

Rekristallisationskinetik von Phasenwechselmedien

Von der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Stefan Ziegler
aus Korschenbroich

Berichter: Prof. Dr. Matthias Wuttig
Prof. Dr. Thomas Michely

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 2005

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Einleitung	1
1 Optische Datenspeicherung	3
1.1 Prinzip der Phasenwechselmedien	3
1.2 Anforderungsprofil	5
2 Grundlagen	9
2.1 Kristallisationstheorie	9
2.1.1 Thermodynamik der Phasenumwandlung	10
2.1.2 Nukleation	12
2.1.3 Wachstum	19
2.1.4 Johnson-Mehl-Avrami-Modell	20
2.2 Mechanische Eigenschaften	22
2.2.1 Spannung und Dehnung	22
2.2.2 Hookesches Gesetz	24
2.2.3 Thermische Spannung	26
2.2.4 Plastische Deformationen	26
2.2.5 Viskosität	28
2.3 Materialabhängigkeit	36
2.4 Zusammenfassung	39

3	Methoden	41
3.1	Probenpräparation	42
3.2	Fernfeldmessplatz	42
3.2.1	Autofokuseinheit	45
3.2.2	PTE-Diagramm	47
3.2.3	Erweiterte Kissinger-Analyse	53
3.2.4	Mechanismen	55
3.3	Bulge-Tester	57
3.3.1	Membranherstellung	58
3.3.2	Auslenkungsprofil einer dünnen Membran	58
3.3.3	Bestimmung der Höhe einer Membran	61
3.3.4	Aufbau des Bulge Testers	66
3.3.5	Messmodi	76
3.4	Zusammenfassung	86
4	Ergebnisse	87
4.1	Legierungen der pseudo-binären Linie	87
4.1.1	$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	88
4.1.2	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	92
4.1.3	$\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$	96
4.1.4	Zusammenfassung	98
4.2	$\text{AgIn-Sb}_2\text{Te}$	101
4.2.1	Fernfeldmessplatzmessungen	101
4.2.2	Viskositätsmessungen	114
4.2.3	Zusammenfassung	119
5	Diskussion	121
5.1	Legierungen der pseudo-binären Linie	121
5.1.1	Struktur der kristallinen Phasen	121
5.1.2	Bindungszustand	124

5.1.3	Struktur der amorphen Phase	126
5.2	Aktivierungsbarrieren von AIST	129
5.3	Vergleich der beiden Materialklassen	135
6	Zusammenfassung und Ausblick	141
	Literaturverzeichnis	145
	Danksagung	163
	Lebenslauf	165

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip der Phasenwechselmedien	4
1.2	Optische Eigenschaften der Phasenwechselmedien	7
2.1	Freie Enthalpie der verschiedenen Phasen	11
2.2	Freie Enthalpie eines Keims	14
2.3	Keimverteilung nach Volmer-Weber und Becker-Döring	15
2.4	Veranschaulichung zur heterogenen Nukleation	17
2.5	Verdeutlichung der Inkubationszeit	18
2.6	Veranschaulichung der Einträge des Spannungstensors	23
2.7	Veranschaulichung zur Platten-Dehnung	25
2.8	Typische Spannungs-Dehnungs-Kurve	27
2.9	Typische Viskositätsmessung	30
2.10	Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität	34
2.11	Nukleation und Wachstumsrate in Abhängigkeit von T_{gr}	38
3.1	Foto des Fernfeld-Messplatzes	43
3.2	Schematische Skizze des Fernfeld-Messplatzes	44
3.3	Schematische Darstellung der Autofokuseinheit	46
3.4	Aufnahme des Laserstrahls mit der Strahlkamera	47
3.5	Typische PTE-Diagramme	48
3.6	Typische AFM-Aufnahme eines Bits	51
3.7	AFM Aufnahme eines Lochs	52

3.8	Rekristallisationsmechanismen	55
3.9	Prinzip des Bulge-Testers	58
3.10	Schema zur Membranherstellung	59
3.11	Foto des KOH-Ätzstands	60
3.12	Prinzip der kapazitiven Methode	62
3.13	Prinzip der optischen Methode	65
3.14	Kalibrierung der optischen Methode	67
3.15	Fotos des Bulge Testers	68
3.16	Zeichnung der Bulge-Kammer	69
3.17	Schematische Darstellung des Druckregelkreises	70
3.18	Schematische Darstellung der Kapazitätsmethode	71
3.19	Optische Messung des Kapazitätsmesskopfes	72
3.20	Schematische Darstellung der optischen Methode	74
3.21	Kalibrationsproben für die optische Methode	75
3.22	Mehrschichtsystem	77
3.23	Spannungs-Dehnungs-Kurven einer SiN+Cr Probe	78
3.24	Schwingungsmodi langer Membranen	80
3.25	Foto der Rückseitenelektrode	81
3.26	Schema der Resonanzmessung	82
3.27	Typische Resonanzmesskurve	83
3.28	Schema zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität	85
4.1	PTE-Diagramme einer $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Schicht	88
4.2	Rekristallisation einer $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ Schicht	90
4.3	Vergleich des Kristallisationsverhaltens mit dem Rekristallisations- verhalten einer $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Schicht	91
4.4	PTE-Diagramme einer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Schicht	93
4.5	Rekristallisation einer $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Schicht	95
4.6	PTE-Diagramme einer $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ -Schicht	97
4.7	Rasterkraftmikroskopiebild einer $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ -Schicht	98

4.8	Rekristallisation einer $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ -Schicht	99
4.9	Abhängigkeit der Kristallisation vom Anteil der Ge-Te-Bindungen . .	101
4.10	Erste Kristallisation einer AIST-Schicht	102
4.11	Amorphisierung einer AIST-Schicht	103
4.12	Serie von Rasterkraftmikroskopiebildern amorpher Bits	104
4.13	Rekristallisation einer AIST-Schicht	105
4.14	PTE-Diagramm zur Rekristallisation einer AIST-Schicht	107
4.15	Erweiterte Kissinger Analyse von einer AIST-Probe	108
4.16	Nukleationstest an einer AIST-Probe	109
4.17	Rasterkraftmikroskopiebilder des Nukleationstests	110
4.18	AFM-Aufnahmen zu einem Nukleationstest an einer AIST-Probe . .	111
4.19	Systematischer Nukleationstest an einer AIST-Probe	112
4.20	Ergebnis des systematischen Nukleationstests an einer AIST-Probe .	113
4.21	Viskositätsmessung an einer AIST-Membran	115
4.22	Weitere Viskositätsmessung an AIST-Membranen	116
4.23	Temperaturabhängige Viskositätsmessung an AIST-Proben	117
4.24	Zusammenfassung der Viskositätsmessungen an AIST-Proben	118
5.1	Die spinellähnliche Struktur	128
5.2	Schema der Entropie und potenziellen Energie unterkühlter Flüssig- keiten	132
5.3	Wachstumsgeschwindigkeit von AIST	134
5.4	Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung . . .	138

Einleitung

In Deutschland sind bei den Mobiltelefondiensten knapp 70 Millionen Teilnehmer registriert [1] und zwei Drittel aller Deutschen über vierzehn Jahre besitzen einen Internetzugang [2]. Dadurch eröffnet sich für eine breite Bevölkerungsschicht die Möglichkeit digital Daten zu sammeln und per E-Mail oder MMS (engl.: Multimedia Message System, Nachfolger der SMS) auszutauschen. Dabei handelt es sich nicht nur um handy- oder computerbezogene Daten, wie Klingeltöne oder Software, sondern auch um mit der eigenen Digitalkamera aufgenommene Urlaubsbilder und im Internet erworbene Videos.

Die Sammlung einer großen Menge persönlicher Daten erfordert eine preiswerte Möglichkeit der Datenspeicherung. Dabei müssen zwei Anwendungsbereiche unterschieden werden: Zum einen gibt es Bedarf an nichtflüchtigem Speicher für z.B. Mobiltelefone und Digitalkameras, zum anderen werden Massenspeicher zur Archivierung benötigt. Die schnelle Entwicklung von Datenspeichern auf der Basis von Phasenwechselmedien hat in den letzten Jahren diese Technologie zur Marktreife gebracht. Mit einer Speicherkapazität von bis zu 9,4 GB hat die DVD die CD in vielen Bereichen bereits abgelöst. Die Blu-Ray-Disk mit einer Kapazität von 25 GB ist auf dem Markt und kürzlich hat Samsung einen 64 Mbit Speicherchip (PCRAM) vorgestellt, der auf Phasenwechselmedien basiert.

Sowohl beim PCRAM als auch bei der DVD und Blu-Ray-Disk wird die digitale Information durch unterschiedliche Phasenzustände des Materials gespeichert. Durch lokales Erwärmen über den Schmelzpunkt und schnelles Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit in der amorphen Phase, die durch erneute Wärmezufuhr in den kristallinen Zustand überführt werden kann. Das Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse, insbesondere die Kristallisation auf der Nanosekunden-Zeitskala, hinkt der technologischen Entwicklung von Phasenwechselmedien hinterher.

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der physikalischen Grundlagen leisten, indem die Kinetik der Kristallisation untersucht wird. Dabei steht das Verständnis der mikroskopischen Prozesse, die für die Bildung kristalliner Keime und deren anschließendes Wachstum verantwortlich sind, im Vordergrund. Besonders interessant ist dabei der Zusammenhang zwischen der Materialwahl und dem Mechanismus der Rekristallisation submikrometer großer amorpher Bereiche. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass der amorphe Bereich bei AgInSbTe-Schichten ausgehend vom kristallinen Rand zur Mitte wächst. Dem gegenüber geschieht die

Kristallisation bei den ternären Legierungen $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_y$ durch Nukleation und Wachstum. Es ist das erklärte Ziel dieser Arbeit, durch die Untersuchung dieser beiden Materialklassen die Ursache für diese beiden unterschiedlichen Mechanismen zu verstehen. Dabei besteht die Herausforderung darin, die Beschreibung der Kinetik auf thermodynamische Materialeigenschaften zurückzuführen. Aktuelle Arbeiten [3] implizieren z.B. einen Zusammenhang zwischen der Kinetik der Phasenumwandlung und den mechanischen Eigenschaften der amorphen Phase. Wenn es gelingt, den Zusammenhang zwischen der Kinetik und der Thermodynamik herzustellen, können auf der Basis von Messungen thermodynamischer Materialeigenschaften überlegene Materialien für die optische Datenspeicherung gefunden werden.

Im Einzelnen wird deshalb im ersten Kapitel zunächst der Zusammenhang zwischen den technologischen Anforderungen der optischen Datenspeicherung auf Basis von Phasenwechselmedien und den zugrunde liegenden physikalischen Materialeigenschaften hergestellt. Dabei spielt die Kristallisation eine zentrale Rolle. Daher wird im zweiten Kapitel die klassische Kristallisationstheorie vorgestellt. Mikroskopisch ist die Diffusion der Atome dabei eine entscheidende Größe, die für unterkühlte Flüssigkeiten durch die Stokes-Einstein-Beziehung mit der Viskosität verknüpft ist, die in dieser Arbeit als zugängliche Messgröße dient. Im Theoriekapitel wird daher auf grundlegende mechanische Konzepte eingegangen, die für das Verständnis der Viskositätsmessungen wichtig sind.

Um die Kinetik der Phasenumwandlung zu charakterisieren, werden zwei Methoden verwendet, die im dritten Kapitel vorgestellt werden. Ein optischer Aufbau erlaubt es, mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls submikrometer große Bereiche einer Probe zu erwärmen. Durch Variation der Laserleistung und der Pulsdauer auf der Nanosekunden- bis Millisekunden-Zeitskala kann die Phasenumwandlung in beiden Richtungen bewirkt und studiert werden. Die relative Reflektivitätsänderung der modifizierten Bereiche dient dabei als Maß für den Fortschritt der Umwandlung. Um die Diffusion zu charakterisieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein mechanischer Teststand aufgebaut, der es erlaubt, die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Viskosität zu messen.

Im vierten Kapitel sind die Ergebnisse der durchgeführten Messungen nach Legierungen sortiert präsentiert, die im fünften Kapitel diskutiert werden. Zusammen mit Erkenntnissen aus vorangegangenen Arbeiten erlauben es die Messungen an $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_y$, einen Vorschlag für die Struktur der amorphen Phase zu testen, der im Einklang mit dem Rekristallisationsmechanismus dieser Legierungen ist. Die Untersuchung an AgInSbTe-Schichten konzentriert sich auf die Bestimmung und den Vergleich der Aktivierungsbarrieren der mikroskopischen Prozesse auf der Nanosekunden-, Mikrosekunden- und Minuten-Zeitskala. Dadurch kann der Mechanismus der Rekristallisation bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisiert und verstanden werden. Die Diskussion wird mit einer Gegenüberstellung der beiden Kandidaten und damit mit einem Vergleich der beiden Mechanismen abgerundet.

Kapitel 1

Optische Datenspeicherung

Heutzutage stehen diverse Technologien zur Datenspeicherung im Gigabyte-Bereich zur Verfügung, die auf optischen oder magneto-optischen Methoden basieren. Für einen guten Überblick seien [4] und [5] empfohlen. Im Folgenden soll genauer auf technologische Aspekte der Datenspeicherung auf der Grundlage der Phasenwechsel-Technologie [6,7,8,9] eingegangen werden; die physikalischen Eigenschaften der dazu verwendeten Materialien werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht.

1.1 Prinzip der Phasenwechselmedien

Phasenwechselmedien sind Materialien, die bei Zimmertemperatur sowohl in der kristallinen als auch in der amorphen Phase (meta-)stabil sind. Gelingt es in kurzer Zeit kleine Bereiche auf einem Datenträger zwischen diesen beiden Zuständen zu schalten, lassen sich Informationen dauerhaft speichern. Dieser Phasenwechsel, der namensgebend für die untersuchte Materialklasse ist, lässt sich durch Beleuchtung mit einem fokussierten Laserstrahl erreichen, der dabei ein kleines Volumen auf unterschiedliche Temperaturen erwärmt. Die Funktionsweise der Technologie ist in Abbildung 1.1 schematisch skizziert. Bei der elektrischen Datenspeicherung wird die Wärme durch einen Strompuls zugeführt.

Zum Amorphisieren wird die Phasenwechsel-Schicht lokal geschmolzen. Da das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche des submikrometergroßen Bereichs sehr klein ist, kühlt die Schicht nach Abschalten des Lasers mit bis zu 10^{11} K/s ab und es entsteht ein kreisförmiger amorpher Bereich. Der ungeordnete flüssige Zustand wird so schnell eingefroren, dass für die Kristallisation nicht ausreichend Zeit vorhanden ist.

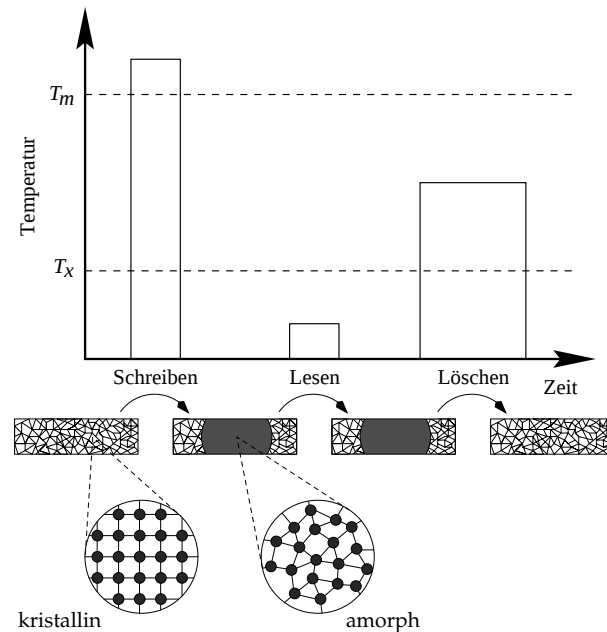


Abbildung 1.1

Schematische Veranschaulichung der Funktionsweise von Phasenwechselmedien: Durch Laser-Beleuchtung wird die aktive Schicht lokal erhitzt. In Abhängigkeit von der erreichten Temperatur kann so ein Bit geschrieben oder gelöscht werden. Durch Messen der Reflektivität lässt sich mit demselben Laser der Strukturzustand auslesen.

Solch ein amorpher Bereich, im Folgenden „Bit“¹ genannt, lässt sich durch Erwärmen über die Kristallisationstemperatur T_x in den kristallinen Zustand überführen. Dabei wird die Mobilität der Atome soweit erhöht, dass eine Kristallisation hinreichend wahrscheinlich wird. Der strukturelle Zustand lässt sich mit demselben Laser auslesen, da sich die beiden Phasen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften deutlich unterscheiden.

¹In der vorliegenden Arbeit wird bei kleinen, runden Bereichen, die sich in einem anderen strukturellen Zustand befinden als ihre Umgebung, immer von „Bits“ gesprochen. Im Gegensatz dazu lautet die technologisch korrekte Bezeichnung für die Realisierung einer Informationseinheit „Mark“. Ein „Mark“ ist ein länglicher amorpher Bereich in einem kristallinen Film, der entsteht, wenn ein rotierender Datenträger durch einen fokussierten Laserstrahl lokal über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird.

1.2 Anforderungsprofil

Die Funktionsweise der optischen Datenspeicher zusammen mit technologischen Leistungsmerkmalen definiert das Anforderungsprofil an das Material. Während einerseits Marktautomatismen zu hohen Speicherkapazitäten, also großen Datendichten und großen Übertragungsraten führen, muss die Technologie andererseits einfach und dadurch kostengünstig sein. Unter diesen Gesichtspunkten sind bei der Materialauswahl die im Folgenden vorgestellten physikalischen Eigenschaften von Bedeutung.

Kristallisationsrate

Die Dauer der Phasenumwandlung definiert die maximal mögliche Datentransferrate und geht entscheidend in die Größe der geschriebenen Bereiche ein. Da die Größe des beleuchteten Bereichs durch die Beugungsbegrenzung des Laserlichts vorgegeben ist (also der minimale Beleuchtungsdurchmesser $d_{\min} = 1,22 \frac{\lambda}{NA}$ beträgt, wobei λ die Wellenlänge und NA die numerische Apertur ist), lässt sich eine kleinere Strukturgröße nur durch Vergrößern der numerischen Apertur [10] und/oder durch Wahl einer kleineren Wellenlänge [11, 12] erreichen. Alternativ besteht die Möglichkeit durch Nahfeld-Lichtquellen kleinere Strukturen zu schreiben [13].

Da man die Rotationsgeschwindigkeit des Datenträgers mindestens konstant halten will, muss die Verweilzeit t des Laserstrahls auf der Probenoberfläche kleiner werden. Die Phasenumwandlung muss also schneller von Statten gehen. Für einen Beleuchtungsdurchmesser d gilt

$$d = v \cdot t. \quad (1.1)$$

Bei einer typischen Bahngeschwindigkeit $v = 10 \text{ m/s}$ muss die Kristallisationsdauer also um 1 ns kleiner werden, wenn der Beleuchtungsdurchmesser um 10 nm abnimmt.

Bei der Amorphisierung ist das Schmelzen der zeitlich begrenzende Schritt. Dagegen ist die Abkühlung weniger entscheidend, weil die Abkühlrate mit kürzer werdender Pulsdauer größer wird, da sich die Umgebung des geschmolzenen Bereichs weniger durch Wärmediffusion erhitzt und der Temperaturgradient die Abkühlrate bestimmt. Während des Schmelzens könnte eine Überhitzung des Festkörpers stattfinden, wodurch es dann bei kürzer werdenden Pulslängen immer schwieriger würde zu amorphisieren. Dieses wurde für Pulslängen über 3 ns nicht beobachtet [14].

Im Gegensatz zur Amorphisierung beobachtet man, dass zur (Re-)Kristallisation eine gewisse Zeit nicht unterschritten werden kann. Dadurch wird die Datentransferrate zeitlich begrenzt. Die Ursachen dafür werden ausführlich in Abschnitt 2.1 diskutiert. Eine große Kristallisationsrate ermöglicht zwar eine hohe Datentransferrate, erschwert aber auch die Archivierbarkeit der Medien, da der amorphe Zustand

nur metastabil ist. Bei der Operationstemperatur des Mediums soll innerhalb der ersten zehn Jahre keine spontane Kristallisation der amorphen Bereiche stattfinden, in denen die Informationen gespeichert sind. Obwohl diese Forderung zunächst im Widerspruch zu der Notwendigkeit großer Kristallisationsraten erscheint, wird im Abschnitt 2.2.5 ein Ausweg vorgestellt, der darauf basiert, dass die geforderte lange Archivierbarkeit und die hohe Datentransferrate zwar konkurrierende Anforderungen sind, diese aber für unterschiedliche Temperaturen gestellt werden.

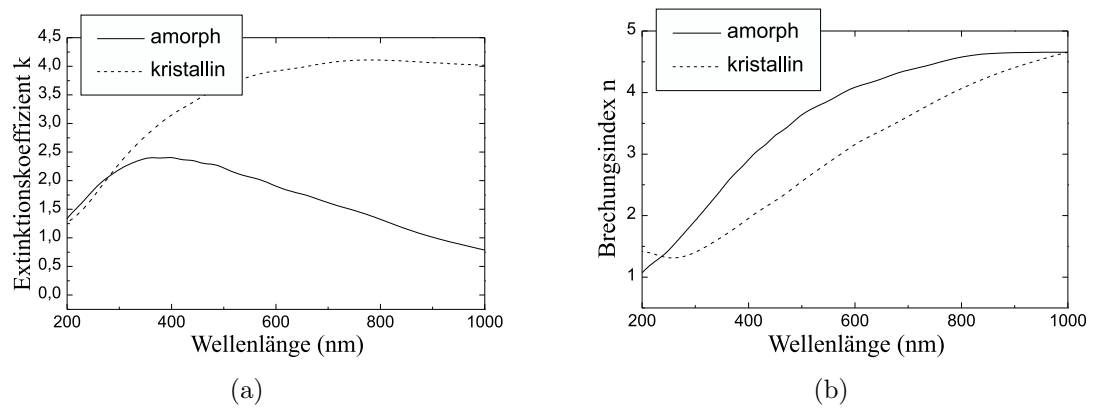
Mechanische Eigenschaften

Typischerweise geht mit der Phasenumwandlung ein Dichteunterschied von 5-10% einher. Dadurch dehnt sich das Material beim Schalten aus, was auf Dauer zum Versagen des Datenträgers führen kann. Für viele Anwendungen muss sich der Phasenzustand bis zu 10^7 -mal wechseln lassen. Wenn die durch den Dichteunterschied hervorgerufenen Spannungen nicht relaxieren oder von angrenzenden Schutzschichten aufgefangen werden, bilden sich Risse oder andere Inhomogenitäten, die reversibles Schalten auf Dauer vollständig unterbinden.

Die Relaxation mechanischer Spannungen wird von der Viskosität beschrieben, die nicht nur unter diesem Aspekt eine wichtige Größe für die Phasenwechseltechnologie ist. Die Stokes-Einstein-Relation verknüpft die Viskosität mit der Diffusion. Da der Transfer eines Atoms über die Phasengrenze ein Diffusionsschritt ist, geht die Viskosität in die Kristallisationsrate ein (siehe Abschnitt 2.1). Die Viskosität verändert sich in dem relevanten Temperaturbereich drastisch von ca. 10^{-2} Pa s am Schmelzpunkt über 10^{12} Pa s beim Glasübergang bis zu Werten von 10^{20} Pa s im Kristall (siehe Abschnitt 2.2.5). Dadurch wird sie zum Schlüsselparameter für die Kinetik der Kristallisation.

Kontrast – optische Eigenschaften

Das Auslesen der gespeicherten Informationen geschieht durch Messung der Reflektivität. Stellvertretend sind in Abbildung 1.2 typische Werte für den Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten angegeben. Da es sich um kovalente Systeme handelt, die in der Regel in der amorphen und kristallinen Phase die gleiche Nahordnung besitzen [16,17], kann nur eine Variation der atomaren Abstände für eine Änderung der optischen Eigenschaften verantwortlich sein. Zwischen dem durch diesen Dichteunterschied erreichten Kontrast und der im vorigen Abschnitt erläuterten mechanischen Belastung durch die Volumenänderung bei der Kristallisation muss bei der Materialwahl ein ausgewogener Kompromiss gefunden werden.

**Abbildung 1.2**

Typische Werte für den Extinktionskoeffizienten und den Brechungsindex von Phasenwechselmedien für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (aus [15])

Kapitel 2

Grundlagen

Zum Verständnis der in dieser Arbeit enthaltenen Ergebnisse werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen vermittelt. Wie in der Einleitung diskutiert, ist der technologisch relevante und wissenschaftlich interessante Schritt hierbei die Kristallisation eines submikrometergroßen amorphen Bereichs in einer kristallinen Umgebung. Um diesen Vorgang von der ersten Kristallisation eines amorph hergestellten Films abzugrenzen, spricht man hier von Rekristallisation. Im ersten Teil dieses Kapitels wird daher die klassische Kristallisationstheorie vorgestellt. Dabei stellt sich heraus, dass ein wichtiger Parameter für die Kinetik der Phasenumwandlung die Viskosität ist, die zusammen mit anderen mechanischen Eigenschaften Thema des dritten Teils dieses Kapitels ist. Abschließend widmet sich der letzte Teil dem Einfluss der Materialeigenschaften auf die Kristallisationskinetik.

2.1 Kristallisationstheorie

Die Kristallisation metallischer und keramischer Gläser¹ wird schon lange untersucht [19, 20, 21, 22, 23]. Aus diesen Arbeiten sind detaillierte Modelle hervorgegangen, die im Folgenden vorgestellt werden. Es sei jedoch angemerkt, dass es im hier untersuchten Fall einige spezifische Besonderheiten gibt, so dass diese Theorien nicht ohne weiteres anwendbar sind.

- Die klassische Kristallisationstheorie ist für „quasi-isotherme“ Systeme gültig. Dies bedeutet, dass zum einen nur ein kleiner Temperaturbereich beschrieben

¹Die Unterscheidung zwischen einem Glas und einem amorphen Festkörper geht auf J. C. Phillips zurück [18]. Er benutzt den Ausdruck „amorph“ für Materialien, die beim Heizen vor der Kristallisation keinen Glasübergang in die unterkühlte Flüssigkeit zeigen.

wird, in dem die Aktivierungsbarrieren temperaturunabhängig sind, und zum anderen, dass alle Temperaturänderungen so langsam vonstatten gehen, dass sich das System immer in einem lokalen Gleichgewicht befindet.

Wenn die Kristallisation auf der Nanosekunden-Zeitskala untersucht werden soll, sind sehr große Heiz- und Kühlraten und große Temperaturänderungen notwendig, wie sie nur durch Laser-Bestrahlung erreicht werden können. Daher ist obige Bedingung nur eingeschränkt gültig.

- Für die Kristallisation großer Volumina können Oberflächeneffekte vernachlässigt werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dünnen Filmen spielen diese jedoch sicherlich eine Rolle, insbesondere wenn kritische Keimgrößen in die Größenordnung der Schichtdicke fallen.
- Das Verständnis der Kristallisation wurde entscheidend verbessert, als mikroskopische Modelle für die flüssige/amorphe Phase aufgestellt wurden [24, 25, 26, 27, 28, 29]. So konnten z.B. Fest-flüssig-Grenzflächenentropien berechnet werden [30, 31, 32, 33]. Bei diesen Modellen wird angenommen, dass in der flüssigen/amorphen Phase die langreichweitige Ordnung zugunsten einer höheren lokalen Packungsdichte aufgegeben wird. Dadurch bilden sich z.B. Strukturen mit fünfzähligen Drehachsen, die keine Translationssymmetrie besitzen.

Voraussetzung für diese mikroskopischen Modelle ist die Isotropie der Bindung, wie es z.B. bei der metallischen Bindung der Fall ist. Im vorliegenden Fall wurden Materialien gewählt, die in erster Linie kovalente Bindungen eingehen. Diese zeichnen sich durch gerichtete Bindungen aus, bei denen zunächst anzunehmen ist, dass sie sich beim Phasenübergang nicht ändern, also die gleiche Nahordnung in der festen wie flüssigen/amorphen Phase haben. Daher müssen für die untersuchte Materialklasse alle Modelle überprüft werden, die auf der Annahme isotroper Bindungen basieren.

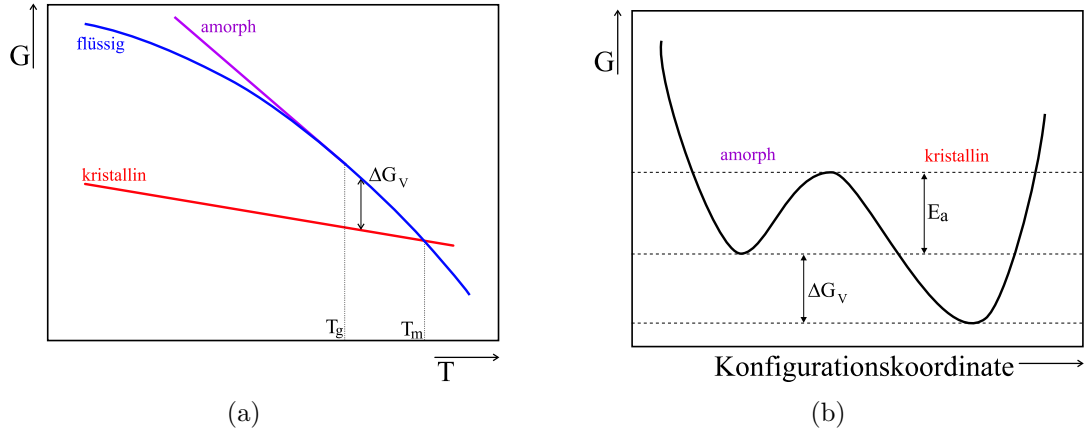
Wenn im Folgenden die Kristallisationstheorie vorgestellt wird, müssen diese Besonderheiten im Auge behalten werden.

2.1.1 Thermodynamik der Phasenumwandlung

Das für den Festkörper entscheidende Potenzial ist die Freie Enthalpie G , welche von den natürlichen Variablen Temperatur T und Druck p abhängig ist. Sie ist durch

$$H = U + p \cdot V \quad (2.1)$$

$$G = H - T \cdot S \quad (2.2)$$

**Abbildung 2.1**

Freie Enthalpie der amorphen, flüssigen und kristallinen Phase in Abhängigkeit der Temperatur (a) und der Konfiguration (b)

definiert, wobei U , H , V und S die Innere Energie, die Enthalpie, das Volumen und die Entropie sind. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist der Zustand stabil, der G minimiert. Das ist, wie in Abbildung 2.1(a) dargestellt, oberhalb des Schmelzpunktes T_m die Flüssigkeit und unterhalb davon der Kristall. Zusätzlich sind Zustände möglich, bei denen die Freie Enthalpie ein *lokales* Minimum hat. Dieser Fall ist in Abbildung 2.1(b) skizziert. Man sieht, dass es dann eine Aktivierungsbarriere E_a gibt, die überwunden werden muss, um zum Gleichgewichtszustand zu gelangen. Die Rate n , mit der dieser Vorgang abläuft, ist durch

$$n = \nu \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.3)$$

gegeben, wobei ν mit einer Versuchsfrequenz identifiziert wird. Von einem metastabilen Zustand spricht man, wenn $1/n$ groß ist verglichen mit dem Beobachtungszeit τ .

$$1/n \gg \tau \quad (2.4)$$

Der umgekehrte Weg von dem stabilen in den metastabilen Zustand ist thermodynamisch extrem unwahrscheinlich, da auf diesem Weg die Aktivierungsbarriere um die Energiedifferenz der beiden Phasen ΔG_V – man spricht hierbei von der treibenden Kraft der Umwandlung – größer ist. Daher ist die Rate hin zum stabilen Zustand immer größer als zurück, wodurch eine spontane Umwandlung entgegen der treibenden Kraft verhindert wird.

Der amorphe Zustand kann nur durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze erreicht werden. Oberhalb von T_m ist der flüssige Zustand stabil und der kristalline

metastabil. Kühlt das System unter T_m ab, drehen sich die energetischen Verhältnisse um (siehe Abbildung 2.1(a)). Die jetzt unterkühlte Flüssigkeit ist nicht mehr der stabile Zustand und das System wird gemäß Gleichung 2.3 versuchen zu kristallisieren. Dieses gelingt nicht, wenn die Abkühlrate groß genug ist, um so schnell eine Temperatur zu erreichen, bei der die Zeitskala, auf der Kristallisation stattfindet, viel größer als die Zeitskala des Experiments ist, ohne dass auf dem Weg dorthin die Schmelze kristallisiert.

Dieser Übergang in den amorphen Zustand ist typischerweise bei der Glasübergangstemperatur T_g der Fall. Bis zum Glasübergang ist die Flüssigkeit auf der Beobachtungszeitskala immer im (lokalen) Gleichgewicht. Unterhalb von T_g sind die dafür notwendigen Konfigurationsfluktuationen zu langsam. Auf der Beobachtungszeitskala friert das System in einem Konfigurationszustand ein. Vergrößert man diesen Zeitraum, erkennt man die Relaxation in Richtung der unterkühlten Flüssigkeit. Daher ist dies kein Phasenübergang wie die Kristallisation und T_g ist abhängig von der Abkühlrate. Ersteres erkennt man auch daran, dass $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$ stetig ist. Eine detaillierte Diskussion des Glasübergangs befindet sich am Ende von Kapitel 2.2.5.

Der amorphe Festkörper ($T < T_g$) kann nicht spontan kristallisieren. Dies wird offensichtlich, wenn man bedenkt, dass sowohl den Konfigurationsfluktuationen der unterkühlten Flüssigkeit als auch der Kristallisation Diffusionsprozesse zu Grunde liegen. Wenn die Mobilität der Atome so weit eingeschränkt ist, dass ein Fließen nicht mehr während der Beobachtungszeit auftritt, gilt dies erst recht für die Kristallisation.

Bei der Kristallisation kommt hinzu, dass sich zunächst ein Kristallisationskeim bilden muss. Dafür muss sich eine Oberfläche zwischen den beiden Phasen bilden, die energetisch ungünstig ist. Erst von einem kritischen Volumen/Oberfläche-Verhältnis an ist die Anlagerung weiterer Atome an den Kristallisationskeim energetisch vorteilhaft. Die Energie, die notwendig ist, um einen solchen kritischen Keim zu bilden, muss das System durch zufällige Fluktuation aufbringen. Dieser Prozess lässt sich ebenso durch eine Aktivierungsbarriere beschreiben.

Da kritische Keime verglichen mit den aus ihnen wachsenden Kristalliten typischerweise klein sind, lässt sich die Kristallisation durch zwei verschiedene Prozesse beschreiben: Keimbildung (auch: Nukleation) und Wachstum.

2.1.2 Nukleation

Homogene Nukleation

Die erste Beschreibung der Nukleation geht auf Volmer und Weber [34] zurück, die die Kondensation eines übersättigten Gases untersucht haben. Dieses Konzept wurde

später von Becker und Döring [35] erweitert. Fisher und Turnbull [36] wendeten diese Konzepte auf den Flüssig-fest-Phasenübergang an, der in diesem Kapitel beschrieben wird. Übersichtsartikel über Nukleation finden sich in [37, 38]. Außerdem sei [39, 40, 41] empfohlen.

Unterhalb von T_m ist die kristalline Phase grundsätzlich energetisch günstiger als die flüssige/amorphe Phase. Da aber die Kristallisation ein Phasenübergang 1. Ordnung ist, muss die Phasenumwandlung an einem Punkt starten. Dort bildet sich eine Grenzfläche zwischen den beiden Phasen, die Energie kostet. Ein kleines kristallines Volumen unterhalb einer kritischen Größe ist daher selbst bei $T < T_m$ energetisch nicht stabil.

Um diese kritische Größe zu bestimmen, wird angenommen, dass dieses kleine Volumen – also der (unterkritische) Keim – eine Kugel mit dem Radius r ist. Dann lässt sich die Energie ΔG_n bestimmen, die für dessen Bildung aufgebracht werden muss. Sie ist die Summe aus einem zum Volumen proportionalen Term, der den Energiegewinn durch die Phasenumwandlung beschreibt, und in den folglich ΔG_V eingeht, und einem zur Oberfläche proportionalen Term, der die Grenzflächenenergie σ enthält und der der Energie entspricht, die für die Erzeugung der Grenzfläche aufgebracht werden muss.

$$\Delta G_n(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.5)$$

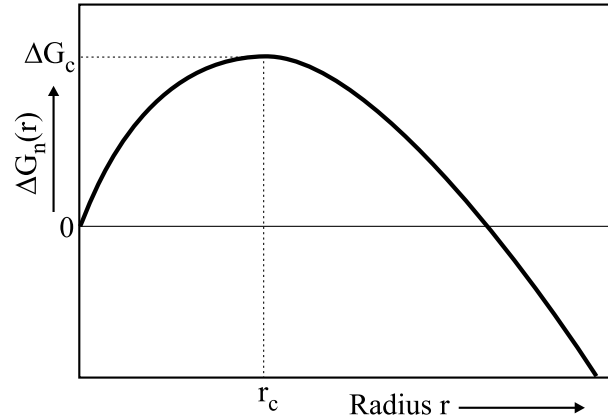
Hierbei ist ΔG_V negativ für $T < T_m$. Diese Funktion ist in Abbildung 2.2 aufgetragen. Sie hat ein Maximum bei

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad \text{mit} \quad \Delta G_c = \Delta G_n(r_c) = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}. \quad (2.6)$$

Bis zu dieser Größe kostet das Anlagern eines weiteren Atoms an den unterkritischen Keim Energie; für größere Keime gewinnt das System Energie. Unterkritische Keime werden also spontan zerfallen und kritische Keime sind stabil – überkritische Keime initiieren dagegen die Kristallisation. Bei kleinen Keimen ist die Krümmung der Grenzfläche erheblich. Auf der Basis des Gibbs-Thomson Ansatzes [42] lässt sich der folgende Korrekturterm entwickeln [43].

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \cdot \left(1 + 2\frac{\delta}{r}\right)^{-1} \quad (2.7)$$

Hierbei ist σ_∞ die Grenzflächenenergie einer glatten Oberfläche und δ eine charakteristische Grenzflächendicke in der Größenordnung von einigen Atomlagen. Für typische Keimgrößen verkleinert dies die Grenzflächenenergie um bis zu 40% und hat erheblichen Einfluss auf ΔG_c , da σ dort kubisch eingeht.

**Abbildung 2.2**

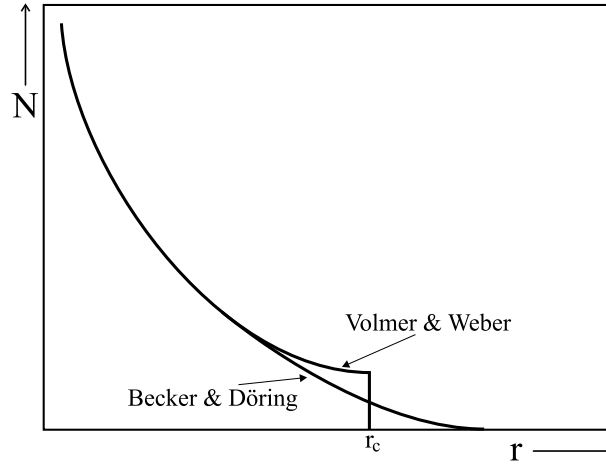
Freie Enthalpie eines Keims: Die Energie $\Delta G_n(r)$ muss zur Bildung eines (unterkritischen) Keims der Größe r aufgewendet werden. Ab einer Größe von r_c gewinnt das System durch weiteres Wachstum Energie, unterhalb dieser kritischen Größe muss Energie dafür aufgewendet werden.

Volmer und Weber haben angenommen, dass sich die Verteilung der unterkritischen Keime mit einer Boltzmann Statistik beschreiben lässt.

$$N(r) = N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_n(r)}{k_B T}} \quad (2.8)$$

$N(r)$ sei die Anzahl unterkritischer Keime mit Radius r , und N_0 eine Proportionalitätskonstante, die sich aus der Gesamtteilchenzahl bei der Integration über das gesamte Volumen ergibt. Gleichung 2.8 zeigt, dass größere unterkritische Keime bis zur kritischen Größe unwahrscheinlicher sind als kleinere. Danach nimmt ΔG_n ab und wird sogar negativ. Die Beschreibung durch ΔG_n ist für Keime größer als r_c also nicht vernünftig. Man postuliert daher, dass alle kritischen Keime aus der Beschreibung herausgenommen werden und weiterhin nur durch Wachstum beschrieben werden.

Becker und Döring haben eine Erweiterung dieses Modells vorgenommen, die eine stationäre Verteilung der (subkritischen) Keime voraussetzt. Das hat zur Folge, dass die Rate, mit der ein Keim um ein Atom wächst, für alle Keimgrößen gleich ist. Weiterhin folgt daraus, dass $N(r)$ den glatten und monoton fallenden Verlauf annimmt, wie er in Abbildung 2.3 gezeigt ist.

**Abbildung 2.3**

Verteilung der (unterkritischen) Keime N in Abhängigkeit ihrer Größe nach Volmer-Weber und Becker-Döring: Die Verteilung nach Volmer-Weber ergibt sich aus einer bei r_c abgeschnittenen Boltzmann-Verteilung. Becker und Döring haben den Zeldovich-Faktor Γ_z eingeführt. So wird $N(r)$ bei r_c stetig. Aus Gründen der Teilchenzahlerhaltung muss die Fläche unter beiden Kurven gleich sein.

Die stationäre Nukleationsrate ergibt sich dann zu [44]

$$I_{ss} \propto k_{r_c}^+ \cdot \underbrace{\left(\frac{\Delta G_c}{3\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}}_{\Gamma_z} \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{k_B T}}, \quad (2.9)$$

wobei $k_{r_c}^+$ die Rate ist, mit der kritische Keime um ein Atom wachsen. Um diese Größe zu bestimmen, haben Turnbull und Fisher diesen Vorgang durch Selbstdiffusion² beschrieben [36]. Um die Grenzfläche zu überwinden, versuchen die Atome in der flüssigen Phase mit der Versuchsfrequenz ν sich an den kritischen Keim anzulagern. Diese Versuchsfrequenz ν (oder wenigstens die Temperaturabhängigkeit von ν) lässt sich durch die mittlere Schwingungsenergie der Atome zu $k_B T / \hbar$ abschätzen. Dabei muss die Aktivierungsbarriere für Selbstdiffusion ΔG_a überwunden werden.

$$k_{r_c}^+ = \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G_a}{k_B T}} \quad (2.10)$$

²Bei ein-elementaren Flüssigkeiten kann die Kristallisation auch kollisionsbegrenzt ablaufen. Dann ist $k_{r_c}^+$ proportional zur Schallgeschwindigkeit. Die Nukleationsraten sind dann typischerweise viele Größenordnungen größer [47, 48].

Einsetzen von Gleichung 2.10 in Gleichung 2.9 liefert

$$I_{ss} \propto \frac{k_B T}{\hbar} \cdot \Gamma_z \cdot e^{-\frac{\Delta G_a}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{k_B T}}. \quad (2.11)$$

Gemäß dieser Gleichung wird die Keimbildungsrate von zwei Exponentialtermen dominiert. Für eine kleine Unterkühlung ist ΔG_V klein, also ΔG_c groß und damit verschwindet I_{ss} . Für eine große Unterkühlung, also für kleine Temperaturen, nimmt die Mobilität der Atome ab und der erste Exponentialterm wird klein.

Da die Selbstdiffusion eine schlecht zugängliche Größe ist, man aber trotzdem die Temperaturabhängigkeit von ΔG_a berücksichtigen möchte, setzt man die Stokes-Einstein Beziehung ein. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Diffusion D für unterkühlte Flüssigkeiten [49, 50].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_0} = a_0^2 \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G_a}{k_B T}} \quad (2.12)$$

a_0 ist ein charakteristischer atomarer Durchmesser. Die Stokes-Einstein-Beziehung ist für Flüssigkeiten nur oberhalb von ca. $1,2 \cdot T_g$ gültig [51, 52]. In diesem Temperaturbereich wird Gleichung 2.11 dann zu

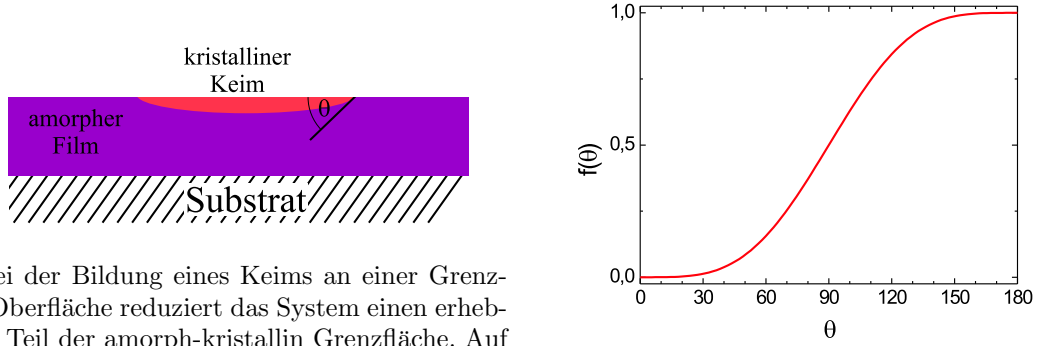
$$I_{ss} = I_0 \frac{\Gamma_z}{\eta} \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{k_B T}}, \quad (2.13)$$

wobei der Vorfaktor I_0 typischerweise Werte von $10^{30} - 10^{40} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ annimmt und Γ_z in der Größenordnung von $1/20$ liegt [44]. Da sich die Viskosität zwischen T_m und T_g um ca. zehn Größenordnungen verändert, ist sie ein sehr relevanter Parameter für die Nukleationsrate. Sie wird daher speziell in Abschnitt 2.2.5 diskutiert.

Heterogene Nukleation

Die Aktivierungsbarriere für homogene Nukleation hängt nur von der Grenzflächenenergie σ und der Differenz der Freien Enthalpie der beiden Phasen ΔG_V ab. Daher kann die homogene Nukleation als intrinsischer Prozess bezeichnet werden. In der Praxis dominiert gewöhnlich die heterogene Nukleation, bei der Grenzflächen (z.B. zum Substrat) oder Verunreinigungen eine Rolle spielen. Der kristalline Keim bildet sich in diesem Fall nicht im Volumen, sondern lagert sich an andere Grenz- oder Oberflächen an, wie in Abbildung 2.4(a) skizziert. So wird ein Teil der Fest-flüssig-Grenzfläche gegen energetisch günstigere Grenzflächen getauscht.

Für den Fall, dass sich ein heterogener Keim an einer glatten Fläche wie z.B. der Oberfläche der Schicht bildet, ist eine analytische Beschreibung möglich [53].



(a) Bei der Bildung eines Keims an einer Grenz- oder Oberfläche reduziert das System einen erheblichen Teil der amorph-kristallin Grenzfläche. Auf diese Art wird die Aktivierungsbarriere für die Nukleation erheblich kleiner.

(b) Darstellung von Gleichung 2.15

Abbildung 2.4: Veranschaulichung zur heterogenen Nukleation

Durch die Young-Beziehung ist der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel θ des Keims an der Grenzschicht und den Grenzflächenenergien gegeben.

$$\sigma_{fl,a} = \sigma_{kr,a} + \sigma_{fl,kr} \cdot \cos \theta \quad (2.14)$$

Dabei stehen die Indizes fl , a und kr für die (unterkühlte) flüssige Phase, die Atmosphäre über der Schicht und den Kristall. Das Volumen eines Keims mit der Form eines Kugelschnitts, der sich an einer Grenz- oder Oberfläche anlagert, ist um den Faktor $f(\theta) < 1$ und die Oberfläche um den Faktor $s(\theta)$ kleiner.

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.15)$$

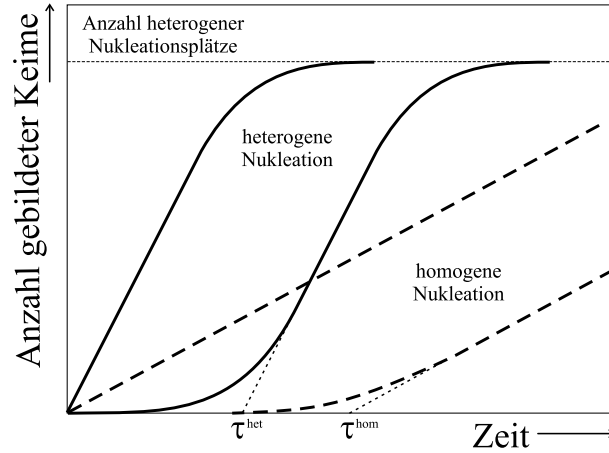
$$s(\theta) = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) \quad (2.16)$$

$f(\theta)$ ist in Abbildung 2.4(b) dargestellt. Daraus ergibt sich, dass auch ΔG_c um den Faktor $f(\theta)$ kleiner ist [19, 38]. Analog zu Gleichung 2.13 lässt sich eine Nukleationsrate für heterogene Nukleation aufschreiben.

$$I_{ss}^{\text{het}} = I_0 \frac{\Gamma_z}{\eta} \cdot e^{-\frac{f(\theta) \cdot \Delta G_c}{k_B T}} \quad (2.17)$$

Inkubationszeit

Die Gleichungen 2.13 und 2.17 beschreiben Nukleationsraten im Gleichgewicht. Bei schnellem Abkühlen ist jedoch damit zu rechnen, dass die Fluktuationen im System

**Abbildung 2.5**

Einfluss der Inkubationsphase auf die Nukleation: Wenn sich das System zu Beginn nicht im Gleichgewicht befindet, muss sich zunächst die Boltzmannverteilung unterkritischer Keime bilden. Dadurch wird die Nukleation um die Inkubationszeit τ verschoben.

so langsam sind, dass es sich nicht ständig im lokalen Gleichgewicht befindet. Dadurch existiert keine Boltzmannverteilung der unterkritischen Keime gemäß Gleichung 2.8. Die Zeit, die das System benötigt, um nach dem Abkühlen wieder ins Gleichgewicht zu kommen, heißt Inkubationszeit. Während dieser Zeit ist die Nukleationsrate kleiner als I_{ss} . Abbildung 2.5 zeigt den Einfluss dieses Effekts auf die Nukleationsrate.

Eine geschlossene analytische Lösung des Problems ist nur für die beiden Grenzfälle $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ möglich [54]. Außerdem muss für den Anfangszeitpunkt $N(r) = 0$ angenommen werden. Näherungsweise lässt sich die Nukleationsrate in dieser Situation durch [19]

$$I_\tau = I_{ss} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot e^{-\frac{m^2 t}{\tau}} \right] \quad (2.18)$$

beschreiben, wobei τ die Inkubationszeit ist. Dem Summationsindex m kann keine physikalische Bedeutung zugewiesen werden. Vernachlässigt man alle Summanden bis auf den ersten, kann man die Bedeutung für τ ablesen.

$$I_\tau \approx I_{ss} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (2.19)$$

Die Schwierigkeit der Lösung des Problems liegt in der analytischen Beschreibung der Inkubationszeit τ . Es existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle (siehe

[37, 55]), die alle gemeinsam haben, dass

$$\tau \propto \frac{1}{k_{rc}^+ \cdot \Gamma_z^2} \propto \frac{k_B \cdot T}{\Delta G_c} \cdot e^{\frac{\Delta G_a}{k_B T}} \quad (2.20)$$

gilt. Man erkennt, dass τ in erster Linie durch die Diffusion bestimmt wird und weniger durch ΔG_c .

Die Annahme $N(r) = 0$ für alle $r > 0$ ist in Realität nie erfüllt. Es bilden sich in der flüssigen Phase immer kleine Assoziate aus wenigen Atomen. Numerische Simulationen [56, 57] zeigen jedoch, dass obige Annahme eine gute Beschreibung liefert, wenn die Größe der präexistenten Keime in der Flüssigkeit zehn Atome nicht übersteigt. Sind größere unterkritische Keime zu Beginn des Experiments vorhanden, kann sich die Inkubationszeit drastisch verkürzen [58]. Die Gleichgewichts-Keimbildungsrate I_{ss} ist dagegen vom Anfangszustand per definitionem unabhängig.

2.1.3 Wachstum

Nachdem ein Keim gebildet worden ist, wird das Anlagern weiterer Atome an diesen Keim durch den Wachstumsprozess [59] beschrieben. Dabei liegt eine Situation wie in Abbildung 2.1(b) vor: Für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts ist die kristalline Phase günstiger, jedoch muss eine Aktivierungsbarriere überwunden werden. Mikroskopisch bedeutet dies, dass ein Atom, das die Phasengrenze überwindet, einen Diffusionsschritt durchläuft und dabei die Energie ΔG_V gewinnt.

Die Rate, mit der sich Atome an den kristallinen Keim anlagern, wird durch Gleichung 2.3 beschrieben. Für kleine Unterkühlungen ist der entgegengesetzte Schritt ebenso relevant, nämlich der Zerfall eines kristallinen Keims. Dies geschieht mit der Rate m , wie man aus Abbildung 2.1(b) ablesen kann.

$$m = \nu \cdot e^{-\frac{E_a + \Delta G_V}{k_B T}} \quad (2.21)$$

Die Summe beider Raten beschreibt das Wachstum der Flüssig/amorph-kristallin-Phasenfront.

Wie bei der Keimbildung kann man E_a mit der Aktivierungsbarriere für Selbstdiffusion identifizieren. Mittels der Stokes-Einstein-Relation (Gleichung 2.12) ergibt sich dann für die Wachstumsgeschwindigkeit der Phasenfront

$$v_g = v_0 \frac{1}{\eta} \left[1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \right], \quad (2.22)$$

wobei v_0 ein temperaturunabhängiger Vorfaktor ist. In der Nähe des Schmelzpunkts ist ΔG_V klein und der Term in den Klammern geht gegen Null. Für eine große

Unterkühlung wird die treibende Kraft, also ΔG_V , groß und die Temperaturabhängigkeit wird alleine von der Viskosität bestimmt. Für kleine Temperaturen wird die Viskosität groß, sodass das Wachstum auch dann zum Erliegen kommt.

Dieser einfache Ansatz gilt nur, wenn der Kristallit die gleiche Zusammensetzung hat wie seine amorphe Umgebung. In diesem Fall spricht man von grenzflächenkontrolliertem Wachstum. Alternativ kann Phasenseparation auftreten. Beim Wachstum verarmt die amorphe Phase an den Elementen, die in den Kristall eingebaut werden, so dass die Diffusionswege immer länger werden. Man spricht von diffusionskontrolliertem Wachstum³. Die Geschwindigkeit der Phasenfront hängt dann vom Alter der Kristallite t_k ab. Man macht dann folgenden Ansatz für den Radius des Kristalliten

$$r = A\sqrt{D \cdot t_k}, \quad (2.23)$$

wobei A eine Konstante in der Größenordnung von Eins ist.

2.1.4 Johnson-Mehl-Avrami-Modell

In der Regel wird man Nukleation und Wachstum nicht getrennt beobachten können. Außerdem sind Nukleationsrate und Wachstumsgeschwindigkeit experimentell nicht einfach zugänglich. Daher ist es nötig, diese Größen auf observable Messgrößen zurückzuführen. Für isotherme Kristallisation leistet dies das Modell von Johnson, Mehl und Avrami [60, 61, 62, 63], indem es die zeitliche Entwicklung des kristallinen Anteils χ während der Kristallisation in Abhängigkeit von der Nukleations- und Wachstumsrate ausdrückt.

Dabei macht man den Ansatz

$$\chi(t) = 1 - e^{-\frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(T, t') \left(\int_{t'}^t g(T, t'') dt'' \right)^3 dt'}, \quad (2.24)$$

wobei V_0 das Probenvolumen, $I(T, t)$ die temperatur- und zeitabhängige Nukleationsrate und $g(T, t)$ die temperatur- und zeitabhängige Wachstumsrate ist. Bei der Integration über die Wachstumsrate wird davon ausgegangen, dass die Kristallite in allen drei Dimensionen gleichmäßig wachsen. Im Folgenden werden zwei Sonderfälle diskutiert:

1. Wenn die Nukleationsrate zeitlich konstant und das Wachstum grenzflächenkontrolliert ist, lässt sich Gleichung 2.24 vereinfachen.

$$\chi(t) = 1 - e^{-\frac{4\pi I g^3 t^4}{3V_0}} \quad (2.25)$$

³Es sei darauf hingewiesen, dass auch beim grenzflächenkontrollierten Wachstum ein Diffusionsschritt das Wachstum begrenzt.

2. Wenn die Nukleationsrate vernachlässigbar ist und zum Zeitpunkt $t = 0$ bereits N Keime existieren, wird die Gleichung 2.24 zu

$$\chi(t) = 1 - e^{-\frac{4\pi N g^3 t^3}{3V_0}}. \quad (2.26)$$

Experimentelle Daten lassen sich häufig durch eine effektive Ratenkonstante k ausdrücken, sodass

$$\chi(t) = 1 - e^{-k \cdot t^n} \quad (2.27)$$

gilt, wobei n der Avrami-Exponent ist. Wenn man die weitere Vereinfachung macht, dass k , I und g ein Arrhenius-Verhalten wie in Gleichung 2.3 zeigen, sich also durch Aktivierungsbarrieren E_k , E_I und E_g und Versuchsfrequenzen ν_k , ν_I und ν_g beschreiben lassen, sieht man durch Vergleich der Exponenten der Gleichungen 2.25, 2.26 und 2.27, dass

$$\begin{aligned} 4E_k &= E_I + 3E_g && \text{im Fall 1 und} \\ E_k &= E_g && \text{im Fall 2} \end{aligned} \quad (2.28)$$

gelten muss. Verallgemeinert man, kann man zeigen [64, 65], dass

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{a \cdot E_I + b \cdot E_g}{a+b}, \\ n &= a + b && \text{und} \\ \ln(\nu_k) &= \ln(\nu_I) + b \cdot \ln(\nu_g) \end{aligned} \quad (2.29)$$

gilt, wobei a die Zeitabhängigkeit der Nukleation ($I \propto t^a$) und b die Dimensionalität des Wachstums beschreiben.

Die hier diskutierten Annahmen treffen für Phasenwechselmedien in den wenigsten Fällen zu. Das liegt in erster Linie daran, dass das Johnson-Mehl-Avrami-Modell für isotherme Umwandlungen entwickelt wurde. Außerdem lassen sich die Nukleations- und Wachstumsraten nicht durch Arrhenius-Verhalten beschreiben, wie in Kapitel 2.2.5 diskutiert. Das Modell hat trotzdem einen Gültigkeitsbereich, da sich k , I und g für einen kleinen Temperaturbereich immer durch Gleichung 2.3 nähern lassen. Damit gelten die Gleichungen 2.29 jeweils für temperaturabhängige $E_i(T)$ und $\nu_i(T)$ bei festem T .

Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass im Johnson-Mehl-Avrami-Modell alle Effekte vernachlässigt werden, die auf die Endlichkeit des betrachteten Volumens zurückzuführen sind. Bei dünnen Filmen lässt sich dieser Effekt durch eine Verkleinerung des Avrami-Exponenten um 1 anpassen [66, 67]. Wie schon im Abschnitt 2.1.2 über Nukleation diskutiert, spielt die heterogene Nukleation an Grenz- und Oberflächen eine wichtige Rolle. Es existieren teils analytische, teils numerische Lösungen für diese Problematik [68, 69, 70]. Eine detaillierte Diskussion der Gültigkeit des Johnson-Mehl-Avrami-Modells befindet sich in [71].

Eine Alternative zur klassischen Kristallisationstheorie ist die numerische Simulation. Genau wie beim Johnson-Mehl-Avrami-Modell werden dabei Nukleations- und Wachstumsraten wie in den Gleichungen 2.17 und 2.22 angenommen. Um die Geometrie des Wachstums zu bestimmen, wird kein analytischer Ansatz gewählt, sondern ein numerischer. Dazu wird der Raum in kleine Zellen eingeteilt, die während der Simulation entweder aufgrund eines zufälligen Nukleationsereignisses oder durch Wachstum von einer Nachbarzelle kristallisieren. Aus der Summe der kristallinen Zellen lässt sich dann z.B. der kristalline Anteil am Gesamtvolumen bestimmen und mit optischen Messungen vergleichen. Als besonders zuverlässig gilt der Vergleich der Simulation mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Messungen [72, 73, 74].

2.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften dünner Filme können sich von denen des Volumens stark unterscheiden, wie schon 1858 von G. Gore beobachtet wurde [75]. Allerdings standen erst Mitte des vorigen Jahrhunderts die Methoden zur Verfügung, um eine systematische Untersuchung der Mechanik dünner Filme zu betreiben [76].

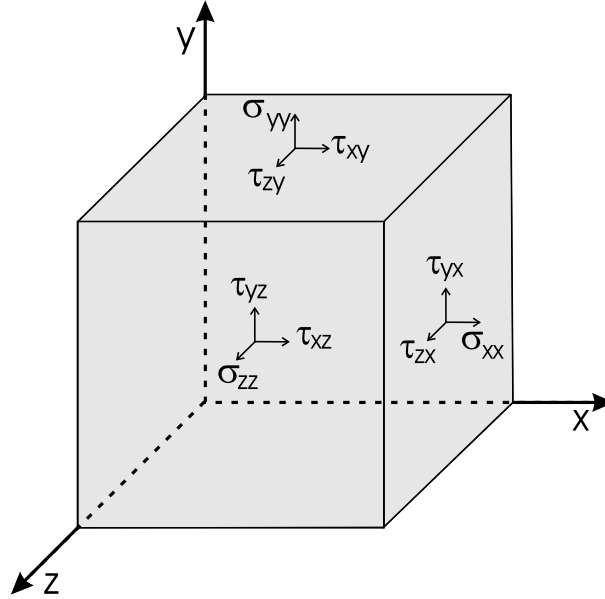
Die Forschung konzentriert sich auf zwei verschiedene Bereiche. Zum einen ist die Härte und Festigkeit dünner Schichten technologisch relevant für eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen dünne Filme dafür benutzt werden, um die Eigenschaften von Oberflächen zu verbessern. Zum anderen ist die Wirkung von Spannungen auf die Eigenschaften dünner Filme von wissenschaftlichem Interesse. Dabei werden sowohl der Ursprung von Spannungen und deren Größe untersucht, als auch Versuche unternommen, den Spannungszustand eines dünnen Films gezielt einzustellen.

Die für diese Arbeit relevanten Formalismen zur Beschreibung mechanischer Eigenschaften dünner Filme werden in diesem Kapitel vorgestellt.

2.2.1 Spannung und Dehnung

Dünne Filme stehen häufig unter mechanischer Spannung [77], insbesondere solche, die direkt nach der Herstellung untersucht werden. Die durch die Herstellung verursachten mechanischen Spannungen heißen Depositionsspannungen. Sie variieren zwischen 10 und 2000 MPa und treten sowohl als Druck- als auch als Zugspannungen auf. Vereinbarungsgemäß haben Zugspannungen positive und Druckspannungen negative Vorzeichen.

Wenn auf einen dreidimensionalen Körper äußere Kräfte wirken, benötigt man einen Tensor 2. Ordnung, um den Spannungszustand vollständig beschreiben zu

**Abbildung 2.6**

Veranschaulichung der Einträge des Spannungstensors $\underline{\underline{\sigma}}$

können.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

Dabei betrachtet man einen infinitesimal kleinen Würfel am Ort $\vec{r}$, wie es in Abbildung 2.6 veranschaulicht ist. Die Diagonaleinträge σ_{ii} beschreiben die normalen Spannungen in Koordinatenrichtung, während die τ_{ij} die Scherspannung in j-Richtung der Fläche mit der Normalen in i-Richtung definieren. Aus der Drehimpulserhaltung folgt, dass $\underline{\underline{\sigma}}$ symmetrisch ist, ohne dass die Isotropie des Materials vorausgesetzt worden wäre.

Die äußere Kraft, die zu diesem Spannungszustand führt, bewirkt eine Dehnung des Körpers. Wie für die Spannung benötigt man für die vollständige Beschreibung der Dehnung einen symmetrischen Tensor 2. Ordnung.

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \epsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

Die Diagonaleinträge ϵ_{ii} beschreiben die Dehnungen in Koordinatenrichtung und die γ_{ij} die Scherung des Körpers.

2.2.2 Hookesches Gesetz

Der Zusammenhang von Spannung und Dehnung wird für elastische Verformungen vom Hookeschen Gesetz beschrieben, das einen linearen Zusammenhang zwischen der Spannung $\underline{\underline{\sigma}}$ und der Dehnung $\underline{\underline{\epsilon}}$ fordert:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (2.32)$$

Der Tensor $\underline{\underline{c}}$ hat 81 Einträge, von denen jedoch nur 21 unabhängig sind, da $\underline{\underline{\sigma}}$ und $\underline{\underline{\epsilon}}$ jeweils nur 6 unabhängige Einträge besitzen. Es bietet sich daher an, die sogenannte Voigt-Notation [78] zu benutzen, bei der statt der Tensoren 2. Ordnung für Spannung und Dehnung jeweils eindimensionale Vektoren mit sechs Einträgen verwendet werden.

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \underline{\underline{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2 \cdot \gamma_{yz} \\ 2 \cdot \gamma_{zx} \\ 2 \cdot \gamma_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Bei den Faktoren „2“ der unteren drei Einträge des Dehnungsvektors handelt es sich um eine Konvention. Durch diese Schreibweise wird Gleichung 2.32 zu

$$\sigma_i = c_{ij} \epsilon_j. \quad (2.34)$$

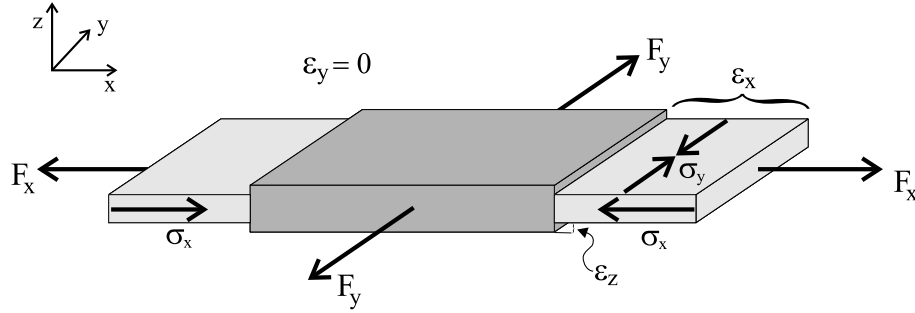
Je nach Symmetrie des Materials, für Kristalle also je nach Symmetrie des Gitters, reduziert sich die Anzahl unabhängiger Einträge in $\underline{\underline{c}}$. In dem für diese Arbeit interessanten Fall eines isotropen Mediums, wie er z.B. für amorphes oder polykristallines Material vorliegt, gibt es noch zwei unabhängige Komponenten.

$$\underline{\underline{c}}^{\text{iso}} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Anstelle dieser Formulierung der elastischen Eigenschaften werden für isotrope Medien häufig das Elastizitätsmodul E , auch Youngs Modul, und die Poissonzahl ν verwendet. Es gilt

$$E = c_{11} \quad \text{und} \quad (2.36)$$

$$\nu = -\frac{c_{11}}{c_{12}}. \quad (2.37)$$

**Abbildung 2.7**

Veranschaulichung der Platten-Dehnung: Dargestellt ist die Größe eines Quaders vor (dunkelgrau) und nach (hellgrau) der Dehnung durch eine äußere Kraft in x-Richtung. Die durch die Einspannung bewirkte Kraft in y-Richtung sorgt dafür, dass keine Dehnung in dieser Richtung auftritt ($\epsilon_y = 0$).

Einsetzen in die Gleichungen 2.34 und 2.35 liefert die allgemeine Form des Hooke'schen Gesetzes für isotrope Medien und eine Veranschaulichung für E und ν .

$$\begin{aligned}\epsilon_{xx} &= \frac{\sigma_{xx}}{E} - \nu \frac{\sigma_{yy}}{E} - \nu \frac{\sigma_{zz}}{E} \\ \epsilon_{yy} &= \frac{\sigma_{yy}}{E} - \nu \frac{\sigma_{xx}}{E} - \nu \frac{\sigma_{zz}}{E} \\ \epsilon_{zz} &= \frac{\sigma_{zz}}{E} - \nu \frac{\sigma_{xx}}{E} - \nu \frac{\sigma_{yy}}{E}\end{aligned}\quad (2.38)$$

Hieraus liest man ab, dass E das Verhältnis von σ und ϵ in einer Raumrichtung ist, wenn in die anderen Richtungen keine Kräfte wirken. ν gibt an, wie viel der Körper dabei in einer dazu senkrechten Richtung schrumpft.

Platten-Dehnung

Bei der in dieser Arbeit benutzten Methode zur Messung mechanischer Eigenschaften ist die Dehnung in eine Richtung immer Null, also $\epsilon_{yy} = 0$. Diese sei im Folgenden immer die y-Richtung. Diese in Abbildung 2.7 dargestellte Geometrie muss von dem Fall biaxialer Spannung unterschieden werden, da bei der Platten-Dehnung durchaus Spannungen in allen Raumrichtungen auftreten können. Biaxiale Spannungen werden im Zusammenhang mit thermischen Spannungen weiter unten diskutiert. Zusammen mit der zweiten Gleichung von 2.38 liefert $\epsilon_{yy} = 0$:

$$\sigma_{yy} = \nu \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{zz}). \quad (2.39)$$

Einsetzen in die anderen Gleichungen von 2.38 führt zu

$$\epsilon_{xx} = \frac{1 - \nu^2}{E} \cdot \left(\sigma_{xx} - \frac{\nu}{1 - \nu} \sigma_{zz} \right) \quad \text{und} \quad (2.40)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{1 - \nu^2}{E} \cdot \left(\sigma_{zz} - \frac{\nu}{1 - \nu} \sigma_{xx} \right). \quad (2.41)$$

Das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung ohne Krafteinwirkung in senkrechter Richtung

$$Y_{\text{pl}} = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.42)$$

wird Platten-Dehnungs-Modul genannt.

2.2.3 Thermische Spannung

Da sich dünne Filme in der Regel auf einem Substrat befinden, also nicht frei ihre Form ändern können, führt unterschiedlich starke thermische Expansion unterschiedlicher Materialien zu mechanischen Spannungen. Diese Spannung wirkt nur in lateraler Richtung, da der Film in z-Richtung frei expandieren kann. Mit

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} &= 0, \\ \epsilon &= \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \quad \text{und} \\ \sigma &= \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \end{aligned} \quad (2.43)$$

wird Gleichung 2.38 zu

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \epsilon. \quad (2.44)$$

$Y_f = \frac{E}{1 - \nu}$ wird Biaxialmodul des Films genannt, weil Gleichung 2.43 einen biaxialen Spannungszustand beschreibt.

Aufgrund der unterschiedlichen Expansionskoeffizienten von Substrat (α_s) und Film (α_f) kommt es bei einer Temperaturänderung ΔT zu einer Dehnung

$$\epsilon = (\alpha_s - \alpha_f) \cdot \Delta T \quad (2.45)$$

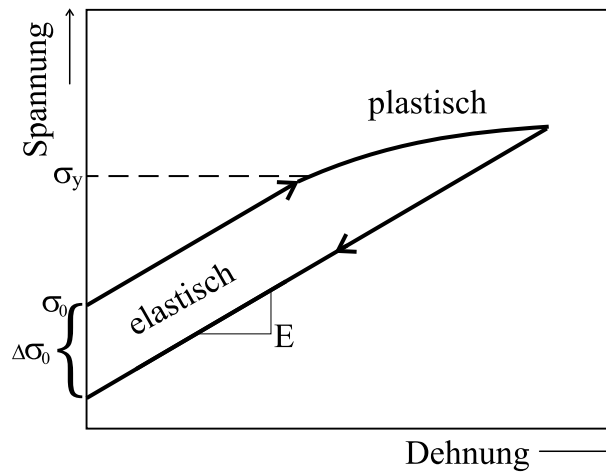
des Films, die im elastischen Fall zur Spannung

$$\sigma = Y_f \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot \Delta T \quad (2.46)$$

führt.

2.2.4 Plastische Deformationen

Solange die mechanischen Spannungen innerhalb des elastischen Bereichs liegen, ist der Dehnungsprozess reversibel. Wird der Film weiter gedehnt, beginnt er zu fließen.

**Abbildung 2.8**

Typische Spannungs-Dehnungs-Kurve für einen Festkörper: Im elastischen Bereich sind Spannung und Dehnung proportional (Hookesches Gesetz); oberhalb fließt der Film und entzieht sich so weiterer Belastung. Würde man weiter belasten, käme es zum Reißen. In dem abgebildeten Fall wurde der Film wieder entlastet. Man sieht, dass durch das Fließen die Spannung $\Delta\sigma_0$ abgebaut wurde.

Eine typische Belastungs-Entlastungs-Kurve ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Zu Beginn befindet sich der Film unter der Spannung σ_0 , die von der Deposition herrührt. Bis zur Spannung σ_y dehnt sich der Film elastisch, danach fließt er. Während des Fließens wird die Spannung $\Delta\sigma_0$ abgebaut, so dass die Spannung ohne Dehnung nach der Belastung kleiner ist als vorher.

Dieses durch Spannung über dem elastischen Bereich hervorgerufene Fließen ist zeitunabhängig, d.h. es ist nicht von der Dehnrage abhängig. Mikroskopisch kann man diese Form der plastischen Deformation mit Gleiten von Versetzungen identifizieren. Zeitabhängiges Fließen kann mikroskopisch sowohl durch Gleiten und Annihilation von Versetzungen als auch durch Diffusionsprozesse hervorgerufen sein.

Während für Kristalle Mechanismen dominant sind, bei denen entweder Versetzungen gleiten oder Atome entlang Korngrenzen diffundieren, spielt bei amorphen Materialien viskoses Fließen die Hauptrolle. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich plastische Eigenschaften von amorphen Filmen untersucht wurden, wird die Viskosität im nächsten Unterkapitel gesondert diskutiert, während für alle anderen Mechanismen plastischer Deformation auf [79, 80, 81, 82] verwiesen sei.

2.2.5 Viskosität

Viskoses Fließen ist die Relaxation mechanischer Spannung gegen Null. Die Viskosität η , die ausgeschriebene Scherviskosität heißt, ist durch das Verhältnis von angelegter Scherspannung τ und der dadurch hervorgerufenen Scherdehnrate $\dot{\gamma}$ definiert.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.47)$$

Typischerweise hat die Viskosität am Glasübergang einer unterkühlten Flüssigkeit einen Wert in der Größenordnung von 10^{12} Pa s [83]. Gemäß Gleichung 2.47 ist die Dehnrate bei einer Spannung von 1 MPa also nur 10^{-6} /s. Dieser Widerstand, den ein Glas einer äußeren Spannung entgegenbringt, variiert drastisch mit der Temperatur. Typische Werte für die Viskosität bei Raumtemperatur sind 0,890 mPa s für Wasser, 1,526 mPa s für Quecksilber und 809 mPa s für Triethanolamin [84, 85]. Materialien mit größeren Werten für η sind z.B. Honig, der bei 20°C eine Viskosität von 100 Pa s hat, oder Pech mit einer Viskosität von $3 \cdot 10^7$ Pa s [86]. Amorphe Phasenwechselmedien haben bei Raumtemperatur Viskositäten zwischen 10^{12} und 10^{15} Pa s.

Zusammenhang zwischen Spannung und Viskosität

In dieser Arbeit wird die Viskosität unter der Nebenbedingung konstanter Dehnung gemessen. Dazu wird die äußere Spannung geregelt. Das kompensiert den Spannungsabfall aufgrund des Fließprozesses, so dass sich die Dehnung durch das Fließen nicht ändert. In diesem Fall gilt

$$\epsilon = \epsilon_{\text{el}} + \epsilon_{\text{pl}} = \text{const} \quad \text{oder} \quad (2.48)$$

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{\text{el}} + \dot{\epsilon}_{\text{pl}} = 0, \quad (2.49)$$

wobei ϵ_{el} der elastische und ϵ_{pl} der plastische Anteil der Dehnung ϵ sein soll. Während man den elastischen Anteil für den Fall von Platten-Dehnung durch das Hookesche Gesetz ausdrücken kann

$$\dot{\epsilon}_{\text{el}} = \frac{\dot{\sigma}}{Y_{\text{pl}}} \quad (2.50)$$

(vergleiche Abschnitt 2.2.2), wird für die Ableitung des plastischen Anteils die Fließbedingung nach Mises für isotrope Körper gewählt [87]. Eine Formulierung davon, die nicht von der Wahl des Koordinatensystems abhängt, sind äquivalente Koordinaten [80].

$$\sigma_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 \right]} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned}
& +3(\tau_{yz}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{xy}^2) \Big\}^{\frac{1}{2}} \\
\dot{\epsilon}_{\text{eq}} = & \left\{ \frac{2}{9} [(\dot{\epsilon}_{yy} - \dot{\epsilon}_{zz})^2 + (\dot{\epsilon}_{zz} - \dot{\epsilon}_{xx})^2 + (\dot{\epsilon}_{xx} - \dot{\epsilon}_{yy})^2] \right. \\
& \left. + \frac{1}{3} (\dot{\gamma}_{yz}^2 + \dot{\gamma}_{xz}^2 + \dot{\gamma}_{xy}^2) \right\}^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{2.52}$$

Als nächster Schritt müssen Spannung und Dehnung für den Fall der uniaxialen Spannung, wie in der vorliegenden Arbeit verwendet, und für den Fall einer Scherspannung wie in Gleichung 2.47 in diesen Koordinaten ausgedrückt werden.

- Uniaxiale Spannung:

Wenn in x-Richtung die Spannung $\sigma = \sigma_{xx}$ ausgeübt wird, gilt für den Fall der Plattendehnung ($\dot{\epsilon}_{yy} = 0$)

$$\dot{\epsilon}_{\text{eq}} = \dot{\epsilon}_{xx}.$$

Im einfachsten Fall setzt man Volumenerhaltung voraus:

$$\dot{\epsilon}_{zz} = -\dot{\epsilon}_{xx}$$

Alle anderen Einträge der Spannungs- und Dehnungstensoren sind gleich null. Einsetzen in Gleichungen 2.51 und 2.52 liefert

$$\sigma_{\text{eq}} = \sigma$$

und

$$\dot{\epsilon}_{\text{eq}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \dot{\epsilon}.$$

- Scherung:

Bei einer reinen Scherspannung ist $\tau = \tau_{xy}$ und analog gilt für eine reine Scherung $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{xy}$. Alle anderen Komponenten von $\underline{\underline{\sigma}}$ und $\underline{\underline{\epsilon}}$ sind wieder gleich null. In diesem Fall gilt

$$\sigma_{\text{eq}} = \sqrt{3} \cdot \tau$$

und

$$\dot{\epsilon}_{\text{eq}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \dot{\gamma}.$$

Einsetzen dieser Gleichungen ineinander und in Gleichung 2.47 liefert

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_{\text{eq}}}{3\dot{\epsilon}_{\text{eq}}} = \frac{\sigma}{2\sqrt{3} \cdot \dot{\epsilon}} \\
\Leftrightarrow \dot{\epsilon} &= \frac{\sigma}{2\sqrt{3} \cdot \eta}.
\end{aligned} \tag{2.53}$$

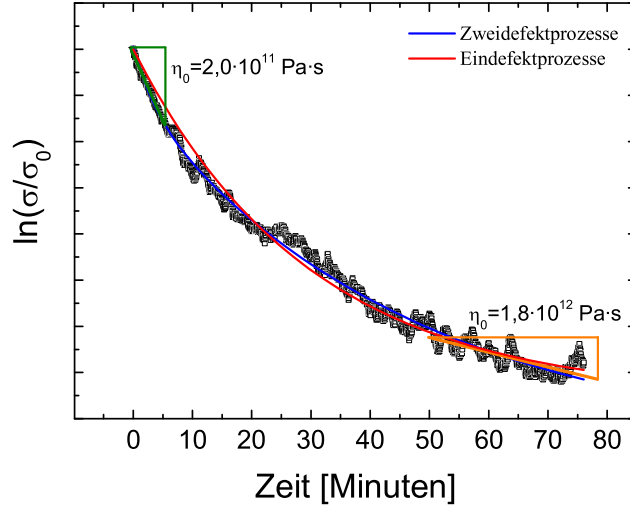


Abbildung 2.9

Viskositätsmessung an AgIn-Sb₂Te bei 70°C: Die Viskosität ist entgegengesetzt proportional zur Steigung der Kurve gemäß Gleichung 2.55. Sie steigt während der Messung um mehr als eine Größenordnung durch strukturelle Relaxationen. Die blaue Linie ist ein Fit mit Gleichung 2.69 unter Annahme von Zweidefektprozessen und die rote Linie ein Fit unter Annahme von Einfeldprozessen (Gleichung 2.136a aus [79]).

Zusammen mit Gleichungen 2.50 und 2.49 erhält man eine Beschreibung des viskosen Fließens im Plattendehnungsfall bei uniaxialer Spannung.

$$\frac{\sigma}{2\sqrt{3} \cdot \eta} + \frac{\dot{\sigma}}{Y_{pl}} = 0 \quad (2.54)$$

Die Lösung dieser Gleichung lässt dann von der Zeitabhängigkeit der Spannung $\sigma(t)$ auf die Zeitabhängigkeit der Viskosität $\eta(t)$ schließen.

Zeitabhängigkeit der Viskosität

Im einfachsten Fall ist die Viskosität zeitunabhängig ($\eta(t) = \eta_0$). Dann ist die Lösung von Gleichung 2.54

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{Y_{pl}}{2\sqrt{3}\eta_0} \cdot t}. \quad (2.55)$$

Abbildung 2.9 zeigt eine typische Messkurve, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde. Man sieht, dass eine zeitlich konstante Viskosität keine gute Näherung ist. Während dieser Messung steigt die Viskosität um mehr als eine Größenordnung an.

Um diese Zeitabhängigkeit zu verstehen, wird zunächst ein elementares Modell der Viskosität vorgestellt. Mikroskopisch geschieht viskoses Fließen durch atomares Umordnen an Defekten. Diese Umordnung kann eine Propagation des Defekts oder eine Defektannihilation sein. Im Fall von kovalent gebundenen Systemen sind diese Defekte typischerweise ungesättigte Bindungen [88,89,90]. Die Scherrate $\dot{\gamma}$, die durch eine Scherspannung τ hervorgerufen wird, ist proportional zur Defektdichte n_f [91, 93].

$$\dot{\gamma} = \omega_f \cdot \gamma_0 \cdot V_0 \cdot n_f \quad (2.56)$$

Dabei ist ω_f die Frequenz, mit der sich der Defektzustand verändert, γ_0 die durch die Umordnung des Defekts hervorgerufene lokale Scherung, und V_0 das Volumen des Defekts. Man macht für die thermisch aktivierte Frequenz ω_f einen Separationsansatz in einen vom Spannungszustand unabhängigen Anteil k_f und einen von der Spannung abhängigen Anteil $\beta(\tau)$.

$$\omega_f = k_f \cdot \beta(\tau) \quad (2.57)$$

Für k_f macht man den Ansatz

$$k_f = k_f^0 \cdot e^{-\frac{Q_{\text{iso}}}{k_B T}}, \quad (2.58)$$

wobei Q_{iso} die Aktivierungsbarriere für den viskosen Umordnungsprozess ohne eine Änderung des strukturellen Mikrozustands ist. $\beta(\tau)$ berücksichtigt, dass die Raten vom und zum spannungsfreien Zustand unterschiedlich sind. Dadurch ergibt sich [91,92]

$$\omega_f = k_f \cdot \sinh\left(\frac{\gamma_0 \cdot V_0 \cdot \tau}{k_B T}\right). \quad (2.59)$$

Einsetzen in Gleichung 2.56 und Vergleich mit Gleichung 2.47 liefert für kleine Scherspannungen ($\sinh(x) \approx x$):

$$\eta = \frac{k_B T}{(\gamma_0 \cdot V_0)^2 \cdot k_f \cdot n_f} = \frac{k_B T}{(\gamma_0 \cdot V_0)^2 \cdot k_f^0 \cdot n_f} \cdot e^{\frac{Q_{\text{iso}}}{k_B T}}. \quad (2.60)$$

Flüssigkeiten, für die diese Näherung gilt, bei denen also die Viskosität nicht von der Scherspannung abhängt, heißen newtonsche Flüssigkeiten.

Während des Fließens kommt es zur Annihilation von Defekten. Dadurch verändert sich die Defektdichte und somit auch die Viskosität mit der Zeit. Man un-

terscheidet zwischen Annihilierungsprozessen, bei denen ein oder zwei Defekte vernichtet werden. Zur Beschreibung macht man folgenden Ansatz [93, 94, 95, 96]:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{f,1} &= -k_{n,1} \cdot (n_{f,1} - n_{\text{eq}}) && \text{bei Eindefektprozessen} \\ \dot{n}_{f,2} &= -k_{n,2} \cdot (n_{f,2} - n_{\text{eq}})^2 && \text{bei Zweidefektprozessen} \end{aligned} \quad (2.61)$$

Hierbei ist n_{eq} die Gleichgewichtsdefektdichte und $k_{n,i}$ eine Ratenkonstante, die mit der Barriere Q_{rel} thermisch aktiviert ist. Mikroskopisch beschreibt Q_{rel} die Aktivierungsbarriere für die Vernichtung eines Defekts.

$$k_{n,i} = k_{n,i}^0 \cdot e^{-\frac{Q_{\text{rel}}}{k_B T}} \quad (2.62)$$

Typischerweise werden Zweidefektprozesse beobachtet [91]. Während bei Metallen in der Regeln ein Bereich lokal niedrigerer Dichte mit einem Bereich lokal höherer Dichte annihiliert⁴, wird für kovalente Systeme die Rekombination zweier ungesättigter Bindungen angenommen. Ein Beispiel für die Annihilierung eines einzelnen Defekts ist die Diffusion einer Versetzung an eine Korngrenze oder Grenzfläche. Um einen Ausdruck für die Defektdichte zu erhalten, werden Gleichungen 2.61 exakt gelöst:

$$\begin{aligned} n_{f,1}(t) &= n_{\text{eq}} + (n_0 - n_{\text{eq}}) \cdot e^{-k_{n,1} \cdot t} \quad \text{und} \\ n_{f,2}(t) &= \frac{n_0 + k_{n,2} n_{\text{eq}} (n_0 - n_{\text{eq}}) \cdot t}{1 + k_{n,2} (n_0 - n_{\text{eq}}) \cdot t} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Dabei wurde die Defektkonzentration für $t = 0$ mit $n_0 = n_{f,i}(0)$ abgekürzt. Für Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g ist die Defektdichte viel größer als die Gleichgewichtsdefektdichte ($n_{f,i} \gg n_{\text{eq}}$). Für diesen Fall ist die Lösung der Gleichungen 2.61

$$\begin{aligned} n_{f,1}(t) &\approx n_0 \cdot e^{-k_{n,1} \cdot t} \quad \text{und} \\ n_{f,2}(t) &\approx \frac{n_0}{1 + n_0 k_{n,2} \cdot t}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Einsetzen der Gleichungen 2.63 bzw. 2.64 in Gleichung 2.60 liefert die Zeitabhängigkeit der Viskosität.

$$\begin{aligned} \eta_1(t) &= \frac{\eta_{\text{eq}}}{1 + \left(\frac{\eta_{\text{eq}}}{\eta_0} - 1\right) \cdot e^{-k_{n,1} \cdot t}} \\ \eta_2(t) &= \frac{\left(\frac{\eta_{\text{eq}} - \eta_0}{\eta_{\text{eq}}}\right) \cdot k_{n,2} \cdot t + \eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_{\text{eq}} - \eta_0}{\eta_{\text{eq}}}\right) \cdot k_{n,2} \cdot t} \quad (\text{aus Gleichung 2.63}) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \eta_1(t) &\approx \eta_0 \cdot e^{k_{n,1} \cdot t}, && \text{(aus Gleichung 2.64)} \\ \text{(b)} \quad \eta_2(t) &\approx \eta_0 + n_0 \eta_0 k_{n,2} \cdot t = \eta_0 + k_b \cdot t, && \text{mit } k_b = n_0 \eta_0 k_{n,2} \end{aligned} \quad (2.66)$$

⁴In Kristallen spricht man von einem Frenkel-Paar, womit eine Leerstelle und ein Zwischengitterplatz gemeint ist.

wobei η_{eq} und η_0 die Viskosität im Gleichgewicht bzw. bei $t = 0$ sind. Gleichsetzen von Gleichung 2.66(b) mit Gleichung 2.60 und Einsetzen der Gleichungen 2.64 und 2.62 liefert

$$k_b = \underbrace{\frac{k_B T}{(\gamma_0 V_0)^2} \frac{k_{n,2}^0}{k_f^0}}_{k_b^0} e^{\frac{Q_{\text{iso}} - Q_{\text{rel}}}{k_B T}}. \quad (2.67)$$

Für Temperaturen weit unterhalb von T_g verhält sich die Viskosität für Zweidefektprozesse also wie

$$\eta(t) = \eta_0 + k_b^0 e^{\frac{Q_{\text{iso}} - Q_{\text{rel}}}{k_B T}} \cdot t. \quad (2.68)$$

Mit dieser Zeitabhängigkeit ist die Lösung von Gleichung 2.54

$$\ln \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) = -\frac{Y_{\text{pl}}}{2\sqrt{3} k_b} \ln \left(1 + \frac{k_b}{\eta_0} \cdot t \right). \quad (2.69)$$

In Abbildung 2.9 sind die experimentellen Daten mit dieser Gleichung angepasst (blaue Linie). Zum Vergleich ist auch ein Fit für die Viskosität bei Annahme eines Eindefektprozesses eingetragen. Die Werte für R^2 betragen 0,9999 für den Zweidefektprozess und 0,98 für den Eindefektprozess. Die gute Übereinstimmung mit Gleichung 2.69 beweist, dass es sich wie angenommen um einen Zweidefektprozess handelt.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Gleichung 2.68 beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (siehe Abbildung 2.10) für Temperaturen unterhalb des Glasübergangs. Die Zeitabhängigkeit beschreibt die strukturelle Relaxation in Richtung der Gleichgewichtsviskosität η_{eq} . Auf einer so kurzen Zeitskala, auf der der zeitabhängige Term keine Rolle spielt, zeigt die Viskosität ein Arrhenius-Verhalten. Das lässt sich dadurch erklären, dass der amorphe Festkörper in einem Konfigurationszustand „gefangen“ ist. Eine Umordnung dieses *Isokonfigurationszustands* erfordert immer die Überwindung der Energiebarriere Q_{iso} .

Der Wert der Viskosität zu Beginn des Experiments η_0 hängt für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g stark von der Vergangenheit der Probe ab, wie von Gleichung 2.68 beschrieben. Dagegen nimmt die unterkühlte Flüssigkeit oberhalb von T_g immer den Gleichgewichtswert $\eta_{\text{eq}}(T)$ an. Bei der Beschreibung dieses Gleichgewichtswerts unterscheidet man zwischen starken und fragilen glasbildenden Flüssigkeiten. Die Atome oder Moleküle starker glasbildender Flüssigkeiten sind in mindestens drei Freiheitsgraden eingeschränkt, wodurch ein starres Netzwerk

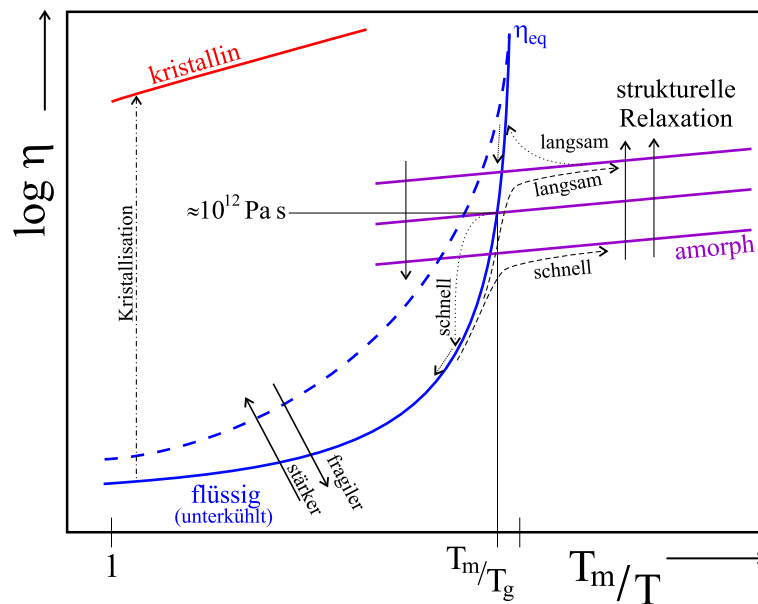


Abbildung 2.10

Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität: Zwischen T_g und T_m wird die Viskosität von der Vogel-Fulcher-Gleichung beschrieben. Je ausgeprägter die Abweichung von einem einfachen exponentiellen Verhalten, desto fragiler ist der Glasbildner. Bei ca. 10^{12} Pa s findet der Glasübergang in die amorphe Phase statt. Unterhalb T_g beschreibt ein Arrhenius-Verhalten die Viskosität. Es sind jeweils für schnelle und langsame Raten Abkühl- (gestrichelt) und Heizpfade (gepunktet) eingetragen.

entsteht. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer starken glasbildenden Flüssigkeit ist arrhenisch.

Wenn die Atome oder Moleküle durch weniger als drei Freiheitsgrade eingeschränkt sind, spricht man von einer fragilen Flüssigkeit. Wenn $\langle r \rangle$ die mittlere Anzahl Bindungen pro Atom oder Molekül in der Flüssigkeit ist, wird theoretisch bei $\langle r_c \rangle = 2,4$ der Übergang von einer fragilen zu einer starken Flüssigkeit erwartet [97, 98, 99, 100].

Dadurch, dass bei fragilen glasbildenden Flüssigkeiten die Atome oder Moleküle der Flüssigkeit durchschnittlich weniger als 2,4 Bindungspartner haben, bilden sich unterdefinierte Netzwerke. Ein solcher zusammenhängender Bereich wird Assoziat genannt. Die Größe dieser Assoziat wird durch eine Boltzmann-Statistik beschrieben. Sie nimmt mit abnehmender Temperatur demnach exponentiell zu. Dadurch

werden Umordnungsprozesse energetisch immer aufwändiger, was zu einer Vergrößerung der Aktivierungsbarriere führt [25]. Dieses wird durch die empirische Vogel-Fulcher-Gleichung [89, 101, 102],

$$\eta_{\text{eq}}(T) = \eta_{\infty} \cdot e^{\frac{A}{T-T_0}}, \quad (2.70)$$

modelliert, wobei η_{∞} und A Konstanten sind, und T_0 in der Nähe der Kauzmann-Temperatur T_k [103] liegt. Bei der Kauzmann-Temperatur T_k ist die unterkühlte Flüssigkeit perfekt geordnet. Es gibt dann folglich keine Defekte und ein viskoses Fließen ist durch die Umordnung einzelner Assoziate nicht mehr möglich; die Gleichgewichtviskosität divergiert. In guter Näherung kann man für T_0 auch die Glasübergangstemperatur einsetzen [104, 105]. Die Ausprägung des Vogel-Fulcher-Verhaltens hängt vom Grad der Vernetzung ab. Je kleiner die Vernetzung ist, desto fragiler ist eine glasbildende Flüssigkeit.

Für Se-reiche Legierungen konnte nachgewiesen werden, dass sich beim Abkühlen auch oberhalb von T_m polymerartige Se-Ketten bilden. Viskositätsmessungen an mit Te-, Sb- und Ge-dotiertem Se beweisen, dass sich solche Assoziate bilden. Während die Dotierung mit Te zu einer leicht kleineren Viskosität führt, weil die Bindungsenergie von Se-Te etwas kleiner ist als die von Se-Se und so Schwachstellen in die Se-Ketten eingebaut werden, erhöht sich die Viskosität drastisch mit zunehmender Sb- und Ge-Dotierung. Es zeigt sich, dass der Effekt der Ge-Dotierung größer ist als der der Sb-Dotierung. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, dass Sb und Ge drei bzw. vier Bindungen eingehen und so netzwerkartige Assoziate entstehen, die den Scherspannungen entgegen wirken [106].

Die Bildung solcher Assoziate wurde auch für Te-Legierungen nachgewiesen [107, 108]. Jedoch zeigt sich, dass bei einigen Te-Legierungen der Übergang von fragil zu stark erst bei $\langle r_c \rangle = 2,67$ auftritt [109].

In Abbildung 2.10 ist der Viskositätsverlauf für schnelles und langsames Abkühlen für $T < T_m$ eingetragen. In beiden Fällen folgt die Viskosität bei einem Ausbleiben der Kristallisation (siehe Kapitel 2.1) der Vogel-Fulcher-Gleichung (2.70). Da die Größe der sich bildenden Assoziate exponentiell zunimmt, muss sich das System während des Abkühlens ständig umordnen. Mit der Viskosität nimmt auch die Relaxationszeit in den Gleichgewichtszustand η_{eq} während des Abkühlens zu. Ab der Glasübergangstemperatur T_g kühlt das System schneller ab als eine Relaxation möglich ist. Man spricht dann nicht mehr von einer unterkühlten Flüssigkeit, sondern von einem amorphen Festkörper oder dem Glaszustand. T_g ist von der Abkühlrate abhängig. Bei T_g hat die Viskosität einen Wert von ca. 10^{12} Pa.s.

In einem typischen Experiment wird bis weit unterhalb von T_g abgekühlt. Dann erfolgt die Relaxation in Richtung des Gleichgewichts sehr viel langsamer als die Dauer des Experiments, so dass das System scheinbar seinen Strukturzustand nicht

mehr ändert. Vergrößert man den Beobachtungszeitraum, erkennt man die strukturelle Relaxation gemäß Gleichung 2.68, wie in Abbildung 2.10 durch vertikale Pfeile angedeutet ist.

2.3 Materialabhängigkeit

In den vorigen zwei Unterkapiteln wurde die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationskinetik und der Viskosität für eine einzelne Legierung diskutiert. Die Materialeigenschaften gehen durch Materialkonstanten in die analytische Beschreibung ein. Um verschiedene Materialien vergleichen zu können, soll in diesem Unterkapitel die Abhängigkeit der Phasenumwandlung von diesen Materialgrößen diskutiert werden.

In den für die Phasenumwandlung wichtigen Gleichungen (siehe 2.9, 2.12, 2.20, 2.22, 2.68 und 2.70) sind eine Vielzahl unterschiedlicher Materialkonstanten enthalten, von denen in diesem Unterkapitel der Schmelzpunkt T_m und die Glasübergangstemperatur T_g im Vordergrund stehen. Da viele Materialeigenschaften mit T_m skalieren, wie z.B. die Kohäsionsenergie, wird im Folgenden statt der Temperatur T die reduzierte Temperatur $T_r = T/T_m$ und statt T_g die reduzierte Glasübergangstemperatur $T_{gr} = T_g/T_m$ benutzt.

Um die Nukleations- und Wachstumsrate in diesen Größen ausdrücken zu können, müssen zunächst ΔG_V und ΔG_c berechnet werden. Dazu wird ΔG_V linear genähert,

$$\Delta G_V = \Delta H_f \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta H_f (1 - T_r), \quad (2.71)$$

wobei ΔH_f die Schmelzwärme ist. Wenn man dieses in Gleichung 2.6 einsetzt, ergibt sich für ΔG_c

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta H_f^2 (1 - T_r)^2}. \quad (2.72)$$

Die Freie Grenzflächenenthalpie besitzt einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag.

$$\sigma = H_\sigma + S_\sigma T \quad (2.73)$$

Wenn man annimmt, dass der entropische Beitrag zur Grenzflächenenergie vernachlässigbar ist, weil die Nahordnung der beiden Phasen ähnlich ist, ist es sinnvoll den enthalpischen Beitrag auf ΔH_f zu normieren,

$$\sqrt[3]{\alpha} = \frac{\sigma \cdot V_0^{\frac{2}{3}}}{\Delta H_f}, \quad (2.74)$$

wobei V_0 das atomare Volumen ist, das an dieser Stelle eingefügt wird, um eine einheitliche Normierung aller Energie-Größen auf ein Atom zu erreichen. Dadurch ist $\sqrt[3]{\alpha}$ ein einheitenloses Maß für die Grenzflächenenergie.

Die Annahme, dass S_σ vernachlässigbar ist, ist legitim, weil bei den kovalent gebundenen Phasenwechselmedien sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase gerichtete Bindungen vorliegen, welche die Positionen der nächsten Nachbarn festlegen. Jedoch kann es durchaus geschehen, dass in den beiden Phasen unterschiedliche elektronische Konfigurationen mit unterschiedlichen Orbitalgeometrien auftreten. In diesem Fall kann es sein, dass der flüssigen Phase die Nahordnung der festen Phasen aufgeprägt wird und so ein nicht vernachlässigbarer entropischer Beitrag zur Freien Grenzflächenenthalpie auftritt.

Weiterhin bietet es sich an, ΔS_f , bzw. $\Delta H_f/T_m$ auf k_B zu normieren.

$$\beta = \frac{\Delta H_f}{k_B T_m} = \frac{\Delta S_f}{k_B} \quad (2.75)$$

Einsetzen von α und β in Gleichung 2.13 und Gleichung 2.22 liefert zusammen mit Gleichung 2.70

$$I_{ss} = \frac{I_0 \Gamma_z}{\eta_0} \cdot e^{-\frac{A/T_m}{T_r - T_{gr}}} \cdot e^{-\frac{\frac{16}{3} \pi \alpha \beta}{T_r (1 - T_r)^2}}, \quad (2.76)$$

$$v_g = \frac{v_0}{\eta_0} \cdot e^{-\frac{A/T_m}{T_r - T_{gr}}} \cdot \left[1 - e^{-\beta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)} \right]. \quad (2.77)$$

In Abbildung 2.11 sind diese beiden Funktionen in willkürlichen Einheiten dargestellt. Dabei wurden folgende Werte angenommen [44, 105, 110]:

$$\frac{A}{k_B T_m} = 2, \quad \alpha = 0,08, \quad \beta = 2,4. \quad (2.78)$$

In der Abbildung wird für die Glasübergangstemperatur $T_{gr} = 0,5$ und jeweils 2% und 4% größere und kleinere Werte angenommen. Für Phasenwechselmedien liegt T_{gr} typischerweise zwischen 0,45 und 0,55. Man erkennt anhand der Abbildung, dass eine Variation von T_{gr} auf die beiden Raten eine sehr unterschiedliche Wirkung hat. Bei der Wachstumsrate verändert sich in der Nähe des Maximums wenig. Dafür wird – genau wie bei der Nukleationsrate – der Bereich großer Raten auf der Seite kleiner Temperaturen verkürzt, wenn T_{gr} größer wird. Im Gegensatz dazu ändert sich die Nukleationsrate stark mit T_{gr} . Wenn sich T_{gr} um 2% vergrößert, nimmt die maximale Nukleationsrate ca. um den Faktor 4 zu.

Diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Nukleations- und Wachstumsrate führt zu unterschiedlichen Effekten bei einem typischen Experiment bei

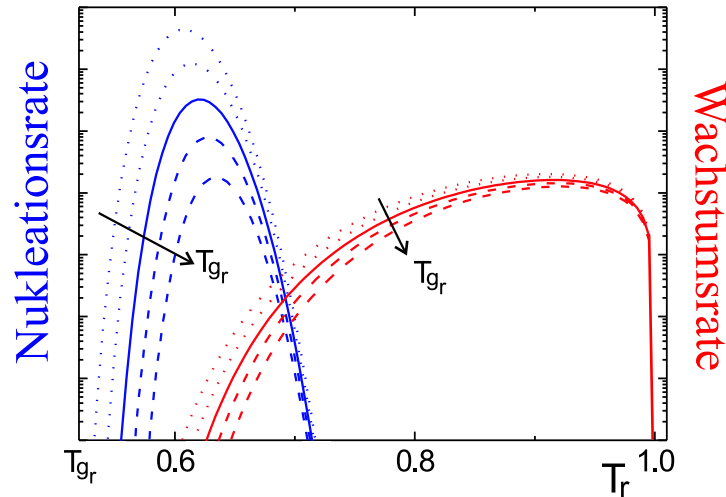


Abbildung 2.11

Nukleationsrate (Gleichung 2.76) und Wachstumsrate (Gleichung 2.77) in Abhängigkeit von T_r für verschiedene Werte von $T_{g_r} = 0,48$; $0,49$ (gepunktete Linien); $0,50$ (durchgezogene Linie); $0,51$; $0,52$ (gestrichelte Linien)

$T_{g_r} < T_r < 1$. Dadurch, dass die Wachstumsrate nur wenig von T_{g_r} abhängt und über einen großen Temperaturbereich annähernd konstant ist, erwartet man keine großen Schwankungen in der Wachstumsrate verschiedener Materialien. Eventuelle Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien sind nicht mit einer Abhängigkeit von T_{g_r} zu korrelieren. Bei der Nukleationsrate ist genau mit dem Gegenteil zu rechnen. Durchläuft ein Experiment den Temperaturbereich zwischen $T_r = T_{g_r}$ und $T_r = 1$, werden bei Materialien, die sich in ihren Werten für T_{g_r} um einige Prozent unterscheiden, deutlich unterschiedlich viele Keime gebildet.

Da die verwendeten Materialien bei Heizraten in der Größenordnung von 1 K/min vor dem Glasübergang bei T_g kristallisieren, ist T_g keine zugängliche Messgröße [45]. Daher wird T_g durch die Kristallisationstemperatur T_χ abgeschätzt, wie sie z.B. durch die Messung des elektrischen Widerstands während des Heizens gemessen werden kann [46].

Mit Hilfe des vorgestellten Ansatzes können unterschiedliche Kristallisationsmechanismen identifiziert werden, bei denen große und kleine Nukleationsraten von Bedeutung sind. Eine detaillierte Diskussion folgt in Abschnitt 3.2.4.

2.4 Zusammenfassung

Bei der optischen Datenspeicherung auf der Basis von Phasenwechselmedien werden Informationen digital durch die reversible Veränderung des Strukturzustands gespeichert. Dabei ist die Kristallisation submikrometergroßer Bereiche der zeitlich begrenzende Schritt. Da die kritischen Keime verglichen mit den aus ihnen wachsenden Kristalliten typischerweise sehr klein sind, lässt sich die Kristallisation durch Keimbildung und anschließendes Wachstum beschreiben. Für isotherme Kristallisation liefert das Johnson-Mehl-Avrami-Modell die Zeitabhängigkeit des kristallinen Anteils in Abhängigkeit der Keimbildungs- und Wachstumsraten. Für (unterkühlte) Flüssigkeiten gilt die Stokes-Einstein-Gleichung, die einen invers-proportionalen Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Viskosität herstellt. Da die Kristallisation sich mikroskopisch durch Diffusionsschritte darstellen lässt, bietet sich die Messung der Viskosität an, um die Aktivierungsbarriere für Selbstdiffusion zu bestimmen.

Kapitel 3

Methoden

Um die Kinetik der Phasenumwandlung auf den beiden Zeitskalen zu charakterisieren, werden zwei unterschiedliche Methoden verwendet, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Nach einer kurzen Erläuterung der Probenpräparation wird zunächst der Fernfeldmessplatz erläutert, mit dessen Hilfe die Phasenumwandlung auf der Nanosekunden-Zeitskala induziert und beobachtet wurde. Im letzten Teil dieses Kapitels wird die Messung mechanischer Eigenschaften, und damit auch die Messung der Viskosität, auf der Minuten-Zeitskala mit Hilfe des Bulge-Testers vorgestellt.

Mit klassischen Abkühlexperimenten, wie z.B. Abschrecken in Wasser, sind nur kleine Abkühlraten von 10^3 – 10^4 K/s zugänglich [104]. Damit ist es unmöglich, die Legierungen der untersuchten Materialklasse zu amorphisieren. Phasenwechselmaterialien auf Basis von Tellur sind schlechte Glasbildner; es handelt sich geradezu um Materialien, die extrem leicht kristallisieren. Bei Temperaturen um $3/4 T_m$ kristallisieren dünne Filme typischerweise auf der Nanosekunden-Zeitskala. Dadurch ergibt sich das Problem, dass die Zeitauflösung eines Experiments, bei dem der Kristallisationsvorgang untersucht werden soll, 1 ns oder besser sein muss. Dadurch scheiden sehr viele Methoden aus.

Ein nicht ganz unproblematischer Ausweg ist die Verringerung der Temperatur, bei der das Experiment stattfindet. Da sich die Phasenumwandlung durch Boltzmannstatistiken beschreiben lässt, verkleinert sich die Wahrscheinlichkeit der Mikroprozesse mit sinkender Temperatur exponentiell. Dadurch verläuft die Phasenumwandlung bei $1/2 T_m$ um mehr als zehn Größenordnungen langsamer als bei $3/4 T_m$. Die Umwandlung wird auf der Minutenskala beobachtbar und wesentlich mehr experimentelle Methoden stehen zur Verfügung.

Ein Blick auf die Abbildungen 2.1(a) und 2.10 zeigt jedoch die Problematik auf. Für die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsbarrieren werden nur einfache Näherungen gemacht (siehe z.B. Gleichung 2.71), die nur für begrenzte Temperatur-

bereiche gelten. Das hat zur Folge, dass kein einfacher Schluss von Messungen bei $1/2 T_m$ auf die Kinetik und die Mechanismen der Phasenumwandlung bei $3/4 T_m$ möglich ist. Dieses wird besonders deutlich bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Viskosität (siehe Abschnitt 2.2.5).

3.1 Probenpräparation

Die untersuchten Proben wurden alle durch Sputterdeposition hergestellt. Als Substrate wurden entweder $20 \times 20 \text{ mm}^2$ große Glas- oder Siliziumstücke oder Membranen aus SiN verwendet. Die Herstellung der Membranen wird in Abschnitt 3.3 erläutert.

Sputterdeposition

Bei der Sputterdeposition werden Argonionen in einem elektrischen Feld in Richtung des Targets beschleunigt. Dieser Ionenbeschuss löst Atome des Targets ab, die sich dann auf dem gegenüberliegend platzierten Substrat niederschlagen. So entstehen dünne Filme aus der Legierung des Targetmaterials. Es wurden grundsätzlich Legierungstargets verwendet, die die gewünschte Stöchiometrie aufweisen. Bei einem Hintergrunddruck von $2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ und einem Argonpartialdruck von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ beträgt die Depositionsrate typischerweise 5 nm/s . Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Anlage befindet sich in [111].

Makroskopische Probencharakterisierung

Die hergestellten Proben sind in der Regel amorph. Durch Erhitzen in einem Röhrenofen können sie in den kristallinen Zustand überführt werden. Typischerweise werden die Proben zum Kristallisieren für 10 Minuten bei 200°C angelassen. Um die Struktur der Proben zu analysieren, werden Röntgenbeugungsexperimente [112] durchgeführt [4, 111, 113]. Für die Bestimmung von Schichtdicken, Dichten, Rauigkeiten und optischen Eigenschaften werden Röntgenreflektometrie-, Rasterkraftmikroskopie-, Spektroskopie- und Ellipsometriemessungen verwendet [4, 111, 113, 114, 115].

3.2 Fernfeldmessplatz

Die durch die Sputterdeposition hergestellten Proben können mit dem Fernfeldmessplatz, auch „Static Tester“ genannt, auf der Nanosekunden Zeitskala untersucht werden. Namensgebend für diesen in Abbildung 3.1 gezeigten Aufbau ist die Abgrenzung

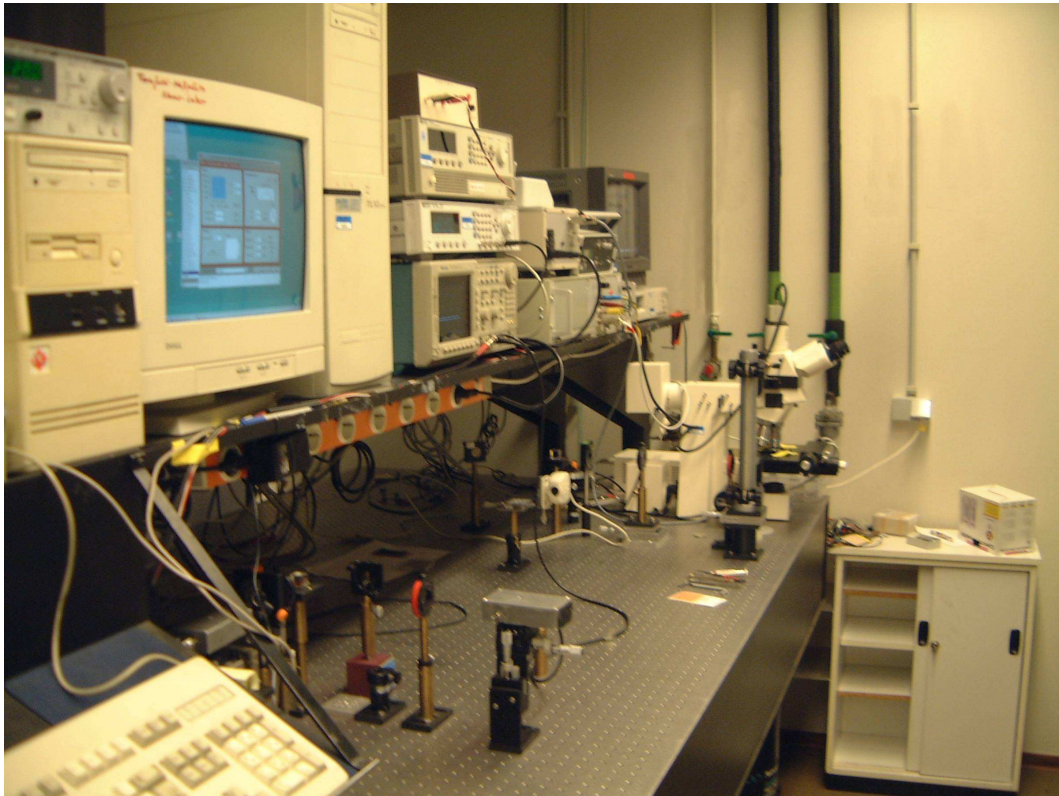


Abbildung 3.1: Foto des Fernfeld-Messplatzes

zu einem Nahfeld-Mikroskop, das im Rahmen einer Diplomarbeit [116] auf demselben optischen Tisch aufgebaut wurde.

Abbildung 3.2 zeigt eine schematische Darstellung des Messplatzes. Von einem Pulsgenerator werden Rechteckpulse bis zu 200 mA erzeugt¹. Diese wandelt eine GaAlAs-Laserdiode in Lichtpulse mit einer Wellenlänge von $\lambda = 830$ nm um. Die Laserdiode ist fest mit einer vorjustierten Kollimator- und Zylinderlinsenanordnung

¹Es stehen zwei unterschiedliche Geräte der Firma HP zur Verfügung, die sich gemäß ihrer Spezifikationen unterscheiden. Obwohl mit dem neueren Gerät (81110A) kleinere Amplituden (2 mA statt 20 mA) und kleinere minimale Pulsdauern (3,03 ns statt 10 ns) möglich sind, wird die Benutzung des älteren Modells (8114A) empfohlen. Das Aussenden von Einzelpulsen liegt zwar im Rahmen der Spezifikation beider Geräte; da sie jedoch laut Aussage des HP-Kundendienstes nicht für diesen Zweck entwickelt wurden, tritt bei kleinen Pulslängen und großen Amplituden ein bekannter Fehler auf: Beim Umschalten der Pulslänge bzw. Amplitude werden bis zu Millisekunden lange Pulse mit voller Leistung abgegeben. Der Effekt durch so einen unerwünschten Puls ist in der Regel wesentlich größer als der durch den eigentlichen Nanosekundenpuls. Für den alten Pulsgenerator konnte eine Implementierung der Software gefunden werden, so dass dieser Fehler umgangen wird. Dies war bei dem neueren Gerät nicht möglich.

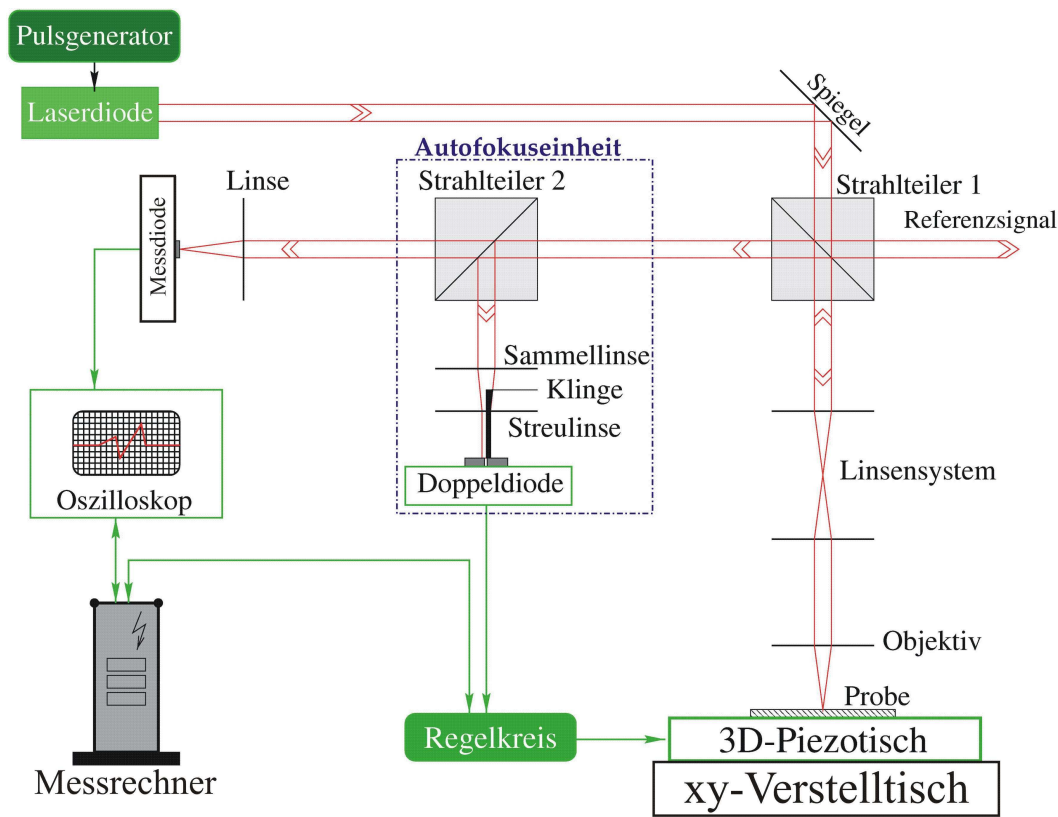


Abbildung 3.2: Schematische Skizze des Fernfeld-Messplatzes

verbunden, die den Strahl zu einem parallelen Lichtbündel mit kreisförmigem Querschnitt formt.

Der Strahl wird mit einem Spiegel zum ersten Strahlteiler geleitet. Dieser polarisationsabhängige Strahlteiler ist so aufgestellt, dass 90% des Lichtes durchgelassen wird. Hinter diesem Strahlteiler steht ein $\lambda/4$ -Plättchen (nicht in der Skizze eingetragen), das dafür sorgt, dass die Polarisation des *reflektierten* Lichtes nach erneutem Passieren dieses $\lambda/4$ -Plättchens um 90° gedreht ist und so der größte Teil des reflektierten Lichtes in Richtung der Messdiode abgelenkt wird.

Hinter dem $\lambda/4$ -Plättchen steht optional eine Teleskopanordnung, um die Divergenz des Strahls anzupassen, und eine Umlenkeinheit (nicht in der Skizze eingetragen), die den Strahl in ein Mikroskop einkoppelt. Dort wird der Strahl mit einem Objektiv auf die Probe fokussiert. Dadurch ist es mit einer CCD-Kamera möglich die Probe und den Laserstrahl gleichzeitig zu beobachten. Es stehen eine Reihe von Objektiven mit Vergrößerungen zwischen 10x und 100x zur Verfügung. Da eine beugungsbegrenzte Lichtquelle fokussiert werden soll, ist für den Beleuchtungs-

durchmesser d weniger die Vergrößerung als die numerische Apertur verantwortlich.

$$d = 1,22 \frac{\lambda/2}{\text{NA}} \quad (3.1)$$

Die zwei in dieser Arbeit verwendeten Objektive (50x und 100x) haben numerische Aperturen von 0,8 und 0,9. Zusammen mit der Wellenlänge $\lambda = 830 \text{ nm}$ ergeben sich also Beleuchtungsdurchmesser von 630 nm und 560 nm.

Der reflektierte Strahl wird im zweiten Strahlteiler aufgespalten. Der eine Teilstrahl wird mit einer Sammellinse auf die Messdiode fokussiert, der andere trifft auf die Autofokuseinheit. Es stehen zwei unterschiedliche Messdioden zur Verfügung. Eine rauscharme Diode mit einer großen Fläche wird dafür benutzt um relative Reflektivitätsänderungen durch Messung vor und nach einem Laserpuls zu ermitteln. Alternativ kann eine Diode mit Subnanosekunden-Zeitauflösung dafür verwendet werden, um die Reflektivitätsänderung während eines Laserpulses zu beobachten [117].

3.2.1 Autofokuseinheit

Um am Probenort reproduzierbare Leistungsdichten zu erhalten, ist es nötig, dass der Abstand zwischen Objektiv und Probe aktiv konstant gehalten wird. Dazu dient ein Regelkreis, der nach jeder Translation der Probe einen 3d-Piezotisch steuert, auf dem die Probe liegt. Als Maß für den optimalen Abstand wird die Divergenz des reflektierten Strahls benutzt. Diese wird mit der „Knife-Edge-Methode“ in der Autofokuseinheit gemessen, wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist [118].

Die Autofokuseinheit wurde im Rahmen dieser Arbeit in zweierlei Hinsicht signifikant verbessert. Zum einen wurde die zweigeteilte Diode durch eine Vierquadrantendiode ersetzt und zum anderen wurde eine Strahlkamera installiert, mit deren Hilfe die Divergenz des reflektierten Strahls beobachtet werden kann.

Vierquadrantendiode

Der Einsatz der Vierquadrantendiode hat gegenüber dem einer Doppeldiode den Vorteil, dass bei gleichzeitiger Beobachtung des Differenzsignals zwischen der linken und rechten Teildiode die Position der Vierquadrantendiode in horizontaler Richtung justiert werden kann. So wird sichergestellt, dass die Diode mittig getroffen wird. Dies führt zu einem maximalen Differenzsignal. Im Rahmen dieser Umbauten wurde auch die Verstärkerelektronik verbessert, die in unmittelbarer Nähe der Diode installiert ist, wodurch das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis um den Faktor fünf gesteigert werden konnte. Die verwendete Elektronik gestattet es weiterhin, die Signale der vier einzelnen Dioden getrennt abzugreifen, wodurch die erste Grobjustage erheblich vereinfacht wird.

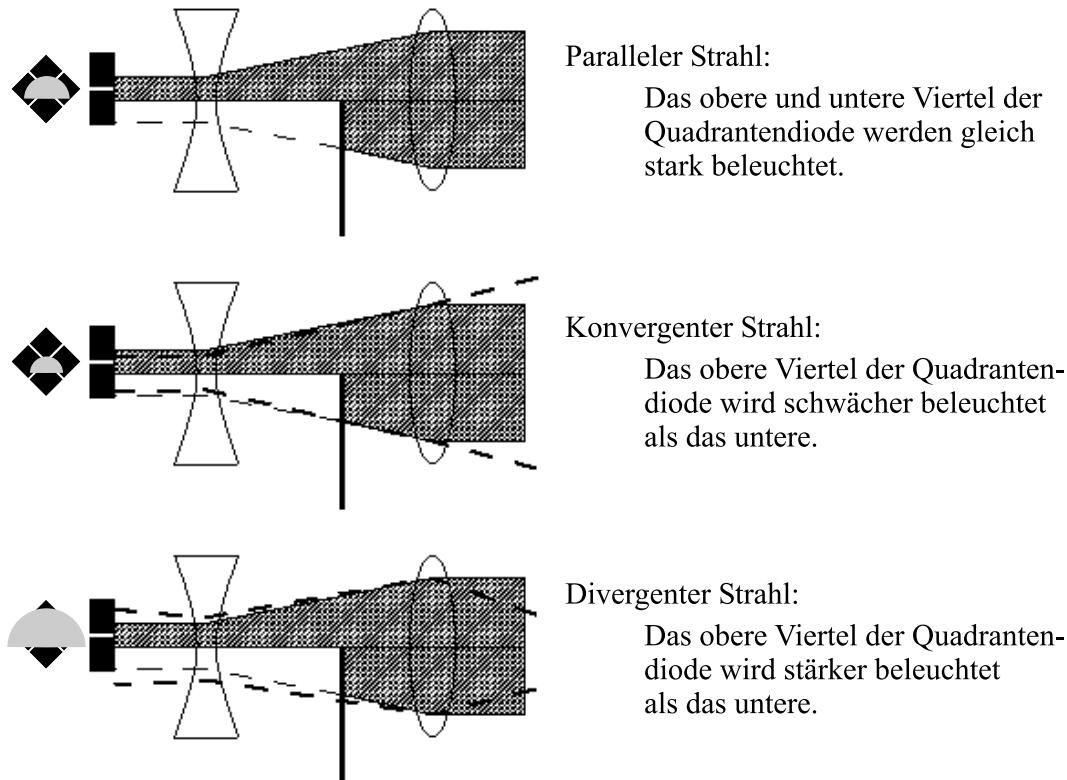


Abbildung 3.3

Schematische Darstellung der Autofokuseinheit: Der reflektierte Laserstrahl passiert eine Sammellinse, eine Klinge, die den halben Strahl abschneidet, und eine Streulinse, bevor er auf eine Vierquadrantendiode fällt. Durch diese Anordnung ist das Differenzsignal der oberen und unteren Teildiode ein Maß für die Divergenz des Strahls.

Strahlkamera

Ein großes Problem bei der Justage des Fernfeldmessplatzes ist es, eine definierte – möglichst ideale – Fokusposition einzustellen, wozu man manuell den Abstand zwischen Objektiv und Probe variiert. Eine präzise Einstellung dieser Größe vor jeder Messung ist essentiell, um reproduzierbare Beleuchtungsdurchmesser und damit reproduzierbare Leistungsdichten zu erhalten. Zu dieser ersten Justage bietet die Autofokuseinheit keine Hilfe, da zunächst die Fokusposition eingestellt werden muss, um die Vierquadrantendiode und die Messerklinge zu justieren. Das liegt daran, dass die Autofokuseinheit nur Änderungen gegenüber einer als gut befundenen Fokuseinstellung detektieren kann. Es muss also ein von der Autofokuseinheit unabhängiges

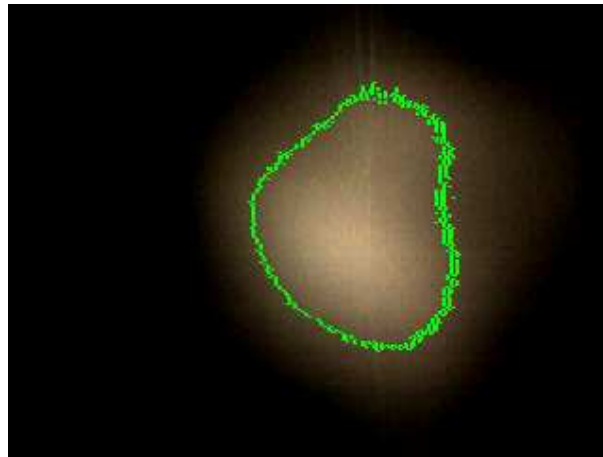


Abbildung 3.4

Aufnahme des Laserstrahls mit der Strahlkamera: Eine Intensität von 5% der maximalen Intensität ist markiert.

System vorhanden sein, dass zunächst die ideale Fokusposition liefert.

Eine Methode dies zu erreichen ist die manuelle Einstellung des Fokusabstands bei gleichzeitiger Beobachtung des reflektierten Laserstrahls mit Hilfe einer CCD-Kamera. Da der Laserstrahl das CCD-Feld erheblich überstrahlt, bietet diese Methode nicht die gewünschte Genauigkeit.

Um diese Justage zu objektivieren und zu präzisieren, wurde eine Strahlkamera verwendet, die den Querschnitt des reflektierten Laserstrahls abbildet. Abbildung 3.4 zeigt ein typisches Bild des Laserstrahls. Es sind zwei verschiedene Operationsmodi sinnvoll. Entweder misst man den Querschnitt des Strahls in einem definierten Abstand von der Probe und vergleicht diesen Wert mit einem Normwert oder man stellt den Fokusabstand so ein, dass die für zwei verschiedene Abstände gemessenen Querschnitte identisch sind. Weiterhin hat sich als gutes Maß für den richtigen Fokuspunkt die Form des reflektierten Strahls etabliert. Eine detaillierte Diskussion (und Ratschläge für die richtige Justage) befindet sich in [115] und [119].

3.2.2 PTE-Diagramm

Nachdem der Messplatz justiert ist, gestattet es die selbst entwickelte Software des Messplatzes, die Abhängigkeit der Phasenumwandlung von den Laserparametern zu untersuchen. Dazu wird durch laterale Translation der Probe ein Bitfeld mit unterschiedlichen Laserleistungen und Pulsdauern geschrieben und die relative Reflektivitätsänderung $\Delta R/R$ durch den Laserpuls gemessen. Dafür wird die reflektierte

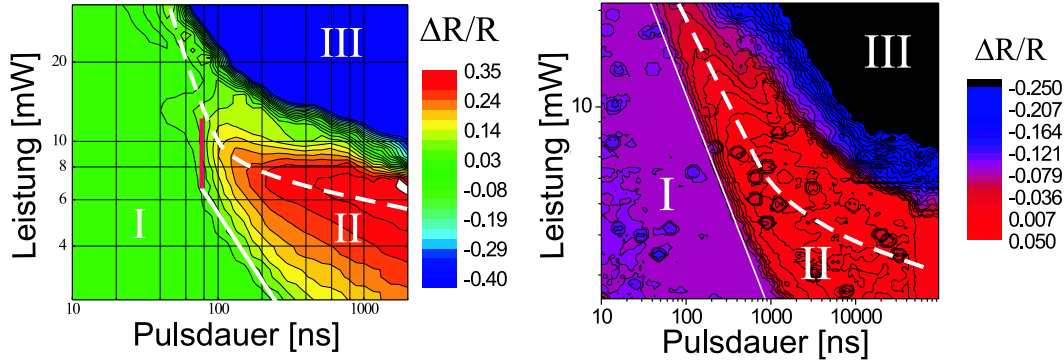


Abbildung 3.5

Typische PTE-Diagramme: Farbkodiert ist die relative Reflektivitätsänderung in Abhängigkeit von den Laserparametern (Leistung und Pulsdauer) dargestellt. Links: Erste Kristallisation von AuSbTe₂; rechts: Rekristallisation von AgInSbTe. Die Linien und Symbole werden auf den Seiten 50ff. erklärt.

Intensität vor (R_1) und nach (R_2) der Modifikation durch den Laserpuls mit Hilfe der Photodiode ermittelt.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \quad (3.2)$$

In Abbildung 3.5 sind zwei typische PTE-Diagramme (Power-Time-Effect) abgebildet. In einem solchen Diagramm wird die relative Reflektivitätsänderung farbkodiert in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laserleistung P und der Pulsdauer t_p dargestellt. Um diese Diagramme interpretieren zu können, muss bekannt sein, welche Temperaturen in dem beleuchteten Volumen erreicht werden.

Temperatur

Entscheidend für den Effekt, den ein Laserpuls hervorruft, ist die in der Schicht erreichte Temperatur T und der zeitliche Verlauf der Temperaturänderung $\Delta T(t)$. Um diesen vorhersagen zu können, nimmt man an, dass die elektronische Anregung durch den Laser innerhalb weniger Femtosekunden relaxiert und die eingestrahlte Energie an Phononen abgeben wird. $T(t)$ erhält man dann durch die Lösung der Wärmediffusionsgleichung unter der Annahme einer scheibenförmigen Wärmequelle an der Oberseite des Films [120, 121]. Während der Beleuchtungsphase gilt:

$$T(t) = T_0 + \Delta T(t) = T_0 + \frac{2q}{k} \sqrt{Dt} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \text{ierfc} \left(\frac{a}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (3.3)$$

Dabei ist k die Wärmeleitfähigkeit, D die thermische Diffusion, a der Radius der Wärmequelle, T_0 die Umgebungstemperatur und $\text{ierfc}(x)$ die integrierte komplementäre Errorfunktion. q ist die Leistungsdichte, die unter der Annahme eines konstanten Beleuchtungsradius proportional zum Absorptionskoeffizienten α und der eingestrahnten Leistung P ist.

$$q \propto \alpha \cdot P \quad (3.4)$$

Für kleine Pulsdauern ($a \gg \sqrt{Dt_p}$) kann die Wärmequelle als unendlich große Ebene angesehen werden. Für Phasenwechselmedien ist dies typischerweise für Puls-längen kleiner als 300 ns erfüllt. Dann wird ΔT aus Gleichung 3.3 zu

$$\Delta T(t) = \frac{2q}{k} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = \beta \cdot P \cdot \sqrt{t}. \quad (3.5)$$

Im letzten Schritt wurde Gleichung 3.4 eingesetzt, wobei die Abhängigkeiten von der Absorption, den thermischen Eigenschaften der Probe und der Geometrie in der Konstante β zusammengefasst wurden. Dieser Zusammenhang konnte durch Finite-Elemente-Simulationen bestätigt werden [122].

Mit Gleichung 3.5 wird die Temperatur in der Mitte des beleuchteten Bits an der Oberfläche der Phasenwechselschicht beschrieben. Für die volle Orts- und Zeit-abhängigkeit des Temperaturprofils existiert keine analytische Lösung und man ist auf numerische Methoden angewiesen [123, 124, 125, 126].

Für eine lange Beleuchtungsdauer ($a \ll \sqrt{Dt_p}$) existiert wieder eine analytische Lösung. Die Temperatur erreicht dann einen Gleichgewichtswert, da in diesem Fall genauso viel Energie durch Diffusion den beleuchteten Bereich verlässt, wie eingestrahlt wird. Die Gleichgewichtstemperatur ist dann zeitunabhängig.

$$\Delta T_\infty = \frac{qa}{k} \quad (3.6)$$

Mit den Gleichungen 3.5 und 3.6 lässt sich die maximal erreichte Temperatur $T_{\max} = T_0 + \Delta T(t_p)$ bzw. $T_{\max} = T_0 + qa/k$ in der Mitte eines beleuchteten Bits berechnen. Da die Temperatur exponentiell in die Nukleationsrate (siehe Gleichung 2.76) und die Wachstumsrate (siehe Gleichung 2.77) eingeht, kann man für die meisten Fälle in erster Näherung davon ausgehen, dass $T_{\max}$ die entscheidende Größe für den Erfolg der Phasenumwandlung durch den Laserpuls ist. Deswegen hat sich die Sprechweise etabliert, dass in einem PTE-Diagramm Linien gleicher maximal erreichter Temperatur $T_{\max}$ als Isothermen bezeichnet werden. In einem PTE-Diagramm, das doppelt-logarithmisch aufgetragen ist, sind für Pulsdauern kleiner als 300 ns Geraden mit der Steigung $-1/2$ folglich solche Isothermen.

Dabei muss aber bedacht werden, dass zwar zwei Punkte auf einer solchen Linie die gleiche maximale Temperatur $T_{\max}$ haben, diese jedoch unterschiedlich schnell

erreicht wurde. Das hat zur Folge, dass die Umgebungen der Bits in diesen zwei Fällen unterschiedlich warm sind und folglich das schneller erwärmte Bit auch schneller wieder abkühlen wird. Das wird klar, wenn man bedenkt, dass in kürzerer Zeit weniger Energie im Film deponiert wurde, also bei gleichem $T_{\max}$ sich ein größerer Temperaturgradient einstellt. Folglich muss gemäß dem Fickschen Gesetz nach Abschalten des Lasers der Wärmefluss aus dem Bit größer sein.

Erste Kristallisation

Das Wissen um die Temperaturentwicklung in einem Bit gestattet die Interpretation der Messungen aus Abbildung 3.5. Das linke PTE-Diagramm zeigt exemplarisch die erste Kristallisation eines amorphen AuSbTe_2 -Films. Drei Bereiche lassen sich klar unterscheiden. Im Bereich I ist die relative Reflektivitätsänderung Null; der beleuchtete amorphe Film konnte nicht kristallisiert werden, weil die erreichte Temperatur zu klein und die Beleuchtungsdauer zu kurz war.

Im zweiten Bereich ist eine positive Reflektivitätsänderung zu sehen, die sich durch lokale Kristallisation erklären lässt. Die erreichte Temperatur war groß und die Pulsdauer lang genug, so dass es zu einem oder mehreren Nukleationsereignissen und anschließendem Wachstum der kristallinen Keime kommen konnte. Da mit der Phasenumwandlung meist eine Dichteänderung von 5-10% einhergeht, kann die Kristallisation durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen werden. Da die Dichte der kristallinen Phase größer ist als die der amorphen Umgebung, zeichnet sich ein kristallines Bit durch eine Änderung der Topographie aus, die mit einem AFM messbar ist. Dieser Fall ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die weiße, gestrichelte Linie in Abbildung 3.5 markiert einen Wendepunkt im Verhalten: Längere Pulse führen zu einer kleineren relativen Reflektivitätsänderung als kürzere Pulse gleicher Leistung. Dies ist charakteristisch für Ablation (Bereich III), die zunächst in der Mitte der Bits beginnt. Es entsteht ein Loch, das von einem kristallinen Ring umgeben ist. Die gemessene relative Reflektivitätsänderung ist die mit dem Gaußprofil des Lasers gefaltete Mittelung über den beleuchteten Bereich. Daher kann $\Delta R/R$ positiv sein, obwohl das Loch in der Mitte einen negativen Beitrag liefert. Lange Pulse mit großen Leistungen führen zu großen Löchern, was an großen negativen Reflektivitätsänderungen mit Werten bis zu $\Delta R/R = -1$ in der rechten oberen Ecke des Diagramms zu sehen ist. Eine typische Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme eines Lochs ist in Abbildung 3.7 zu sehen.

Der Kristallisationsbereich (Bereich II) erstreckt sich nicht über die gesamte Zeitskala. Man liest eine minimale Kristallisationszeit $t_{\min}$ ab, die durch die rote Linie markiert ist. Laserpulse größerer Leistung führen zu Ablation; Pulse mit kleineren Leistungen zu keinem Effekt. Die Tatsache, dass mit kürzeren Pulsen keine

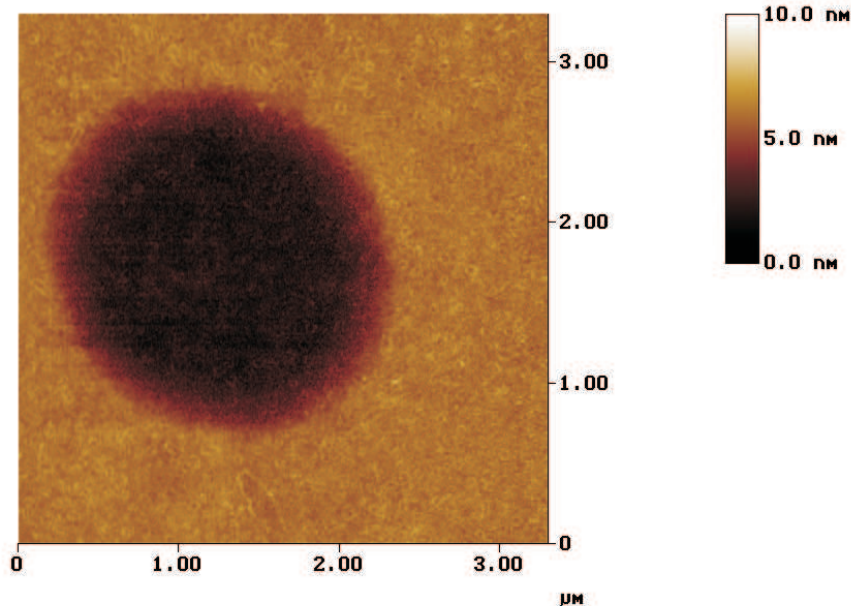


Abbildung 3.6

AFM-Aufnahme eines kristallinen Bits in einer 80 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Schicht: Durch den Dichteunterschied von $(6,2 \pm 0,8)\%$ [127] zwischen der kristallinen und amorphen Phase zeigt sich die lokale Phasenumwandlung in einer Dickenänderung von 6%.

Kristallisation möglich ist, liegt offensichtlich nicht daran, dass eine zu kleine Temperatur erreicht worden wäre. Betrachtet man beispielsweise Pulse mit einer Pulsdauer von ca. 650 ns, so werden in diesem PTE-Diagramm alle Temperaturen bis zur Ablationstemperatur, die nach unten durch den Schmelzpunkt abgeschätzt werden kann, getestet. Trotzdem ist keine positive Reflektivitätsänderung sichtbar, die auf eine Kristallisation deuten würde.

Ausschlaggebend für die Existenz einer minimalen Kristallisationszeit ist die Nukleationsrate. Wenn es während der Erwärmung der Probe durch den Laserpuls nicht zu einem Nukleationsereignis kommt, kann keine Kristallisation stattfinden. Durch das Aufheizen der amorphen Schicht kommt es aber auf jeden Fall zu einer struk-

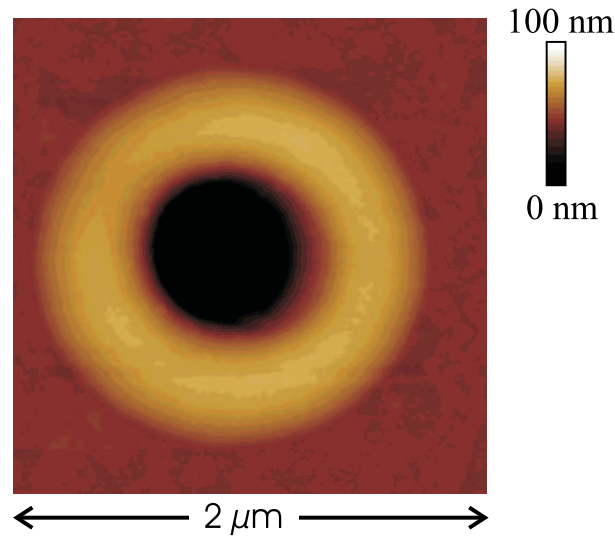


Abbildung 3.7

AFM Aufnahme eines Lochs: Man sieht, dass sich wie bei einem Vulkan das entfernte Material am Rand des Lochs abgelagert hat.

turellen Relaxation² (siehe Kapitel 2.2.5), da die Abkühlrate nach Ausschalten des Laserpulses erheblich kleiner ist als die Abkühlrate der Atome bei der Deposition der Schicht.

Rekristallisation

Wenn ein Bereich kristallisiert wird, der durch Laserbeleuchtung zuvor amorphisiert wurde, spricht man von Rekristallisation. Der rechte Teil von Abbildung 3.5 zeigt exemplarisch ein PTE-Diagramm der Rekristallisation von AgInSbTe. Dabei wird die kristalline Probe mit zwei Laserpulsen beleuchtet, die einen großen zeitlichen Abstand haben. Der erste Puls amorphisiert ein kleines kristallines Volumen, während mit dem zweiten Puls dieses Bit wieder gelöscht – also rekristallisiert – werden soll. Im Gegensatz zur ersten Kristallisation benötigt man für die Untersuchung der Rekristallisation kristalline Proben. Dafür werden die Proben wie in Abschnitt 3.1 beschrieben in einem Ofen erwärmt.

In dem PTE-Diagramm ist der Effekt der Laserbeleuchtung in Einheiten der relativen Reflektivitätsänderung in Abhängigkeit der Laserparameter des *zweiten*

²Durch diese strukturelle Relaxation kommt es in der Regel zu einer leichten Änderung des komplexen Brechungsindex, welche durch eine kleine Änderung der Reflektivität messbar ist [128, 129]. Dieser Effekt ist in Abbildung 3.5 nicht zu sehen.

Puls dargestellt. Eine Reflektivitätsänderung von Null lässt also darauf schließen, dass der zweite Laserpuls genau den Effekt rückgängig gemacht hat, den der erste Puls hervorgerufen hat. Dieses ist im Bereich II der Fall. Im ersten Bereich ist nur die Reflektivitätsänderung durch den ersten Puls sichtbar. Diese negative Änderung ist darauf zurückzuführen, dass die amorphe Phase eine kleinere Reflektivität als die kristalline besitzt. Bei der Amorphisierung werden typischerweise nur 10-90% der theoretisch erwarteten Reflektivität (siehe Abbildung 1.2) erreicht, weil das amorphe Bit kleiner als der Beleuchtungsdurchmesser ist und daher auch Beiträge von kristallinen Bereichen mitgemessen werden. Der Ablationsbereich (III) befindet sich etwa an der gleichen Stelle wie in der linken Abbildung bei großen Laserleistungen und langen Pulsdauern.

3.2.3 Erweiterte Kissinger-Analyse

PTE-Diagramme wie in Abbildung 3.5 können weitergehend quantitativ ausgewertet werden. Wenn man davon ausgeht, dass die Phasenumwandlung innerhalb eines kleinen Temperaturfensters abläuft, kann die Aktivierungsbarriere E_k für die Kristallisation als konstant angenommen werden, wie im Abschnitt 2.1.4 diskutiert wurde. Durch eine Modifikation der Kissinger-Analyse [130] lässt sich E_k aus den Daten eines PTE-Diagramms bestimmen. Während bei der klassischen Kissinger-Analyse eine konstante Heizrate angenommen wird, muss die Rechnung im vorliegenden Fall für eine Heizrate gemäß Gleichung 3.5 modelliert werden.

Man macht für die Zeitentwicklung des kristallinen Anteils $\chi(t)$ den Ansatz, dass die Temperaturabhängigkeit und die Abhängigkeit vom kristallinen Anteil selbst separieren.

$$\frac{d\chi}{dt} = k(T) \cdot f(\chi) \quad (3.7)$$

Dabei sei $f(\chi)$ eine stetige Funktion und für die Temperaturabhängigkeit $k(T)$ gelte analog zu Gleichung 2.27

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \quad (3.8)$$

Substitution der Zeit durch die Temperatur mit Hilfe der Heizrate (aus Gleichung 3.5)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\beta \cdot P}{2\sqrt{t}} \quad (3.9)$$

und Integration von Gleichung 3.7 liefert

$$\begin{aligned} \int_0^{\chi_c} \frac{d\chi}{f(\chi)} &= 2k_0 \int_0^{T_c} \frac{T-T_0}{\beta^2 P^2} \cdot e^{-\frac{E_k}{k_B T}} dT \\ &\approx 2 \frac{k_0 k_B}{\beta^2 P^2 E_k} \cdot (T_c^3 - T_0 T_c^2) \cdot e^{-\frac{E_k}{k_B T}}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dabei wurde eine Reihenentwicklung für $E_k \gg k_B T$ der Form

$$\int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t^n} dt = \frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{n}{x} + \frac{n(n+1)}{x^2} - \dots \right] \quad (3.11)$$

verwendet.

In Gleichung 3.10 ist χ_c der kristalline Anteil, der durch Erhitzen bis zur Temperatur T_c entsteht. In einem PTE-Diagramm zeichnen sich Isoeffekt-Linien durch konstantes χ_c aus, wenn man die Annahme macht, dass χ proportional zur relativen Reflektivitätsänderung $\Delta R/R$ ist, was für kleine kristalline Anteile χ erfüllt ist. In Abbildung 3.5 sind Isoeffekt-Linien durch weiße Striche markiert. Eine solche Isoeffekt-Linie ist die Menge aller (P, T_c) -Paare, die zu einem konstanten χ_c führen, wie in Gleichung 3.10 beschrieben.

Um die Aktivierungsbarriere E_k zu ermitteln, wird von Gleichung 3.10 der Logarithmus gebildet.

$$\ln \frac{T_c}{P} + \frac{1}{2} \ln(T_c - T_0) = E_k \cdot \frac{1}{2k_B T_c} + c \quad (3.12)$$

Dabei wurden alle von P und T_c unabhängigen Terme, also auch die linke Seite von Gleichung 3.10, in der Konstanten c zusammengefasst. Trägt man nun die linke Seite dieser Gleichung gegen $(2k_B T_c)^{-1}$ auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung E_k .

Die Werte für T_c müssen entlang einer Isoeffekt-Linie mit Hilfe von

$$T_c = T_0 + \beta \cdot P \cdot \sqrt{t_c} \quad (3.13)$$

berechnet werden, wobei t_c die zum (P, T_c) -Paar zugehörige Pulsdauer ist. β ist definiert als

$$\beta = 2 \frac{\alpha \sqrt{D}}{k \sqrt{\pi}}. \quad (3.14)$$

Da der Diffusionskoeffizient D und die Wärmeleitfähigkeit k selten bekannt sind, lässt sich β nur grob abschätzen. Das ist aber nicht weiter hinderlich, da die Abhängigkeit $E_k(\beta)$ für die in dieser Arbeit untersuchten Fälle klein ist. Typische Werte für β liegen für Tellurlegierungen um $5 \cdot 10^{-4} \text{ K s}^{5/2} \text{ kg}^{-1}$. Eine gute Wahl von β zeichnet sich dadurch aus, dass Gleichung 3.12 eine Gerade ergibt.

Genau wie die Kissinger-Analyse für eine konstante Heizrate liefert auch dieses Verfahren nur unter der Bedingung interpretierbare Ergebnisse, dass Nukleation und Wachstum im gleichen Temperaturbereich stattfinden [71] oder dass ausschließlich Wachstumsprozesse beobachtet werden. Die Unterscheidung von ausschließlichen Wachstumsprozessen und Prozessen, bei denen die Kombination von Nukleation und Wachstum wichtig ist, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

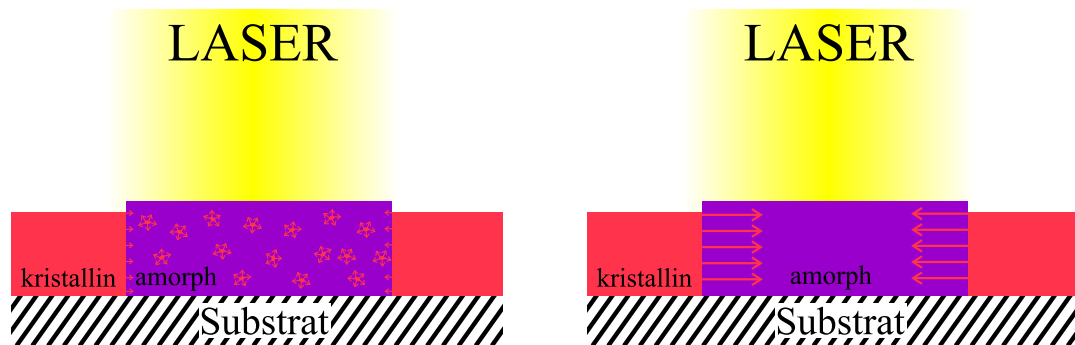


Abbildung 3.8: Schema zu Rekristallisationsmechanismen

Nukleationsdominiert – Subkritische Keime werden bei der Erwärmung durch den Laserpuls schnell kritisch. Dadurch wachsen im Volumen des Bits viele kleine Kristallite.

Wachstumsdominiert – Die Rekristallisation startet am kristallinen Rand des Bit. Fingerförmige Kristallite wachsen radial zur Mitte.

3.2.4 Mechanismen

Die Kristallisation ist ein zweistufiger Prozess, der aus Nukleation und Wachstum besteht (siehe Kapitel 2.1.1). In Abbildung 2.11 sind die Nukleations- und Wachstumsraten für verschiedene reduzierte Glasübergangstemperaturen T_{gr} dargestellt. Wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, hat eine Änderung dieses Materialparameters unterschiedliche Auswirkung auf die Raten. Während sich bei einer Variation von T_{gr} um wenige Prozent die Wachstumsrate über einen großen Temperaturbereich kaum ändert, variiert die Nukleationsrate erheblich. Dieses Verhalten gilt insbesondere für die *maximalen* Nukleations- und Wachstumsraten.

Wenn zwei Materialien so unterschiedliche Nukleationsraten haben, dass bei dem einen die Nukleation schneller ist als das Wachstum und bei dem anderen umgekehrt, so unterscheiden sich diese beiden Materialien in ihrem Rekristallisationsmechanismus. Diese beiden Situationen sind in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Wenn der Wachstumsprozess so schnell abläuft, dass der kristalline Rand des amorphen Bits bereits bis zur Mitte wächst, bevor ein Nukleationsereignis stattfinden kann, spricht man von einem „wachstumsdominierten“ Material. Umgekehrt wird eine Materialklasse „nukleationsdominiert“ genannt, wenn die Rekristallisation von der Bildung vieler Keime innerhalb des amorphen Bits geprägt ist, die anschließend nur noch wenig wachsen müssen.

In einigen älteren Veröffentlichungen ist eine andere Benennung gewählt: Statt „nukleationsdominiert“ findet man „fast-nucleation“ Material und für „wachstumsdo-

minierte“ wird das Wort „fast-growth“ Material benutzt. Diese Bezeichnung ist etwas irreführend, da die Wachstumsraten nicht stark von T_{gr} abhängen. „fast-growth“-Materialien wachsen also nicht zwingend schneller als „fast-nucleation“-Materialien, da weitere Materialparameter, die nicht von T_{gr} abhängen, in die beiden Raten eingehen.

Da sich die Nukleationsrate bei einer Variation von T_{gr} (wie in Abbildung 2.11 gezeigt) verändert, erwartet man, dass Materialien mit einem großen Wert für T_{gr} wachstumsdominiert und solche mit einem kleinen Wert nukleationsdominiert sind. Basierend auf der Abschätzung der Glasübergangstemperatur T_g durch die Kristallisationstemperatur T_χ wird empirisch beobachtet, dass es in der Tat einen kritischen Wert für T_{gr} von 0,5 gibt, der für alle untersuchten Materialien gilt (siehe Tabelle 3.1).

Legierung	T_m	T_g	T_g/T_m	Mechanismus
AIST	537°C	165°C	0,535	WD
AuSbTe ₂	502°C	130°C	0,52	WD
AgSbTe ₂	576°C	83°C	0,42	ND
Ge ₁ Sb ₂ Te ₄	615°C	131°C	0,455	ND
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	630°C	140°C	0,457	ND
Ge ₁ Sb ₄ Te ₇	606°C	123°C	0,451	ND
Ge ₄ Sb ₁ Te ₅	685°C	180°C	0,473	ND
GeTe	724°C	170°C	0,444	ND

Tabelle 3.1

Es sind für einige Materialien Werte für T_g/T_m angegeben. Die Glasübergangstemperatur T_g wurde mit der Kristallisationstemperatur T_χ abgeschätzt. In der letzten Spalte ist der Rekristallisationsmechanismus angegeben: WD bedeutet „wachstumsdominiert“ und ND steht für „nukleationsdominiert“. Die Werte stammen aus [5, 113, 133, 134, 135].

Um zwischen den beiden in Abbildung 3.8 gezeigten Rekristallisationsmechanismen mit Hilfe des Fernfeld-Messplatzes unterscheiden zu können, nutzt man die Abhängigkeit der minimalen Rekristallisationszeit vom Radius des amorphen Bits aus. Bei nukleationsdominierten Materialien ist die Geschwindigkeit der Rekristallisation nicht von der Größe des amorphen Bits abhängig, da sich im gesamten Bit – unabhängig von dessen Größe – zeitgleich Keime bilden. Im Gegensatz dazu erwartet man, dass bei wachstumsdominierten Materialien die Rekristallisationszeit zunimmt, wenn der Bitradius größer wird.

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren wurde von Coombs et al. entwickelt [131, 132]. Durch unterschiedlich lange Amorphisierungspulse werden verschieden große amorphe Bits geschrieben [14, 115, 119]. Anschließend werden für jede Größe

Rekristallisations-PTE-Diagramme aufgenommen und die minimale Rekristallisationszeit $t_{\min}$ bestimmt. Wenn es eine deutliche Abhängigkeit für $t_{\min}$ von der Bitgröße gibt, lässt dies den Schluss auf ein wachstumsdominiertes Material zu. Sehen alle PTE-Diagramme gleich aus, handelt es sich um ein nukleationsdominiertes Material.

Die unterschiedlichen Mechanismen lassen sich durch einen kritischen Wert für die reduzierte Glasübergangstemperatur T_{gr} separieren. $T_{gr} = T_g/T_m$ ist der Materialparameter, der bestimmt, wie fragil ein Glasbildner ist (siehe Abschnitt 2.2.5). Die Fragilität einer Flüssigkeit beschreibt die Energetik atomarer Umordnungsprozesse. Da diese mit der Viskosität des Materials verknüpft ist, sind Messungen der Viskosität sinnvoll, wie sie ein Bulge Tester ermöglicht, um die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten Phasenwechselmedien zu untersuchen.

3.3 Bulge-Tester

Während mit dem Fernfeld-Messplatz Messungen auf der Nanosekunden-Zeitskala möglich sind, wird für die Minuten-Zeitskala ein Bulge-Tester (deut.: Aufwölbungsprüfgerät) verwendet, der in diesem Kapitel beschrieben wird. Er wurde im Rahmen dieser Arbeit eigens für diesen Zweck entwickelt. Es sollten Viskositätsmessungen zwischen -100°C und $+300^{\circ}\text{C}$ bei Dehnungen bis 0,5% ermöglicht werden. Außerdem kann mit einem Bulge-Tester das Spannungs-Dehnungs-Verhalten untersucht werden. Dabei sind nahezu beliebige Zugspannungen erreichbar.

Beim Bulge-Tester wird eine dünne Membran durch eine Druckdifferenz ausgelenkt, wie in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt. Während die Auslenkung der Membran ein Maß für die Dehnung ist, bestimmen die Druckdifferenz und die Krümmung der Membran ihren Spannungszustand. Dadurch ist es möglich, die mechanischen Eigenschaften der dünnen Membran zu messen. Bereits Ende der 50er Jahre wurde dieses Prinzip verwendet, um einkristalline Silber- und Goldfolien zu untersuchen [136, 137].

Durch die Entwicklung bei der Siliziumtechnologie verwendeter anisotroper Ätzverfahren können nanometerdicke Membranen hergestellt werden. Dadurch ist es möglich geworden, dünne Filme verschiedenster Materialien zu untersuchen. Exemplarisch seien Silizium [138, 139, 140, 141, 142, 143], Siliziumnitrid [144, 145, 146, 147, 148], Titanitrid [149], Wolfram [144, 150], Kupfer [151, 152], Zinkoxid [153] und Polymerfilme [154, 155, 156, 157, 158] genannt.

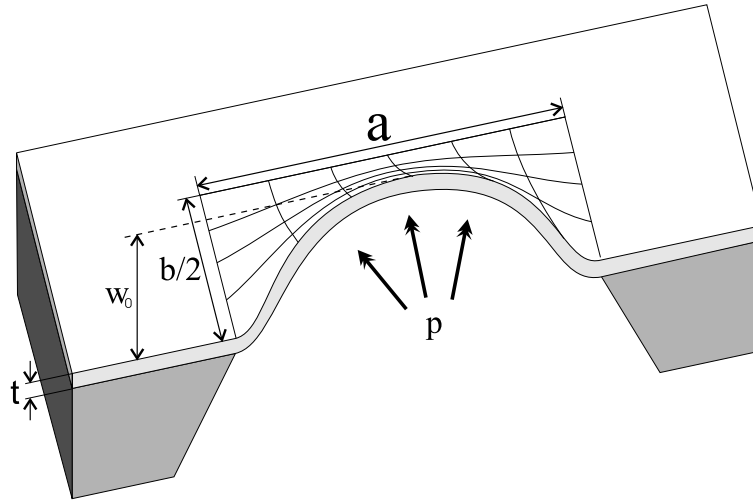


Abbildung 3.9

Prinzip des Bulge-Testers: Gezeigt ist ein Schnitt durch die Probe während des Experiments. Die Druckdifferenz p lenkt die Membran um w_0 aus. Aus diesen beiden Größen lassen sich Spannung und Dehnung des Films berechnen.

3.3.1 Membranherstellung

Um die Membranen herzustellen, wird ein Siliziumwafer beidseitig mit Siliziumnitrid beschichtet, wovon eine Seite durch ein Lithographieverfahren so strukturiert wird wie in Abbildung 3.10 dargestellt³. Durch anschließendes anisotropes Ätzen in Kalilauge bei 88°C für ca. 10 Stunden wird das Silizium an den Stellen vollständig entfernt, wo kein Siliziumnitrid den Wafer schützt. An diesen Stellen bleibt nur die Siliziumnitrid-Schicht der Vorderseite stehen. Abbildung 3.11 zeigt den verwendeten Ätzstand. Da der zu untersuchende Film auch vor dem Ätzschritt auf die Siliziumnitrid-Schicht deponiert werden kann, wurde eine Vorrichtung entwickelt, die die Vorderseite der Membran vor der Kalilauge schützt.

3.3.2 Auslenkungsprofil einer dünnen Membran

Um Spannung und Dehnung einer dünnen, rechteckigen Membran der Dicke t mit den Seitenlängen a und b , die durch eine Druckdifferenz p ausgelenkt wird, ausrechnen zu können, muss das Auslenkungsprofil $w(x,y)$ bekannt sein. Dieses Profil hängt

³Die Wafer wurden in dieser Form von der FH Furthwangen gekauft.

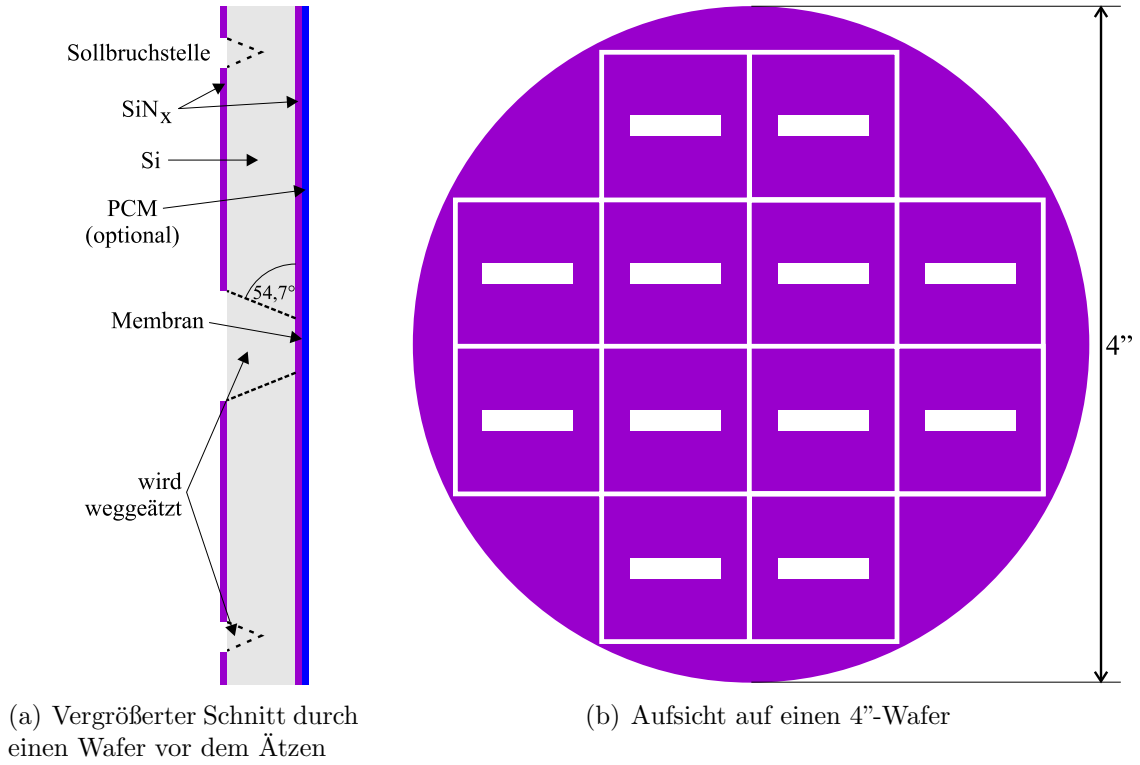


Abbildung 3.10: Schema zur Membranherstellung

von den Dimensionen der Membran (a,b,t) , der Druckdifferenz p , der Depositionsspannung σ_0 und den elastischen Eigenschaften des Films (E,ν) ab. Um $w(x,y)$ zu ermitteln, ist es erforderlich, die Energie des Systems in Abhängigkeit von $w(x,y)$ auszudrücken und dieses Extremalwertproblem zu lösen. Dies führt auf folgende Differentialgleichung [159]

$$\frac{E t^3}{12(1-\nu^2)} \Delta^2 w - t \sum \frac{\partial}{\partial j} \left(\sigma_{ij} \frac{\partial w}{\partial i} \right) = p. \quad (3.15)$$

Man erkennt auf der linken Seite im ersten Term den Beitrag des Biegemoments und im zweiten den der Dehnung. Auf der rechten Seite steht die Druckdifferenz p . Um diese Gleichung zu lösen, gibt es drei Ansätze. Für einige wenige Spezialfälle ist eine analytische Lösung möglich [147, 160]. Eine Näherungslösung kann mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens und passender Testfunktionen gefunden werden [145, 160, 161, 162, 163]. Als dritter Ansatz wurden Finite-Elemente-Rechnungen durchgeführt [156, 157, 164, 165, 166]. Daraus ergeben sich folgende Erkenntnisse, die für eine analytische Lösung des für diese Arbeit relevanten Spezialfalls interessant sind.

- Für Membranen mit einem großen Seitenlängenverhältnis ($b > 4 \cdot a$) ist in



Abbildung 3.11: KOH-Ätzstand

Auf dem Heiz-Rührer steht das Glasgefäß mit KOH, an dessen Deckel ein Halter für zwei 4"-Wafer hängt. Durch ein Loch wird ein Regel-Thermometer eingeführt. Daneben steht ein zweiwandiges Durchlauf-Spülbecken.

Alternativ kann zum Ätzen bereits beschichteter Proben ein Teflon-Bauteil verwendet werden. Dabei werden die Vorderseiten der Proben gegen das Teflon abgedichtet, um die Schicht zu schützen.

der Mitte der Membran die Auslenkung w unabhängig von y . Dabei zeigt die y -Achse in Richtung der langen Seite der Membran (b).

- Alle Biegemomente sind für dünne Membranen ($t \ll a$) vernachlässigbar.

Dadurch vereinfacht sich Gleichung 3.15 so, dass eine analytische Lösung für die Mitte der Membran möglich ist. Sie lautet:

$$w(x) = \frac{p}{2t\sigma_{xx}} \left(\frac{a^2}{4} - x^2 \right). \quad (3.16)$$

Dies beschreibt eine parabolische Form und einen uniaxialen Spannungszustand. Mit der Größe $w_0 = w(x=0)$ ist die Spannung in x -Richtung in der Membran

$$\sigma_{xx} = \frac{pa^2}{8tw_0}. \quad (3.17)$$

Diese Spannung setzt sich im linear-elastischen Bereich aus der inneren Spannung σ_0 und dem elastischen Anteil (siehe Gleichung 2.40) zusammen (siehe Abbildung 2.8).

$$\sigma = \sigma_{xx} = \frac{E}{1 - \nu^2} \epsilon_{xx} + \sigma_0 \quad (3.18)$$

Um elastische Eigenschaften messen zu können, muss also auch $\epsilon = \epsilon_{xx}$ aus $w(x)$ berechnet werden. Dazu wird die Länge der Membran in der x-z-Ebene $l(w_0)$ berechnet.

$$\begin{aligned} l(w_0) &= \int_{-a/2}^{a/2} \sqrt{1 + w'(x)^2} dx \\ &\approx a \cdot \left[1 + \frac{8}{3} \left(\frac{w_0}{a} \right)^2 - \frac{32}{5} \left(\frac{w_0}{a} \right)^4 + O \left(\frac{w_0}{a} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Daraus ergibt sich die Dehnung entlang der x-Achse in der Mitte der Membran zu

$$\epsilon = \frac{l - a}{a} = \frac{8}{3} \left(\frac{w_0}{a} \right)^2 - \frac{32}{5} \left(\frac{w_0}{a} \right)^4 + O \left(\frac{w_0}{a} \right)^6. \quad (3.20)$$

Es lässt sich also zusammenfassen, dass es für die Messung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens einer Membran bekannter Breite b und Dicke t erforderlich ist, die Druckdifferenz p und die Auslenkung w_0 zu messen. w_0 wird im Folgenden auch „Höhe der Membran“ genannt.

3.3.3 Bestimmung der Höhe einer Membran

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verfahren entwickelt, um die Höhe einer Membran w_0 zu messen. Die Implementierung des ersten Verfahrens, der kapazitiven Methode, erwies sich als schwierig. Daher wurde eine optische Methode entwickelt, die zwar weniger genau ist als die kapazitive Methode, jedoch zur Überprüfung der ersten geeignet ist.

Kapazitive Methode

Abbildung 3.12 zeigt das Prinzip der kapazitiven Methode. Gegenüber der Probe ist im Abstand B eine quadratische Metallplatte platziert. Zusammen mit der Membran entsteht so ein Kondensator. Wenn sich die Höhe der Membran vergrößert, verkleinert sich der Abstand zwischen den beiden Platten des Kondensators und die Kapazität nimmt zu. Wenn man die Form der Membran als bekannt voraussetzt, kann man aus der Kapazität die Höhe der Membran berechnen.

Um die Kapazität mit großer Genauigkeit zu messen, wird die in Abbildung 3.12 abgebildete Schaltung verwendet. Zwei Sinusgeneratoren, die synchron getaktet

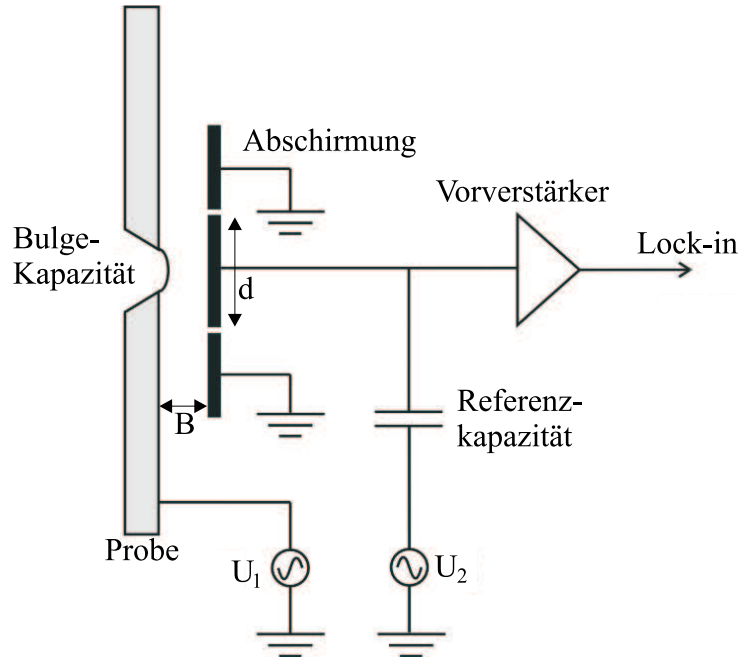


Abbildung 3.12: Prinzip der kapazitiven Methode

sind, haben eine Phasenverschiebung von π . Der eine Sinusgenerator (U_1) ist mit der Probe und damit mit der Bulge-Kapazität C_b verbunden, der andere (U_2) mit einer bekannten Referenzkapazität C_v . Die Summe der durch die beiden Kapazitäten fließenden Ströme wird verstärkt und dient als Messsignal. Wenn die Amplituden der beiden Sinusgeneratoren so gewählt sind, dass

$$U_1 \cdot C_b = U_2 \cdot C_v \quad (3.21)$$

gilt, sind die durch die beiden Kapazitäten fließenden Ströme gleich groß. Durch die gewählte Phasenverschiebung von π zwischen den beiden Sinusgeneratoren verschwindet in diesem Fall das Messsignal am Lock-in-Verstärker. Dadurch ist es möglich, die Kapazität C_b mit der gleichen Genauigkeit zu messen, wie C_v bekannt ist. Die Fehler von U_1 und U_2 sind in der Regel gegenüber dem von C_v zu vernachlässigen, da Spannungen sehr genau messbar sind.

Um aus der Kapazität C_b die Höhe w_0 analytisch beschreiben zu können, muss die Näherung gemacht werden, dass die Feldlinien im Kondensator geradlinig und parallel sind. Experimentell wird das zum einen dadurch erreicht, dass der Kapazitätsabstand B so dimensioniert ist, dass immer $B \gg w_0$ gilt. Zum anderen sorgt die Abschirmung dafür, dass das Feld außerhalb des Kondensators die gleiche Größe und Richtung hat wie innerhalb, indem die Abschirmung auf dem gleichen Potential

liegt wie die Metallplatte.

Die Metallplatte ist in x-Richtung länger und in y-Richtung kürzer als die Membran. Dieses hat die Vorteile, dass in x-Richtung keine exakte Justage nötig ist, weil immer die gleiche Fläche der Membran gegenüber der Metallplatte liegt, und dass in y-Richtung nur der von y unabhängige Teil des Auslenkungsprofils der Membran der Metallplatte gegenüber liegt.

Aus den Dimensionen der Membran und dem Auslenkungsprofil $w(x)$ lässt sich C_b errechnen.

$$C_b = \epsilon_0 \cdot d \cdot \int_{-a/2}^{a/2} \frac{dx}{B - w(x)} + \epsilon_0 \cdot \frac{d \cdot (d - a)}{B} \quad (3.22)$$

Daneben treten weitere konstante Streukapazitäten C_s in der Verkabelung auf. Daher ist es sinnvoll, immer nur die Differenz ΔC zwischen der Kapazität der flachen Membran $C_b(w_0 = 0) + C_s$ und der ausgelenkten Membran $C_b(w_0 > 0) + C_s$ zu messen.

$$\Delta C = \epsilon_0 \cdot d \cdot \int_{-a/2}^{a/2} \frac{dx}{B - w(x)} - \epsilon_0 \cdot \frac{d \cdot a}{B} \quad (3.23)$$

Dabei fällt nicht nur C_s , sondern auch der zweite Term in Gleichung 3.22 weg. Einsetzen der parabolischen Form

$$w(x) = w_0 \cdot \left(1 - \frac{x^2}{\left(\frac{a}{2}\right)^2} \right) \quad (3.24)$$

und Integrieren von Gleichung 3.23 liefert

$$\Delta C = \underbrace{\frac{\epsilon_0 \cdot d \cdot a}{B}}_{C_0} \left(\frac{\arctan \frac{1}{\sqrt{\frac{B}{w_0} - 1}}}{\sqrt{\frac{w_0}{B} - \left(\frac{w_0}{B}\right)^2}} - 1 \right). \quad (3.25)$$

Um diese Gleichung nach w_0 umformen zu können, wird eine Entwicklung nach Potenzen von $x = w_0/B$ von $\frac{1}{\Delta C + C_0}$ gemacht.

$$\Delta C \approx C_0 \left(\frac{1}{1 - \frac{2}{3} \cdot x - \frac{4}{45} \cdot x^2 - \frac{8}{189} \cdot x^3 + O(x)^4} - 1 \right) \quad (3.26)$$

Berücksichtigt man nur den linearen Term in x , erkennt man, dass der Kapazitätsabstand B gerade um die mittlere Höhe der Membran

$$\overline{w(x)} = \int_{-a/2}^{a/2} w(x) dx = \frac{2}{3} w_0 \quad (3.27)$$

$d \cdot a$	$3 \cdot 6 \text{ mm}^2$
$\Delta(d \cdot a)$	$0,16 \text{ mm}^2$
C_0	$0,531 \text{ pF}$
ΔC	$0,066 \text{ pF}$
$\Delta(\Delta C)$	$1\% \cdot \Delta C$
w_0	$50 \text{ } \mu\text{m}$
B	$300 \text{ } \mu\text{m}$
ΔB	$1 \text{ } \mu\text{m}$

Tabelle 3.2: Werte zur Berechnung des Fehlers von w_0

reduziert ist.

$$C_0 + \Delta C \approx \epsilon_0 \frac{d \cdot a}{B - \frac{2}{3} w_0} \quad (3.28)$$

Auflösen nach w_0 liefert

$$w_0 \approx \frac{3}{2} B \left(1 - \frac{C_0}{C_0 + \Delta C} \right). \quad (3.29)$$

Wenn man für C_0 die Definition aus Gleichung 3.25 einsetzt und eine lineare Fehlerfortpflanzung annimmt, ergibt sich

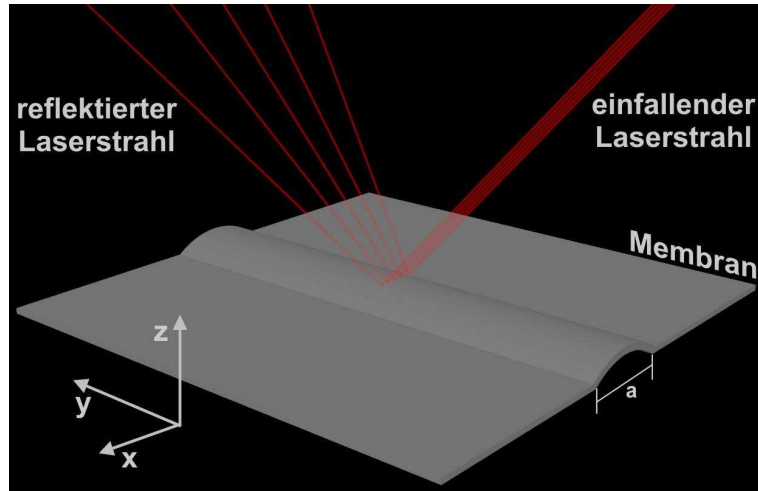
$$\Delta w_0 = \frac{3}{2} \cdot \frac{B^2}{(\epsilon_0 d a + \Delta C \cdot B)^2} \left(\Delta C \cdot \left(2 \cdot \frac{\epsilon_0 d a}{B} + \Delta C \right) \cdot \Delta B \right. \\ \left. + \epsilon_0 d a \cdot \Delta(\Delta C) + \epsilon_0 \Delta C \cdot \Delta(d \cdot a) \right), \quad (3.30)$$

wobei Δw_0 , ΔB , $\Delta(\Delta C)$ und $\Delta(d \cdot a)$ die Fehler der jeweiligen Größen sind. Wenn man die Werte aus Tabelle 3.2 benutzt, so ergibt sich der maximale Fehler zu

$$\Delta w_0 = (0,3 + 0,4 + 0,4) \text{ } \mu\text{m} = 1,1 \text{ } \mu\text{m}, \quad (3.31)$$

wobei die drei Summanden denen aus Gleichung 3.30 entsprechen. Da die drei Fehler unabhängig voneinander sind, ist der zu erwartende Fehler kleiner.

Man erkennt an dieser Fehleranalyse, dass die Genauigkeit der Höhenbestimmung davon abhängt, wie genau der Kapazitätsabstand B bekannt ist. Typischerweise liegt B in der Größenordnung von $0,3 \text{ mm}$. Die in Tabelle 3.2 angegebene Genauigkeit von $1 \text{ } \mu\text{m}$ liegt gerade unterhalb dessen, was durch mechanische Messverfahren konventionell erreichbar ist. Für optische Verfahren sind Abstände von $0,3 \text{ mm}$ ebenfalls schwer zu messen. Aus diesem Grund kommt eine zweite Methode zur Bestimmung der Höhe einer Membran zum Einsatz, die im Folgenden vorgestellt wird.

**Abbildung 3.13**

Prinzip der optischen Methode: Ein Laserstrahl, der in (0,1,1)-Richtung einfällt, rastert in x-Richtung über die Probe. Durch die Wölbung der Membran widerfährt ihm bei der Reflexion eine Ablenkung in x-Richtung, die durch einen positionssensitiven Detektor messbar ist.

Optische Methode

Abbildung 3.13 zeigt das Prinzip der optischen Methode. Ein Laserstrahl, der im 45°-Winkel auf die Mitte der Membran fällt, rastert in x-Richtung über die Wölbung der Membran. Durch die Auslenkung der Membran widerfährt dem Laserstrahl eine Ablenkung in x-Richtung, die durch einen positionssensitiven Detektor messbar ist. Dabei ist der Detektor so aufgestellt, dass alle Laserstrahlen, die von einer flachen Membran reflektiert werden, senkrecht auf die Detektorebene fallen. Ein um x parallel verschobener Laserstrahl trifft dann den Detektor an der Stelle X [167]

$$X = x - \sqrt{2} d \cdot \frac{d}{dx} w(x), \quad (3.32)$$

wobei d der Abstand zwischen den Auftreffpunkten des Laserstrahls auf der (flachen) Membran und auf dem Detektor, und $w(x)$ das Auslenkungsprofil in der Mitte der Membran ist. Für die zur y-Achse um 45° gekippte y-Koordinate des Detektors gilt [167]

$$Y = d \cdot \left(\frac{d}{dx} w(x) \right)^2 - \sqrt{2} \cdot w(x). \quad (3.33)$$

Für den Fall einer parabolischen Membran wie von Gleichung 3.24 beschrieben, wird Gleichung 3.32 zu

$$X = x \left(1 + 16 \cdot \frac{d \cdot w_0}{\sqrt{2} a^2} \right). \quad (3.34)$$

Der Strahlversatz x wird durch einen rotierenden Glaskubus erzeugt. Daher ist x keine direkt zugängliche Messgröße. Sie ist durch den Winkel des Glaskubus α parameterisiert. Dann wird Gleichung 3.34 zu

$$X(\alpha) = x(\alpha) \cdot \left(1 + 16 \cdot \frac{d \cdot w_0}{\sqrt{2} a^2} \right). \quad (3.35)$$

$X(\alpha)$ ist durch eine Kalibrierung mit einer flachen Membran einfach zu ermitteln. Trägt man für eine gekrümmte Membran X gegen x in Einheiten von α auf, so ist die Steigung m des Graphen

$$m = 1 + 16 \cdot \frac{d \cdot w_0}{\sqrt{2} a^2}. \quad (3.36)$$

Um die Größe d präzise zu bestimmen, kann das Messverfahren selbst verwendet werden, wenn definierte Proben zur Kalibrierung vorliegen. Da es wesentlich einfacher ist, zylinderförmige Kalibrationsproben anstelle von parabelförmigen herzustellen, muss Gleichung 3.32 für folgendes Auslenkungsprofil gerechnet werden:

$$w(x) = \sqrt{R^2 - x^2} - \sqrt{R^2 - \frac{a^2}{4}} \quad (3.37)$$

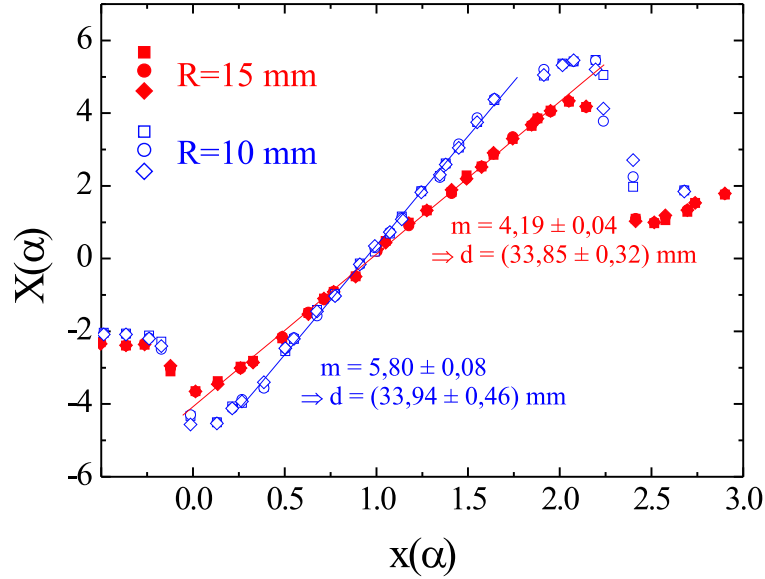
Dabei ist R der Radius des Zylinders. Einsetzen in Gleichung 3.32 liefert für $x \ll R$

$$X = x \left(1 + \sqrt{2} \cdot \frac{d}{R} \right). \quad (3.38)$$

Abbildung 3.14 zeigt typische Kalibrierkurven für zwei verschiedene Radien R . Eine Auswertung analog zu Gleichung 3.36 liefert für Gleichung 3.38 Werte für den Parameter d . Damit kann dann über Gleichung 3.36 die Höhe der Membran w_0 ermittelt werden.

3.3.4 Aufbau des Bulge Testers

Nach der bisherigen theoretischen Beschreibung des Messverfahrens werden in diesem Abschnitt die technischen Aspekte diskutiert.

**Abbildung 3.14**

Kalibrierung der optischen Methode: Für zwei verschiedene Kalibrierproben mit unterschiedlichen Radien (blau: $R = 10$ mm; rot: $R = 15$ mm) werden die Messdaten in Einheiten des Parameters α dargestellt. Im äußeren Bereich trifft der Laserstrahl neben die Kalibrierprobe auf einen Spiegel. In der Mitte wurden die Daten linear gemäß Gleichung 3.38 gefittet.

Die Kammern

Der in Abbildung 3.15 gezeigte Messapparat wurde im Rahmen dieser Arbeit konzipiert, konstruiert und implementiert. Auf dem linken Foto ist die äußere Kammer abgebildet. Sie besteht aus einem Zylinder, an dessen Oberseite ein 200 mm-Flansch angebracht ist, durch den die innere „Bulge-Kammer“ (rechtes Foto) eingeführt wird. Am unteren Ende ist eine Turbopumpe angeschlossen, die einen Druck bis 10^{-6} mbar erzeugt. In der Mitte des Zylinders sind zwei weitere Flansche angebracht. Der eine bietet mit einem Fenster die Möglichkeit der visuellen Kontrolle des Inneren der Kammer; der andere stellt eine Verbindung zur Bulge-Kammer her. Diese Verbindung wird benötigt, um beide Kammern simultan evakuieren zu können. Es stehen zwei Ventile zur Verfügung, um diese Verbindung nach dem Evakuieren trennen zu können.

An diesem Verbindungsstück sind weitere blindgeflanschte Anschlüsse für zukünftige Erweiterungen vorgesehen. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit war

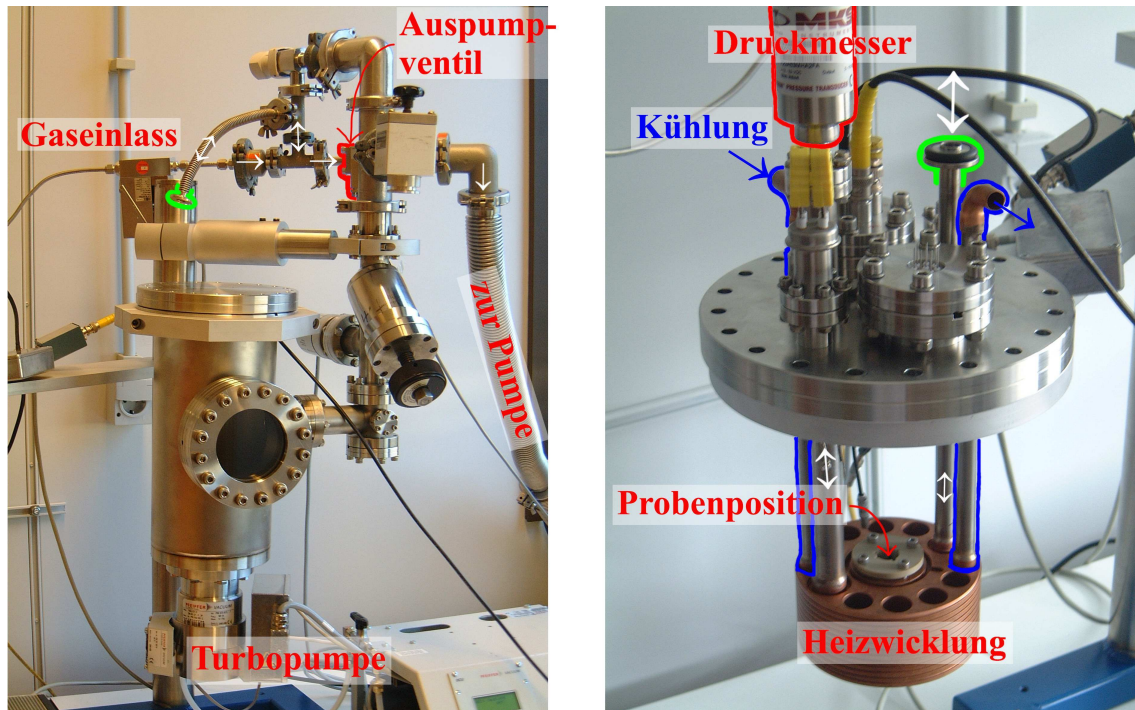


Abbildung 3.15

Fotos des Bulge Testers: Auf dem linken Bild ist die äußere Kammer abgebildet, in die von oben die Bulge-Kammer (rechtes Foto) eingeführt wird.

es stets erforderlich, dass der Druck in der äußeren Kammer geringer als 10^{-4} mbar war. Es ist jedoch denkbar, dass die äußere Kammer während zukünftiger Experimente gasgefüllt sein soll. Dann können die freien Flansche für einen Gaseinlass, ein Überdruckventil und einen Druckmesser benutzt werden. Die gesamte Apparatur ist für Gasdrücke bis 5 bar ausgelegt, wenn oberhalb von 1 bar die Turbopumpe entfernt wird.

Die Bulge-Kammer ist durch vier Stahlrohre an einem 200 mm Flansch befestigt. Von diesen Rohren dienen zwei als Ein- und Ablass der Kühlung und zwei bieten Zugänge zum Inneren der Bulge-Kammer. Durch diese kann der Gasdruck im Inneren der Kammer zum einen reguliert und zum anderen gemessen werden. Die Rohre sind aus Stahl gefertigt, um eine möglichst schlechte Wärmeableitung der Bulge-Kammer zu gewährleisten, wenn diese geheizt oder gekühlt wird. Neben den Durchführungen für die vier Stahlrohre befinden sich vier BNC-, zwei Typ-K Thermoelement-, acht Spannungs- und zwei Stromdurchführungen in dem 200 mm Flansch.

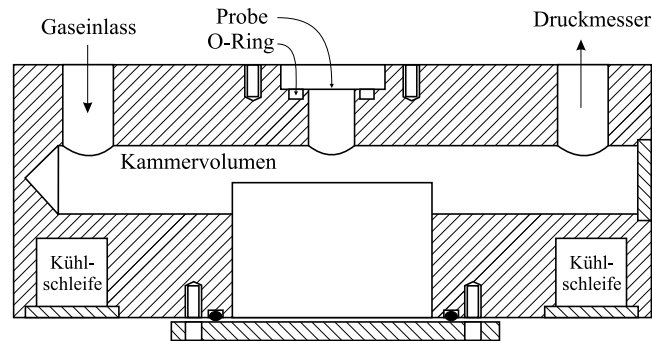


Abbildung 3.16: Zeichnung der Bulge-Kammer

Die Bulge-Kammer selbst besteht aus einem Kupferblock, der gemäß der Zeichnung in Abbildung 3.16 gefertigt wurde. Man erkennt im Inneren der Kammer zwei getrennte Hohlräume. Am unteren Ende außen befindet sich die Kühlschleife und in der Mitte mit Öffnungen nach oben und unten und mit Verbindung zu Gasversorgung und Druckmesser die eigentliche Bulge-Kammer. Während in der rechteckigen Öffnung auf der Oberseite die Probe mit einem O-Ring gegen die Kammer abgedichtet wird, ist die untere Öffnung für die rückwärtige Kontaktierung der Membran vorgesehen (siehe Abschnitt 3.3.5 unter Resonanzmessung).

Druckregelung

Um den Druck in der inneren Kammer präzise einstellen zu können, wurde ein Druckregelkreis entwickelt. Die Herausforderung liegt darin, ein System zu implementieren, das den Druck über vier Größenordnungen von 0,5 mbar bis 5 bar mit einer Genauigkeit von 0,5 mbar regelt. Da Steuerventile und Massenflussregler nur eine Genauigkeit von 1-2% haben und die kleinste Öffnung bzw. der kleinste mögliche Fluss 2% des Maximalwertes⁴ ist, würde die Regelung nur eines der beiden Geräte einen dynamischen Bereich über nur knapp zwei Größenordnungen erlauben.

Daher wurde der in Abbildung 3.17 schematisch dargestellte Durchfluss-Regelkreis implementiert. Mit einem Druckmessgerät, das mit einer Genauigkeit von 0,5 mbar Drücke bis zu 5 bar messen kann, wird der Druck in der Bulge-Kammer gemessen. Das analoge Messsignal wird von einem Computer eingelesen, der ebenso den Massendurchflussregler und das Absperrventil steuert.

Das Absperrventil wird von einer selbst entwickelten Treiberelektronik gesteuert, die ein pulswidenmoduliertes Signal erzeugt. Dies ist notwendig, um die Hyste-

⁴Diese Angabe ist gemäß der Herstellerspezifikation – in Grenzfällen sind auch Einstellungen von 1% möglich.

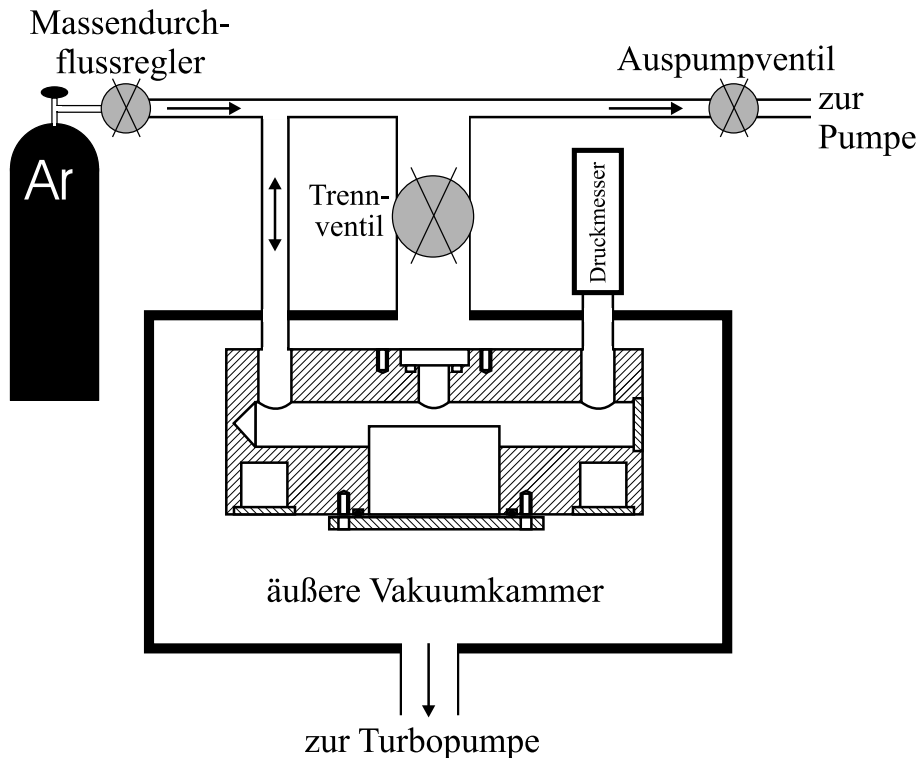


Abbildung 3.17

Schematische Darstellung des Druckregelkreises: Mit dem Druckmesser wird der Druck in der Bulge-Kammer gemessen. Der Messrechner liest das Signal aus und regelt den Druck durch Ansteuerung des Massendurchflussreglers und des Auspumpventils.

rese des Magnetventils zu kompensieren. Im Rahmen einer Diplomarbeit [168] wurde eine Wertetabelle aufgestellt, die Gleichgewichtsdrücke nicht-linear mit den Ventilstellungen verknüpft. Der Druckregelkreis, der Teil der Messsoftware ist, liest diese Tabelle aus und steuert die Treiberelektronik des Auspumpventils entsprechend an. Dieser Mechanismus erinnert an einen Proportionalregler, der im vorliegenden Fall allerdings nicht proportional ist, weil die Wertetabelle nicht linear ist.

Der Massendurchflussregler wird von einem PID-Regler gesteuert, der als Teil der Messsoftware implementiert ist. Dabei ist genau wie bei der Ansteuerung des Auspumpventils der Proportionalanteil nicht linear. Eine Erschwernis liegt darin, dass beim ersten Öffnen des Massendurchflussreglers auf einen kleinen Fluss (ca. 1% des Maximalwertes) das verwendete Magnetventil in diesem Gerät nicht reibungslos öffnet. Dadurch übersteuert der interne Regelkreis, um den vom Computer vorgegebenen Sollfluss zu erreichen. Das führt dann zu einer ruckartigen Erhöhung des

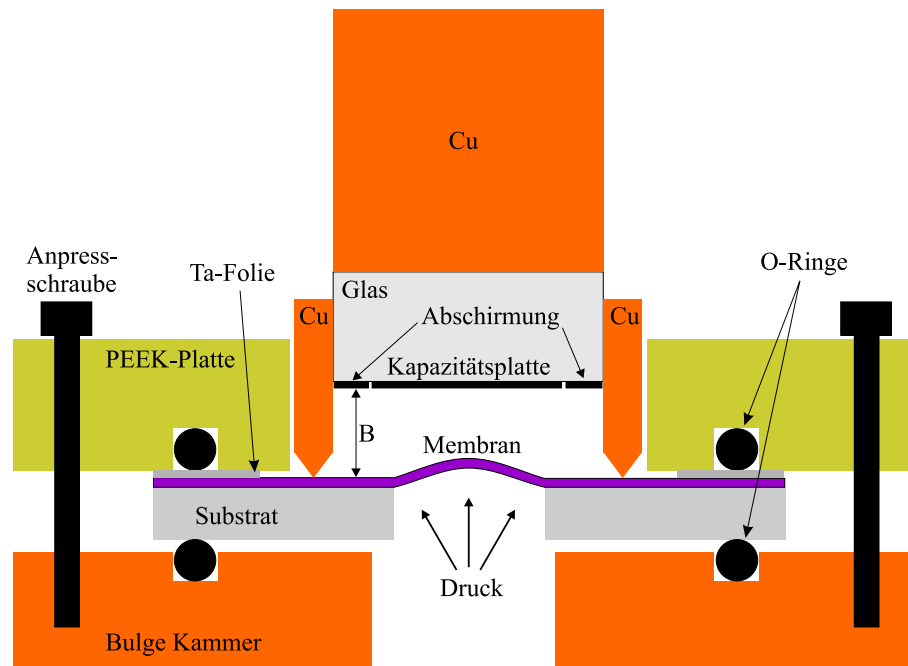


Abbildung 3.18
Schematische Darstellung der Kapazitätsmethode

Drucks auf Werte bis zu 70 mbar. Da dies eine Belastung der Membran ist, wurde ein Startmechanismus entwickelt, der dem Massendurchflussregler zunächst einen Sollwert von 2,5% vorgibt und sofort auf 1% zurückschaltet, sobald ein Druckanstieg in der Kammer gemessen wird. Dadurch wird ein Überschießen des Drucks erfolgreich verhindert.

Implementierung der kapazitiven Methode

Abbildung 3.18 zeigt ein Schema der Implementierung der kapazitiven Methode. Eine Glasscheibe ist mit einem Kupferzylinder beschwert und ruht auf drei kleinen spitz zulaufenden Kupferstangen auf der Probe. Auf der Unterseite dieser Glasscheibe befindet sich eine 100 nm dicke CrNi-Schicht, die so strukturiert ist, dass gegenüber der Membran ein $6 \times 6 \text{ mm}^2$ großer Kontakt liegt, der zusammen mit der Membran die Bulge-Kapazität bildet (vergleiche Abbildung 3.12). Der Rest der CrNi-Schicht dient als Abschirmung und liegt auf dem gleichen Potential wie die Platte in der Mitte, damit die Feldlinien innerhalb des Kondensators möglichst geradlinig verlaufen.

Die Membran selbst wird mit einem O-Ring gegen die Bulge-Kammer abgedichtet. Ein Kunststoffring aus PEEK drückt von oben mit einem O-Ring gleichen

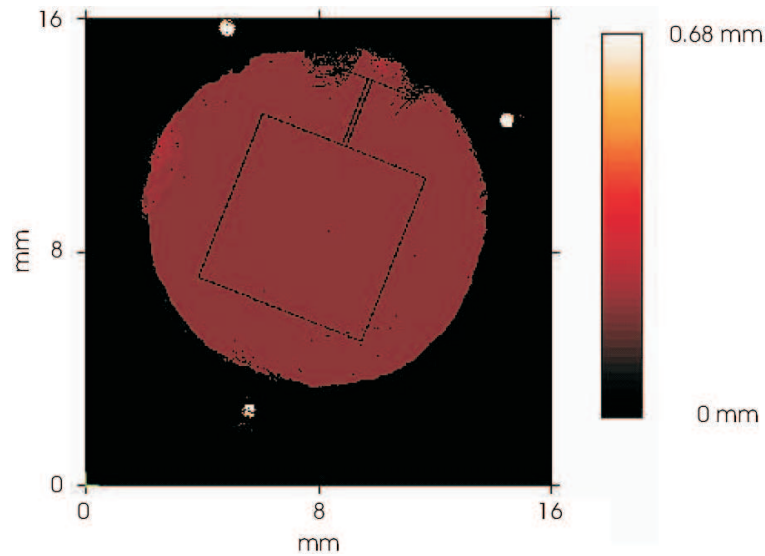


Abbildung 3.19

Optische Messung der Topographie eines Kapazitätsmesskopfes ($B = 485\mu\text{m}$): Die weißen Punkte sind die Spitzen der drei Kupferfüße, auf denen der Messkopf auf der Probe ruht. Ebenfalls zu sehen ist die Strukturierung der CrNi-Schicht für die Kapazitätsplatte. Schwarze Bereiche sind entweder sehr tief oder schlecht reflektierend.

Durchmessers gegen die Probe. So wirken durch die Klemmung keine äußeren Kräfte auf die Membran. Für die elektrische Kontaktierung der Membran dient eine dünne Tantal-Folie, die zwischen die Probe und die oberen O-Ringe gelegt wird. Der Anpressdruck durch den PEEK-Ring sorgt für einen guten elektrischen Kontakt.

Um die Messungen auswerten zu können, muss der Kapazitätsabstand $B \approx 300\mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit von $1\mu\text{m}$ oder besser bekannt sein. Dieses entspricht einer Abweichung von weniger als 1%. Das ist durch mechanische Verfahren sehr schwer zu erreichen. Daher wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [169] ein optisches Verfahren verwendet, bei dem weißes Licht durch eine achromatische Linse auf die Probe fokussiert wird. Dabei wird gerade die Farbe des Lichtes maximal reflektiert, deren Brennweite gerade dem Abstand der Linse zur Probe entspricht. Durch ein Rasterverfahren kann die Topographie der Probe mit einer Genauigkeit von $1\mu\text{m}$ bestimmt werden, wenn B kleiner als $300\mu\text{m}$ ist. Damit die Ebene der Aufsetzpunkte der Kupferstangen parallel zur CrNi-Platte ist, muss iterativ das Profil des Messkopfes gemessen und die Länge der Kupferstangen durch feines Schmirgeln angepasst werden. Abbildung 3.19 zeigt das Ergebnis dieser Prozedur.

Die gute Reproduzierbarkeit und das kleine Rauschen der kapazitiven Methode

erlaubt die Durchführung von Viskositätsmessungen. Wie in Abschnitt 2.2.5 diskutiert, ist es für eine Viskositätsmessung erforderlich, dass die Dehnung der Membran konstant gehalten wird. Das ist mit Hilfe der kapazitiven Methode mit großer Präzision möglich, da kleine Änderungen der Höhe zu einer großen Änderung des Summenstroms führen. So kann, wie im Abschnitt 3.3.5 näher erläutert wird, der Druck so geregelt werden, dass das Kapazitätssignal – und damit die Dehnung der Membran – konstant gehalten wird.

Dagegen ist die kapazitive Methode weniger für die Bestimmung der elastischen Eigenschaften geeignet, da sich herausgestellt hat, dass die Kapazitäten zwischen den Leitungen und Erde, wie z.B. die Kapazität zwischen der Probe und der Kammer, in der Größenordnung der Bulge-Kapazität liegen, deren Bestimmung sich dadurch verkompliziert.

Implementierung der optischen Methode

Zur Messung der Höhe der Membran für die Untersuchung des Spannungs-Dehnungsverhaltens dient die optische Methode. Abbildung 3.20 zeigt eine Zeichnung des optischen Aufbaus. Die gesamte Anordnung ist durch eine Klemmung an den Rohren der Kühlung befestigt. Sie hängt oberhalb der Bulgekammer (Abbildung 3.15, rechts). Zur geometrischen Orientierung ist die Membran schematisch in die Zeichnung eingetragen.

Um die Krümmung der Probe zu messen, wird ein Laserstrahl erzeugt, der wie in Abbildung 3.13 über die Probe rastert. Dazu rotiert direkt hinter dem Laser ein Glaskubus, der einen parallelen Strahlversatz erzeugt. Ein Spiegel, der um zwei Achsen gekippt werden kann, lenkt den Strahl im 45° -Winkel auf die Probe, wo der Strahl reflektiert wird und anschließend auf den Detektor fällt.

Da eine gekrümmte Membran Linsenwirkung hat, ist es notwendig, dass der Laserstrahl einen möglichst kleinen Durchmesser besitzt, da sonst eine zu große Fläche des Detektors beleuchtet wird. Eine *kleine* Aufweitung des Laserstrahls durch die Reflexion an der Probe beeinflusst die Messung nicht, da der Detektor das Zentrum des beleuchteten Bereichs misst. Um den Laserstrahl in diesem Sinn formen zu können, wird eine Lochblende aus einem gestanzten Aluminiumblech und eine Linsenoptik direkt am Laser verwendet. Es zeigt sich, dass ein Blendendurchmesser von wenigen Zehntel Millimeter und eine Fokussierung des Laserstrahls auf einen Ort zwischen Probe und Detektor zu guten Ergebnissen führt.

Um eine Auswertung gemäß Gleichung 3.36 durchführen zu können, muss der Abstand d zwischen der Membran und dem Detektor bekannt sein. Da eine genaue geometrische Längenmessung wegen des unzugänglichen Bauraums schwierig ist, bietet sich eine Bestimmung von d mit Kalibrierproben an. Am einfachsten und

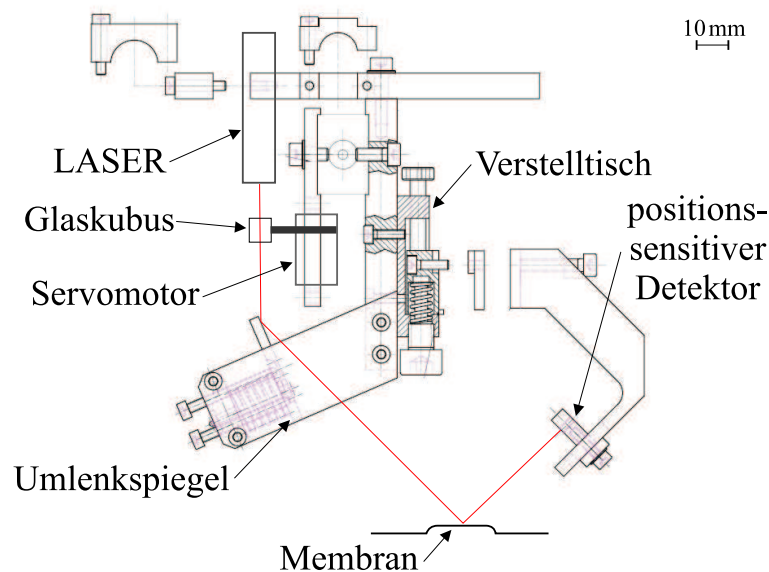


Abbildung 3.20

Schematische Darstellung der optischen Methode: Der Laserstrahl wird von einem rotierenden Glaskubus parallel versetzt und rastert über die Probe. Die Krümmung der Membran erzeugt eine Ablenkung senkrecht zur Bildebene, die vom Detektor gemessen werden kann.

genauesten können zu diesem Zweck Zylinderausschnitte hergestellt werden, wie in Abbildung 3.21 zu sehen ist. Abbildung 3.14 zeigt das Ergebnis einer solchen Kalibrationsmessung.

Alle tragenden Teile des Aufbaus sind aus Kupfer gefertigt. Da der optische Aufbau lediglich am Einlass der Kühlung thermischen Kontakt hat und da Kupfer ein guter Wärmeleiter ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Aufbau immer die gleiche Temperatur hat (nämlich die des Kühlmittels). Das ist wichtig, da eine thermische Verformung zu einer Verfälschung der Messung führen würde. Wenn bei Temperaturen oberhalb von 200°C gemessen werden soll, sollten beidseitig polierte Edelstahlbleche zwischen dem optischen Aufbau und der Bulge-Kammer angebracht werden. Bei der Konstruktion wurde darauf geachtet, dass hinreichend Bauraum dafür vorhanden ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings nur bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 150°C gearbeitet. In diesem Temperaturbereich ist der Wärmeübertrag von der Bulge-Kammer auf den optischen Aufbau zu vernachlässigen.

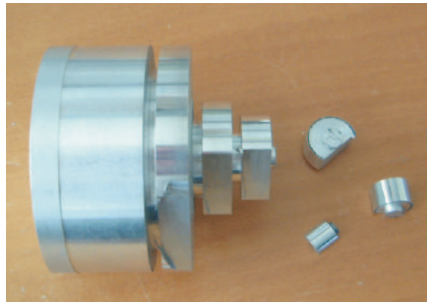


Abbildung 3.21

Um Kalibrationsproben für die optische Methode herzustellen, wurde ein Aluminiumzylinder auf verschiedene Radien gedreht. Anschließend wurden die Oberflächen poliert und die Durchmesser der Zylinder gemessen. Ausschnitte aus diesen dienen als Kalibrationsproben.

Temperaturregelung

Um mechanische Eigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen messen zu können, ist der gesamte Aufbau für den Bereich zwischen -100°C und $+300^{\circ}\text{C}$ ausgelegt. Mit Ausnahme einiger Kabel und Lötkontakte, die bei Bedarf schnell durch Alternativen ersetzt werden können, wurden nur Materialien verwendet, die in diesem Temperaturbereich stabil sind. Begrenzt wird diese Temperaturspanne durch die Spezifikation des O-Rings, der die Probe gegen die Bulge-Kammer abdichtet.

Um Experimente interpretieren zu können, muss die Temperatur der Membran bekannt sein. Da diese extrem dünn ist und daher eine sehr kleine Wärmekapazität hat und der Wärmefluss von der Membran zum Silizium wegen der dünnen Querschnittsfläche der Membran ebenfalls klein ist, entspricht die Temperatur der Membran immer der Temperatur des sich in der Bulge-Kammer befindlichen Argons. Da das Argon im Wärmekontakt mit der Bulge-Kammer steht, muss diese komplett auf die für die Membran gewünschte Temperatur gebracht werden. Der Nachteil davon ist, dass wegen der großen Wärmekapazität der Bulge-Kammer nur langsame Temperaturänderungen möglich sind. Andererseits ist die Messung der Temperatur eines großen Kupferblocks erheblich einfacher als die einer dünnen Membran.

Um die Temperatur ändern zu können, ist ein Heiz-Koaxialkabel in eine Nut gepresst, die außen über den Umfang der Bulge-Kammer läuft. Diese Nut läuft zunächst spiralförmig von oben nach unten und anschließend in einer entgegengesetzten Spirale wieder nach oben. Da Ströme von bis zu 3 A bei Spannungen bis zu 230 V durch den Heizdraht fließen, soll so verhindert werden, dass beim Heizen störende Magnetfelder in der Kupferkammer induziert werden.

Die an dem Heizdraht anliegende Spannung wird von einem Temperaturregler der Firma Omron gesteuert. Als Eingangssignal dient eine Temperaturmessung mit einem Typ-K Thermoelement, das mit einem Abstand von 0,5 cm von dem Heizdraht an der Kupfer-Kammer befestigt ist. Zur Kontrolle ist ein weiteres Thermoelement weiter innen befestigt. Um die Dynamik der Temperaturregelung zu verbessern, verläuft eine Kühlschleife durch die Bulge-Kammer, wie man Abbildung 3.16 entnehmen kann. Je nach gewünschter Minimaltemperatur, kann sie mit Luft, gekühlter Luft oder flüssigem Stickstoff durchströmt werden.

Computersteuerung

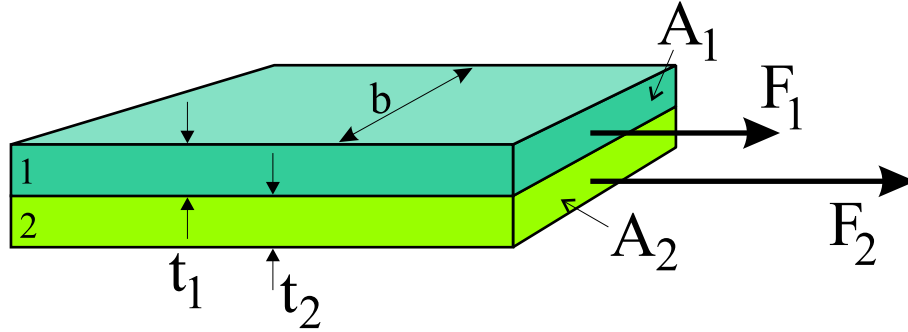
Bis auf die Temperaturkontrolle, die direkt am Temperaturregler eingestellt wird, ist der Bulge-Tester komplett computergesteuert. Es wurden zwei Programme in LabView geschrieben, die den Aufbau für die kapazitive und optische Methode zur Höhenbestimmung steuern. Mit Hilfe dieser Programme ist es möglich, Spannungs-Dehnungs-Kurven aufzunehmen und Viskositätsmessungen durchzuführen. Auf eine ausführliche Darstellung der Software wird an dieser Stelle verzichtet.

3.3.5 Messmodi

Mit Hilfe der Messsoftware sind drei verschiedene Messmodi möglich, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Im ersten Teil wird die Messung von Spannungs-Dehnungs-Kurven am Beispiel von SiN-Membranen erläutert. Diese Messungen sind wichtig, weil bei allen anderen Messungen das SiN als Substrat für die zu untersuchenden Schichten dient. Um durch Messung der Depositionsspannung die Spannungs-Dehnungs-Kurven zu bestätigen, können mit dem Bulge-Tester die Eigenfrequenzen einer Membran gemessen werden. Diese Methode wird im zweiten Abschnitt erläutert. Im letzten Abschnitt wird die Vorgehensweise bei Viskositätsmessungen diskutiert.

Spannungs-Dehnungs-Kurven

Da Membranen für die Messung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens reflektierend sein müssen, werden die durchsichtigen SiN-Membranen mit 15 nm Chrom beschichtet. Dabei wurden die Depositionsparameter für das Chrom so gewählt, dass die Spannung in der Chromschicht minimal ist [170, 171]. Trotzdem muss bei der Auswertung der Spannungs-Dehnungs-Messung berücksichtigt werden, dass es sich um ein Zweischichtsystem handelt.

**Abbildung 3.22**

Bei einem Mehrschichtsystem addieren sich die Kräfte in den einzelnen Schichten zur Gesamtkraft auf, die auf die Membran wirkt. Dadurch mitteln sich die Spannungen in einer Membran gemäß ihrer Schichtdicken t_i .

Obwohl in der Regel nur die Spannung in einer der Schichten – hier die SiN-Schicht – interessant ist, liefert das Messsignal natürlich eine Mittelung über das Gesamtsystem. Da sich die in den einzelnen Schichten wirkenden Kräfte F_i zu der auf die gesamte Membran wirkende Kraft F_{ges} addieren,

$$F_{\text{ges}} = F_1 + F_2, \quad (3.39)$$

gilt für die Spannungen in der Membran

$$\sigma_{\text{ges}} \cdot A_{\text{ges}} = \sigma_1 \cdot A_1 + \sigma_2 \cdot A_2, \quad (3.40)$$

wobei die Namenskonvention gemäß Abbildung 3.22 gilt und sich der Index „ges“ auf die gesamte Membran bezieht. Bei diesem Ansatz wird die Vereinfachung gemacht, dass keine Grenzflächenspannungen auftreten, was bei großen Schichtdicken und insbesondere bei amorphen Materialien legitim ist.

Da die Breite b der Membran für alle Schichten gleich groß ist, können die Querschnittsflächen A_i durch die Schichtdicken t_i ersetzt werden.

$$\sigma_{\text{ges}} \cdot t_{\text{ges}} = \sigma_1 \cdot t_1 + \sigma_2 \cdot t_2 \quad (3.41)$$

Diese Argumentation gilt in gleicher Weise bei Multischichtsystemen. Ebenso können mehrere Schichten zu einer zusammengefasst werden. Das ist hilfreich, wenn z.B. durch Messung die Eigenschaften von SiN+Cr bekannt sind und das Dreischichtsystem SiN+PCM+Cr untersucht werden soll. Dann müssen die Eigenschaften der SiN- und Cr-Schicht nicht detailliert bekannt sein. Es genügt in diesem Fall, die SiN-

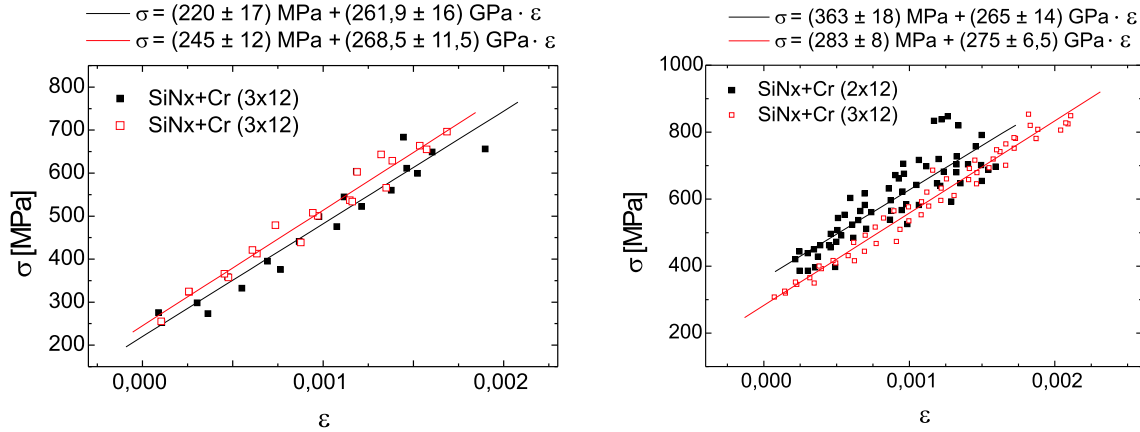


Abbildung 3.23

Spannungs-Dehnungs-Kurven einer SiN+Cr Probe: Links werden zwei unabhängige Messreihen an derselben Probe verglichen, die an unterschiedlichen Tagen von unterschiedlichen Personen mit unterschiedlichem Detektorabstand d gemessen wurden. Rechts werden Daten unterschiedlicher Geometrie gegenübergestellt. Man erkennt, dass die Werte für Y_{pl} bei allen vier Messungen im Rahmen des Fehlers übereinstimmen. Die unterschiedlichen Werte für die Depositionsspannungen werden mit verschiedenen Depositionsbedingungen erklärt.

und Cr-Schicht als eine Schicht mit den gemessenen Eigenschaften, d.h. Summe der Einzelschichtdicken und Gesamtspannung, anzunehmen.

Die Dehnung ist im Gegensatz zur Spannung für das Gesamtsystem genauso groß wie für jede einzelne Schicht. Daher gilt analog zu Gleichung 3.41 für den Elastizitätsmodul E im linear-elastischen Bereich

$$E_{\text{ges}} \cdot t_{\text{ges}} = E_1 \cdot t_1 + E_2 \cdot t_2. \quad (3.42)$$

Bei den untersuchten SiN+Cr-Membranen beträgt die Schichtdicke des SiN 200 nm. Damit ist sie mehr als zehnmals so groß wie die Schichtdicke des Chroms (15 nm). Da das Chrom außerdem nur eine kleine Depositionsspannung besitzt, wird die Chromschicht nur beim Einfluss der Schichtdicke auf die Spannung im SiN berücksichtigt.

$$\sigma_{\text{ges}} = \frac{t_{\text{SiN}}}{t_{\text{ges}}} \cdot \sigma_{\text{SiN}} \quad (3.43)$$

In Abbildung 3.23 sind die y-Achsen entsprechend korrigiert. Diese zwei Diagramme zeigen Spannungs-Dehnung-Kurven, bei denen die Krümmung der Membran

optisch gemessen wurde. Diese vier unter unterschiedlichen Bedingungen aufgenommenen Messungen stimmen nicht nur untereinander überein, sondern auch mit vorhergehenden Messungen [168]. Zur Überprüfung der Messungen wurden an den gleichen Proben Referenzmessungen von Dennis Music am Institut für Materialchemie (MCH) durchgeführt. Der so durch Nano-Indention ermittelte Wert für Y_{pl} beträgt (265 ± 20) GPa, was in hervorragender Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werten liegt.

Der Literaturwert von Youngs Modul für dünne SiN-Schichten variiert mit der verwendeten Depositionsmethode. Für SiN-Filme, die wie die in dieser Arbeit verwendeten mit LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) hergestellt wurden, werden 222 GPa [162], 230-265 GPa [172], 250-265 GPa [173] und 280-290 GPa [174] für Youngs Modul veröffentlicht. Um diese Werte mit den Werten aus Abbildung 3.23 für Y_{pl} vergleichen zu können, müssen sie durch $1 - \nu^2$ geteilt werden (siehe Gleichung 2.42). Wie für einen keramischen Werkstoff typisch, liegt der Wert für die Poissonzahl ν in der Nähe von 0,3. In [162] wurde er zu 0,28 bestimmt. Y_{pl} ist für SiN also 8,5% größer als Youngs Modul.

Der im Rahmen dieser Arbeit gemessene Wert für SiN liegt also bei (247 ± 6) GPa und damit innerhalb der Streuung der Literaturwerte.

Resonanzmethode

Neben dem Vergleich mit Literaturwerten und Referenzmessungen mit anderen Methoden an den gleichen Proben ist die Messung der Depositionsspannung σ_0 ein guter Konsistenztest. Das ist vor allem deshalb der Fall, weil die Depositionsspannung extrem stark mit der verwendeten Depositionsmethode und deren Parametern variiert. In der Literatur finden sich für die Depositionsspannung einerseits Werte bis in den GPa-Bereich [173], andererseits wird sogar von Druckspannungen berichtet [175]. Wie man Abbildung 3.23 entnimmt, schwanken die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte für σ_0 stärker als die ermittelten Fehler erlauben. Daher müssen, z.B. durch unterschiedliche Auftreffwinkel oder Temperaturen während der Deposition, die Depositionsparameter der einzelnen Proben variiert haben.

Wesentlich aussagekräftiger als ein Vergleich der Depositionsspannung mit Literaturwerten ist daher die Messung der Depositionsspannung mit einer anderen Methode an derselben Probe. Dies leistet die Resonanzmethode, die in dieser Arbeit zu dem Zweck benutzt wurde, die anderen beiden Methoden auf Konsistenz zu überprüfen. Dieses ist möglich, weil mit ihr ohne eine Höhenmessung die Eigenfrequenz einer Membran bestimmt werden kann. Bei diesem Verfahren wird die Membran zu

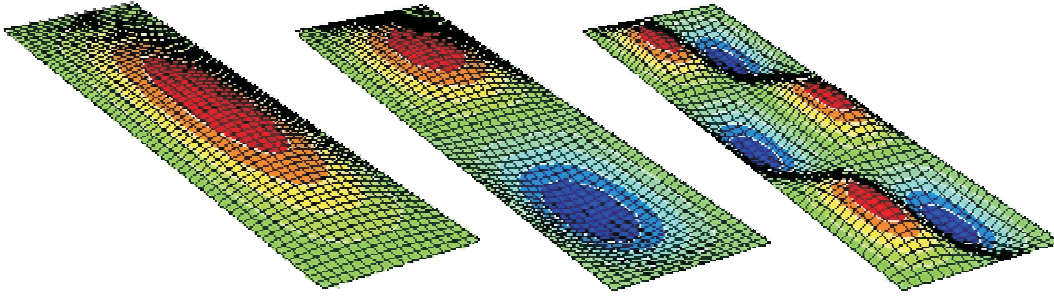


Abbildung 3.24

Schwingungsmoden langer Membranen: Von links nach rechts ist farbkodiert die Auslenkungsamplitude der (1,1), (1,2) und (2,3) Mode dargestellt.

Schwingungen angeregt und die Amplitude gemessen. Aus der Resonanzfrequenz

$$f_{nm} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma_0}{\rho} \left[\left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{n}{b} \right)^2 \right]} \quad (3.44)$$

kann dann die Depositionsspannung σ_0 bestimmt werden, wenn die Dichte ρ und die Seitenlängen a und b der Membran bekannt sind. $n, m > 0$ sind die Modenummern. Abbildung 3.24 zeigt einige Beispiele für Schwingungsmoden langer Membranen.

Eine Elektrode, die dazu dient die Membran zu einer Schwingung anzuregen (siehe Abbildung 3.25), wird rückseitig mit Hilfe einer Mikrometerschraube bis auf ca. $100 \mu\text{m}$ an die Membran herangefahren. Durch das Anlegen einer Wechselspannung U

$$U = U_0 + U_1 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.45)$$

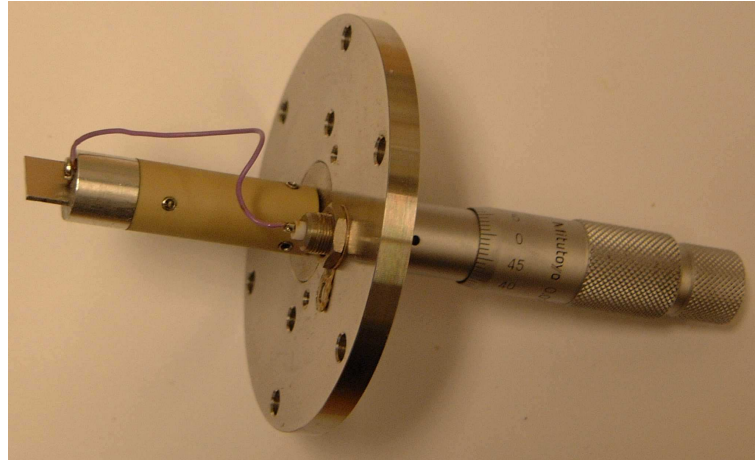
wirkt elektrostatisch die Kraft F auf die Membran

$$F = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 A}{d^2} \cdot U^2, \quad (3.46)$$

wobei A die der Membran zugewandte Fläche der Elektrode und d der Elektroden-Membran-Abstand ist. Einsetzen von Gleichung 3.45 in Gleichung 3.46 liefert

$$F = \frac{\epsilon_0 A}{2d^2} \left[U_0^2 + \frac{U_1^2}{2} + 2 \cdot U_0 U_1 \cdot \sin(\omega t) - \frac{U_1^2}{2} \cdot \cos(2\omega t) \right]. \quad (3.47)$$

Man beachte, dass die anregende Kraft eine Komponente mit der Frequenz ω und eine weitere mit der Frequenz 2ω besitzt.

**Abbildung 3.25**

Diese Elektrode wird in die untere Öffnung der Bulge-Kammer eingeführt. Mit Hilfe der Mikrometerschraube kann die Elektrode bis auf $100\,\mu\text{m}$ an die Membran herangefahren werden.

Die Schwingung der Membran wird mit Hilfe des Kapazitätsmesskopfes gemessen. Abbildung 3.26 zeigt das Schema der Messung. Während der Strom, der durch den von Elektrode und Membran gebildeten Kondensator fließt, die Membran zur Schwingung bei ω und 2ω anregt, wird der Strom, der durch den von Membran und Kapazitätsplatte gebildeten Kondensator fließt, vom Lock-in gemessen. Da dort keine Wechselspannung anliegt, ist nur die schwingende Membran eine Ursache für eine periodische Bewegung von Ladungen. Daher ist das Lock-in Signal proportional zur Amplitude der Schwingung

$$I(\omega t) = U_F \cdot \frac{dC(\omega t)}{dt}. \quad (3.48)$$

Der bei der Frequenz ω vom Frequenzgenerator erzeugte Strom fließt nicht komplett über die Membran Richtung Erde ab, sondern teilweise durch den Lock-in und erzeugt ein Störsignal⁵. Daher ist es sinnvoll, den Lock-in im 2F-Modus zu betreiben, in dem er mit der doppelten Referenzfrequenz misst und nicht vom Primärsignal gestört wird.

An Gleichung 3.48 erkennt man, dass das Messsignal zum einen zur Spannung U_F und zum anderen zu der Amplitude der Schwingung proportional ist, die wiederum

⁵Das ist insbesondere der Fall, wenn der Widerstand R und die Batterie U_F alternativ zwischen Membran und Erde geschaltet sind. Das kann sinnvoll sein, um das Rauschen im Lock-in zu verringern.

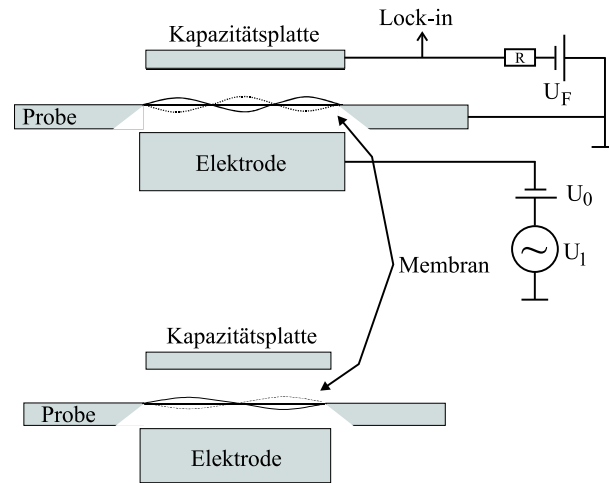


Abbildung 3.26

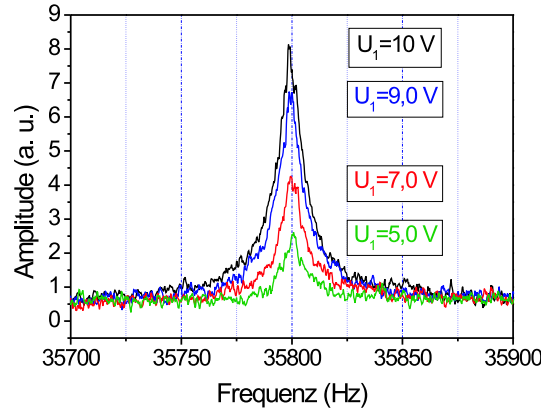
Schema der Resonanzmessung: Oben ist eine ungeradzahlige Mode und unten eine geradzahlige Mode abgebildet. Da der mittlere Abstand zwischen der Membran und der Kapazitätsplatte während der Schwingung konstant ist, wenn die Schwingungsmoden eine geradzahlige Komponente hat, ist eine Resonanz nur bei ungeradzahligen Moden messbar.

von der Amplitude der anregenden Spannung abhängt. Um ein klar erkennbares Resonanzverhalten messen zu können, haben sich Spannungen von $U_0 = 10 \text{ V}$, $U_1 = 18 \text{ V}$ und $U_F = 40 \text{ V}$ und ein Widerstand $R = 1 \text{ M}\Omega$ bewährt. Außerdem sollte der Abstand d der Elektrode von der Membran klein sein ($d \approx 100 \mu\text{m}$), da die anregende Kraft proportional zu $1/d^2$ ist. Dabei muss allerdings mit großer Vorsicht gearbeitet werden, da der Kontakt von Elektrode und Membran nicht nur die Messung, sondern auch die Membran zerstören kann.

Abbildung 3.27 zeigt eine Resonanzkurve der (1,1) Mode. Aus der gemessenen Eigenfrequenz von $35,8 \text{ kHz}$ lässt sich mit Hilfe von Gleichung 3.44 die Spannung in der Membran zu $(226,9 \pm 4,5) \text{ MPa}$ bestimmen. Das ist in guter Übereinstimmung mit den optischen Messungen aus Abbildung 3.23.

Viskositätsmessung

Wenn die elastischen Eigenschaften eines Materials bekannt sind, können Viskositätsmessungen durchgeführt werden. Dazu muss die Änderung der Spannung einer Membran gemessen werden, während die Dehnung konstant gehalten wird. Diese

**Abbildung 3.27**

Typische Resonanzmesskurve einer SiN-Membran mit einer 10 nm dicken Aluminiumschicht: Bei einer genaueren Betrachtung erkennt man die erwartete quadratische Abhängigkeit der Schwingungsamplitude von der Spannung U_1 .

Randbedingungen sind im Abschnitt 2.2.5 diskutiert worden. Dort wurde für eine Einzelschicht folgender Zusammenhang hergeleitet (Gleichung 2.54):

$$\frac{\sigma}{2\sqrt{3} \cdot \eta} + \frac{\dot{\sigma}}{Y_{pl}} = 0. \quad (3.49)$$

Bei einer Messung an einem Phasenwechselmedium (Index: PC) muss also die Zeitabhängigkeit der Spannung

$$\sigma_{PC} = \sigma_{PC}^0 \cdot f(t) \quad (3.50)$$

gemessen werden, wobei $f(t)$ die Zeitabhängigkeit beschreibt (siehe Gleichung 2.55, 2.65 und 2.66), die gemessen werden soll. Der obere Index 0 bezeichnet im Folgenden immer eine Größe zum Zeitnullpunkt, der auf den Beginn des Experiments gelegt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Einzelschichten untersucht. Das Phasenwechselmedium ist immer auf einer 200 nm dicken SiN Schicht deponiert, die als Substrat dient. Daher ergibt sich die gemessene Spannung (Index: ges) immer als der mit den Schichtdicken t_i gewichtete Mittelwert der Einzelschichten (vergleiche mit Abbildung 3.22 und Gleichung 3.41)

$$\sigma_{ges} \cdot t_{ges} = \sigma_{SiN} \cdot t_{SiN} + \sigma_{PC} \cdot t_{PC}, \quad (3.51)$$

wobei sich der Index SiN auf die SiN-Schicht bezieht. Diese Gleichung gilt natürlich ebenso für den Zeitnullpunkt.

$$\sigma_{\text{ges}}^0 \cdot t_{\text{ges}} = \sigma_{\text{SiN}} \cdot t_{\text{SiN}} + \sigma_{\text{PC}}^0 \cdot t_{\text{PC}}. \quad (3.52)$$

Bei den Schichtdicken und bei der Spannung im SiN-Film wurde der obere Index weggelassen, weil diese Größen in guter Näherung zeitunabhängig sind. Einsetzen dieser Gleichungen in Gleichung 3.50 liefert

$$f(t) = \frac{\sigma_{\text{PC}}}{\sigma_{\text{PC}}^0} = \frac{\sigma_{\text{ges}} \cdot t_{\text{ges}} - \sigma_{\text{SiN}} \cdot t_{\text{SiN}}}{\sigma_{\text{ges}}^0 \cdot t_{\text{ges}} - \sigma_{\text{SiN}} \cdot t_{\text{SiN}}}. \quad (3.53)$$

Nach unendlich langer Zeit (oberer Index: ∞) sei die Spannung im Phasenwechselmedium relaxiert. Dann gilt

$$\sigma_{\text{ges}}^\infty \cdot t_{\text{ges}} = \sigma_{\text{SiN}} \cdot t_{\text{SiN}}. \quad (3.54)$$

Es wurden die oberen Indizes für die Schichtdicken und die Spannung des SiN weggelassen. Einsetzen dieses Zusammenhangs in Gleichung 3.53 führt zu

$$f(t) = \frac{\sigma_{\text{PC}}}{\sigma_{\text{PC}}^0} = \frac{\sigma_{\text{ges}} \cdot t_{\text{ges}} - \sigma_{\text{ges}}^\infty \cdot t_{\text{ges}}}{\sigma_{\text{ges}}^0 \cdot t_{\text{ges}} - \sigma_{\text{ges}}^\infty \cdot t_{\text{ges}}}. \quad (3.55)$$

Kürzen von t_{ges} und Einführung der Abkürzung $\Delta\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{ges}}^0 - \sigma_{\text{ges}}^\infty$ liefert

$$f(t) = \frac{\sigma_{\text{PC}}}{\sigma_{\text{PC}}^0} = \frac{\sigma_{\text{ges}} - \sigma_{\text{ges}}^\infty}{\Delta\sigma_{\text{ges}}}. \quad (3.56)$$

Diese Gleichung nach σ_{ges} umgeformt lautet

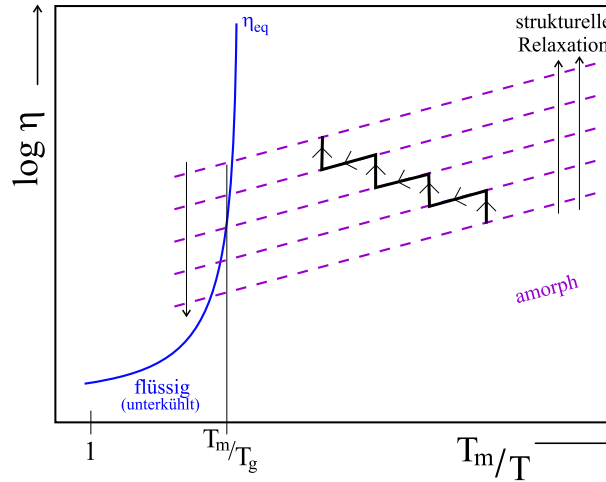
$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{ges}}^\infty + \Delta\sigma_{\text{ges}} \cdot f(t). \quad (3.57)$$

Einsetzen der Zeitabhängigkeit der Viskosität für Zweidefektannihilation (Gleichung 2.69) und Ausnutzung der Proportionalität zwischen der Druckdifferenz p und der Spannung σ_{ges} (siehe Gleichung 3.17) führt zu

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{ges}}^\infty + \Delta p_{\text{ges}} \cdot \exp \left\{ -\frac{Y_{\text{pl}}}{2\sqrt{3} k_b} \ln \left(1 + \frac{k_b}{\eta_0} \cdot t \right) \right\}. \quad (3.58)$$

Die Namenskonvention für die Spannung wurde für die Druckdifferenz p übernommen.

Um die viskosen Eigenschaften zu bestimmen, müssen die Messdaten (p_{ges}) mit dieser Funktion angepasst werden. Dabei sind p_{ges}^∞ , Δp_{ges} , k_b und η_0 die zu verwendenden Parameter. Man sieht, dass k_b , η_0 und Y_{pl} keine unabhängigen Parameter sind. Daher muss Y_{pl} im Vorfeld bekannt sein.

**Abbildung 3.28**

Schema zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität: Während der isothermen Schritte relaxiert der Film. Bei diesem Prozess muss die Energiebarriere $Q_{iso} - Q_{rel}$ überwunden werden.

Zu Beginn des Experiments wird der Druck zügig bis p_{ges}^0 erhöht. Bei der verwendeten Geometrie liegt dieser Wert in der Größenordnung von 100 mbar. Dann wird das Amplitudenverhältnis der beiden Sinusgeneratoren so eingestellt, dass das vom Lock-in-Verstärker gemessene Signal etwa 10-mal so groß ist, wie das Rauschen (Signal im Minimum). Mit diesen Einstellungen ist das Lock-in-Signal sehr sensitiv für kleine Änderungen der Kapazität, die durch das Fließen des Phasenwechselmaterials hervorgerufen werden. Man kann die Druckregelung dem auf dem Messrechner implementierten Regelkreis überlassen, der den Druck so anpasst, dass das Lock-in-Signal konstant bleibt.

Auf diese Art lässt sich die Zeitabhängigkeit der Viskosität in einem Experiment mit konstanter Dehnung bestimmen. Um die Temperaturabhängigkeit zu ermitteln, ist es offensichtlich notwendig, zusätzlich die Temperatur zu variieren. Dabei wird wie in Abbildung 3.28 skizziert vorgegangen. Sie zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und ist ein Ausschnitt von Abbildung 2.10 in Abschnitt 2.2.5, bei der zusätzlich der Pfad einer Messreihe in schwarz eingetragen ist.

Eine Messreihe besteht aus der Wiederholung von zwei verschiedenen Schritten. Im ersten Schritt wird bei einer bestimmten Temperatur die Viskosität bestimmt wie oben beschrieben. Dabei relaxiert diese strukturell zu größeren Werten für η . Im darauf folgenden Schritt wird die Temperatur so schnell erhöht, dass zunächst keine strukturelle Relaxation stattfinden kann. Anschließend wird wieder die Viskosität

gemessen, usw. Diese beiden Schritte finden also auf sehr unterschiedlichen Zeitskalen statt. Während der erste zwischen 30 Minuten und 10 Stunden dauert, muss der zweite in wenigen Minuten abgeschlossen sein.

Auf diese Art können zwar im zweiten Schritt aufgrund der gebotenen Eile keine Messdaten gesammelt werden, dafür liefert aber die Verbindung des letzten gemessenen Viskositätswerts der einen mit dem ersten Viskositätswerts der darauf folgenden Messung die Steigung der unterbrochenen lila Geraden in Abbildung 3.28 und damit einen Wert für die Energiebarriere des Umordnungsprozesses Q_{iso} (siehe Abschnitt 2.2.5).

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Fernfeld-Messplatz und der Bulge-Tester vorgestellt. Mit Hilfe des Fernfeld-Messplatzes kann die Phasenumwandlung submikrometergroßer Bereiche auf der Nanosekunden- bis Millisekunden-Zeitskala durchgeführt und durch die Messung der relativen Reflektivitätsänderung $\Delta R/R$ beobachtet werden. Diagramme, bei denen $\Delta R/R$ gegen die Laserleistung und Pulsdauer aufgetragen ist, heißen PTE-Diagramme und dienen dazu, die Phasenumwandlung zu charakterisieren. Bei der Rekristallisation von wachstumsdominierten Materialien können PTE-Diagramme mit einer erweiterten Kissinger-Analyse ausgewertet werden. Dadurch kann die Aktivierungsbarriere für Wachstum bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Bulge-Tester aufgebaut. Durch eine Druckdifferenz wird eine dünne Membran ausgelenkt. Während die Höhe der Membran ein Maß für die Dehnung des Films ist, kann aus der Druckdifferenz zusammen mit der Höhe der Membran die angelegte Spannung berechnet werden. Es wurden zwei unterschiedliche Methoden implementiert und getestet, um die Höhe der Membran zu messen. Der Bulge-Tester wird im Rahmen dieser Arbeit dazu eingesetzt, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu messen.

Kapitel 4

Ergebnisse

Auf den folgenden Seiten werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nach Legierungen geordnet vorgestellt. Da diese Ergebnisse erst im nächsten Kapitel diskutiert werden, bietet sich hier eine chronologische Reihenfolge an, da so jeweils zu Beginn eines neuen Abschnitts die Wahl der untersuchten Stöchiometrie begründet werden kann.

4.1 Legierungen der pseudo-binären Linie

Als Geburtsstunde der Phasenwechselmedien kann der 1968 von Stanford R. Ovshinsky veröffentlichte Artikel über reversible elektrische Schaltphänomene in ungeordneten Strukturen [177] gelten. In diesem Artikel wird beschrieben, wie sich $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$ reversibel zwischen zwei stark unterschiedlich leitfähigen Zuständen durch Anlegen einer Spannung schalten lässt. Kurze Zeit danach kam die Idee auf, dieses Phänomen zur optischen Datenspeicherung zu benutzen [178, 179].

Auf der Suche nach einer Legierung, die sowohl über Jahre in der amorphen Phase stabil ist, als auch schnell kristallisiert, wurden verschiedene Tellur-Legierungen [180] getestet, bis sich GeTe als geeigneter Kandidat herausstellte [181]. GeTe lässt sich in unter 100 ns kristallisieren, hat aber gleichzeitig eine Kristallisationstemperatur von über 150°C , was Stabilität bei Zimmertemperatur verleiht. Die schnelle Phasenumwandlung wurde mit der Tatsache erklärt, dass GeTe ohne Phasenseparation kristallisiert. Damit korreliert ein niedriges T_g/T_m -Verhältnis von ca. 0,5, was durchaus als außergewöhnlich gelten durfte, da damals die Daumenregel benutzt wurde, dass für Glasbildner $T_g/T_m \approx 2/3$ gilt [104].

Zwei Jahre später schlug eine japanische Gruppe Sb_2Te_3 als Phasenwechselmaterial für die optische Datenspeicherung vor, das ebenfalls recht schnell in ca. $1\ \mu\text{s}$

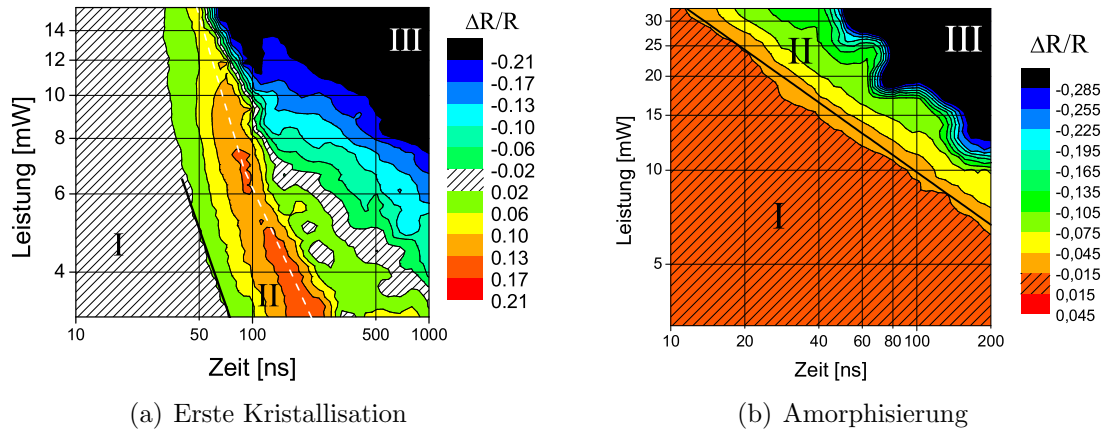


Abbildung 4.1: PTE-Diagramme einer $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ Schicht

kristallisiert, und 10 Jahre in der amorphen Phase stabil ist [182]. Bei dem schnelleren GeTe besteht das Problem, dass die guten Eigenschaften nur für die stöchiometrischen Zusammensetzungen bestehen; kleine Abweichungen der Stöchiometrie (größer 1%) führen zu sehr viel längeren minimalen Kristallisationszeiten, was ein produktionstechnisches Problem ist, da es in der Serienproduktion immer zu kleinen Schwankungen der Stöchiometrie kommen kann [181].

Einen Ausweg bieten die Legierungen auf der pseudo-binären Linie zwischen GeTe und Sb_2Te_3 [134], wovon $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ und $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ einphasige Legierungen bilden. Zusätzlich sei an dieser Stelle $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ erwähnt, das ganz in der Nähe der pseudo-binären Linie liegt und daher mit zu dieser Materialfamilie gehört. Diese Legierungen haben ebenfalls hervorragende Eigenschaften für die optische Datenspeicherung, die sie außerdem bei leichten herstellungsbedingten Schwankungen der Zusammensetzung behalten. Damit waren erstmals Materialien gefunden worden, die für eine technische Anwendung geeignet erschienen. Obwohl heute AgIn-Sb₂Te für die optische Datenspeicherung genutzt wird, ist zur Zeit $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ der erfolversprechendste Kandidat für RAM auf der Basis von Phasenwechselmedien [183, 184, 185, 186].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der Kinetik der ersten Kristallisation und der Rekristallisation an $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ gemacht, die im Folgenden der Reihe nach präsentiert werden.

4.1.1 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$

Abbildung 4.1(a) zeigt ein PTE-Diagramm der ersten Kristallisation eines amorphen Films der Dicke 85 nm von $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert, wird die

relative Reflektivitätsänderung $\Delta R/R$ farbkodiert dargestellt. Sie dient als Maß für den Grad der Phasenumwandlung.

In dem Diagramm sind drei Bereiche zu erkennen. Im ersten Bereich (I) ist $\Delta R/R$ Null. Es fand also keine Phasenumwandlung statt. Im zweiten Bereich (II) weist eine positive relative Reflektivitätsänderung auf eine Kristallisation hin. Die weiße unterbrochene Linie markiert die Grenze zum dritten Bereich (III), wo Ablation stattgefunden hat. Zu Beginn des Ablationsbereichs befinden sich noch positive Werte für $\Delta R/R$, weil die entstandenen Löcher von einem kristallinen Rand umgeben sind, der besser als der amorphe Referenzzustand reflektiert.

Aus Abbildung 4.1(a) lässt sich die minimale Kristallisationszeit für $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ablesen. Der kürzeste Laserpuls, der eine messbare positive Änderung der Reflektivität hervorgerufen hat, war 32 ns lang. Messungen bei Leistungen oberhalb von 14 mW zeigen, dass zwar mit kürzeren Pulsen als 32 ns Löcher geschrieben werden können, dass allerdings keine positive Reflektivitätsänderung erreichbar ist. Die minimale Kristallisationszeit beträgt für $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ also 32 ns.

Bevor die Rekristallisation gemessen und mit der ersten Kristallisation verglichen werden kann, muss die Amorphisierung von $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ untersucht werden. Dazu wurde eine amorphe Schicht in einem Ofen bei 200°C kristallisiert und ein PTE-Diagramm, wie in Abbildung 4.1(b) gezeigt, geschrieben. Es sind wieder drei Bereiche unterscheidbar. Im ersten Bereich (I) fand keine Phasenumwandlung statt, da die maximal erreichte Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes lag. Bei höheren Leistungen und Pulsdauern erkennt man eine negative Reflektivitätsänderung von ca. 15%. In diesem Bereich (II) wurde die Probe lokal amorphisiert. Bei hohen Leistungen und langen Pulsen findet wieder Ablation statt.

Das erste Indiz für eine erfolgreiche Amorphisierung ist, dass die Grenze zwischen den ersten beiden Bereichen entlang einer Isothermen (durchgezogene schwarze Linie) verläuft. Als Beweis für die Amorphisierung dienen normalerweise Rasterkraftmikroskopiemessungen, die sich in diesem Fall allerdings als schwierig erweisen, weil mit der Phasenumwandlung eine Delaminierung des Films vom Substrat einhergeht, die zu mehrere hundert Nanometer hohen Strukturen führt. Dadurch ist es unmöglich, von einer Höhenänderung auf Amorphisierung zu schließen.

Daher dient als Beweis für die Amorphisierung in diesem Fall nur die Reversibilität des Prozesses, also die Rekristallisation, die in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Dafür wurde ein Zweipuls-Experiment durchgeführt, wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert. Es sind vier verschiedene PTE-Diagramme gezeigt für vier Amorphisierungspulse mit unterschiedlicher Pulsdauer. In allen vier Diagrammen lassen sich drei Bereiche unterscheiden: Kein Effekt (I), Rekristallisation (II) und Ablation (III). Im ersten Bereich ist nur der Effekt des ersten Amorphisierungspulses erkennbar. Dabei werden mit zunehmender Amorphisierungspulsdauer immer größere relative Reflektivitäts-

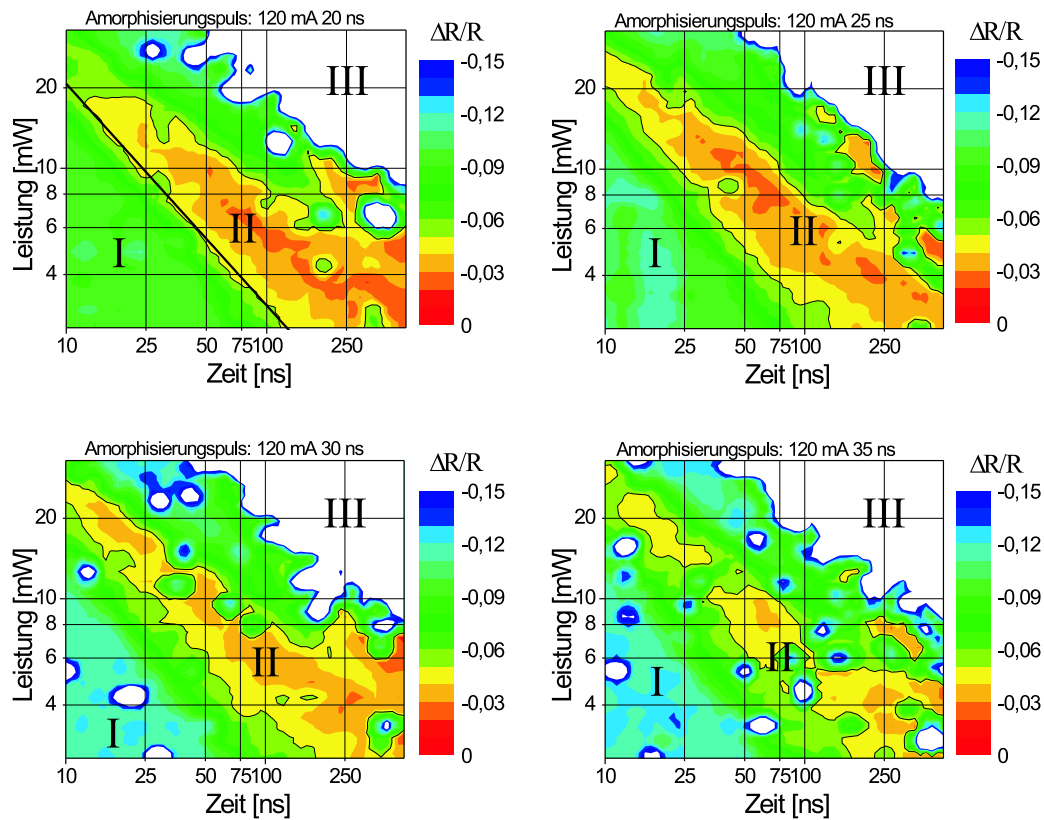


Abbildung 4.2

Rekristallisation einer $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Schicht: Für vier verschiedene Amorphisierungspulse mit jeweils unterschiedlich langer Pulsdauer wurden PTE-Diagramme geschrieben. Die relative Reflektivitätsänderung zwischen vor dem Amorphisierungspuls und nach dem Rekristallisationspuls ist farbkodiert in Abhängigkeit der Parameter des zweiten Pulses dargestellt. Das extrem große Rauschen ist auf die Rauigkeit der benutzten externen Proben zurückzuführen [115].

tätsänderungen gemessen. Dies ist dadurch zu erklären, dass längere Amorphisierungspulse größere amorphe Bits schreiben.

Im zweiten Bereich bedeutet ein verglichen mit dem ersten Bereich größerer Wert für $\Delta R/R$, dass teilweise Rekristallisation stattgefunden hat. Die Tatsache, dass an keiner Stelle der Diagramme ein Wert von Null gemessen wurde, wird auf die lokale Delaminierung zurückgeführt. Diese ist bei kürzeren Amorphisierungspulsen kleiner,

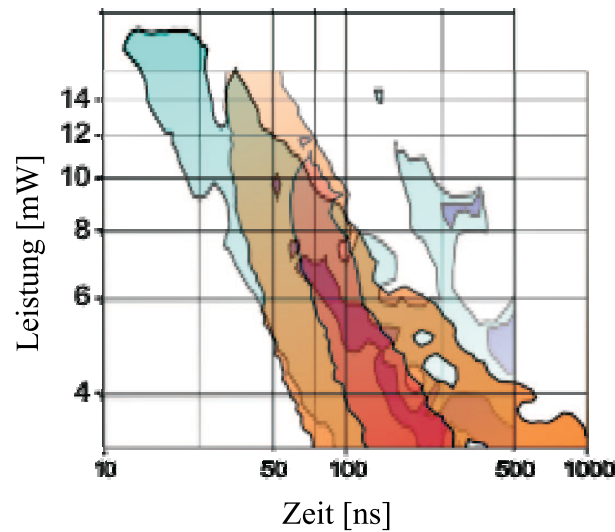


Abbildung 4.3

Dargestellt ist eine Überlagerung von Abbildungen 4.1(a) (orange-rot) und 4.2 (türkis-blau). Dadurch ist ein Vergleich des Kristallisationsverhaltens mit dem Rekristallisationsverhalten von $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ möglich.

was zu einem kleineren Rauschen und einem größeren Maß an Reversibilität führt. In allen vier Diagrammen ist bei der kleinsten untersuchten Zeit von 10 ns Rekristallisation messbar. Wegen des Delaminierungseffekts kann die benötigte Minimalzeit für vollständige Rekristallisation nicht ermittelt werden.

Wenn man vom Rauschen, das durch eine sehr schlechte Qualität der externen Proben erklärt wird [115], und vom Grad der Reversibilität absieht, sind alle vier Diagramme von Abbildung 4.2 identisch. Das bedeutet, dass unabhängig vom Amorphisierungspuls, also unabhängig von der Größe des amorphen Bits, die Rekristallisation immer gleich lange dauert. Das ist typisch für ein nukleationsdominiertes Material. Es lässt sich also folgern, dass bei der Rekristallisation durch die Existenz subkritischer Keime die Inkubationszeit verkürzt wird.

Wie Abbildung 4.3 zeigt, ist dieser Effekt bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ allerdings nicht sehr groß. In dem Diagramm wurden die Abbildungen 4.1(a) (orange-rot) und 4.2 (türkis-blau) übereinander gelegt. Man sieht, dass bei Pulslängen über 50 ns in erster Näherung beide Diagramme identisch sind. Erst bei kürzeren Pulsen macht sich bemerkbar, dass die beiden amorphen Zustände unterschiedlich sind. Die Bildung subkritischer Keime spielt bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ folglich eher eine untergeordnete Rolle.

Vergleicht man weiterhin die vier Diagramme in Abbildung 4.2, so stellt man

fest, dass die amorphen Zustände, die durch die vier unterschiedlich langen Amorphisierungspulse präpariert wurden, sehr ähnlich sein müssen. Tendenziell würde man erwarten, dass sich bei längeren Amorphisierungspulsen mehr subkritische Keime bilden, da bei diesen die Abkühlraten kleiner sind. Daher müsste die Rekristallisation in den Diagrammen mit längeren Amorphisierungspulsen schneller oder vollständiger sein als bei denen mit kürzeren. Offenbar ist eher das Gegenteil der Fall, was bereits durch lokale Delaminierung erklärt wurde.

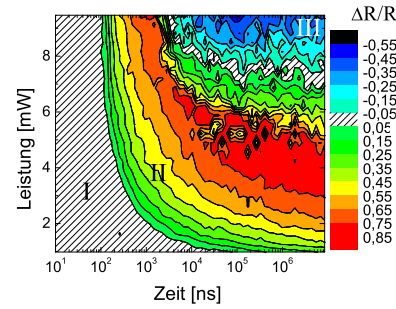
Zusammenfassung

Bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ lässt sich der Beginn der Kristallisation bei 32 ns langen Laserpulsen feststellen. Rekristallisation kann bereits bei den kürzesten untersuchten Puls-längen von 10 ns gemessen werden. Da keine Abhängigkeit der Rekristallisation von der Pulsdauer des Amorphisierungspulses festgestellt werden kann und da sich das Kristallisations- und Rekristallisationsverhalten nur wenig unterscheidet, kann gefolgert werden, dass die Bildung subkritischer Keime während des Abkühlens aus der Schmelze zu keinem großen Effekt führt, und sich die verschiedenen amorphen Zustände kaum unterscheiden dürften.

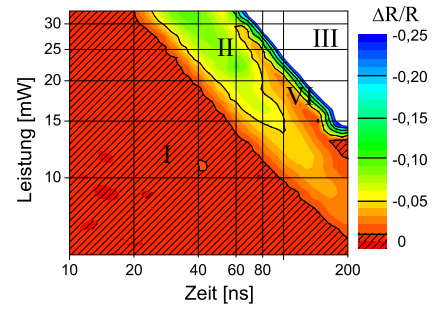
4.1.2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

In Abbildung 4.4(a) wird ein PTE-Diagramm gezeigt, das an einer 80 nm dicken amorphen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Schicht gemessen wurde. Wie im Fall von $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ sind drei Bereiche zu erkennen: „Kein Effekt“ (I), „Kristallisation“ (II) und „Ablation“ (III). Man liest eine minimale Kristallisationszeit von 100 ns ab. Messungen oberhalb von 9 mW zeigen, dass auch bei größeren Leistungen die Kristallisation nicht mit kürzeren Pulsen möglich ist [118].

Diese ersten 100 ns setzen sich aus der Inkubationszeit und dem ersten, noch nicht messbaren Beginn der Kristallisation zusammen. Da bereits ein kristalliner Anteil von 1% messbar ist – das Messsignal $\Delta R/R$ liegt dann bei ca. 0,5% – kann der größte Teil der ersten 100 ns der Inkubationszeit zugerechnet werden. Das ist besonders einleuchtend, wenn man bedenkt, dass in dem Zeitfenster, in dem die ersten Keime kritisch werden, dieses an vielen anderen Stellen zeitgleich passiert. Das zeigen einerseits Transmissions-Elektronen-Mikroskopiebilder, aus denen man abliest, dass sich innerhalb eines kristallinen Bits immer sehr viele winzige Kristallite befinden [187]. Andererseits ist dieses Verhalten auch theoretisch verständlich, da die Nukleationsrate eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Während der Temperaturerhöhung ist die Nukleationsrate bis T_g extrem gering, um oberhalb von T_g



(a) Erste Kristallisation (aus [118])



(b) Amorphisierung

Abbildung 4.4

PTE-Diagramme von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Schichten: Im Gegensatz zu den Messungen aus Abbildung 4.2 ist das Rauschen in diesen Diagrammen sehr klein. Die Ursache dafür ist neben der Qualität des Messverfahrens die Tatsache, dass die Kristallisation an sehr vielen Orten innerhalb eines Bits quasi gleichzeitig beginnt. Im Gegensatz dazu wird die Ablation an einer einzelnen Stelle initiiert [188, 189, 190], was zu statistischen Schwankungen führt, die sich im Diagramm durch eine raue Ablationskante bemerkbar macht. Dieser Effekt ist bei Amorphisierungsdiagrammen typischerweise weniger ausgeprägt.

wegen der großen Heizrate in unter einer Nanosekunde schlagartig um viele Größenordnungen zu steigen (siehe Abbildung 2.11).

Mit dieser Beobachtung lässt sich auch erklären, warum der Beginn der Kristallisation in Abbildung 4.4(a) im Gegensatz zur Ablationskante sehr glatt ist. Während die Kristallisation an tausenden Stellen gleichzeitig beginnt und damit für eine gute Statistik sorgt, startet die Ablation an einer einzigen Stelle [188, 189, 190], was natürlich zu großen statistischen Schwankungen führt, die sich im PTE-Diagramm durch eine raue Ablationskante bemerkbar machen.

In Abbildung 4.4(b) ist ein PTE-Diagramm der Amorphisierung abgebildet. Auch hier sind die drei Bereiche „kein Effekt“ (I), „Amorphisierung“ (II) und „Ablation“ (III) klar zu erkennen. Oberhalb des schraffierten Bereichs I, in dem der Laserpuls zu keinem messbaren Effekt geführt hat, ist der Film lokal geschmolzen. Nach dem Laserpuls kühlt der geschmolzene Bereich wieder ab. Dabei hängt die Abkühlrate von der Pulsdauer ab – kurze Pulse deponieren weniger Energie im Film, so dass größere Temperaturgradienten und damit größere Abkühlraten als bei langen Pulsen entstehen.

Wenn die Abkühlrate groß genug ist, erstarrt der geschmolzene Bereich in der amorphen Phase. Das ist gerade im Bereich II der Fall. Wenn die Abkühlrate jedoch

zu klein ist, kristallisiert das geschmolzene Bit, was im Bereich IV daran zu erkennen ist, dass der Wert für $\Delta R/R$ wieder gegen Null geht. Im Übergangsbereich zwischen den Bereichen II und VI beginnt die Kristallisation am Rand des Bits und die Mitte des Bits wird amorph.

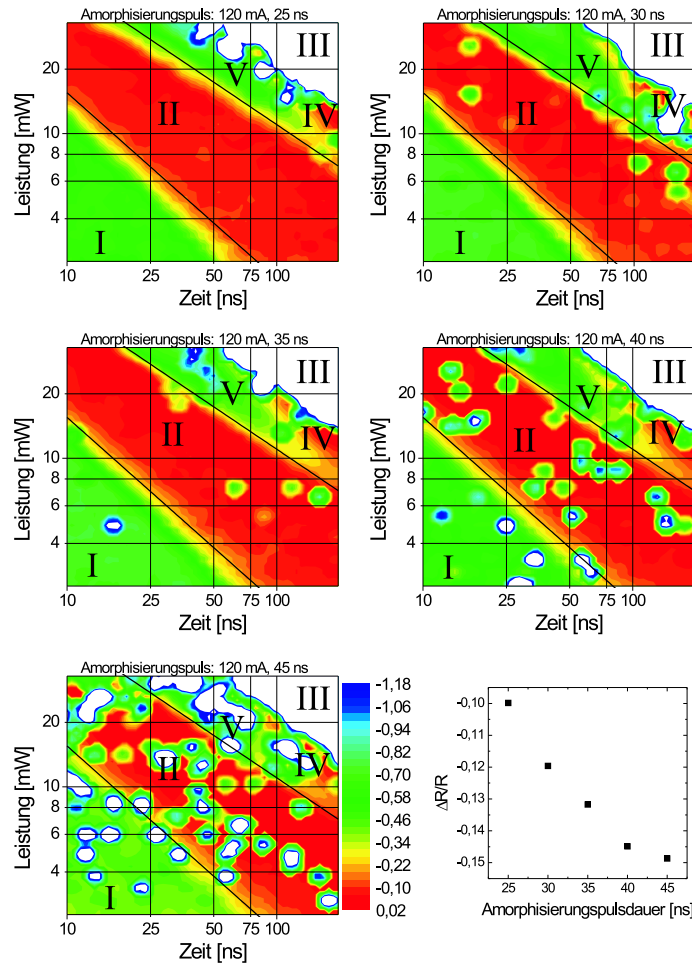
Die Informationen aus Abbildung 4.4(b) liefern die Grundlage für die Rekristallisationsexperimente, deren Daten in Abbildung 4.5 gezeigt sind. Es sind fünf PTE-Diagramme von Zweipulsexperimenten dargestellt, in denen Amorphisierungspulse unterschiedlicher Länge verwendet wurden, um unterschiedlich große Bits zu schreiben. Farbkodiert ist jeweils die relative Reflektivitätsänderung dargestellt, normiert mit der Reflektivität nach dem Amorphisierungspuls. Dadurch haben alle Diagramme im Bereich I, in dem der zweite Puls keinen Effekt verursacht hat, die gleiche Farbe. Die Reflektivitätswerte nach dem Amorphisierungspuls sind in der rechten unteren Ecke in einem eigenen Graphen präsentiert.

Laserpulse mit Parametern zwischen den zwei schwarzen Linien (Bereich II) haben zu einer totalen Reflektivitätsänderung von Null geführt, einem sicheren Zeichen für vollständige Rekristallisation. Oberhalb dieses Bereichs spiegelt sich Abbildung 4.4(b) wieder. Dort wurde der Film durch den zweiten Puls geschmolzen, was je nach Laserparametern zu Amorphisierung (V), Schmelzkristallisation (IV) oder Ablation (III) geführt hat.

Mit zunehmender Amorphisierungspulsdauer sind in den fünf PTE-Diagrammen mehr und mehr „Krater“ zu erkennen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass der Amorphisierungspuls zu einer Ablation geführt hat. Wie schon bei der Diskussion zu Abbildung 4.4(a) erwähnt, sieht man sehr schön, dass die Ablation ein statistischer Prozess ist, der stark streut. Je näher der Amorphisierungspuls der Ablationskante gekommen ist, desto häufiger ist es zu Ablation gekommen, und umso mehr „Krater“ befinden sich in dem PTE-Diagramm.

Dieses Rauschen behindert nicht die Auswertung der Diagramme. Es lassen sich zwei Erkenntnisse direkt gewinnen. Erstens ist die minimale Rekristallisationszeit kleiner (oder zumindest gleich) 10 ns und zweitens handelt es sich wie bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ um ein nukleationsdominiertes Material. Das ist daran zu erkennen, dass – abgesehen vom Rauschen – alle fünf Diagramme identisch sind. Wie schon bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ist ebenso keine Abhängigkeit von der Amorphisierungspulsdauer zu erkennen, was darauf schließen lassen würde, dass durch die unterschiedlichen ersten Pulse signifikant verschiedene amorphe Zustände präpariert worden wären.

Der Unterschied zwischen den laseramorphisierten und frisch hergestellten amorphen Zuständen ist jedoch groß, was der Vergleich von Abbildungen 4.4(a) und 4.5 erkennen lässt. Während die Kristallisation erst bei einer Pulsdauer von 100 ns beginnt, ist bei der Rekristallisation die Phasenumwandlung in 10 ns über einen großen Leistungsbereich vollständig abgeschlossen. Da es sich um ein nukleationsdominier-

**Abbildung 4.5**

Rekristallisation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ für fünf verschiedene Amorphisierungspulse: Die relative Reflektivitätsänderung zwischen dem Zeitpunkt vor dem Amorphisierungspuls und dem nach dem Rekristallisationspuls, normiert mit der Reflektivität nach dem Vorpuls, ist farbkodiert in Abhängigkeit der Parameter des zweiten Pulses dargestellt. Mit zunehmender Amorphisierungspulsdauer nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass während des ersten Pulses Ablation auftritt, was zu einer großen negativen Reflektivitätsänderung führt, die sich in den Diagrammen als „Krater“ bemerkbar macht.

Unten rechts: Reflektivitätsänderung durch den Amorphisierungspuls

tes Material handelt, muss dieser Unterschied dadurch erklärt werden, dass sich während der Abkühlphase nach dem Amorphisierungspuls kristalline Bereiche bilden, die während der Rekristallisation schnell zu kritischen Keimen werden und wachsen.

Der große Effekt des Amorphisierungspulses zeigt, dass die Nukleationsrate bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in der Tat sehr groß sein muss. Das passt auch gut zu der Beobachtung von Schmelzkristallisation. Schmelzkristallisation wird selten beobachtet, da das Maximum der Wachstumsrate bei höheren Temperaturen liegt als das der Nukleationsrate (siehe Abbildung 2.11). Dadurch kann es zwar während des Abkühlens durchaus zur Bildung von (subkritischen) Keimen kommen, die aber nicht mehr viel größer werden, da das Wachstum aufgrund der fallenden Temperatur bereits zum Erliegen gekommen ist. Für Schmelzkristallisation ist es daher erforderlich, dass sich bereits bei höheren Temperaturen kritische Keime bilden, damit diese noch wachsen können. Da dies an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Schichten beobachtet wird, kann gefolgert werden, dass bei diesen Temperaturen die Nukleationsrate von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ größer ist als von Materialien, bei denen keine Schmelzkristallisation feststellbar ist.

Schmelzkristallisation lässt sich alternativ dadurch erklären, dass während des Abkühlens die Kristallite am Rand des geschmolzenen Bereichs Richtung Mitte wachsen. Allerdings belegen Transmissions-Elektronen-Mikroskopieaufnahmen an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [187], dass sich hier auch bei der ersten Kristallisation Schmelzkristallisation zeigt. Daher darf die Existenz von Schmelzkristallisation in diesem Fall als Indiz für eine große Nukleationsrate gelten.

Zusammenfassung

Bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ wird eine minimale Kristallisationszeit von 100 ns und eine minimale Rekristallisationszeit von unter 10 ns gemessen. Die Existenz von Schmelzkristallisation deutet bereits auf eine große Nukleationsrate hin. Dies wird davon bestätigt, dass $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nukleationsdominiert rekristallisiert. Die Verkürzung der Inkubationszeit durch den Amorphisierungspuls ist hierbei besonders stark ausgeprägt.

4.1.3 $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$

Abbildung 4.6(a) zeigt ein PTE-Diagramm von der ersten Kristallisation eines 85 nm dicken $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ -Films. Wie bei den vorherigen Fällen sind wieder drei Bereiche zu erkennen: „Kein Effekt“ (I), „Kristallisation“ (II) und „Ablation“ (III). Erste Anzeichen von Kristallisation sind ab 250 ns messbar.

Eine Besonderheit in diesem Diagramm sind die grünen Bereiche zwischen dem Bereich „kein Effekt“ und dem Ablationsbereich. Hier erhöhte sich die Reflektivität

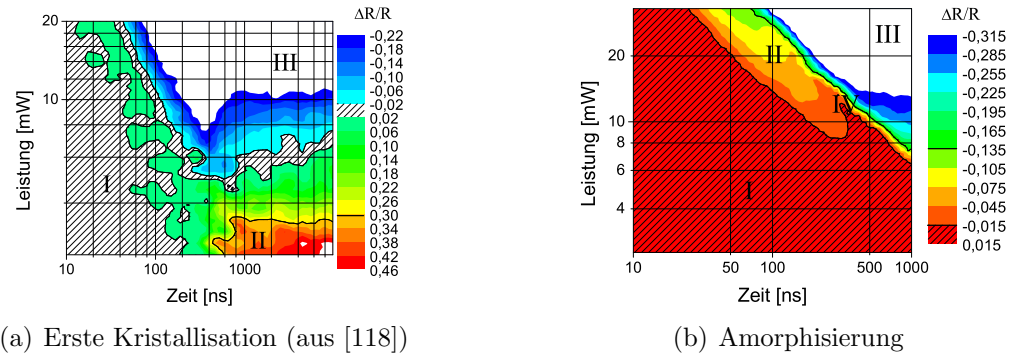


Abbildung 4.6: PTE-Diagramme von $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$

um ca. 3%, was aber *nicht* auf eine teilweise Kristallisation zurückzuführen ist. An diesen Stellen hat sich der Film vom Substrat gelöst, wodurch Blasen entstehen. Abbildung 4.7 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer solchen Struktur. In diesen Blasen sammelt sich Argon, das während der Sputterdeposition in die Schichten eingebaut wird. So können Strukturen bis zu einer Höhe von mehreren hundert Nanometern entstehen.

In der Abbildung 4.6(b) ist ein PTE-Diagramm der Amorphisierung von $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ abgebildet. Auch hier sind die drei Bereiche „kein Effekt“ (I), „Amorphisierung“ (II) und „Ablation“ (III) klar sichtbar. Ebenso wie bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ist auch in diesem Fall Schmelzkristallisation (Bereich IV) nachweisbar, wenn auch längst nicht so ausgeprägt wie bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Analog zu den Messungen an $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ wurde auch für $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ die Rekristallisation untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zusammengetragen. Für fünf verschieden lange Amorphisierungspulse wurden PTE-Diagramme geschrieben. Wie bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ wurde die relative Reflektivitätsänderung durch die zwei Pulse mit der Reflektivität des amorphen Zustandes normiert. Diese ist in dem unteren rechten Diagramm aufgetragen.

In allen fünf Diagrammen sind die Bereiche „kein Effekt“ (I), „Rekristallisation“ (II) und „Ablation“ (III) markiert. Man liest eine minimale Kristallisationszeit von 25 ns ab; erste Ansätze der Kristallisation sind bereits bei 15 ns messbar. Im Rahmen des durch das Rauschen erzeugten Fehlers sind alle fünf Diagramme identisch, was bedeutet, dass $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$, ebenso wie $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ein nukleationsdominiertes Material ist.

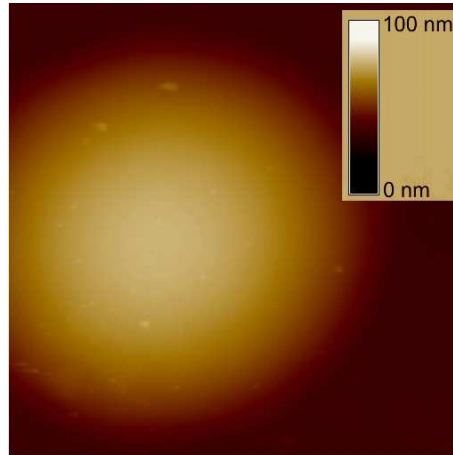


Abbildung 4.7

Rasterkraftmikroskopiebild eines Bits innerhalb des grünen Bereichs von Abbildung 4.6(a): Der Bildausschnitt beträgt $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Der Film hat sich vom Substrat gelöst und Argon, das während der Sputterdeposition in den Film eingebaut wurde, hat sich in dem Hohlraum gesammelt. Man spricht vom „Pizza-Effekt“.

4.1.4 Zusammenfassung

In den ersten beiden Spalten von Tabelle 4.1 sind die minimalen Kristallisations- und Rekristallisationszeiten zusammengefasst. Zum besseren Verständnis der Daten sind in den weiteren Spalten die Aktivierungsbarriere für Kristallisation auf der Minutenzeitskala, der Schmelzpunkt T_m , die Glasübergangstemperatur T_g , T_g/T_m und der Anteil Ge-Te-Bindungen aufgelistet. T_g wurde hier durch die Kristallisationstemperatur auf der Minutenzeitskala abgeschätzt. Zum Vergleich sind zusätzlich Daten für $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ angegeben.

Es ist bemerkenswert, dass mit zunehmendem Schmelzpunkt die minimalen Kristallisationszeiten, die Aktivierungsbarrieren, T_g und T_g/T_m zunehmen. In Abbildung 4.9 sind die minimalen Kristallisationszeiten, die Aktivierungsbarrieren und die Schmelzpunkte gegen den Anteil Ge-Te-Bindungen aufgetragen. Dabei fällt auf, dass es – zumindest in erster Näherung – einen linearen Zusammenhang gibt.

Wie bereits in [46] diskutiert, ist die Ge-Te-Bindung die stärkste Bindung und dominiert daher das Schmelzverhalten. Das spiegelt sich darin wieder, dass mit zunehmendem Anteil der Ge-Te-Bindungen der Schmelzpunkt steigt. Die Tatsache, dass auch die minimale Kristallisationszeit und die Aktivierungsbarriere linear mit dem Anteil der Ge-Te-Bindungen steigen, zeigt, dass bei der Kristallisation das Auf-

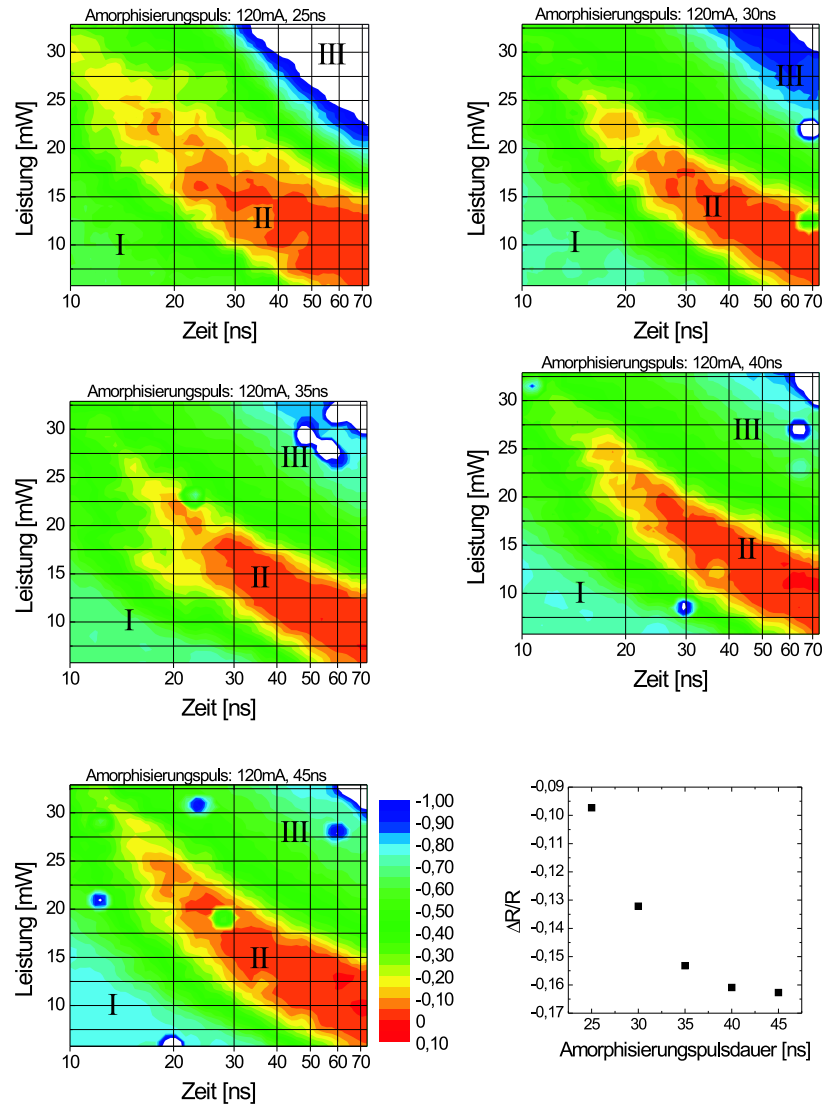


Abbildung 4.8

Rekristallisation von $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ für fünf verschiedene Amorphisierungspulse: Die relative Reflektivitätsänderung zwischen dem Zeitpunkt vor dem Amorphisierungspuls und dem nach dem Rekristallisationspuls, normiert mit der Reflektivitätsänderung durch den Vorpuls, ist in Abhängigkeit der Parameter des zweiten Pulses dargestellt. Unten rechts: Reflektivitätsänderung durch den Amorphisierungspuls

	$\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$	$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$
minimale Kristallisationszeit	–	32 ns	100 ns	250 ns
minimale Rekristallisationszeit	–	≈ 10 ns	< 10 ns	25 ns
Aktivierungsbarriere für Kristallisation	1,52 eV [134]	1,82 eV [113]	2,24 eV [122]	3,48 eV [113]
T_m in °C	606	615	630	685
$T_g \approx T_\chi$ in °C	123 [134]	131 [113]	140 [122]	180 [113]
T_g/T_m	0,451	0,455	0,457	0,473
Anteil Ge-Te-Bindungen	14%	25%	40%	80%

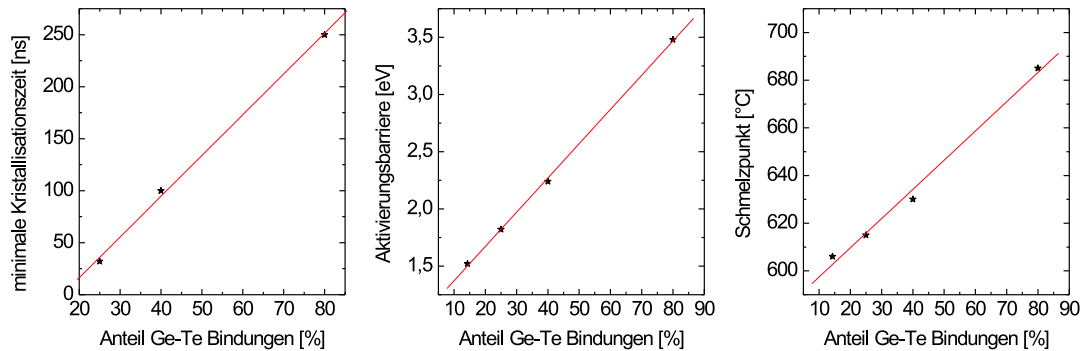
Tabelle 4.1

Daten zu den Legierungen entlang der pseudo-binären Linie: Die Werte für die Glasübergangstemperatur T_g wurden mit der Kristallisationstemperatur T_χ für Heizraten in der Größenordnung von 1 K/min abgeschätzt. Die Werte für T_m stammen aus [133].

brechen dieser Bindung eine wichtige Rolle spielt.

Alle untersuchten Legierungen auf der pseudo-binären Linie rekristallisieren nukleationsdominiert. Das bedeutet, dass sich während der Amorphisierung kristalline Bereiche bilden [191], die während der Rekristallisation weiter wachsen. Auf diese Art wird die Inkubationszeit stark verkürzt. Diese nimmt mit dem Anteil Ge-Te-Bindungen der Legierung zu. Da die Energetik der Inkubationszeit von der Diffusion dominiert ist (siehe Gleichung 2.20), kann daraus gefolgert werden, dass die Aktivierungsbarriere für Diffusion von der Bindungsenergie der Ge-Te-Bindung bestimmt wird. Einzig GeTe selbst scheint nicht in dieses Bild zu passen. Während der Schmelzpunkt bei 725°C [181] gut ins dieses Bild passt, liegt die Aktivierungsbarriere bei ca. 2 eV [181, 46].

Bei der minimalen Rekristallisationszeit ist keine Abhängigkeit vom Anteil der Ge-Te-Bindungen zu erkennen. Da durch den Amorphisierungspuls sehr schnell die Gleichgewichts-Keimbildungsrate erreicht wird, bestimmt diese die Geschwindigkeit der Rekristallisation. Hier ist die Grenzflächenenergie zwischen der amorphen und der kristallinen Phase der entscheidende Parameter. Dieser wird offenbar nicht von der Ge-Te-Bindung bestimmt, sondern von der Anordnung der Atome in der Grenzschicht. Da $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sehr schnell rekristallisiert, ist die Struktur der Grenzschicht von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ offenbar derart, dass die Grenzflächenenergie besonders klein ist.

**Abbildung 4.9**

Abhängigkeit der minimalen Kristallisationszeit, der Aktivierungsbarriere für Kristallisation und des Schmelzpunktes vom Anteil der Ge-Te Bindungen: Die Datenpunkte entsprechen den Eintragungen aus Tabelle 4.1.

4.2 AgIn-Sb₂Te

In heute hergestellten optischen Datenspeichern wird Ag und In dotiertes Sb₂Te verwendet [192,193,194]. Das Eutektikum Sb₂Te hat eine Kristallisationstemperatur von ca. 100°C, was mit einer niedrigen Aktivierungsbarriere für Kristallisation von 0,78 eV einhergeht [46]. Daher ist Sb₂Te nicht langzeitstabil.

Durch Beimischen von Ag und In wird die Kristallisationstemperatur von Sb₂Te größer und somit Langzeitstabilität erreicht. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Stöchiometrie Ag₅In₆Sb₅₉Te₃₀ (AIST) wird eine Aktivierungsbarriere von 3,0 eV und eine Kristallisationstemperatur von 165°C gemessen [113]. Unterschiede in der Stöchiometrie führen zu Änderungen der Kristallisationseigenschaften [195]. Besonders stark ist der Effekt bei einer Variation des Ag-Anteils, was mit der höheren Bindungsstärke von Ag im Kristallverbund in Verbindung gebracht wird [5].

4.2.1 Fernfeldmessplatzmessungen

Mit dem Fernfeldmessplatz wurden die erste Kristallisation, die Amorphisierung und die Rekristallisation untersucht. An den Messdaten zur Rekristallisation wird eine erweiterte Kissinger-Analyse durchgeführt.

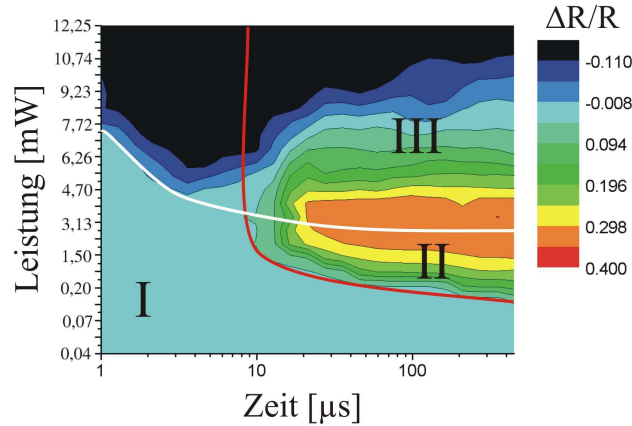


Abbildung 4.10: Erste Kristallisation einer AIST Schicht

Erste Kristallisation

Abbildung 4.10 zeigt die erste Kristallisation eines amorphen AIST-Films der Dicke 85 nm. Die drei Bereiche „kein Effekt“ (I), „Kristallisation“ (II) und „Ablation“ (III) sind in dem Diagramm durch zwei Linien getrennt. Die minimale Kristallisationszeit beträgt ca. $10 \mu\text{s}$. Das ist sehr viel größer als bei den Legierungen entlang der pseudo-binären Linie (vergleiche mit Tabelle 4.1).

Die Ablationslinien verlaufen im rechten Teil des Diagramms fast waagrecht. Da bei allen Pulsen entlang der Ablationskante (weiße durchgezogene Linie) ungefähr die gleiche Temperatur erreicht wird, deutet dies darauf hin, dass die Pulsdauern bereits so lang sind, dass die erreichte Temperatur nicht mehr von der Pulslänge abhängt. Es stellt sich während des Laserpulses ein thermisches Gleichgewicht ein.

Im Gegensatz dazu verläuft die Kristallisationskante (roten Linie) im rechten Teil des Diagramm monoton fallend. Das gleiche gilt für die Iso-Effektlinien zwischen der roten und weißen Linie bei Pulsdauern oberhalb von $20 \mu\text{s}$. Das lässt sich dadurch erklären, dass während der isothermen Erwärmung durch den Laser in diesem Bereich bei längerer Pulsdauer die geschriebenen kristallinen Bits durch radiales Wachstum immer größer werden.

Unterhalb von $10 \mu\text{s}$ ist keine positive Änderung der Reflektivität messbar. Demnach hat keine Kristallisation stattgefunden. Diese große Inkubationszeit deutet dar-

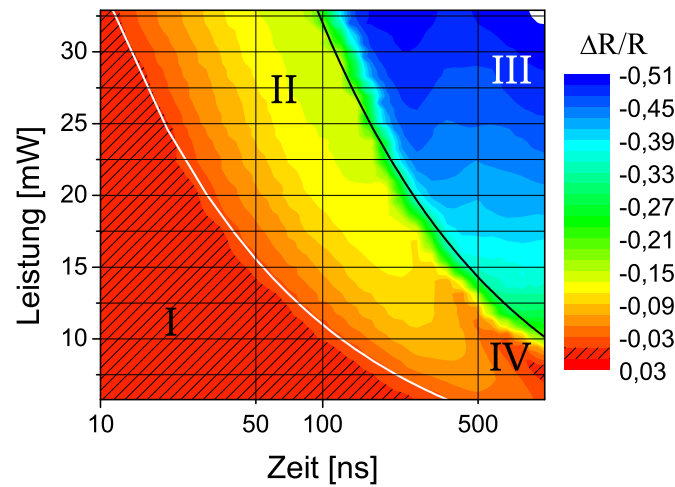


Abbildung 4.11: Amorphisierung einer AIST-Schicht

auf hin, dass sich bei AIST im Vergleich zu den Legierungen der pseudo-binären Linie sehr viel langsamer Keime bilden. Um das zu bestätigen, wurde der Rekristallisationsmechanismus für AIST bestimmt. Dafür ist es zunächst erforderlich, die Amorphisierung zu untersuchen, um in der Lage zu sein unterschiedlich große amorphe Bits zu schreiben.

Amorphisierung

Abbildung 4.11 zeigt ein PTE-Diagramm der Amorphisierung von AIST. Die drei Bereiche „kein Effekt“ (I), „Amorphisierung“ (II) und „Ablation“ (III) sind deutlich zu erkennen. Die weiße und die schwarze durchgezogene Linie markieren Isothermen (gemäß Gleichung 3.5). Da sie mit Iso-Effektlinien, nämlich dem Beginn der Amorphisierung und der Ablationskante zusammenfallen, kann gefolgert werden, dass es nicht zu einer Überhitzung kommt. Der Film schmilzt bzw. die Ablation erfolgt bei einer Temperatur, die nicht von der Pulsdauer abhängt.

In der unteren rechten Ecke tritt im Bereich IV Schmelzkristallisation auf. Dieser Effekt wird auch bei Ge₂Sb₂Te₅ beobachtet (siehe Abbildung 4.4(b)), wo er mit der großen Nukleationsrate von Ge₂Sb₂Te₅ erklärt werden kann. Das ist bei AIST offenbar nicht der Fall, da dessen Nukleationsrate sehr klein ist, wie die erste Kristallisation zeigt. Die Schmelzkristallisation ist in diesem Fall darauf zurückzuführen, dass der gesamte geschmolzene Bereich während des Abkühlens vom Rand bis zur

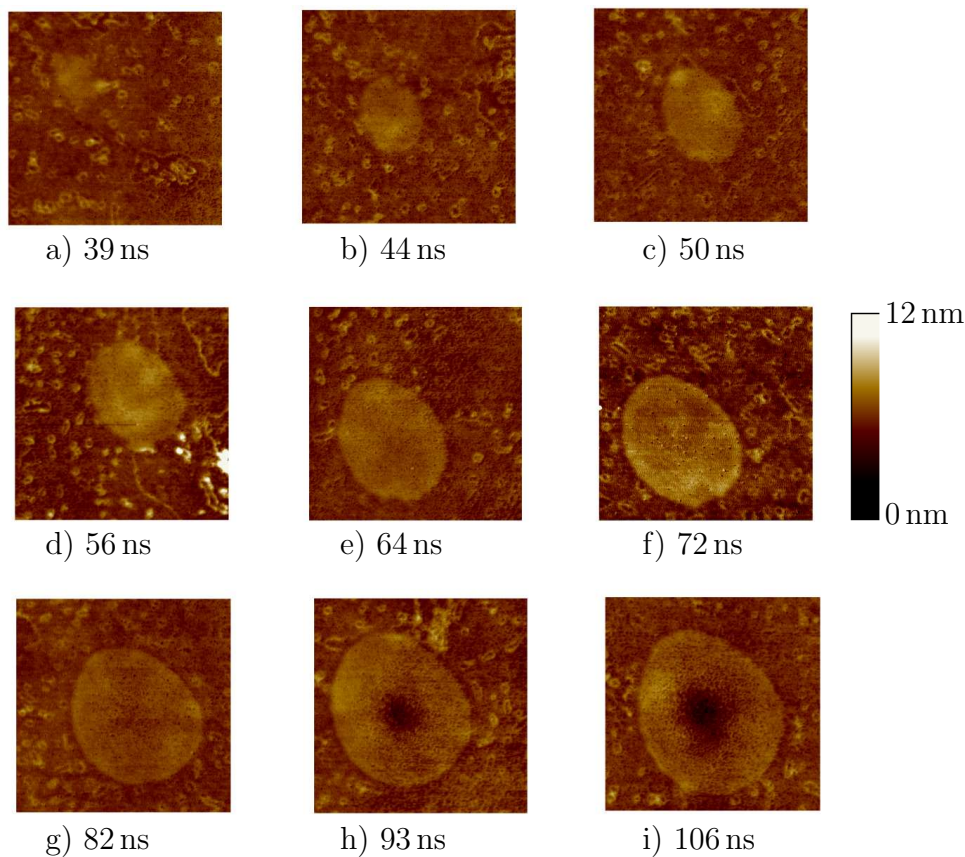


Abbildung 4.12

Serie von Rasterkraftmikroskopiebildern amorpher Bits: Die Bilder a) bis i) sind mit 22,5 mW Laserleistung² und variabler Pulslänge geschrieben worden. Die Kantenlänge der Bilder beträgt $1,5\ \mu\text{m}$. Bei den letzten beiden Bits ist der Beginn der Ablation zu erkennen.

Mitte kristallisiert ist.

Im zweiten Bereich ist die Abkühlrate groß genug, so dass der geschmolzene Bereich amorph geworden ist. Durch unterschiedlich lange Pulsdauern schmelzen unterschiedlich große Bereiche, wodurch es möglich ist verschieden große amorphe Bereiche zu präparieren. Abbildung 4.12 zeigt eine Serie von Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, bei der amorphe Bits untersucht wurden, die mit verschiedenen langen

²Da bei dieser Messreihe ein anderes Objektiv verwendet wurde, ist diese Leistungsangabe nicht identisch mit der y-Achse von Abbildung 4.11.

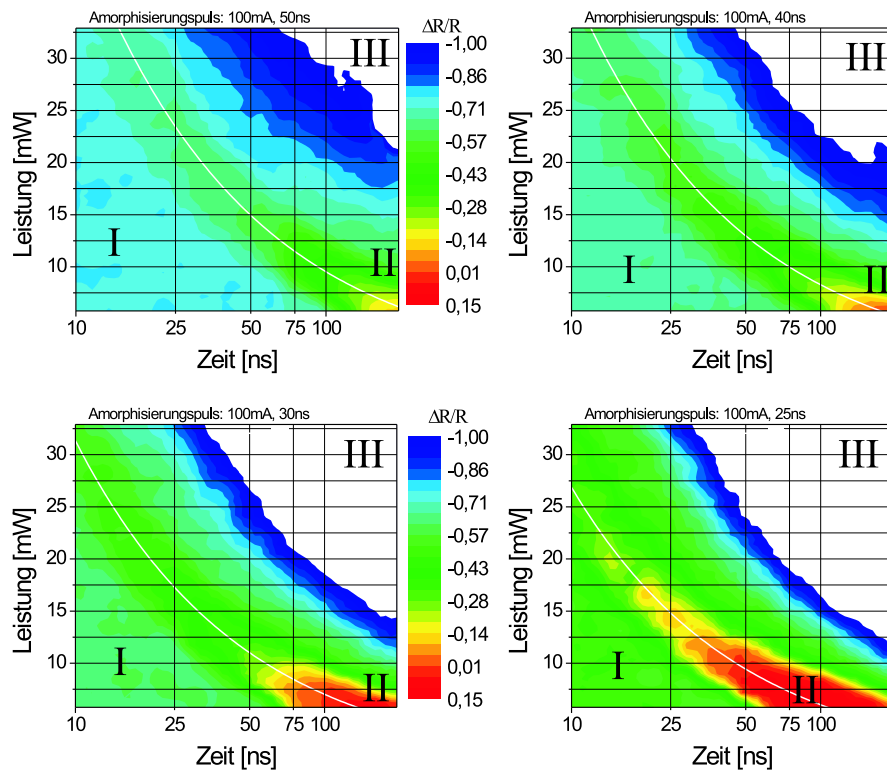


Abbildung 4.13

Rekristallisation einer AIST-Schicht für vier verschiedene Amorphisierungspulse. Die relative Reflektivitätsänderung zwischen dem Zeitpunkt vor dem Amorphisierungspuls und dem nach dem Rekristallisationspuls ist farbkodiert in Abhängigkeit der Parameter des zweiten Pulses dargestellt.

Laserpuls erzeugt wurden. Diese Messreihe dient als Grundlage für die Untersuchung der Rekristallisation, die im Folgenden vorgestellt wird.

Rekristallisation

Für die Bestimmung des Mechanismus der Rekristallisation wurden vier PTE-Diagramme mit vier verschiedenen Vorpulsen aufgenommen, die zu vier unterschiedlichen Größen der amorphen Bits geführt haben. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.13 zu sehen.

In allen Diagrammen ist die relative normierte Reflektivitätsänderung durch das Doppelpulsexperiment farbkodiert aufgetragen. Dabei entspricht die Farbe Rot einer Reflektivitätsänderung von Null, was bedeutet, dass die Rekristallisation vollständig ist. Die drei Bereiche „kein Effekt“ (I), „Rekristallisation“ (II) und „Ablation“ (III) sind in allen Diagrammen erkennbar. Der Beginn der Ablation wurde durch eine dünne weiße Linie markiert.

Im Gegensatz zu den Messungen der Legierungen auf der pseudo-binären Linie ist bei dieser Messreihe eindeutig zu erkennen, dass die minimale Rekristallisationszeit stark von den Parametern des Vorpulses, also von der Größe des amorphen Bits abhängt. Sie variiert von ca. 40 ns bis über 200 ns. Das beweist, dass AIST ein wachstumsdominiertes Material ist. Bei der Rekristallisation wächst also der kristalline Rand des Bits radial zur Mitte. Auf diese Art muss kein Nukleationsereignis stattfinden, damit es zur Rekristallisation kommt. Das passt sehr gut mit der Beobachtung überein, dass die Nukleationsrate schon bei der ersten Kristallisation sehr klein ist.

Erweiterte Kissinger-Analyse

PTE-Diagramme von der Rekristallisation von wachstumsdominierten Materialien wie AIST können mit Hilfe der erweiterten Kissinger-Analyse weiter ausgewertet werden. Dazu wurde das doppelt-logarithmische PTE-Diagramm von Abbildung 4.14 aufgenommen. Es ist eine Größe des amorphen Bits gewählt, die mit der des Bits von Abbildung 4.12(f) vergleichbar ist. Um die Auswertung durchführen zu können, ist der Parameterbereich bei dieser Messung zu kleineren Leistungen und längeren Pulsdauern verschoben.

Durch die doppelt-logarithmische Auftragung fällt auf, dass der Ansatz der Rekristallisation (markiert durch eine weiße Linie) durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. In den Einheiten des Diagramms wird diese Gerade durch

$$y = 250 \cdot x^{-0,69} \quad (4.1)$$

beschrieben. Es ist unklar, ob eine physikalische Interpretation dieses Exponenten möglich ist. Wichtig ist, dass er kleiner als $-0,5$ ist. Geraden mit einer Steigung von $-0,5$ beschreiben Isothermen in einem doppelt-logarithmischen PTE-Diagramm (siehe Gleichung 3.5). Weil die Gerade von Gleichung 4.1 diese Isothermen steiler schneidet, wird bei kürzeren Pulsen – also größeren Heizraten – eine höhere Temperatur erreicht als bei längeren. In Abbildung 4.15 ist dieser Zusammenhang aufgetragen (grüne Linie). Diese Abhängigkeit ist eine grundlegende Voraussetzung für die Kissinger-Analyse.

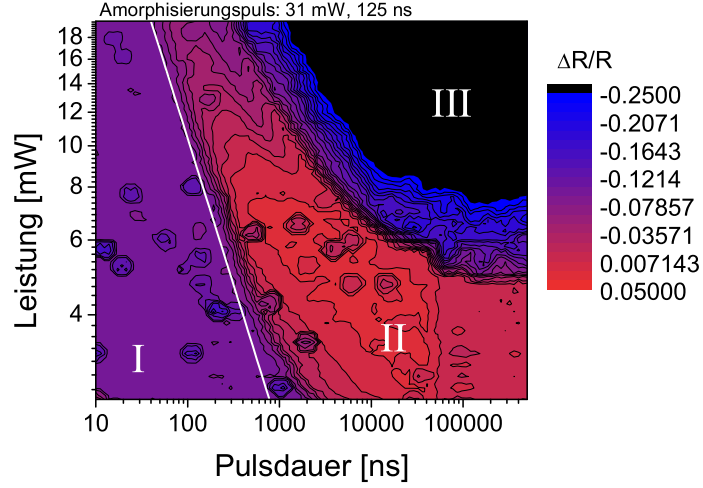
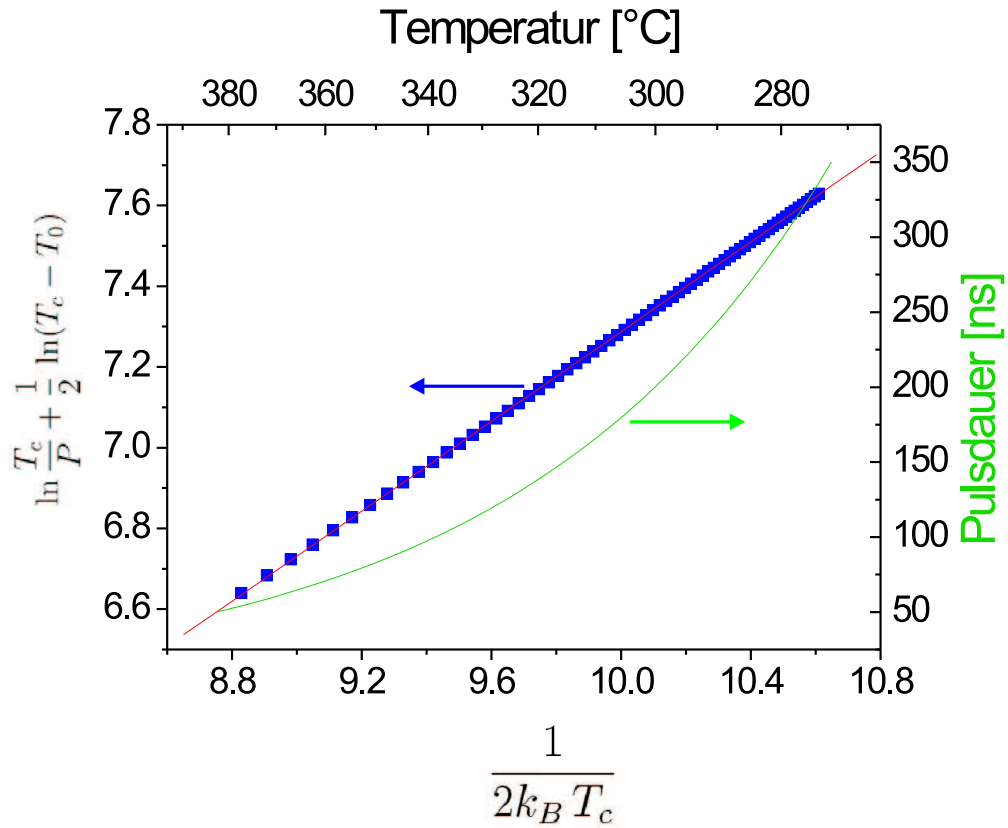


Abbildung 4.14

PTE-Diagramm der Rekristallisation von AIST Schichten: Die Werte entlang des Ansatzes der Rekristallisation (weiße Linie) werden für eine erweiterte Kissinger-Analyse benutzt.

In Abbildung 4.15 ist in Blau der erweiterte Kissinger-Graph für AIST abgebildet (vergleiche mit Gleichung 3.12). Als Grundlage dienen die Daten aus Abbildung 4.14. Mit einem Wert von $\beta = 750 \text{ K(mW)}^{-1}(\text{ns})^{-1/2}$ errechnet sich die Aktivierungsbarriere zu $E_k = 0,56 \text{ eV}$. Um den durch Ungewissheit in β entstandenen Fehler abschätzen zu können, wird die erweiterte Kissinger-Analyse zusätzlich für $\beta = 500 \text{ K(mW)}^{-1}(\text{ns})^{-1/2}$ und $\beta = 1000 \text{ K(mW)}^{-1}(\text{ns})^{-1/2}$ durchgeführt. Dadurch variiert E_k um $0,05 \text{ eV}$, woraus man erkennt, dass es keine starke Abhängigkeit der Aktivierungsbarriere von β gibt.

Es bleibt festzuhalten, dass mit Hilfe einer erweiterten Kissinger-Analyse die Aktivierungsbarriere für die Rekristallisation von AIST zu $E_k = (0,56 \pm 0,05) \text{ eV}$ bestimmt wurde. Da AIST ein wachstumsdominiertes Material ist, ist E_k mit der Aktivierungsbarriere für den Wachstumsprozess identisch. Da diese Aktivierungsbarrieren stark temperaturabhängig sind, gilt diese Zahl nur für einen kleinen Temperaturbereich. Aufgrund der großen Ungewissheit von β kann dieser nur grob mit 280°C – 380°C angegeben werden. Wichtig ist, man kann sicher davon ausgehen, dass diese Temperaturen oberhalb des Glasübergangs liegen, der sich für AIST bei ca. 165°C befindet.

**Abbildung 4.15**

In Grün sind die Temperaturen entlang der Iso-Effektlinie aus Abbildung 4.14 und in Blau ist der erweiterte Kissinger-Graph für AIST abgebildet. Als Grundlage dienen die Wertepaare entlang der weißen Linie von Abbildung 4.14.

Nukleation von AIST

Bei der Rekristallisation von AIST kann man sicher davon ausgehen, dass kein Nukleationsereignis stattfindet. Das ist anders bei der ersten Kristallisation einer amorphen Probe. Da kein kristalliner Rand existiert, muss sich zunächst ein Keim bilden, von dem aus die Kristallisation startet.

Um ein geeignetes Experiment auszuwählen, das zum Verständnis der Keimbildung von AIST beitragen soll, müssen zwei Dinge bedacht werden. Erstens ist die Aktivierungsbarriere für Wachstum in dem für den Fernfeld-Messplatz relevanten

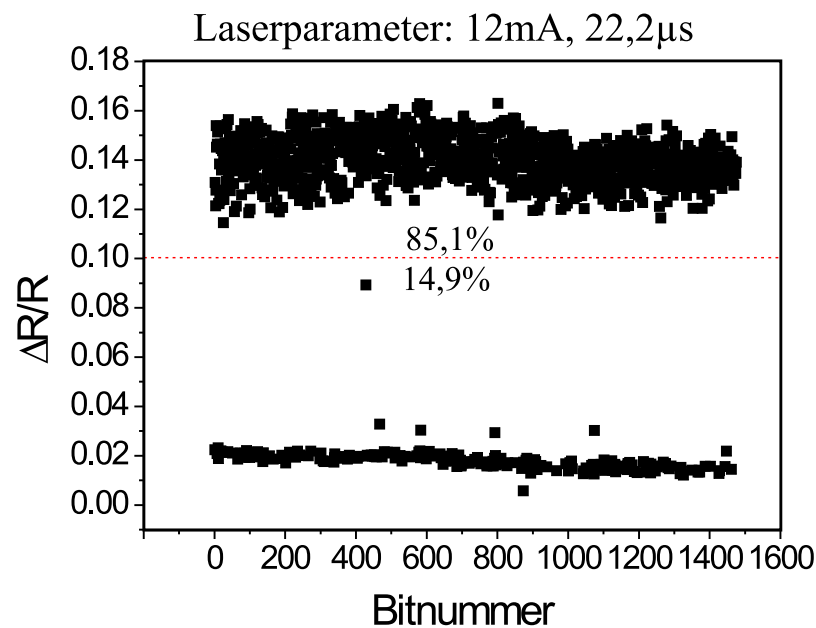


Abbildung 4.16

Für 1475 Kristallisationsversuche mit den angegebenen Laserparametern ist die erreichte relative Reflektivitätsänderung aufgetragen. In 14,9% aller Fälle fand keine Kristallisation statt.

Bereich sehr klein, das Wachstum also schnell, und zweitens ist die Keimbildungsrate extrem gering. Das sorgt bei einer für ein Nukleationsereignis hinreichend hohen Temperatur für so schnelles Wachstum, dass der erwärmte Bereich sofort vollständig kristallisiert. Ein Zwischenstadium, also z.B. ein Bit, das einen kleineren Durchmesser hat, konnte bisher trotz einer enorm großen Zahl untersuchter Bits – und im Gegensatz zu Untersuchungen bei Ge₂Sb₂Te₅ [118] – nie beobachtet werden.

Wenn man mit den gleichen Laserparametern eine große Anzahl Bits in der Nähe des Ansatzes der Kristallisation schreibt, stellt man fest, dass ein Teil der Bits kristallisiert und ein anderer Teil nicht. Abbildung 4.16 zeigt eine solche Messreihe an einer 500 nm dicken AIST-Probe. Bei 14,9% der Bits wird nur eine relative Reflektivitätsänderung von 2% gemessen, während alle anderen Kristallisationsversuche zu der erwarteten Änderung von 14% führen.

Um dieses Ergebnis zu verstehen, wurden Rasterkraftmikroskopiebilder der erfolgreichen und nicht erfolgreichen Umwandlungsversuche aufgenommen. Abbildung

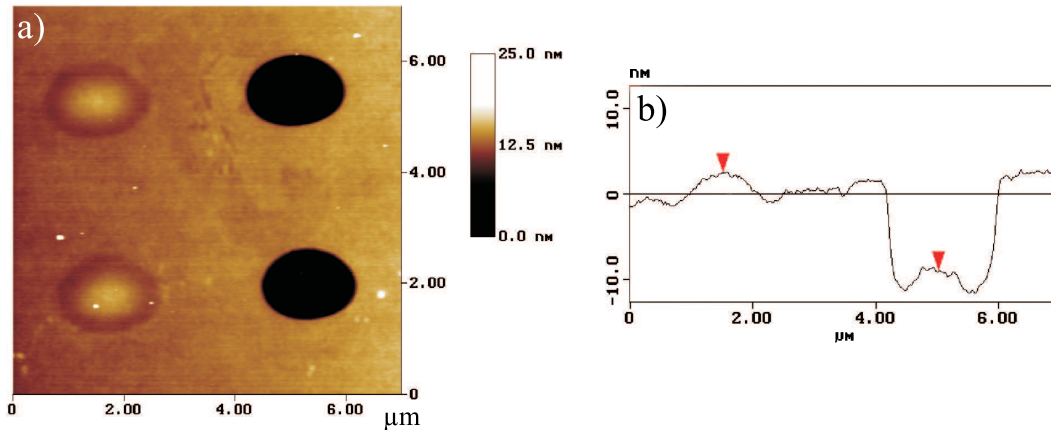


Abbildung 4.17

Rasterkraftmikroskopiebilder der Bits von Abbildung 4.16: In a) sind vier Bits gezeigt, die zu einer relativen Reflektivitätsänderung von 2% (links) und 14% (rechts) geführt haben. In b) ist ein Querschnitt durch die unteren beiden Bits abgebildet.

4.17(a) zeigt exemplarisch vier Bits, von denen jeweils zwei zu einer relativen Reflektivitätsänderung von 2% (links) bzw. 14% (rechts) geführt haben. In Abbildung 4.17(b) ist ein Querschnitt durch die unteren beiden Bits abgebildet.

Bei den linken Bits kommt es zu einer kleinen Erhöhung in der Mitte des beleuchteten Bereichs, die durch zwei Effekte erklärbar ist. Zum einen kann die Expansion des in dem Film eingebauten Argons verantwortlich sein (vergleiche mit Abbildung 4.7) und zum anderen lässt sich die Erhöhung durch die thermische Expansion des Films verstehen. Während der $22,2 \mu\text{s}$ langen Beleuchtung expandiert der 500 nm dicke Film um ca. 1,5 nm. Dabei wurde angenommen, dass der Expansionskoeffizient $10^{-5}/\text{K}$ und die Temperaturerhöhung durch den Laser ca. $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ beträgt. Da das Abkühlen wesentlich schneller als der Erwärmungsprozess ist, kann der Film nicht in den ursprünglichen Zustand zurück relaxieren. Diese Veränderung führt dann zu der kleinen gemessenen Änderung der Reflektivität. Eine strukturelle Relaxation der Schicht ist als Erklärung für diesen Effekt unwahrscheinlich, da sie tendenziell zu einer Vergrößerung der Dichte führen würde.

Im Gegensatz zu den linken Bits ist bei den rechten Bits ein deutlicher Eindruck mit einer Tiefe von 10 nm zu sehen. Das ist ein eindeutiger Beweis für Kristallisation. Aus der Tiefe des Bits kann zusammen mit der Dichteänderung durch die Phasenumwandlung von 5,2% [193] geschlossen werden, dass ungefähr ein 200 nm dicker Bereich kristallisiert wurde. In der Mitte des kristallinen Bereichs befindet sich wie bei den nicht-kristallisierten Bits eine kleine Erhöhung, die vermutlich auf

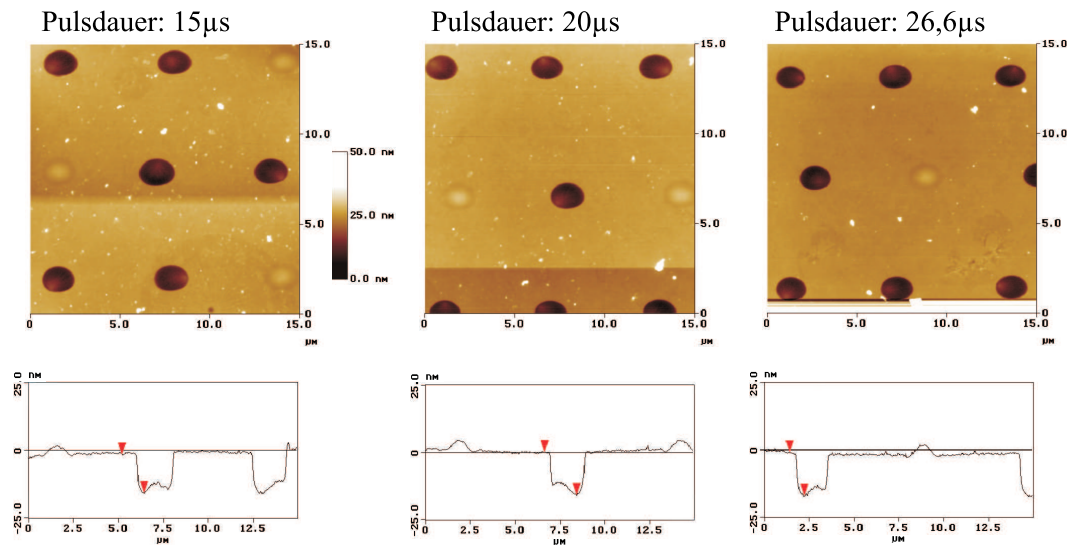


Abbildung 4.18

Oben sind typische Rasterkraftmikroskopie-Bilder von Kristallisationsversuchen bei 15, 20 und 26,2 µs und 12,5 mA abgebildet. Es wurde ungefähr eine Temperatur von 300°C erreicht. Unten befinden sich Querschnitte durch die jeweils mittlere Bitreihe.

die gleiche Ursache zurückzuführen ist.

Die Rasterkraftmikroskopie-Experimente zeigen eindeutig, dass die Ergebnisse von Abbildung 4.16 nur so interpretiert werden können, dass 85% aller Kristallisationsversuche erfolgreich und die übrigen 15% vollkommen erfolglos waren. Da bei den erreichten Temperaturen das Wachstum sehr schnell ist, was sich durch eine kleine Aktivierungsbarriere von 0,53 eV ausdrückt, ist die vollkommene Erfolglosigkeit nur durch das Ausbleiben eines Nukleationsereignisses erklärbar. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass sobald ein Nukleationsereignis eintritt, der gesamte erwärmte Bereich vollständig kristallisiert.

Um dieses Verhalten weiter zu verstehen, wurde das Experiment mit verschiedenen Pulsdauern zwischen 15 µs und 30 µs wiederholt. Abbildung 4.18 zeigt typische Rasterkraftmikroskopie-Bilder dieser Kristallisationsversuche. Zunächst fällt auf, dass trotz unterschiedlicher Pulsdauern die kristallinen Bits alle die gleiche Größe und Tiefe haben. Das lässt sich dadurch erklären, dass die Temperaturverteilung nach 15 µs bereits einen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Dieser Effekt wurde bereits bei der ersten Kristallisation von AIST beobachtet und diskutiert.

Die Beobachtung, dass alle kristallinen Bits die gleiche Größe und Tiefe haben,

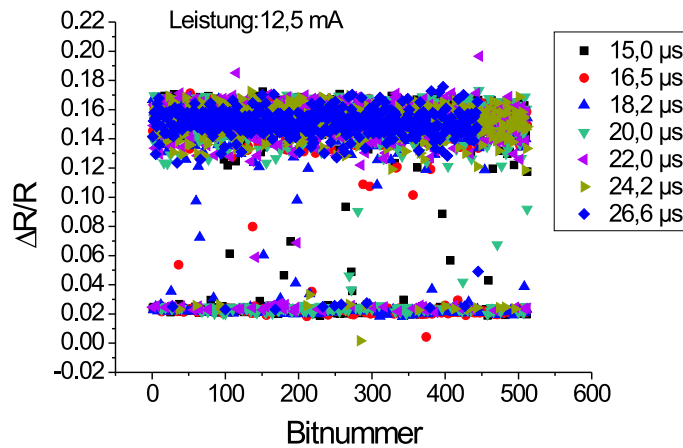


Abbildung 4.19

Für sieben verschiedene Pulsdauern wurden mit Ausnahme der letzten Reihe jeweils 512 Bits geschrieben.

stimmt mit der Messung der relativen Reflektivitätsänderung überein, die – wie in Abbildung 4.19 gezeigt – für alle erfolgreichen Kristallisationsversuche 15% beträgt. Es ist also recht sicher anzunehmen, dass sich bei allen sieben verschiedenen Pulsdauern ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, das für alle Bits identisch ist, da die gleiche Laserleistung bei allen Bits gewählt wurde.

In Abbildung 4.20 ist der Anteil erfolgreicher Kristallisationsversuche gegen die Pulsdauer für zwei Messreihen aufgetragen. Mit zunehmender Pulsdauer nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass das Bit kristallisiert. Da die Nukleation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, lässt sich diese Wahrscheinlichkeit mit der Wahrscheinlichkeit identifizieren, dass ein oder mehrere Nukleationsereignisse stattgefunden haben.

Aufgrund der Tatsache, dass bei den erreichten Temperaturen offenbar die Wachstumsgeschwindigkeit extrem groß ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass in den allermeisten Fällen tatsächlich nur ein einziges Nukleationsereignis stattfindet. Diese These wird durch die Form der kristallinen Bits unterstützt. Wenn man die kleine Erhöhung innerhalb der amorphen Bits von Abbildung 4.18 genauer betrachtet, stellt man fest, dass sich diese nicht exakt in der Mitte des Bits befindet. Im Gegensatz zu den erfolglosen Bits, bei denen die Erhöhung immer rotationssymmetrisch ist, gibt es bei den erfolgreichen Bits eine Anisotropie, die sich nicht durch die Probe oder den Laser erklären lässt, da in diesen Fällen diese Anisotropie auch bei den erfolglosen

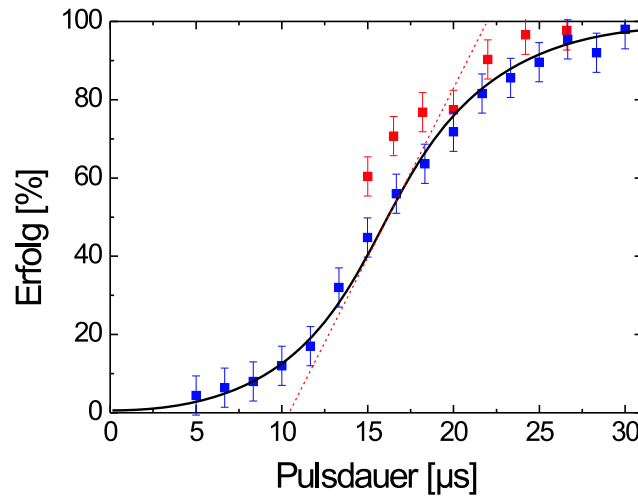


Abbildung 4.20

Aufgetragen ist der Anteil erfolgreicher Kristallisationsversuche gegen die Pulsdauer für zwei verschiedene Messreihen. Die roten Punkte sind die Daten aus Abbildung 4.19. Die Verschiebung der roten Daten nach links ist durch eine geringfügige Variation der Leistungsdichte zu erklären, wodurch bei der roten Messreihe eine geringfügig höhere Temperatur geherrscht hat.

Bits zu sehen sein müsste. Sie lässt sich nur als Wirkung eines Nukleationsereignisses erklären, das an ein heterogenes Nukleationszentrum gebunden ist. Dieses ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht in der Mitte, sondern an einer anderen Stelle des beleuchteten Bereichs lokalisiert. Durch die zusätzliche Kristallisationswärme entsteht eine Anisotropie in der Temperaturverteilung, die zur Auflösung der durch den Laser aufgeprägten rotationssymmetrischen Temperaturverteilung führt. Die anisotrope Höhenverteilung spiegelt dann die Inhomogenität der Temperaturverteilung wieder.

In Abbildung 2.5 ist für verschiedene Nukleationsmechanismen schematisch die Anzahl gebildeter Keime gegen die Zeit aufgetragen. Wenn man die y-Achse auf die Wahrscheinlichkeit unnormiert, dass innerhalb des beleuchteten Bereichs ein Nukleationsereignis stattfindet, lässt sich diese schematische Abbildung mit den Messdaten aus Abbildung 4.20 vergleichen. Dieser Vergleich zeigt, dass es sich bei der Keimbildung von AIST um eine heterogene Nukleation mit einer endlichen Anzahl lokalisierter Nukleationszentren handeln muss, was man an dem s-förmigen

Charakter der Messkurve erkennt.

An den Wendepunkt der S-Kurve ist eine Tangente gelegt. Der Vergleich mit Abbildung 2.5 zeigt, dass sich so die Inkubationszeit τ für die mit 12,5 mA-Pulsen erreichte Temperatur zu $\tau = 11 \mu\text{s}$ abschätzen lässt. Dabei wurde allerdings vorausgesetzt, dass sich an der steilsten Stelle der S-Kurve bereits die Gleichgewichtskeimbildungsrate eingestellt hat und noch kein Sättigungseffekt durch die endliche Anzahl der Nukleationszentren bemerkbar ist. Da dies möglicherweise nicht der Fall ist, dient der angegebene Zahlenwert nur als untere Grenze einer Abschätzung. Als obere Grenze kann der Wendepunkt der S-Kurve bei $17 \mu\text{s}$ gelten.

4.2.2 Viskositätsmessungen

Während der Fernfeld-Messplatz das geeignete Verfahren ist, um die Phasenumwandlung auf der Nano- bis Millisekundenzeitskala zu charakterisieren, wird für die Minuten- und Stundenzeitskala der Bulge-Tester verwendet, mit dessen Hilfe die Aktivierungsbarriere für interatomare Umordnungsprozesse bestimmt werden kann. Dafür muss die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmt werden. Da es sich um die erste Viskositätsmessung handelt, die mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Bulge-Tester durchgeführt wurde, wird zunächst exemplarisch die Messung der Viskosität bei einer einzelnen Temperatur vorgestellt und diskutiert.

Abbildung 4.21 zeigt die Rohdaten einer Viskositätsmessung. Um diese Daten zu erhalten, wird zunächst die Temperatur auf den gewünschten Zielwert geregelt, in diesem Fall 70°C . Anschließend wird der Druck auf den Startdruck, hier ca. 90 mbar, erhöht, und die Druckregelung gestartet. Diese sorgt dafür, dass die Dehnung konstant gehalten wird, was wegen des Fließens des Films zu einer langsamen Verkleinerung des Drucks führt. Die sekundlich gemessenen Ist-Werte des Drucks sind in Abbildung 4.21 gegen die Zeit aufgetragen.

Diese Rohdaten werden dann mit der Gleichung für Zweidefektprozesse (Gleichung 3.58)

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{ges}}^{\infty} + \Delta p_{\text{ges}} \cdot \exp \left\{ -\frac{Y_{\text{pl}}}{2\sqrt{3}k_b} \ln \left(1 + \frac{k_b}{\eta_0} \cdot t \right) \right\} \quad (4.2)$$

angepasst. Da Y_{pl} , k_b und η_0 nicht unabhängige Simulationsparameter sind, werden die elastischen Eigenschaften mit $Y_{\text{pl}} = 60 \text{ GPa}$ angenommen. Dieser Wert stammt aus Nano-Indentionsmessungen, die am Institut für Materialchemie (MCH) durchgeführt wurden. Die rote Linie in Abbildung 4.21 ist die Anpassung mit Gleichung 4.2. Eine Simulation unter Annahme von Eindefektprozessen liefert einen Wert für η_0 von $1,8 \cdot 10^{16} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Da dieser Wert unrealistisch hoch ist, kann gefolgert werden,

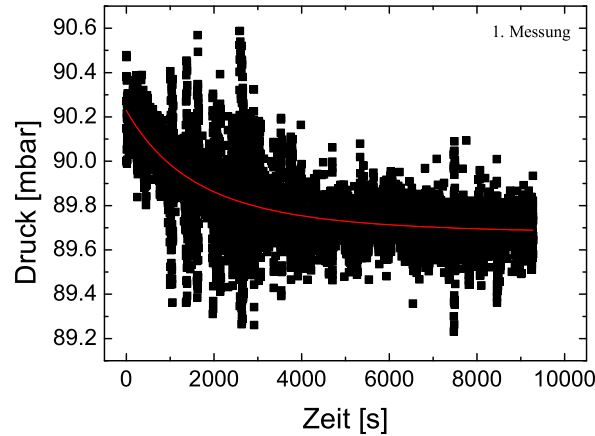


Abbildung 4.21

Viskositätsmessung von AIST bei 70°C: Die rote Kurve ist eine Simulation mit Gleichung 4.2.

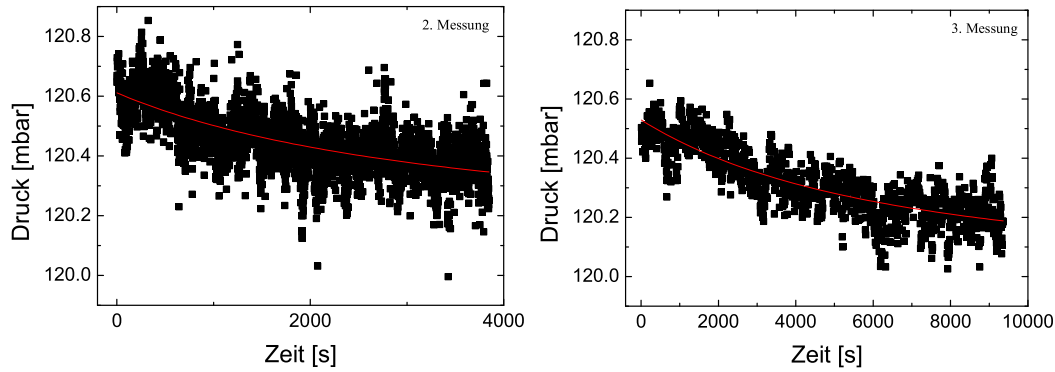
dass es sich bei der strukturellen Relaxation nicht um einen Ein-, sondern um einen Zweidefektprozess handelt. Hierbei wird η_0 zu $(2,80 \pm 0,12) \cdot 10^{13}$ Pa s bestimmt.

Um einen Konsistenztest durchzuführen wurden zwei weitere Messungen an der selben Probe bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Die Rohdaten und Simulationen sind in Abbildung 4.22 zu sehen. Es wurde das gleiche Experiment wie in Abbildung 4.21 wiederholt, nur dass der Druck auf 120,6 mbar bzw. 120,5 mbar hochgesetzt wurde.

In Tabelle 4.2 sind die Parameter der drei Messungen zusammen gestellt. Man erkennt, dass die ermittelten Werte für die Viskosität am Ende einer Messung η_e sehr gut mit den Viskositätswerten für den Beginn der folgenden Messung übereinstimmen. Das beweist, dass die Messungen sinnvolle Ergebnisse liefern, die sich mit Gleichung 4.2 erfolgreich simulieren lassen.

Um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu bestimmen, muss sie bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Das Verfahren ist in Abschnitt 3.3.5 im Detail erläutert. In Abbildung 4.23 sind die Daten von zwei Messreihen zusammengestellt, bei denen die Viskosität analog zu der Messung von Abbildung 4.21 jedoch bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde.

Die ersten drei Graphen (blaue Simulation) wurden an einer Membran aufgenommen, die bei dem Versuch riss, eine weitere Messung bei 110°C aufzunehmen.

**Abbildung 4.22**

Im Anschluss an die Messung von Abbildung 4.21 sind diese beiden Messungen aufgenommen worden. Es wurde zweimal der Startdruck auf ca. 120 mbar neu eingestellt. Zwischen den beiden Messungen wurde der Druck kurzzeitig auf 0 mbar gesenkt und gleich wieder erhöht.

	Startdruck	p_{ges}^{∞}	Δp_{ges}	k_b
Messung 1	90,23 mbar	89,67 mbar	0,56 mbar	$(4,36 \pm 1,2)$ GPa
Messung 2	120,62 mbar	120,13 mbar	0,49 mbar	$(13,3 \pm 3,7)$ GPa
Messung 3	120,53 mbar	120,00 mbar	0,53 mbar	$(10,5 \pm 2,9)$ GPa
	Messungsdauer t	η_0 [10^{13} Pa]	$\eta_e = \eta_0 + k_b \cdot t$ [10^{13} Pa]	
Messung 1	9283 s	$2,80 \pm 0,12$	$6,85 \pm 1,1$	
Messung 2	3847 s	$6,16 \pm 0,68$	$11,3 \pm 1,4$	
Messung 3	9360 s	$11,1 \pm 0,60$	$20,9 \pm 2,7$	

Tabelle 4.2

Fitparameter zu den Daten aus Abbildungen 4.21 und 4.22 – Der Startdruck ist die Summe aus p_{ges}^{∞} und Δp_{ges} .

Die Daten, die in dem Graphen in der unteren rechten Ecke von Abbildung 4.23 abgebildet sind, zeigen die Fortsetzung des Experiments bei höheren Temperaturen an einer anderen Probe. Die beiden Proben wurden jeweils unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Daher sind die Ergebnisse vergleichbar.

Die Ergebnisse der Simulation mit Gleichung 4.2 sind in Abbildung 4.24 zusammengetragen. Die blauen Datenpunkte gehören zu der ersten Messreihe bei 50, 70 und 90°C und die roten Datenpunkte zu der zweiten bei 90, 100, 110, 120 und 130°C. Aus dem letzten Datenpunkt einer Messung und dem ersten Datenpunkt einer darauffolgenden Messung der gleichen Messreihe lässt sich die Isokonfigurationsenergie

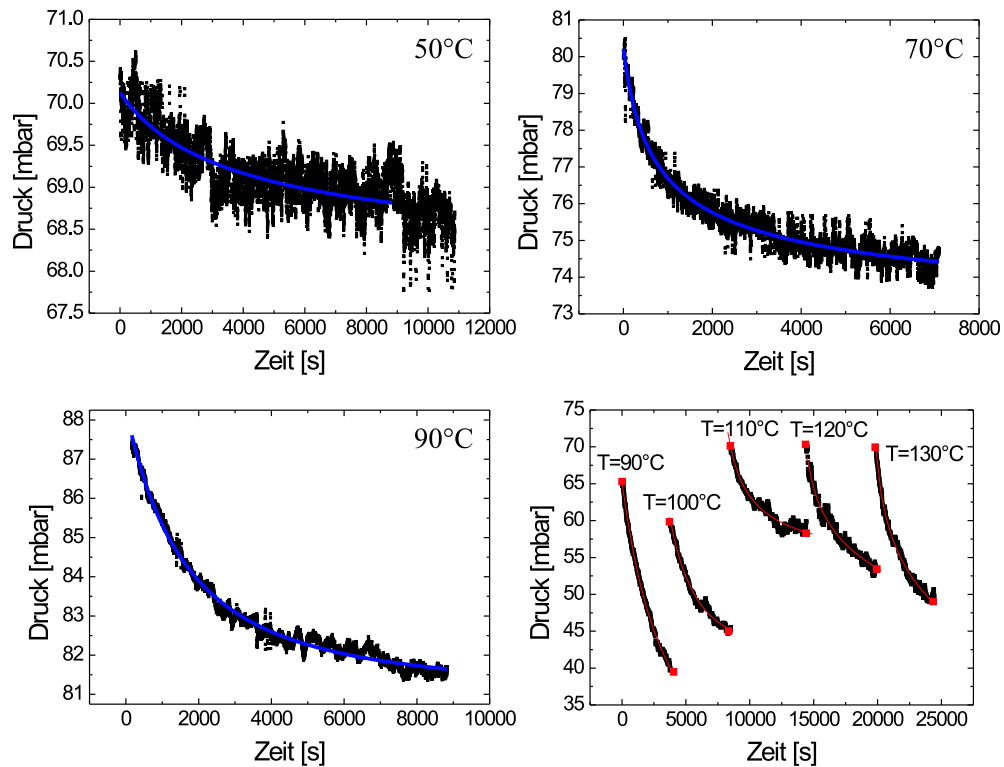


Abbildung 4.23

Viskositätsmessung von AIST bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C: Jeweils die ersten drei Graphen (blauer Fit) und die fünf Graphen in der unteren rechten Ecke gehören zu einer Messreihe.

Q_{iso} bestimmen. Q_{iso} ist dann die Steigung der Geraden, die durch diese beiden Punkte bestimmt ist. An diese Stelle sei darauf hingewiesen, dass ein Fehler in der Messung der elastischen Eigenschaften (Y_{pl}) sich nicht auf die Bestimmung von Q_{iso} auswirkt, da dieser als ein temperaturunabhängiger Faktor in die Viskosität einging und daher keinen Einfluss auf die Steigung in Abbildung 4.24 hätte.

In Abbildung 4.24 sind für die Messreihen aus Abbildung 4.23 die Geraden zur Bestimmung von Q_{iso} eingetragen. Man erkennt sofort, dass die Steigungen der roten Messreihe stark schwanken. Das liegt an den experimentellen Bedingungen, unter denen diese Messungen aufgenommen wurden. Die Fließrate ist aufgrund der hohen Temperatur und des hohen Drucks so groß, dass der Regelkreis nicht optimal funktioniert hat, der die Dehnung konstant halten soll. Daher ist eine quantitative Aus-

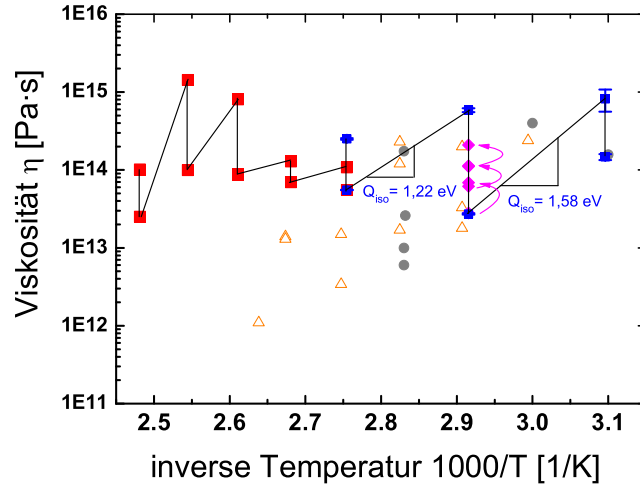


Abbildung 4.24

Zusammenfassung der Viskositätsmessungen an AIST: Rosa Rauten gehören zu der Messung aus Abbildung 4.21. Die blauen und roten Quadrate gehören zur Messreihe, die in Abbildung 4.23 abgebildet ist. Graue Kreise repräsentieren Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zu denen die Rohdaten nicht abgebildet sind, und für die kein Q_{iso} bestimmbar ist. Orange Datenpunkte (offene Dreiecke) sind aus [110] entnommen.

wertung der Steigung nur an den Messungen der blauen Datenpunkte erfolgt³ [167]. Es ergibt sich ein Mittelwert von $Q_{\text{iso}} = (1,40 \pm 0,18) \text{ eV}$.

Neben den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Viskositätsdatenpunkten sind in Abbildung 4.24 weitere Werte aus [110] eingetragen (orange Datenpunkte). Dort wird ein Wert von $Q_{\text{iso}} = (1,33 \pm 0,09) \text{ eV}$ ermittelt. Im Rahmen der Fehler stimmen die ermittelten Werte überein. Die Standardabweichung der Messungen aus [110] beträgt $0,22 \text{ eV}$, was ungefähr genauso groß ist wie $0,25 \text{ eV}$, der Standardabweichung, die sich aus den zwei Datenpunkten von Abbildung 4.24 ergibt. Da in [110] auch nur sechs Datenpunkte existieren, die ähnlich stark streuen, wie die zwei in dieser Arbeit gemessenen, ist es sinnvoll, alle acht existierenden Datenpunkte zusammenzunehmen, um einen genaueren Wert für Q_{iso} zu bestimmen. Es ergibt sich

³Wenn nicht bereits Viskositätsdaten von AIST existierten, wäre eine systematische Wiederholung des Experiments durchgeführt worden.

$$Q_{\text{iso}} = (1,35 \pm 0,07) \text{ eV}.$$

4.2.3 Zusammenfassung

Es lässt sich zusammenfassen, dass AIST ein wachstumsdominiertes Material ist. Es kann ermittelt werden, dass die Rekristallisation durch radiales Wachstum des kristallinen Randes des Bits in die Mitte geschieht. Die Aktivierungsbarriere für Wachstum wird für Temperaturen zwischen 280°C–380°C zu $(0,56 \pm 0,05) \text{ eV}$ bestimmt. Durch die statistische Untersuchung der Keimbildung kann gezeigt werden, dass es sich bei der Nukleation von AIST um eine heterogene Keimbildung mit einer endlichen Anzahl lokalisierter Nukleationszentren handelt. Die Inkubationszeit liegt zwischen $11 \mu\text{s}$ und $17 \mu\text{s}$.

Mit Hilfe des Bulge-Testers wurden die viskosen Eigenschaften von AIST untersucht. Es kann gezeigt werden, dass Messungen der Viskosität im Bereich zwischen 10^{12} Pa s und 10^{15} Pa s möglich sind. Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Viskosität zeigt, dass es sich bei der strukturellen Relaxation um einen Zweidefektprozess handelt. Die Isokonfigurationsenergie Q_{iso} wird durch temperaturabhängige Messungen zu $(1,35 \pm 0,07) \text{ eV}$ bestimmt.

Kapitel 5

Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messungen mit vorangegangenen Messungen in einen Zusammenhang gestellt und diskutiert. Die vorhandenen Daten zu den Legierungen der pseudo-binären Linie erlauben es einen Katalog aufzustellen, welche Bedingungen die Struktur der amorphen/flüssigen Phase erfüllen muss. Dies wird im ersten Teil dieses Kapitels diskutiert, in dem ein konkreter Vorschlag für die Struktur der amorphen Phase mit Hilfe dieses Katalogs überprüft wird.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse zu AIST interpretiert. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die verschiedenen Aktivierungsbarrieren gelegt, weil diese Aufschluss über die mikroskopischen Prozesse und deren Geschwindigkeit geben. Das Kapitel wird damit abgerundet, dass die beiden Materialklassen und ihre verschiedenen Eigenschaften vergleichend gegenübergestellt werden.

5.1 Legierungen der pseudo-binären Linie

Um die Messungen der Kinetik der Phasenumwandlung zu verstehen, ist es essentiell die Struktur der untersuchten Materialien zu kennen. Dabei kommt es vor allem auf die *amorphe/flüssige* Phase an, da in ihr die für die Kristallisation notwendigen Diffusionsprozesse stattfinden. Zunächst werden jedoch ausgehend von GeTe und Sb₂Te₃ die Strukturen der *kristallinen* Phasen der Legierungen entlang der pseudo-binären Linie vorgestellt und diskutiert.

5.1.1 Struktur der kristallinen Phasen

GeTe hat bei Temperaturen unterhalb von 400°C eine trigonale Struktur mit den (rhomboedrischen) Gitterkonstanten $a = 0,5996 \text{ nm}$ und $\alpha = 88,18^\circ$. Die rhomboe-

	a in nm	c in nm
GeTe (trigonal)	0,417	1,071
GeTe (NaCl)	0,424	–
Sb ₂ Te ₃	0,425	3,04

Tabelle 5.1: Gitterkonstanten von GeTe und Sb₂Te₃

drische Struktur entsteht durch eine Peierlsverzerrung, die bei höheren Temperaturen aufgelöst wird ($\alpha = 90^\circ$), und es entsteht eine NaCl-Phase mit einer Gitterkonstanten von 0,60 nm [196, 197]. Die Struktur von Sb₂Te₃ ist trigonal (Tetradymit-Struktur) mit $a = 1,0426$ nm und $\alpha = 23,5^\circ$ [198].

Beschreibt man diese Strukturen mit hexagonalen Koordinaten, so ergeben sich die Gitterkonstanten aus Tabelle 5.1. Bei GeTe ist die Stapelfolge der hexagonalen ABC-Ebenen Te-Ge-Te-Ge-Te-Ge, d.h. es wechseln sich immer dichtgepackte Ge- und Te-Ebenen ab, und bei Sb₂Te₃ Te-Sb-Te-Te-Sb¹.

In Tabelle 5.1 fällt auf, dass die Gitterkonstante a für GeTe und Sb₂Te₃ sehr ähnlich ist. Dadurch ist es möglich, dass pseudo-binäre Mischungen aus den beiden Legierungen stabil sind, weil lediglich in Richtung der c -Achse Ge, Sb und Te Ebenen mit den Stapelfolgen der beiden Bestandteile gebildet werden, wobei als zusätzliche Bedingung niemals Ge- und Sb-Ebenen aufeinander folgen. Das Letzte wird verständlich, wenn man bedenkt, dass Ge und Sb nicht mischbar sind. Beispielsweise hat Ge₂Sb₂Te₅ die Struktur Te-Sb-Te-Ge-Te-Te-Ge-Te-Sb und Gitterkonstanten von $a = 0,422$ nm und $c = 1,718$ nm [199]. Der auf der Basis der Stapelvorschrift theoretisch erwartete Wert für c/nm von $(2/3 \cdot 1,071 + 1/3 \cdot 3,04 =)$ 1,72 stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Die Strukturvorhersage auf der Basis der Stapelfolgen der beiden pseudo-binären Konstituenten stimmt ebenso für Ge₁Sb₂Te₄, Ge₁Sb₄Te₇ und Ge₃Sb₂Te₆ [200]. Allerdings ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass bei verhältnismäßig schnellen Abkühlvorgängen die teilweise recht langen Stapelfolgen perfekt eingehalten werden. Zum Beispiel kann es im Fall von Ge₂Sb₂Te₅ passieren, dass lokal eine Ge₁Sb₂Te₄ Folge angenommen wird, die an einer anderen Stelle durch eine Ge₃Sb₂Te₆ Folge kompensiert wird [200]. Dieses Verhalten ist nicht sehr überraschend, da eine Änderung der Stapelfolge keine große Erhöhung der freien Enthalpie des Systems bedeutet, da sich lediglich übernächste Nachbarn ändern. Andere Autoren [201] berichten sogar, dass bei in Wasser abgeschreckten Ge₂Sb₂Te₅-Schmelzen eine Entmischung in Ge₂₆Sb₁₈Te₅₆ und Ge₁₈Sb₂₆Te₅₆ stattfindet.

¹Für eine Basiszelle wird diese Folge dreimal wiederholt, da die ABC-Stapelfolge verlangt, dass die Anzahl der Ebenen in Richtung der c -Achse in einer Basiszelle immer ein Vielfaches von drei ist.

Die Folge von Te-Ge und Te-Sb-Te-Te-Sb Untereinheiten, die zu der Stöchiometrie $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_y$ führt, ist offenbar eine notwendige Voraussetzung für eine stabile trigonale Phase. Das lässt sich daraus ableiten, dass es bei $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ nur eine NaCl-Phase gibt, bei der sich Te auf dem einen und Ge und Sb statistisch verteilt auf dem anderen Untergitter befinden. Da die Anzahl der Te-Atome mit der Summe der Ge- und Sb-Atome übereinstimmt, kann auf diese Art und Weise ein NaCl-Gitter gebildet werden, ohne dass Leerstellen entstehen. Eine trigonale Phase wird nicht beobachtet.

Wie bei GeTe existiert für die Legierungen des Typs $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_y$ eine metastabile kristalline Phase. Dabei handelt es sich um eine NaCl-Phase, bei der sich wie bei $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ das Te auf dem einen und die anderen Elemente sich statistisch verteilt auf dem anderen Untergitter befinden. Das bedeutet, dass es auf dem zweiten Untergitter eine große Anzahl Leerstellen geben muss; bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ sind dies 28,6%, bei $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 25%, bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 20% und bei $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ 16,7%.

Die metastabile $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Phase hat die gleiche Gitterkonstante wie die metastabile Phase von GeTe ($a = 0,60 \text{ nm}$). Der einzige Unterschied zu GeTe ist, dass ein Teil des Ge durch Sb und Leerstellen ersetzt ist. Die Abstoßung zwischen Ge und Sb wird durch die Te-Atome kompensiert, die jeweils die nächsten Nachbarn von Ge und Sb sind. Ebenso könnten die Leerstellen für die Stabilität dieser Phase wichtig sein, da so kein einfacher Übergang in die trigonale Phase möglich ist, was diese NaCl-Phase kinetisch stabilisiert. Eine theoretische GeSbTe_2 -Legierung könnte durch Herstellen der Ordnung auf dem Ge-Sb-Untergitter und durch eine Verzerrung des Gitters leicht in die trigonale Phase überführt werden. Das ist bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nicht der Fall, weil es in der trigonalen Phase im Gegensatz zur NaCl-Phase keine Leerstellen gibt.

Der genaue Mechanismus der Phasenumwandlung von der metastabilen in die stabile Phase ist weitgehend unbekannt. Allerdings wurde für $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die Diffusion von Ge und Sb in die Leerstellen eine zentrale Rolle spielt [202]. Außerdem wurde ein Vorschlag für die Strukturen der amorphen und kristallinen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ veröffentlicht [203]. Der daraus resultierende Umwandlungsmechanismus wird weiter unten detailliert diskutiert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der Bildung der kristallinen Phasen die Wahl des nächsten Nachbarn wichtiger zu sein scheint als langreichweitige Ordnung. In der stabilen Phase werden einerseits die lokalen Folgen von Te-Ge und Te-Sb-Te-Te-Sb ebenso wie das Verbot einer Ge-Sb-Folge streng eingehalten; andererseits wird eine Verletzung der langreichweitigen Ordnung beobachtet. In der metastabilen Phase gibt es auf dem Ge/Sb-Untergitter keine langreichweitige Ordnung, wenn auch durch die Struktur selbst die lokale Ordnung der Atome streng eingehalten wird: Te-Atome haben immer Sb- und Ge-Nachbarn und umgekehrt.

Te-Te- und Sb-Ge-Bindungen treten nie auf.

Die bisherige Diskussion der kristallinen Phasen basiert auf kinetischen Argumenten. Die Frage, durch welche Struktur ein Energieminimum angenommen wird, ist offenbar zweitrangig und spielt erst eine Rolle, wenn die stabile trigonale Phase gebildet wird. In dieser ist durch die Verzerrung und durch langreichweitige Ordnung die Bindungsenergie größer als die der NaCl-Phase. Dadurch ist bei niedrigen Temperaturen, wenn der entropische Beitrag zur Freien Enthalpie eine geringere Rolle spielt, die trigonale Phase stabil. Da wegen der höheren Symmetrie und der Unordnung auf einem Untergitter die Entropie der NaCl-Phase größer ist, wird der Bindungsenergievorsprung der trigonalen Phase bei höheren Temperaturen eingeholt und die NaCl-Phase wird bevorzugt.

5.1.2 Bindungszustand

Um zu verstehen, welche treibenden Kräfte zu diesen kristallinen Strukturen führen, ist es erforderlich den Bindungszustand zu kennen. Da die Elektronegativitäten der einzelnen Elemente sehr ähnlich sind – 2,0 für Ge, 1,8 für Sb und 2,0 für Te – ist die Bindung fast ausschließlich kovalent. Daher ist es sinnvoll, zunächst die Elektronenkonfigurationen und die dazu führenden Strukturen der drei Elemente einzeln zu betrachten.

Ge hat vier Valenzelektronen und bildet ein sp^3 -Hybrid, dass zur Diamantstruktur führt. Sb hat fünf Valenzelektronen. Da das fünfte Elektron den antibindenden Zustand des sp^3 -Hybrids besetzen müsste, wäre die Diamantstruktur energetisch sehr ungünstig. Als Hauptgruppenelement geht es daher eine reine p-Elektronenbindung ein, was zunächst zu einer oktaedrischen Koordination und einem einfach kubischen Gitter führen sollte. Das System verkleinert seine Energie jedoch weiter durch eine Peierlsverzerrung, so dass drei Bindungen kürzer und drei andere länger werden, und es entsteht eine rhomboedrische Struktur [204]. Bei Te verhält es sich ähnlich wie bei Sb. Die p-Elektronen bilden die Bindung und das System ist wieder peierlsverzerrt. Da Te allerdings ein Elektron mehr hat als Sb, entstehen hier zwei kurze und vier lange Bindungen, was zu einer trigonalen Struktur führt.

Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen an Phasenwechselmaterialien des Typs $ABTe_2$ mit $A \in \{Cu, Ag, Au\}$ und $B \in \{In, Sb\}$ zeigen allgemein, dass ab einer durchschnittlichen Anzahl Valenzelektronen $n_{sp} \approx 4,2$ p-gebundene Strukturen (z.B. die NaCl-Struktur), und unterhalb davon sp^3 -Hybridstrukturen (z.B. die Chalcopyrid-Struktur) stabil sind [205]. Dieses Verhalten lässt sich anhand der elektronischen Zustände erklären. Ein sp^3 -Orbital hat vier bindende und vier antibindende Zustände. Wenn durchschnittlich mehr als vier Valenzelektronen vorhanden sind,

	n_{sp} ohne Leerstellen	n_{sp} mit Leerstellen	Leerstellen auf Untergitter
Sb_2Te_3	5,6	–	–
$\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$	5,5	4,71	28%
$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	5,43	4,75	25%
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	5,33	4,8	20%
$\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$	5,1	–	–
GeTe	5,0	–	–

Tabelle 5.2

Durchschnittliche Anzahl Valenzelektronen in der trigonalen (ohne Leerstellen) und NaCl-Phase (mit Leerstellen): Im Fall der NaCl-Phase wird n_{sp} berechnet, indem man die Leerstelle als zusätzliches Atom ohne Valenzelektronen auffasst.

müssen diese die antibindenden Zustände besetzen, was die Struktur sehr schnell destabilisiert. Bei der p-Bindung befinden sich zwei Elektronen im s-Orbital und tragen nicht zur Bindung bei. Die sechs p-Zustände teilen sich in ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes Orbital auf, die jeweils mit zwei Elektronen besetzt werden können. Wenn mehr als zwei Elektronen die p-Zustände bevölkern, füllen diese zunächst die nichtbindenden Zustände auf, was energetisch viel günstiger ist als die Besetzung der antibindenden sp^3 -Zustände. Dadurch ist das p-gebundene System erheblich toleranter in Bezug auf die Besetzung mit mehr als vier Elektronen in der Valenzschale. Eine Peierlsverzerrung bietet die Möglichkeit, die Gesamtenergie des Systems weiter zu verkleinern.

In Tabelle 5.2 ist die durchschnittliche Anzahl Valenzelektronen n_{sp} der Legierungen auf der pseudo-binären Linie aufgelistet. n_{sp} variiert zwischen 5,0 (GeTe) und 5,6 (Sb_2Te_3). Eine sp^3 -Hybridisierung wäre folglich energetisch sehr ungünstig. Statt dessen ist eine peierlsverzerrte p-gebundene Struktur bevorzugt und in der Tat ist auch außer bei $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ die trigonale Struktur die stabile Phase.

Bei GeTe existiert eine NaCl-Phase, weil durch die Aufhebung der Verzerrung die Symmetrie der Struktur vergrößert wird und dadurch die Entropie größer wird, was bei hohen Temperaturen den Bindungsenergiegewinn durch die Verzerrung kompensiert. Wie schon diskutiert kommt bei den ternären Legierungen auf der pseudo-binären Linie hinzu, dass es in der NaCl-Phase Unordnung auf dem Ge/Sb-Untergitter gibt, was einen weiteren Entropiebeitrag liefert. Das erklärt allerdings noch nicht die Rolle der Leerstellen bei der Strukturbildung.

Wie man der dritten Spalte von Tabelle 5.2 entnehmen kann, verkleinert sich n_{sp} , wenn man berücksichtigt, dass in der NaCl-Phase Leerstellen die Dichte der Valenzelektronen verkleinern. Dadurch wird das nichtbindende Orbital weniger stark

besetzt, was zu einer weiteren Stabilisierung der Struktur führen könnte [206].

Die Präsenz der Leerstellen ist also sehr wichtig für die Stabilität dieser Phase. Dies wird von zwei experimentellen Beobachtungen bestätigt. Untersuchungen an $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($0 < x < 1$) zeigen, dass überschüssiges Sb nicht die Leerstellen der NaCl-Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ besetzt, sondern sich in den Grenzen zwischen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Körnern ablagert [207]. Außerdem zeigen vergleichende Dichtefunktionaltheorierechnungen [206] an GeSbTe_2 und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, dass sich die Gitterkonstante durch die Leerstellen verkleinert, ohne dass sich die Symmetrie des Systems verändert. Das lässt sich dadurch erklären, dass durch die Leerstellen die nichtbindenden p-Zustände weniger besetzt werden und dadurch die Bindung stärker wird.

5.1.3 Struktur der amorphen Phase

Da es sich um die gleichen Elemente handelt, müssen die *allgemeinen* Prinzipien, nach denen sich die kristalline Phase ordnet, auch für die amorphe Phase gelten. Auf der Basis der Erkenntnisse über die kristallinen Phasen und mit den vorhandenen experimentellen Befunden kann ein Katalog erstellt werden, welche Bedingungen die amorphe Phase erfüllen muss.

1. Wenn für die kristallinen Phasen die Nahordnung wichtiger ist als langreichweitige Translationssymmetrie, gilt dies erst recht für die amorphe Phase, bei der es per definitionem keine langreichweitige Ordnung gibt.
2. Sowohl bei Experimenten auf der Minuten-Zeitskala, wie auch bei Fernfeld-Messplatz-Messungen [118] bildet sich bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ immer zuerst die NaCl-Phase, wenn ein amorpher Film erhitzt wird. Unter der Voraussetzung, dass der Energieunterschied zwischen der trigonalen und NaCl-Phase nicht sehr groß ist, folgt daraus, dass ein NaCl-Keim in der amorphen/flüssigen Phase die kleinere Grenzflächenenergie besitzt als ein trigonaler Keim. Daraus kann man schließen, dass die amorphe/flüssige Phase der NaCl-Phase ähnlicher ist als der trigonalen.
3. In der amorphen/flüssigen Phase sollte es mindestens so viele Leerstellen geben wie in der NaCl-Phase. Davon abgesehen, dass die Dichte der amorphen/flüssigen Phase um 5-10% kleiner ist als die der NaCl-Phase, ist es unwahrscheinlich, dass sich eine Phase mit einer dichten Nahordnung in eine Phase umordnet mit einer großen Zahl an Leerstellen.
4. Der Unterschied zwischen der amorphen/flüssigen und der NaCl-Phase darf nicht zu groß sein, sonst lässt sich die schnelle Phasenumwandlung nicht erklären.

ren. Daher müssen die beiden Phasen so ähnlich sein, dass eine Umwandlung nur kleine Diffusionswege benötigt.

5. Allerdings darf der strukturelle Unterschied auch nicht zu klein sein, da sonst der große Unterschied in den optischen Eigenschaften nicht zu erklären ist. Verglichen mit Siliziumoxid, wo sich die Nahordnung zwischen der amorphen und kristallinen Phase nicht unterscheidet und daher sich die optischen Eigenschaften nur geringfügig ändern [208, 209], ändern sich die optischen Eigenschaften von Phasenwechselmedien erheblich durch den Phasenübergang (siehe z.B. Abbildung 4.4(a)). Das ist nur schwer durch eine bloße Dichteänderung, also eine Änderung der Bindungslängen erklärbar. Daher ist es wahrscheinlich, dass wenigstens einige Atome in der amorphen Phase nicht oktaedrisch koordiniert sind wie in der NaCl-Phase.
6. Tominaga et al. [210, 211, 212] haben Raman-Messungen durchgeführt, die zeigen, dass die Te-Ge-Vibrationsfrequenzen in der amorphen Phase größer sind als in der kristallinen. Dieses wird dadurch geklärt, dass die Te-Ge-Bindungslänge in der amorphen Phase kürzer ist als in der kristallinen NaCl-Phase. Wenn in der amorphen Phase, welche die kleinere Dichte hat, die Bindungslängen kleiner sind, muss dieses durch eine niedrigere Koordination ausgeglichen werden. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich. Die Tatsache, dass gerade die Te-Ge-Bindungen in der amorphen Struktur kürzer sind als in der kristallinen, lässt vermuten, dass diese Bindung in der NaCl-Phase gedehnt ist. In der amorphen Phase ist die Nahordnung wichtiger, was zur Relaxation der Bindungslänge führt.
7. Bei GeTe wird ein Peierls-Übergang in der flüssigen Phase beobachtet [213]. Genau wie die kristalline Phase wechselt die flüssige Phase mit steigender Temperatur von einer verzerrten in eine unverzerrte kubische Nahordnung. Bei Temperaturen, die knapp oberhalb des Schmelzpunktes ($T_m = 725^\circ\text{C}$) liegen, wird durch eine *lokale* Peierls-Verzerrung Energie gewonnen. Ab 900°C ist der mit der Aufhebung der Verzerrung einhergehende Entropiegewinn groß genug und die Nahordnung wird wieder kubisch. Dieses Verhalten zeigt nicht nur, dass die Entropie ein wichtiger Parameter ist, sondern auch, dass eine Änderung der Nahordnung der Ge-Te-Bindung zu großen Unterschieden der Bindungsenergie führt.
8. Je größer der Anteil der Ge-Te-Bindungen an der Gesamtzahl der Bindungen ist, desto höher ist der Schmelzpunkt, und die Kristallisationszeiten und Aktivierungsbarrieren nehmen zu (siehe Abbildung 4.9). Daraus kann gefolgert werden, dass sowohl beim Schmelzen als auch beim Kristallisieren die Ge-Te-Bindungen gebrochen werden müssen.

siszelle einer Spinellstruktur und wird daher im Folgenden spinellähnlich genannt. Die Spinellstruktur wird typischerweise von ionischen Kristallen mit unterschiedlich großen Anionen gebildet, wie z.B. von MgAl_2O_4 . Im Gegensatz dazu ist die treibende Kraft zur Bildung einer spinellähnlichen Struktur bei den vorliegenden kovalent gebundenen Legierungen die tetraedrische Koordination der Ge-Atome. Deren nächste Nachbarn sind die mit x und y gekennzeichneten Te-Atome. Man erkennt, dass die Bindungslänge der Ge-Te-Bindungen in der NaCl-Struktur auf das $1/\sqrt{3}$ -fache der ursprünglichen Länge kontrahiert wird, wenn man gleiche Gitterkonstanten voraussetzt.

Um von der spinellähnlichen in die NaCl-Struktur zu wechseln, muss das Ge-Atom von der tetraedrischen in die oktaedrische Koordination wechseln (roter Pfeil). Damit ist nicht nur das Kriterium erfüllt, dass die amorphe Phase der NaCl-Phase sehr ähnlich ist, sondern auch, dass kurze Diffusionswege nötig sind. Außerdem muss die Bindung zu dem mit y gekennzeichneten Te-Atom dafür gebrochen werden, wie der experimentelle Befund fordert.

Die Struktur in Abbildung 5.1 ist natürlich stark idealisiert. Da die Te-Atome nicht wirklich oktaedrisch koordiniert sind, werden sie bestrebt sein so zu relaxieren, dass die Bindungswinkel möglichst nah an 90° kommen. Außerdem ist zu erwarten, dass sich Ge- und Sb-Atome abstoßen, die sich in der tetraedrischen Koordination näher kommen, was zu einer weiteren Verzerrung führt. Dadurch wird jede langreichweitige Ordnung zerstört, welches für einen amorphen Festkörper durchaus üblich ist.

5.2 Aktivierungsbarrieren von AIST

Im Gegensatz zu den Legierungen auf der pseudo-binären Linie ist AIST ein wachstumsdonimiertes Material, wie die Messung des Mechanismus der Rekristallisation belegt. In diesem Teil der Diskussion soll gezeigt werden, dass sowohl die Messungen an AIST, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, als auch die Ergebnisse aus anderen Arbeiten, den Rekristallisationsmechanismus von AIST erklären können.

In dieser Arbeit wurden drei Ergebnisse an AIST erzielt, die detailliert im vorigen Kapitel vorgestellt wurden. Diese sind im Einzelnen:

- Bei der Nukleation von AIST handelt es sich um eine heterogene Keimbildung mit einer endlichen Anzahl lokalisierter Nukleationszentren. Die Inkubationszeit liegt für die untersuchte Temperatur von ca. 300°C zwischen $11\ \mu\text{s}$ und $17\ \mu\text{s}$.

- Die Energiebarriere für viskose Umordnungsprozesse Q_{iso} beträgt unterhalb von T_g ($1,35 \pm 0,07$) eV. Bei der strukturellen Relaxation handelt es sich um einen Zweidefektprozess.
- Für Temperaturen zwischen 280°C und 380°C wurde die Aktivierungsbarriere für Wachstum zu ($0,56 \pm 0,05$) eV bestimmt.

Für die Interpretation der vorliegenden Daten sind zwei weitere Ergebnisse wichtig, die an Proben durchgeführt wurden, die in der gleichen Vakuumkammer unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Dies ist für die Beurteilung der Daten wichtig, da durch eine kleine Änderung der Stöchiometrie sich die Eigenschaften der Legierung ändern können [5].

- Wenn man durch Messung des elektrischen Schichtwiderstands für verschiedene Heizraten die Kristallisationstemperatur amorpher Proben bestimmt, kann man mit Hilfe der klassischen Kissinger-Analyse die Aktivierungsbarriere für Kristallisation E_χ bestimmen. In [113] wurde dies durchgeführt und ein Wert für E_χ von 3,0 eV bestimmt. Typische Kristallisationstemperaturen liegen zwischen 150°C und 165°C .
- Beim isothermen Erhitzen amorpher AIST-Proben kann man nach verschiedenen Zeiten mit Hilfe von AFM-Messungen den Radius der sich bildenden Kristallite messen und so auf die Nukleation zurückschließen. Aus der Beobachtung, dass alle Kristallite die gleiche Größe haben, kann gefolgert werden, dass sie sich alle nach der gleichen Zeit τ bilden. Diese Totzeit τ , die bei diesen Experimenten in der Nähe des Beginns des Experiments liegt, wurde durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu

$$\tau = 1,7 \cdot 10^{-30} \text{ s} \cdot \exp\left(\frac{2,7 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

bestimmt. Es zeigt sich, dass im untersuchten Temperaturbereich die Anzahl der Kristallite pro Fläche temperaturunabhängig ist. Diese in [214] vorgestellten Messungen fanden in der Nähe von T_g zwischen 140°C und 179°C statt.

Wenn man die Ergebnisse zur Nukleation aus der letzten erwähnten Messung mit denen aus dieser Arbeit vergleicht, stellt man fest, dass mit beiden Methoden eine heterogene Nukleation mit einer festen Zahl von Nukleationszentren beobachtet wird. Da in dieser Arbeit die Inkubationszeit bestimmt wurde, kann geprüft werden, ob Gleichung 5.1 auch für Temperaturen gilt, die bei der Rekristallisation erreicht werden. In der Tat beträgt die mit Gleichung 5.1 ausgerechnete Totzeit für 280°C $14 \mu\text{s}$, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem vorigen Kapitel

ist, in dem die Inkubationszeit auf $11\,\mu\text{s}$ bis $17\,\mu\text{s}$ bestimmt wurde. Eine Temperaturerhöhung auf 280°C liegt im Rahmen des Erwarteten. Gleichung 5.1 ist nur eine einfache Näherung für die Inkubationszeit τ (vergleiche mit Gleichung 2.20 in Kapitel 2.1.2). Sie dient an dieser Stelle zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit von τ .

Bei den Messungen aus [214], die auf der Minuten-Zeitskala stattgefunden haben, ist das Wachstum der langsamere Prozess als die Nukleation. Das erkennt man daran, dass auf der Zeitskala des Experiments, die von der Wahl der Temperatur bestimmt wird, die Nukleation im Gegensatz zum Wachstum zeitlich nicht aufgelöst werden kann. Während die Nukleation zu Beginn des isothermen Experiments stattfindet, bevor der erste Datenpunkt aufgenommen wird, ist die zeitliche und räumliche Auflösung des Experiments der Ausbreitungsgeschwindigkeit der amorph-kristallinen Phasenfront angepasst.

Bei den Temperaturen, bei denen die Aktivierungsbarriere für Kristallisation E_x in [113] gemessen wurde, lässt sich die Nukleationsrate folglich annähernd durch

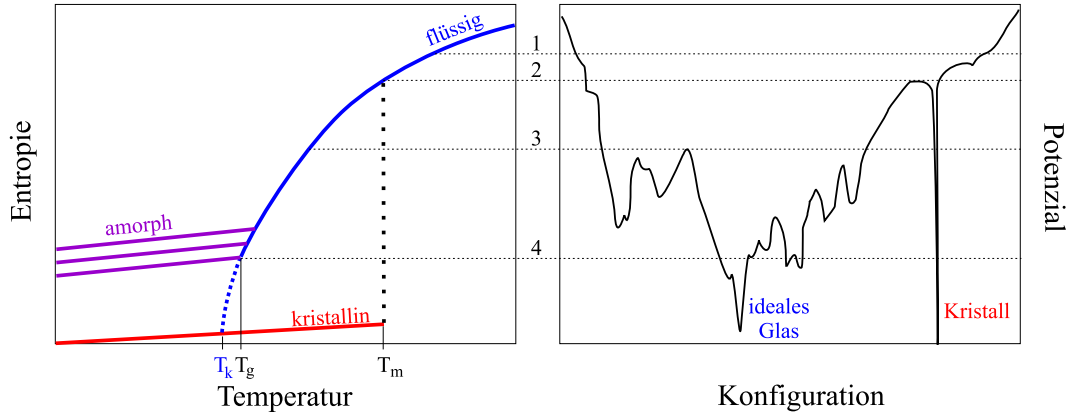
$$I(t) = N \cdot \delta(t - \tau) \quad (5.2)$$

beschreiben mit τ in der Nähe des Zeitnullpunkts. N ist dabei die Dichte der heterogenen Nukleationszentren. In diesem Fall kann eine gemessene Aktivierungsbarriere für Kristallisation mit der Aktivierungsbarriere für Wachstum identifiziert werden (siehe Kapitel 2.1.4).

Bei den Nukleationsexperimenten mit dem Fernfeld-Messplatz, die auf der Mikrosekunden-Zeitskala ablaufen, ist verglichen mit der Nukleation das Wachstum der wesentlich schnellere Prozess. Hier ist die Zeitskala des Experiments gerade so gewählt, dass die Nukleation beobachtbar ist, das Wachstum aber so schnell abläuft, dass es nicht aufgelöst werden kann. Dies steht im scheinbaren Widerspruch zu den Beobachtungen auf der Minuten-Zeitskala.

Dieser Widerspruch kann durch eine Betrachtung der Aktivierungsbarrieren aufgelöst werden. Während Gleichung 5.1 für den Temperaturbereich zwischen 140°C und 300°C eine akzeptable Näherung darstellt, ist die Aktivierungsbarriere für Wachstum viel stärker temperaturabhängig. Bei dem für Laser-Beleuchtung relevanten Temperaturbereich beträgt sie $0,56\,\text{eV}$ und für die Temperaturen um 165°C $3,0\,\text{eV}$. Daher ist das Wachstum verglichen mit der Nukleation auf der Mikrosekunden-Zeitskala der schnelle und auf der Minuten-Zeitskala der langsame Prozess.

Die große Änderung der Aktivierungsbarriere für Wachstum mit der Temperatur ist zunächst nicht ungewöhnlich. Die Temperaturabhängigkeit der Wachstums-

**Abbildung 5.2**

Schematische Darstellung der Entropie und potenziellen Energie von der flüssigen und amorphen Phase

geschwindigkeit (Gleichung 2.77),

$$v_g = v_0 \cdot e^{-\frac{A/T_m}{T_r - T_{gr}}} \cdot \left[1 - e^{-\beta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right)} \right], \quad (5.3)$$

lässt sich wie in Abschnitt 2.1.4 diskutiert nur stückweise durch eine konstante Aktivierungsbarriere nähern. Dieses Verhalten wird auch bei anderen Materialien beobachtet. So ergeben Messungen an In_3SbTe_2 , dass die Aktivierungsbarriere einen Wert von 0,96 eV für Temperaturen oberhalb von 300°C [215] und 1,8 eV für Temperaturen zwischen 200°C und 240°C [216] annimmt.

Bisher wurde der Unterschied der Aktivierungsbarrieren auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zurückgeführt, die anstelle der Diffusion in den Gleichungen für Nukleation und Wachstum benutzt wird (Stokes-Einstein-Beziehung). Im vorigen Kapitel wurde die Aktivierungsbarriere für viskose Umordnungsprozesse Q_{iso} auf $(1,35 \pm 0,07)$ eV bestimmt. Da die Aktivierungsbarriere für Wachstum, die mit der für Diffusion gleichgesetzt werden kann (siehe Kapitel 2.1), um mehr als einen Faktor zwei größer ist als Q_{iso} , ist diese Vorgehensweise fraglich.

Um die beobachteten Abweichungen für Temperaturen in der Nähe von T_g verstehen zu können, muss die Temperaturabhängigkeit von Relaxationsprozessen in flüssigen und amorphen Festkörpern betrachtet werden [51, 217]. Dabei unterscheidet man zwischen struktureller Relaxation, die durch die Viskosität beschrieben wird, und der Diffusion.

In der Flüssigkeit kann man die Bewegung der Atome oder Moleküle durch brownische Bewegung beschreiben. Es gibt sehr viele mögliche Zustände, woraus

folgt, dass die Entropie groß ist. Diese Situation ist in Abbildung 5.2 mit einer „1“ gekennzeichnet. Wenn die Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt T_m abkühlt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Konfigurationszustand gerade in der kristallinen Struktur befindet beliebig klein (Situation „2“ in Abbildung 5.2). Daher kristallisiert das System nicht, sondern bleibt weiterhin flüssig. Um zu kristallisieren müsste eine Aktivierungsbarriere überwunden werden, wie in Abschnitt 2.1.2 ausführlich diskutiert ist.

In dieser unterkühlten Flüssigkeit ist oberhalb von ca. $1,2 \cdot T_g$ die strukturelle Relaxation und die Diffusion der gleiche mikroskopische Umordnungsprozess [52, 218, 219]. Daher gilt die Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 2.12),

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_0}, \quad (5.4)$$

die die Diffusion und die Viskosität unter der Annahme verknüpft, dass sich ein Atom wie eine Kugel, der stokesche Reibung widerfährt, in einer newtonschen Flüssigkeit bewegt. Es gibt eine Vielzahl experimenteller [217] und theoretischer [218, 219] Untersuchungen, die diesen Zusammenhang für ein weit gestreutes Spektrum an Materialien bestätigen. Dieses Regime ist in Abbildung 5.2 oberhalb der Linie zu finden, die mit einer „3“ markiert ist.

Bei Temperaturen unterhalb von T_g ist die Flüssigkeit so weit erstarrt, dass sich Umordnungsprozesse durch Hüpfprozesse beschreiben lassen, deren Wahrscheinlichkeit durch eine Boltzmann-Statistik gegeben ist. In Abbildung 5.2 ist dies in der Situation „4“ der Fall. Dem System stehen nur noch wenige Zustände zur Verfügung und für Umordnungsprozesse müssen Engerbarrieren überwunden werden.

In dem Temperaturbereich zwischen T_g und $1,2 \cdot T_g$ findet der Übergang von einer Beschreibung der Flüssigkeit durch brownsche Bewegung (oberhalb von $1,2 \cdot T_g$) zu einer durch statistische Hüpfprozesse (unterhalb von T_g) statt [51, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223]. In Abbildung 5.2 ist dies dadurch veranschaulicht, dass das System in diesem Temperaturbereich zwar schon innerhalb einzelner Potenzialtäler gefangen ist, diese aber noch recht viele Zustände enthalten. Mit abnehmender Temperatur wird diese Anzahl immer kleiner, bis das System nur noch Vibrationsfreiheitsgrade besitzt.

In diesem Modell der Struktur der amorphen/flüssigen Phase unterhalb von $1,2 \cdot T_g$ folgt, dass in diesem Temperaturregime die Aktivierungsbarriere für Wachstum und Q_{iso} nicht auf einfache Weise miteinander verknüpft sein müssen. Damit gilt Gleichung 5.3 zunächst nur für Temperaturen oberhalb von $1,2 \cdot T_g$. In Abbildung 5.3 ist Gleichung 5.3 mit

$$v_0 = 500 \text{ m/s}, \quad A/T_m = 1,3 \quad \text{und} \quad T_g/T_m = 0,51 \quad (5.5)$$

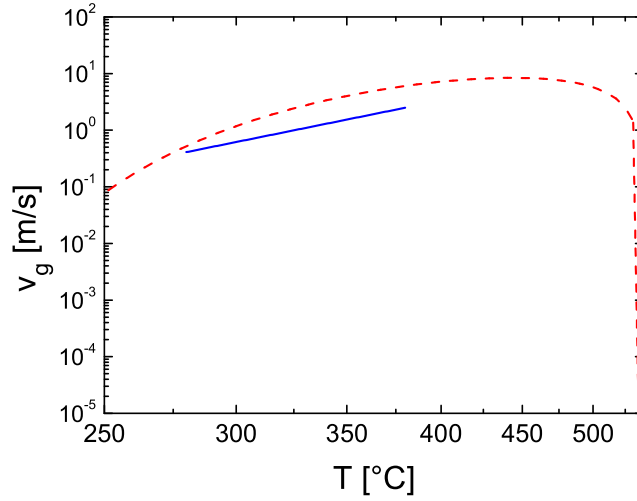


Abbildung 5.3

Wachstumsgeschwindigkeit von AIST. Die blaue Linie repräsentiert die in dieser Arbeit gemessene Aktivierungsbarriere für Wachstum. Die rote gestrichelte Linie ist eine Darstellung von Gleichung 5.3.

für Temperaturen oberhalb von $1,2 \cdot T_g$ dargestellt. Diese Werte stammen aus [105], wo die Rekristallisation von dotiertem² Sb_2Te untersucht wird, indem der Fortschritt der Rekristallisation während der Laser-Beleuchtung durch eine Simulation mit Gleichung 5.3 verglichen wird.

In Abbildung 5.3 ist außerdem in Blau eine Gerade mit der Steigung $0,65 \text{ eV}/k_B$ eingetragen. Der y-Achsenabschnitt wurde geschätzt. Die Schätzung basiert auf der Tatsache, dass ein 500 nm großes Bit in 100 ns vollständig rekristallisiert. Daraus ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit in der Größenordnung von 1 m/s. Der Vergleich der beiden Kurven in Abbildung 5.3 zeigt, dass nicht nur die mit der erweiterten Kissinger-Analyse errechnete Aktivierungsbarriere für Wachstum vernünftig ist, sondern auch, dass in dem untersuchten Temperaturbereich Gleichung 5.3 eine gute Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit ist.

Für eine gute Beschreibung der Aktivierungsbarrieren für Wachstum für Temperaturen unterhalb von 180°C ist es erforderlich ein Modell für den Zusammenhang zwischen Q_{iso} und der Aktivierungsbarriere für Wachstum E_g zu etablieren. Dazu kann der Bulge-Tester einen Beitrag leisten: Wenn man Q_{iso} mit Hilfe des Bulge-

²Die Dotierung ist in [105] nicht weiter spezifiziert.

Testers und E_g z.B. durch AFM-Messungen [167] für die gleiche Temperatur für verschiedene wachstumsdominierte Materialien bestimmt, wird eine Datenbasis geschaffen, auf der eine Modellbildung möglich erscheint. Es müssen dafür Temperaturen gewählt werden, bei denen die Kristallisation langsam genug für die Bulge-Tester-Messungen und hinreichend schnell für die Bestimmung der Aktivierungsbarriere für Wachstum geschieht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Inkubationszeit für AIST bei den für die Laser-Beleuchtung relevanten Temperaturen im Mikrosekunden-Bereich liegt. Dem gegenüber wird eine Wachstumsgeschwindigkeit in der Größenordnung von 1 m/s gemessen. Das bedeutet, dass aufgrund des Ausbleibens eines Nukleationsereignisses die Rekristallisation submikrometergroßer amorpher Bereiche auf der Nanosekunden-Zeitskala ausschließlich durch Wachstum erfolgen kann. Das ist in hervorragender Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass AIST ein wachstumsdominiertes Material ist.

5.3 Vergleich der beiden Materialklassen

In [122] wurde die Wachstumsgeschwindigkeit von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, das in diesem Abschnitt als Kandidat für die Legierungen auf der pseudo-binären Linie steht, auf ca. 1 m/s abgeschätzt, indem für unterschiedlich lange Laserpulse die Größe der Bits mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopiebildern bestimmt wurde. Die Abschätzung der Wachstumsgeschwindigkeit für AIST beträgt ebenfalls 1 m/s. Obwohl diese Abschätzungen sehr grob sind, kann man behaupten, dass das Wachstum der beiden Materialklassen bei den für Laser-Beleuchtung relevanten Temperaturen ähnlich groß ist. Das gleiche Ergebnis liefern Experimente auf der Minuten-Zeitskala, die zeigen, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten von AIST und $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ in der gleichen Größenordnung liegen [214].

Dagegen sind die Nukleationsraten der beiden Beispielsysteme sehr verschieden. Am deutlichsten zeigt das der Vergleich der minimalen Kristallisationszeiten. Während sich bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nach einer Inkubationszeit von 100 ns tausende Keime bilden, bildet sich bei AIST erst nach 15 μs der erste Keim. Der selbe Sachverhalt lässt sich durch einen Vergleich der Zeitskalen zeigen, auf denen jeweils Nukleation und Wachstum stattfinden. Bei der ersten Kristallisation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ist die Nukleation der schnelle und das Wachstum der langsame Prozess. Das zeigt sich darin, dass auf dieser Zeitskala sich sehr viele Kristallite bilden. Wäre die Keimbildung der langsame Prozess, würde sich – wie bei AIST – nur ein einziger Keim bilden, der dann auf der Zeitskala des Experiments sofort bis zu den Grenzen des erwärmten Bereichs wachsen würde.

In diesem Bild kann erklärt werden, warum $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ein nukleationsdominiertes und AIST ein wachstumsdominiertes Material ist. Bei der Rekristallisation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ist die Zeitskala des Experiments gerade so, dass die Nukleationsrate groß und das Wachstum langsam ist. Da sich sehr viele Keime bilden, verläuft der Prozess schnell, obwohl das Wachstum verhältnismäßig langsam ist. Die Rekristallisation von AIST läuft auf der gleichen Zeitskala ab, wie die von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Daher ist das Wachstum ähnlich schnell wie bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, aber die Nukleation ist so langsam, dass kein Nukleationsereignis auftritt. Daher kann die Rekristallisation nur durch Wachstum vom kristallinen Rand stattfinden, wie es im Experiment beobachtet wird.

Da die Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Materialklassen ähnlich groß sind, müssen die unterschiedlichen Rekristallisationsmechanismen durch Unterschiede in der Keimbildung erklärt werden. Bei der Herleitung der Nukleationsrate (siehe Abschnitt 2.1.2),

$$I_{ss} \propto D \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{k_B T}} \propto e^{-\frac{A/T_m}{T_r - T_{gr}}} \cdot e^{-\frac{\frac{16}{3} \pi \alpha \beta}{T_r (1 - T_r)^2}}, \quad (5.6)$$

wird die Diffusion mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung mit der Viskosität ersetzt. Als Beschreibung der Viskosität wird die Vogel-Fulcher-Gleichung benutzt, die den empirischen Parameter T_0 enthält. T_0 liegt unterhalb und in der Nähe der Kauzmann-temperatur T_k , die wie in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt einige Kelvin unterhalb von T_g liegt. Da die in Gleichung 5.6 verwendeten Temperaturen oberhalb von $1,2 \cdot T_g$ innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Stokes-Einstein-Beziehung für die unterkühlte Flüssigkeit liegen, ist es legitim T_0 mit T_g abzuschätzen.

In Abschnitt 2.3 wird die Abhängigkeit der Gleichung 5.6 von der reduzierten Glasübergangstemperatur T_{gr} diskutiert. Dabei wird gezeigt, dass für Legierungen, bei denen T_{gr} groß ist, eine kleine Keimbildungsrate erwartet wird und umgekehrt. Um Werte für T_{gr} angeben zu können, wird die Glasübergangstemperatur T_g mit der Kristallisationstemperatur auf der Minuten-Zeitskala T_χ abgeschätzt. In der Tat wird ein kritischer Wert für $T_{\chi r} = T_\chi / T_m$ von 0,5 beobachtet (siehe Tabelle 3.1), unterhalb dessen Materialien nukleationsdominiert und oberhalb wachstumsdominiert rekristallisieren. Die untersuchten Legierungen sind Beispiele für dieses Verhalten. AIST hat eine reduzierte Kristallisationstemperatur von 0,54 [193] und bei den Legierungen auf der pseudo-binären Linie werden Werte für $T_{\chi r}$ zwischen 0,45 und 0,47 ermittelt (siehe Tabelle 4.1).

Obwohl die Benutzung eines kritischen Wertes für $T_{\chi r}$ von 0,5 bisher sehr erfolgreich ist, muss die Frage gestellt werden, ob die Variation von T_{gr} für die stark unterschiedlichen Keimbildungsraten verantwortlich ist. Möglicherweise bildet dieses Kriterium nur die Tatsache ab, dass bei einem Experiment, bei dem die Wachstums-

Ag	0,128
Au	0,137
Bi	0,088
Ge	0,300
In	0,036
Sb	0,130
Se	0,021
Te	0,125

Tabelle 5.3

Grenzflächenenergien zwischen der festen und flüssigen Phase für verschiedene Metalle in J/m^2 (aus [37])

rate nur schwach materialabhängig ist [214], alleine die Nukleation die Materialabhängigkeit der Kristallisationstemperatur T_χ bestimmt. In Abbildung 2.11 ist die Abhängigkeit der Nukleationsrate von T_{gr} dargestellt. Man sieht, dass bei einer Variation von T_{gr} um ca. 10% die Keimbildungsrate um drei Größenordnungen variiert. Die experimentell im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachteten Unterschiede der Nukleationsraten sind erheblich größer. Während sich bei der Rekristallisation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Schichten innerhalb von 10 ns tausende Keime bilden, beobachtet man bei der ersten Kristallisation von AIST-Proben nach $15 \mu\text{s}$ nur ein einziges Nukleationsereignis. Zwischen diesen beiden Raten liegen mehr als sechs Größenordnungen. Daher muss neben der Variation von T_{gr} ein weiterer Grund für die großen Unterschiede im Nukleationsverhalten verantwortlich sein.

Das sehr unterschiedliche Nukleationsverhalten der beiden Materialklassen lässt sich anhand der Grenzflächenenergie σ zwischen der amorphen und kristallinen Phase diskutieren. In Tabelle 5.3 sind typische Werte für Amorph-kristallin-Grenzflächenenergien zusammen gestellt. Man sieht, dass für verschiedene Metalle σ um eine Größenordnung variiert. Das entspricht einer Variation der reduzierten Oberflächenspannung α ($\propto \sigma^3$) um den Faktor 1000. In Abbildung 5.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsnukleationsrate für verschiedene Werte für α aufgetragen. Da durch α die Grenzflächenenergie σ kubisch in den zweiten Exponentialterm eingeht, ändert sich die Gleichgewichtsnukleationsrate I_{ss} bei einer kleinen Änderung von σ sehr stark. Man sieht in Abbildung 5.4, dass sich bereits bei einer Variation von α um 10% die Nukleationsrate um mehr als vier Größenordnungen verändert.

Daher ist es viel wahrscheinlicher, dass Unterschiede der Grenzflächenenergie σ für die große Materialabhängigkeit der Wachstumsrate verantwortlich sind, als dass T_{gr} der entscheidende Parameter ist. Da $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ eine sehr große Keimbildungsrate besitzt, wird folglich erwartet, dass die Grenzflächenenergie klein ist. Dafür muss

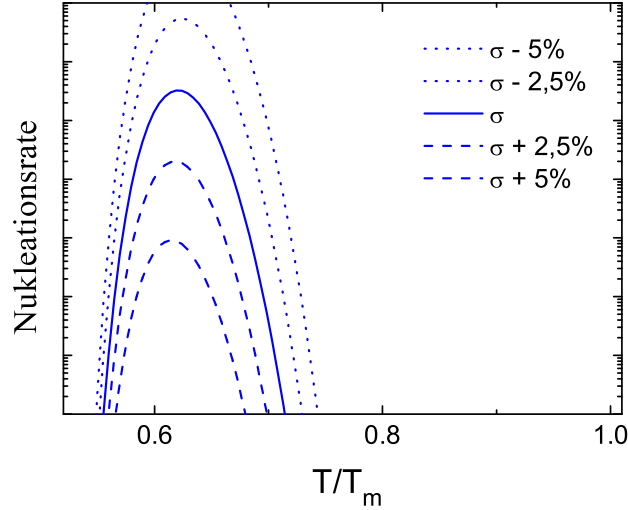


Abbildung 5.4

Für kleine Variationen der Grenzflächenspannung σ ist die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate aufgetragen. Es sind die gleichen Parameter (siehe Gleichung 2.78) und die gleiche y-Achse benutzt, wie in Abbildung 2.11. Die durchgezogenen Linien sind jeweils identisch.

die Struktur der amorphen/flüssigen Phase und die der kristallinen NaCl-Struktur ähnlich sein, weil dann der entropische Beitrag zu Grenzflächenenergie klein ist, wie in Kapitel 2.3 diskutiert. Der im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellte Vorschlag für die Struktur der amorphen Phase berücksichtigt diesen Sachverhalt.

Bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ kann aus der großen Nukleationsrate der Schluss gezogen werden, dass die Grenzflächenenergie von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ klein ist. Umgekehrt kann aus der Tatsache, dass die Nukleationsrate von AIST sehr klein ist, geschlossen werden, dass hier die Grenzflächenenergie groß ist. Sie ist sogar so groß, dass sich der Keim an stöchiometrische oder geometrische Defekte an lagert, um die Amorph-kristallin-Grenzfläche zu reduzieren und die Energie für die Bildung eines kritischen Keims zu verkleinern. Der Unterschied zwischen dieser kritischen heterogenen Keimbildungsenergie und der kritischen homogenen Keimbildungsenergie ist so groß, dass keine homogene Nukleation beobachtet wird. Das lässt den Schluss zu, dass die Grenzflächenenergie zwischen der kristallinen und amorphen Phase von AIST wesentlich größer ist als bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. In [224] werden Grenzflächenenergien mit Hilfe von Un-

terkühlexperimenten abgeschätzt. Diese Experimente lassen die Interpretation zu, dass die Amorph-kristallin-Grenzflächenenergie von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in der Tat kleiner ist als die von AIST.

Wenn die Grenzflächenenergien dieser Materialien sehr unterschiedlich sind, kann man weiterhin vermuten, dass auch die Strukturen der amorphen und kristallinen Phase von AIST unterschiedlicher sind als bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Dieses ist allerdings nicht die einzige mögliche Erklärung der Beobachtung, dass AIST eine sehr kleine Keimbildungsrate besitzt. Es könnten auch die enthalpischen Beträge zur Grenzflächenenergie groß sein. Um diesen Punkt zu klären, kann die Struktur der amorphen im Vergleich zur kristallinen Phase von AIST mit Hilfe von z.B. Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (EXAFS) mit dem Ziel untersucht werden, ähnlich wie in [203] einen konkreten Strukturvorschlag für die amorphe Phase machen zu können.

Um den Zusammenhang zwischen strukturellen Eigenschaften und der Kinetik der Phasenumwandlung aufzuklären, wird vorgeschlagen AgSbTe_2 und AuSbTe_2 zu untersuchen. Wie man Tabelle 3.1 entnehmen kann, ist der Rekristallisationsmechanismus dieser beiden Legierungen unterschiedlich, obwohl sie sich nur durch die Wahl des Edelmetalls unterscheiden. Durch eine systematische Charakterisierung der Nukleations- und Wachstumseigenschaften einerseits und durch eine Strukturaufklärung andererseits, sollte es möglich sein, weitere Erkenntnisse zur Rekristallisationskinetik zu gewinnen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen sind die am häufigsten für die optische bzw. elektronische Datenspeicherung auf der Basis der Phasenwechseltechnologie verwendeten Materialien. Bei dieser Technologie wird ausgenutzt, dass sich kleine Volumina des Materials reversibel zwischen der amorphen und kristallinen Phase schalten lassen. Ein systematisches Verständnis auf atomarer Ebene der auf der Nanosekunden-Zeitskala stattfindenden Phasentransformationen ist eine wichtige Grundlage für die Suche nach besseren Materialien.

Die Charakterisierung der Kinetik der Kristallisation von Phasenwechselmedien ist ein Schritt in diese Richtung. Um dieses Ziel zu erreichen wurden zwei experimentelle Wege eingeschlagen. Zum einen wurde ein optischer Aufbau weiter entwickelt und benutzt, mit dem der Zusammenhang zwischen dem durch die Phasenumwandlung hervorgerufenen optischen Kontrast und der Dauer und Leistung des Modifikationspulses bestimmt werden kann; zum anderen wurde eine Apparatur aufgebaut und getestet, die es ermöglicht die Viskosität zu messen, die durch die Stokes-Einstein-Beziehung in der unterkühlten flüssigen Phase mit der Diffusion verknüpft ist.

Die Ergebnisse wurden im Rahmen der klassischen Kristallisationstheorie interpretiert. Im Rahmen dieser Theorie lässt sich die Kristallisation in zwei Prozesse aufteilen. Der eine ist die Keimbildung, die berücksichtigt, dass sich bei Phasenumwandlungen erster Ordnung zunächst eine Grenzfläche zwischen den beiden Phasen bilden muss. Der andere Prozess ist das Wachstum der gebildeten Keime, also die Ausbreitung der thermodynamisch stabileren Phase. Für die untersuchten Materialien lässt sich das Wachstum mikroskopisch durch Diffusion beschreiben.

Wenn die Kristallisation auf der Zeitskala des Experiments beobachtbar ist, muss dieses auf die Geschwindigkeit des langsameren Prozesses abgestimmt sein. Das kann die Keimbildung oder das Wachstum sein. In diesem Sinne bietet sich eine natürliche

Klassifizierung aller Materialien an. Solche, die bei den durch Laser-Beleuchtung erreichten Temperaturen schnelles Wachstum und eine kleine Nukleationsrate zeigen, heißen wachstumsdominiert, und Materialien, bei denen die Nukleation schneller ist als das Wachstum, werden nukleationsdominiert genannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Materialien aus diesen beiden Klassen untersucht. Die Legierungen auf der pseudo-binären Linie zwischen GeTe und Sb_2Te_3 dienen als Kandidaten für nukleationsdominierte Materialien, und Ag und In dotiertes Sb_2Te wurde als Beispielsystem für wachstumsdominierte Materialien gewählt.

Bei allen Materialien wurde die erste Kristallisation einer amorphen Schicht, die Amorphisierung und die Rekristallisation untersucht. Dabei zeigt sich, dass die erste Kristallisation nukleationsdominierter Materialien sehr viel schneller ist als die wachstumsdominierter. Innerhalb der Legierungen auf der pseudo-binären Linie stellt sich heraus, dass die minimale Kristallisationszeit mit zunehmendem Anteil der Ge-Te-Bindungen länger wird. Da ebenfalls die Aktivierungsbarriere für Kristallisation auf der Minuten-Zeitskala mit dem Anteil Ge-Te-Bindungen skaliert, wurde gefolgert, dass die Energetik dieser Bindung die Kristallisation dominiert.

Der Mechanismus der Rekristallisation ist für die beiden unterschiedlichen Klassen grundverschieden. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit der Rekristallisationsmechanismus mit dem Ziel untersucht, die spezifischen Unterschiede der beiden Klassen zu charakterisieren und zu verstehen. Dabei stellte sich heraus, dass sich bei den Legierungen auf der pseudo-binären Linie während des Amorphisierungspulses eine Verteilung sub-kritischer Keime bildet, so dass bei der Rekristallisation sofort die Bildung kritischer Nuklei beginnt, die anschließend wachsen und das amorphe Bit vollständig kristallisieren. Bei wachstumsdominierten Materialien findet kein Nukleationsereignis statt, sondern ausschließlich radiales Wachstum des kristallinen Rands zur Mitte.

Die Ergebnisse der Rekristallisationsexperimente zeigen deutlich, dass die Struktur der amorphen Phase für die Kinetik der Kristallisation entscheidend ist. Bei den Legierungen auf der pseudo-binären Linie konnte mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ein Katalog erstellt werden, der Kriterien enthält, die die Struktur der amorphen Phase erfüllen muss. Als möglicher Kandidat, der die Kriterien dieses Katalogs erfüllt, wurde eine spinellähnliche Struktur an den vorhandenen Daten aus dieser Arbeit und der Literatur getestet. Es kann gezeigt werden, dass dieser Vorschlag in hervorragender Übereinstimmung mit den Forderungen des aufgestellten Katalogs ist.

Um den Grund für die langsame Nukleation bei AgInSbTe zu verstehen, wurde die Nukleation dieses Materials weiter untersucht. Durch statistische Experimente konnte gezeigt werden, dass es sich um eine heterogene Keimbildung mit einer endlichen Anzahl lokalisierter Nukleationszentren handelt. Die minimale Kristalli-

sationszeit kann mit der Inkubationszeit der Nukleation identifiziert werden. Außerdem wurde mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten erweiterten Kissinger-Analyse die Aktivierungsbarriere für Wachstum gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschreibung der für das Wachstums relevanten Diffusionsprozesse durch die Stokes-Einstein-Beziehung und die Vogel-Fulcher-Gleichung für die durch Laser-Beleuchtung erreichten Temperaturen zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur wurden mikroskopische Umordnungsprozesse mit Hilfe von Viskositätsmessungen charakterisiert. Durch eine Simulation der Messdaten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass diese strukturellen Relaxationsprozesse von Defekten gesteuert werden, die durch Zweidefektprozesse annihilieren. Das kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei diesen Defekten um ungesättigte Bindungen handelt, die sich paarweise während der Relaxation vernichten. Neben der Zeitabhängigkeit wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität untersucht, indem die Aktivierungsbarriere für viskose Umordnungsprozesse bestimmt wurde.

Da sich AgInSbTe von den Legierungen auf der pseudo-binären Linie stark unterscheidet, ist es sinnvoll, zwei weitere Kandidaten aus den beiden Kategorien zu wählen, die weniger verschieden sind. Dazu werden AgSbTe₂, ein nukleationsdominiertes, und AuSbTe₂, ein wachstumsdominiertes Material vorgeschlagen. Durch eine systematische Charakterisierung der Nukleations- und Wachstumseigenschaften könnten weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen der Kinetik der Phasenumwandung, der Struktur der amorphen und kristallinen Phasen und der Art der Bindung gewonnen werden.

Eine weitere Möglichkeit, diese Arbeit weiter zu führen, ist die Untersuchung von Relaxationsprozessen in der amorphen Phase. Mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Bulge-Tester steht dafür eine experimentelle Methode zur Verfügung, so dass die strukturellen mit elektronischen Eigenschaften verglichen werden können. Bei der Annihilation von Defekten während der Relaxation sollte die Leitfähigkeit zunehmen. Diese Zusammenhänge sind nicht nur wissenschaftlich interessant, sondern auch für den Erfolg elektronischer Datenspeicher auf der Basis von Phasenwechselmedien wichtig.

Literaturverzeichnis

- [1] Statistische Erhebung der Regulierungsbehörde für Telekommunikation und Post im II. Quartal 2004
- [2] Repräsentative Umfrage der Forschungsgruppe Wahlen im II. Quartal 2004 zum Thema Internet-Strukturdaten
- [3] V.N. Novikov, A. P. Sokolov, *Poisson's ratio and the fragility of glass-forming liquids*, *Nature* **431**, 961 (2004)
- [4] D. Wamwangi, *Application of p electron theory to predict new materials for rewritable optical recording*, Dissertation an der RWTH Aachen, 2004
- [5] R. Detemple, *Strukturelle und kinetische Aspekte der kombinatorischen Materialsynthese am Beispiel der Phasenwechselmedien*, Dissertation an der RWTH Aachen, 2003
- [6] T. Ohta, K. Nagata, I. Satoh, R. Imanaka, *Overwritable Phase-Change Optical Disk Recording*, *IEEE Trans. on Magn.* **34** (2), 426 (1998)
- [7] M. Mansuripur, G. Sincerbox, *Principles and Techniques of Optical Data Storage*, *Proc. IEEE* **85** (11), 1780 (1997)
- [8] G.-F. Zhou, *Material aspects in phase change optical recording*, *Mat. Sci. Eng.* **A304-306**, 73 (2000)
- [9] J. Hellmig, A. V. Mijiritskii, H. J Borg, K. Musialkova, P. Vromans, *Dual-Layer Blu-ray Disc Based on Fast-Growth Phase-Change Media*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 848 (2003)
- [10] K. Schep, B. Stek, R. van Woudenberg, *Format Description and Evaluation of the 22.5 GB Digital-Video-Recording Disc*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **3B**, 1813 (2001)

- [11] B. Tieke, M. Dekker, N. Pfeffer, R. van Woudenberg, G.-F. Zhou, I. P. D. Ubens, *High Data-Rate Phase-Change Media for the Digital Video Recording System*, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 762 (2000)
- [12] K. Yusu, S. Ashida, N. Nakamura, N. Oomachi, N. Morishita, A. Ogawa, K. Ichihara, *Advanced Phase Change Media for Blue Laser Recording of 18 GB Capacity for 0.65 Numerical Aperture*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 858 (2003)
- [13] A. Partovi, D. Peale, W. Wuttig, C. A. Murray, G. Zydzik, L. Hopkins, K. Baldwin, W. S. Hobson, J. Wynn, J. Lopata, L. Dhar, R. Chichester, J. H.-J. Yeh, *High power laser light source for near-field optics and its application to high-density optical data storage*, Appl. Phys. Lett. 75 (11), 1515 (1999)
- [14] V. Weidenhof, N. Pirch, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, *Minimum time for laser induced amorphization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films*, J. Appl. Phys. 88, 657 (2000)
- [15] H.-W. Woeltgens, *Optimierung der Reflexionsschicht in optischen Datenspeichern*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen, 1998
- [16] D. A. Keen, M. T. Dove, *Local structures of amorphous and crystalline phases of silica, SiO_2 , by neutron total scattering*, J. Phys. Condens. Matter 11, 9263 (1999)
- [17] Y. Tu, J. Tersoff, G. Grinstein, *Properties of a Continous-Random-Network Model for Amorphous Systems*, Phys. Rev. Lett. 81 (22), 4899 (1998)
- [18] J. C. Phillips, *Topology of covalent non-crystalline soldis I: Short-range order in chalcogenide alloys*, J. Non-Cryst. Solids 34, 153 (1979)
- [19] D. M. Herlach, *Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts*, Mat. Sci. Eng. R12, 177 (1994)
- [20] Kleber, Bautsch, Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik Berlin, München (1990)
- [21] U. Köster, *Micormechanisms of Crystallization in Metallic Glasses*, in: B. L. Mordike, *Phase Transformations in Crystalline and Amorphous Alloys*, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberusel, S. 113ff. (1982)
- [22] D. R. Uhlmann, *A Kinetic Treatment Of Glass Formation*, J. Non-Cryst. Solids 7, 337 (1972)

- [23] K. F. Kelton, K. Lakshmi Narayan, L. E. Levine, T. C. Cull, C. S. Ray, *Computer modeling of non-isothermal crystallization*, J. Non-Cryst. Solids 204, 13 (1996)
- [24] D. R. Nelson, *Polytetrahedral Order in Condensed Matter*, Solid State Phys. 42, 1 (1989)
- [25] D. C. Wallace, *Statistical Mechanical Theory of Liquid Entropy*, Int. J. Quant. Chem. 52, 425 (1994)
- [26] S. Sastry, *Evaluation of the configurational entropy of a model liquid from computer simulations*, J. Phys.: Condens. Mat. 12, 6515 (2000)
- [27] F. C. Frank, *Supercooling in Liquids*, Proc. R. Soc. Lond. 215, 43 (1952)
- [28] G. Tourand, B. Caban, M. Breuil, *Structure of Liquid Tellurium*, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 676 (1972)
- [29] G. G. Naumis, R. Kerner, *Stochastic matrix description of glass transition in ternary chalcogenide systems*, J. Non-Cryst. Solids 231, 111 (1998)
- [30] F. Spaepen, *A structural model for the solid-liquid interface in monoatomic systems*, Acta Met. 23, 729 (1975)
- [31] C. V. Thompson, F. Spaepen, *On the approximation of the free energy change on crystallization*, Acta Met. 27, 1855 (1979)
- [32] F. Spaepen, *Amorphous-crystalline interfaces in tetrahedrally coordinated materials*, Metal. Soc. AIME: Symp. Proc. (Oct. 25-26), 265 (1982)
- [33] F. Spaepen, *Homogenous Nucleation and the Temperature Dependence of the Crystal-Melt Interfacial Tension*, Solid State Physics 47, 1 (1994)
- [34] M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. 119, 227 (1926)
- [35] R. Becker, W. Döring, Ann. Phys. 24, 719 (1935)
- [36] D. Turnbull, J. C. Fisher, J. Chem. Phys. 17, 71 (1949)
- [37] K. F. Kelton, *Crystall Nucleation in Liquids and Glasses*, Solid State Phys. 45, 75 (1991)
- [38] D. T. Wu, *Nucleation Theory*, Solid State. Phys. 50, 37 (1997)

- [39] A. Laaksonen, V. Talanquer, D. W. Oxtoby, *NUCLEATION: Measurements, Theory, and Atmospheric Applications*, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46, 489 (1995)
- [40] K. F. Kelton, *Nucleation in Silicate and Metallic Glasses*, *Inter. J. Non-Equil. Proc.* 11, 141 (1998)
- [41] K. F. Kelton, *Time-dependent Nucleation in Partitioning Transformations*, *Acta Mater.* 48, 1967 (2000)
- [42] J. W. Gibbs, in *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Vol. 1, Thermodynamics*, Longmans and Green, London, S. 232 (1932)
- [43] R. C. Tolman, *J. Phys. Chem.* 17, 333 (1949)
- [44] F. Spaepen, *An Introduction to Phase Nucleation*, *Proc. Kurzschule Phasenübergänge in Schmelzen*, editiert von D. M. Herlach und D. Holland-Moritz, DLR Köln, IB-333-01/1, 45-78 (2000)
- [45] J. Kalb, F. Spaepen, M. Wuttig, *Calorimetric measurements of phase transformations in thin films of amorphous Te alloys used for optical data storage*, *J. Appl. Phys.* 93 (5), 2389 (2003)
- [46] H.-W. Woeltgens, *Combinatorial material synthesis applied to Ge-Sb-Te based phase-change materials*, *Dissertation an der RWTH Aachen* (2003)
- [47] L. S. Bartell, *Interpretation of Empirical Criterion for Cluster Phase. Re-examination of Prefactor in Nucleation Theory*, *J. Phys. Chem.* 100, 8197 (1996)
- [48] L. Gránásy, P. F. James, *Transient nucleation in oxide glasses: The effect of interface dynamics and subcritical cluster population*, *J. Chem. Phys.* 111 (2), 737 (1999)
- [49] A. Einstein, *Ann. Phys.* 17, 549 (1905)
- [50] Bergmann, Schäfer, *Mechanik Relativität Wärme*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 11. Auflage, S.1260 (1998)
- [51] P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*, *Nature review* 410, 259 (2001)
- [52] J. A. Hodgdon, F. H. Stillinger, *Stokes-Einstein violation in glass-forming liquids*, *Phys. Rev. E* 48 (1), 207 (1993)

- [53] M. Volmer, *Z. Elektrochem.* 35, 555 (1929)
- [54] S. Nagpal, P. K. Bhatnagar, *Estimation of Incubation Time for the Erasure Process in Phase Change Materials for Optical Memories*, *Phys. Stat. Sol (a)* 161, 59 (1997)
- [55] V. A. Shneidman, M. C. Weinberg, *Induction time in transient nucleation theory*, *J. Chem. Phys.* 97 (5), 3621 (1992)
- [56] K. F. Kelton, A. L. Greer, C. V. Thomson, *Chem. Phys.* 79, 6261 (1983)
- [57] D. Kashchiev, *Surf. Sci.* 18, 389 (1973)
- [58] D. Kashchiev, *Surf. Sci.* 14, 209 (1969)
- [59] J. W. Cahn, *Theory of crystal growth and interface motion in crystalline materials*, *Acta. Met.* 8, 554 (1960)
- [60] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change I, General Theory*, *J. Chem. Phys.* 7, 1103 (1939)
- [61] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change II, Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*, *J. Chem. Phys.* 8, 212 (1940)
- [62] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change III, Granulation, Phase Change, and Microstructure*, *J. Chem. Phys.* 9, 177 (1941)
- [63] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. A.I.M.E* 135, 416 (1939)
- [64] S. Ranganathan, M. von Heimdahl, *The tree activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses*, *J. Mat. Sci.* 16, 2401 (1981)
- [65] G. Ruitenbergh, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, *Determination of the isothermal nucleation and growth parameters for the crystallization of thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films*, *J. Appl. Phys.* 92 (6), 3116 (2002)
- [66] N. Billon, J. M. Esclaine, J. M. Haudin, *Isothermal crystallization in a limited volume. A geometrical approach based on Evans' theory*, *Colloid Polym. Sci.* 267, 668 (1989)
- [67] L. E. Levine, K. Lakshmi Narayan, K. F. Kelton, *Finite size corrections for the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equation*, *J. Mater. Res.* 12 (1), 124 (1997)
- [68] J. W. Cahn, *Acta Metal.* 4, 449 (1956)

- [69] M. C. Weinberg, R. Kapral, *Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems*, J. Chem. Phys. 91 (11), 7146 (1989)
- [70] M. C. Weinberg, *Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems*, J. Non-Cryst. Phys. 134, 116 (1991)
- [71] K. F. Kelton, *Analysis of crystallization kinetics*, Mat. Sci. Eng. A226-228, 142 (1997)
- [72] L.-H. Chou, C.-P. Jen, C.-C. Chieng, *Application of Simulation on the Design of Phase-Change Optical Recording Disks*, IEEE Trans. on magn. 34, 414 (1998)
- [73] E. R. Meinders, H. J. Borg, M. H. R. Lankhorst, J. Hellmig, A. V. Mijiritskii, *Numerical simulation of mark formation in dual-stack phase-change recording*, J. Appl. Phys. 91 (12), 9794 (2002)
- [74] Z. Fan, D. E. Laughlin, *Three Dimensional Crystallization Simulation and Recording Layer Thickness Effect in Phase Change Optical Recording*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 800 (2003)
- [75] G. Gore, Trans. Roy. Soc. 1, 185 (1858)
- [76] R. W. Hoffmann, in *Physics of thin films*, Vol. 3, Herausgeber: G. Hass und R. E. Thun, Academic Press, New York (1966)
- [77] M. Ohring, *The materials science of thin films*, Kapitel 9: Mechanical Properties of thin films, Academic Press, San Diego, 1991
- [78] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press (1985)
- [79] T. Pederson, *Dissertation an der RWTH Aachen* (2003)
- [80] F. A. McClintock, A. S. Argon, *Mechanical behavior of materials*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1966)
- [81] T. H. Courtney, *Mechanical behavior of materials*, McGraw-Hill (1990)
- [82] N. E. Dowling, *Mechanical behavior of materials*, Prentice-Hall (1973)
- [83] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, 9. Auflage (1991)
- [84] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1997)

- [85] Landolt-Börnstein, Springer Verlag
- [86] Transtronics, *Viscosity*, <http://xtronics.com/reference/viscosity.htm>
- [87] J. Betten, *Kontinuumsmechanik*, Springer, Berlin, Heidelberg (1993)
- [88] M. H. Cohen, D. Turnbull, *Molecular Transport in Liquids and Glasses*, J. Chem. Phys. 31 (5), 1164 (1959)
- [89] F. Spaepen, *The identification of the metallic glass state*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., S. 57 (1986)
- [90] D. Turnbull, M. H. Cohen, *On the free volume model of the liquid-glass transition*, J. Chem. Phys. 52, 3038 (1970)
- [91] C. A. Volkert, *Flow and relaxation in amorphous metals*, Dissertation, Harvard University (1988)
- [92] S. Gladstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The theory of rate processes*, McGraw Hill, New York (1941)
- [93] F. Spaepen, *Physics of Defects*, Les Houches Lectures XXXV, North-Holland, Amsterdam, 133 (1981)
- [94] G. J. Roberts, J. P. Roberts, *7th Int. Conf. on Glass*, 31 (1965)
- [95] S. S. Tsao, F. Spaepen, *Structural relaxation of a metallic glass near equilibrium*, Acta Metal. 33 (5), 881 (1985)
- [96] A. Witvrouw, F. Spaepen, *Viscosity and elastic constants of amorphous Si and Ge*, J. Appl. Phys. 74, 7154 (1993)
- [97] J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 34, 153 (1979) — J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* 43, 37 (1981)
- [98] F. Herwig, M. Wobst, *Viskositätsuntersuchungen in den Systemen Antimon-Tellur und Zinn-Tellur*, Z. Metallkd. 83, 35 (1992)
- [99] M. Mitkova, P. Boolchand, *Microscopic origin of the glass forming tendency in chalcogenides and constrained theory*, J. Non-Cryst. Solids 240, 1 (1998)
- [100] P. Boolchand, X. Feng, D. Selvanathan, W. J. Bresser, *Rigidity transition in chalcogenide glasses*, aus M. F. Thorpe, P. M. Duxbury, *Rigidity Theory and Application*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, S. 279 (1999)

- [101] G. S. Fulcher, *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*, J. Am. Ceram. Soc. 6, 339 (1925)
- [102] H. Vogel, *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*, Phys. Z. 22, 645 (1921)
- [103] W. Kauzmann, *The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures*, Chem. Rev. 43, 219 (1948)
- [104] D. Turnbull, *Under What Conditions can a Glass be Formed?*, Contemp. Phys. 10 (5), 473 (1969)
- [105] E. R. Meinders, M. H. R. Lankhorst, *Determination of the Crystallisation Kinetics of Fast-Growth Phase-Change Materials for Mark-Formation Prediction*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 809 (2003)
- [106] J. C. Perron, J. Rabit, J. F. Rialland, *Impurity dependence of the viscosity of liquid selenium*, Phil. Mag. B 1982 (4), 321 (1982)
- [107] F. Herwig, M. Wobst, *Viskositätsuntersuchungen im System Germanium-Tellur*, Z. Metallkd. 82, 917 (1991)
- [108] H. Neumann, F. Herwig, W. Hoyer, *The short range order of liquid eutectic A_{III} -Te and A_{IV} -Te alloys*, J. Non-Cryst. Solids 205-207, 438 (1996)
- [109] U. Senapati, A. K. Varshneya, *Viscosity of chalcogenide glass-forming liquids: an anomaly in the strong and fragile classification*, J. Non-Cryst. Solids 197, 210 (1996)
- [110] J. Kalb, *Stress, viscous flow and crystallization kinetics in thin films of amorphous chalcogenides used for optical data storage*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen (2002)
- [111] I. Friedrich, *Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien – Präparation und Charakterisierung von GeSbTe-Schichten*, Dissertation am Forschungszentrum Jülich, Jül-3775 (2000)
- [112] H. Weis, *Untersuchung gasochrom schaltender Wolframoxide*, Dissertation an der RWTH Aachen (2002)
- [113] W. Njoroge, *Phase Change Optical Recording – Preparation and X-Ray Characterization of GeSbTe and AgInSbTe films*, Dissertation an der RWTH Aachen (2001)

- [114] P. Franz, *Untersuchungen zu den strukturellen Eigenschaften des Phasenwechselmediums $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$* , Diplomarbeit an der RWTH Aachen (1999)
- [115] A. Heinrici, *Kinetik schneller Phasenumwandlungen tellurreicher Phasenwechsellegierungen zur optischen Datenspeicherung*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen (2002)
- [116] M. Reufer, *Diplomarbeit an der RWTH Aachen* (1999)
- [117] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, *Laser induced crystallization of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films*, J. Appl. Phys. 89 (6), 3168 (2001)
- [118] S. Ziegler, *Charakterisierung der minimalen Schreib- und Löschzeiten des Phasenwechselmediums $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$* , Diplomarbeit an der RWTH Aachen (1999)
- [119] O. Heinen, *Charakterisierung der Phasenumwandlungskinetik dünner Ag-InSbTe Schichten durch Messungen mit hoher Zeit- und Ortsauflösung*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen (2002)
- [120] H. S. Carslaw, J. C. Jäger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, London (1959)
- [121] C. A. Volkert, M. Wuttig, *Modelling of Laser Pulsed Heating and Quenching in Optical Data Storage Media*, J. Appl. Phys. 86 (4), 1808 (1999)
- [122] V. Weidenhof, *Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien – Geschwindigkeitsbestimmende Prozesse der Phasenumwandlung in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$* , Dissertation an der RWTH Aachen (2000)
- [123] P. Kivits, R. de Bont, P. Zalm, *Superheating of Thin Films for Optical Recording*, Appl. Phys. 24, 273 (1981)
- [124] Z. H. Shen, S. Y. Zhang, J. Lu, X. W. Ni, *Mathematical modeling of laser induced heating and melting in solids*, Optics and Laser Techn. 33, 533 (2001)
- [125] J. J. Ho, J. C. Lee, T. C. Chong, L. Shi, *Three-Dimensional Thermal Modelling and Analysis of Near-Field Phase Change Optical Disks*, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 952 (2000)
- [126] S. E.-S. Abd El-Ghany, *The temperature profile in the molten layer of a semi-infinite target induced by irradiation using a pulsed laser*, Optics and Laser Techn. 33, 539 (2001)

- [127] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, *Atomic force microscopy study of laser induced phase transitions in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$* , J. Appl. Phys. 86 (10), 5879 (1999)
- [128] P. K. Khulbe, X. Xun, M. Mansuripur, *Crystallization and amorphization studies of a $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.3}\text{Te}_5$ thin-film sample under pulsed laser irradiation*, Appl. Opt. 39 (14), 2359 (2000)
- [129] P. K. Khulbe, E. W. Wright, M. Mansuripur, *Crystallization behavior of as-deposited, melt quenched, and primed amorphous states of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.3}\text{Te}_5$* , J. Appl. Phys. 77 (7), 3926 (2000)
- [130] H. Kissinger, *Reaction Kinetics of Differential Thermal Analysis*, Analytical Chem. 29 (11), 1702 (1957)
- [131] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, B. A. J. Jacobs, *Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. I. Characterization of nucleation and growth*, J. Appl. Phys. 78 (8), 4906 (1995)
- [132] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, B. A. J. Jacobs, *Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. II. Composition dependence of nucleation and growth*, J. Appl. Phys. 78 (8), 4918 (1995)
- [133] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams.*, ASM International (1995)
- [134] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, *Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory*, J. Appl. Phys. 69 (5), 2849 (1991)
- [135] D. Wamwangi, R. Detemple, H.-W. Woeltgens, M. Wuttig, *Identifying Au-based Te alloys for optical data storage*, J. Appl. Phys. 95 (12), 7567 (2004)
- [136] J. W. Beams, *Mechanical Properties of Thin Films of Gold and Silver*, in Structure and Properties of Thin Films (ed. C. A. Neugebauer), Wiley and Sons, New York, 183ff. (1959)
- [137] T. Tsakalakos, *The bulge test: A comparison of theory and experiment for isotropic and anisotropic films*, Thin Solid Films 75, 293 (1981)
- [138] E. Bonnotte, P. Delobelle, L. Bornier, *The interferometric methods for the mechanical characterization of thin films by bulging tests. Application to single crystal of silicon*, J. Mater. Res. 12 (9), 2234 (1997)

- [139] R. I. Pratt, G. C. Johnson, *Mechanical Characterization of Thin Films Using Full-Field Measurement of Diaphragm Deflection*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 308, 115 (1993)
- [140] D. S. Popescu, T. S. J. Lammerink, M. Elwenspoek, *Buckled membranes for microstructures*, IEEE MEMS Proc. 1994, 188 (1994)
- [141] O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama, H. Inagaki, I. Igarashi, *Internal Stress and Young's Modulus Measurements of Thin Films Using Micromachining Technology*, Techn. Digest of the 7th Sensor Symposium, 173 (1988)
- [142] D. Maier-Schneider, J. Maibach, E. Obermeier, *Computer-Aided Characterization of the Elastic Properties of Thin Films*, J. Micro-mech. Microeng. 2, 173 (1992)
- [143] D. Maier-Schneider, A. Ersoy, J. Maibach, E. Obermeier, *Influence of Annealing on Elastic Properties of LPCVD Silicon Nitride and LPCVD Polysilicon*, Sensors and Materials 7 (2), 121 (1995)
- [144] E. I. Bromley, J. N. Randall, D. C. Flanders, R. W. Mountain, *A technique to determine stress in thin films*, J. Vac. Tech. B 1 (4), 1364 (1983)
- [145] O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama, I. Igarashi, *Mechanical Property Measurements of Thin Films Using Load-Deflection of Composite Rectangular Membranes*, Sensors and Actuators A 20, 135 (1989)
- [146] K. Shimaoka, O. Tabata, S. Sugiyama, M. Takeuchi, *Influence of Mechanical Property of Thin Film Diaphragm on Sensitivity of Micro-Diaphragm Pressure Sensor*, 12th Sensor Symposium Techn. Digest, 27 (1994)
- [147] V. Ziebart, O. Paul, U. Münch, J. Schwizer, H. Baltes, *Mechanical Properties of Thin Films from the Load Deflection of Long Clamped Plates*, J. Micro-electromech. Syst. 7 (3), 320 (1998)
- [148] V. Ziebart, O. Paul, H. Baltes, *Strongly Buckled Square Micromachined Membranes*, J. Microelectromech. Syst. 8 (4), 423 (1999)
- [149] O. R. Shojaei, A. Karimi, *Comparison of mechanical properties of TiN thin films using nanoindentation and bulge testing*, Thin Solid Films 332, 202 (1998)
- [150] A. Bosseboeuf, M. Boutry, T. Bourouina, *Characterization of W films on Si and SiO₂/Si substrates by x-ray diffraction, AFM and blister test adhesion measurements*, Micros. Microanal. Microstruct. 8, 261 (1997)

- [151] Y. Xiang, X. Che, J. J. Vlassak, *The Mechanical Properties of Electroplated Cu Thin Films Measured by means of the Bulge Test Technique*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 695, 189 (2002)
- [152] A. A. MacDowell, R. S. Celestre, N. Tamura, R. Spolenak, B. C. Vulek, W. L. Brown, J. C. Bravman, H. A. Padmore, B. W. Batterman, J. R. Patel, *Proceeding of the 7th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation* (2000)
- [153] R. A. Stewart, J. Kim, E. S. Kim, R. M. White, R. S. Müller, *Young's Modulus and Residual Stress of LPCVD Silicon-rich SiN Determined from Membrane Deflection*, Sensors and Materials 2 (5), 285 (1991)
- [154] Y. Xu et al., *Measurement of mechanical properties for dense and porous polymer films having a low dielectric constant*, J. Appl. Phys. 88 (10), 5744 (2000)
- [155] M. G. Allen, M. Mehregany, R. T. Howe, S. D. Senturia, *Microfabricated Structures for the In Situ Measurement of Residual Stress, Young's Modulus and Ultimate Strain of Thin Films*, Appl. Phys. Lett. 51 (4), 241 (1987)
- [156] J. Y. Pan, P. Lin, F. Maseeh, S. D. Senturia, *Verification of FEM Analysis of Load-Deflection Methods for Measuring Mechanical Properties of Thin Films*, IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop, 70 (1990)
- [157] P. Lin, S. D. Senturia, *The In-Situ Measurement of Biaxial Modulus and Residual Stress of Multi-Layer Polymeric Thin Films*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 188, 41 (1990)
- [158] D. W. Zheng, Y. H. Xu, Y. P. Tsai, K. N. Tu, P. Patterson, B. Zhao, Q.-Z. Liu, M. Brongo, *Mechanical property measurement of thin polymeric low dielectric constant films using bulge testing method*, Appl. Phys. Lett. 76 (15), 2008 (2000)
- [159] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Elastizitätstheorie*, Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [160] S. P. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger, *Theory of plates and shells*, McGraw-Hill, New York (1987)
- [161] M. Mehregany, M. G. Allen, S. D. Senturia, *The Use of Micromachined Structures for the Measurement of Mechanical Properties and Adhesion of Thin Films*, Technical Digest, IEEE 1986 Solid State Senior Workshop, Hilton Head (1986)

- [162] J. J. Vlassak, W. D. Nix, *A New Bulge Test Technique for the Determination of Young's Modulus and Poisson's Ratio of Thin Films*, J. Mat. Res. 7 (12), 3242 (1992)
- [163] D. Maier-Schneider, J. Maibach, E. Obermeier, *A New Analytical Solution for the Load-Deflection of Square Membranes*, J. of Microelectromech. Syst. 4 (4), 238 (1995)
- [164] T. Kramer, O. Paul, *Postbuckled Square Thin Film Membranes Under Differential Pressure*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 695, 79 (2002)
- [165] T. Kramer, O. Paul, *Mechanical Properties of Compressively Prestressed Thin Films Extracted from Pressure Dependent Ripple Profiles of Long Membranes*, IEEE MEMS Proc. 2003, 678 (2003)
- [166] J. Y. Pan, *A study of suspended-membranes and acoustic techniques for the determination of the mechanical properties of thin polymer films*, Dissertation am MIT (1991)
- [167] M. Salinga, *Kinetik schneller Nukleations- und Wachstumsprozesse in Te-Legierungen*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen (2004)
- [168] C. Panofen, *Bulge Testing And Mechanical Properties Of Thin Films*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen (2002)
- [169] A. Schropp, *Real-Time Reflectivity Measurements On Different Phase Change Materials In Combination With Bulge Testing*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen (2003)
- [170] D. W. Hoffmann, J. Vac. Sci. Tech. A12 (4), 943 (1994)
- [171] D. W. Hoffmann, J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Tech. 20, 355 (1982)
- [172] D. Schneider, M. D. Tucker, *Non-destructive characterization and evaluation of thin films by laser-induced ultrasonic surface waves* Thin Solid Films 290-291, 305 (1996)
- [173] D. Maier-Schneider, A. Ersoy, J. Maibach, D. Schneider, E. Obermeier, *Influence of Annealing on Elastic Properties of LPCVD Silicon Nitride and LPCVD Polysilicon*, Sensors and Materials 7 (2), 121-129 (1995)
- [174] A. Khan, J. Philip, P. Hess, *Young's modulus of silicon nitride used in scanning force microscope cantilevers*, J. Appl. Phys. 95 (4), 1667-1672 (2004)

- [175] Y. Toivola, J. Thurn, R. F. Cook, G. Cibuzar, K. Roberts, *Influence of deposition conditions on mechanical properties of low-pressure chemical vapor deposited low-stress silicon nitride films*, J. Appl. Phys. 94 (10), 6915–6922 (2003)
- [176] S. Kyrsta, R. Cremer, D. Neuschütz, M. Laurenzis, P. Haring Bolivar, H. Kurz, *Deposition and characterization of Ge-Sb-Te layers for application in optical data storage*, Appl. Surf. Sci. 179, 55 (2001) — R. Cremer, S. Dondorf, M. Hauck, D. Hornbach, M. Kaiser, S. Kyrsta, O. Kyrlov, E. Münstermann, M. Philipps, G. Strauch, *Combinatorial Methods for Advanced Materials, Research and Development*, Z. Metallkd. 92, 10 (2001) — S. Kyrsta, R. Cremer, D. Neuschütz, M. Laurenzis, P. Haring Bolivar, H. Kurz, *Characterization of Ge-Sb-Te thin films deposited using a composition-spread approach*, Thin Solid Films 398–399, 379 (2001)
- [177] S. R. Ovshinsky, *Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures*, Phys. Rev. Lett. 21 (20), 1450 (1969)
- [178] J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky, Appl. Phys. Lett. 18, 254 (1971)
- [179] R. J. Gutfeld, Appl. Phys. Lett. 22, 257 (1973)
- [180] R. J. Gutfeld, P. Chaudhari, J. Appl. Phys. 43, 4688 (1972) — K. Weiser, R. J. Gambino, J. A. Reinold, Appl. Phys. Lett. 22, 48 (1973) — J. Cornet, Ann. Chem. 10, 239 (1975) — A. W. Smith, Appl. Opt. 13, 795 (1974)
- [181] M. Chen, K. A. Rubin, R. W. Barton, *Compound materials for reversible, phase-change optical data storage*, Appl. Phys. Lett. 49 (9), 502 (1986)
- [182] S. Fujimori, S. Yagi, H. Yamazaki, N. Funakoshi, *Crystallization process of Sb-Te alloy films for optical storage*, J. Appl. Phys. 64 (3), 1000 (1988)
- [183] A. Pirovano, A. L. Lacaita, F. Pellizzer, S. A. Kostylev, A. Benvenuti, R. Bez, *Low-Field Amorphous State Resistance and Threshold Voltage Drift in Chalcogenide Materials*, IEEE Trans. Electr. Dev. 51 (3), 1 (2004)
- [184] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, R. Bez, *Electronic Switching in Phase Change Memories*, IEEE Trans. Electr. Dev. 51 (3), 452 (2004)

- [185] K. Nakayama, K. Kojoma, Y. Imai, T. Kasai, S. Fukushima, A. Kitagawa, M. Kumeda, Y. Kakimoto, M. Suzuki, *Nonvolatile Memory Based on Phase Change in Se-Sb-Te Glass*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 404 (2003)
- [186] Y. N. Hwang, J. S. Hong, S. H. Lee, S. J. Ahn, G. T. Jeong, G. H. Koh, J. H. Oh, H. J. Kim, W. C. Jeong, S. Y. Lee, J. H. Park, K. C. Ryoo, H. Horii, Y. H. Ha, J. H. Yi, W. Y. Cho, Y. T. Kim, K. H. Lee, S. H. Joo, S. O. Park, U. I. Chung, H. S. Jeong, K. Kim, *Full Integration and Reliability Evaluation of Phase-change RAM Based on 0.24 μ m-CMOS Technologies*, Symp. VLSI Techn. Dig. Techn Pap. (2003)
- [187] I. Friedrich, V. Weidenhof, S. Lenk, M. Wuttig, *Morphology and structure of laser-modified Ge₂Sb₂Te₅ films studied by transmission electron microscopy*, Thin Solid Films 389, 239 (2001)
- [188] P. Kivits, R. de Bont, B. Jacobs, P. Zalm, *The hole formation process in tellurium layers for optical data storage*, Thin Solid Films 87, 215 (1982)
- [189] D. J. Broer, L. Vriens, *Laser-Induced Optical Recording in Thin Films*, Appl. Phys. A 32, 107 (1983)
- [190] A. Kar, J. Mazumder, *Two-dimensional model for material damage due to melting and vaporization during laser irradiation*, J. Appl. Phys. 68 (8), 3884 (1990)
- [191] M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hiorotsu, M. Takashima, *Local structure analysis of Ge-Sb-Te phase change materials using high-resolution electron microscopy and nanobeam diffraction*, J. Appl. Phys. 95 (12), 8130 (2004)
- [192] M. Shinotsuka, N. Onagi, M. Harigaya, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 976 (2000)
- [193] W. K. Njoroge, M. Wuttig, *Crystallization kinetics of sputter-deposited amorphous AgInSbTe films*, J. Appl. Phys. 90 (8), 3816 (2001)
- [194] Y.-Y. Chang, L.-H. Chou, *Micorstructural Effects of Recording Marks on Erasing in AgInSbTe Phase-Change Optical Disk*, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L70-L73 (2003)
- [195] Y.-C. Her, H. Chen, Y.-S. Hsu, *Effects of Ag and In doping on the optical properties and crystallization kinetics of eutectic Sb₇₀Te₃₀ phase-change recording film*, J. Appl. Phys. 93 (12), 10097 (2003)
- [196] W. P. Pearson, *Structure Reports*, International Union of Crystallography, New York, Vol. 14, p. 44 (1953)

- [197] J. Goldak, C. S. Barrett, D. Innes, W. Youdelis, J. Chem. Phys. 44, 3323 (1966)
- [198] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, Vol. 2, pp. 29-31 (1963)
- [199] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig, *Structural transformation of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements*, J. Appl. Phys. 87 (9), 4130 (2000)
- [200] B. J. Kooi, J. T. De Hosson, *Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structures of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x = 1,2,3$) phase change material*, J. Appl. Phys. 92 (7), 3584 (2002)
- [201] J. Gonzales Hernandez, B. S. Chao, D. Strand, S. R. Ovshinsky, D. Pawlik, P. Gasiorowski, *Crystallization Studies of Ge:Sb:Te Optical Memory Materials*, Appl. Phys. Comm. 11 (4), 557 (1992)
- [202] T. Matsunaga, N. Yamada, *Structural investigation of GeSb_2Te_4 : A high-speed phase-change material*, Phys. Rev. B 69, 104111 (2004)
- [203] A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uru-ga, *Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media*, Nature Materials 3, 703 (2004)
- [204] J. P. Gaspard, A. Pellegatti, F. Marinelli, C. Bichara, *Peierls instabilities in covalent structures I. Electronic structure, cohesion and the $Z = 8 - N$ rule*, Phil. Mag. B 77 (3), 727 (1998)
- [205] M. Luo, M. Wuttig, *The Dependence of Crystal Structure of Te-Based Phase-Change Materials on the Number of Valence Electrons*, Adv. Mater. 16 (5), 439 (2004)
- [206] Unveröffentlichte Dichtefunktionaltheorierechnungen von M. Ariesto, I. Physikalisches Institut A, (2004)
- [207] N. Yamada, *Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory*, J. Appl. Phys. 88 (12), 7020 (2000)
- [208] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser, G. D. Pettit, *Structural, Optical, and Electrical Properties of Amorphous Silicon Films*, Phys. Rev. B 1 (6-15), 2632 (1970)

- [209] M. Akhtar, V. L. Dalal, K. R. Ramaprasad, S. Gau, J. A. Cambridge, *Electronic and optical properties of amorphous Si:H films deposited by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 41 (12), 1146 (1982)
- [210] J. Tominaga, N. Atoda, *Study of the Crystallization of GeSbTe Films by Raman Spectroscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L322 (1999)
- [211] T. Shima, J. Tominaga, *Optical and Structural Property Change by the Thermal Decomposition of Amorphous Platinum Oxide Film*, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (6A), 3479 (2003)
- [212] J. Tominaga, T. Shima, M. Kuwahara, T. Fukaya, A. Kolobov, T. Nakano, *Ferroelectric catastrophe: beyond nanometer-scale optical resolution*, Nanotech. 15, 411 (2004)
- [213] J. Y. Raty, V. Godlevsky, Ph. Ghosez, C. Bichara, J. P. Gaspard, J. R. Chelikowsky, *Evidence of a Reentrant Peierls Distortion in Liquid GeTe*, Phys. Rev. Lett. 85 (9), 1950 (2000)
- [214] Vortrag von J. Kalb am 17.07.2003 am I. Physikalischen Institut A der RWTH Aachen
- [215] Y. Maeda, I. Ikuta, H. Andoh, *Single-Beam Overwrite with a New Erase Mode of In₃SbTe₂ Phase-Change Optical Disks*, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 451 (1992)
- [216] Y. Maeda, H. Andoh, I. Ikuta, H. Minemura, *Reversible phase-change optical data storage in InSbTe alloy films*, J. Appl. Phys. 64, 1715 (1988)
- [217] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, S. W. Martin, *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*, J. Appl. Phys. 88 (6), 3113 (2000)
- [218] C. De Michele, D. Leporini, *Viscous flow and jump dynamics in molecular supercooled liquids. I. Translation*, Phys. Rev. E 63, 036701 (2001)
- [219] D. Bonn, W. K. Kegel, *Stokes-Einstein relations and the fluctuation-dissipation theorem in a supercooled colloidal fluid*, J. Chem. Phys. 118 (4), 2005 (2003)
- [220] M. Goldstein, *Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture*, J. Chem. Phys. 51 (9), 3728 (1969)
- [221] C. Z.-W. Liu, I. Oppenheim, *Enhanced diffusion upon approaching the kinetic glass transition*, Phys. Rev. E 53 (1), 799 (1996)

- [222] H. Sillescu, *Heterogeneity at the glass transition: a review*, J. Non-Cryst. Solids 243, 81 (1999)
- [223] E. Rössler, Phys. Rev. Lett. 65, 1595 (1990)
- [224] J. Kalb, F. Spaepen, M. Wuttig, *Kinetics of crystal nucleation and growth in supercooled liquids of antimony alloys used for optical data storage*, Vortrag vom 26.10.2004 am I. Physikalischen Institut A der RWTH Aachen (2004)

Danksagung

Während meiner Promotion sind mir viele Menschen begegnet, die mir auf ihre persönliche Art zur Seite gestanden haben. Ich möchte ihnen allen an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Matthias Wuttig möchte ich für die Stellung des anspruchsvollen Themas danken, die wissenschaftliche Betreuung und die Möglichkeit einen Teil der Promotion an den Bell Labs verbringen zu können. Er ist immer zu zahlreichen Gesprächen – auch zu später Stunde – bereit gewesen, durch die ich viel Unterstützung erhielt.

Thomas Michely danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats. Er war bei den vielen Problemen mit dem Bulge-Tester ein hilfsbereiter und kompetenter Ansprechpartner. Ich schätze seine offene Art bei der Diskussion von Fragen, die die Physik, das Institutsleben und den Rest betreffen.

Ralf Detemple danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit während der gesamten Zeit und das Korrekturlesen der Arbeit. Er hat immer ein offenes Ohr für mich und findet immer Zeit für meine Probleme. Mögen wir uns noch lange auf ein Weinchen treffen.

Martin Salinga war mir eine große Hilfe bei den Viskositätsmessungen, die er akribisch ausgewertet hat. Mit ihm zu arbeiten hat dank seiner herzlichen und beharrlichen Art den Dingen auf den Grund zu gehen Spaß gemacht. Bei Oliver Heinen und Axel Heinrici bedanke ich mich für die vielen Stunden am Fernfeldmessplatz. Ohne die beiden wäre der Fernfeldmessplatz vermutlich immer noch das „Ungetüm“ von vor fünf Jahren. Christian Panofen und Andreas Schropp danke ich für ihre guten Ideen und ihre Hilfe beim Bau des Bulge-Testers.

Walter Brown und Ralf Spolenak danke ich für die Betreuung bei den Bell-Labs. Es war eine tolle Zeit, in der ich viel gelernt habe.

Bei Henning Dieker, Florian Herlitze, Stephan Hermes, Daniel Wamwangi, Achim Breitling, Friedel Körfer und Walter Njoroge bedanke ich mich für die prompte Probenherstellung. Ohne euch wäre gar nichts möglich gewesen!

Denis Music danke ich für seine über die Institutsgrenzen hinausgehende Hilfsbereitschaft bei den Nanoindentionsmessungen an meinen Proben.

Stephan Hermes gilt mein Dank für die unkomplizierte Lösung einer Unmenge kleiner technischer Probleme, die mich sonst Wochen und Nerven gekostet hätten. Seine soziale Kompetenz ist eine Bereicherung für das Institut.

Frau Elbert und Herrn Kluck-Ehlen danke ich für alle organisatorische Hilfe, ihre kompetente Beratung in allen Lebenslagen und das Bewahren des Überblicks.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstatt und der elektronischen Entwicklung, sowie bei Herrn Siedling für die kompetente Hilfe bei der Konzeption des Bulge-Testers und die zügige Ausführung aller Aufträge.

Henning Dieker danke ich für das Teilen seines Expertenwissens bezüglich POV-Ray.

Ich danke Robert Drese, Christian Salinga, Christian „Krischi“ Dahmen, Christoph Steimer und allen anderen Mitarbeitern für die angenehme und vertrauensvolle Zusammenarbeit. Eine gute Atmosphäre ist die Grundlage, um den täglichen Herausforderungen entgegen treten zu können.

Mein herzlicher Dank gilt Robert Spatschek, mit dem ich (fast) den gesamten Weg des Studiums bis zur Promotion zusammen gegangen bin. Er ist ein kompetenter Ratgeber, hervorragender Physiker und guter Freund, der mir viel bedeutet. Martina Müller danke ich für die vielen „kleinen“ Gespräche und die Motivation Sport zu treiben. Ich danke beiden für das dramatisch gründliche Korrigieren dieser Arbeit.

Meinen Eltern danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen auf Erfolg und die Unterstützung während des Studiums. Außerdem wäre ohne ihr Korrekturlesen dieser Arbeit die Orthografie eine bunte Mischung aus neuer, alter und meiner Rechtschreibung geworden.

Schließlich möchte ich ganz herzlich meiner Waltraud danken, die die ganze Zeit über für mich da war und mich immer wieder an die Dinge erinnert hat, die mir wichtig sind.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum	5. Juli 1975
Geburtsort	Korschenbroich
Nationalität	Deutsch
Familienstand	Verheiratet mit Waltraud Ziegler

Studium und Ausbildung

Schulbildung	8/1981–6/1985	Kath. Grundschule Broich
	8/1985–6/1994	Gymnasium Rheindahlen
Schulabschluss	6/1994	Allg. Hochschulreife (Abitur)
Studium	10/1994	Immatrikulation an der RWTH Aachen
		im Studiengang Physik
	7/1996	Vordiplom
	8/1998–8/1999	Diplomarbeit am I. Physikalischen
		Institut der RWTH Aachen
Studienabschluss	9/1999	Diplomphysiker
Promotion	10/1999–1/2005	Wissenschaftlicher Angestellter am
		I. Physikalischen Institut A der
		RWTH Aachen

