterparameterwerten erhält man

$$C_D = -0.33 \text{ \AA} \quad (47)$$

Das negative Vorzeichen von C_D ist eine Konsequenz der auf die substitutionellen Mn-Atome hin gerichteten statischen Verlagerungen der Gitteratome. Die Größenordnung von C_D wird verständlich, wenn man zum Vergleich die Defektstärke C_s eines kugelförmigen Einschlusses mit einer Volumenfehlpassung eines Mn-Atoms in einem isotropen Kontinuum mit den elastischen Konstanten von Al bestimmt /47,48/. Es ergibt sich:

$$C_s = -0.21 \text{ \AA} \quad (48)$$

Trotz der Einfachheit des elastischen Modells stimmen die Werte von C_D und C_s grob überein, was andeutet, daß die langreichweitigen elastischen Verzerrungen des Gitters mit der Volumenfehlpassung der substitutionellen Mn-Atome erklärbar sind.

Die Verzerrungsfelder können auch aus den Wilsonplots bestimmt werden. Eine statistische Verteilung von Defekten mit Defektstärke C_D hat Abschwächungen der Intensitäten der Bragg-Reflexe zur Folge /46,59/, die durch die Steigung im Wilsonplot m wie folgt ausgedrückt werden können:

$$m = \frac{64}{3} \pi^3 \frac{C_D^2}{v r} c \quad (49)$$

wobei $c \ll 1$ vorausgesetzt wird, v für das Atomvolumen steht und r ein Abstand von der Größenordnung eines Atomabstands ist. Huang /88/ konnte unter Verwendung von Ergebnissen von Born und Misra /89/ zeigen, daß für ein fcc-Gitter $r = a/2$ ist. Die experimentell bestimmten Werte von m können durch

$$m = (50 \text{ \AA}^2) \cdot c \quad (50)$$

angenähert werden. Ein Vergleich mit Gleichung (49) ergibt

$$|C_D| = 2 \text{ \AA}^3 \quad (51)$$

Die aus Intensitätsmessungen bestimmte Defektstärke ist also etwa eine Größenordnung größer als die aus Gitterparameterdaten bestimmte. Diese Diskrepanz wird verständlich, wenn man bedenkt, daß der Gitterparameter nur durch die langreichweitigen Korrelationen der Atompositionen bestimmt ist, während der statische DWF explizit von den statischen Verlagerungen *aller* Atome um einen Defekt, also auch derjenigen in der unmittelbaren Umgebung des Defekts, abhängt. Wenn also die Verzerrungsfelder so beschaffen sind, daß die Atome in einem kleinen zentralen Bereich um den Defekt sehr stark verlagert sind und sich diesem stark gestörten Bereich in größeren Abständen von dem Defekt ein Bereich anschließt, der nur schwach elastisch verzerrt ist, so wird sich genau der beobachtete Fall einstellen. Die Gitterparameteränderung ist vollständig durch die elastische langreichweitige Verzerrung bestimmt, da sie unempfindlich ist auf lokal stark verzerrte Bereiche. Die langreichweitigen Verzerrungen würden aber nur einen kleinen Teil des beobachteten statischen DWF erklären, der statt dessen im wesentlichen durch die Verlagerungen der Atome in dem stark gestörten Zentralbereich bestimmt wird.

Ein ähnliches Verhalten wurde von Metzger et al. /90/ beobachtet, die die statischen Verlagerungen um H-Atome in NbH_x-Einkristallen untersuchten. Eine Analyse der Linienintensitäten und ein Vergleich mit Modellrechnungen zeigte, daß in diesem Fall der beobachtete statische DWF zu 95% von den Verlagerungen der nächsten Nachbarn der H-Atome bestimmt war. Die Verlagerungen aller weiter entfernten Atome trugen nur zu 5% zum beobachteten statischen DWF bei. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten für die statischen Verlagerungen um C-Leerstellen in NbC-Einkristallen /91/.

Im hier betrachteten Fall ist eine derart genaue Bestimmung der statischen Verlagerungen aus den Meßdaten nicht eindeutig möglich, da im Prinzip viele verschiedene Verteilungen von Verlagerungen im Zentralbereich die gemessenen Intensitätsabschwächungen zur Folge haben können. Eine mögliche Konfiguration sei jedoch vorgestellt. Die im fcc-Al-Gitter auf substitutionellen Plätzen befindlichen Mn-Atome sind 12-fach mit Al-Atomen koordiniert. Die

evtl. metastabile G-Phase mit der Zusammensetzung Al_{12}Mn ist die einzige AlMn -Verbindung in dem betrachteten Konzentrationsbereich mit gleicher Koordination. Es erscheint daher plausibel, daß es für die substitutionellen Mn-Atome im fcc-Gitter günstig sein wird, ihre lokale Umgebung so umzuordnen, daß sie eher dieser ähnlich gebauten Verbindung entspricht. In der Tat lassen sich die beobachteten statischen DWF reproduzieren, wenn man annimmt, daß jedes der 12 Nächst-Nachbar Al-Atome um ein Mn-Atom um 40% der Strecke in Richtung auf die Position verlagert wird, die es in dem aus 12 Al-Atomen bestehenden Ikosaeder einnimmt, der das Mn-Atom in der G-Phase umgibt. Dies würde bedeuten, daß jedes der 12 Nächst-Nachbar Al-Atome dem Betrag nach um 0.28 \AA aus seiner ursprünglichen Position verlagert wäre. Der Schluß von den beobachteten statischen DWF auf diese Konfiguration ist jedoch keinesfalls eindeutig und muß daher als Spekulation angesehen werden.

Zusammenfassend wird festgehalten, daß aus der qualitativen Übereinstimmung von Gitterparameter- und Linienintensitätsdaten geschlossen wird, daß der Zwangseinbau von Mn-Atomen auf Al-Plätzen im Konzentrationsbereich von 0-5 at% Mn zu einem Aufbau von Gitterverzerrungen führt. Die Diskrepanz der berechneten Defektstärken wird als Anzeichen für das Vorhandensein lokal stark gestörter Bereiche gedeutet.

Wachstum der amorphen Phase

Wie beschrieben führt der Einbau von Mn-Atomen auf Al-Plätzen zu einem Aufbau von Verzerrungen für Mn-Konzentrationen bis 5 at%. In diesem Konzentrationsbereich konnte das Vorhandensein der amorphen Phase nicht nachgewiesen werden. Bei etwa 5 at% Mn fallen die zuvor aufgebauten Verzerrungen wieder ab, wie Abb. 20 und 22 zeigen. Im gleichen Konzentrationsbereich wird das Einsetzen der Amorphisierung beobachtet. Dies zeigt, daß die Verzerrungen den Amorphisierungsprozeß wesentlich beeinflussen, in Übereinstimmung mit Egami und Waseda, die die Verzerrungen als treibende Kraft für die Amorphisierung ansehen. Eine Abschätzung der zur Amorphisierung erforderlichen Mn-Konzentration $C_{\text{min}}^{\text{B}}$ mit dem Modell von Egami und Waseda /1/ ergibt unter Verwendung von $r_{\text{Al}} = 1.43 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Mn}} = 1.32 \text{ \AA}$ einen Wert $C_{\text{min}}^{\text{B}} = 48 \text{ at\%}$, also etwa um einen Faktor 6 größer als

die experimentell ermittelte kritische Konzentration. Dies überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß in dem Modell nur das Atomradienverhältnis bei der Berechnung der zur Amorphisierung führenden Verzerrungen herangezogen wird. Die Gitterplatzbesetzung und die chemische Natur der Fremdatome werden dagegen außer acht gelassen.

Diese Diskrepanz wird verständlich, wenn man die im vorigen Abschnitt beschriebene Verteilung der lokalen Verzerrungen berücksichtigt. Das Vorhandensein lokal stark gestörter Bereiche um die Mn-Atome, das in dem Modell von Egami und Waseda nicht berücksichtigt wird, kann dazu führen, daß die Amorphisierung schon bei viel kleineren Mn-Konzentrationen einsetzt. Zudem kann man davon ausgehen, daß die Mn-Atome statistisch im Gitter verteilt sind, d.h. es wird Bereiche unterschiedlicher lokaler Mn-Konzentration geben. Es ist naheliegend, daß die lokalen Verzerrungen in den Bereichen erhöhter lokaler Mn-Konzentration am größten sind und daß die Amorphisierung in diesen Bereichen einsetzt. Auf dieser Annahme basiert ein Amorphisierungsmodell, das von Linker /34/ vorgeschlagen und von Cohen et al. /35/ mathematisch formuliert wurde und mit dessen Hilfe gemessene Amorphisierungskurven, wie die in Abb. 23 gezeigte, reproduziert werden können. Der Kristall wird in diesem Modell gedanklich in kleine Bereiche gleichen Volumens v_c zerlegt. Bei einer vorgegebenen mittleren Mn-Konzentration c gehorcht die Anzahl N der Mn-Atome im Volumen v_c einer Poisson-Verteilung. Ein solcher Bereich werde dann amorph, wenn die lokalen Verzerrungen und damit die Anzahl N der Mn-Atome in diesem Bereich einen kritischen Wert N_c erreichen, der einer kritischen lokalen Mn-Konzentration c_c entspricht. Der amorphe Volumenanteil $\alpha(c)$ bei beliebiger mittlerer Mn-Konzentration c ist dann gleich der Anzahl der Bereiche, für die $N \geq N_c$ erfüllt ist. Für genügend große N_c ist die Funktion $\alpha(c)$ durch ein Gauß'sches Fehlerintegral gegeben. Die Lage des Mittelpunkts der Amorphisierungskurve $\alpha(c)$ hängt dabei von der kritischen Konzentration c_c ab, während die Übergangsbreite der Kurve vom kritischen Volumen v_c der sich bildenden amorphen Cluster bestimmt ist. Aus einer Anpassung eines Fehlerintegrals an die in Abb. 23 gezeigten Meßwerte erhält man die folgenden Parameter:

$$c_c = 8.5 \text{ at\%}$$

$$v_c = 2 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$$

Das kritische Volumen v_c ist gleich dem Volumen einer Kugel mit einem Radius von ca. 3 Atomabständen und enthält etwa 120 Atome. Einen Eindruck von der Genauigkeit, mit dem dieser Radius bestimmt ist, gibt Abb. 27 wo zum Vergleich auch gerechnete Amorphisierungskurven eingezeichnet sind, die man bei Verwendung eines Radius von 2 bzw. 4 Atomabständen erhält. Man sieht deutlich, daß die Meßergebnisse durch diese Kurven nicht reproduziert werden.

Weitere Informationen über Bildung und Wachstum dieser amorphen Bereiche geben Linienverbreiterungsdaten, insbesondere die Abhängigkeit der Größe der kohärent streuenden Domänen von der Mn-Konzentration (Abb. 25). Wie bereits erwähnt, ist die Abnahme der Domänengröße im Konzentrationsbereich von 0-4 at% Mn auf die Bildung einer Vielzahl von Versetzungen durch Stöße der implantierten Mn-Ionen mit Gitteratomen zurückzuführen. Der plötzliche Anstieg der Domänengröße von 400 auf 650 Å im Bereich zwischen 4 und 5 at% Mn fällt mit dem Einsetzen der Amorphisierung, d.h. mit der erstmaligen Bildung einer nennenswerten Anzahl amorpher

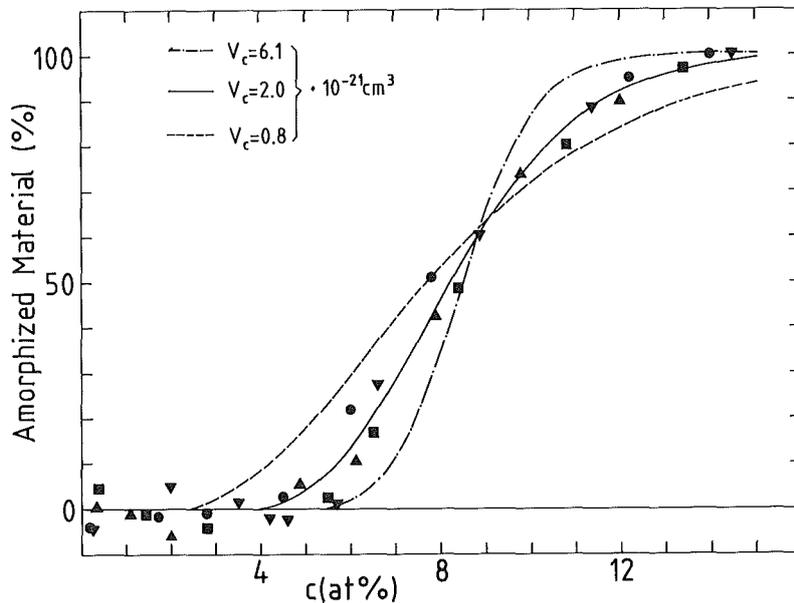


Abb. 27: Vergleich zwischen experimentell bestimmten amorphen Volumenanteilen und der Vorhersage des im Text beschriebenen Modells für verschiedene Werte des Volumens der amorphen Bereiche v_c .

Bereiche zusammen. Daher wird geschlossen, daß die Bildung amorpher Bereiche mit einer Verringerung der Versetzungsdichte in dem noch kristallinen Material einhergeht. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich aus Linienverbreiterungsdaten von Ewing et al. /92/, die die Amorphisierung in natürlichem $ZrSiO_4$, das Spuren von UO_2 enthält, untersucht haben. Die Amorphisierung wird hier durch die beim radioaktiven Zerfall des Urans gebildeten α -Teilchen hervorgerufen.

Weitere Anzeichen für eine Wechselwirkung der neugebildeten amorphen Bereiche mit ihrer kristallinen Umgebung erhält man aus Linienintensitäts- und Gitterparameterdaten sowie Channelingmessungen. Aus den Steigungen m in den Wilsonplots (Abb. 22) wurde geschlossen, daß die Mn-Atome im Konzentrationsbereich 0-5 at% Mn ihre lokale Umgebung stark verzerren. Der lineare Anstieg von m mit der Mn-Konzentration in diesem Bereich ist eine Folge der zunehmenden Anzahl von Mn-Atomen auf substitutionellen Gitterplätzen. Nach dem Einsetzen der Amorphisierung werden diese lokalen Verzerrungen in einem schmalen Konzentrationsbereich von etwa 2-3 at% abgebaut. Dies kann durch eine Abnahme der Anzahldichte der Mn-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen in dem kristallinen Material, hervorgerufen durch die einsetzende Amorphisierung, erklärt werden. Blicke die Anzahldichte der Mn-Atome in den kristallinen Bereichen unverändert, so wäre eine Sättigung der lokalen Verzerrungen zu erwarten, im deutlichen Gegensatz zur Beobachtung.

Ein ähnliches Argument gilt für die Gitterparameterdaten: Die lineare Abnahme des Gitterparameters bei Mn-Konzentrationen unter 5 at% war eine Folge des substitutionellen Einbaus der kleinen Mn-Atome. Ohne die einsetzende Amorphisierung sollte sich diese lineare Abnahme zu höheren Mn-Konzentrationen hin fortsetzen. Das Abflachen der $a(c)$ -Kurve in Abb. 19 und der darauffolgende Anstieg des Gitterparameters bei Mn-Konzentrationen ab ca. 7 at% zeigen jedoch, daß gleichzeitig mit dem Beginn der Amorphisierung ein Abbau der von den substitutionellen Mn-Atomen verursachten langreichweitigen Verzerrungen einsetzt. Dieser Befund deutet ebenso wie der Verlauf der lokalen Verzerrungen darauf hin, daß die Anzahldichte der Mn-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen in dem kristallinen Material nach dem Einsetzen der Amorphisierung abnimmt.

Der Verlauf des substitutionellen Anteils f_s (Abb. 17) der Mn-Atome ist ein weiterer Hinweis für die angesprochene Abnahme. Vor dem Einsetzen der

Amorphisierung beträgt f_s ca. 90-95%. Mit einsetzender Amorphisierung, bei etwa 5 at% Mn, fällt f_s ab und erreicht bei ca. 12 at% Mn Null. Wenn das verbleibende kristalline Material aber durch die neugebildeten amorphen Bereiche unbeeinflusst bliebe, würde man auch für Mn-Konzentrationen über 5 at% eine konstant hohes f_s erwarten.

Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, daß die Bildung amorpher Bereiche eine Verarmung des verbleibenden kristallinen Materials an Mn und einen Abbau der Versetzungsdichte zur Folge hat. Dies läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die amorphen Bereiche Mn-Atome aus benachbarten kristallinen Bereichen anziehen, d.h. es wird eine bevorzugte kurzreichweitige Bewegung von Mn-Atomen aus kristallinen Bereichen zu den neugebildeten amorphen Bereichen postuliert. Da Mn-Atome in Al bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs normalerweise unbeweglich sind, ist das Vorhandensein amorpher Bereiche offensichtlich eine Voraussetzung für diese kurzreichweitige Beweglichkeit der Mn-Atome. Die gleichzeitige Verringerung der Versetzungsdichte könnte dadurch erklärt werden, daß die Versetzungen zum Teil an den Mn-Atomen verankert sind. Eine Entfernung von Mn-Atomen aus dem kristallinen Material führt dann zu einer Annihilation eines Teils der Versetzungen, z.B. an den inneren Grenzflächen zwischen kristallinem und amorphen Material. Bei höheren Mn-Konzentrationen wächst die amorphe Phase zunehmend auf Kosten der kristallinen Phase. Daher nimmt die Domänengröße mit zunehmender Mn-Konzentration wieder ab.

Die Nahordnung in den amorphen Clustern konnte aus den experimentellen Daten direkt nicht gewonnen werden, da die gestreute Intensität so gering war, daß sogar die Lage des ersten amorphen Maximums im Beugungsbild nur mit unzureichender Genauigkeit bestimmt werden konnte. Man kann jedoch vermuten, daß die Packungsdichte der Atome in den amorphen Clustern kleiner ist als im kristallinen Material, in Übereinstimmung mit dem Modell der statistisch dichtesten Kugelpackung (dense random packing of hard spheres: DRPHS), dessen Packungsdichte gleich 64% und demnach kleiner ist als der fcc-Wert von 74% /4/. Neben der beschriebenen Abnahme der Mn-Konzentration in den kristallinen Bereichen, hervorgerufen durch neu gebildete amorphe Cluster, wäre dies eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Abnahme der homogenen

Verzerrung ε_1 nach dem Einsetzen der Amorphisierung. In diesem Fall wäre bei weiter fortgeschrittener Amorphisierung ein Vorzeichenwechsel von ε_1 zu positiven Werten hin zu erwarten, da die locker gepackten amorphen Bereiche im fcc-Gitter einen gedehnten Verzerrungszustand hervorrufen sollten. Dies konnte im System Mn-Al nicht beobachtet werden, weil schon bei kleineren Mn-Konzentrationen die Linienintensitäten nicht mehr ausreichend waren; im System Ni-Al, das in Kapitel 3.2 vorgestellt wird, wurde ein solcher Effekt dagegen beobachtet.

3.1.2 Amorphisierung von Al durch Implantation von Mn bei Raumtemperatur

In diesem Abschnitt werden Implantationsexperimente bei Raumtemperatur vorgestellt [78-80,93]. Während bei der Temperatur der flüssigen Stickstoffs nur Al-Zwischengitteratome beweglich sind, die bei der Implantation entstehende Konfiguration sozusagen "eingefroren" wird, sind bei Raumtemperatur in Al sowohl Leerstellen als auch Fremdatome beweglich [81-83]. Man kann also erwarten, daß thermisch aktivierte atomare Umordnungsprozesse über einige Atomabstände stattfinden können, durch die der Verlauf der Amorphisierung verändert werden kann. Von einem Studium der Temperaturabhängigkeit der Amorphisierung werden daher weitere Aufschlüsse über die dabei ablaufenden Prozesse erwartet.

Gitterplatzbesetzung und Amorphisierung aus Channeling-Experimenten

Die Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome nach Implantation in einen Al-Einkristall bei Raumtemperatur ist in Abb. 28 gezeigt. Der substitutionelle Anteil f_s ist als Funktion der Mn-Konzentration aufgetragen. Bei einer Mn-Konzentration von 0.5 at% nehmen die implantierten Mn-Atome zu 75% substitutionelle Gitterplätze ein. Zu höheren Mn-Konzentrationen hin wird eine kontinuierliche Abnahme von f_s beobachtet, wobei bei etwa 6 at% Mn f_s den Wert Null erreicht. Die Gleichgewichtslöslichkeit von Mn in Al wird also auch hier durch den Zwangseinbau von Mn in Al deutlich überschritten, im Gegensatz zum Tieftemperaturfall fällt f_s jedoch schon bei kleinen Mn-Konzentrationen ab.

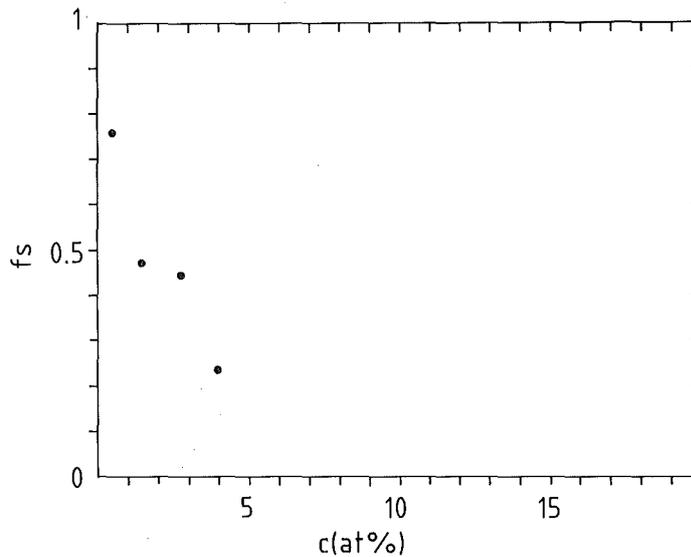


Abb. 28: Anteil der Mn-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen eines mit Mn^+ -Ionen implantierten $\langle 110 \rangle$ -orientierten Al-Einkristalls als Funktion der Mn-Konzentration. Implantationstemperatur: RT

Abb. 29 zeigt Channelingspektren des bei Raumtemperatur implantierten Al-Einkristalls normiert auf die Zählrate bei willkürlicher Orientierung. Die Entwicklung der Defektstruktur ist qualitativ ähnlich wie im Fall der Tieftemperaturimplantation (siehe Abb. 18). Zunächst, z.B. bei 0.5 at% Mn, steigt das Dechanneling im Bereich der projizierten Reichweite der Mn^+ -Ionen linear mit der Tiefe an, was auf das Vorhandensein einer Vielzahl ausgedehnter Defekte, z.B. Versetzungen, schließen läßt. Daran anschließend beobachtet man ein mit zunehmender Mn-Konzentration stärker werdendes direktes Rückstreusignal, das auf zunehmende Amorphisierung der Probe im betrachteten Tiefenbereich hindeutet. Vollständige Amorphisierung wird schließlich bei 19.6 at% Mn erreicht. Als Unterschied zu den Tieftemperaturexperimenten fällt auf, daß bei Raumtemperatur die Amorphisierung bei kleineren Mn-Konzentrationen (< 2.8 at%) einsetzt als bei tiefer Temperatur (~ 5 at%). Zudem erfolgt die Amorphisierung bei Raumtemperatur über einen größeren Bereich der Mn-Konzentration (2-19 at%) als bei tiefer Temperatur (5-14 at%) [79,80,93]. Ähnliche Befunde liegen für eine Vielzahl binärer Systeme vor [32,35,36,94]. Weiterhin fällt bei tiefer Temperatur der

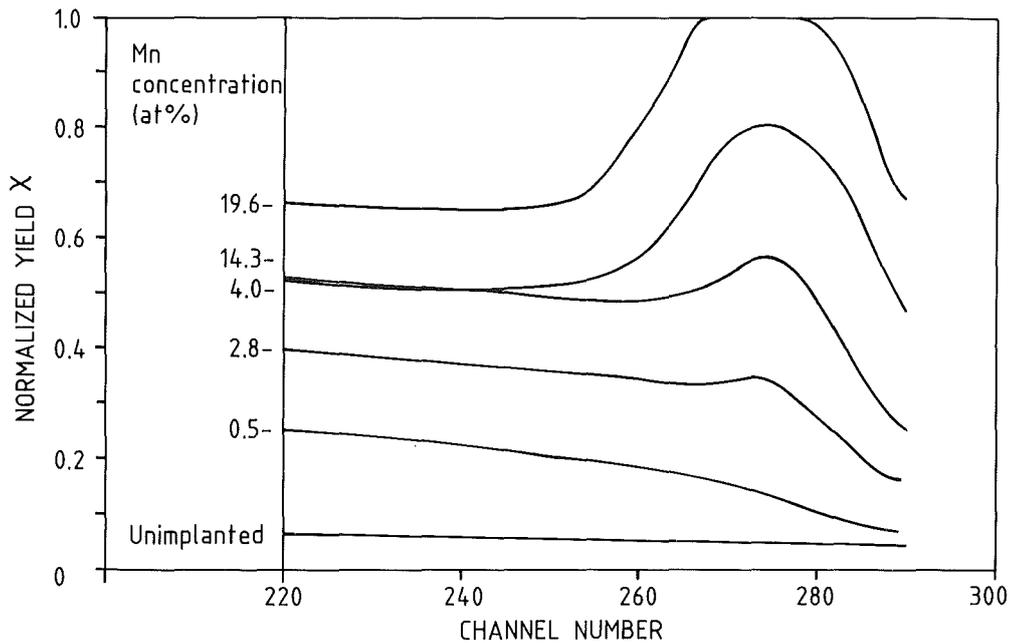


Abb. 29: Normierte Rückstreuerausbeute eines mit Mn^{+} -Ionen implantierten $\langle 110 \rangle$ -orientierten Al-Einkristalls für verschiedene Mn-Konzentrationen.
Implantationstemperatur: RT

Beginn der Amorphisierung mit dem Ende eines Bereichs konstanter, fast vollständiger substitutioneller Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome zusammen, während bei Raumtemperatur die Amorphisierung in einem Konzentrationsbereich einsetzt, wo der substitutionelle Anteil kontinuierlich abnimmt.

Gitterparameter und homogene Verzerrung

Der Gitterparameter der bei Raumtemperatur implantierten dünnen Al-Schichten ist in Abb. 30 als Funktion der Mn-Konzentration aufgetragen. Der Gitterparameter der nicht implantierten Schichten stimmt gut mit dem Literaturwert 0.40494 nm überein. Mit zunehmender Mn-Konzentration nimmt der Gitterparameter zunächst leicht ab und sättigt bei Mn-Konzentrationen ab etwa 3 at% bei einem konstanten Wert von 0.4045 nm. Die Abnahme ist allerdings klein gegen die der bei tiefer Temperatur implantierten Schichten.

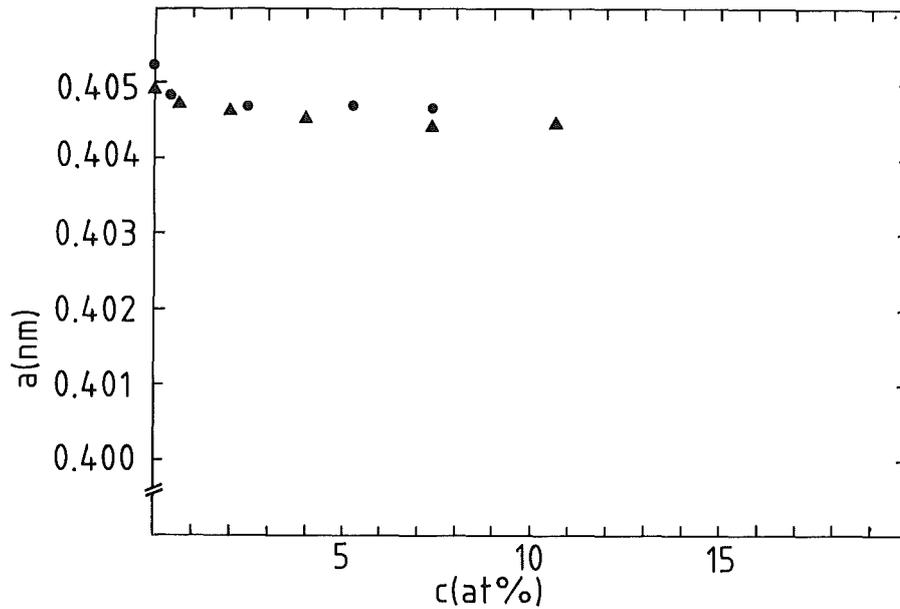


Abb. 30: Gitterparameter mehrerer mit Mn^+ -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration.
Implantationstemperatur: RT

Die homogene Verzerrung der Schichten ist in Abb. 31 gegen die Mn-Konzentration aufgetragen. Vor der Implantation sind die Schichten leicht gedehnt verzerrt, was schon bei der Behandlung der Tieftemperaturergebnisse diskutiert wurde. Durch die erste Implantation von Mn wird die homogene Verzerrung abgebaut und ist im weiteren Verlauf innerhalb des Meßfehlers gleich Null.

Sowohl der Gitterparameter als auch die homogene Verzerrung zeigen also an, daß die bei Raumtemperatur implantierten Mn-Atome keine langreichweitigen elastischen Verzerrungsfelder erzeugen, mit Ausnahme des Bereichs von 0 bis etwa 3 at% Mn, wo auch eine nennenswerte substitutionelle Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome beobachtet wird. Obwohl dieses Verhalten qualitativ verschieden von dem bei tiefer Temperatur ist, findet man den gleichen Zusammenhang zwischen den langreichweitigen Verzerrungsfeldern und der Gitterplatzbesetzung. Dies unterstützt den Schluß, daß die langreichweitigen Verzerrungsfelder von den Mn-Atomen auf substitutionellen Gitterplätzen erzeugt werden.

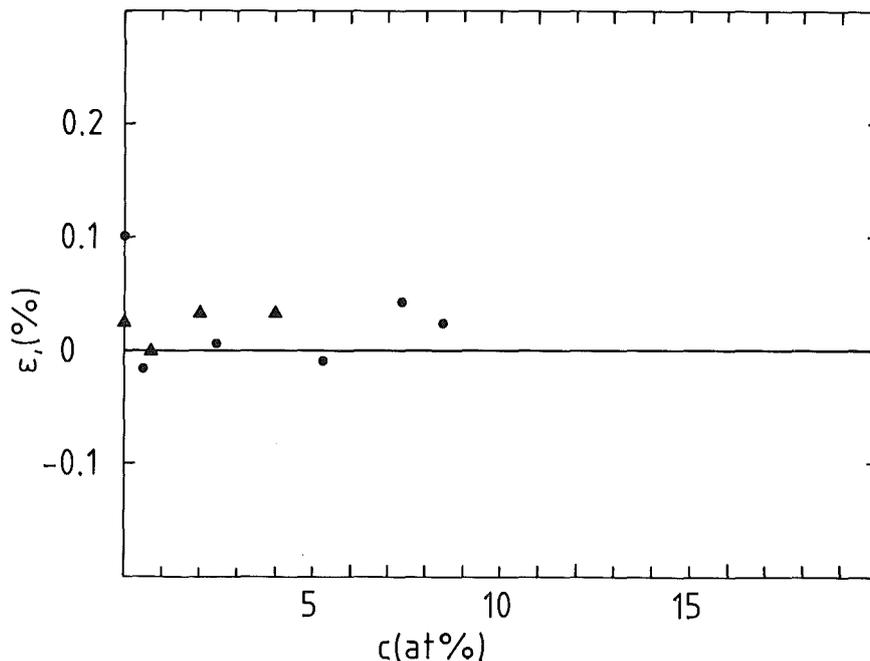


Abb. 31: Homogene Verzerrung mehrerer mit Mn^+ -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration
Implantationstemperatur: RT

Statischer Debye-Waller Faktor und amorpher Volumenanteil

Die gemessenen Linienintensitäten in den Röntgenspektren der bei Raumtemperatur implantierten Schichten wurden wie beschrieben auf Sputteringeffekte und eine Änderung des mittleren atomaren Formfaktors korrigiert. Die so erhaltenen Werte wurden mittels Wilsonplots analysiert. Abb. 32 zeigt Wilsonplots einer implantierten Schicht für verschiedene Mn-Konzentrationen. Bei 0.5 at% Mn ist die Abnahme der Intensitäten klein, die Punkte liegen etwa auf einer Geraden, die durch den Ursprung geht. Die Schicht ist also noch vollständig kristallin. Bei 2.5 at% Mn beobachtet man eine deutliche Abweichung von einem linearen Kurvenverlauf, was bedeutet, daß eine komplizierte Verteilung statischer Verlagerungen vorliegt. Aus der Lage der Punkte sieht man außerdem, daß die Probe zum Teil amorph ist. Ein qualitativ ähnliches Bild erhält man bei 5.3 at% Mn. Es herrscht immer noch eine komplizierte Verteilung von statischen Verlagerungen vor, die Amorphisierung ist dagegen weiter fortgeschritten.

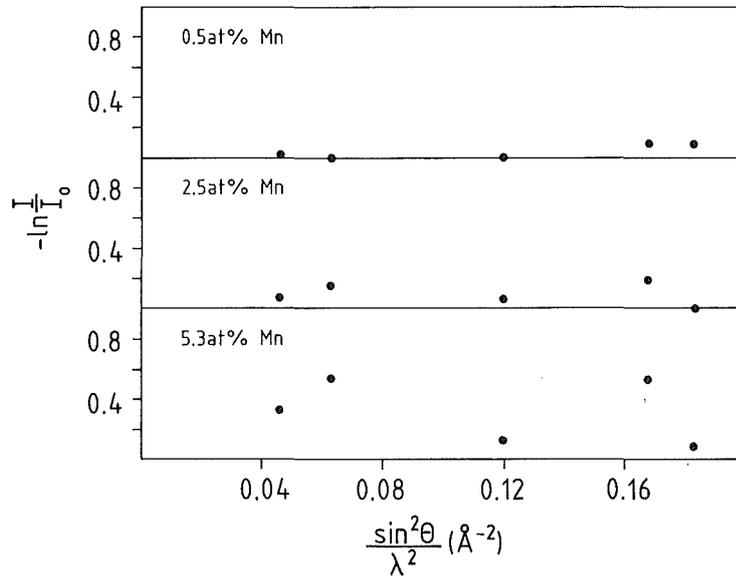


Abb. 32: Logarithmisches Intensitätsverhältnis der Röntgenreflexe einer dünnen Al-Schicht vor und nach der Implantation von Mn^+ -Ionen aufgetragen gegen $\sin^2\theta/\lambda^2$ für verschiedene Mn-Konzentrationen (Wilsonplot), korrigiert auf Formfaktoränderungen und Sputteringeffekte.
Implantationstemperatur: RT

Die Steigungen m aus den Wilsonplots, die ein Maß für die statischen Verlagerungen der Gitteratome darstellen, sind in Abb. 33 als Funktion der Mn-Konzentration aufgetragen. Man erkennt zwei verschiedene Bereiche: Für Mn-Konzentrationen unter 1 at% erfolgt ein Anstieg der Steigungen m mit der Mn-Konzentration, in ähnlicher Weise wie im Fall der Tieftemperaturexperimente. In diesem Bereich nehmen die Mn-Atome hauptsächlich substitutionelle Gitterplätze ein, die Amorphisierung hat noch nicht eingesetzt. Die Defektstruktur ähnelt daher der bei tiefer Temperatur beobachteten. Zwischen 2 und 5 at% Mn nehmen die Steigungen m ab und erreichen bei 5 at% Mn fast den Wert Null. In diesem Konzentrationsbereich wurden stetig abnehmende Werte des substitutionellen Anteils f_s und eine teilweise Amorphisierung der Proben beobachtet. Die deutliche Nichtlinearität der Wilsonplots in diesem

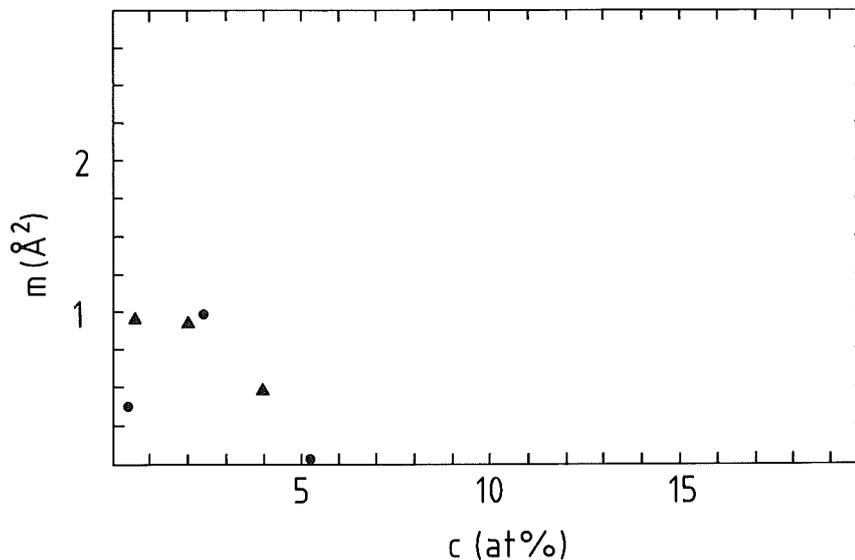


Abb. 33: Steigung der Ausgleichsgeraden in den Wilsonplots als Maß der statischen Verlagerungen der Gitteratome aufgetragen gegen die Mn-Konzentration für verschiedene Proben. Implantationstemperatur: RT

Konzentrationsbereich wirft zudem die Frage auf, inwieweit die m -Werte, die der Anpassung einer *Geraden* an die Punkte entnommen wurden, aussagekräftig sind. Bei der Interpretation der Werte in diesem Konzentrationsbereich ist daher Vorsicht geboten. Bei noch größeren Mn-Konzentrationen machte die starke Abnahme der Linienintensitäten eine präzise Bestimmung der m -Werte unmöglich.

Der amorphe Volumenanteil der implantierten Proben ist in Abb. 34 gegen die Mn-Konzentration aufgetragen. Die Abbildung enthält Werte, die sowohl aus Channelingexperimenten (Quadrate) an einem implantierten Al-Einkristall als auch röntgenographisch an dünnen Schichten bestimmt wurden. Wie bei den Tieftemperaturexperimenten ist auch hier die Übereinstimmung der mit den verschiedenen Methoden bestimmten Werte gut. Abb. 34 zeigt, daß für Mn-Konzentrationen unter etwa 1-2 at% keine nennenswerte Amorphisierung der Proben feststellbar ist. In diesem Konzentrationsbereich wurde bereits eine vorwiegend substitutionelle Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome und ein

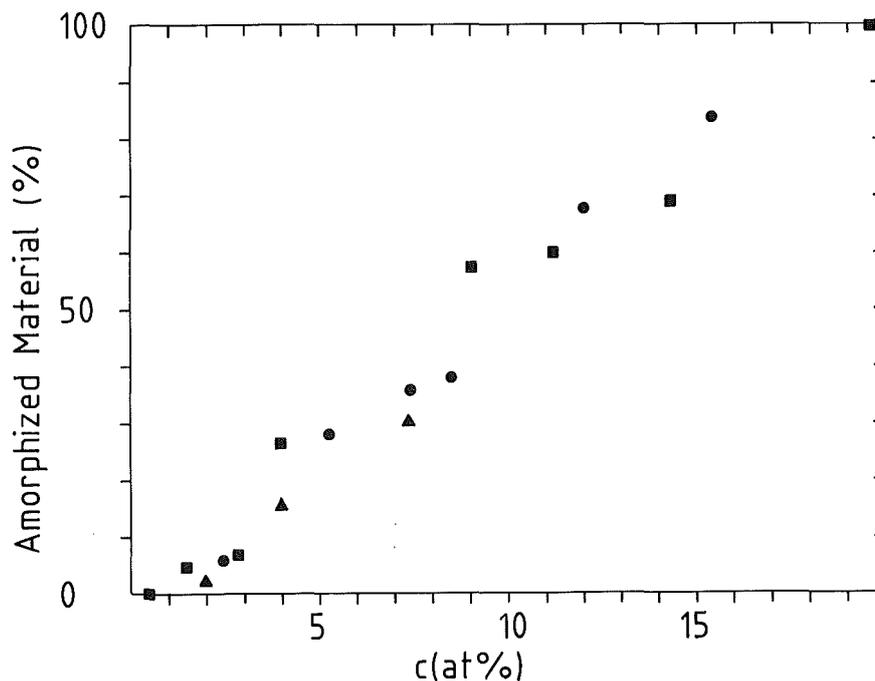


Abb. 34: Amorpher Volumenanteil von Al-Proben, die mit Mn^{+} -Ionen implantiert wurden als Funktion der Mn-Konzentration.
■: Channelingergebnisse eines implantierten Einkristalls
●▲: Röntgenographisch gewonnene Ergebnisse verschiedener implantierter dünner Schichten
Implantationstemperatur: RT

Ausbilden von Verzerrungsfeldern nachgewiesen. Die Amorphisierung setzt bei etwa 1-2 at% Mn ein. Danach steigt der amorphe Volumenanteil linear mit der Mn-Konzentration an und erreicht bei etwa 18 at% Mn schließlich 100%. In diesem Bereich ist der substitutionelle Anteil der Mn-Atome klein und langreichweitige Verzerrungsfelder sind nicht nachweisbar.

Domänengröße und inhomogene Verzerrung

Mit zunehmender Mn-Konzentration wurde eine Verbreiterung der Linien in den Röntgenspektren der dünnen Schichten beobachtet, die mit den bereits beschriebenen Methoden analysiert wurde. Es gelang wiederum, die Einflüsse von Domänengröße und inhomogener Verzerrung auf die gemessenen

Linienintensitäten zu trennen /78/. In Abb. 35 ist die Domänengröße als Funktion der Mn-Konzentration aufgetragen. Die Domänengröße der nicht implantierten Schichten liegt wiederum zwischen 800 und 1000 Å. Mit zunehmender Mn-Konzentration nimmt die Domänengröße kontinuierlich ab und sättigt schließlich ab etwa 8 at% Mn bei Werten um 250 Å. Die Abnahme der Domänengröße kann zwei Mechanismen zugeschrieben werden. Erstens werden wie bei tiefer Temperatur durch die Implantation von Mn^{+} -Ionen eine Vielzahl von Versetzungen erzeugt, was wie beschrieben zu einer Verringerung der Domänengröße führt. Zweitens setzt hier die Amorphisierung schon bei etwa 1-2 at% Mn ein, d.h. amorphe Bereiche werden auf Kosten des kristallinen Materials gebildet. Anders als bei tiefer Temperatur, wo die Domänengröße im Bereich zwischen 0 und 5 at% Mn ausschließlich durch ausgedehnte Defekte im kristallinen Material bestimmt war und die amorphe Phase sich erst bei höheren Mn-Konzentrationen auswirkte, wird die Domänengröße hier praktisch im gesamten Konzentrationsbereich durch beide Effekte bestimmt.

Weiterhin bestätigt ein Vergleich mit den in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Ergebnissen der Implantationen bei tiefer Temperatur die Interpretation, daß der statische DWF von den lokalen Verzerrungen um die substitutionellen Mn-

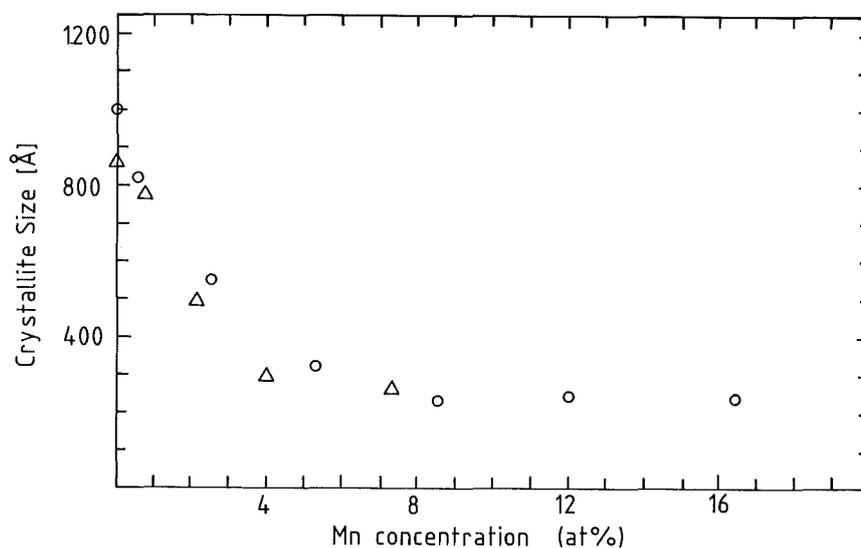


Abb. 35: Größe der kohärent streuenden Domänen verschiedener mit Mn^{+} -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration. Implantationstemperatur: RT

Atome bestimmt wird, die durch die Implantation erzeugten Versetzungen dagegen vernachlässigt werden können: Die durch die Anzahl der Versetzungen bedingte Domänengröße verläuft für Implantation bei tiefer Temperatur und Raumtemperatur für Mn-Konzentrationen unter 4 at% qualitativ ähnlich. Der substitutionelle Anteil f_s der Mn-Atome ist jedoch in beiden Fällen deutlich verschieden. Die eindeutige Korrelation der Steigung in den Wilsonplots mit f_s ist daher ein starker Hinweis darauf, daß diese als Maß für die lokalen Verzerrungen um die substitutionellen Mn-Atome angesehen werden können.

Die inhomogene Verzerrung ist in Abb. 36 gegen die Mn-Konzentration aufgetragen. Die nicht implantierten Schichten sind nur leicht inhomogen verzerrt. Mit zunehmender Mn-Konzentration beobachtet man einen Aufbau der inhomogenen Verzerrungen, die bei etwa 4 at% Mn ein Maximum erreichen. Da die inhomogene Verzerrung als Auswirkung stark verzerrter Bereiche gedeutet werden kann /46/, wird vermutet, daß der Anstieg durch Verzerrungen in der Umgebung ausgedehnter Defekte bzw. amorpher Bereiche verursacht wird. Die Abnahme der inhomogenen Verzerrungen bei Mn-Konzentrationen über 4 at% ist ein Hinweis auf einen Abbau der lokalen Verzerrungen im verbleibenden kristallinen Material. Bei Mn-Konzentrationen

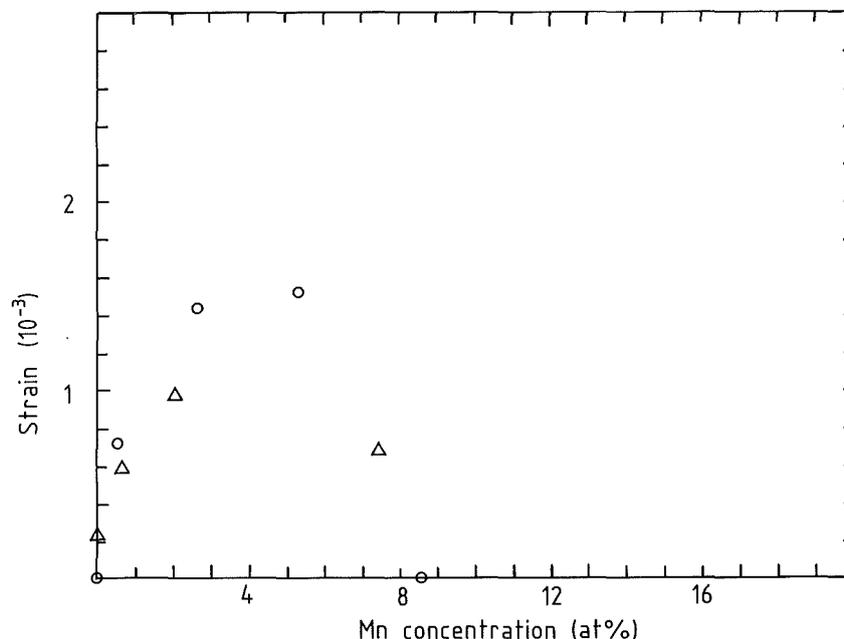


Abb. 36: Inhomogene Verzerrung in verschiedenen mit Mn⁺-Ionen implantierten dünnen Al-Schichten als Funktion der Mn-Konzentration
Implantationstemperatur: RT

über 9 at% konnten die inhomogenen Verzerrungen aus Intensitätsgründen nicht mehr bestimmt werden.

Diskussion des Amorphisierungsprozesses bei Raumtemperatur

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß Al-Schichten und Einkristalle auch durch Mn^{+} -Implantation bei Raumtemperatur amorphisiert werden können. Der Verlauf der Amorphisierung bei Raumtemperatur ist jedoch deutlich verschieden von dem bei tiefer Temperatur, da zusätzlich zu elastischen und chemischen Effekten, die die Amorphisierung bei tiefer Temperatur bestimmen, die bei Raumtemperatur erhöhte Beweglichkeit von Atomen und Punktdefekten ins Spiel kommt /79-81/.

Ähnliche Untersuchungen an anderen binären Systemen /32,35,36,94/ zeigen gleichermaßen, daß eine starke Abhängigkeit des Amorphisierungsprozesses von der Targettemperatur während der Ionenimplantation besteht. Ein Aufwärmen von Proben, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs implantiert wurden, auf Raumtemperatur hatte dagegen keine nachweisbare Auswirkung auf den Verlauf der Amorphisierung, wie in 3.1.1 gezeigt wurde. Man kann also davon ausgehen, daß die stark temperaturabhängige Defektbeweglichkeit während der Implantation die Amorphisierung wesentlich beeinflusst. Im folgenden wird der Amorphisierungsprozeß bei Raumtemperatur unter Berücksichtigung dieser Effekte sowie den bei tiefer Temperatur gewonnenen Ergebnissen diskutiert /77-80,93/.

Substitutioneller Bereich

Im Bereich von 0 bis etwa 2 at% Mn wurde eine überwiegend substitutionelle Gitterplatzbesetzung der Mn-Atome beobachtet, die jedoch deutlich mit der Mn-Konzentration abnahm. Ein amorpher Anteil konnte im gleichen Konzentrationsbereich nicht nachgewiesen werden, so daß die substitutionellen Mn-Atome den in diesem Bereich dominierenden Defekttyp darstellen. Die Abnahme des Gitterparameters in diesem Bereich wird daher auf die von den substitutionellen Mn-Atomen erzeugten langreichweitigen Verzerrungsfelder zurückgeführt. Anfänglich nimmt die Gesamtzahl der substitutionellen Mn-

Atome mit der Mn-Konzentration zu. Dies führt zu einem Aufbau der langreichweitigen Verzerrungsfelder und damit zu einer kontinuierlichen Abnahme des Gitterparameters. Bei höheren Mn-Konzentrationen nimmt der substitutionelle Anteil drastisch ab, die langreichweitigen Verzerrungsfelder nehmen daher nicht weiter zu, und der Gitterparameter bleibt konstant.

Die Konstanz des Gitterparameters sowie das Verschwinden der homogenen Verzerrungen bei Mn-Konzentrationen über ca. 2 at% lassen weiter darauf schließen, daß die Mn-Atome von den substitutionellen Plätzen auf Plätze gewandert sein müssen, wo sie keine langreichweitigen Verzerrungsfelder erzeugen. Betrachtet man den Beitrag der Verzerrungen zur freien Enthalpie, so ist offensichtlich die verzerrungsfreie Konfiguration für das System günstiger, so daß Anlaß zu der Vermutung besteht, daß die Verzerrungen zumindest zum Teil als treibende Kraft für die kurzreichweitige Wanderung der Mn-Atome angesehen werden können.

Diese Interpretation wird von der Linienintensitätsdaten unterstützt. Die Steigungen m in den Wilsonplots, die von den statischen Verlagerungen der Gitteratome abhängen, können in diesem Fall als Maß für lokale Verzerrungen um Defekte angesehen werden, da die Gitterparameterdaten belegen, daß langreichweitige Verzerrungsfelder nur schwach ausgeprägt oder nicht vorhanden sind. Bei der Analyse der Tieftemperaturexperimente war gezeigt worden, daß die substitutionellen Mn-Atome ihre lokale Umgebung stark verzerren. Bei den Experimenten bei Raumtemperatur sind substitutionelle Mn-Atome der vorherrschende Defekttyp bei Mn-Konzentrationen unter etwa 2 at%. Dies erklärt den anfänglichen Anstieg der Steigungen m in den Wilsonplots mit der Mn-Konzentration. Zwischen 2 und 5 at% Mn nimmt die Gesamtzahl der substitutionellen Mn-Atome wieder ab, was eine Erklärungsmöglichkeit für die Abnahme der m -Werte in diesem Konzentrationsbereich darstellt. Dies bedeutet, daß durch die lokalen atomaren Umordnungsprozesse, die die Abnahme des substitutionellen Anteils zur Folge haben, neben den langreichweitigen Verzerrungen auch die *lokalen* Verzerrungen um die Mn-Atome abgebaut werden.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß sowohl die lokalen als auch die langreichweitigen Verzerrungen, die durch den substitutionellen Einbau der

Mn-Atome hervorgerufen werden, als treibende Kraft für die atomaren Umordnungsprozesse angesehen werden können, die die beobachtete Abnahme des substitutionellen Anteils zur Folge haben. Bei den Tieftemperaturexperimenten wurde ein solches Verhalten nicht beobachtet, weil dort aufgrund der niederen Temperatur die kinetische Barriere für derartige Umordnungsprozesse nicht überwunden werden kann. Daher erfordert die Amorphisierung bei tiefer Temperatur größere lokale Verzerrungen und damit eine höhere lokale Mn-Konzentration.

Bildung der amorphen Phase

In diesem Abschnitt wird ein Versuch unternommen, die sich als Ergebnis der atomaren Umordnungsprozesse einstellende Konfiguration zu charakterisieren. Abb. 34 zeigt, daß die Amorphisierung bei etwa 1-2 at% Mn einsetzt und darauf linear mit der Mn-Konzentration ansteigt. Daraus kann geschlossen werden /36/, daß die atomaren Umordnungsprozesse zur Bildung amorpher Bereiche führen. Aus den Meßergebnissen ergibt sich ein konsistentes Bild des Verlaufs der Amorphisierung:

Bei kleinen Mn-Konzentrationen (≤ 1 at%) ist der mittlere Abstand zwischen den Mn-Atomen, die substitutionelle Gitterplätze einnehmen, groß. Die zwangsweise Besetzung substitutioneller Gitterplätze durch die Mn-Atome hat die Ausbildung sowohl lokaler als auch langreichweitiger Verzerrungsfelder zur Folge, ähnlich wie im Tieftemperaturfall. Diese Verzerrungen können noch nicht abgebaut werden, da atomare Umordnungsprozesse nur über Entfernungen von einigen Atomabständen möglich sind und der mittlere Abstand der Mn-Atome voneinander noch zu groß ist.

Im Konzentrationsbereich von 1 bis 2-3 at% Mn führt der weitere Einbau von Mn-Atomen zu einem Aufbau der Verzerrungen. Der Verzerrungsaufbau macht die substitutionelle Konfiguration zunehmend instabiler. Gleichzeitig verringert sich der mittlere Mn-Mn Abstand, d.h. die kinetische Barriere für atomare Umordnungsprozesse, an denen mehrere Mn-Atome beteiligt sind, nimmt immer mehr ab. Dies setzt sich solange fort, bis die Aktivierungsenergie für die lokalen Umordnungsprozesse erreicht ist, die dann zur Bildung amorpher Bereiche führen. Wenn die Mn-Atome alle den gleichen Abstand voneinander

hätten, so würde man einen konstant hohen substitutionellen Anteil der Mn-Atome erwarten bis zum Erreichen einer Mn-Konzentration, bei der die atomaren Umordnungsprozesse einsetzen. Jedoch liegt wegen der statistischen Verteilung der Mn-Atome über die Gitterplätze eine Verteilung von Mn-Mn Abständen vor. Daher können die Umordnungsprozesse schon bei sehr kleinen globalen Mn-Konzentrationen in Bereichen hoher lokaler Mn-Konzentration stattfinden. Dieser Effekt führt zu der beobachteten kontinuierlichen Abnahme des substitutionellen Anteils der Mn-Atome und ist zudem der Grund für das Einsetzen der Amorphisierung bevor der substitutionelle Anteil Null erreicht hat.

Wird die globale Mn-Konzentration weiter erhöht, so lagern sich die neu dazukommenden Mn-Atome entweder an bestehende amorphe Bereiche an, oder führen in Bereichen zuvor unterkritischer lokaler Mn-Konzentration zur Bildung neuer amorpher Bereiche. Dies erklärt den linearen Anstieg des amorphen Anteils mit der Mn-Konzentration (Abb. 34). Ähnliche Mechanismen wurden für andere Systeme von Linker /32/ und Benyagoub /36/ vorgeschlagen.

Die Bildung von intermetallischen AlMn Verbindungen oder Mn-Ausscheidungen wird nicht beobachtet. Dies liegt vor allem daran, daß die hierzu erforderlichen langreichweitigen Diffusionsprozesse bei Raumtemperatur kinetisch unterdrückt sind. Außerdem ist die atomare Dichte dieser Phasen verschieden vom fcc-Wert, so daß die Bildung feinkristalliner Bereiche einer dieser Phasen langreichweitige Verzerrungsfelder zur Folge hätte, was energetisch ungünstig ist.

Die Werte des Gitterparameters und der homogenen Verzerrung (Abb. 30 und 31) zeigen dagegen, daß das System offensichtlich einen Zustand möglichst kleiner langreichweitiger Verzerrungen anstrebt, idealerweise eine Konfiguration mit gleicher atomarer Dichte wie das fcc-Material. Diese Bedingung läßt sich am besten durch Bildung amorpher Bereiche erfüllen, da die amorphe Struktur nicht fest vorgegeben ist und daher von außen beeinflusst werden kann. Die Zusammensetzung der amorphen Bereiche, die sich wie im betrachteten Fall durch Implantation bei hoher Temperatur bilden, ist gleich der globalen Zusammensetzung, bei der vollständige Amorphisierung eintritt, wie von Cohen et al. /35/ und Benyagoub /36/ gezeigt wurde. Dies bedeutet, daß die amorphen Bereiche im betrachteten Fall ca. 18 at% Mn enthalten, also wesentlich mehr als

die durch Tieftemperaturimplantation gebildeten amorphen Bereiche, die 8.5 at% Mn enthielten. Da der Atomradius der Mn-Atome kleiner ist als der der Al-Atome, erscheint es plausibel, daß die atomare Dichte der bei Raumtemperatur gebildeten amorphen Bereiche größer ist als die der bei tiefer Temperatur gebildeten amorphen Bereiche. Wie in Abschnitt 3.1.1 diskutiert, besteht Anlaß zu der Vermutung, daß die atomare Dichte der bei tiefer Temperatur gebildeten amorphen Bereiche kleiner ist als der fcc-Wert. Neben den Werten des Gitterparameters und der homogenen Verzerrung läßt also auch die Temperaturabhängigkeit der Mn-Konzentration in den amorphen Bereichen vermuten, daß die atomare Dichte der bei Raumtemperatur gebildeten amorphen Bereiche nur wenig oder gar nicht vom Wert des fcc-Materials abweicht.

Diese Überlegungen stehen in Übereinstimmung mit einer Arbeit von Egami und Aur /88/ über Computersimulationen der lokalen atomaren Struktur binärer amorpher metallischer Legierungen. Die Autoren schließen, daß die lokale Struktur binärer amorpher metallischer Legierungen weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung ist. Dies bedeutet, daß die Ersetzung eines Teils der größeren Atome durch Atome der kleineren Atomsorte eine Erhöhung der atomaren Dichte der amorphen Legierung zur Folge haben sollte. Unterstützt durch die o.a. Argumente und den starken Einfluß der Verzerrungen auf die Amorphisierung wird daher vorgeschlagen, daß die Zusammensetzung der amorphen Bereiche von den Verzerrungen derart bestimmt wird, daß die zusammensetzungsbedingte atomare Dichte der amorphen Bereiche gleich dem fcc-Wert ist, wodurch die langreichweitigen Verzerrungen vollständig abgebaut werden.

3.1.3 Temperexperimente mit implantierten Schichten

Zur weiteren Charakterisierung der implantierten Proben wurden Temperexperimente an Schichten mit verschiedener Mn-Konzentration durchgeführt. Eine der Schichten wurde bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einem Schritt auf 3.5 at% Mn implantiert und war daher nach den in 3.1.1 gezeigten Ergebnissen zwar stark gestört, aber noch vollständig kristallin. Das Kristallisationsverhalten amorphisierter Proben wurde mittels

Temperexperimenten an einer amorphen Schicht der Zusammensetzung $\text{Al}_{85.5}\text{Mn}_{14.5}$ untersucht.

Tempern einer gestörten, kristallinen Schicht

Das Verhalten der Schicht vor und während des Temperns ist in Abb. 37 anhand einiger am Zweikreisdiffraktometer gemessener Röntgenspektren gezeigt. Die nicht implantierte Schicht (a) weist scharfe Linien auf. Nach der Implantation von 3.5 at% Mn (b) sind die Linien breiter und schwächer. Durch Tempern bis 225°C (c) nehmen die Linien an Intensität und Schärfe wieder zu. Bei 350°C (d) tauchen Linien einer Fremdphase auf, die mit weiter steigender Temperatur (410°C; e) intensiver werden. Die während des Temperns ablaufenden Prozesse werden nun im Detail beschrieben, wobei der Gitterparameter, die Domänengröße und die Steigungen m in den Wilsonplots verwendet werden, die in Abb. 38-40 als Funktion der Temperatur aufgetragen sind und auch die Werte für die nicht implantierte Schicht enthalten. Da Veränderungen der Defektstruktur der implantierten Schicht beim Tempern betrachtet werden sollen, wurden in den Wilsonplots die Linienintensitäten auf die *implantierte* Probe bezogen.

Die nicht implantierte Probe ist typisch für die bei den Tieftemperaturexperimenten verwendeten Schichten, wie ein Vergleich der Werte des Gitterparameters (4.0495 Å) und der Domänengröße (840 Å) zeigt. Nach der Implantation von 3.5 at% Mn ist der Gitterparameter der Schicht auf 4.028 Å abgesunken, was mit den in Abb. 19 gezeigten Werten der Tieftemperaturexperimente übereinstimmt. Der m -Wert der implantierten Schicht relativ zum nichtimplantierten Zustand als Maß für die lokalen Verzerrungen um die Mn-Atome ist etwa 2.0 \AA^2 , was ebenfalls gut mit früheren Werten (Abb. 22) übereinstimmt. Die Domänengröße (275 Å) ist allerdings deutlich niedriger als der erwartete Wert von ca. 400 Å. Dies kann daran liegen, daß im Gegensatz zur hier betrachteten Schicht, die in einem Schritt auf 3.5 at% Mn implantiert wurde, die anderen Schichten in mehreren Schritten implantiert wurden. Die Aufwärmung auf Raumtemperatur nach jedem Implantationsschritt könnte für das Wachstum der Domänen verantwortlich sein. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß sich Versetzungen in Al korreliert anordnen, so daß Domänen entstehen, deren Größe mit steigender Temperatur zunimmt /60/. Die Tatsache, daß die Domänengröße L in den beiden Fällen deutlich unterschiedlich

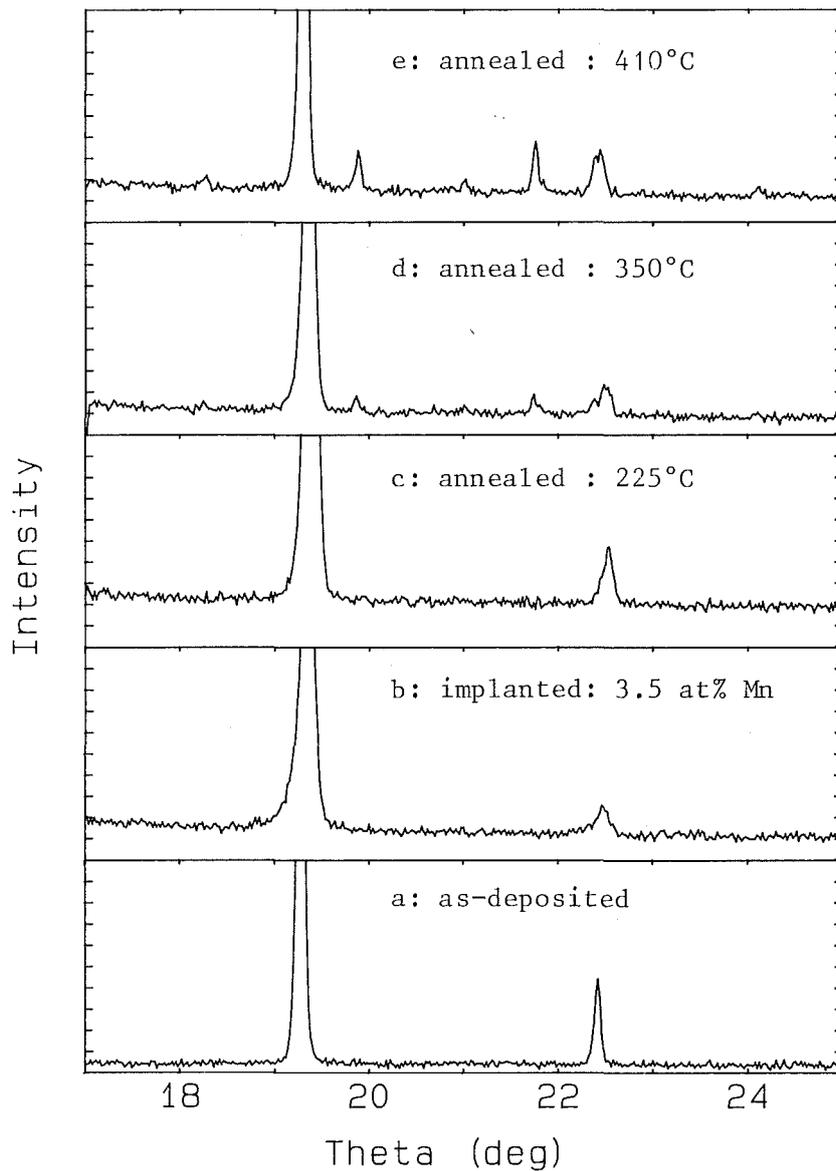
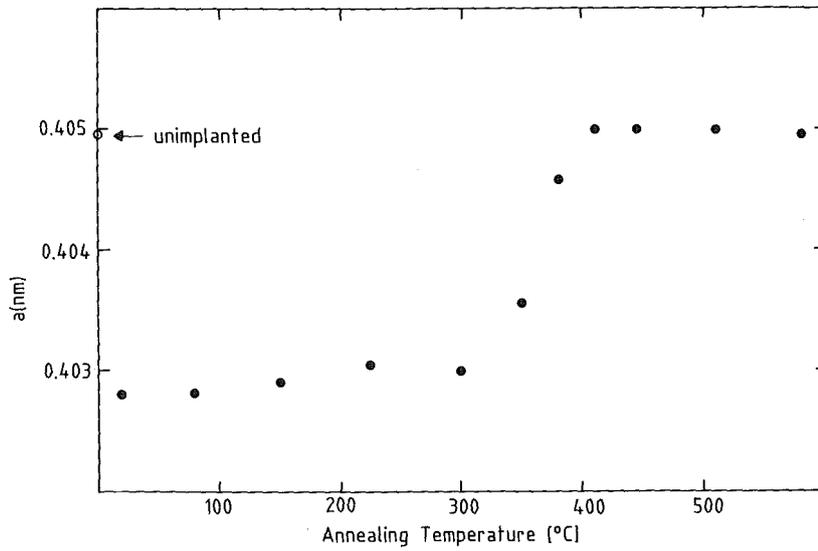


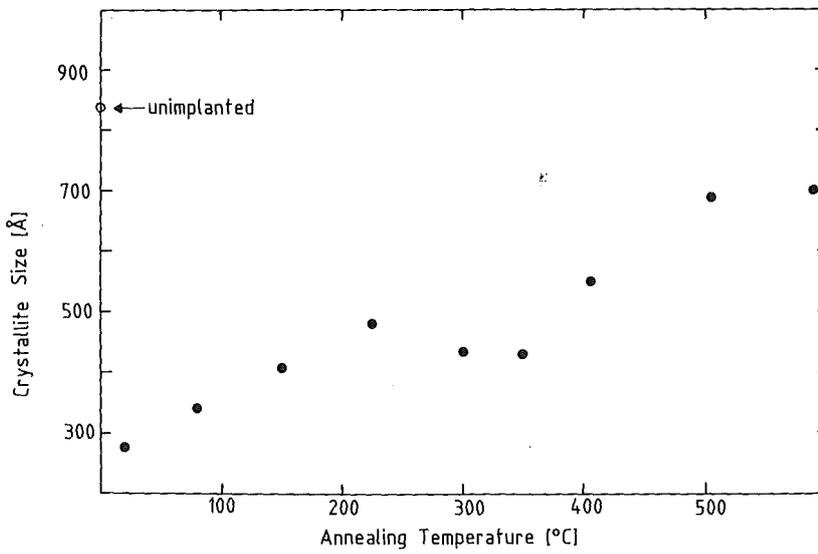
Abb. 37 Röntgenspektren einer dünnen Al-Schicht.
a: nach der Herstellung;
b: nach Implantation von 3,5 at% Mn;
c-e: nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen

ist, ein Unterschied in den m -Werten dagegen nicht festgestellt wurde, spricht weiter dafür, daß die Größen m und L voneinander unabhängig sind.

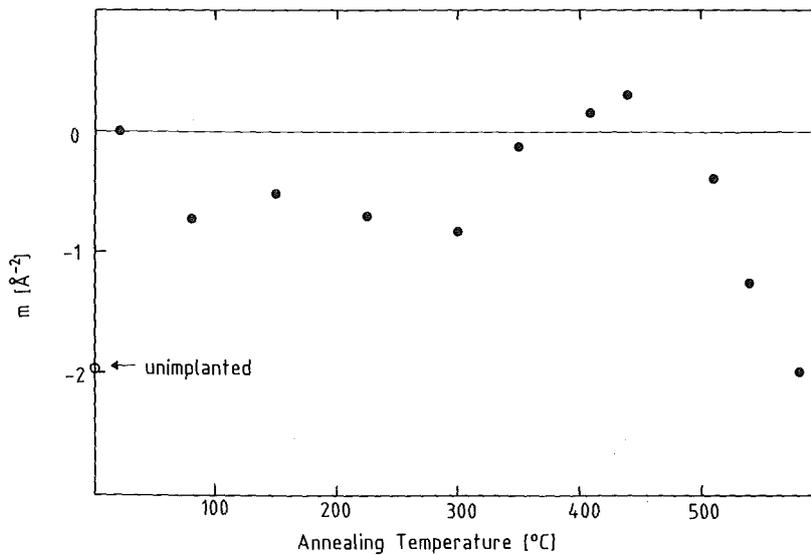
Beim Tempern der Schicht bis 300°C ändert sich der Gitterparameter und damit die langreichweitigen Verzerrungsfelder nur unwesentlich, d.h. es kommt zu keiner grundlegenden Änderung der Defektstruktur. Die m -Werte zeigen jedoch, daß die lokalen Verzerrungen um die Mn-Atome verändert werden. Zwischen 20 und 80°C werden die auf Raumtemperatur bezogenen m -Werte



(Abb. 38)



(Abb. 39)



(Abb. 40)

Abb. 38-40: Gitterparameter, Domänengröße und Steigung in den Wilsonplots der auf 3.5 at% Mn implantierten Probe als Funktion der Anlaßtemperatur

negativ, was bedeutet, daß in diesem Temperaturbereich eine teilweise Relaxation der Verzerrungen um die substitutionellen Mn-Atome stattfindet. Weiteres Tempern bis 300°C führt im Rahmen der Meßgenauigkeit zu keiner weiteren derartigen Relaxation. Die Domänengröße L nimmt dagegen im Bereich von Raumtemperatur bis 225°C linear mit der Temperatur zu. Mit zunehmender Temperatur ordnen sich die Versetzungen also entlang immer größerer Domänen an, in Übereinstimmung mit Cahn /60/ und Gay /96/. Der lineare Anstieg der Domänengröße mit der Temperatur in diesem Temperaturbereich unterstützt weiterhin die zuvor getroffene Annahme, daß die Erwärmung der Schichten auf Raumtemperatur nach jedem Implantationsschritt ein Wachstum der Domänen zur Folge hat. Weiterhin wird auch in diesem Temperaturbereich keine Korrelation von L und m festgestellt: während L in diesem Bereich linear um 75% zunimmt, ändert sich m nur zwischen 20 und 80°C und bleibt danach praktisch konstant.

Die bei 350°C neu auftretenden Linien lassen sich alle der Gleichgewichtsverbindung Al_6Mn zuordnen. Bei dieser Temperatur setzt also eine Entmischung ein, die langreichweitige Diffusion erfordert. Der Anstieg des Gitterparameters der fcc-Phase auf den Wert des reinen Al zeigt, daß sich aus der übersättigten Lösung von Mn in Al ein Gemisch von Al und Al_6Mn gebildet hat. Während der Entmischung werden die m -Werte zunächst positiv, was dadurch erklärt wird, daß die Keime der im Entstehen begriffenen Phase mit Zusammensetzung Al_6Mn ihre lokale Umgebung zunächst verzerren. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur und weiterem Wachstum der neuen Phase geht m auf den Wert vor der Implantation zurück, d.h. die neue Phase koexistiert jetzt mit praktisch ungestörtem reinen Al. Die Domänengröße wird während der Bildung der neuen Phase zunächst kleiner, was wie bei der Bildung amorpher Bereiche darauf zurückgeführt werden kann, daß die Größe zusammenhängender Bereiche der fcc-Phase durch Bildung von Keimen der neuen Phase reduziert wird. Bei Temperaturen über 350°C steigt die Domänengröße wieder an, erreicht den Wert der nicht implantierten Probe jedoch nicht. Dies kann durch Kornwachstum und eine weitere Umordnung von Versetzungen erklärt werden, ein Erreichen des Wertes des reinen Al wird dagegen durch Körner der neuen Phase verhindert.

Kristallisation einer amorphen AlMn Schicht

Die durch das Tempern hervorgerufenen strukturellen Änderungen der amorphisierten Schicht sind in Abb. 41 anhand von ausgewählten Röntgenspektren gezeigt. Die implantierte Schicht enthielt nach RBS-Messungen 14.5 at% Mn. Im Röntgenspektrum (a) sieht man das wegen der geringen Menge

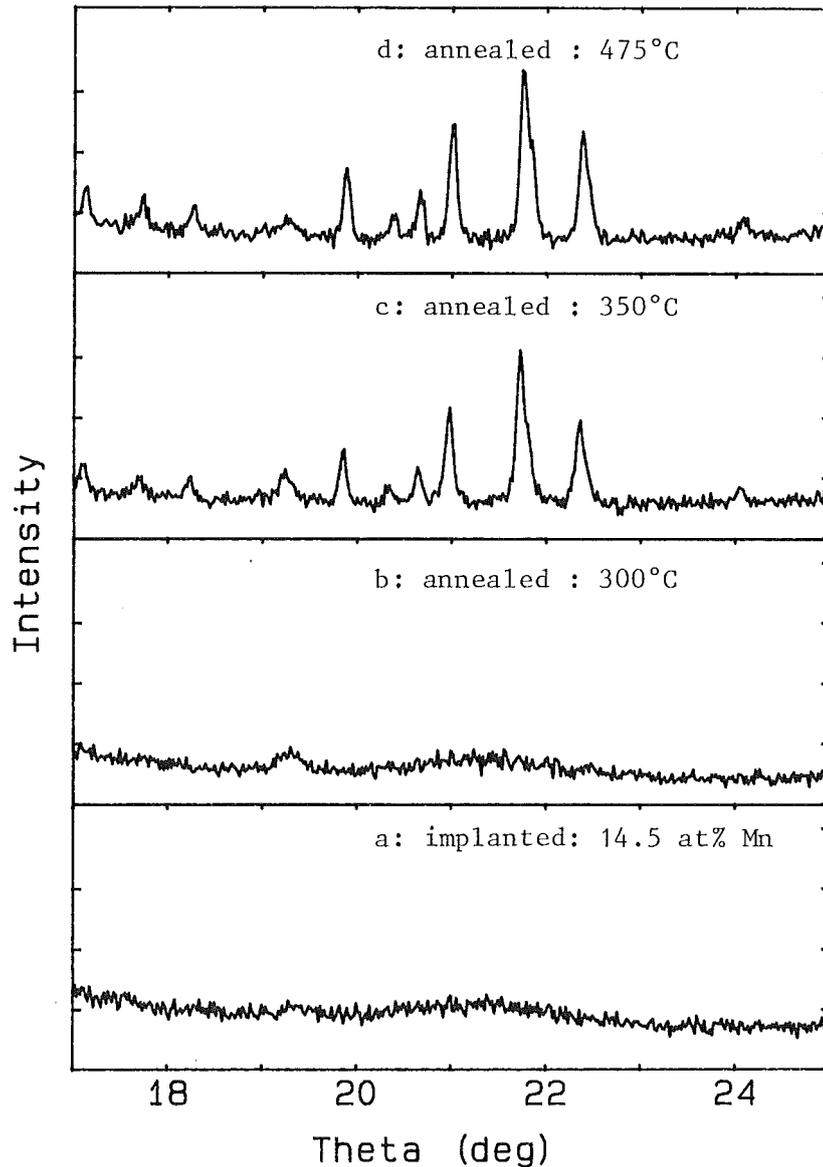


Abb. 41 Röntgenspektren einer dünnen Al-Schicht, die mit 14,5 at% Mn implantiert wurde.
a. nach der Implantation
b-d: nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen

streuenden Materials nur schwach ausgeprägte erste amorphe Maximum bei Beugungswinkeln Θ nahe 21° . Zusätzlich beobachtet man nahe der Position des Al(111)-Reflexes bei $\Theta = 19.2^\circ$ eine an der Grenze der Nachweisempfindlichkeit liegende Struktur, die darauf hindeutet, daß evtl. ein winziger Bruchteil der Probe nicht amorphisiert wurde. Ein Vergleich mit der Intensität des (111)-Reflexes der Probe vor der Implantation ergibt als obere Grenze für den Volumenanteil der kristallinen Phase etwa 0.5%.

Durch Tempern bis 300°C (b) wird das amorphe Maximum nur wenig verändert, der zusätzlich herauswachsende Peak befindet sich bei $\Theta = 19.2^\circ$, der Position des Al (111)-Reflexes. Daraus wird geschlossen, daß bei Erwärmen bis 300°C aus dem amorphen AlMn Material eine kleine Menge kristallines Al ausgeschieden wird (primäre Kristallisation von Al). Die amorphe Phase wird dadurch Mn-reicher. Nach dem nächsten Tempersschritt bei 350°C (c) ist das amorphe Maximum verschwunden, statt dessen wird ein Satz scharfer Linien beobachtet, die sich alle der Verbindung Al_6Mn zuordnen lassen. Zusätzlich ist der Peak, der als Al(111)-Linie gedeutet wird, intensiver geworden. Es hat also eine polymorphe Kristallisation der amorphen Phase in die Gleichgewichtsverbindung Al_6Mn mit 14.3 at% Mn stattgefunden. Die zuvor bei niedrigeren Temperaturen erfolgte primäre Kristallisation von Al in kleinen Mengen zeigt, daß der Mn-Gehalt der amorphen Phase nach der Implantation zumindest in Teilbereichen etwas unter 14.3 at% lag. Weiteres Tempern hatte keine wesentlichen Änderungen im Röntgenspektrum mehr zur Folge, wie ein Spektrum zeigt, das nach Tempern bei 475°C aufgenommen wurde (d).

Die Temperexperimente zeigen also, daß sich die amorphe Phase bei Erwärmung direkt in die Gleichgewichtsphasen umwandelt. Anzeichen für die Bildung der quasikristallinen Phase, die eine ähnliche Zusammensetzung hat wie das amorphe Ausgangsmaterial, wurden nicht gefunden.

Lilienfeld et al. /97/, die $\text{Al}_{84}\text{Mn}_{16}$ Schichtpakete durch Bestrahlung mit Xe^{++} -Ionen amorphisierten, fanden dagegen, daß sich durch Tempern dieser Schichten die quasikristalline Phase im Temperaturbereich von 270°C bis 345°C bildet. Bei 400°C beobachteten die Autoren eine Umwandlung in den Gleichgewichtszustand, wobei aber immer noch einige quasikristalline Linien im Beugungsbild beobachtet wurden. Als Erklärung für die kontinuierliche

Umwandlung des amorphen in den quasikristallinen Zustand im Temperaturbereich von 270°C bis 345°C schlagen die Autoren vor, daß bereits im amorphen Zustand Bereiche mit ikosaedrischer Nahordnung vorliegen, die bei Erwärmung als Keime für die quasikristalline Phase wirken können. Dies würde bedeuten, daß in der hier untersuchten Schicht eine solche ikosaedrische Nahordnung nicht vorliegt. Ein solcher Unterschied scheint möglich, wenn man die verschiedenen Herstellungsmethoden der amorphen Schichten, Ionenimplantation bei LNT und Ionenbestrahlung bei RT, in Betracht zieht.

3.2 Vergleichende Untersuchungen im System NiAl

Die Untersuchungen des Amorphisierungsprozesses im System Mn-Al haben gezeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen den von den Fremdatomen erzeugten Verzerrungen und der Amorphisierung besteht. Die Hypothese, daß diese Verzerrungen als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden können, liefert eine konsistente Beschreibung der Ergebnisse, kann aber nicht im strengen Sinne *bewiesen* werden. Die angesprochene Hypothese kann aber dadurch erhärtet werden, daß z.B. der Amorphisierungsprozeß in einem anderen System studiert wird. Für einen quantitativen Vergleich bietet sich das System Ni-Al an, da es im wesentlichen dem System Mn-Al ähnelt:

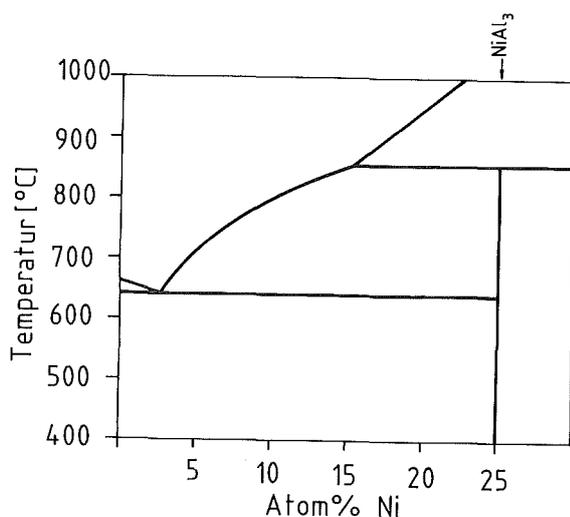


Abb. 42: Ausschnitt aus dem Al-Ni Phasendiagramm /72/

Ni ist wie Mn in Al praktisch unlöslich, wie das AlNi Phasendiagramm (Abb. 42) zeigt: Die Löslichkeitsgrenze im thermodynamischen Gleichgewicht von Ni in Al liegt bei 640°C bei 0.02 at% und fällt zu tieferen Temperaturen schnell ab /72/. Die Al-reichste intermetallische Verbindung im System AlNi hat die Zusammensetzung NiAl₃ (25 at% Ni) und hat orthorhombische Kristallstruktur /72/. Es steht also wie im System Mn-Al ein weiter Konzentrationsbereich für übersättigte Lösungen zur Verfügung. Ein wichtiger Punkt für das Studium von verzerrungsbedingten Effekten ist der Größenunterschied der beteiligten Atomsorten. Der Atomradius von Ni beträgt 1.24 Å, d.h. der Größenunterschied von Ni und Al (Atomradius 1.43 Å) ist deutlich größer als der von Mn (Atomradius 1.32 Å) und Al. Effekte, die auf dem Größenunterschied der beteiligten Atomsorten beruhen, sollten daher im System Ni-Al deutlicher hervortreten als im System Mn-Al. Weiterhin unterscheidet sich die Atommasse des verwendeten Ni-Isotops (58 amu) nur wenig von der von Mn (55 amu). Es ist also nicht zu erwarten, daß die Defekterzeugung durch Implantation von Ni in Al sehr verschieden ist von der im System Mn-Al.

Das System Ni-Al erscheint also geeignet für vergleichende Untersuchungen des Amorphisierungsprozesses mit dem System Mn-Al. Dieser Vergleich wird am besten bei tiefer Temperatur durchgeführt, da dort der Amorphisierungsprozeß unbeeinflusst von thermisch bedingten Relaxationen beobachtet werden kann. Im folgenden werden Arbeiten zur Gitterplatzbesetzung von Ni, das in Al implantiert wurde, und zur dabei entstehenden Defektstruktur vorgestellt. Danach werden eigene Experimente zur Amorphisierung von Al durch Implantation von Ni bei LNT vorgestellt, die analog zu den Experimenten im System Mn-Al durchgeführt wurden.

Gitterplatzbesetzung und Defekterzeugung

Die Gitterplatzbesetzung von Ni, das in Al-Einkristalle implantiert wurde, wurde von Thomé et al. /94/ mittels Channeling bestimmt. Die Energie der implantierten Ionen betrug 60 keV. Abb. 43 zeigt den substitutionellen Anteil f_s der Ni-Atome als Funktion der Ni-Konzentration in dem implantierten Al-Einkristall. Der substitutionelle Anteil nimmt von einem Anfangswert von ca. 0.87 linear mit der Ni-Konzentration ab und erreicht Null bei ca. 10.5 at% Ni.

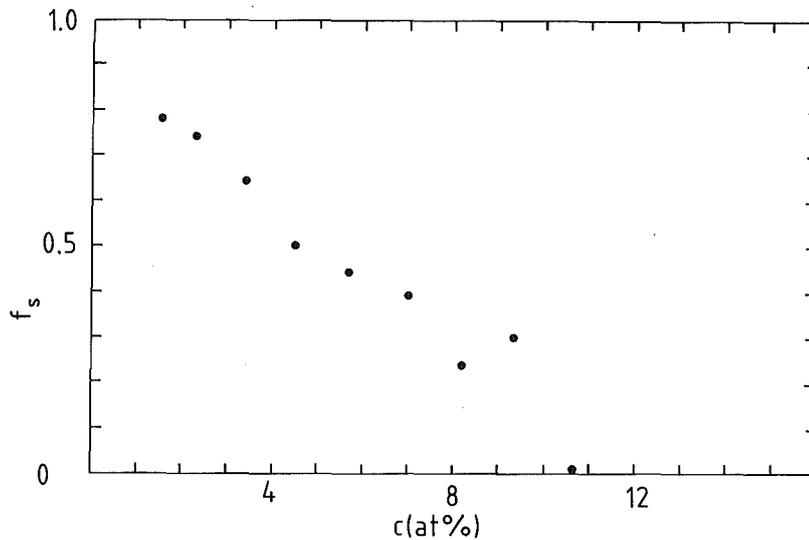


Abb. 43: Anteil der Ni-Atome auf substitutionellen Gitterplätzen eines mit Ni⁺-Ionen implantierten <110>-orientierten Al-Einkristalls als Funktion der Ni-Konzentration. Implantationstemperatur: LNT /94/

Diese lineare Abnahme von f_s steht zwar im Gegensatz zum Verhalten von Mn in Al, wo f_s bis 5 at% konstant nahe 95% war, aber auch im hier betrachteten Fall nehmen die Ni-Atome bis zu einer Ni-Konzentration von ca. 4 at% vorwiegend substitutionelle Gitterplätze ein.

Die durch die Implantation von 150 keV Ni⁺-Ionen in Al hervorgerufenen Defekte wurden von Picraux et al. mittels Channeling und TEM analysiert /84/. Es wurde nachgewiesen, daß durch die Implantation von Ni eine hohe Konzentration von Versetzungen erzeugt worden war. Gestützt auf einen quantitativen Vergleich der TEM- mit den Channelingergebnissen vermuten die Autoren weiterhin die Existenz starker Verzerrungen, die mit der chemischen Natur der Ni-Atome zusammenhängen. Die wird durch die im folgenden vorgestellten eigenen Ergebnisse bestätigt.

Elastische Verzerrung

Der vorwiegende Einbau der Ni-Atome, deren Atomradius (1.24 Å) kleiner ist als der der Al-Atome (1.43 Å), auf Al-Plätzen im Konzentrationsbereich von 0 bis

4 at% Ni führt zu einer Kontraktion des Gitters und damit zu einer Abnahme des Gitterparameters, was in Abb. 44 gezeigt ist. Die Abnahme erfolgt vom Wert des reinen Al (0.40494 nm) ausgehend zunächst linear und sättigt bei Ni-Konzentrationen ab etwa 4 at% bei ca. 0.40325 nm. Die kontinuierliche Abnahme der Steigung im Kurvenverlauf ist auf die ebenfalls kontinuierliche Abnahme von f_3 mit der Ni-Konzentrationen zurückzuführen. Man kann dennoch die Defektstärke C_D eines substitutionellen Ni-Atoms aus der Anfangssteigung $(1/a) (da/dc)$ abschätzen.

Mit

$$\frac{1}{a} \frac{da}{dc} = 0.18 \quad (52)$$

ergibt sich:

$$C_D = 0.49 \text{ \AA}^3 \quad (53)$$

Dieser Wert ist um etwa 50% größer als die für substitutionelle Mn-Atome ($C_D = 0.33 \text{ \AA}^3$) ermittelte Defektstärke, was ein experimenteller Hinweis darauf ist, daß substitutionelle Ni-Atome das Al-Gitter stärker elastisch verzerren als substitutionelle Mn-Atome, in Übereinstimmung mit der Vorhersage aufgrund des Atomradienunterschieds.

Die Kontraktion des Gitters bei kleinen Ni-Konzentrationen ist auch aus der homogenen elastischen Verzerrung ε_1 ersichtlich, die in Abb. 45 als Funktion der Ni-Konzentration aufgetragen ist. Im Konzentrationsbereich von 0-3 at% Ni kommt es zu einem Aufbau der kompressiven Verzerrungen, die nach Durchlaufen eines Maximums wieder abgebaut werden. Im Vergleich mit dem Fall Mn-Al wird hier etwa die gleiche maximale Verzerrung (-0.3%) erreicht, jedoch bei kleineren Fremdatomkonzentrationen. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß Ni-Atome eine größere elastische Verzerrung hervorrufen als Mn-Atome. Für Ni-Konzentrationen über 7 at% deutet sich sogar ein Vorzeichenwechsel von ε_1 an. Dies läßt darauf schließen, daß für große Ni-Konzentrationen eine gedehnte Verzerrung der Proben vorliegt, was in Kapitel 3.1.1 im Zusammenhang mit dem Unterschied der Packungsdichten der amorphen und der fcc-Phase diskutiert wurde.

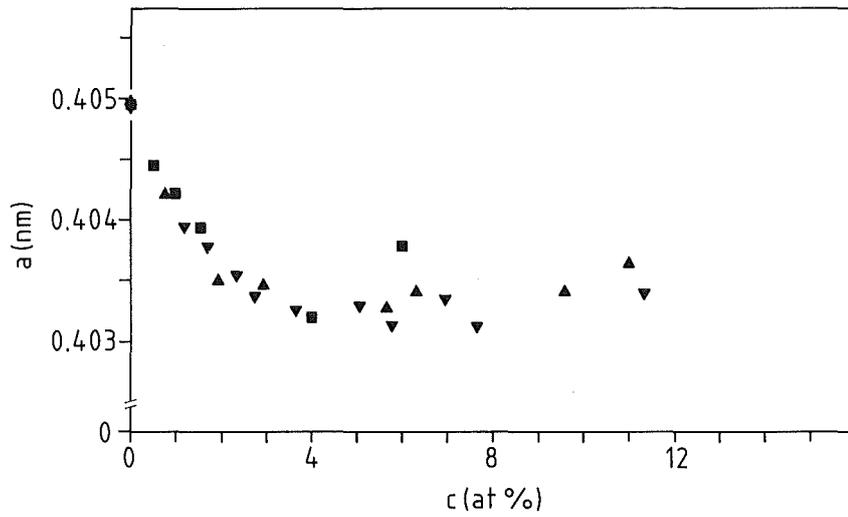


Abb. 44: Gitterparameter mehrerer mit Ni^+ -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Ni-Konzentration
Implantationstemperatur: LNT

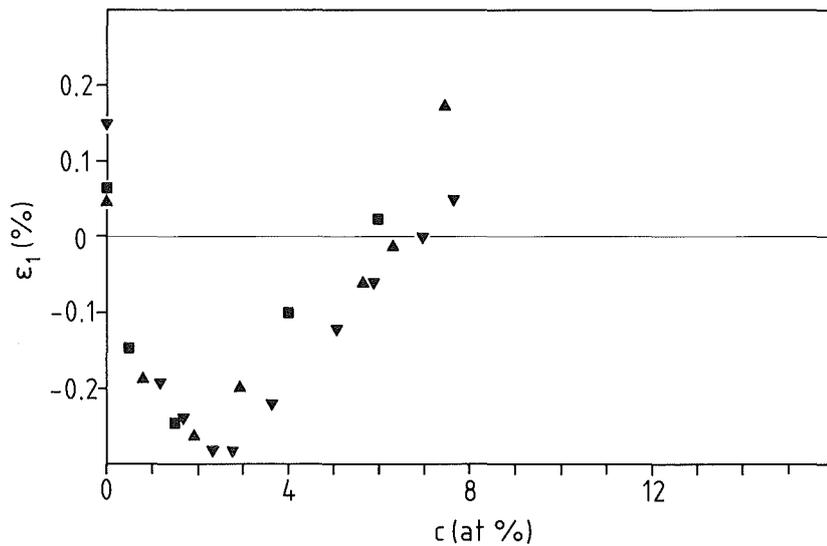


Abb. 45: Homogene Verzerrung mehrerer mit Ni^+ -Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Ni-Konzentrationen
Implantationstemperatur: LNT

Statischer DWF und amorpher Volumenanteil

Mit zunehmender Ni-Konzentration wurde eine Abnahme der Intensität der Braggreflexe beobachtet, die wie im Fall Mn-Al mittels Wilsonplots analysiert, d.h. auf statische Verlagerungen der Wirtsgitteratome und eine teilweise Amorphisierung der Proben zurückgeführt wurde. Die Steigung m in den Wilsonplots als Maß für die statischen Verlagerungen der Wirtsgitteratome ist in Abb. 46 als Funktion der Ni-Konzentration aufgetragen. Im Bereich von 0-4 at% Ni steigen die statischen Verlagerungen in etwa linear mit der Ni-Konzentration an. Ein Vergleich mit den Gitterparameterdaten ergibt, daß die aufgetragene Größe m als Maß für die *lokalen* Verzerrungen angesehen werden kann. Die Argumentation erfolgt völlig analog zum bereits diskutierten Fall Mn-Al und soll hier nicht wiederholt werden. Qualitativ beobachtet man also ein ähnliches Verhalten für kleine Fremdatomkonzentrationen wie im Fall Mn-Al: Ein Aufbau von lokalen Verzerrungen mit zunehmender Fremdatomkonzentration. Bemerkenswert ist, daß die maximal erreichte lokale Verzerrung in beiden Fällen (Mn-Al, Ni-Al) etwa gleich ist ($m = 3.0 \text{ \AA}^2$), diese im Fall Ni-Al jedoch schon bei etwa 3.5 at% Ni erreicht wird, während im Fall Mn-Al dazu etwa 5.5 at% Mn

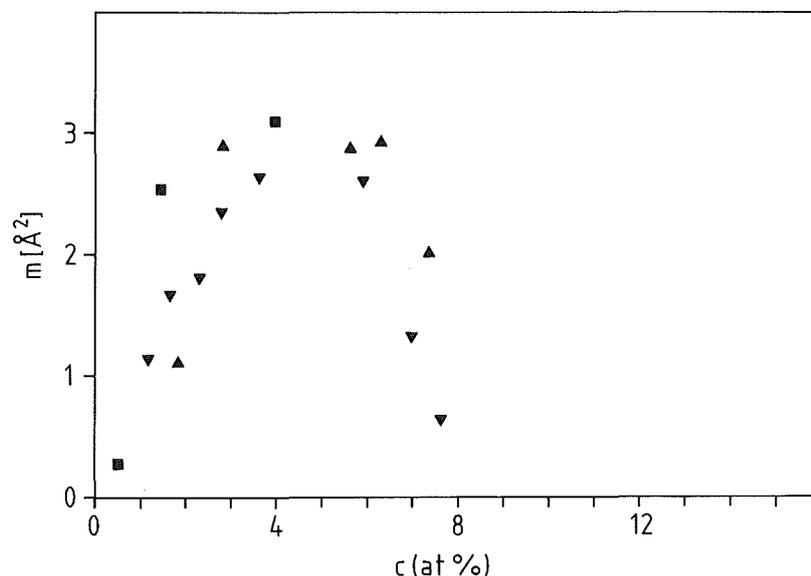


Abb. 46: Steigung der Ausgleichsgeraden in den Wilsonplots als Maß der statischen Verlagerungen der Gitteratome aufgetragen gegen die Ni-Konzentration für verschiedene Proben.
Implantationstemperatur: LNT

nötig waren. Die aus den Wilsonplots gewonnene Defektstärke für Ni ist demnach größer als die für Mn. Nähert man die experimentell ermittelten Werte durch

$$m = (90 \text{ \AA}^2) \cdot c \quad (54)$$

an, so erhält man für Ni:

$$C_D = 2.7 \text{ \AA}^2 \quad (55)$$

also einen um ca. 35% höheren Wert als für Mn ($C_D = 2 \text{ \AA}^2$).

Nach Erreichen des Maximums bei ca. 3.5 at% Ni bleiben die lokalen Verzerrungen etwa bis 6 at% Ni konstant. Es tritt also eine Sättigung der lokalen Verzerrungen über einen Konzentrationsbereich mit einer Breite von ca. 2.5 at% Ni ein. Erst zwischen 6 und 8 at% Ni werden die lokalen Verzerrungen dann weitgehend abgebaut. Im Gegensatz dazu fielen die lokalen Verzerrungen im Fall Mn-Al nahezu sofort nach Erreichen des Maximums wieder ab, ein Sättigungsverhalten wurde nicht beobachtet.

Der amorphe Volumenanteil der implantierten Schichten ist in Abb. 47 als Funktion der Ni-Konzentration aufgetragen. Wie im Fall Mn-Al erkennt man zwei Bereiche: Zwischen 0 und 3.5 at% Ni sind die Proben noch vollständig kristallin. In diesem Konzentrationsbereich führte der hauptsächlich substitutionelle Einbau der Ni-Atome zu einem Aufbau starker lokaler und langreichweitiger Verzerrungen des Wirtsgitters. Gleichzeitig mit Erreichen des maximalen Verzerrungsniveaus bei ca. 3.5 at% Ni setzt die Amorphisierung ein. Bei 16 at% Ni sind die Proben vollständig amorph. Ein Vergleich der hier vorgestellten Amorphisierungskurve mit Ergebnissen von Thomé et al. /94/, die die Amorphisierung von Al-Einkristallen mittels Channeling untersuchten, zeigt eine deutliche Diskrepanz der amorphen Volumenanteile für Ni-Konzentrationen über 8 at%. Die mittels Channeling bestimmten amorphen Volumenanteile liegen in diesem Konzentrationsbereich deutlich über den hier vorgestellten Werten. Es wurde schon diskutiert, daß Channeling nicht eindeutig zwischen amorphen und polykristallinen Bereichen diskriminieren kann. Daher kann es zu einer Überschätzung des amorphen Volumenanteils durch die

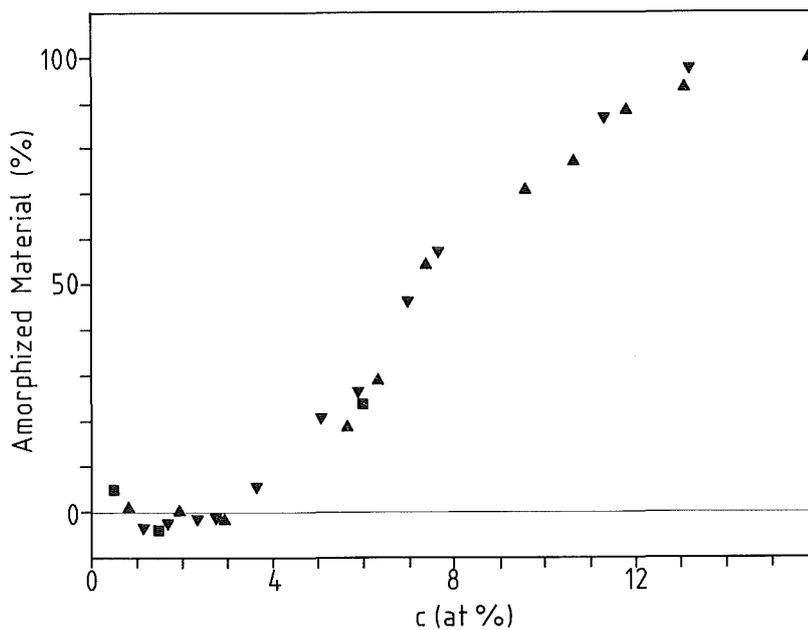


Abb. 47: Amorpher Volumenanteil verschiedener mit Ni⁺-Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Ni-Konzentration.
Implantationstemperatur: LNT

Channelingmethode kommen, insbesondere wenn die Korngröße der kristallinen Bereiche klein ist. Dieser Effekt wird als Ursache für die o.e. Diskrepanz der amorphen Volumenanteile angesehen.

Die Ähnlichkeit der Form der Amorphisierungskurve mit der im Fall Mn-Al und die anderen bereits vorgestellten Ergebnisse im System Ni-Al legen die Vermutung nahe, daß die Amorphisierung in diesem System qualitativ ähnlich wie im System Mn-Al verläuft, also als lokaler Prozeß anzusehen ist, der bei Erreichen einer kritischen lokalen Ni-Konzentration und damit einer kritischen lokalen Verzerrung abläuft. Die Form der Amorphisierungskurve kann daher mit dem bereits verwendeten statistischen Modell reproduziert werden, woraus sich die zur Amorphisierung erforderliche kritische lokale Ni-Konzentration c_c und das Volumen der sich bildenden amorphen Cluster v_c ermitteln lassen. Es ergibt sich:

$$c_c = 8.1 \text{ at\% Ni}$$
$$v_c = 1.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$$

Die kritische Konzentration ist also nur unwesentlich niedriger als im Fall Mn-Al, wo sie 8.5 at% betrug. Das frühere Einsetzen der Amorphisierung im Fall Ni-Al ist hauptsächlich auf das hier um 40% kleinere Volumen der amorphen Cluster zurückzuführen, das eine Verbreiterung des Übergangs der Amorphisierungskurve bewirkt.

Domänengröße und Verzerrung

Mit zunehmender Ni-Konzentration in den dünnen Schichten wurde eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe beobachtet, aus der mit den bereits beschriebenen Methoden die Größe L der kohärent streuenden Domänen und die inhomogene Verzerrung e bestimmt wurden.

Die Domänengröße L ist in Abb. 48 als Funktion der Ni-Konzentration aufgetragen. Die Domänengröße der nicht-implantierten Schichten liegt zwischen 800 und 1000 Å. Mit zunehmender Ni-Konzentration nimmt die Domänengröße monoton ab und erreicht bei hohen Ni-Konzentrationen ($\geq 10\text{at}\%$) schließlich

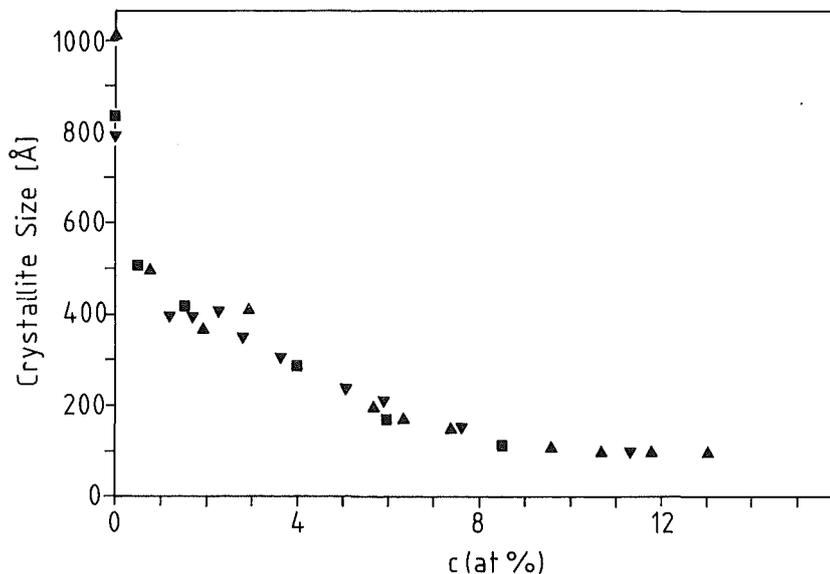


Abb. 48: Größe der kohärent streuenden Domänen verschiedener mit Ni⁺-Ionen implantierter dünner Al-Schichten als Funktion der Ni-Konzentration
Implantationstemperatur: LNT

einen Sättigungswert von ca. 100 Å. Die monotone Abnahme läßt sich wiederum auf zwei Effekte zurückführen: Vor dem Einsetzen der Amorphisierung bildet sich aufgrund polygonisierter Versetzungen eine Domänenstruktur aus. Da mit zunehmender Ni-Konzentration auch die Konzentration der Versetzungen zunimmt, nimmt die Domänengröße kontinuierlich mit der Ni-Konzentration ab. Nach dem Einsetzen der Amorphisierung wird die Größe der zusammenhängenden kristallinen Bereiche durch die neugebildeten amorphen Cluster weiter reduziert.

Ein lokales Maximum in der Domänengröße bei kleinen Ni-Konzentrationen wird nicht beobachtet, im Gegensatz zum Fall Mn-Al, wo ein solches Maximum in etwa bei derjenigen Mn-Konzentrationen beobachtet wurde, wo auch die Amorphisierung einsetzt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß im Fall Ni-Al ein teilweises Ausheilen der Versetzungen an den neu gebildeten amorphen Clustern *nicht* oder nur in geringem Maß stattfindet. Außerdem legt das Verhalten des Gitterparameters und der lokalen Verzerrungen bei einsetzender Amorphisierung den Schluß nahe, daß auch eine bevorzugte Bewegung der Ni-Atome von den noch kristallinen in die neu gebildeten amorphen Bereiche nicht vorliegt. Eine Wechselwirkung der amorphen Bereiche mit den sie umgebenden kristallinen Bereichen, wie sie für den Fall Mn-Al postuliert wurde, scheint also im Fall Ni-Al nicht oder nur in geringem Maß zu bestehen.

Die inhomogene Verzerrung der implantierten Schichten ist in Abb. 49 als Funktion der Ni-Konzentrationen aufgetragen. Die nicht implantierten Proben sind nur schwach inhomogen verzerrt. Mit zunehmender Ni-Konzentration nehmen die inhomogenen Verzerrungen bis zum Erreichen eines Maximums bei ca. 4 at% Ni zu und fallen zu höheren Ni-Konzentrationen hin wieder ab. Es ergibt sich also der gleiche qualitative Verlauf der Verzerrungen wie aus der homogenen Verzerrung und dem statischen DWF: Aufbau der Verzerrungen bis zum Einsetzen der Amorphisierung und ein darauf folgender Verzerrungsabbau. Eine genauere Interpretation der inhomogenen Verzerrungen ist schwierig, da diese bestenfalls als qualitatives Maß für Verzerrungen angesehen werden können.

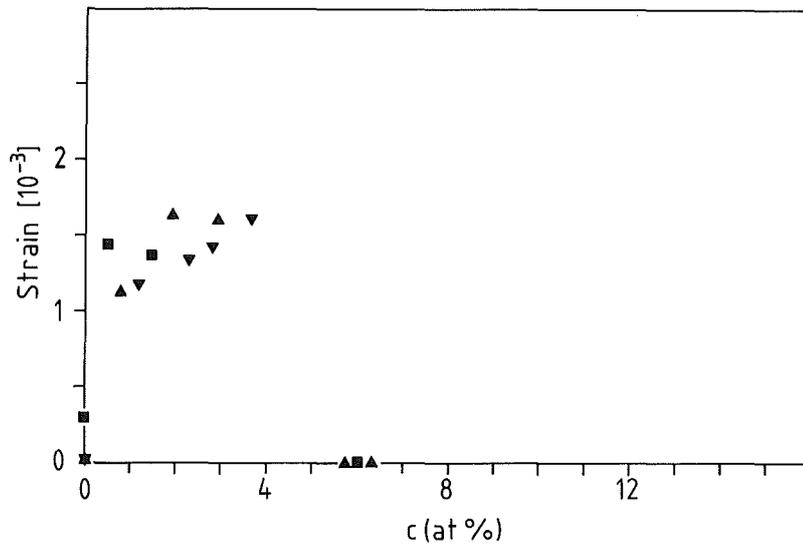


Abb. 49: Inhomogene Verzerrung in verschiedenen mit Ni⁺-Ionen implantierten dünnen Al-Schichten als Funktion der Ni-Konzentration
Implantationstemperatur: LNT

Diskussion des Amorphisierungsprozesses im System Ni-Al

Das physikalische Bild vom Ablauf der Amorphisierung im System Ni-Al ist qualitativ ähnlich zu dem für das System Mn-Al entwickelten Bild: Durch die Implantation bei tiefer Temperatur werden die Ni-Atome zwangsweise in das Al-Gitter eingebaut und nehmen vorwiegend substitutionelle Gitterplätze ein. Dies führt neben einer elastischen Verzerrung des Gitters durch die zu kleinen Ni-Atome zum Aufbau starker lokaler Verzerrungen in der atomaren Umgebung der Ni-Atome. Bei Erreichen eines lokalen kritischen Verzerrungsniveaus wandelt sich solch ein lokaler Bereich spontan in ein amorphes Cluster um. Eine Wechselwirkung der amorphen Bereiche mit dem sie umgebenden kristallinen Material wie im Fall Mn-Al wird durch die Messungen nicht nahegelegt.

Die Vorstellung, daß die Verzerrungen als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden können, wird durch den Verlauf der lokalen Verzerrungen unterstützt: in beiden betrachteten Systemen setzt die

Amorphisierung bei Erreichen des *gleichen* lokalen Verzerrungsniveaus ein, welches im Fall Ni-Al allerdings deutlich früher erreicht wird als im Fall Mn-Al. Da die verwendeten Energien der implantierten Ionen in beiden Fällen gleich waren und auch deren Massenunterschied nur unwesentlich ist, deutet alles darauf hin, daß die beobachteten lokalen Verzerrungen tatsächlich vom Einbau der implantierten Ionen in das Kristallgitter hervorgerufen werden. Der Anstieg der beobachteten lokalen Verzerrung mit der Fremdatomkonzentration, d.h. die lokale Verzerrung um jedes Fremdatom, ist zwar für die beiden betrachteten Fälle verschieden, die kritische lokale Verzerrung, die zur lokalen Amorphisierung erforderlich ist, ist jedoch unabhängig von der verwendeten Ionensorte. In qualitativer Übereinstimmung mit Egami und Waseda ergibt sich also, daß das Erreichen eines kritischen Verzerrungsniveaus eine notwendige Bedingung für die Amorphisierung ist.

Aufgrund der unterschiedlichen lokalen Defektstärken der Ni- und Mn-Atome würde man erwarten, daß die zur lokalen Amorphisierung erforderliche kritische lokale Fremdatomkonzentration im Fall Ni-Al deutlich kleiner ist als im Fall Mn-Al. Die experimentell bestimmten Werte - 8.1 at% Ni und 8.5 at% Mn - sind jedoch nur geringfügig verschieden. Das Volumen der sich bildenden amorphen Cluster ist im System Mn-Al allerdings fast doppelt so groß wie im System Ni-Al. Weiterhin ziehen die amorphen AlMn Cluster bei der Bildung Mn-Atome aus ihrer (kristallinen) Umgebung an und werden so Mn-reicher, ein Effekt der im System Ni-Al nicht beobachtet wird. Durch diesen Effekt könnte evtl. die kritische Konzentration im System Mn-Al herabgesetzt werden, was eine Erklärungsmöglichkeit für den kleinen Unterschied der kritischen Konzentrationen in den beiden Systemen darstellt.

Die Untersuchung des Amorphisierungsprozesses im System Ni-Al und ein Vergleich mit den Ergebnissen aus dem System Mn-Al haben also gezeigt, daß die Amorphisierung unabhängig von der verwendeten Ionensorte bei Erreichen einer kritischen lokalen Verzerrung erfolgt, was die Vorstellung erhärtet, daß die durch den Zwangseinbau von Fremdatomen hervorgerufenen Verzerrungen als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden können.

3.3 Zusammenfassende Diskussion

Der Phasenübergang kristallin-amorph wurde in den Systemen Mn-Al und Ni-Al durch schrittweise Implantation der Übergangsmetallionen in Al als Funktion der Zusammensetzung untersucht. Das Ziel war eine Charakterisierung der dabei ablaufenden Prozesse, insbesondere ein Versuch, die die Amorphisierung bestimmenden Faktoren zu ermitteln. Ausgehend von einer Arbeit von Egami und Waseda /1/, die die Verzerrungen aufgrund des Größenunterschieds der beteiligten Atomsorten als treibende Kraft für die Amorphisierung ansehen, wurden die Verzerrungen möglichst genau mittels Röntgenbeugungsexperimenten charakterisiert. Zur Untersuchung kinetischer Effekte, d.h. der atomaren Beweglichkeit, wurden die Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Hinblick auf die Thermodynamik und die Kinetik der bei der Amorphisierung ablaufenden Prozesse zusammenfassend diskutiert.

Betrachtet man mögliche Phasenumwandlungen in einer binären Legierung bei tiefen Temperaturen, so spielen neben thermodynamischen Größen, wie z.B. der freien Enthalpie der beteiligten Phasen, auch kinetische Einschränkungen eine entscheidende Rolle. So ist bei tiefen Temperaturen die atomare Beweglichkeit sehr klein, so daß atomare Transportprozesse fast vollständig unterdrückt sind. Daher ist z.B. eine Phasentrennung einer übersättigten Legierung in das dem Gleichgewicht entsprechende Phasengemisch nicht möglich. Unter dieser kinetischen Einschränkung sind also nur einphasige Konfigurationen möglich, woraus folgt, daß nur Phasenumwandlungen erfolgen können, die polymorph, d.h. unter Erhalt der lokalen Zusammensetzung ablaufen. Unter diesen Bedingungen wird i.a. der Konzentrationsbereich der festen Lösungen an den Rändern des Phasendiagramms einer binären Legierung erweitert sein, weiterhin kann die amorphe Phase in einem weiten Konzentrationsbereich die stabilste einphasige Konfiguration sein /29,30/. In dieser Arbeit wurde untersucht, bei welcher Konzentration eines zweiten Elementes, speziell Mn und Ni, und durch welchen Hauptbeitrag zur freien Enthalpie die kristalline fcc-Phase des Al soweit destabilisiert wird, daß sie in die amorphe Phase umwandelt.

Durch die Implantation von Mn und Ni bei tiefer Temperatur werden zunächst stark übersättigte Lösungen gebildet, d.h. die implantierten Ionen werden "zwangsweise" in das Kristallgitter des Al eingebaut. Dies führt wie beobachtet zum Aufbau starker lokaler Verzerrungen der atomaren Umgebung der Fremdatome und damit zu einer Erhöhung der freien Enthalpie der fcc-Phase. Für den Aufbau der lokalen Verzerrungen, die offensichtlich an die Fremdatome gebunden sind, gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten: Die einfachste, auf dem Größenunterschied der beteiligten Atomsorten beruhende /1,31/, erscheint unwahrscheinlich, da sie viel zu kleine lokale Verzerrungen vorhersagt. Es müssen also die Bindungen, die ein Fremdatom mit seinen Nachbarn eingeht, eine wesentliche Rolle spielen. Im Fall Mn-Al könnte die Bevorzugung einer ikosaedrischen Nahordnung durch die Mn-Atome solche starken Verzerrungen ihrer atomaren Umgebung bewirken. Eine andere Möglichkeit beruht auf einer Eigenart der metallischen Bindung: Das Paarpotential zwischen den Ionenrümpfen in einem Metall hat oszillatorischen Charakter. Dadurch sind bestimmte Abstände zwischen den Ionen energetisch begünstigt, was wiederum die Nahordnung beeinflussen kann /24,26-28/.

Unabhängig von der genauen Ursache für das Auftreten der lokalen Verzerrungen werden diese in einer übersättigten Lösung durch den Einbau einer zunehmenden Anzahl von Fremdatomen immer weiter anwachsen, bis die freie Enthalpie der fcc-Phase diejenige der amorphen Phase überschreitet. An diesem Punkt kann sich die kristalline Phase polymorph in die amorphe Phase umwandeln. Dazu ist kein atomarer Transport erforderlich, lediglich kleine Verrückungen der beteiligten Atome in die der amorphen Phase entsprechenden neuen Ruhelagen, ein Prozeß, der anders als atomare Transportprozesse keiner kinetischen Einschränkung unterliegt und daher auch bei sehr tiefen Temperaturen ablaufen kann. Dies bedeutet aber auch, daß bei dieser Zusammensetzung eine absolute Grenze der Stabilität der kristallinen Phase bezüglich Amorphisierung erreicht ist /29/.

Die Vorstellung, daß die Erhöhung der freien Enthalpie der fcc-Phase in den betrachteten Systemen hauptsächlich durch die lokalen Verzerrungen um die ins Gitter eingebauten Fremdatome hervorgerufen wird, kann experimentell nicht direkt belegt werden. Die Beobachtung, daß die Amorphisierung unabhängig von der Art der Fremdatome bei Erreichen einer bestimmten kritischen lokalen Verzerrung einsetzt, ist jedoch ein starker Hinweis darauf, daß die lokalen

Verzerrungen entscheidend sind für die Erhöhung der freien Enthalpie. Wenn diese Vorstellung, die qualitativ mit dem Modell von Egami und Waseda [1] übereinstimmt, richtig ist, können die durch den Zwangseinbau von Fremdatomen hervorgerufenen lokalen Verzerrungen tatsächlich als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden.

Nach dem oben entwickelten Modell erfolgt die Amorphisierung also schlagartig bei Erreichen einer wohldefinierten Zusammensetzung. Im Experiment wird jedoch nach Erreichen einer bestimmten Fremdatomkonzentration ein kontinuierliches Anwachsen des amorphen Volumenanteils mit der Fremdatomkonzentration beobachtet. Dieser scheinbare Widerspruch wird aufgelöst, wenn man bedenkt, daß die Fremdatome statistisch über die Gitterplätze verteilt sind, d.h. es gibt Bereiche mit lokal unterschiedlicher Fremdatomkonzentration. Es konnte gezeigt werden, daß der Phasenübergang kristallin-amorph *lokal* schlagartig bei Erreichen einer kritischen lokalen Fremdatomkonzentration abläuft und die beobachtete Breite der Amorphisierungskurve nur von der statistischen Verteilung der Fremdatome herrührt. Im System Mn-Al wurden zusätzlich Anzeichen für eine Wechselwirkung der amorphen Bereiche mit ihrer kristallinen Umgebung beobachtet, d.h. die Phasenumwandlung ist nicht mehr ideal polymorph. Dies wird jedoch als systemspezifischer Nebeneffekt angesehen, der die anderen Überlegungen zur Amorphisierung nicht beeinflusst.

Betrachtet man Phasenübergänge bei höheren Temperaturen, so werden kinetisch bedingte Einschränkungen gelockert, da die atomare Beweglichkeit mit der Temperatur stark zunimmt und Diffusionsprozesse wahrscheinlicher werden. Zum Beispiel besteht im System Mn-Al bei Raumtemperatur eine kurzreichweitige atomare Beweglichkeit. Da die Kristallisationstemperatur der amorphen Phase (ca. 300°C) aber noch deutlich höher liegt, wird man eine Phasentrennung einer übersättigten Lösung von Mn in Al in die Gleichgewichtsphasen Al und Al₆Mn nicht erwarten. Das Erreichen eines metastabilen Gleichgewichts durch eine Phasentrennung in eine Mn-arme Al-Phase mit fcc-Struktur und eine amorphe AlMn-Phase ist dagegen auch bei Vorliegen einer nur kleinen atomaren Beweglichkeit möglich, da eine solche Phasentrennung auch auf mikroskopischen Längenskalen, d.h. über nur einige Atomabstände ablaufen kann. Dazu sind atomare Transportprozesse erforderlich, die allerdings so kurzreichweitiger Natur sind, daß die Bildung von

Phasen mit komplizierter Kristallstruktur, wie z.B. intermetallische Verbindungen, nicht möglich sind.

In der Tat werden die Mn-Atome nur bis ca. 1-2 at% vorwiegend im Al-Gitter gelöst, es tritt also eine Übersättigung ein, die wie im Fall tiefer Temperatur zum Aufbau starker lokaler Verzerrungen um die Mn-Atome führt. Der Konzentrationsbereich der Übersättigung ist allerdings deutlich kleiner als bei tiefer Temperatur. Bei ca. 1-2 at% Mn erfolgt die Phasentrennung in eine Mn-arme kristalline Phase mit fcc-Struktur und eine Mn-reiche amorphe AlMn-Phase, deren Phasenanteil mit zunehmender Mn-Konzentration linear zunimmt. Gleichzeitig mit dem Einsetzen der Phasentrennung wird ein Abbau der lokalen Verzerrungen beobachtet, so daß Anlaß zu der Vermutung besteht, daß die lokalen Verzerrungen die Aktivierungsenergie für die zur Phasentrennung führenden atomaren Umordnungsprozesse aufbringen. Die Verzerrungen wären also auch in diesem Fall als treibende Kraft für die Amorphisierung anzusehen, allerdings erfolgt die Amorphisierung bei Raumtemperatur nicht erst bei Erreichen der Stabilitätsgrenze des kristallinen Materials gegenüber der Amorphisierung, sondern schon bei kleineren Fremdatomkonzentrationen durch eine evtl. verzerrungsinduzierte Phasentrennung.

Geht man zu noch höheren Temperaturen, so werden die kinetischen Einschränkungen weiter gelockert, und damit wird die Bildung von Phasen mit immer komplizierterer Kristallstruktur möglich. So wurde durch Ionenstrahl-induziertes Mischen von AlMn-Schichtpaketen bei 80°C die Bildung der ikosaedrischen, quasikristallinen Phase beobachtet /98/. Gleiches wurde für Al-Schichten berichtet, die bei 150°C mit Mn⁺-Ionen implantiert wurden /99/. Durch Implantation bei 275°C bildete sich das dem Gleichgewicht entsprechende Phasengemisch Al + Al₆Mn /99/, d.h. bei dieser Temperatur ist die atomare Beweglichkeit so groß, daß die kinetischen Einschränkungen wegfallen und die Phasenbildung rein durch die Thermodynamik bestimmt wird. Die Reihenfolge der gebildeten Phasen mit zunehmender Implantationstemperatur ist außerdem ein Hinweis auf eine Hierarchie in der Komplexität der Kristallstrukturen der gebildeten Phasen. Die quasikristalline Phase liegt hier zwischen der amorphen und der kristallinen Phase.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Amorphisierung ein komplizierter Prozeß ist, der von vielen Faktoren abhängt. In dieser Arbeit wurde gefunden, daß die durch den zwangsweisen Einbau von Fremdatomen zustande

kommenden Verzerrungen eine wichtige Rolle spielen und evtl. als treibende Kraft für die Amorphisierung angesehen werden können. Der genaue Verlauf der Amorphisierung wird aber zudem stark von kinetischen Bedingungen beeinflusst, die ihrerseits vom jeweiligen Experiment abhängig sind.

4. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ T. Egami und Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids* **64**, 113 (1984)
- /2/ J.D. Bernal, *Nature* **185**, 68 (1960); *Proc. Roy. Soc. A* **280**, 299 (1964)
- /3/ D.E. Polk, *Scripta Met.* **4**, 117 (1976); *Acta Met.* **20**, 485 (1972)
- /4/ P.H. Gaskell, in: *Glassy Metals II*, Hrsg. H.-J. Güntherodt, H. Beck (Springer, Berlin, 1983) S. 5
- /5/ G.S. Cargill, *J. Appl. Phys.* **41**, 12 (1970)
- /6/ X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, *Phys. Rev. B* **35**, 9085 (1987)
- /7/ P.J. Cote und L.V. Meisel, in: *Glassy Metals I*, Hrsg. H.-J. Güntherodt, H. Beck (Springer, Berlin, 1981) S. 141
- /8/ J. Durand, in: *Glassy Metals II*, Hrsg. H.-J. Güntherodt, H. Beck (Springer, Berlin, 1983) S. 343
- /9/ J.-B. Suck und H. Rudin, in: *Glassy Metals II*, Hrsg. H.-J. Güntherodt, H. Beck (Springer, Berlin, 1983) S. 217
- /10/ P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972)
- /11/ W.A. Philips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972)
- /12/ H.J. Schink, H. v. Löhneysen, W. Sander, K. Samwer, *Physica* **107B**, 389 (1981)
- /13/ F.M. Aebi, *Techn. Rundschau* **26**, 38 (1989)
- /14/ J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 148 (1984); *J. Appl. Phys.* **55**, 2078 (1984); R.W. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 790 (1985)
- /15/ W. Buckel und R. Hilsch, *Z. Phys.* **131**, 420 (1952)
W. Buckel und R. Hilsch, *Z. Phys.* **138**, 109 (1954)
- /16/ P. Duwez, R.H. Willens, W. Klement, *J. Appl. Phys.* **31**, 1136 (1960)
- /17/ R.W. Cahn, *Alloys Rapidly Quenched from the Melt*, in: *Physical Metallurgy II*, Hrsg. R.W. Cahn, P. Haasen (Elsevier, 1983) S. 1779
- /18/ H. Beck und H.-J. Güntherodt, in: *Glassy Metals I*, Hrsg. H.-J. Güntherodt, H. Beck (Springer, Berlin, 1981) S. 1
- /19/ X.L. Yeh, K. Samwer, W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 242 (1983)
- /20/ R.B. Schwarz, W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 415 (1983)
- /21/ W.J. Meng, C.W. Nieh, W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1693 (1987)
- /22/ A. Blatter und M. von Allmen, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 146 (1986)
- /23/ L. Schulz, *Phys. Bl.* **44**, 247 (1988)
- /24/ S.R. Nagel und J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 380 (1975)
- /25/ G. Schulze, *Metallphysik* (Springer, New York, 1974) S. 86

- /26/ P. Häussler, F. Baumann, J. Krieg, G. Indlekofer, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 714 (1983)
- /27/ P. Häussler, *Z. Phys. B* **53**, 15 (1983)
- /28/ J. Hafner und S.S. Jaswal, *J. Phys. F* **18**, L1 (1988)
- /29/ W.L. Johnson, in: *Proc. Symposium D of the 1988 E-MRS Spring Conference, Strasbourg*, Hrsg. K. Samwer, M. von Allmen, J. Böttiger, B. Stritzker (North-Holland, 1989); *J. Less Common Metals* **145**, 63 (1988)
- /30/ T.B. Massalski, in *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan, Vol. 1*, Hrsg. T. Masumoto, K. Suzuki, (Japan Institute of Metals, Sendai, 1982) S. 203
- /31/ J.M. Dubois, in: *Proc. Symposium D of the 1988 E-MRS Spring Conference, Strasbourg* (North Holland, 1989); *J. Less Common Metals* **145**, 309 (1988)
- /32/ G. Linker, *Nucl. Instr. Methods B* **19/20**, 526 (1987)
- /33/ G. Linker, *Solid State Commun.* **57**, 773 (1986)
- /34/ G. Linker, *Nucl. Instr. Methods B* **209-210**, 969 (1983)
- /35/ C. Cohen, A. Benyagoub, H. Bernas, J. Chaumont, L. Thomé, M. Berti, A.V. Drigo, *Phys. Rev. B* **31**, 5 (1985)
- /36/ A. Benyagoub, *Doktorarbeit, Université de Paris-Sud*, 1986
- /37/ G. Linker, A. Seidel, B. Strehlau, in: *Proc. Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials 1987, Dresden*, S. 244 (Akademie Verlag, Berlin, 1988)
- /38/ A. Seidel, G. Linker, O. Meyer, in: *Proc. Symposium D of the 1988 E-MRS Spring Conference, Strasbourg*, Hrsg. K. Samwer, M. von Allmen, J. Böttiger, B. Stritzker (North-Holland, 1989); *J. Less Common Metals* **145**, 89 (1989)
- /39/ D. Shechtmann, I. Blech, D. Gratias, W.D. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984)
- /40/ P.A. Bancel und P.A. Heiney, *Phys. Rev. B* **33**, 7917 (1986)
- /41/ K. Huang, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **190**, 102 (1947)
- /42/ M.A. Krivoglaz, *Phys. Met. Metallogr. (UdSSR)* **7**, 650 (1959)
- /43/ M.A. Krivoglaz, *Phys. Met. Metallogr. (UdSSR)* **9**, 641 (1960)
- /44/ M.A. Krivoglaz, *Phys. Met. Metallogr. (UdSSR)* **10**, 169 (1960)
- /45/ M.A. Krivoglaz, *Phys. Met. Metallogr. (UdSSR)* **12**, 465 (1961)
- /46/ M.A. Krivoglaz, *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals* (Plenum, New York, 1969)
- /47/ J.D. Eshelby, *Solid State Phys.* **3**, 79 (1956)
- /48/ J.D. Eshelby, *J. Appl. Phys.* **25**, 255 (1954)

- /49/ H. Trinkaus, Z. Angew. Phys. **31**, 229 (1971)
- /50/ H. Trinkaus, Z. Naturforsch. **28a**, 980 (1973)
- /51/ P.H. Dederichs, J. Phys. F **3**, 471 (1973)
- /52/ A. Rutscher und H. Deutsch, *Plasmatechnik, Grundlagen und Anwendungen* (Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1984)
- /53/ P. Ziemann, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KfK-2562 (1977)
- /54/ G. Carter und J.-S. Colligon, *Ion Bombardment of Solids* (Heinemann Educational Books Ltd., London, 1968)
- /55/ H.H. Neely und W. Bauer, Phys. Rev. **149**, 535 (1966)
- /56/ G. Linker, Kernforschungszentrum Karlsruhe Bericht KfK-2357 (1975) S. 86
- /57/ G. Linker, Kernforschungszentrum Karlsruhe Bericht KfK-3146 (1981)
- /58/ R. Feder und B.S. Berry, J. Appl. Cryst. **3**, 372 (1970)
- /59/ E. Born und G. Paul, *Röntgenbeugung am Realkristall* (Thiemig, München, 1979)
- /60/ R.W. Cahn, Recovery and Crystallization, in: Physical Metallurgy II, Hrsg. R.W. Cahn und P. Haasen (Elsevier, 1983) S. 1595
- /61/ H.P. Klug und L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures* (Wiley, New York, 1974) Kapitel 9
- /62/ L.H. Schwartz und J.B. Cohen, *Diffraction from Materials* (Springer, Berlin, 1987) S. 391
- /63/ A.R. Stokes, Proc. Phys. Soc. (London) A **61**, 382 (1948)
- /64/ C.N.J. Wagner und E.N. Aqua, *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 7 (Plenum, New York, 1964) S. 46
- /65/ P. Scherrer, Gött. Nachr. **2**, 98 (1918)
- /66/ A.J.C. Wilson, *X-Ray Optics* (Methuen, London, 1949) S. 5
- /67/ W.K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic, New York, 1978)
- /68/ J.F. Ziegler and W.K. Chu, *Energy Loss and Backscattering of ⁴He Ions in Matter* (IBM Research, RC 4288, Yorktown Heights, 1973)
- /69/ D.V. Morgan (Hrsg.), *Channeling: Theory, Observations and Applications* (Wiley, London, 1973)
- /70/ R. Kaufmann, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KfK-3205 (1981)
- /71/ A. Benyagoub und L. Thomé, Rad. Effects **105**, 9 (1987)
- /72/ M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw Hill, New York, 1958)
- /73/ P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 1 (Am. Soc. Metals, Metals Park, 1985)

- /74/ R.J. Schaefer, F.S. Biancaniello, J.W. Cahn, *Scripta Met.* **20**, 1439 (1986)
- /75/ J. Adam und J.B. Rich, *Acta Cryst.* **7**, 813 (1954)
- /76/ A. Zangwill und A.C. Redfield, *J. Phys. F* **18**, 1 (1988)
- /77/ A. Seidel, S. Massing, B. Strehlau, G. Linker, *Phys. Rev. B* **38**, 2273 (1988)
- /78/ A. Seidel, C.A. Majid, G. Linker, *Solid State Commun.* **69**, 769 (1989)
- /79/ A. Seidel, S. Massing, B. Strehlau, G. Linker, in: *Proc. 6th Int. Conf. on Surface Modification of Metals (Riva del Garda, Italien, 1988); Mat. Sci. Eng.*, zur Veröffentlichung angenommen, 1989
- /80/ A. Seidel, G. Linker, in: *Proc. Symposium D of the 1989 E-MRS Spring Conference, Strasbourg*, zur Veröffentlichung angenommen
- /81/ O. Meyer und A. Turos, *Mat. Sci. Rep.* **2**, 371 (1987)
- /82/ G. Burger, K. Isebeck, J. Völkl, W. Schilling, H. Wenzl, *Z. Angew. Phys.* **22**, 452 (1967)
- /83/ M.L. Swanson, F. Maury, A.F. Quenneville, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1057 (1973)
- /84/ S.T. Picraux, D.M. Follstaedt, P. Baeri, S.U. Campisano, G. Foti, E. Rimini, *Rad. Effects* **49**, 75 (1980)
- /85/ W. Shockley und T.W. Read, *Phys. Rev.* **78**, 275 (1950)
- /86/ H.W. King, *Structure of the Pure Metals*, in: *Physical Metallurgy I*, Hrsg. R.W. Cahn und P. Haasen (Elsevier, 1983) S. 37
- /87/ T.B. Massalski, *Structure of Solid Solutions*, in: *Physical Metallurgy I*, Hrsg. R.W. Cahn und P. Haasen (Elsevier, 1983), S. 153
- /88/ K. Huang, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **190**, 102 (1947)
- /89/ M. Born und R.D. Misra, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **36**, 466 (1940)
- /90/ H. Metzger, H. Behr, J. Peisl, *Z. Phys. B* **46**, 295 (1982)
- /91/ H. Metzger, J. Peisl, R. Kaufmann, *J. Phys. F* **13**, 1103 (1983)
- /92/ R.C. Ewing, B.C. Chakoumakos, G.R. Lumpkin, T. Murakami, *MRS Bulletin Vol. 12, Nr. 4*, 58 (1987)
- /93/ A. Seidel, S. Massing, B. Strehlau, G. Linker, *Z. Phys. B* **74**, 267 (1989)
- /94/ L. Thomé, F. Pons, J.C. Pivin, C. Cohen, *Nucl. Instr. Methods B* **15**, 269 (1986)
- /95/ T. Egami und S. Aur, *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 60 (1987)
- /96/ P. Gay, P.B. Hirsch, A. Kelly, *Acta Cryst.* **7**, 41 (1954)
- /97/ D.A. Lilienfeld, M. Nastasi, H.H. Johnson, D.G. Ast, J.W. Mayer, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1587 (1985)
- /98/ J.A. Knapp und D.M. Follstaedt, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1591 (1985)
- /99/ J.D. Budai und M.J. Aziz, *Phys. Rev. B* **33**, 2876 (1986)