

RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG



Jan Honolka

Über die Natur der niederenergetischen
Anregungen in amorphem Arsensulfid

Dissertation

HD-KIP 01-07

KIRCHHOFF-INSTITUT FÜR PHYSIK

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Jan Honolka
aus München

Tag der mündlichen Prüfung 14. Februar 2001

Über die Natur der niederenergetischen Anregungen in amorphem Arsensulfid

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger
Priv. Doz. Dr. Reimer Kühn

Über die Natur der niederenergetischen Anregungen in amorphem Arsensulfid

Änderungen der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung von akustischen Oberflächenwellen in aufgedampften As_2S_3 -Filmen wurden bei tiefen Temperaturen unter dem Einfluss von Licht verschiedener Wellenlängen gemessen. Während der Belichtung bei Heliumtemperatur verringert sich die Schallgeschwindigkeit unabhängig von der Intensität des Lichts um etwa 4%. Nach dem Belichten ist die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung steiler. Die Veränderungen sind im Bereich 325 nm–488 nm wellenlängenunabhängig und lassen sich durch thermisches Ausheilen an der Glasübergangstemperatur vollständig zurücksetzen. Ein Einfluss von Licht niedrigerer Energie (890 nm), was etwa der Hälfte der Bandlücke des amorphen Halbleiters entspricht, wurde nicht beobachtet. Die gemessenen Daten werden im Rahmen des sogenannten Modells der weichen Potentiale diskutiert. Aufgrund der Ergebnisse kann ein Zusammenhang der niederenergetischen Anregungen mit sogenannten valenzalternierenden Paaren weitestgehend ausgeschlossen werden. Stattdessen ist eine enge Verwandtschaft ersterer mit der in $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ beobachteten licht-induzierten Verringerung der Bandlücke (Photodarkening) wahrscheinlich. Als mikroskopisches Modell für die licht-induzierten Veränderungen im Tieftemperaturverhalten wird die Verkippung und Verdrillung von AsS_3 -Einheiten vorgeschlagen. Messungen an $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Filmen im Bereich $x = 1$ und $x = 2,5$ haben gezeigt, dass die Beigabe von Kupfer keinen Einfluss auf die akustischen Tieftemperatureigenschaften von $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ hat. Ein Effekt des Kupfers konnte jedoch in optischen Transmissionsmessungen nachgewiesen werden, wonach das Photodarkening unter dem Einfluss des Kupfers um 30% reduziert ist.

On the nature of the low-energy-excitations in amorphous arsenic sulfide

Velocity and attenuation of surface acoustic waves in amorphous As_2S_3 -films under the influence of light were measured at low temperatures. During illumination at 4,2 K the sound velocity decreases by about 4% independent of light-intensity. After illumination the temperature dependence of both the sound velocity and attenuation is enhanced. In the range 325 nm–488 nm the change is independent of the wavelength of the inducing light. Annealing at the glass transition temperature restores the original state. No effect was seen when photons of about half the energy of the band-gap of the amorphous semiconductor were used (890 nm). The results of the measurements are discussed within the framework of the soft potential model. The data suggest that there exists no direct connection between the low-energy-excitations and the so-called valence alternating pairs. Instead a close relation to the light-induced decrease of the band-gap (photodarkening) observed in amorphous As_2S_3 seems very likely. As a microscopic model for the light-induced changes the twisting and tilting of AsS_3 -pyramids with respect to each other is proposed. Measurements with $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -films in the range $x = 1$ to $x = 2,5$ show that the copper has no influence on the low temperature acoustic properties of $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$. In optical transmission measurements however the photodarkening in films containing copper is reduced by about 30% compared to pure $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$.

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Gläser	3
2.1	Was sind Gläser?	3
2.2	Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen	5
2.3	Thermische Leitfähigkeit	6
3.	Modell der weichen Potentiale	9
3.1	Form der Potentiale	9
3.2	Wechselwirkung der weichen Potentiale mit Phononen	13
3.2.1	Resonante Prozesse in Zwei-Niveau-Systemen	15
3.2.2	Relaxationsprozesse in Zwei-Niveau-Systemen	16
3.2.3	Wechselwirkung mit quasiharmonischen Oszillatoren	21
4.	Arsensulfid	23
4.1	Kristallines Arsensulfid	23
4.2	Amorphes Arsentrisulfid	24
4.3	Reversible licht-induzierte Effekte	25
4.3.1	Elektronenbänder und Defekte	26
4.3.2	Photolumineszenz	28
4.3.3	Photoinduzierte ESR	31
4.3.4	Photodarkening	32
4.3.5	Photoinduzierte Anisotropie	35
4.3.6	Photofluidität bei tiefen Temperaturen	36
4.4	Einfluss von Kupfer	37
5.	Experimentelles	39
5.1	Schallwellen in amorphen Festkörpern	39
5.2	Rayleighwellen auf freien Oberflächen	39
5.3	Einfluss von dünnen Filmen	42
5.4	Anregung und Detektion von Rayleighwellen	45
5.5	Messelektronik	47

5.6	Qualität der Bauteile und Messgenauigkeit	50
6.	Herstellung und Charakterisierung der Proben	53
6.1	Probenpräparation	53
6.1.1	Aufdampfprozess	53
6.1.2	Temperprozess	54
6.2	Probencharakterisierung	55
6.2.1	REM-Messungen	55
6.2.2	XPS-Messungen	56
6.2.3	IR-Messungen	57
6.2.4	Röntgenbeugungsexperimente	59
7.	Messungen	61
7.1	Messungen an Asensulfid-Filmen	61
7.1.1	Messungen während des Belichtens bei Heliumtemperatur	61
7.1.2	Messungen nach Belichtungen bei Wellenlängen von 488 und 890 MHz	63
7.1.3	Belichtungen bei höheren Photonenenergien	66
7.1.4	Thermische Stabilität der licht-induzierten Veränderungen	69
7.1.5	Intensitätsabhängige Messungen	70
7.1.6	Messungen zum Photobleaching	72
7.2	Messungen an Arsensulfid/Kupfer-Filmen	74
7.2.1	Messung des Photodarkenings bei Raumtemperatur	74
7.2.2	Akustische Messungen bei tiefen Temperaturen	75
8.	Diskussion	79
8.1	Messungen an Arsensulfid-Filmen	79
8.1.1	Änderung der elastischen Konstanten während der Belichtung	79
8.1.2	Mittelung über viele Messungen	80
8.1.3	Vergleich mit Vorhersagen des Modells der weichen Potentiale	83
8.1.4	Fit für Einfach- und Doppelmuldenpotentiale getrennt	90
8.1.5	Wellenlängenabhängigkeit der licht-induzierten Änderungen	91
8.2	Messungen an Arsensulfid/Kupfer-Filmen	92
8.3	Vergleich mit bekannten licht-induzierten Effekten	93
8.4	Mikroskopische Interpretation	94
9.	Zusammenfassung	97
10.	Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung

Zuckerbrot und Peitsche. So könnte man die Taktik der Natur beschreiben, mit der sie die Naturwissenschaftler der Festkörperphysik bei der Stange hält. Einerseits präsentiert sie einfache Systeme, Kristalle, die aufgrund ihrer strukturellen Ordnung theoretisch leicht zu behandeln sind und gibt so der wissenschaftlichen Zunft das trügerische Gefühl, weit in ihre Geheimnisse eingedrungen zu sein: Die wesentlichen Eigenschaften von Kristallen wie z.B. spezifische Wärme, thermische und elektrische Leitfähigkeit sind grundsätzlich verstanden. Beim Versuch ungeordnete Festkörper zu beschreiben ist die Grenze des Wissens hingegen verhältnismäßig schnell erreicht. Man hat es hier grob mit einem 10^{22} -Teilchen-Problem bei fehlender Periodizität zu tun, mit der Folge, dass schon die fundamentale Frage nach der Struktur der Materialien aufgrund der Komplexität oft nur unzureichend beantwortbar ist. Viele physikalischen Eigenschaften der amorphen Festkörper können daher nur mithilfe empirisch gewonnener Gesetze beschrieben werden, für die es keine befriedigende Begründung gibt. Ein Beispiel dafür ist die Viskosität von Gläsern in der Nähe des Glasübergangs, die durch das sogenannte Vogel-Tammann-Fulcher-Gesetz wiedergegeben werden kann. Will man die Eigenschaften dieser Systeme aus physikalischen Grundprinzipien ableiten, ist man fast immer auf numerische Simulationen angewiesen. Bedingt durch die begrenzten Rechnerkapazitäten ist man einerseits auch hier zu vereinfachenden Näherungen gezwungen und andererseits auf Systeme mit vergleichsweise geringen Atomzahlen beschränkt. So wurden z.B. die elektronischen Eigenschaften von a-Si in neueren Simulationen anhand eines 4096 Siliziumatome umfassenden modifizierten Tight-Binding-Modells simuliert [1]. Die Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf realistische Atomzahlen eines Festkörpers bleibt dabei stets offen.

Wie verhalten sich die amorphen Festkörper bei tiefen Temperaturen? Kühlt man sie auf Temperaturen um 1 K ab, beträgt die Wellenlänge der dominanten Phononen etwa 50 nm. Die Phononen spüren daher die über einen Bereich vieler Atome gemittelten elastischen Eigenschaften des Materials. Man könnte daher annehmen, dass keine erheblichen Unterschiede zur kristallinen Phase bestünden. Dass dies nicht der Fall ist, wurde zuerst durch Messungen der spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit in amorphem Quarzglas bei Temperaturen unterhalb von 1 K bewiesen. Beide Größen zeigen nicht die von der Debyetheorie vorhergesagte T^3 -Abhängigkeit. Stattdessen findet man im Falle der spezifische Wärme eine nahezu lineare Abhängigkeit mit der Temperatur und Absolutwerte, die gegenüber der kristallinen Phase um mindestens eine Größenordnung erhöht sind. In weiteren Messungen an amorphen Substanzen verschiedenster Art wurden unabhängig von der chemischen Zusammensetzung ähnliche Tieftemperatureigenschaften gefunden. Es wird daher auch von einer Universalität von Gläsern bei tiefen Temperaturen gesprochen. Eine Erklärung für das Verhalten der spezifischen Wärme und Wärmeleitfähigkeit lieferte Anfang der siebziger Jahre ein Ansatz von P.W. Anderson, B.I. Halperin und C.M. Varma [2], bzw. W.A. Phillips [3], das dieses auf Anregungen in Zwei-Niveau-Systemen zurückführt. Sie bestehen aus zwei durch eine Barriere getrennte, energetisch und räumlich

nahe beieinanderliegenden Potentialminima, zwischen denen einzelne Atome oder Atomgruppen bei tiefen Temperaturen quantenmechanisch tunneln können. Später wurde das Modell auf sogenannte quasiharmonische Potentiale ausgedehnt, d.h. Einmuldenpotentiale mit geringen Rückstellkräften [4]. Trotz der guten Übereinstimmung der Vorhersagen der Modelle mit den gemessenen Daten fehlt bis heute eine mikroskopische Vorstellung wie ein Tunnelsystem aussehen könnte. Aufgrund der Universalität sollte das mikroskopische Bild weniger mit den spezifischen strukturellen Eigenschaften der einzelnen Materialien verknüpft sein, als mit deren Gemeinsamkeit, der Unordnung.

Amorphes Arsensulfid ist ein Halbleiter, der unter Lichteinfluss im Energiebereich der Bandlücke erhebliche strukturelle Veränderungen zeigt. Durch Belichtung mit geeigneten Wellenlängen können $50\ \mu\text{m}$ dünne As_2S_3 -Filme um bis zu 6% expandieren [5]. Dabei verringern sich die elastischen Konstanten. Die licht-induzierten Veränderungen manifestieren sich in verschiedensten physikalischen Eigenschaften des Halbleiters. So können unter dem Einfluss des Lichts ungepaarte Elektronenspins erzeugt werden, die sich in ESR-Messungen nachweisen lassen. Im optischen Bereich beobachtet man eine Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Photonenenergien, was man als Photodarkening bezeichnet. Gleichzeitig erhöht sich der Brechungsindex. Des weiteren hat man entdeckt, dass in amorphem As_2S_3 durch Licht Anisotropien erzeugt werden. Obwohl all diese Effekte ihren gemeinsamen Ursprung in der Fundamentalanregung eines Elektrons haben, besteht zwischen den meisten dieser Phänomene kein eins-zu-eins Zusammenhang. Sie unterscheiden sich in der Abhängigkeit der Effektstärke von der Wellenlänge und Intensität des induzierenden Lichts sowie in der thermischen Stabilität.

Im Verlauf dieser Arbeit wird gezeigt, dass die strukturellen Veränderungen in amorphen As_2S_3 Auswirkungen auf die Tunnelsysteme haben. Ziel dieser Arbeit war es daher unter anderem eventuelle Korrelationen zwischen einem der vorgestellten licht-induzierten Effekte und den Veränderungen im Tieftemperaturverhalten zu finden. Da für die meisten dieser Effekte mikroskopische Modelle existieren, besteht die berechtigte Hoffnung Informationen über die mikroskopische Ursache der Tunnelsysteme zu erhalten.

2. Gläser

2.1 Was sind Gläser?

Mit dem Begriff des Glases werden meistens sogenannte strukturelle Gläser, wie Fenster- oder Plexiglas assoziiert. Er beinhaltet jedoch auch kristalline Materialien, deren Glaseigenschaften durch die Orientierung von Spins oder Dipolen gegeben sind, weshalb sie Spin- und Orientierungsgläser genannt werden. Eine moderne Definition des Glases ist daher sehr abstrakt gehalten und könnte etwa so lauten:

”Ein Glas ist ein Festkörper der durch stetige Verlangsamung einer oder vieler seiner Freiheitsgrade von einem ergodischen in einen nicht-ergodischen Zustand überführt wurde.” (C.A. Angell) [6]

Die Verlangsamung der Freiheitsgrade passiert meist durch Abkühlung, seltener durch Erhöhung des Drucks. Was der Begriff ”ergodisch” beinhaltet, soll im Folgenden erklärt werden.

Die Thermodynamik gibt die Wahrscheinlichkeiten $f(z)$ vor, ein System in einem bestimmten Mikrozustand z des Phasenraums zu finden. Makroskopische Observablen $\mathcal{O}(z)$ können somit direkt durch Mittelwertbildung $\langle \mathcal{O} \rangle_f$ berechnet werden. Die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeiten $f_t(z)$ hingegen ist durch den Hamiltonoperator bestimmt. Man kann daher den Erwartungswert einer Observable auch als zeitliches Mittel über alle in der Beobachtungszeit durchlaufenen Mittelwerte $\langle \mathcal{O} \rangle_{f(t)}$ definieren. Eine zentrale Aussage der Thermodynamik ist, dass diese zeitlichen Mittelung für lange Beobachtungszeiten dem thermodynamischen Mittelwert $\langle \mathcal{O} \rangle_f$ entspricht. Für endliche Beobachtungszeiten im Experiment muss dies jedoch nicht unbedingt gelten. Wenn gewisse Bereiche des Phasenraums erst nach längeren Zeiten als die Experimentierzeit mit endlichen Wahrscheinlichkeiten durchlaufen werden, entspricht der gemessene Wert einer Observablen nicht unbedingt dem thermodynamischen Mittelwert. Ergodisch ist ein Zustand nach der Definition dann, wenn dem System aufgrund der zeitlichen Entwicklung von $f(z)$ sämtliche Mikrozustände z eines Ensembles innerhalb der Beobachtungszeit zugänglich sind.

Bild 2.1 soll die Definition anschaulich machen. Im rechten Teilbild ist die Potentiallandschaft eines Glases gegenüber den Freiheitsgraden des Konfigurationsraums aufgetragen. Von hohen Energien her kommend kann das System jedes der Konfigurationen mit der Energie E_1 in endlichen Zeiten einnehmen und ist somit ergodisch. Im Falle der strukturellen Gläser würde dies dem flüssigen Zustand entsprechen. Unterhalb Energien E_2 werden die Zahl der zugänglichen Zustände reduziert und die im linken Bild gezeigte Entropie des Systems wird kleiner. Zwischen den übriggebliebenen Zuständen bilden sich außerdem zunehmend Barrieren aus, die es dem System immer schwerer machen nach äußeren Störungen zu relaxieren, d.h. die Relaxationszeiten verlangsamen sich. Kommt

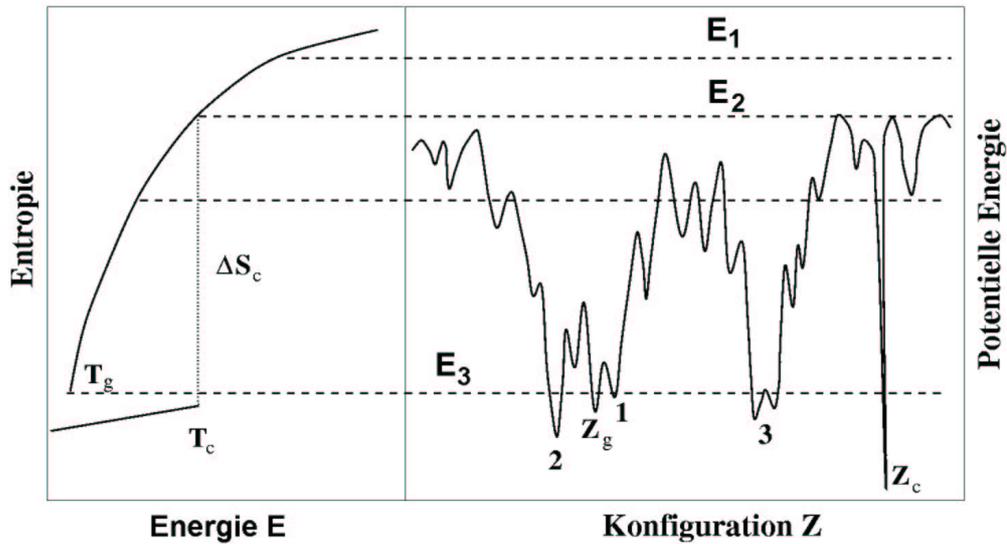


Bild 2.1: Potentiallandschaft (rechtes Teilbild) eines Glases gegenüber den Freiheitsgraden Z des Konfigurationsraums. Von hohen Energien (E_1) her kommend kann das System jede der Konfigurationen mit der Energie in endlichen Zeiten einnehmen und ist somit ergodisch. Unterhalb Energien E_2 werden die Zahl der zugänglichen Zustände reduziert, und die im linken Bild gezeigte Entropie des Systems wird kleiner. Kommt es nicht zur Kristallisation in Konfiguration Z_c , und damit einen Abfall der Entropie ΔS_c , wird das System bei weiterer Reduzierung der Energie (E_3) in einem der lokalen Minima (im Bild Z_g) gefangen [6].

es nicht zur Kristallisation in Konfiguration Z_c , und damit einen Abfall der Entropie ΔS_c , wird das System bei weiterer Reduzierung der Energie in einem der lokalen Minima (im Bild Z_g) gefangen. Bei einer Energie E_3 ist dem System in Konfiguration Z_g auf beobachtbaren Zeitskalen z.B. thermisch aktiviert vielleicht noch die Konfigurationen in den lokalen Minima 1 und 2 zugänglich. Für das Minimum 3 wird dies hingegen innerhalb Laborzeiten nicht mehr gelten, sodass man das System als nicht-ergodisch, oder glasartig bezeichnet.

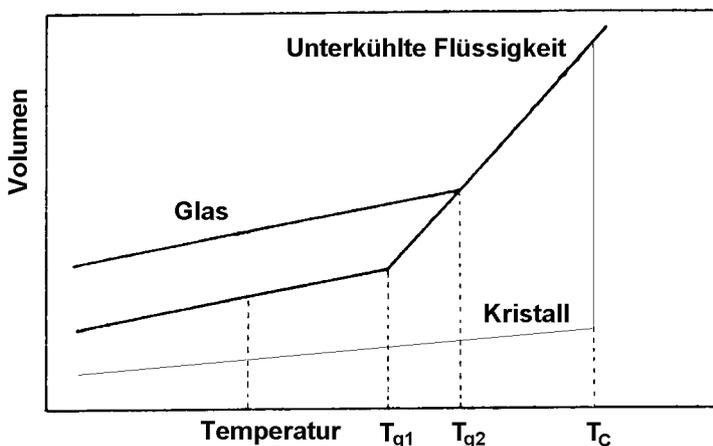


Bild 2.2: Schematische Darstellung der Änderung des Volumens am Glasübergang für hohe und niedrige Kühlraten. T_{g1} und T_{g2} sind die Glasübergangstemperaturen bei langsamem und schnellem Abkühlen. Je schneller abgekühlt wird, desto weniger dicht wird das Glas.

Strukturellen Gläser werden in der Regel durch Abkühlen aus der Schmelze hergestellt, wobei die Kühlrate so groß gewählt werden muss, dass keine Kristallisation einsetzt. Durch das schnelle Abkühlen haben die Einheiten der Flüssigkeit nicht genügend Zeit die energetisch günstigste Struktur zu bilden, und man erhält einen amorphen Zustand ohne Fernordnung. Bei guten Glassbildnern, wie z.B. B_2O_3 , reichen Kühlraten von 1 K/s aus, bei schlechteren müssen Raten bis zu 10^3 K/s erreicht werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Kristallisation und Glasbildung ist, dass im ersten Fall ein definierter thermodynamischer Phasenübergang erster Ordnung mit diskontinuierlicher Volumenänderung bei einer Schmelztemperatur T_m auftritt, während man bei der Glasbildung eine kontinuierliche Verfestigung der Schmelze beobachtet, die keinem Phasenübergang im Sinne der Ehrenfestschen Definition entspricht. Man definiert daher die Glastemperatur T_g als die Temperatur, bei der die Schmelze die Viskosität von 10^{13} Poise erreicht. Diese Temperatur ist, wie Bild 2.2 verdeutlicht, von der Vorgeschichte der Schmelze abhängig und immer kleiner als T_m . Die Glasübergangstemperatur kann bei stark unterschiedlichen Abkühlraten bis zu 20 % variieren [7]. Im Falle der Glasbildung nimmt das Volumen der Schmelze unterhalb T_m zunächst weiter linear ab, d.h. die Schmelze verhält sich wie eine unterkühlte Flüssigkeit. Nahe T_g verringert sich die Steigung des Kurvenverlaufs kontinuierlich und mündet in einen linearen Verlauf, der dem Glaszustand entspricht. Je kleiner die Kühlrate ist, desto kleiner ist T_g , und desto größer ist die Dichte des Glases. In der Vorstellung des oben besprochenen Potentialschemas in Bild 2.1 würde das Glas je nach Kühlrate in verschiedenen Minima gefangen werden. Eine einheitliche Theorie, die die komplexen Vorgänge während des Glasübergangs beschreibt, gibt es bisher nicht.

2.2 Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

Die spezifische Wärme dielektrischer Kristalle bei tiefen Temperaturen zeigt, wie von der Debye'schen Näherung vorausgesagt, einen T^3 -Anstieg mit der Temperatur.

Der Verlauf der spezifischen Wärme von Gläsern hingegen unterscheidet sich sehr von dem der Kristalle und lässt sich allgemein in zwei Bereiche einteilen. Im Bereich $T < 2$ K kann der Verlauf durch $C(T) = aT + bT^3$ beschrieben werden. Aus den Messungen ergeben sich Werte für b , die größer sind als vom Debye-Modell vorhergesagt [9]. Der zu sehr tiefen Temperaturen hin dominierende lineare Term deutet darauf hin, dass in Gläsern niederenergetische Anregungen mit nahezu energieunabhängiger Zustandsdichte existieren. Im Bereich $T > 2$ K beobachtet man zwischen 2 und 10 K ein Maximum in der Größe C/T^3 (siehe Bild 2.3). Im Übergangsbereich um 2 K herum werden demnach Terme höherer Ordnung als T^3 bedeutend. Theoretisch lässt sich nach dem Modell der weichen Potentiale (siehe Kapitel 2) ein Beitrag proportional zu T^5 begründen, der von lokalisierten quasiharmonischen Oszillatoren herrührt. Berücksichtigt man diesen Term, können die an amorphem As_2Se_3 und As_2S_3 , sowie Quarzglas gemessenen Daten bis zu Temperaturen von einigen Kelvin sehr gut wiedergegeben werden [8] [10].

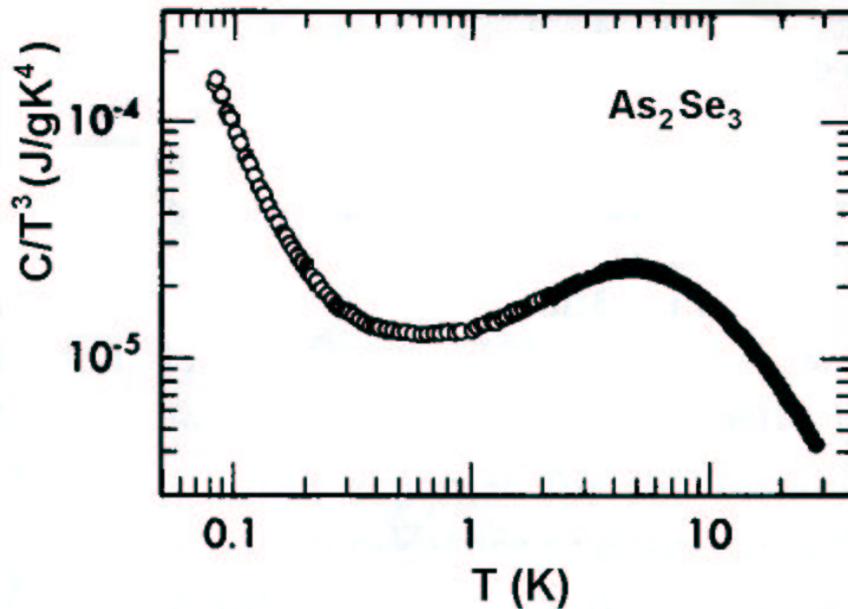


Bild 2.3: Spezifische Wärme von As_2Se_3 bei tiefen Temperaturen. Eingezeichnet ist C/T^3 in doppeltlogarithmischer Auftragung [8].

2.3 Thermische Leitfähigkeit

Auch in der thermischen Leitfähigkeit gibt es grundsätzliche Unterschiede zwischen der kristallinen und amorphen Phase. In Kristallen steigt die thermische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur zunächst an, da immer weniger thermische Phononen existieren, die durch Stöße den Energietransport stören können. Die mittlere freie Weglänge l eines Phonons wird dadurch vergrößert, und die Wärmeleitfähigkeit steigt. Im Casimir-Bereich, d.h. unterhalb Temperaturen, ab denen l lediglich durch die Größe der Probe limitiert ist, bewirkt die Abnahme der Wärmekapazität der Phononen zu tieferen Temperaturen eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit proportional zu T^3 .

In Gläsern nimmt die thermische Leitfähigkeit hingegen in fast allen Fällen mit steigender Temperatur monoton zu (siehe Bild 2.4). Bis 1 K sieht man einen Anstieg nahezu proportional zu T^2 . Statt des Maximums tritt bei rund 10 K ein Plateau auf. Zu höheren Temperaturen nimmt die thermische Leitfähigkeit dann wieder zu. Die Tatsache, dass die thermische Leitfähigkeit von Gläsern stets um Größenordnungen kleiner ist als die von Kristallen, deutet darauf hin, dass es zusätzliche Streuzentren gibt. Nach dem Modell der weichen Potentiale lassen sich diese Streuzentren mit den niederenergetischen Anregungen in der spezifischen Wärme identifizieren [12]. Da diese Anregungen lokalisiert sind, wirken sie nur als Streuzentren und tragen selber nicht zur Wärmeleitung bei *). Mithilfe dieser Theorie kann der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit für tiefe Temperaturen einschließlich des Plateaus erklärt werden. Für den Anstieg bei höheren Temperaturen gibt es jedoch keine befriedigende Erklärung.

*) Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit κ mithilfe der Beziehung $\kappa \approx \frac{1}{3} C v l$ wird in der spezifischen Wärme C nur der Beitrag der delokalisierten Debye-Phononen berücksichtigt.

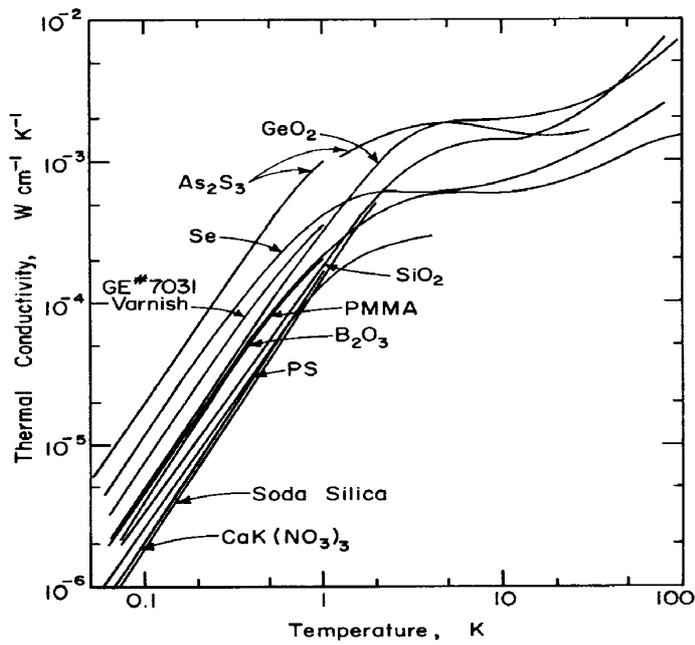


Bild 2.4: Thermische Leitfähigkeit einiger amorpher Festkörper und Gläser in doppeltlogarithmischer Auftragung nach [11].

3. Modell der weichen Potentiale

Die Tieftemperatureigenschaften von Gläsern haben gezeigt, dass neben den phononischen auch lokalisierte niederenergetische Anregungen in amorphen Strukturen existieren.

Das AHVP-Modell, vorgestellt von P.W. Anderson, B.I. Halperin und C.M. Varma [2], bzw. W.A. Phillips [3] anfang der siebziger Jahre, beschreibt diese Anregungen durch Zwei-Niveau-Systeme in Form von Doppelmuldenpotentialen, sogenannten Tunnelsystemen, durch deren Potentialbarrieren einzelne Atome oder Atomcluster bei tiefen Temperaturen quantenmechanisch tunneln. Die Potentiale sollen dabei von nur einer generalisierten Koordinate abhängen, z.B. einer Länge, einem Bindungs- oder Drehwinkel, bzw. einer Kombination aus diesen. Mit dem Modell lassen sich die physikalischen Eigenschaften der Gläser bis zu einigen Kelvin recht gut beschreiben. Der im vorangehenden Kapitel beschriebene starke Anstieg der spezifische Wärme oder das Plateau in der Wärmeleitfähigkeit zu höheren Temperaturen kann im Rahmen des Tunnelmodells jedoch nicht erklären werden.

Aus diesem Grunde entwickelten V.G. Karpov, M.I. Klinger und F.N. Ignat'ev anfang der achtziger Jahre das Modell der weichen Potentiale, auch Soft-Potential-Model genannt [4]. Es beschreibt die Potentiale durch eine Entwicklung bis zur vierten Ordnung in einer verallgemeinerten Koordinate und berücksichtigt so neben Doppelmuldenpotentialen auch das Vorhandensein lokaler anharmonischer Oszillatoren. Damit lässt sich das Verhalten bei höheren Temperaturen besser beschreiben. Im Gültigkeitsbereich des AHVP-Modells, d.h. im Temperaturbereich unterhalb einigen Kelvin, stimmen die Vorhersagen bis auf logarithmische Korrekturen mit denen des Modells der weichen Potentiale überein. Sowohl das AHVP-Modell, als auch das Modell der weichen Potentiale sind phänomenologische Ansätze und nicht aus konkreten mikroskopischen Struktureigenschaften der Gläser hergeleitet.

3.1 Form der Potentiale

Das Modell der weichen Potentiale nimmt an, dass aufgrund der strukturellen Unordnung in Gläsern Potentiale verschiedenster Form existieren, in denen sich Atome oder Atomgruppen bewegen. Die elastischen Konstanten können somit lokal sehr gering und die Auslenkungen groß sein. Die Entwicklung des Potentials nach einer generalisierten Koordinate x geht deshalb über die harmonische Approximation hinaus und muss aus Stabilitätsgründen bei einer geraden Ordnung abgebrochen werden. Der Ansatz im Modell der weichen Potentiale schreibt sich wie folgt:

$$V(x') = \mathcal{E}_0 \left[h' \left(\frac{x'}{a} \right) + \eta' \left(\frac{x'}{a} \right)^2 + t' \left(\frac{x'}{a} \right)^3 + \left(\frac{x'}{a} \right)^4 \right] . \quad (3.1)$$

h' , η' und t' sind dimensionslose, verteilte Parameter. \mathcal{E}_0 ist die potentielle Energie eines Systems mit h' , η' und $t' = 0$, welches um $x' = a$ ausgelenkt ist. Nach [13] ist diese Energie in der Größenordnung von 10 eV und entspricht etwa der Bindungsenergie eines Atoms im

Glas.

(3.1) lässt sich in einfacher Weise durch eine Verschiebung des Ursprungs $x \rightarrow x'(t, t')$ vereinfachen. Dabei verschwindet der lineare Term der Entwicklung und man erhält einen neuen Satz von Parametern (η, t) der die Form des Potentials bestimmt:

$$V(x) = \mathcal{E}_0 \left[\eta \left(\frac{x}{a} \right)^2 + t \left(\frac{x}{a} \right)^3 + \left(\frac{x}{a} \right)^4 \right] . \quad (3.2)$$

Die Verteilungsfunktion des neuen Parametersatzes geht aus Integration der Verteilungsfunktion des alten Satzes (h', η', t') über t' hervor und man erhält [14]:

$$P(\eta, t) = \frac{1}{2} |\eta| P_0(\eta, t) . \quad (3.3)$$

η und t sind dimensionslose, verteilte Parameter, für deren gemeinsame Verteilungsfunktion $P_0(\eta, t)$ a priori keine Aussage möglich ist. Man nimmt jedoch an, dass sie aufgrund der Unordnung breit verteilt ist und in erster Näherung konstant gesetzt werden kann. Gefordert wird zudem die Normierung des Integrals der Verteilungsfunktion über η und t auf die Konzentration der elastischen Defekte im Glas. Des weiteren sollte aufgrund der Isotropie räumlich gemittelter physikalischer Größen in amorphen Festkörpern die Verteilungsfunktion bezüglich des die Asymmetrie des Potentials bestimmenden Parameters t gerade sein. Das Symmetrieargument ist in der Literatur jedoch umstritten. Bringt man die verallgemeinerte Koordinate z.B. mit einer lokalen Volumenausdehnung in Verbindung, liegt es nahe zu fordern, dass das Potential mit steigendem x kleiner wird, d.h. die Funktion $P(\eta, t)$ eher zugunsten negativer t verteilt ist [15].

Für Werte $|\eta|, |t| \ll 1$ überwiegt in (3.2) der quartische Term, d.h. die Potentiale bewirken nur sehr kleine Rückstellkräfte. Die Energieeigenzustände dieser Potentiale sind durch Energien der Größenordnung einiger W getrennt, wobei W definiert ist durch den Energieabstand zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand eines Potentials mit $\eta = t = 0$. Nach [4] ergibt sich:

$$W = \mathcal{E}_0 \eta_L^2 , \quad (3.4)$$

wobei

$$\eta_L = \left(\frac{\hbar^2}{2Ma^2\mathcal{E}_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5)$$

und M die Masse der tunnelnden Einheit ist.

Ist η positiv und gilt $\eta > 9/32t^2$, erhält man sogenannte lokale quasiharmonische Oszillatoren (siehe Bild 3.1). Gilt speziell $\eta \gg \eta_L$, ist der Oszillator annähernd harmonisch, und die Energieabstände sind gegeben durch:

$$E = 2W \sqrt{\frac{\eta}{\eta_L}} . \quad (3.6)$$

Diese Beziehung gilt nur für positive η . Ist η dagegen negativ, bilden sich Barrieren aus, und man erhält Doppelmuldenpotentiale (siehe Bild 3.1). Die Barrierenhöhe V hängt im Falle $\Delta \ll V$ nur von $|\eta|$ ab:

$$V = \frac{W}{4} \left[\frac{\eta}{\eta_L} \right]^2 . \quad (3.7)$$

Tunnelsysteme, d.h. Potentiale, die bei hinreichend tiefen Temperaturen in guter Näherung als Zwei-Niveau-Systeme beschrieben werden können, sind Doppelmuldenpotentiale, deren Energielücke zwischen erstem und zweitem Niveau deutlich kleiner ist als die zwischen zweitem und drittem.

Dies ist der Fall für $t/\eta_L < \eta_L/\eta$, negative η und $|\eta| > 3\eta_L$. Die Energieeigenzustände lassen sich dann auf dem üblichen Wege durch Linearkombination der Eigenzustände der ungekoppelten Mulden berechnen, und man erhält für die Energieaufspaltung:

$$E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2} , \quad (3.8)$$

wobei die Tunnelaufspaltung Δ_0 *) und die Asymmetrie Δ gegeben ist durch

$$\Delta_0 \approx W \exp \left[-\frac{\sqrt{2}}{3} \left[\frac{|\eta|}{\eta_L} \right]^{\frac{3}{2}} \right], \quad \Delta = \frac{W}{\sqrt{2}} \frac{|t|}{\sqrt{\eta_L}} \left[\frac{|\eta|}{\eta_L} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (3.9)$$

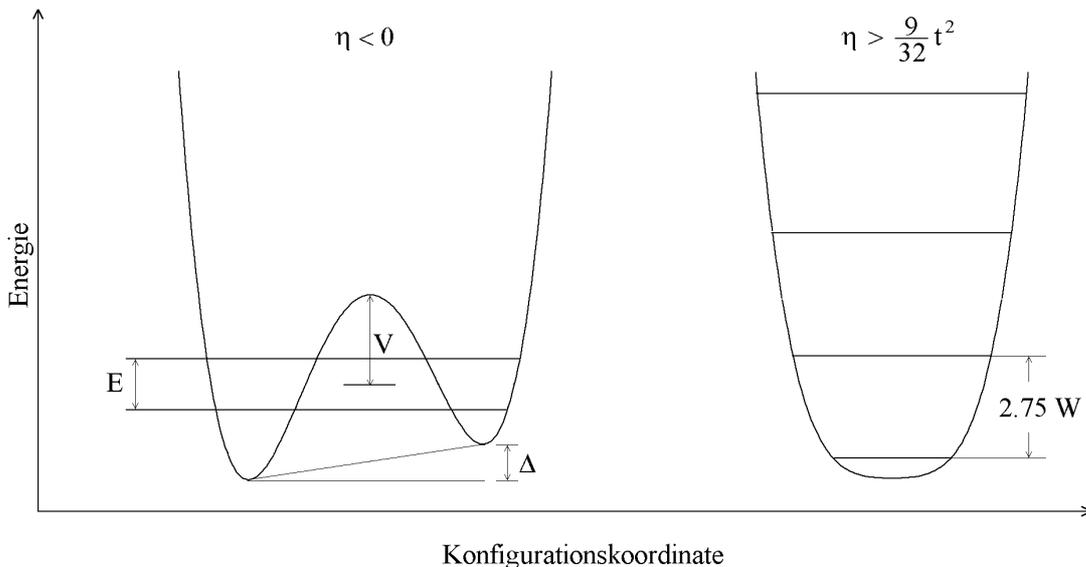


Bild 3.1: Doppelmuldenpotential ($\eta < 0$) und quasiharmonische Oszillatoren ($\eta > 9/32t^2$)

*) Die Tunnelaufspaltung wird mittels der WKB-Methode berechnet.

In der Basis der beiden Energieeigenzustände lässt sich der Hamiltonoperator des Zwei-Niveau-Systems dann folgendermaßen darstellen:

$$H_{\text{TLS}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix} . \quad (3.10)$$

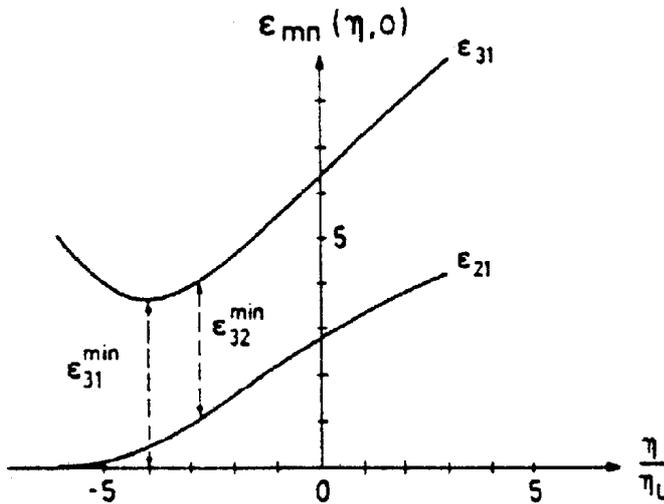


Bild 3.2: Energiedifferenzen ϵ_{1n} in Einheiten von W zwischen dem niedrigsten und n -ten Energielevel in weichen Potentialen über dem Parameter η .

In Bild 3.2 sind die Energieabstände $\epsilon_{1,n}$ zwischen dem untersten Energieniveau (Index 1) und dem zweiten bzw. dritten ($n = 2,3$) in weichen Potentialen über dem Parameter η aufgetragen. Bei genügend tiefen Temperaturen kann ausschließlich in Tunnelsystemen das zweite Niveau besetzt sein, denn nur für negative η und $|\eta|$ genügend groß geht der Energieabstand $\epsilon_{2,1}$ gegen Null. In diesem Bereich lassen sich die thermischen Eigenschaften gut mit Tunnelsystemen beschreiben.

Die Zwei-Niveau-Approximation wird für $|\eta| \approx \eta_L$ (und $k_B T \approx W$) ungültig, denn der Abstand vom zweiten zum dritten Niveau wird dann vergleichbar mit der Aufspaltung der Tunnelsysteme. Allgemein müssen bei Anregungsenergien größer als W neben den Tunnelsystemen auch Ein-Mulden-Potentiale berücksichtigt werden.

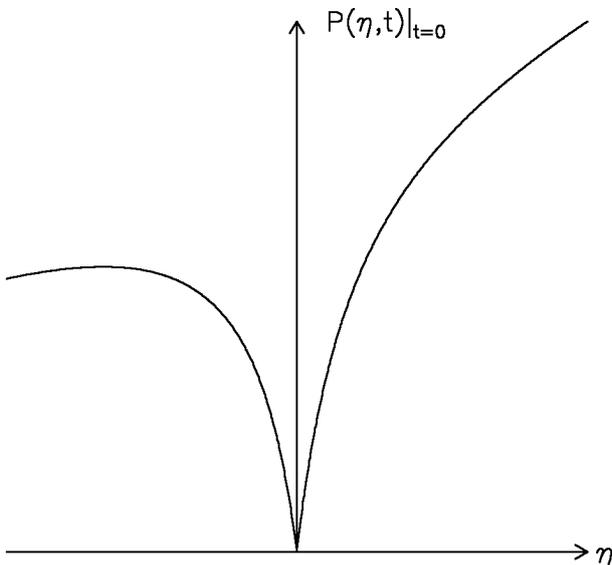


Bild 3.3: Schematische Darstellung der Singularität in der Verteilungsfunktion $P(\eta, t)$ für $t = 0$ und $|\eta| \ll 1$.

Der Beitrag der Einfach- und Doppelmuldenpotentiale zu den physikalischen Eigenschaften der Gläser hängt entscheidend von deren Zustandsdichten ab, die sich mithilfe der Verteilungsfunktion $P(\eta, t)$ berechnen lassen. Die Proportionalität der Verteilungsfunktion zu $|\eta|$ für kleine η bewirkt dabei, dass Doppelmuldenpotentiale mit flachen Barrieren und somit kleinen Kraftkonstanten unterdrückt sind. Wegen der Form wird der Bereich für kleine η auch 'seagull singularity' genannt (siehe Bild 3.3). Die Zustandsdichte der Doppelmuldenpotentiale in Abhängigkeit der Energieaufspaltung E geht durch Variablentransformation $(\eta, t) \rightarrow (E, p)$ mit $p = (\Delta_0/E)^2$ aus der Verteilungsfunktion $P(\eta, t)$ hervor, und man erhält eine nur schwach energieabhängige Zustandsdichte der Tunnelsysteme:

$$P_{\text{ZNS}}(E, p) = \left(\frac{2}{9}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{P_0 \eta_{\text{L}}^{\frac{5}{2}}}{W} \frac{1}{p\sqrt{1-p}} \ln^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{W}{E\sqrt{p}}\right) . \quad (3.11)$$

Die bis auf logarithmische Korrekturen energieunabhängige Zustandsdichte der Zwei-Niveau-Systeme ergibt die experimentell gefundene lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei Temperaturen unterhalb etwa 1 K.

Für die lokalen quasiharmonischen Oszillatoren erhält man hingegen eine starke Energieabhängigkeit der Zustandsdichte. Zunächst erhöht sie sich bei Energien einiger W in endlichen Sprüngen, verursacht durch die Van-Hove-Singularitäten an den Stellen $\varepsilon_{3,1}^{\min}$ und $\varepsilon_{3,2}^{\min}$ (siehe Bild 3.2). Für $E \gg W$ wächst sie dann mit der vierten Potenz:

$$P_{\text{HO}}(E) = \frac{1}{6\sqrt{2}} \frac{P_0 \eta_{\text{L}}^{\frac{5}{2}}}{W} \left(\frac{E}{W}\right)^4 . \quad (3.12)$$

Diese deutliche Zunahme der Zustandsdichte der quasilokalen anharmonischen Oszillatoren für Energien oberhalb einiger W erklärt den starken Anstieg der spezifischen Wärme von Gläsern bei einigen Kelvin und die große Zahl der Anregungen, die bei Neutronenstreuversuchen beobachtet werden [10].

3.2 Wechselwirkung der weichen Potentiale mit Phononen

Eine Schallwelle erzeugt zeitlich periodische Verzerrungen in der Struktur und wird daher die in den vorherigen Abschnitten besprochenen Einfach- und Doppelmuldenpotentiale modulieren. Die Wechselwirkung kann als zusätzlicher Term in das Potential (3.2) eingeführt werden. Er wird in erster Näherung als bilinear in der von der Schallwelle erzeugten Verzerrung ϵ und der Auslenkung x angenommen und schreibt sich:

$$V_{\text{ww}} = A_i x \epsilon_i . \quad (3.13)$$

A_i sind dabei die Kopplungskonstanten an die Verzerrung. Der Index i steht für die longitudinalen und transversalen Anteile der Schallwelle. Der Wechselwirkungsterm wird in der Basis der Eigenzustände der Einfach- und Doppelmuldenpotentiale nicht diagonal sein. Man erwartet daher in Störungsrechnung 1. Ordnung einerseits eine Modulation der Energieeigenwerte und andererseits endliche Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Eigenzuständen des ungestörten Hamiltonoperators.

Im Falle der Tunnelsysteme geschieht die Energiemodulation über eine Änderung der

Asymmetrie Δ und der Tunnelaufspaltung Δ_0 aufgrund der Verzerrung. Man nimmt dabei an, dass der Hauptbeitrag durch die Änderung der Asymmetrie gegeben ist [16] und erhält im Rahmen des Tunnelmodells:

$$\delta\Delta = 2\gamma_i\epsilon_i \quad \text{wobei} \quad \gamma_i = \partial\Delta/2\partial\epsilon_i \quad (3.14)$$

Dabei wurde mit γ_i das mittlere elastische Deformationspotential für longitudinale und transversale Schallwellen eingeführt. Der Wechselwirkungsoperator in der Energieeigenbasis des ungestörten Hamilton (3.10) schreibt sich dann wie folgt:

$$H_{\text{int}} = \begin{pmatrix} \Delta/E & \Delta_0/E \\ \Delta_0/E & -\Delta/E \end{pmatrix} \gamma_i\epsilon_i \quad . \quad (3.15)$$

Hierbei repräsentieren die Diagonalelemente die Modulation der Energieaufspaltung durch die Störung, während die Außerdiagonalelemente die Wahrscheinlichkeit von resonanten Übergängen zwischen den Niveaus bestimmen. Im Rahmen des Modells der weichen Potentiale sind die Kopplungskonstanten A_i in Beziehung (3.13) mit dem Deformationspotential des Tunnelmodells folgendermaßen verknüpft [12]:

$$\gamma_i = A_i \sqrt{\frac{|\eta|}{2}} \quad (3.16)$$

Dies gilt jedoch nur für Zwei-Niveau-Systeme. Im Falle der quasiharmonischen Oszillatoren ist die Modulation der Abstände E zwischen den Energieeigenwerten proportional zum Parameter t [17].

Welchen Einfluss haben nun die weichen Potentiale auf die elastischen Eigenschaften des amorphen Festkörpers bei tiefen Temperaturen? Der Beitrag $\delta\sigma$ eines weichen Potentials zum elastischen Spannungstensor lässt sich durch die Änderung der potentiellen Energie in Abhängigkeit der Verzerrung berechnen. Dieser wiederum bestimmt den Beitrag $\delta c(\omega)$ zur im allgemeinen komplexen elastischen Konstante c , mithilfe dessen sich die Änderung der Schallgeschwindigkeit bzw. die Schallabsorption berechnen lassen. Unter der Annahme, dass die Schallwelle nicht überdämpft sei, d.h. die mittlere freie Weglänge l viel größer ist als die Wellenlänge λ , ergeben sich folgende Relationen:

$$\delta v = \frac{1}{2\rho v_0} \text{Re}(\delta c(\omega)) \quad (3.17)$$

und

$$Q^{-1} = \frac{l^{-1}v_0}{\omega} = -\frac{1}{\rho v_0^2} \text{Im}(\delta c(\omega)) \quad . \quad (3.18)$$

Die Größe Q^{-1} nennt man die innere Reibung. v_0 ist die Schallgeschwindigkeit ohne Beitrag der weichen Potentiale und ρ die Dichte des Glases.

Der Beitrag $\delta c(\omega)$ eines weichen Potentials zur elastischen Konstante ist bestimmt durch zwei verschiedene Reaktionen auf die äußere Störung in Form der Schallwelle. Einerseits können resonante Quantenübergänge zwischen zwei Energiezuständen E_i und E_j induziert

werden, d.h. es kommt zur Absorption oder stimulierten Emission von Phononen der Energie $\hbar\omega = |E_i - E_j|$. Andererseits können die weichen Potentiale auf klassische Weise auf die zeitlich periodische Modulation ihrer Energieeigenwerte reagieren: Die Systeme werden ständig aus dem thermischen Gleichgewicht gebracht und versuchen dieses mit einer typischen Zeit, der Relaxationszeit, durch Absorption und Emission thermischer Phononen wieder zu erreichen. Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der beiden Mechanismen soll im Folgenden besprochen werden.

3.2.1 Resonante Prozesse in Zwei-Niveau-Systemen

Bei der resonanten Absorption wird der Schallwelle ein Phonon der Energie $\hbar\omega$ entzogen, dessen Energie genau der Energieaufspaltung des Tunnelsystems entspricht. Dazu muss sich das System vorher im Grundzustand befinden. Umgekehrt kann stimulierte Emission stattfinden, d.h. ein angeregtes System wird durch ein entsprechendes Phonon zum Übergang in den Grundzustand bewegt, wobei ein weiteres Phonon emittiert wird. Da die Übergangsmatrixelemente für die Absorption und stimulierte Emission gleich groß sind, ist das Verhältnis der Absorptions- und Emissionsprozesse lediglich durch die Besetzungszahldifferenz Δn der beiden Niveaus bestimmt. Im thermischen Gleichgewicht ist diese durch $\Delta n = \tanh(E/2k_B T)$ gegeben. Bei Temperaturen $E \ll k_B T$ sind die beiden Niveaus annähernd gleichbesetzt, sodass Absorption und Emission gleich häufig auftreten und somit keine Dämpfung auftritt. Starke resonante Beiträge zur Absorption liefern demnach nur Tunnelsysteme deren Energieaufspaltung die Bedingung $E \geq k_B T$ erfüllen. Im Experiment wurden Schallwellen mit Frequenzen im Bereich 150 – 350 MHz, bzw. der Energie 0,6 – 1,4 μeV angeregt, d.h. um maximale Absorption beobachten zu können, müssten Temperaturen unterhalb 10 mK erreicht werden. Die tiefste Temperatur im Experiment betrug jedoch nur etwa 360 mK. Dass jedoch bereits bei Temperaturen um 1 K resonante Beiträge nachweisbar sind, zeigen Messungen der Schallabsorption in Abhängigkeit der Schallintensität. Bei Messfrequenzen von etwa 700 MHz und Temperaturen bis zu 0,8 K lässt sich die Dämpfung durch Schallintensitäten der Größenordnung 10^{-6} W/cm^2 erheblich reduzieren [18]. Dies beweist, dass die resonanten Zwei-Niveau-Systeme bei dieser Temperatur und Frequenz noch messbare Besetzungszahldifferenzen aufweisen, die erst bei hohen Schallintensitäten ausgeglichen werden. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten betrug die Schallintensität weit oberhalb dieser Intensitäten. Resonante Absorptionsbeiträge in Zwei-Niveau-Systemen können daher vernachlässigt werden. Im Gegensatz zur Absorption tragen zur Schallgeschwindigkeitsänderung resonante Prozesse auch in Tunnelsystemen bei, für die $E > k_B T$ gilt. Dies liegt an der Besonderheit des Realteils einer Resonanzkurve: Sie ist für Frequenzen weit unterhalb der Resonanzfrequenz eines Zwei-Niveau-Systems im Gegensatz zum Imaginärteil endlich. Resonante Prozesse tragen deshalb in dem Frequenzbereich unserer Messungen zur relativen Schallgeschwindigkeitsänderung bei, die wie folgt definiert ist:

$$\frac{\Delta v}{v} := \frac{v(T) - v(T_0)}{v(T_0)} \quad . \quad (3.19)$$

T_0 ist dabei eine beliebige Referenztemperatur.

Der resonante Beitrag zu $\Delta v/v$ lässt sich aus (3.17) berechnen, indem man alle Beiträge der Zwei-Niveau-Systeme aufsummiert, d.h. über die Parameter E und p integriert und dabei die Verteilungsfunktion berücksichtigt. Für Zwei-Niveau-Systeme kann man die schwach von η und t abhängende Verteilungsfunktion $P_{\text{ZNS}}(\eta, t)$ (siehe (3.11)) als Konstante P_0 setzen [13] und erhält:

$$\left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{res}} = C_i \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad . \quad (3.20)$$

C_i ist eine wichtige Größe, in die folgende Parameter eingehen:

$$C_i := \frac{P_0 \eta_L^{7/2} \Lambda_i^2}{W \rho v_i^2} \quad . \quad (3.21)$$

Λ_i ist die im Wechselwirkungsterm (3.15) eingeführte Kopplung an die Verzerrung der Schallwelle. Nach dem AHVP-Modell, das im Bereich $T \ll W/k_B$ äquivalent zum Modell der weichen Potentiale ist, kann die Größe C_i auch folgendermaßen beschrieben werden:

$$C_i := \frac{\bar{P} \gamma_i^2}{\rho v_i^2} \quad . \quad (3.22)$$

γ_i stellt das bereits eingeführte mittlere elastische Deformationspotential dar. \bar{P} ist hier die konstante Zustandsdichte der Tunnelsysteme bezüglich der Asymmetrie Δ und des sogenannten Tunnelparameters λ , der nach der WKB-Theorie die Tunnelwahrscheinlichkeit $e^{-\lambda}$ bestimmt *).

3.2.2 Relaxationsprozesse in Zwei-Niveau-Systemen

Phononen modulieren durch die periodische Verzerrung in der Struktur die Energieaufspaltung der Zwei-Niveau-Systeme. Wenn die Besetzungszahl des Niveaus vor der Störung dem thermischen Gleichgewicht entsprach, wird dies unter dem Einfluß des Phonons i.a. nicht mehr der Fall sein. Die Besetzung der Niveaus wird versuchen, durch Absorption oder Emission von thermischen Phononen in das momentane thermische Gleichgewicht zu relaxieren. Wie schnell dies passiert, ist durch die sogenannte longitudinale Relaxationszeit τ_1 bestimmt, die einerseits abhängig ist von der Kopplung der Phononen an die Zwei-Niveau-Systeme und andererseits von der Zahl der angeregten thermischen Phononen. Letztere nimmt zu tiefen Temperaturen proportional zu T^3 ab, d.h. bei sehr tiefen Temperaturen wird die Relaxation via Ein-Phonon-Prozesse dominieren. Mit zunehmender Temperatur setzen Zwei-Phonon-Prozesse (Ramanprozesse) und Prozesse höherer Ordnungen ein. Die Relaxationszeit der Systeme ergibt sich durch Addition der Raten der Prozesse verschiedener Ordnungen.

Die Form des Störoperators (3.15) macht das Problem des Zwei-Niveau-Systems unter dem Einfluss der Schallwelle äquivalent zum dem eines Spins im magnetischen Wechselfeld, welches mithilfe der Blochgleichungen gelöst werden kann [19]. Der Relaxationsbeitrag zur Inneren Reibung Q^{-1} und zur relativen Schallgeschwindigkeitsänderung $\Delta v/v$ aller

*) Nach dem AHVP-Modell ist die Zustandsdichte der Tunnelsysteme gegeben durch $P(\Delta, \lambda) d\Delta d\lambda = \bar{P} d\Delta d\lambda$, wobei $\bar{P} = \text{constant}$.

Zwei-Niveau-Systeme ergibt sich dann aus (3.17), (3.18) und durch Integration über die Zustandsdichte:

$$Q^{-1}\Big|_{\text{rel}} = \int \int d\eta dt P_{\text{ZNS}}(\eta, t) \frac{\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \left(\frac{\Delta}{E}\right)^2 \frac{1}{k_{\text{B}}T} \text{sech}^2\left(\frac{E}{2k_{\text{B}}T}\right) \frac{\omega\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} \quad (3.23)$$

und

$$\frac{\Delta v}{v}\Big|_{\text{rel}} = \int \int d\eta dt P_{\text{ZNS}}(\eta, t) \frac{\gamma_i^2}{2\rho v_i^2} \left(\frac{\Delta}{E}\right)^2 \frac{1}{k_{\text{B}}T} \text{sech}^2\left(\frac{E}{2k_{\text{B}}T}\right) \frac{1}{1 + (\omega\tau_1)^2} \quad (3.24)$$

Ausschlaggebend für die Stärke der Relaxation ist das Verhältnis der Frequenz ω der Schallwelle zu τ_1 , was sich in den jeweils letzten Faktoren der Integrale widerspiegelt. Sie entsprechen dem Real- und Imaginärteil eines Relaxationsterms $(1 + i\omega\tau_1)^{-1}$, eines sogenannten Debye-Relaxators. Gilt $\omega\tau_1 \gg 1$ ändert sich die Energieaufspaltung so schnell, dass die Systeme keine Zeit haben, innerhalb einer Periode $2\pi/\omega$ zu relaxieren. Für $\omega\tau_1 = 1$ ist Imaginärteil des Beitrags $\delta\sigma$ der Zwei-Niveau-Systeme zur elastischen Spannung genau um 90° gegenüber der Verzerrung phasenverschoben, und man erhält maximale Dämpfung. Im Falle $\omega\tau_1 \ll 1$ sind Spannung und Verzerrung in Phase, und es tritt keine Dämpfung auf. Zu $\Delta v/v$ hat man große Beiträge, falls $\omega\tau_1 \leq 1$. Der Faktor $\text{sech}^2(E/2k_{\text{B}}T)$ bewirkt, dass nur Systeme mit der Energieaufspaltung $E < 2k_{\text{B}}T$ starken Einfluss auf Q^{-1} und $\Delta v/v$ haben.

Ein-Phonon-Prozess

Geht man davon aus, dass die Relaxation durch Emission oder Absorption eines einzelnen, der Energieaufspaltung entsprechenden Phonons stattfindet, dem sogenannten Ein-Phonon-Prozess, erhält man τ_1 mithilfe "Fermi's Goldener Regel" [20]:

$$\tau_{\text{1phon}}^{-1}(\Delta_0, E) = \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \left(\frac{\gamma_l^2}{v_l^5} + \frac{2\gamma_t^2}{v_t^5}\right) \coth\left(\frac{E}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.25)$$

Die dritte Potenz der Energie setzt sich hierbei aus der quadratischen Abhängigkeit der Phononenzustandsdichte von ω in der Debye-Näherung und der $\sqrt{\omega}$ -Abhängigkeit des Übergangsmatrixelements. Der letzte Faktor ergibt sich, wenn man die Besetzung der Phononenzustände bei spontaner und induzierter Emission, sowie Absorption berücksichtigt. Eine wichtige Konsequenz aus (3.25) ist, dass bei einer vorgegebenen Energie die symmetrischen Zwei-Niveau-Systeme, d.h. diejenigen mit $\Delta_0 = E$, am schnellsten relaxieren. Die schnellste Relaxationszeit via 1-Phonon-Prozess aller Zwei-Niveau-Systeme mit einer Energieaufspaltung E wird als $\tau_{\text{min}}(E)$ definiert. Bei genügend tiefen Temperaturen wird der Beitrag der schnellsten Systeme dominieren.

Mehr-Phonon-Prozesse

Mit zunehmender Temperatur steigt die Zahl der angeregten Phononen, sodass zunächst Zwei-, zu höheren Temperaturen Drei- und Mehr-Phononen-Prozesse wahrscheinlicher werden. Es soll an dieser Stelle nur der Zwei-Phonon-Prozess (Raman-Prozess 1.Art) sowie der Grenzfall sehr vieler Phononen behandelt werden, da das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Dominanz der Ein-Phonon-Prozesse durch Viel-Phonon-Prozesse abgelöst wird, sehr klein, und daher experimentell die Unterscheidung der einzelnen Beiträge schwierig ist.

Beim Raman-Prozess 1.Art wird ein thermisches Phonon absorbiert und gleichzeitig eines an das Phononenbad abgegeben. Für den Fall, dass die Frequenzen der dominanten Phononen wesentlich kleiner sind als die Debye-Frequenz ergibt sich für die Relaxationsrate $\tau_{2\text{phon}}^{-1} \propto (\Delta_0/E)^2 T^7$.

Die Relaxationszeit für den Viel-Phonon-Prozess lässt sich durch ein Arrhenius-Verhalten beschreiben, d.h. durch das thermisch aktivierte Hüpfen der Tunneleinheiten über die Potentialbarriere:

$$\tau_{\text{arrh}}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{V}{k_{\text{B}}T}\right) \cosh\left(\frac{\Delta}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad . \quad (3.26)$$

V ist dabei die Potentialbarriere und τ_0^{-1} die Versuchsrate, mit der die Tunneleinheit gegen die Barriere anläuft. Für Kristalle erwartet man einen Wert der Größenordnung 10^{13} sec^{-1} für τ_0^{-1} , für Gläser wird er aufgrund der im Mittel geringeren Rückstellkräfte darunter liegen.

Man erhält den gesamten Relaxationsbeitrag, wenn man in (3.23) und (3.24) die Gesamtrate τ_1^{-1} einsetzt, die sich aus der Summe der Raten der beschriebenen Relaxationskanäle ergibt:

$$\tau_1^{-1} = \tau_{1\text{phon}}^{-1} + \tau_{2\text{phon}}^{-1} + \tau_{\text{arrh}}^{-1} \quad . \quad (3.27)$$

Es sollen nun die relaxatorischen Beiträge zur Dämpfung und Schallgeschwindigkeit in den verschiedenen Temperaturbereichen diskutiert werden.

Relaxationsbeiträge zur Dämpfung

Bei genügend tiefen Temperaturen wird ausschließlich der Ein-Phonon-Prozess wichtig sein, und man kann das Integral (3.23) für die Grenzfälle $\omega \gg \tau_{\text{min}}^{-1}$ und $\omega \ll \tau_{\text{min}}^{-1}$ analytisch lösen. Im Falle $\omega \gg \tau_{\text{min}}^{-1}$, d.h. bei Temperaturen bei denen selbst die am schnellsten relaxierenden Systeme der Störung nicht gänzlich folgen können, erhält man für die innere Reibung:

$$Q_{1\text{phon}}^{-1} \propto C_i \frac{T^3}{\omega} \quad . \quad (3.28)$$

Für den Raman-Prozess erhält man im selben Temperaturbereich entsprechend einen Anstieg proportional zu T^7 , d.h er wird bei genügend tiefen Temperaturen keine Rolle spielen.

Der Anstieg der Dämpfung geht für Temperaturen die dem Grenzfall $\omega \ll \tau_{\min}^{-1}$ entsprechen in ein Dämpfungsplateau über:

$$Q_{1\text{phon}}^{-1} = \frac{\pi}{2} C_i \quad . \quad (3.29)$$

Anschaulich lässt sich der Temperaturverlauf der inneren Reibung bei tiefen Temperaturen gut verstehen. Den Hauptteil zur Dämpfung tragen Zwei-Niveau-Systeme mit $\omega\tau \approx 1$ und $E \leq 2k_{\text{B}}T$ bei. Die schnellsten davon sind diejenigen mit $\Delta = 0$ und der größten Energieaufspaltung $E \approx k_{\text{B}}T$ mit Relaxationszeiten $\tau_{\min}(k_{\text{B}}T)$. Bei sehr tiefen Temperaturen sind selbst die symmetrischen Systeme nicht mehr schnell genug, um der Störung folgen zu können, und Q^{-1} ist klein. Der Anstieg der Dämpfung mit steigender Temperatur wird durch die Relaxationsraten der schnellsten Systeme bestimmt, und es ergibt sich $Q_{2\text{phon}}^{-1} \propto \tau_{\min}^{-1} \propto E^3 \propto T^3$. Dieselbe Argumentation gilt für den Raman-Prozess, die entsprechend zu einem $\propto T^7$ -Anstieg führt. Für genügend hohe Temperaturen findet man aufgrund der breiten Verteilung der Relaxationszeiten immer Systeme, die den Bedingungen der maximalen Absorption entsprechen und erhält einen temperaturunabhängigen Verlauf (siehe Bild 3.4). Der Übergang in das Plateau erfolgt etwa bei der Temperatur bei der $\omega\tau_{\min}(k_{\text{B}}T) = 1$ gilt.

Ab einer Temperatur T_c dominiert der Viel-Phonon-Prozess den Ein-Phonon-Prozess. Es lässt sich ein Zusammenhang dieser Temperatur mit der charakteristischen Energie W finden [21]:

$$T_c = \left(\frac{3}{8}\right)^{4/3} \frac{W}{k_{\text{B}}} \ln^{1/3}\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) \approx \frac{2}{3} \frac{W}{k_{\text{B}}} \quad . \quad (3.30)$$

Die Werte W der Gläser liegen experimentell im Bereich einiger Kelvin, d.h. man erhält mit der Relaxationszeit τ_{arrh}^{-1} in diesem Temperaturbereich einen weiteren Anstieg der Dämpfung [13]:

$$Q_{\text{arrh}}^{-1} = \pi C_i \left(\frac{k_{\text{B}}T}{W}\right)^{3/4} \frac{1}{\ln^{1/4}(1/\omega\tau_0)} \quad . \quad (3.31)$$

Relaxationsbeiträge zur Schallgeschwindigkeit

Für die relative Schallgeschwindigkeitsänderung erhält man analog zur inneren Reibung bei sehr tiefen T keinen Relaxationsbeitrag. Ab dem Plateaubereich, d.h. für $\tau_{\min}^{-1}(k_{\text{B}}T) \gg \omega$, ergibt sich durch Relaxationsprozesse ein logarithmischer Abfall mit der Temperatur:

$$\left.\frac{\Delta v_i}{v_i}\right|_{1\text{phon}} = -\frac{3}{2} C_i \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad . \quad (3.32)$$

Berücksichtigt man zusätzlich den resonanten Beitrag (3.20) und vernachlässigt den Raman-Prozess, erhält man ein Maximum bei T_{max} , wo sich der resonante Anstieg und der Abfall durch Ein-Phonon-Relaxation gerade kompensieren (siehe Bild 3.5).

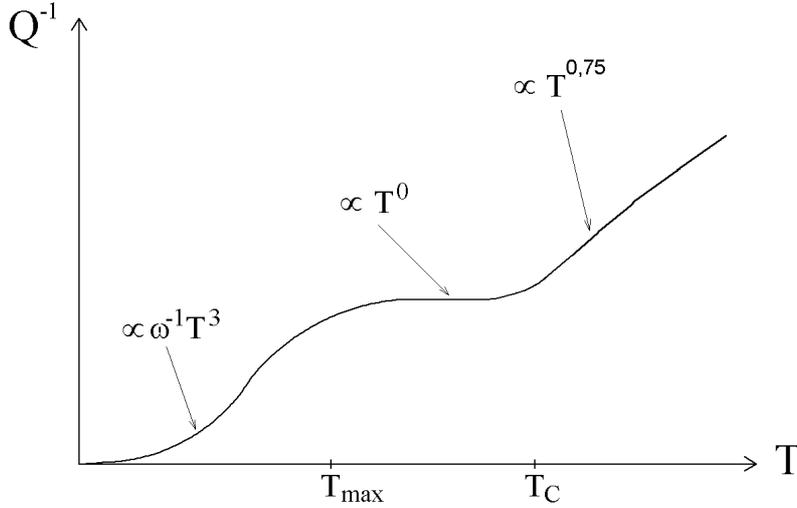


Bild 3.4: Temperaturverlauf der Inneren Reibung nach dem Modell der weichen Potentiale.

Für T_{\max} gilt die Beziehung [22]:

$$T_{\max} = 2,6 * \left[\frac{8k_B^3}{2\pi\rho\hbar^4\omega} \left(\frac{\gamma^2}{v_l^5} + \frac{2\gamma t^2}{v_t^5} \right) \right]^{-1/3} . \quad (3.33)$$

Für hohe Frequenzen wird die Maximumtemperatur demnach zu immer höheren Temperaturen geschoben. T_{\max} ist gleichzeitig die Temperatur, für welche $\omega\tau_{\min}(k_B T) \approx 1$. Die Innere Reibung hat dort etwa 2/3 der Plateauhöhe erreicht.

Für Temperaturen größer T_{\max} erhält man:

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{\Delta v_i}{v_i} \Big|_{\text{res}} + \frac{\Delta v_i}{v_i} \Big|_{\text{rel}} = -\frac{1}{2} C_i \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) . \quad (3.34)$$

Bei der Temperatur T_{\max} erwartet man somit in logarithmischer Auftragung ein Verhältnis zwischen Steigung und Abfall von 2 : -1 (siehe Bild 3.5).

Für den Relaxationsbeitrag der Raman-Prozesse erhält man

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} \Big|_{2\text{phon}} = -\frac{7}{2} C_i \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) . \quad (3.35)$$

Für kleiner werdende Frequenzen ω wandert das Maximum nach Beziehung (3.33) zu immer tieferen Temperaturen. In niederfrequenten Messungen wird daher der Raman-Prozess aufgrund seiner T^7 -Abhängigkeit der Relaxationszeit keinen Einfluss auf die Lage des Maximums haben. Bei höheren Frequenzen hingegen ist es denkbar, dass Raman-Prozesse den Wert von T_{\max} mitbestimmen können.

Auch die Viel-Phonon-Relaxation könnte bei hohen Frequenzen einen Einfluss auf die Lage des Maximums in der Schallgeschwindigkeit haben, da die Temperatur T_c , ab der die Prozesse einsetzen, nur logarithmisch von der Frequenz abhängt: Durch Erhöhen der

Frequenz wird das Maximum mehr und mehr in Richtung T_c geschoben, sodass die Ein-Phonon-Relaxation von der Viel-Phonon-Relaxation überdeckt wird. Oberhalb Temperaturen $T \geq T_c$ erhält man aufgrund der klassischen arrheniusartigen Relaxation einen Beitrag

$$\left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{arrh}} = -\frac{4}{3} C_i \left(\frac{k_B T}{W} \right)^{3/4} \ln^{3/4} \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) . \quad (3.36)$$

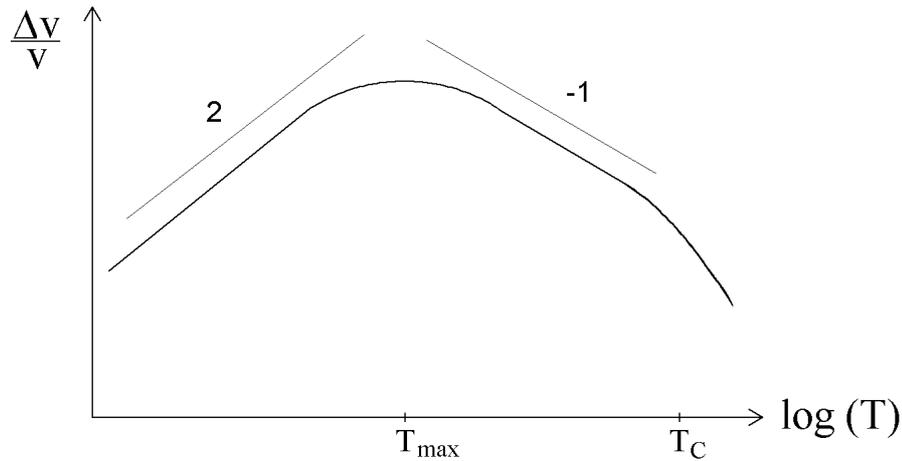


Bild 3.5: Temperaturverlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung nach dem Modell der weichen Potentiale.

3.2.3 Wechselwirkung mit quasiharmonischen Oszillatoren

Bisher wurde nur die Wechselwirkung der Schallwelle mit Zwei-Niveau-Systemen betrachtet. Quasiharmonische Oszillatoren haben Energieabstände von einigen W zwischen Grundzustand und erstem Anregungszustand, d.h. sie tragen erst ab Temperaturen von einigen Kelvin zu den physikalischen Eigenschaften von Gläsern bei. Wie bei den Zwei-Niveau-Systemen kann die Reaktion auf die Schallwelle resonanter und relaxatorischer Art sein.

Resonante Beiträge der quasiharmonischen Oszillatoren

Für die innere Reibung findet man Beiträge die temperaturabhängig und im wesentlichen durch die Zustandsdichte der quasiharmonischen Oszillatoren gegeben sind [12]. Der darin enthaltene Faktor $(E/W)^4$ (siehe (3.12)) bewirkt, dass bei den im Experiment verwendeten Frequenzen im Bereich 100 – 400 MHz die Beiträge zur inneren Reibung zu vernachlässigen

sind. Anders sieht es bei der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung aus. Man erhält mit $E_0 \approx 3W$ für die Beiträge der quasiharmonischen Oszillatoren [17]:

$$\left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{HO, res}} = -\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{C_i k_B}{E_0} (T - T_0) \quad (3.37)$$

T_0 soll diejenige Temperatur sein, ab der die quasiharmonischen Oszillatoren bestimmend werden, d.h. $T_0 \approx 3W/k_B$.

Relaxationsbeiträge der quasiharmonischen Oszillatoren

Wie im Falle der Zwei-Niveau-Systeme wird die Relaxation durch Modulation der Energieeigenwerte der Systeme ausgelöst. Man kann den Beitrag $\delta\sigma$ zur elastischen Spannung wie immer durch die Ableitung der potentiellen Energie nach der Verzerrung berechnen und erhält in harmonischer Approximation im adiabatischen Fall, d.h. bei konstanter Besetzungszahl,

$$\delta\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{\text{HO}} \left(N + \frac{1}{2} \right) \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (3.38)$$

Ersetzt man die Summe durch eine Integration über die Zustandsdichte (3.12) der quasiharmonischen Oszillatoren erhält man für die Schallgeschwindigkeit unter der Voraussetzung $\sqrt{\hbar\omega/W} \ll 1$

$$\left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{HO, rel}} = -\frac{16\sqrt{2}}{9} \frac{C_i k_B}{E_0} T \quad (3.39)$$

Die Beiträge zur Dämpfung sind auch hier gering. Dies liegt im wesentlichen an den schnellen Relaxationszeiten der Systeme, d.h. es gilt immer $\omega\tau_{\text{HO}} \ll 1$. Erst in Brillouin-Experimenten, d.h. bei Frequenzen von etwa 20 GHz, würden sich Änderungen proportional zu T^2 bemerkbar machen.

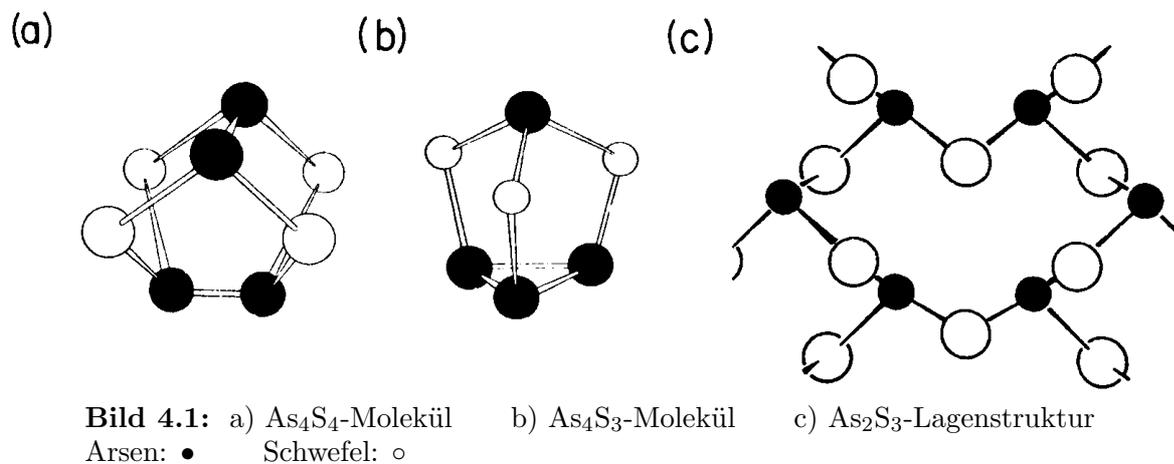
Berücksichtigt man den resonanten Anteil stellt sich Gesamtbeitrag der quasiharmonischen Oszillatoren zur Schallgeschwindigkeit für Temperaturen $T > T_0$ folgendermaßen dar:

$$\left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{HO}} = \left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{HO, res}} + \left. \frac{\Delta v_i}{v_i} \right|_{\text{HO, rel}} = -\frac{28\sqrt{2}}{9} \frac{C_i k_B}{E_0} (T - T_0) \quad (3.40)$$

4. Arsensulfid

4.1 Kristallines Arsensulfid

Arsen ist ein Element der V. Hauptgruppe, den Pniktogenen, und besitzt 5 Elektronen in der äußersten Schale. Zwei davon besetzen 4s-Orbitale, die restlichen drei befinden sich in den 4p-Orbitalen und können drei kovalente Bindungen eingehen. Schwefel ist in der VI. Hauptgruppe, den Chalkogeniden, und hat somit ein Elektron mehr in der äußersten p-Schale. Es können jedoch nur zwei davon σ -Bindungen ausbilden, da die anderen beiden ein nichtbindendes p-Orbital (engl.: Lone-Pair-Orbital, abgekürzt LP) besetzen. In der Natur sind drei kristalline Phasen (*c*-Arsensulfid) mit unterschiedlicher Stöchiometrie gefunden worden: Orpiment (*c*-As₂S₃), Realgar (*c*-As₄S₄) und Dimorphit (*c*-As₄S₃) (siehe Bild 4.1). Die beiden Letzteren sind aus As₄S₄- beziehungsweise aus As₄S₃-Molekülen aufgebaut, welche durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind. Sie enthalten heteropolare und homöopolare As-S- bzw. As-As-Bindungen.



Orpiment besteht aus Lagen, verbunden durch Van-der-Waals-Kräfte. Eine Lage ist aus parallelen, helikalen As-S-Ketten aufgebaut, die durch "Brücken"-Schwefelatome miteinander vernetzt sind. AsS₃-Pyramiden bilden in den Lagen die kleinste strukturelle Einheit. Arsenatome sind in Orpiment immer an drei Schwefelatome gebunden, d.h. es gibt im Gegensatz zu Realgar und Dimorphit keine As-As-Bindungen.

Die elektronische Bänderstruktur von Orpiment ist die eines Halbleiters mit der Besonderheit, dass die obere Kante des Valenzbandes nicht durch kovalente Bindungselektronen gebildet wird, sondern aus den sich überlappenden nicht-bindenden LP-Orbitalen des Schwefels (siehe Bild 4.2). Das Leitungsband besteht aus den antibindenden σ^* -Zuständen, während die bindenden Zustände energetisch unterhalb des LP-Bands liegen. Zwischen dem LP-Band und dem Leitungsband existiert in Orpiment eine indirekte Bandlücke von 2,8 eV.

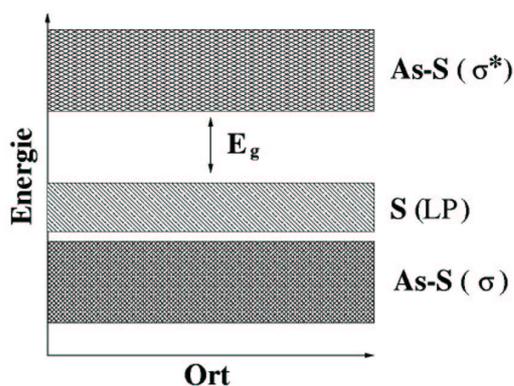


Bild 4.2: Elektronische Bänderstruktur von kristallinem As_2S_3 (Orpiment). Das Leitungsband besteht aus den antibindenden σ^* -Zuständen der Arsen-Schwefel-Bindungen. Die obere Kante des Valenzbandes wird nicht durch die zugehörigen bindenden σ -Zustände, sondern aus den sich überlappenden nicht-bindenden LP-Orbitalen des Schwefels gebildet.

4.2 Amorphes Arsentrisulfid

Im Folgenden werden die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des in der Arbeit untersuchten Materials besprochen. Den Schwerpunkt werden dabei die lichtinduzierten Effekte und damit verbundene Modelle bilden. Bereits im Kapitel 2.1 wurde erwähnt, dass die Eigenschaften von Gläsern abhängig sind von der thermischen Historie. Auch die licht-induzierten Effekte sind teilweise abhängig von der Herstellung der Proben, sodass "amorphes As_2S_3 " als Charakterisierung des Materials nicht ausreicht. Es soll daher neben dem klassischen, aus der Schmelze gewonnenem Glas auch auf die Eigenschaften irreversibel ausgeheilten, aufgedampfter Filme eingegangen werden, die in unseren Messungen verwendet wurden.

Herstellung aus der Schmelze

Amorphes As_2S_3 kann entweder durch Abkühlen einer Schmelze, im Folgenden massives Glas genannt, oder durch Depositionstechniken wie z.B. Sputtern oder thermisches Aufdampfen hergestellt werden. Im ersten Falle wird Orpiment oder die entsprechenden Anteile von elementarem Arsen und Schwefel in einem evakuierten Behältnis, meistens einer Quarzampulle, über viele Stunden hinweg bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt von 300°C gehalten und anschließend innerhalb einiger Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Das massive Glas besitzt im wesentlichen die chemische Nahordnung des As_2S_3 -Kristalles, d.h. man findet fast nur heteropolare As-S-Bindungen [23]. Der Anteil der As-As-Bindungen wird kleiner als 1% angegeben [24].

Aufgedampfte Filme

Die Struktur aufgedampfter Filme hängt von der Kondensationsrate [23] und der Zusammensetzung des sich niederschlagenden Dampfes ab. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Substrattemperatur klein ist und der Dampf abschreckend kondensiert. Massenspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass der Dampf einer As_2S_3 -Schmelze hauptsächlich As_4S_4 - und S_2 -Moleküle enthält [23]. Diese Einheiten wurden in Streuversuchen an aufgedampften Filmen nachgewiesen [25] und sind die Ursache für den wesentlich höheren

Anteil an homöopolaren Bindungen verglichen mit massivem Glas.

Frisch aufgedampfte Arsensulfidfilme sind thermodynamisch nicht stabil und tendieren dazu, zu polymerisieren (siehe Bild 4.3). Dies kann beschleunigt werden, indem man entweder die Temperatur erhöht, oder Licht der Energie der Bandlücke einstrahlt. Aus EXAFS-Messungen*) errechnete Paarkorrelationsfunktionen zeigen, dass dabei die relativ schwachen homöopolaren Bindungen aufgebrochen und heteropolare As-S-Bindungen zwischen Molekülen ausgebildet werden [26]. In Bild 4.4 ist die radiale Verteilungsfunktion eines Filmes vor und nach der Belichtung gezeigt. Vor der Belichtung sieht man eine durch einen Pfeil markierte Schulter bei $2,6 \text{ \AA}$ in der rechten Flanke des Hauptmaximums. Sie ist der Beitrag der As-As-Bindungen, während der Hauptpeak bei $2,3 \text{ \AA}$ von den As-S-Bindungen herrührt. Nach der Belichtung ist die Schulter verschwunden und das Hauptmaximum größer geworden. Der Film nähert sich demnach durch irreversible Polymerisierung der Nahordnung des massiven Glas an, was man als "Ausheilen" des Filmes bezeichnet.

Raman-Spektroskopien zeigen jedoch, dass ausgeheilte Filme oft nicht genau der As_2S_3 -Stöchiometrie des massiven Glases entsprechen, sondern je nach Aufdampfparameter mehr oder weniger arsenlastig sind. Der Mangel an S-Atomen ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass beim Verdampfungsprozess die S_2 -Moleküle aufgrund ihrer im Vergleich zu arsenhaltigen Molekülen geringeren Masse beim Pumpen effektiver abgesaugt werden. Thermisches Polymerisieren setzt merklich ab 120°C ein [27] und ist am effektivsten etwas unterhalb der Glasübergangstemperatur.

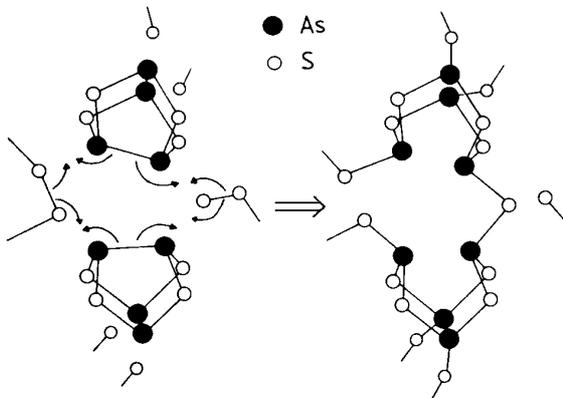


Bild 4.3: Darstellung des irreversiblen Polymerisierungsprozesses in frisch aufgedampften Filmen. Homöopolare Bindungen werden aufgebrochen und stattdessen heteropolare gebildet. Der Prozess kann durch Erwärmen oder Belichten in Gang gebracht werden [26].

4.3 Reversible licht-induzierte Effekte

Amorphe Chalkogenide zeigen eine Reihe interessanter lichtinduzierter Effekte, die durch Photonen der Energie nahe der Bandlückenenergie erzeugt und durch Tempern bei höheren Temperaturen wieder rückgängig gemacht werden können, weshalb sie als reversibel bezeichnet werden. Je näher die Temperatur des Temperns der Glasübergangstemperatur kommt, desto effektiver und schneller ist der Ausheilprozess. Die lichtinduzierten Effekte treten grundsätzlich sowohl in massivem Glas als auch in irreversibel ausgeheilten, aufgedampften Filmen auf, können sich jedoch in Eigenschaften wie Effektstärke oder

*) EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure.

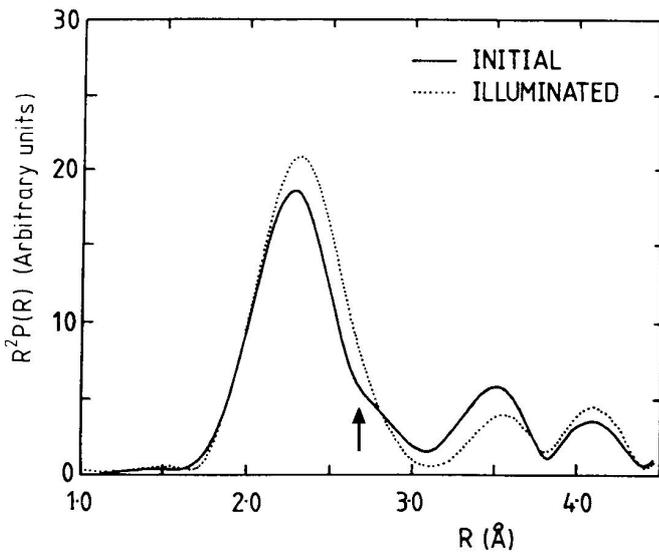


Bild 4.4: Änderung der Paarkorrelationsfunktion in frisch aufgedampften As_2S_3 -Filmen vor und nach Belichten mit Bandlückenenergie. Die Schulter bei 2,6 Å, die nach dem Belichten verschwunden ist, belegt den Abbau der homöopolaren As-As-Bindungen [26].

Ausheilverhalten unterscheiden. Am Anfang jeder dieser Effekte steht die Fundamentalabsorption, d.h. das Anheben eines Elektrons in das Leitungsband, bzw. die Bildung eines Exzitons. Zum Verständnis der lichtinduzierten Effekte soll deshalb zunächst auf die elektronische Band- und Defektstruktur in amorphem As_2S_3 eingegangen werden.

4.3.1 Elektronenbänder und Defekte

Die Breite der Elektronenbänder ist durch den Überlapp von Orbitalen bestimmt, der in amorphen Halbleitern aufgrund der Unordnung lokal variiert, sodass auch die Bandlücke ortsabhängig ist. Dies führt zu einer Verschmierung der Zustandsdichte an der Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante. Aufgrund des relativ schwachen Abfalls der Zustandsdichte in die Bandlücke hinein (Urbach-tailing) ist die Bandlücke somit nicht mehr scharf definiert. Man hilft sich, indem man die Bandlücke als diejenige Photonenenergie angibt, bei der die Absorptionskonstante $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Elektronenzustände im Urbachbereich des Leitungsbands bzw. Löcher in dem des Valenzbandes sind aufgrund der durch die Unordnung generierten räumlichen Potentialfluktuationen mehr oder weniger lokalisiert [28]. Die Energie E_c , ab der die Ladungsträger als frei angenommen werden können, wird als Beweglichkeitskante bezeichnet.

Bisher wurde nicht berücksichtigt, dass aufgrund der topologischen Unordnung in der Matrix auch Koordinationsdefekte zu erwarten sind. Diese Defektzustände sollten sich energetisch zwischen bindendem und antibindendem Zustand, d.h. in der Bandlücke befinden, und als ungepaarte Elektronen ("dangling bonds") in Elektronenspinresonanzexperimenten (ESR) nachzuweisen sein. In aufgedampften a-Si oder a-Ge wurden Spindichten von bis zu 10^{20} cm^{-3} gemessen, während die von amorphem As_2S_3 unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze von 10^{14} cm^{-3} liegt. Die Beobachtung lässt sich erklären, indem man annimmt, dass Elektronen in den Defektzuständen dazu neigen, trotz Coulombabstoßung spinneutrale Paare an einem der Defekte zu bilden. Diese Anziehungskraft zwischen den Elektronen wird über eine Strukturrelaxation in der Umgebung der lokalisierten Zustände vermittelt [29], die zu einer Energieabsenkung des Gesamtsystems führt. Man bezeichnet

dies auch als starke Elektron-Phonon-Kopplung. Voraussetzung dafür ist eine gewisse Flexibilität des amorphen Netzwerks. In amorphem As_2S_3 ist dies einerseits durch die geringe mittlere Koordinationzahl von $\langle 2,4 \rangle$ gegeben, andererseits durch die Möglichkeit mithilfe von Elektronen aus energetisch hochliegenden LP-Orbitalen des Schwefels neue Bindungen zu formen. Formal lässt sich die Bildung der spinneutralen Elektronenpaare durch die folgende Reaktion beschreiben [30]:



wobei D° der neutrale, ESR-aktive Defektzustand ist, und D^+ bzw. D^- die Zustände nach der Paarung der Elektronen darstellen. Letztere sind aufgrund der Relaxation gegenüber den zwei D° -Defekten energetisch abgesenkt (siehe Bild 4.6).

In a-Si oder a-Ge sind nur geringe Strukturrelaxationen möglich, da die Koordinationszahl hoch ist. Die effektive Energie, die aufgebracht werden muss, um einem D° -Defekt ein weiteres Elektron hinzuzufügen, ist deshalb positiv und durch die mittlere Coulombenergie $U = \langle e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon r_{12} \rangle$, auch Hubbardenergie genannt, gegeben. r_{12} stellt dabei den effektiven Abstand der beiden Elektronen am selben Defekt dar [7]. Defekte in a-Si oder a-Ge bleiben daher aufgrund der hohen, positiven Hubbardenergie bei Raumtemperatur neutral und somit ESR-aktiv.

Wie in amorphem As_2S_3 die positive Hubbardenergie durch Strukturrelaxation überkompensiert wird, lässt sich anhand eines einfachen Beispiels in Bild 4.6 verdeutlichen. Die beiden neutralen Chalkogendefekte S_1° gehen zunächst durch Elektronentransfer in den geladenen Zustand über. Nach dem Franck-Condon-Prinzip muss dafür die Hubbardenergie U aufgebracht werden. Der so entstandene S_1^+ -Defekt ist instabil und senkt seine Energie durch Ausbildung einer extra Bindung mit einem der benachbarten Arsenatome ^{*)}, sodass die effektive Hubbardenergie U_{eff} insgesamt negativ ist. Das Arsen (As_4^+) ist danach sp^3 -hybridisiert und hat sein übrig gebliebenes Elektron dem Schwefel abgegeben. Mit dem unterkoordinierten S_1^- bildet es ein sogenanntes valenzalternierendes Paar (VAP), das, falls die beiden Defekte räumlich nahe beieinander liegen, auch IVAP genannt wird ("intimate valence alternating pair"). Neben der eben beschriebenen Relaxation gibt es noch einige weitere, die zu VAP's anderer Art führen. Man kann sich jedoch anhand des Elektronenschemas des Schwefels und Arsens leicht klar machen, dass die energetisch bevorzugten VAP's $S_3^+S_1^-$ - und $\text{As}_4^+S_1^-$ -Defekte sind.

^{*)} Je nach Umgebung könnte statt des Arsens auch ein weiteres Schwefelatom als Bindungspartner gewählt werden, welches dann dreifach koordiniert ist.

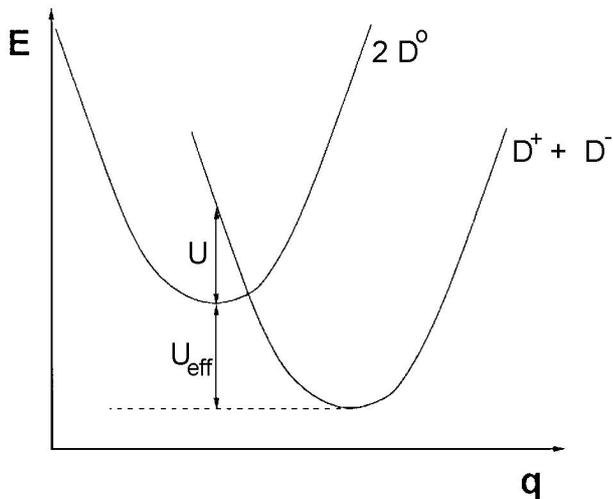


Bild 4.5: Relaxation zweier neutraler Defekte D° im Konfigurationsraum q , nachdem sie durch Elektronentransfer in den geladenen Zustand übergegangen sind. Der Elektronentransfer geschieht nach dem Franck-Condon-Prinzip vertikal unter einem Energieaufwand U . Danach senkt das System seine Energie durch Veränderung von q ab, sodass die effektive Hubbardenergie U_{eff} negativ wird.

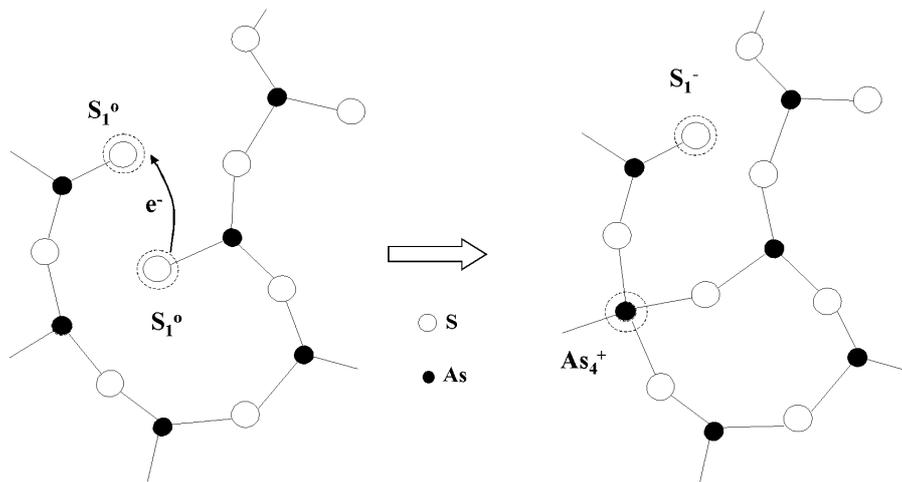


Bild 4.6: Mikroskopisches Bild zur Erklärung der negativen effektiven Hubbardenergie. Nach dem Transfer eines Elektrons von einem zum anderen unterkoordinierten Schwefelatom (S_1°) geht der positive Defekt eine zusätzliche Bindung mit einem benachbarten Arsenatom ein, die die Gesamtreaktion exotherm macht. Voraussetzung für die Bildung dieser Bindung ist eine flexible Umgebung, die nötige Strukturrelaxationen erlaubt. Das entstandene überkoordinierte, positive geladene Arsenatom bildet zusammen mit dem unterkoordinierten negativen Schwefel ein Valenzalternierendes Paar (VAP), welches ESR-inaktiv ist.

4.3.2 Photolumineszenz

Ein wichtiges Indiz für die Gültigkeit des im vorigen Abschnitt beschriebenen Modells der VAP's waren Photolumineszenzmessungen an $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$, die zeigten, dass das Photolumineszenzspektrum (PL) gegenüber der Energie des anregenden Lichts stokesverschoben ist. In Bild 4.7 ist das PL und die integrierte Lumineszenzintensität (PLE) in Abhängigkeit der anregenden Photonenenergie zusammen mit der Absorptionskonstanten gezeigt. Das Maximum der PLE liegt bei Photonenenergien von etwa 2,4 eV, d.h. die Photolumineszenz ist am effektivsten bei Anregung von Elektronen aus den Ausläufern des Urbach-

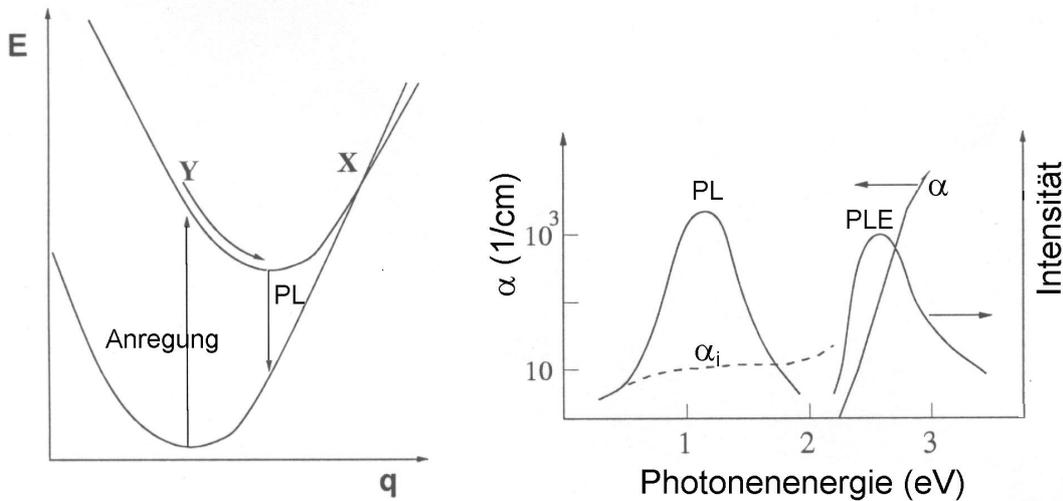


Bild 4.7: Linkes Bild: Nach vertikaler Anregung eines Elektrons durch ein Photon entsteht aus einem negativ geladenen D^- ein D° -Defekt (Y), der anschließend im Konfigurationsraum q in ein neues Energieminimum relaxieren kann. Die Rekombination (PL) passiert bei einem anderen q als die Anregung, was eine Stokesverschiebung des Lumineszenzlichts zur Folge hat.

Rechtes Bild: Photolumineszenzspektrum (PL) und integrierte Lumineszenzintensität (PLE) in Abhängigkeit der Photonenenergie. Das PL -Spektrum ist gegenüber dem anregenden Licht um etwa 1,5 eV stokesverschoben. Zusätzlich ist in der Graphik die optische Absorptionskonstante vor (α) und nach (α_i) Belichtung mit Licht der Energie der Bandlücke. Nach Belichtung tritt in der Mitte der Bandlücke eine erhöhte Absorption auf (engl.: 'mid-gap-absorption') [31].

Bereichs [7]. Die Lumineszenz hingegen hat ihr Maximum bei etwa 1,1 eV [32] und damit bei Photonenenergien, bei denen das unbehandelte Material keine Lichtabsorption zeigt. Nach einem Modell von Street rekombinieren Elektronen, die durch Photonabsorption in das Leitungsband gehoben wurden, an nahegelegenen D° -Defekten [30]. Der D° -Defekt ist dabei zuvor aus einem D^- -Defekt und dem zum angeregten Elektron zugehörigen Loch im Valenzband entstanden. Natürlich ist auch die direkte Anregung eines Elektrons des D^- -Defekts selber möglich. Wie in Bild 4.7 dargestellt, lässt sich die stokesverschobene Lumineszenzenergie dadurch verstehen, dass der Übergang vom D^- - zum D° -Defekt aufgrund der starken Elektron-Phonon-Kopplung mit einer erheblichen Strukturrelaxation im Konfigurationsraum q verbunden ist, die die Akzeptorniveaus für die Rekombination der Elektronen energetisch anhebt. Das bei der Rekombination emittierte Licht (PL) ist deshalb gegenüber der Anregungsenergie stokesverschoben. Dem Franck-Condon-Prinzip entsprechend wird das System nach Emission des Photolumineszenzlichts durch strahlungslose Relaxation im q -Raum in den Ausgangszustand zurückkehren.

Zeitaufgelöste Messungen der Photolumineszenz zeigen ein Maximum der Rekombinationsraten bei $\tau^{-1} \approx 10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$. Dies ist somit die typische Zeit, die zwischen Anregung und Rekombination vergeht.

Lumineszenzmessungen bei variabler Temperatur haben ergeben, dass die Lumineszenzin-

tensität mit steigender Temperatur wie $I = I_0 e^{-T/T_0}$ abfällt. Gleichzeitig beobachtet man bei tiefen Temperaturen eine Abnahme der Intensität mit der Belichtungszeit. Um diese Effekte zu verstehen, muss genauer auf die Fundamentalanregung bzw. die Bildung von Exzitonen in Chalkogeniden und deren Relaxationskanäle eingegangen werden. Entscheidend dabei wird wiederum die starke Elektron-Phonon-Kopplung sein, die es ermöglicht, dass Elektronen strahlungslos in den Grundzustand relaxieren. In Bild 4.8 ist dies anschaulich dargestellt.

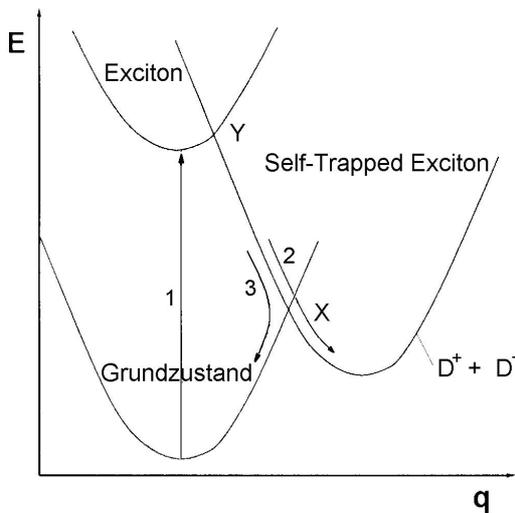


Bild 4.8: Strahlungsloser Rekombinationskanal nach Bildung eines Exzitons durch Photonabsorption. Nach der vertikalen Anregung (Franck-Condon-Prinzip) eines Elektrons aus dem Valenzband (Pfad 1) kann das System seine Energie über Punkt Y durch Strukturrelaxation absenken, wobei ein D^+/D^- -Paar entsteht. Über Punkt X kann es weiter in den Grundzustand (Pfad 3) zerfallen, oder ein metastabiles sogenanntes "self-trapped-exciton" bilden (Pfad 2) [33].

Nach der vertikalen Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband (Pfad 1) kann das System seine Energie über Punkt Y durch Strukturrelaxation absenken, wobei ein D^+/D^- -Paar entsteht. Über Punkt X kann es weiter in den Grundzustand (Pfad 3) zerfallen, oder ein metastabiles sogenanntes "self-trapped-exciton" bilden (Pfad 2). Ist die Barriere bei Y einmal überschritten, kann der strahlungslose Zerfall des Exzitons über Pfad 3 in Zeiten von etwa $\tau_{NR} \approx 10^{-10} - 10^{-12}$ s erfolgen [33]. Er stellt somit einen Konkurrenzprozess zur Lumineszenz dar, der auf wesentlich schnelleren Zeitskalen abläuft. Dieser Kanal kann jedoch geschlossen werden, wenn sich in der unmittelbaren Umgebung des Exzitons ein D^- -Defekt befindet, der das Loch des Exzitons schluckt und anschließend wie in Bild 4.7 gezeigt relaxiert. Wenn sich das übrig gebliebene Elektron im Leitungsband inzwischen nicht zu weit vom Defekt entfernt hat, wird es nach Zeiten von $10^{-3} - 10^{-4}$ s rekombinieren und Photolumineszenzlicht emittieren.

Ein weiterer Konkurrenzprozess zur Lumineszenz ist das Wegehüpfen des Elektrons vom Defekt, bevor es zur Rekombination kommt. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional zu der für das thermische Aufbrechen des Exzitons, d.h. $\propto e^{-E_B/k_B T}$, wobei $E_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon R$ und R der Abstand zwischen Loch und Elektron kurz nach der Thermalisierung darstellt *). Damit lässt sich der gemessene Temperaturverlauf der Photolumineszenz verstehen. Bei langer Belichtung wird der beschriebene thermische Konkurrenzprozess mehr und mehr

*) R hängt dabei entscheidend von der kinetischen Energie des Elektrons nach der Anregung ab. Dadurch lässt sich auch der Abfall des PLE-Spektrums bei höheren Photonenenergien erklären.

D° -Zentren generieren und zu einer Verringerung der PL-Intensität führen, da die neutralen Defekte den schnellen strahlungslosen Zerfallskanal der Exzitonen nicht schließen können und somit keine Rekombinationszentren für Photolumineszenzlicht darstellen.

Die während der Belichtung entstehenden D° -Zentren sind gleichzeitig die Ursache für die erhöhte Absorptionskonstante α_i im Bereich $1 - 2$ eV (vgl. Bild 4.7), da deren Dangling-Bond Zustände etwa in der Mitte der Bandlücke liegen. Dieser Effekt ist eng verbunden mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen photoinduzierten ESR.

4.3.3 Photoinduzierte ESR

In unbelichteten amorphen Chalkogeniden können keine ESR-Zentren nachgewiesen werden, d.h. die Dichte liegt unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze von etwa 10^{14} cm^{-3} . Auch Belichten bei Zimmertemperatur erzeugt kein ESR-Signal [34]. Belichtet man a- As_2S_3 hingegen bei tiefen Temperaturen mit Photonenenergien um die Bandlückenenergie, werden sowohl in massiven Glas als auch in aufgedampften As_2S_3 -Filmen ESR-Zentren mit $g \approx 2$ erzeugt [35] [36]. Der Effekt erreicht bei Belichtungsintensitäten von einigen mW/cm^2 innerhalb etwa 15 Minuten Spindichten von 10^{17} cm^{-3} . Parallel dazu nimmt die Photolumineszenzintensität, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ab und sättigt auf vergleichbaren Zeitskalen. Die mikroskopische Erklärung des ESR-Signals sind die bereits erwähnten photoinduzierten D° -Zentren, die jeweils ein ungepaartes Elektron mit Spin $S = 1/2$ besitzen. Der zeitliche Verlauf des ESR-Signals während der Belichtung wird kontrovers diskutiert. Einig ist man sich, dass der schnelle Anstieg innerhalb der ersten 15 Minuten auf die Neutralisierung bereits vor der Belichtung existierender D^+ bzw. D^- -Zentren zurückzuführen ist. Bei geringen Belichtungsintensitäten von einigen mW/cm^2 sättigt der Effekt in massivem Glas innerhalb dieser Zeit [37] [35]. Belichtet man dieselben Proben mit höheren Intensitäten $> 80 \text{ mW/cm}^2$, erreicht die Spindichte wiederum schnell den Wert 10^{17} cm^{-3} , steigt dann aber über Stunden hinweg weiter bis zu Werten von 10^{20} cm^{-3} [37] ohne zu sättigen **).

Unter gleichen Bedingungen scheint die Kinetik von aufgedampften As_2S_3 -Filmen und massivem Glas [36] während der Belichtung identisch zu sein, wobei aus den Veröffentlichungen nicht hervorgeht, welche Intensität/Fläche dabei benutzt wurde. Deutliche Unterschiede wurden jedoch im Temperverhalten gefunden. Tempert man die Proben nach Belichtung bei höheren Temperaturen und belichtet anschließend erneut, wird die ursprüngliche Spindichte innerhalb weniger Minuten erreicht. Dies deutet darauf hin, dass unter intensiver Belichtung auf längeren Zeitskalen neue D° -Defekte gebildet werden, die durch Tempern in den ESR-inaktiven, geladenen Zustand überführt werden und durch erneute Belichtung schnell wieder aktivierbar sind [7] [38]. Um die ursprüngliche langsame Kinetik der unbehandelten Probe wiederherzustellen, reichen im Falle massiven Glases Temperaturen um Raumtemperatur aus, während Filme bis an den Glasübergang bei etwa 440 K gebracht werden müssen [36]. Auf diesen Unterschied wird im nächsten Abschnitt nochmals eingegangen.

**) Die Dicke der As_2S_3 -Proben betrug $20 \mu\text{m}$ und die 514 nm-Belichtung wurde von beiden Seiten her durchgeführt, d.h. die Probe war homogen durchleuchtet.

4.3.4 Photodarkening

Unter Photodarkening (PD) versteht man die Verringerung der Bandlücke unter dem Einfluss von Licht. Die Energieverschiebung ist, wie in Bild 4.9 gezeigt, abhängig von der Belichtungstemperatur: Für tiefe Temperaturen ist sie am größten und verschwindet bei der Glasübergangstemperatur T_g . Das Bild zeigt außerdem, dass es die Elemente der VI. Hauptgruppe sind, die für den Effekt verantwortlich sind. In der Reihenfolge Schwefel, Selen und Tellur nimmt der Effekt ab. Das Photodarkening wird sowohl in ausgeheilten Filmen als auch in massivem Glas beobachtet, nicht jedoch in den jeweiligen kristallinen Phasen der Materialien. Unordnung ist somit eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten des Effekts.

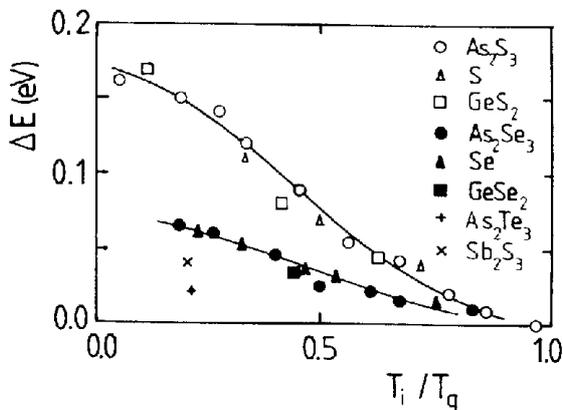


Bild 4.9: Abhängigkeit des Photodarkening von der Belichtungstemperatur T_i bei Chalkogeniden. Normiert wurde jeweils auf die Glasübergangstemperatur T_g der Substanzen [39].

Für amorphes As_2S_3 beträgt die Energieverschiebung durch Tieftemperaturbelichtung $\Delta E \approx 0,17$ eV. Dies gilt sowohl für massivem Glas, als auch für aufgedampfte Filme [40]. Die Energie des induzierenden Lichts muss dabei mindestens 2,4 eV betragen. Für Photonenenergien über 2,4 eV ist ΔE konstant, während es für kleinere Energien einen scharfen Abfall zu zeigen scheint (Bild 4.10). Neuere Publikationen hingegen berichten, dass bereits Photonenenergien von 2,0 eV ausreichen, um den Effekt zu induzieren [41]. Die Diskrepanz lässt sich auf die Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe zurückführen. Für Licht bei 2,0 eV sind die in den älteren Publikationen vermessenen, einige μm dicken Proben transparent, während Licht bei 2,4 eV vollständig absorbiert wird. Um den gleichen Effekt zu erzielen, müsste die Belichtungszeit im ersten Fall um einen Faktor 10^3 länger sein. Normiert man hingegen die Effizienz der Bandlückenverringering ΔE auf die Zahl der absorbierten Photonen, erhält man für beide Wellenlängen innerhalb einer Größenordnung vergleichbare Werte [41].

Die Abhängigkeit des Photodarkening von der Lichtintensität ist je nach Temperatur unterschiedlich. Unterhalb 100 K zeigt das Photodarkening keine Abhängigkeit von der Lichtintensität. Bei Raumtemperatur sieht man hingegen eine schwache logarithmische Abhängigkeit $\Delta E \propto \log(I)$ [41] [42].

Durch Tempern bei genügend hohen Temperaturen lässt sich die Verschiebung rückgängig machen. Sowohl in ausgeheilten Filmen als auch in massivem Glas muss dazu am Glasübergang getempert werden [37] [36]. Bild 4.11 zeigt das Ausheilverhalten von Photodarkening und ESR-Signal für ein massivem As_2S_3 -Glas im Vergleich. Man sieht, dass das licht-

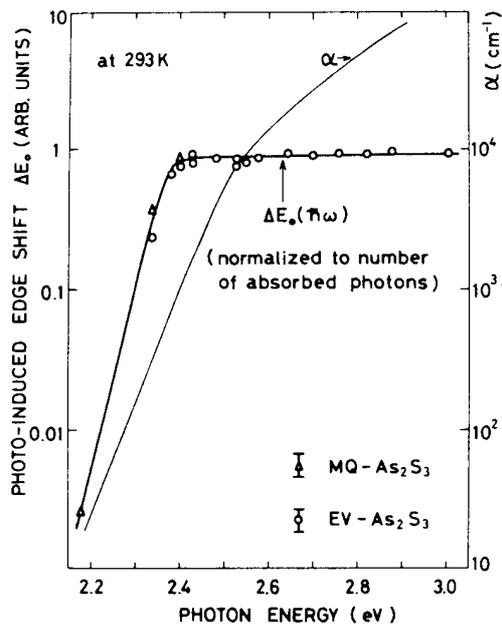


Bild 4.10: Abhängigkeit des Photodarkening in amorphem As_2S_3 von der Energie der induzierenden Photonen für massives Glas (MQ) und aufgedampfte Filme (EV). Oberhalb der Energie der Bandlücke ist die Effektstärke konstant. Zusätzlich ist in der Grafik die optische Absorptionskonstante α eingetragen [40].

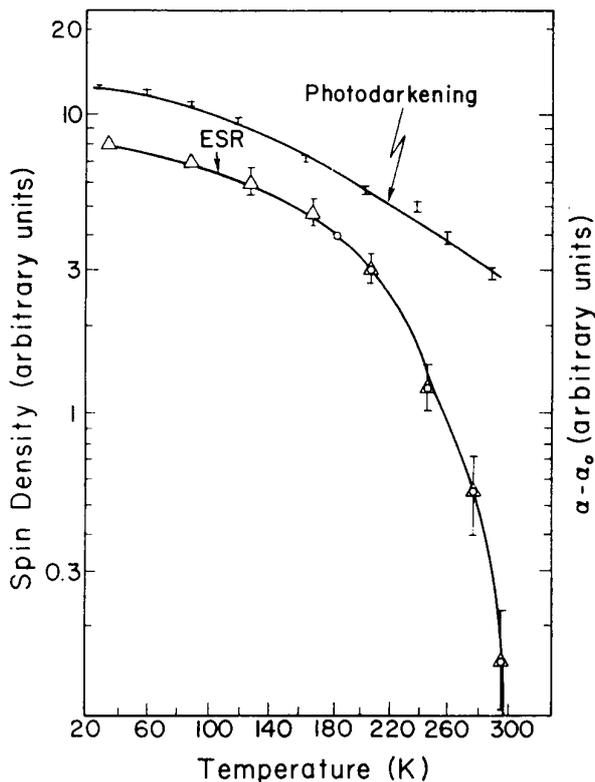


Bild 4.11: Ausheilverhalten des Photodarkening und photoinduzierten ESR-Signals in massivem As_2S_3 -Glas. Die Probe wurde bei 30 K mit der Wellenlänge 514,5 nm und einer Intensität von 250 mW/cm^2 für 180 min belichtet. Getempert wurde 10 min lang bei der jeweils angegebenen Temperatur [37].

induzierte ESR-Signal bei deutlich tieferen Temperaturen verschwindet. Ein Zusammenhang zwischen Photodarkening und der Zahl der neutralen D° -Defekte scheint nicht zu bestehen.

Der Photodarkeningeffekt ist druckabhängig. Messungen unter hydrostatischem Druck zeigen, dass die induzierte Bandkantenverschiebung bis zu einem Druck von 5 kbar monoton ansteigt, dann aber wieder kleiner wird und schließlich ganz verschwindet [43]. Die Abnahme zu sehr hohen Drücken nährte die Annahme, dass das Photodarkening und die

bei Belichtung im Energiebereich $h\nu \geq 2,0 \text{ eV}$ auftretende Expansion des Materials [44] in engem Zusammenhang stehen. Unterschiede der Effekte in der Dynamik während der Belichtung haben jedoch gezeigt, dass es keine direkte Korrelation gibt. Belichtet man bei $h\nu = 2,4 \text{ eV}$ tritt die Expansion früher auf als das Photodarkening. Für $h\nu = 2,0 \text{ eV}$ ist es genau umgekehrt [45].

Eine zufriedenstellend mikroskopische Erklärung des Photodarkening ist bis heute nicht gefunden. Die meisten Modelle gehen jedoch davon aus, dass die Verringerung der Bandlücke auf einen größeren Überlapp zwischen LP-Orbitalen der Chalkogenidatome im belichteten Zustand zurückzuführen ist. Dies führt zu einer Verbreiterung des elektronischen LP-Bandes und somit zu einer Verschiebung der Valenzbandoberkante zu höheren Energien [6]. Der belichtete Zustand wird als metastabil angenommen und kann thermisch aktiviert in den Grundzustand überführt werden. Nach Lee wird die Bildung des Photodarkening durch Anregung eines LP-Elektrons eines zwei AsS_3 -Pyramiden verbindenden Schwefelatoms ausgelöst [42]. Den beiden Pyramiden ist es nachfolgend möglich, sich durch eine Strukturrelaxation gegeneinander zu verdrehen und zu verkippeln (siehe Bild 4.12), wobei sich die dihedralen Winkel ändern und der Überlapp zwischen den LP-Orbitalen des Schwefels größer wird. Gestützt wird diese These durch die EXAFS-Messungen, die gezeigt haben, dass die strukturelle Veränderung beim Belichten in der zweiten Koordinationssphäre des Arsens stattfindet, während der As-S-Abstand konstant bleibt (siehe Abschnitt 3.2.3). Dieses Modell kommt ohne D^+/D^- -Defekte aus. In neuerer Zeit gibt es jedoch Veröffentlichungen, die in diesen Defekten den Auslöser für das Photodarkening sehen [38].

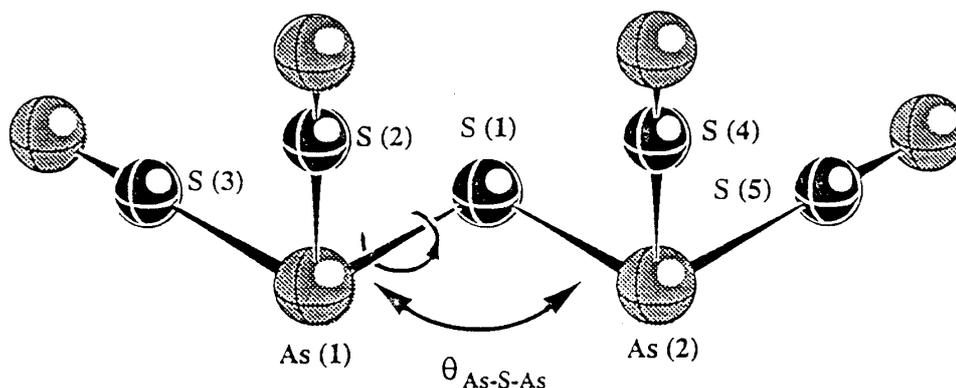


Bild 4.12: Mikroskopisches Modell für das Photodarkening. Die Bildung des Photodarkening wird durch Anregung eines LP-Elektrons eines zwei AsS_3 -Pyramiden verbindenden Schwefelatoms S(1) ausgelöst [42]. Den beiden Pyramiden ist es nachfolgend möglich, sich durch eine Strukturrelaxation gegeneinander zu verdrehen und zu verkippeln, wobei sich die dihedralen Winkel ändern und der Überlapp zwischen den LP-Orbitalen des Schwefels größer wird.

4.3.5 Photoinduzierte Anisotropie

Ende der 70. Jahre hat man entdeckt, dass sich in den von Natur aus isotropen amorphen Chalkogeniden durch Lichteinstrahlung Anisotropien induzieren lassen. Verwendet man linear polarisiertes Licht, bildet sich Anisotropie zwischen dem Vektor des elektrischen Feldes \mathbf{E} und der dazu senkrechten Richtung aus. Größen wie der Brechungsindex oder die Absorptionskonstante hängen dann von der Lage der Polarisationssebene relativ zum induzierenden Licht ab. Unpolarisiertes Licht induziert lediglich Anisotropien zwischen der Ausbreitungsrichtung des Lichtes und den dazu senkrechten Richtungen.

Die Anisotropieeffekte werden am effektivsten bei Photonenenergien um $h\nu = 2,3 \text{ eV}$ erzeugt, d.h. bei Energien etwas unterhalb der Bandkante. Zu höheren Energien nimmt die Effektstärke wie in Bild 4.13 ab [46]. Bild 4.14 zeigt die Anisotropie in der Absorption, Dichroismus genannt, und im Brechungsindex in amorphem As_2S_3 bei verschiedenen Belichtungstemperaturen. Die Anisotropieeffekte sind maximal für Belichtungstemperaturen zwischen 300 und 400 K und verschwinden an der Glasübergangstemperatur. Dass die Effektstärke nicht wie beim Photodarkening zu tiefen Temperaturen hin zunimmt, wird in der Literatur als Beweis eines phononunterstützten photoinduzierten Mechanismus bei der Erzeugung der Anisotropien gewertet [45] [47]. Die Anisotropie lässt sich jedoch, wenn auch im schwächeren Maße, bei tiefen Temperaturen induzieren, allerdings nur, wenn Photonenenergien vergleichbar mit der Bandlücke verwendet werden [48].

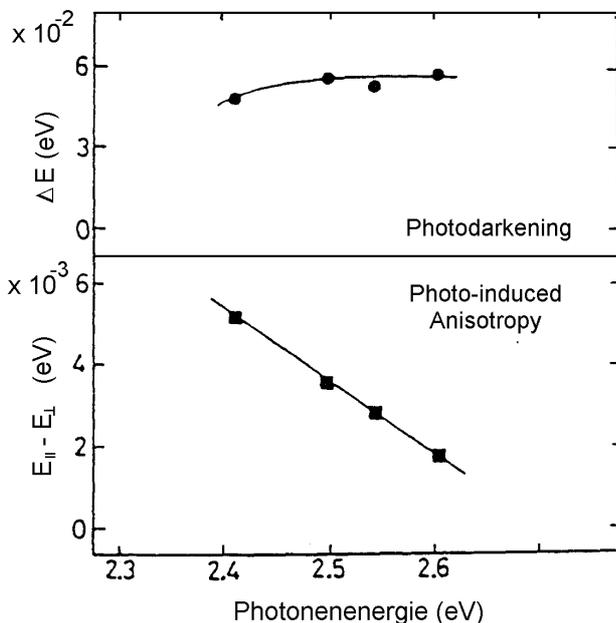


Bild 4.13: Abhängigkeit des photoinduzierten Dichroismus in amorphen As_2S_3 -Filmen von der Energie der induzierenden Photonen [49]. Oberhalb Photonenenergien von 2,3 eV, d.h. Energien, die der Bandlücke entsprechen, nimmt der Effekt stark ab. Zum Vergleich ist noch einmal das Photodarkening gezeigt, das für höhere Photonenenergien konstant bleibt.

Durch Belichten mit unpolarisiertem oder zirkular polarisiertem Licht gleicher Ausbreitungsrichtung lässt sich der Anisotropieeffekt wieder rückgängig machen [51].

Gleichzeitiges Messen der Anisotropie und des Photodarkenings haben gezeigt, dass diesen beiden photoinduzierten Effekten unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. So heilt die Anisotropie in amorphen $\text{As}_{50}\text{S}_{50}$ -Filmen bereits bei Temperaturen von 100°C aus, während man beim Photodarkening bis zu 180°C gehen muss. Besonders überzeugend ist

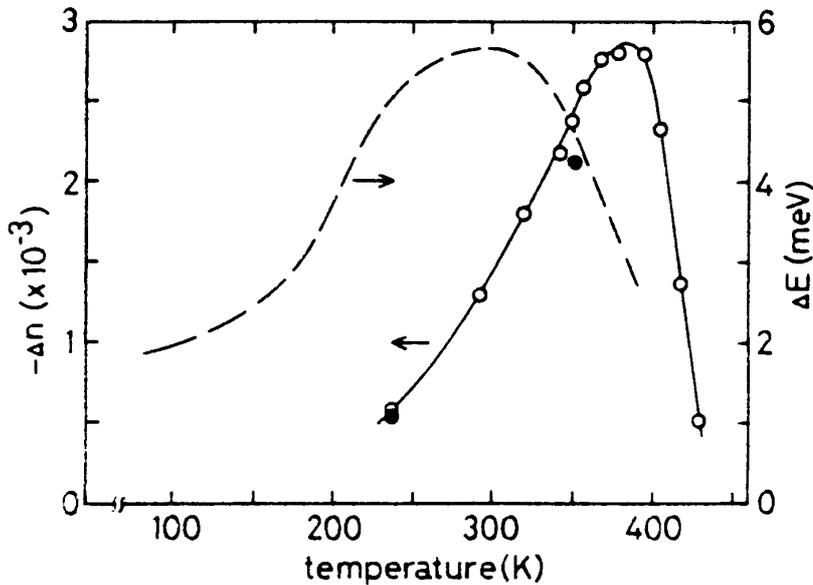


Bild 4.14: Anisotropie in der Absorption (gestrichelt), Dichroismus genannt, und im Brechungsindex (Punkte) in massivem As_2S_3 in Abhängigkeit der Belichtungstemperatur [50]. Die Anisotropieeffekte sind maximal für Belichtungstemperaturen zwischen 300 und 400 K und verschwinden an der Glasübergangstemperatur. Auch bei tiefen Belichtungstemperaturen ist der Effekt beobachtbar.

eine parallele Messung beider Effekte, die zeigt, dass eine zeitlich periodische Erzeugung und Vernichtung des Anisotropieeffekts in amorphen As_2S_3 -Filmen das Photodarkening unbeeinflusst lässt [51].

Nach einem Modell von Fritzsche existieren in dem makroskopisch isotropen amorphen Festkörper kleine anisotrope Einheiten, die jedoch in alle Raumrichtungen statistisch orientiert sind [52]. Während der Belichtung mit polarisiertem Licht werden diese angeregt und können sich anschließend in eine bevorzugte Richtung relativ zum Polarisationsvektor umlagern und so die makroskopische Anisotropie ausbilden. Die Einheiten sind bisher unbekannt. D^- -Zentren werden jedoch in vielen Veröffentlichungen als mögliche Kandidaten genannt [53]. Es wird an dieser Stelle verzichtet, genauer auf vorgeschlagene Mechanismen zur Erzeugung der Anisotropie einzugehen, da sie im Verlauf der Arbeit keine wesentliche Rolle spielt.

4.3.6 Photofluidität bei tiefen Temperaturen

Viskositäten von 10^{13} Poise definieren den Glasübergang eines Glasbildners und werden im Falle von amorphen As_2S_3 bei rund 460 K erreicht. Man kann ähnliche Viskositäten jedoch auch bei tiefen Temperaturen unter Lichteinfluss erreichen [54]. Belichtet man eine $100 \mu\text{m}$ dicke As_2S_3 -Glasfaser lokal mit durchdringendem Licht der Wellenlänge 633 nm und zieht an ihr mit konstanter Kraft, verlängert sie sich. Man kann daraus die Viskosität η nach der Beziehung $de/dt = \tau/\eta$ berechnen, wobei de/dt die Änderung der Faserlänge mit der Zeit und τ die angelegte mechanische Spannung darstellt. In Bild 4.15 ist die Temperatu-

abhängigkeit der so gemessenen Viskosität von massivem As_2S_3 -Glas unter dem Einfluss von Licht gezeigt. Die Viskosität im Dunkeln ist um mindestens eine Größenordnung größer als diejenige unter Einfluss von Licht.

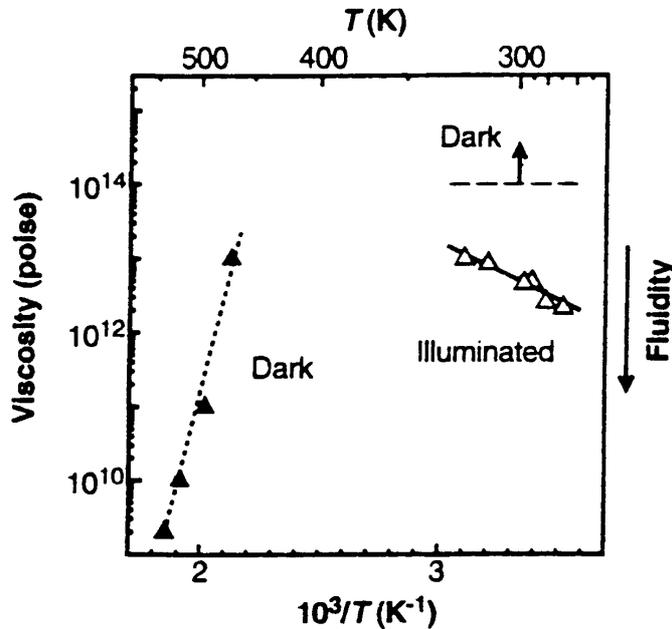


Bild 4.15: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von massivem As_2S_3 -Glas unter dem Einfluss von Licht (offene Dreiecke) [54]. Zum Vergleich ist die Viskosität im Dunkeln eingetragen (gefüllte Dreiecke). Die untere Schranke der Viskosität im Dunkeln für niedrigere Temperaturen ist durch den Pfeil rechts oben angedeutet.

Überraschend ist die Abnahme der Viskosität, bzw. Zunahme der Fluidität zu tiefen Temperaturen hin. Der Übergang ist nicht durch Erwärmung des Materials durch Licht einstrahlung zu erklären, da die Absorption bei den verwendeten Wellenlängen klein ist und Intensitäten von nur 10 mW verwendet wurden. Die niedrigsten Viskositäten von rund 10^{12} Poise bei etwa 280 K liegen deutlich unter denen am Glasübergang, d.h. man kann die Daten als photoinduzierten Glasübergang interpretieren. Wie es zu den niedrigen Viskositäten kommt, ist bis jetzt nicht verstanden. Es wird jedoch angenommen, dass nach Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren die Struktur bevorzugt in Konfigurationen relaxiert, die die mechanischen Spannungen im Material abbauen [54].

4.4 Einfluss von Kupfer

Die Beimengung von geringen Mengen Kupfer in amorphes As_2S_3 verändert die Eigenschaften des Materials. Während in Messungen des Dichroismus keine Veränderungen gefunden wurden [55], konnte anhand von Absorptionsmessungen an massivem $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ bei Raumtemperatur gezeigt werden, dass das reversible Photodarkening bereits bei $x = 1$ vollständig unterdrückt ist [56]. Man hat versucht, diesen Effekt auch an aufgedampften Filmen derselben stöchiometrischen Zusammensetzung zu finden. Es zeigte sich jedoch, dass in diesem Fall das Photodarkening nur um etwa 25 % reduziert ist [55]. Dies unterstreicht noch einmal die schon im Kapitel 4.3.3 im Zusammenhang mit thermischen Stabilität von photoinduzierten ESR-Zentren angesprochenen Unterschiede zwischen massivem Glas und aufgedampften Filmen.

Es scheint aus Infrarot- und Ramanstreuendaten gesichert, dass die Kupferatome die pyramidale AsS_3 -Struktur des Wirtsmaterials nicht beeinflussen und somit auch keine zusätzlichen Defektzustände in der Bandlücke erzeugen [57] [58]. Andererseits wurde anhand von XPS-Messungen bewiesen, dass sie sich als Einzelatome in die Struktur integrieren und keine metallischen Inseln bilden [59]. Die sanfte Integration der Kupferatome wird durch die Ausbildung von verglichen mit Arsen-Schwefel-Bindungen schwachen koordinativen Bindungen zwischen diesen und dem Wirtsmaterial erklärt. Strittig ist dabei, ob die Bindungen hauptsächlich an Chalkogenatome erfolgen [57] oder Pniktide in ähnlichem Maße beteiligt sind [59].

Obwohl die Kupferatome keine zusätzlichen Defekte in der Bandlücke erzeugen, ist in massivem As_2S_3 mit einem hohen Kupferanteil von 23 % ein ESR-Signal von 10^{18} cm^{-3} im getemperten Zustand gemessen worden [56]. Nach Abschnitt 4.3.1 lässt dies auf eine positive effektive Hubbardenergie schließen, die die Bildung von ESR-neutralen valenzalternierenden Paaren unterbindet. Eine Erklärung für die negative Hubbardenergie könnte die Zunahme der mittleren Koordinationszahl sein: Kupfer ist nach EXAFS-Messungen immer 4-fach koordiniert und hebt damit die mittlere Koordinationszahl in stöchiometrischen As_2S_3 von $< 2,4 >$ an: Die für die Bildung von valenzalternierenden Paaren nötige strukturelle Flexibilität des Materials wird somit geringer und macht die Reaktion (4.1) endotherm. Dass die Zahl der Defekte durch die Einlagerung von Kupfer nicht wesentlich steigt, zeigt eine Messung des ESR-Signals unter Lichteinfluss, nach der die Zahl der Spins in der Größenordnung von 10^{18} cm^{-3} bleibt [56].

5. Experimentelles

5.1 Schallwellen in amorphen Festkörpern

In amorphen Festkörpern gibt es keine Gitterperiodizität, die das Problem der kollektiven Schwingungen vereinfacht. Bei großen Wellenlängen sind die Anregungen jedoch durch die Annahme eines elastischen Kontinuums beschreibbar, d.h. man nimmt an, die Schallwelle spüre nur das räumliche Mittel der lokal fluktuierenden elastischen Konstanten. Man kann dann die Newtonschen Gleichungen auf infinitesimale Volumenelemente mit Massendichten ρ anwenden und findet für das Newtonsche Axiom folgende Form:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \quad (5.1)$$

u_i sind hier die Auslenkungen und T_{ij} die Komponenten des Spannungstensors. Der Spannungstensor hat die Einheit Kraft/Fläche. T_{ij} beschreibt eine Kraft in i -Richtung, die an eine Fläche mit der Normalen in j -Richtung angreift. Die Reaktion des Mediums auf die Spannungen wird durch die Komponenten des Elastizitätstensors c_{ijkl} beschrieben:

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \quad (5.2)$$

Setzt man (5.2) in (5.1) ein, erhält man die Bewegungsgleichungen:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (5.3)$$

Ohne Randbedingungen erhält man daraus ebene Wellen als Lösung:

$$u_i = \alpha_i e^{ik_j(x_j - v_j t)} \quad (5.4)$$

Die Komponenten v_j der Phasengeschwindigkeit sind durch die Dichte ρ und dem Elastizitätstensor c_{ijkl} bestimmt.

5.2 Rayleighwellen auf freien Oberflächen

Nimmt man an, dass das Medium begrenzt und durch eine Oberfläche abgeschlossen ist, erhält man als zusätzliche Lösungen von (5.3) Wellen, deren Auslenkungen in das Volumen hinein exponentiell abfallen, sogenannte Oberflächenwellen. Das Koordinatensystem sei so gewählt, dass das elastische Kontinuum den Raum $x_3 < 0$ ausfüllt und die Welle sich in x_1 -Richtung ausbreitet (siehe Bild 5.1). Die durch die Oberflächennormale und den Wellenvektor aufgespannte Ebene wird Sagittalebene genannt.

Im Lösungsansatz wird aufgrund des exponentiellen Abfalls in das Medium hinein ein Wellenvektor \mathbf{k} mit rein imaginärer k_3 -Komponente angesetzt. Außerdem müssen an der freien Oberfläche Randbedingungen erfüllt werden. Die Kräftefreiheit für $x_3 \geq 0$ fordert:

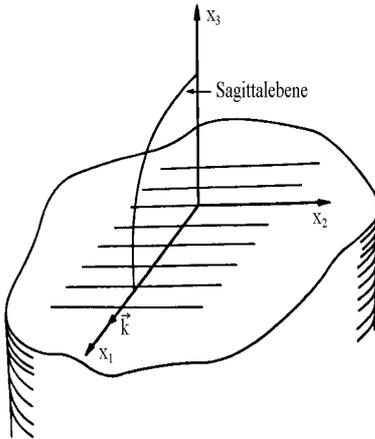


Bild 5.1: Sagittalebene mit angedeuteten Wellenfronten einer Rayleighwelle in Richtung \mathbf{k} .

$$T_{3i} := 0 \quad (5.5)$$

Ein geeigneter Ansatz sind Linearkombinationen von Partialwellen des Typs:

$$u_i = \alpha_i e^{ikbx_3} e^{ik(x_1 - vt)} \quad \text{mit} \quad \text{Im}(b) < 0 \quad (5.6)$$

Im Falle eines elastisch isotropen Mediums existieren nur zwei unabhängige Komponenten des Elastizitätstensors. Fordert man zusätzlich, dass die Oberflächenwelle eine Rayleighwelle, d.h. in der Sagittalebene polarisiert sein soll, lässt sich eine implizite Gleichung für die Phasengeschwindigkeit v_R herleiten [60]:

$$\left[2 - \left(\frac{v_R}{v_t} \right)^2 \right]^2 = 4 \left[1 - \left(\frac{v_R}{v_l} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(\frac{v_R}{v_t} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

$v_l = \sqrt{c_{11}/\rho}$ und $v_t = \sqrt{c_{44}/\rho}$ sind dabei die longitudinale, bzw. transversale Schallgeschwindigkeit von Volumenwellen. Die Rayleighwellengeschwindigkeit ist stets kleiner als die transversale Geschwindigkeit, typischerweise um etwa 10%. Die Unterschiede in den Geschwindigkeiten machen es unmöglich, dass eine Rayleighwelle an eine Volumenwelle ankoppelt und so Energie verliert.

Bild 5.2 zeigt schematisch eine Momentaufnahme der Verzerrung des Mediums durch eine Rayleighwelle. Die Bewegung der Teilchen sind Ellipsen in der Sagittalebene.

Der Poyntingvektor der Rayleighwelle ist in diesem einfachen Fall parallel zur x_1 -Richtung und nimmt in das Volumen hinein rasch ab. Man kann Bild 5.3 entnehmen, dass die Eindringtiefe etwa einer Wellenlänge entspricht. Die Konzentration der Energie der Schallwelle an der Oberfläche erlaubt eine genaue Sondierung der akustischen Oberflächeneigenschaften. Je größer die Frequenz ist, desto kleiner ist die Wellenlänge und damit empfindlicher ist die Rayleighwelle gegenüber den Eigenschaften der Oberfläche.

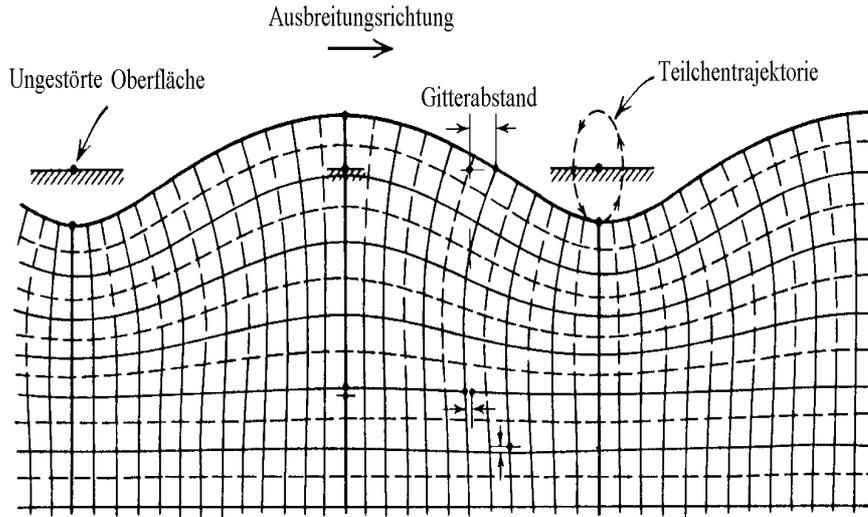


Bild 5.2: Verzerrung des Mediums durch eine Rayleighwelle - Schnitt durch die Sagittalebene. Die Teilchentrajektorien sind Ellipsen [61].

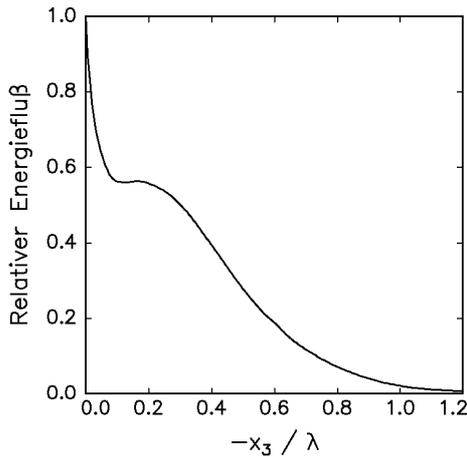


Bild 5.3: Energiefluss einer Rayleighwelle auf einer isotropen Oberfläche, normiert auf den Wert bei $x_3 = 0$. Der Fluss konzentriert sich im Bereich zwischen Oberfläche und $x_3 = -\lambda$.

In piezoelektrischen Medien lassen sich die Oberflächenwellen durch elektrische Wechselfelder anregen. Gleichung (5.2) hat in diesem Fall einen zusätzlichen Term linear in den Komponenten des elektrischen Feldes \mathbf{E} . Andererseits trägt die elastische Verzerrung zum elektrischen Feld bei, sodass man insgesamt folgendes Gleichungssystem erhält:

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - e_{ijk} E_k \quad (5.8)$$

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + e_{ijk} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \quad (5.9)$$

e_{ijk} und ϵ_{ij} entsprechen dem piezoelektrischen und dielektrischen Tensor. Eine Lösung dieses Problems lässt sich nur numerisch finden. Es zeigt sich jedoch, dass der Einfluss des Piezoeffekts bei Oberflächenwellen klein ist, und die Ausbreitungsgeschwindigkeit im wesentlichen von den elastischen Eigenschaften des Substrats bestimmt wird.

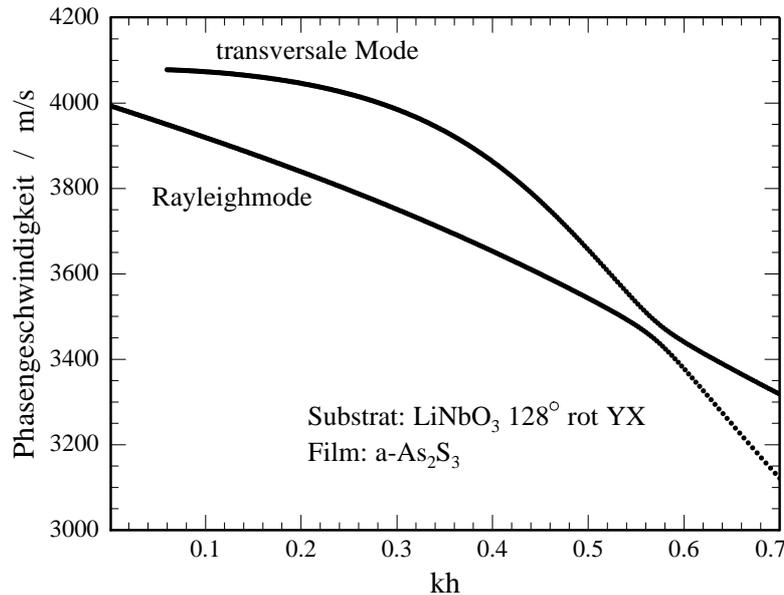


Bild 5.4: Phasengeschwindigkeiten der Lösungen des Simulationsprogramms in Abhängigkeit von kh . Für kleine Filmdicken erhält man eine Schermode bei etwa 4080 m/s und eine Rayleighmode unterhalb 4000 m/s. Am kritischen Punkt $kh \approx 0,55$ kreuzt die Rayleighmode die von grossen Phasengeschwindigkeiten her kommende.

5.3 Einfluss von dünnen Filmen

Besteht das Medium aus zwei Materialien mit einer Grenzfläche parallel zur Oberfläche, erhält man neben der Kräftefreiheit an der Oberfläche zusätzlich Stetigkeitsbedingungen für die Auslenkungen und Spannungskomponenten an der Grenzschicht. Die Lösungen dieses Problems lassen sich numerisch berechnen. Für die in unseren Experimenten verwendeten $\text{LiNbO}_3/\text{a-As}_2\text{S}_3$ -Systeme ergaben sich die in Bild 5.4 gezeigten Phasengeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Parameters kh . k ist dabei der Betrag des Wellenvektors der Oberflächenwelle und h die Filmdicke. Man erhält zwei Moden deren Phasengeschwindigkeiten bei konstanter Wellenlänge mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. In den Bildern 5.6 und 5.5 sind außerdem die Beträge der Auslenkungsamplituden u_x , u_y und u_z der beiden Lösungen bei $kh = 0,16$ gezeigt. Dies entspricht Filmdicken von 300 nm und Frequenzen 360 MHz wie sie üblicherweise in unseren Experimenten verwendet wurden. Die z -Richtung ist durch die Normale der Oberfläche gegeben und der \mathbf{k} -Vektor der Welle zeigt in x -Richtung. Die schnelle Mode ist eine Schermode, die in das Substrat hinein schwach abfällt, d.h. ein Großteil der Energie der Welle läuft im Substrat (siehe Bild 5.5). Damit lässt sich auch die bei kleine Werten kh schwache Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit von der Schichtdicke erklären. Die langsamere Mode hingegen ist an der Oberfläche konzentriert und kann als rayleighartig bezeichnet werden: Sie zeigt den typischen Vorzeichenwechsel der u_1 -Komponente und vernachlässigbare Auslenkungen u_2 senkrecht zur Sagittalebene (Bild 5.6). Ihre Phasengeschwindigkeit bei $h = 0$ von 3993 m/s stimmt mit Literaturwerten überein [62]. Mit einer Eindringtiefe von rund

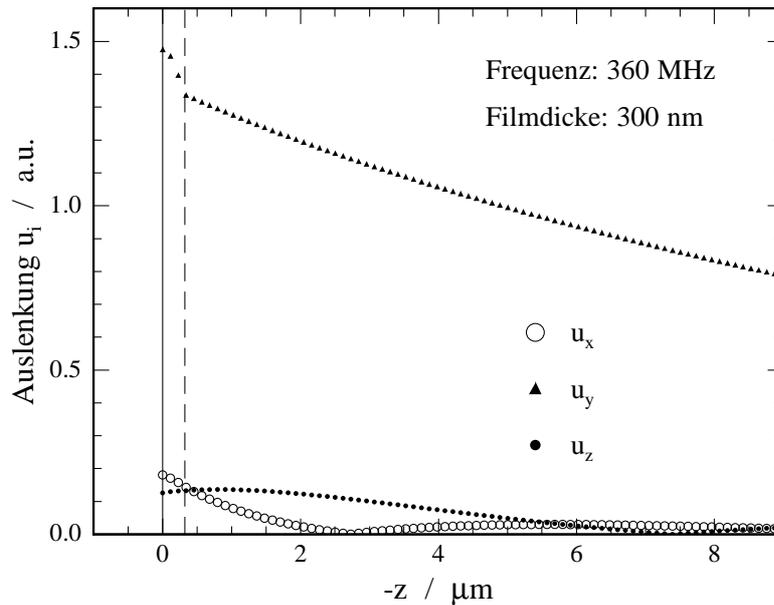


Bild 5.5: Beträge der Auslenkungsamplituden u_x , u_y und u_z der Schermode für einen 300 nm dicken Probenfilm bei einer Messfrequenz von 360 MHz in Abhängigkeit von z . Dies entspricht $kh = 0,16$ in Bild 5.4. Die z -Richtung ist durch die Normale der Oberfläche ($z=0$) gegeben und der \mathbf{k} -Vektor der Welle zeigt in x -Richtung. Gestrichelt gezeigt ist die Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Der transversale Anteil u_y dominiert und fällt relativ schwach in das Substrat hinein ab.

10 μm bei 360 MHz ist die Mode relativ sensitiv auf die Eigenschaften des Films. Am kritischen Punkt $kh \approx 0,55$ haben die Scher- und Rayleighmode vergleichbare Phasengeschwindigkeiten. Dies entspricht einer Filmdicke von 850 nm bei 360 MHz, bzw. 2,5 μm bei 120 MHz.

Tabelle 5.1:

Longitudinaler Modul c_{11}	$2,26 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$
Schermodul c_{44}	$0,69 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$
Dielektrizitätskonstante ϵ *)	7,5
Massendichte ρ	3200 g/cm^3

Dem Simulationsprogramm wurden die Daten in Tabelle 5.1 für a-As₂S₃ bei tiefen Temperaturen vorgegeben. Die entsprechenden Daten für den von uns verwendeten 128° rotierten YX-Schnitt des LiNbO₃-Kristalls gehen aus denen des Programms "Wellen" durch Koordinatentransformation hervor. Die dazu benötigten Eulerwinkel geben die Drehungen an, die das kristallfeste Koordinatensystem in ein rechtshändiges System überführen, das

*) Bei Raumtemperatur und 360 MHz beträgt die Dielektrizitätskonstante von As₂S₃-Glas 7,6 [63]. Bis 4 K nimmt sie jedoch um etwa 0,1 ab [64].

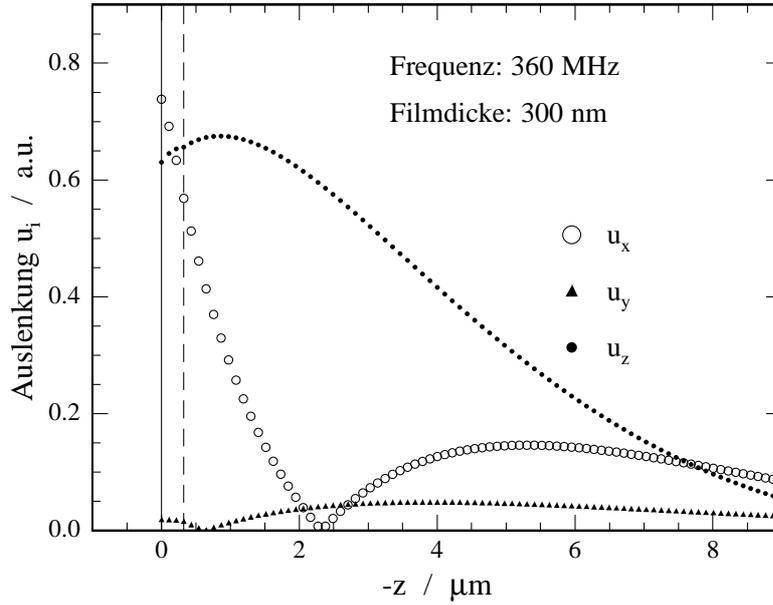


Bild 5.6: Beträge der Auslenkungsamplituden u_x , u_y und u_z der Rayleighmode für einen 300 nm dicken Probenfilm bei einer Messfrequenz von 360 MHz in Abhängigkeit von z . Dies entspricht $kh = 0,16$ in Bild 5.4. Die z -Richtung ist durch die Normale der Oberfläche ($z=0$) gegeben und der \mathbf{k} -Vektor der Welle zeigt in x -Richtung. Gestrichelt gezeigt ist die Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Die dominierenden Anteile u_x und u_z sind stark an der Oberfläche konzentriert.

durch die Ausbreitungsrichtung der Welle, als x -Richtung definiert, und der Oberflächennormalen in das Substrat hinein, als y -Richtung definiert, gegeben ist. Für den von uns verwendeten Schnitt ergeben sich die Eulerwinkel $(0^\circ, 142^\circ, 0^\circ)$ **).

Ist die Dicke h des Films klein gegenüber der Eindringtiefe der Oberflächenwelle, d.h. $\lambda \gg h$, kann man den Einfluss des Filmes perturbativ behandeln. Für isotrope Filme ergibt sich durch Entwicklung nach Potenzen von kh in erster Ordnung für die Änderung der Rayleighgeschwindigkeit δv_R durch den Einfluss des Films [65]:

$$\frac{\delta v_R}{v_{0R}} = \frac{\omega k h \hat{\rho}}{4W} \left[4\hat{v}_t^2 \left(1 - \frac{\hat{v}_t^2}{\hat{v}_1^2} \right) u^2_1 - v_R^2 (u^2_1 + u^2_3) \right] \quad (5.10)$$

Die Größen des Filmmaterials sind mit einem Dach gekennzeichnet. v_{0R} steht für die Rayleighgeschwindigkeit des Substrats ohne Film und W für den Energiefluss der ungestörten Welle pro Einheitslänge senkrecht zur Sagittalebene. u_i sind die mittleren Teilchenauslenkungen in die i -te Richtung an der Oberfläche. Der erste der beiden Terme in der eckigen Klammer von (5.10) berücksichtigt den elastischen Beitrag des Filmmaterials zur Änderung der Rayleighgeschwindigkeit. Im zweiten Term geht lediglich die Massenbelegung ein. Die Werte $\omega u_i^2/W$ sind für verschiedene Kristallschnitte und Ausbreitungsrichtungen

**)) Vorsicht: Die Eulerwinkel sind positiv, wenn der Drehsinn positiv ist. Der Drehsinn des Winkels Θ in der Bezeichnung Θ rot YX-Schnitt ist nach Auld [65] hingegen genau andersherum definiert.

tabelliert, z.B. in [65] oder [66]. Im Temperaturbereich zwischen 0,4 und 20 K können die elastischen Konstanten eines Kristalls in erster Näherung als konstant angenommen werden, d.h. v_{0R} ändert sich in diesem Bereich nicht. Auch der Beitrag der Massenbelegung hängt nicht von der Temperatur ab, sodass wir die relative Änderung der Rayleighgeschwindigkeit v_R in diesem Temperaturbereich ausdrücken können durch:

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = \frac{\omega u_1^2}{W} k h \hat{\rho} \Delta \left[\hat{v}_t^2 \left(1 - \frac{\hat{v}_t^2}{\hat{v}_l^2} \right) \right] \quad (5.11)$$

Unter der Voraussetzung $\lambda \gg h$ kann somit durch Messung der relativen Änderung der Rayleighgeschwindigkeit die Änderungen der elastischen Konstanten des Filmaterials bestimmt werden. Nach Bild 5.4 ist Linearität der Rayleighgeschwindigkeit kh bis zu Werten von etwa 0,2 gut erfüllt.

5.4 Anregung und Detektion von Rayleighwellen

Zur Erzeugung und Detektion der akustischen Oberflächenwellen wurden Interdigitaltransducer (IDT's) auf ein piezoelektrisches Substrat aufgebracht. Für unsere Experimente wurde LiNbO_3 gewählt. Die Transducer aus Gold haben die Form ineinandergreifender Kämmen (siehe Bild 5.8) und wurden im institutseigenen Reinraum photolithographisch aufgebracht. Legt man zwischen den beiden Kämmen eine Wechsellspannung an, wird durch den inversen Piezoeffekt zwischen den jeweils benachbarten Fingern eine periodische Verzerrung im Substrat erzeugt. Jedes der Fingerpaare erzeugt Oberflächenwellen, die sich konstruktiv überlagern, falls die Laufzeit der Wellen zwischen zwei Fingern eines Kamms gerade der Wellenlänge λ entspricht, d.h. $\lambda = v/f = 2a$, wenn a der Abstand zweier benachbarter Finger von unterschiedlichen Kämmen und v die Rayleighgeschwindigkeit ist. Die Welle kann nach einer gewissen Laufstrecke durch ein weiteres IDT über den direkten Piezoeffekt wieder in eine Wechsellspannung umgewandelt und somit detektiert werden. Das Design der Schallwandler ist für hohe Frequenzen durch den minimalen lithographisch herstellbaren Fingerabstand begrenzt, sodass maximal Frequenzen bis rund 800 MHz möglich sind. Für niedrige Frequenzen werden die IDT's länger und der Platz wird zum limitierenden Faktor.

Die Abstrahleigenschaften eines IDT's bei verschiedenen Frequenzen f können mithilfe des sogenannten Deltafunktionsmodells approximiert werden. Dabei wird angenommen, dass die Quellen in der Mitte zwischen zwei Fingern verschiedener Polarität lokalisiert sind, da dort die elektrischen Felder und damit die elastischen Verzerrungen groß sind. Jede der Quellen sendet nun eine Welle aus, deren Amplitude proportional zur angelegten Spannungsamplitude V zwischen den Fingern ist. Die phasenverschobenen Wellen der einzelnen Quellen überlagern sich dann zur Gesamtwelle [62]

$$\Psi(x) = VEA(\omega)e^{ikx} \quad (5.12)$$

Der Feldfaktor $A(\omega)$ berücksichtigt die Phasenverschiebungen zwischen den Quellen und sieht für einen Schallwandler mit M Quellen im Abstand a folgendermaßen aus:

$$|A(\omega)| = \left| \frac{\sin(M\Theta/2)}{\sin(\Theta/2)} \right|, \quad (5.13)$$

wobei

$$\Theta = \frac{\pi(\omega - \omega_0)}{\omega_0} \quad (5.14)$$

ist und ω_0 die Mittenfrequenz des Transducers darstellt, d.h. $\omega_0 = \pi v/a$. Der Faktor E in (5.12) wird als Elementfaktor bezeichnet und charakterisiert das Abstrahlverhalten einer einzelnen Quelle. E ist nur schwach frequenzabhängig und kann in erster Näherung konstant gesetzt werden [62].

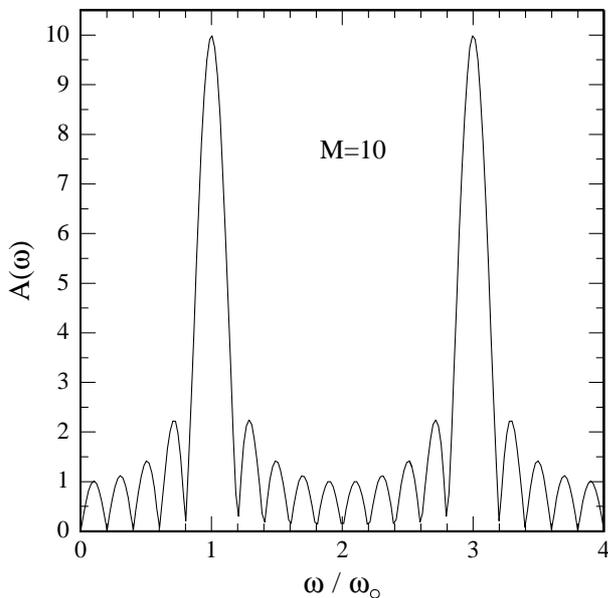


Bild 5.7: Feldfaktor $|A(\omega)|$ in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit normiert auf die Grundfrequenz ω_0 . Die Maxima der abgestrahlten Leistung liegen bei ungeradzahligen Vielfachen der Grundfrequenz ω_0 .

In Bild 5.7 ist die Funktion (5.14) für $M = 10$ dargestellt. Die Maxima der abgestrahlten Leistung liegen bei ungeradzahligen Vielfachen der Grundfrequenz ω_0 .

Das Deltafunktionsmodell ist sehr vereinfachend und kann wichtige Details nicht beschreiben. So hängt die abgestrahlte Leistung auch vom Metallisierungsgrad der Schallwandler ab, also vom Verhältnis Fingerbreite/Fingerabstand. Bei einem Metallisierungsgrad von 50 % lässt sich z.B. die 5. und 9. Harmonische relativ gut anregen, während die 3. und 7. vollständig unterdrückt ist [62]. Wählt man einen deutlich höheren oder niedrigeren Metallisierungsgrad lassen sich letztere anregen. Eine weitere Möglichkeit die Unterdrückung der 3. Harmonischen zu umgehen ist das sogenannte "split-finger design". Dabei wechselt die elektrische Phase erst nach jedem zweiten Finger (siehe Bild 5.8).

Für die Experimente dieser Arbeit waren die Filmdicken h aus den in Kapitel 3 beschriebenen Gründen auf den Bereich $h = 50 - 1500$ nm eingeschränkt. Die Wellenlängen der Schallwandler mussten so gewählt werden, dass einerseits $\lambda \gg h$ gilt und andererseits der Einfluss des Films auf die Phasengeschwindigkeit der Wellen noch detektierbar ist. Das in

Bild 5.8 schematisch gezeigte Doppelfingerdesign mit einer Grundfrequenz 120 MHz genügt den Anforderungen. Dickere Filme können bei Wellenlängen von $30\ \mu\text{m}$ vermessen werden, während für dünnere Filme die 3. Harmonische ($\lambda \approx 10\ \mu\text{m}$) bzw. die 5. Harmonische ($\lambda \approx 6\ \mu\text{m}$) zur Verfügung steht.

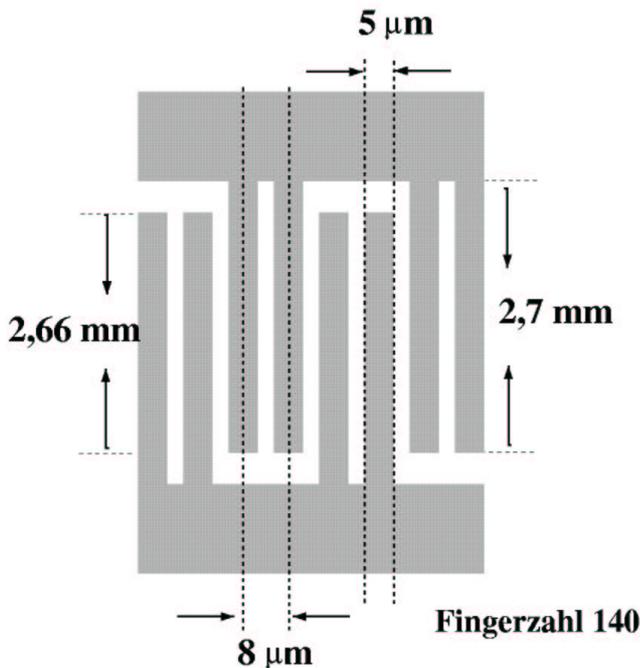


Bild 5.8: Schematische Darstellung des Split-Finger-Designs mit Metalisierungsgrad von rund 60%. Die in dieser Arbeit verwendeten Bauteile haben 70 Fingerpaare derselben elektrischen Polung. Als piezoelektrisches Substrat wurde ein 128° rotierter YX-Schnitt des LiNbO_3 -Kristalls gewählt. Die Grundmode liegt bei 120 MHz.

Die Laufstrecke zwischen den Schwerpunkten von Sende- und Empfangs-IDT wurde 12 mm lang gewählt, sodass die Laufzeit etwa $3\ \mu\text{s}$ beträgt. In Bild 5.9 sieht man ein typisches Bauteil mit zwei Laufstrecken. Eine Laufstrecke ist unbedeckt und dient als Referenzbahn. Die zweite Laufstrecke ist mit einem 8 mm langen, rautenförmigen Probenfilm bedeckt. Die schrägen Kanten der Raute verhindern senkrechte Reflexionen in Richtung Sende-IDT. Damit sich die Probe im Kryostaten schnell thermalisiert, ist das Substrat mithilfe einer dünnen Vakuumschicht auf einem Kupferblock geklebt, der wiederum direkt an das Kältebad des Kryostaten angekoppelt wird. Eingelassen ist der Kupferblock in einen Edelstahlträger mit Pins an der Unterseite, die über eine feste Steckvorrichtung im Kryostaten mit der äußeren Elektronik verbunden werden. Der Kontakt mit den IDT's wird mittels Bonddrähten zwischen der Oberseite der Pins und den Pads der IDT's hergestellt.

5.5 Messelektronik

Im Experiment wurden die Änderung von Absorption und Schallgeschwindigkeit mit der Puls-Echo-Methode gemessen. Der Aufbau der elektronischen Schaltung ist in Bild 5.10 schematisch gezeigt. Das Hochfrequenzsignal wird von einem Signalgenerator (Rohde & Schwarz, SMH) erzeugt, der über einen IEC-Bus per Computer steuerbar ist. Das so erzeugte einige dBm starke Sinussignal wird von einem Hochfrequenzsplitter geteilt. Der eine Zweig wird später für die Messung der Schallgeschwindigkeitsänderung benötigt und auf den "lokalen Oszillator" eines Mischers (SMC CLK 703) gegeben. Der andere

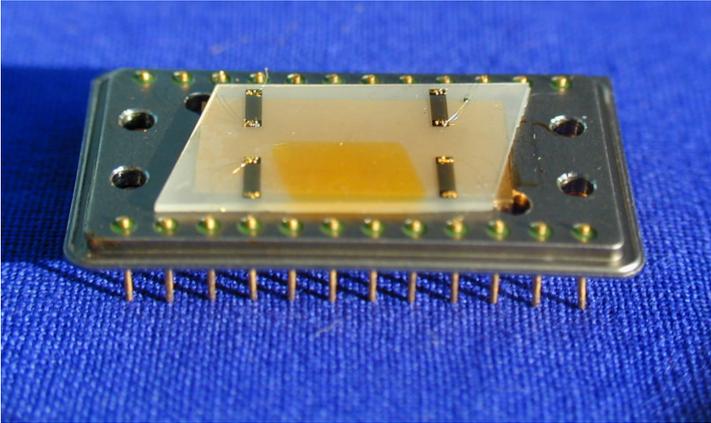


Bild 5.9: Abbildung einer As_2S_3 -Probe.

Zweitens geht es um einen Hochfrequenzschalter (Watkins Johnson S1), der von einem Pulsgenerator (Phillips, PM 5712) mit einer Frequenz von 1 kHz getaktet ist. Damit werden Hochfrequenzimpulse der Länge $2 \mu\text{s}$ erzeugt, die über ein Pin-Dioden-Dämpfungsglied (S-Team Elektronik) den Sendetransducer des Oberflächenwellenbauteils im Kryostaten erreichen. Am Empfangstransducer erhält man neben dem instantanen elektrischen Übersprechen eine Folge exponentiell abklingender Echos in Zeitabständen von etwa $6 \mu\text{s}$. Diese Zeit entspricht der zweifachen Laufzeit einer Oberflächenwelle zwischen Anregungs- und Empfangs-IDT als Folge von Reflexionen an den Fingerstrukturen der IDT's. Die Echos werden anschließend um 25 dB vorverstärkt und auf einen Umschalter gegeben. Durch die Vorverstärkung muss hinter dem Umschalter nur noch um 35 dB verstärkt werden, sodass das Rauschen des Umschalters nicht ins Gewicht fällt. Bevor das Signal auf den Teiler geht, wird das Rauschen mithilfe eines auf die Hochfrequenz abgestimmten Filters nochmals reduziert. Gegenüber den Messungen der Arbeiten [67] und [68] konnte das Rauschen um einen Faktor 6 verringert werden. Nach dem Teiler wird die eine Hälfte durch einen Gleichrichter (S-Team Elektronik, 50 - 2000 MHz) geschickt, und man erhält die Einhüllende des Hochfrequenzpulses, dessen Amplitude schließlich von einem Boxcar-Integrator (Brookdeal 415) gemessen und über einen A/D-Wandler an den Computer weitergegeben wird. Die andere Hälfte des Empfangssignals wird als "Hochfrequenz" auf den bereits erwähnten Mischer gegeben. Am Ausgang des multiplikativen Mixers erhält man wegen $f_{\text{LO}} = f_{\text{RF}}$ ein hochfrequentes Signal mit $f = 2f_{\text{LO}}$ und eine Gleichspannung proportional zum Kosinus des Phasenunterschieds $\Delta\varphi$ der beiden Signale und proportional zu den Amplituden der Eingangssignale. Der hochfrequente Anteil wird durch einen Tiefpass (K & L FK 862-1) unterdrückt, und die bleibende Gleichspannung mit einem zweiten Boxcar-Integrator gemessen und in den Computer eingelesen. Diese Werte werden in einer Regelschleife des Computers verwendet, um die Frequenz so zu regeln, dass der Phasenunterschied $\Delta\varphi$ konstant bleibt. Da die Frequenzänderung nur von $\Delta\varphi$ abhängig sein soll, muss man den Kosinus auf den Wert Null, d.h. $\Delta\varphi = \pm\pi/2$, regeln, ansonsten hätte man zusätzlich einen Einfluss der Amplituden. Aus der relativen Änderung der Frequenz erhält man die relative Schallgeschwindigkeitsänderung [69]:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta v_{\text{R}}}{v_{\text{R}}} \quad (5.15)$$

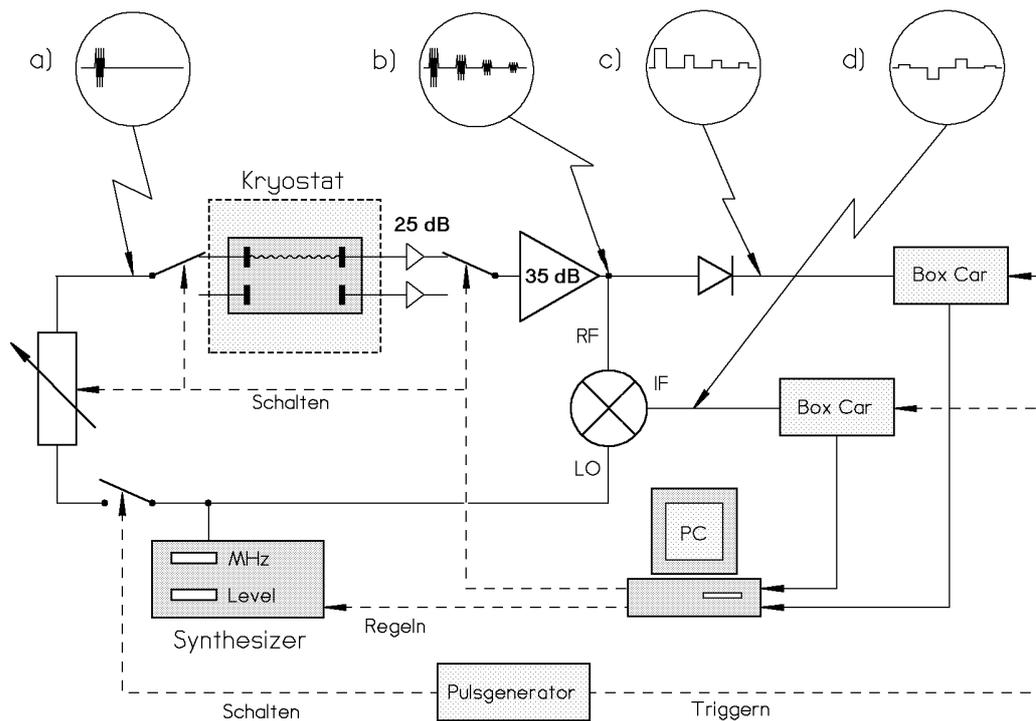


Bild 5.10: Schaltbild der verwendeten Messelektronik.

Zwei computergesteuerte HF-Schalter, vor und nach dem Oberflächenbauteil, machen es möglich auf zwei Laufstrecken zu messen. Im Experiment wurde neben der Probenbahn auf einer Referenzbahn ohne Film gemessen. Durch den Vergleich der beiden Bahnen lassen sich Einflüsse des Substrats und der Elektronik von den Effekten des Probenfilmes trennen.

Der Fehler durch das Rauschen ist bei der Amplitudenmessung wesentlich größer als bei der Messung der relativen Schallgeschwindigkeit, da das Amplitudensignal gleichgerichtet wird. Dadurch mittelt sich das Rauschen bei der Integration durch den Boxcar-Integrator nicht mehr heraus. Man kann jedoch die Amplitude auch phasenselektiv messen, indem man die auf $\cos(\Delta\varphi) = 0$ geregelte Frequenz kurzzeitig um die Phase $\pi/2$ verschiebt, sodass der Kosinus gleich eins ist, und erhält so eine zur Amplitude des Empfängersignals proportionale Gleichspannung. Die Verschiebung der Phase wird erreicht, indem man die Frequenz so ändert, dass die Welle mit $\Delta\varphi = \pm\pi/2$ am Empfänger-IDT ankommt. Die Frequenzänderung $\delta f_{\pi/2}$ von etwa 70 – 80 kHz ist dabei so klein, dass die Amplitude näherungsweise konstant bleibt. Wie groß man die Frequenzänderung wählen muss, hängt von der Länge der Laufstrecke s und der Oberflächenwellengeschwindigkeit ab:

$$\delta f = \pm \frac{v_R}{4s} \quad (5.16)$$

An dieser Stelle sollte man darauf hinweisen, dass sich $\delta f_{\pi/2}$ mit der Temperatur so wenig ändert (etwa um 0,1 kHz), dass die Amplitudenmessung nicht verfälscht wird.

Die Dämpfungsänderung ergibt sich aus den gemessenen Daten wie folgt:

$$\delta\alpha_{\text{prob}} = -\frac{20}{\ln(10)} \ln\left(\frac{A_{\text{prob}}}{A_0}\right), \quad (5.17)$$

wobei A_0 ein Referenzwert bei der tiefsten Temperatur der Messung und A_{prob} die gemessene Amplitude auf der Probenbahn ist. Die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit der Rayleighwelle ergibt sich aus den geregelten Frequenzen der Probenbahn mit

$$\frac{\Delta v_{\text{R}}}{v_{\text{R}}}\Big|_{\text{prob}} = \frac{f_{\text{prob}} - f_0}{f_0}, \quad (5.18)$$

wobei f_0 wieder die Referenzfrequenz bei der tiefsten Temperatur der Messung darstellt.

5.6 Qualität der Bauteile und Messgenauigkeit

In den Bildern 5.11 und 5.12 sind die typischen Durchlasskurven eines Splitfinger-Bauteils bei der Grundmode und der 3. Harmonischen gezeigt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Gestrichelt und durchgezogen sind die Messungen der Referenz- und Probenbahn. Die Amplituden der Kurven wurden so skaliert, dass die Höhen der Maxima gleich erscheinen.

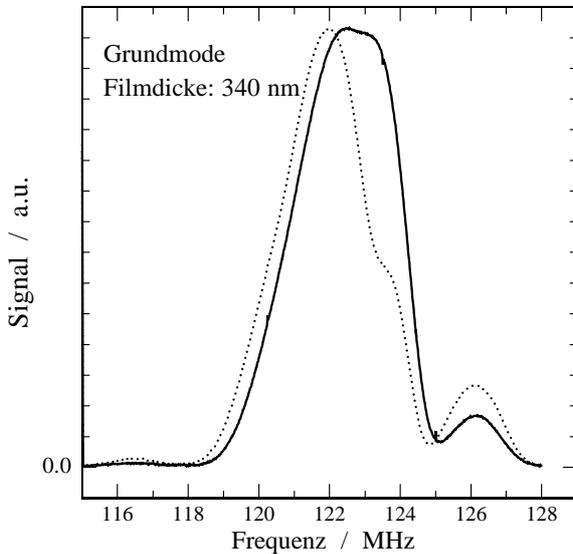


Bild 5.11: Durchlasskurven der Probenbahn (durchgezogen) und der Referenzbahn (gestrichelt) eines Splitfinger-Bauteils bei der Grundmode. Die Filmdicke beträgt 340 nm.

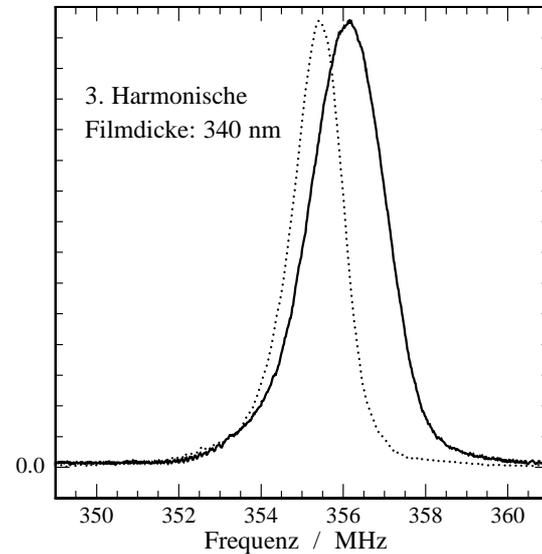


Bild 5.12: Durchlasskurven der Probenbahn (durchgezogen) und der Referenzbahn (gestrichelt) eines Splitfinger-Bauteils bei der 3. Harmonischen. Die Filmdicke beträgt 340 nm.

Die Grundmode zeigt Ansatzweise das $|\sin(x)/x|$ -Verhalten, wobei das rechte Maximum 1. Ordnung deutlich größer ausfällt als das linke. Da die Wellenlänge durch das Design des IDT's mit $32 \mu\text{m}$ vorgegeben ist, kann man aus dem Hauptmaximum der Referenzbahn bei 122 MHz die Phasengeschwindigkeit berechnen. Sie liegt bei 3909 m/s und stimmt

damit gut mit experimentellen Werten überein [62] *). Auf die Diskrepanz von 100 m/s gegenüber theoretisch berechneten Geschwindigkeiten wurde bereits von Morgan [62] hingewiesen. Die Halbwertsbreite des Peaks entspricht mit 3 MHz den Vorhersagen von Gleichung (5.13) für $M = 35$. In der Referenzbahn ist eine Schulter in der rechten Flanke des Hauptmaximums zu sehen. Sie als Schermode bei etwa 124 MHz (entspricht 3970 m/s) zu interpretieren ist abwegig, da die Halbwertsbreite des Hauptmaximums zu klein wäre: Um einen vernünftigen Fit für die Schulter zu erhalten, muss die Halbwertsbreite etwas unterhalb 1 MHz gewählt werden. Da diese jedoch durch die Fingeranzahl vorgegeben ist, sollte die Durchlasskurve der Schermode dieselbe Breite haben wie die der Rayleighmode. Die Durchlasskurve der Probenbahn ist im Bereich des Maximums breiter, und die Position des Maximums zu größeren Frequenzen hin verschoben. Es scheint, dass sich die Schulter dem Hauptmaximum genähert hat.

Die 3. Harmonische ist hingegen für Referenz- und Probenbahn recht symmetrisch. Auch hier ist die Probenbahn gegenüber der Referenzbahn verbreitert und zu höheren Frequenzen verschoben. Verschiebungen waren bei mehreren Proben zu sehen, gingen jedoch nicht systematisch in eine Richtung (vgl. Bild 5.13). Ein Grund könnten daher Variationen der Qualität der IDT's bei der photolithographischen Herstellung sein. Die Verbreiterung der Durchlasskurve der Probenbahn gegenüber der Referenzbahn hingegen ist eindeutig ein Effekt des Filmes: Sie wird mit abnehmender Dicke des Filmes kleiner. In Bild 5.13 ist dies verdeutlicht. Es zeigt Referenz- und Probenbahn eines Bauteils mit einer Filmdicke von nur 50 nm. Beide Kurven haben in diesem Fall die gleiche Halbwertsbreite. Eine überzeugende Erklärung für die Dickenabhängigkeit konnte nicht gefunden werden.

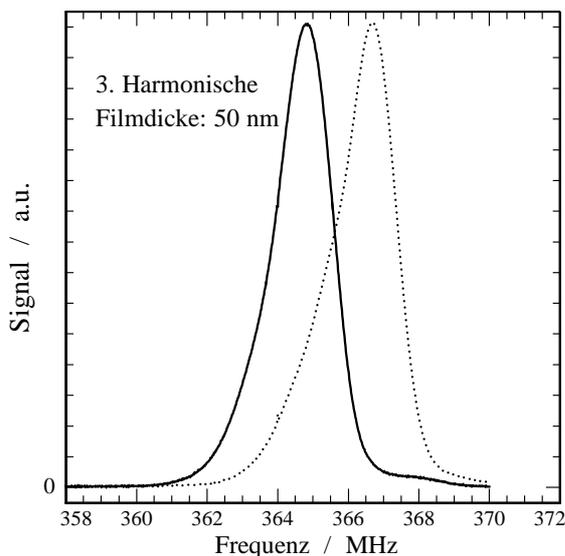


Bild 5.13: Durchlasskurven der Probenbahn (durchgezogen) und der Referenzbahn (gestrichelt) eines Splitfinger-Bauteils bei der 3. Harmonischen. Die Filmdicke beträgt 50 nm.

In den Bildern 5.14 und 5.15 ist das Rauschen und die Drift von Referenz- und Probenbahn sowie deren Differenz über einen Zeitraum von 14 Stunden bei einer Temperatur

*) Der Film sollte auf die Position des Maximums der Durchlasskurve in erster Ordnung keinen Einfluss haben, da er sich nicht auf den IDT's, sondern zwischen ihnen befindet.

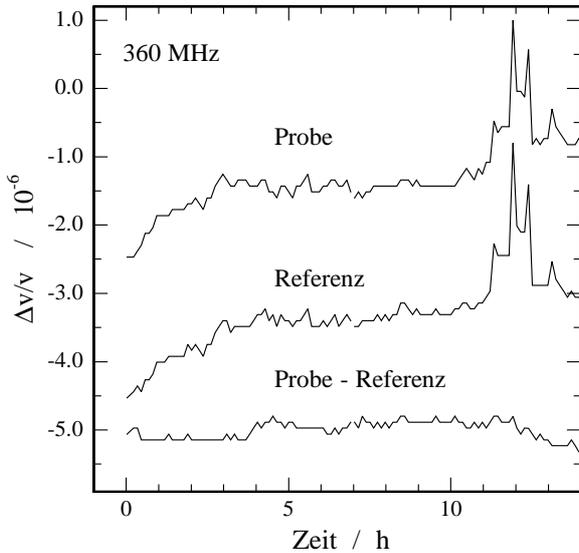


Bild 5.14: Rauschen und Drift der Schallgeschwindigkeit für Referenz- und Probenbahn sowie deren Differenz über einen Zeitraum von 14 Stunden bei einer Temperatur von 20 K.

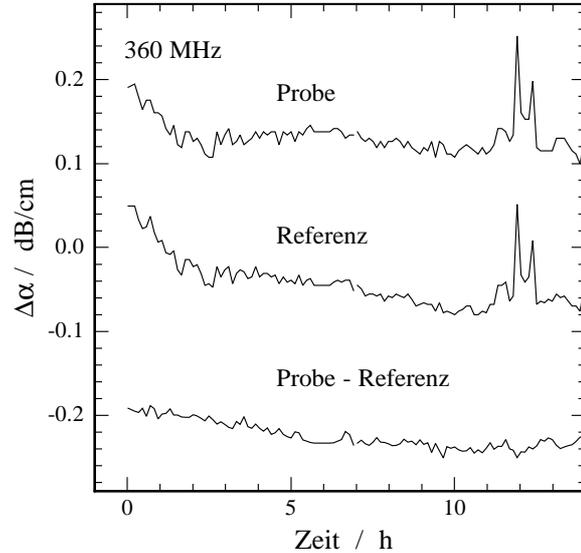


Bild 5.15: Rauschen und Drift der Dämpfung für Referenz- und Probenbahn sowie deren Differenz über einen Zeitraum von 14 Stunden bei einer Temperatur von 20 K.

von 20 K gezeigt. Während den ersten drei Stunden sieht man in Referenz- und Probenbahn einen Abfall der Dämpfung, bzw. einen Anstieg der relativen Schallgeschwindigkeit. Der Effekt trat immer nach dem Einfüllen von Helium auf und ist wahrscheinlich durch die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der Koaxialkabel von der Temperatur zu erklären. Nach etwa 12 Stunden (6 Uhr Morgens!) sieht man erhebliche Störsignale, die vermutlich von außen über die Elektronik eingekoppelt wurden. Hier zeigt sich die Wichtigkeit der Referenzbahn: Durch das Abziehen der beiden Bahnen voneinander werden die Störsignale eliminiert, und man erhält ein recht stabiles Differenzsignal, das eine Langzeitdrift von etwa 0,04 dB/cm und ein Rauschen von $\pm 0,01$ dB/cm in der Dämpfung aufweist. Im Falle der relativen Schallgeschwindigkeit ist die Drift rund 4×10^{-7} und das Rauschen $\pm 1 \times 10^{-7}$.

6. Herstellung und Charakterisierung der Proben

Die Eigenschaften amorpher Materialien hängen oft empfindlich von deren Präparation ab. Aus der Schmelze gewonnene Gläser sind z.B. abhängig von ihrer thermischen Historie in der Nähe der Glasübergangstemperatur. Die Struktur thermisch aufgedampfter Filme zeigt zudem deutliche Korrelationen mit der Zusammensetzung des sich niederschlagenden Dampfes und können sich daher erheblich von Gläsern gleicher Stöchiometrie unterscheiden. Für die spätere Interpretation unserer Daten und deren Vergleich mit Messungen anderer Autoren ist eine sorgfältige Charakterisierung der Proben deshalb von großer Bedeutung.

6.1 Probenpräparation

6.1.1 Aufdampfprozess

Die Probenfilme wurden in einer thermischen Aufdampfanlage hergestellt (siehe Bild 6.1). Als Verdampfer wurden zwei Wolframschiffchen verwendet, die durch zwei unabhängige Hochspannungstrafos geheizt werden konnten. Das erste Schiffchen diente als As_2S_3 -Verdampfer und wurde mit granularem kristallinen As_2S_3 gefüllt, während das zweite nur bei der Herstellung von $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Proben als Cu-Verdampfer zum Einsatz kam. Mithilfe einer rotierenden Schlitzblende (5 Umdrehungen/Sec) mit variierbaren Öffnungen wurde die Menge an Kupfer im Film dosiert. Das LiNbO_3 -Substrat befand sich etwa 35 cm entfernt über den Schiffchen, abgedeckt durch eine Blende mit rautenförmigen Ausschnitt *). Während des Aufdampfprozesses wurde das Substrat mithilfe einer Heizwendel bei rund 100°C gehalten, damit während des Wachstums Spannungen im Film durch Umstrukturierungen abgebaut werden konnten. Die wesentlichen Parameter sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Vakuum: $(5 \pm 4) \times 10^{-5}$ mbar, Substrattemperatur: 100°C		
	As_2S_3 -Verdampfer	Cu-Verdampfer
Temperatur	500 – 600 °C	1250 – 1400 °C
Aufdampftrate	2 nm/Sek	1 nm/Min
Reinheit des Materials	99,9 %	99,9 %

Die Raten wurden durch Filmdickenmessungen an reinen As_2S_3 - und Cu-Filmen bestimmt. As_2S_3 -Filme konnten aufgrund ihrer relativ großen Dicke durch mechanisches Abtasten (Gerät der Firma Talysurf) auf eine Genauigkeit ± 20 nm vermessen werden. Für die Dickenbestimmung der wesentlich dünneren, reinen Kupferfilme wurde deren optische

*) Die Rautenform wurde gewählt, um senkrechte Reflexionen der Rayleighwelle vom Rand des Filmes zurück zum IDT zu vermeiden.

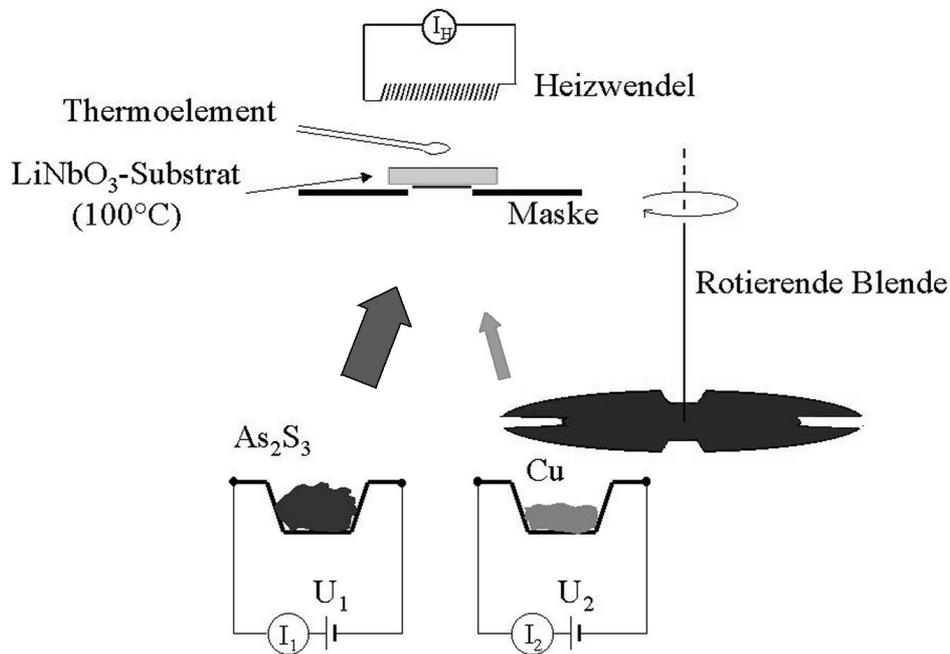


Bild 6.1: Skizze der Aufdampfpanordnung. Zwei Wolframschiffchen dienen als As_2S_3 - und Kupferverdampfer. Die Aufdampfprate des Kupfers kann über die Schlitzgröße der rotierenden Blende kontrolliert werden. Eine Heizspule hält das Substrat auf einer Temperatur von etwa 100°C , damit während des Wachstums Spannungen im Film durch Umstrukturierungen abgebaut werden können.

Transmission bei 550 nm gemessen und mit Eichkurven verglichen [70].

Die Kenntnis der Raten machte es möglich, die Filmdicken optimal auf die Anforderungen des Experiments anzupassen. Für Rayleighwellen bei 360 MHz durften beispielsweise die Filmdicken h nicht mehr als einige 100 nm betragen, damit der störungstheoretische Ansatz $\lambda \gg h$ für (5.11) Gültigkeit behält. Weiterhin mussten die Filmdicken für die Belichtungsexperimente auf die Eindringtiefen der einzelnen Wellenlängen abgestimmt werden, um eine homogene Beleuchtung des gesamten Films zu gewährleisten. Im Falle der UV-Belichtungen benötigt man Proben mit Filmdicken von rund 50 nm .

6.1.2 Temperprozess

Getempert wurden die Filme allgemein in einem temperaturgeregelten Ofen der Firma Heraeus (Typ T 6042 EK). In der Graphik 6.2 ist der Zeit-Temperatur-Zyklus des Temperprozesses gezeigt.

Nach dem Einschalten beginnt sich der Ofen mit Heizraten von etwa 7 K/Min zu erwärmen. Der gewünschte Temperaturwert von 170°C ist nach etwa einer halben Stunde erreicht. Danach bleibt die Probe für eine Stunde auf dieser Temperatur. Nach dem Ausschalten des Ofens fällt die Temperatur anfänglich mit etwa 4 K/Min . Bei einer Temperatur von grob 50°C werden die Proben dann aus dem Ofen geholt.

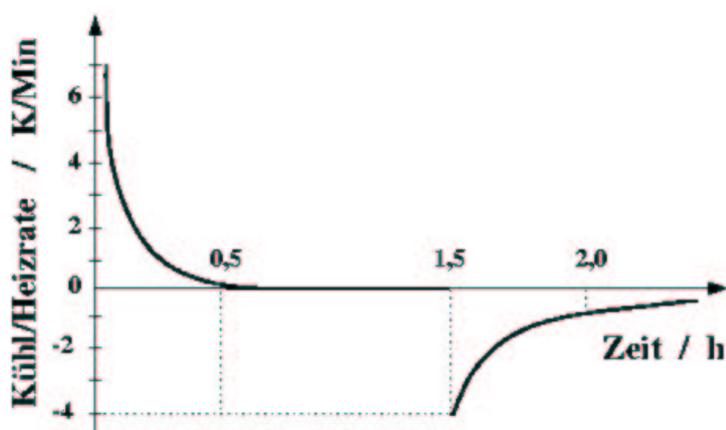


Bild 6.2: Heiz- bzw. Kühlraten in Kelvin/Minute während des Temperprozesses. Nach 1 Stunde bei 170°C wird der Ofen ausgestellt. Danach kühlt die Probe anfänglich mit etwa 4 K/Min ab.

6.2 Probencharakterisierung

Die Struktur und chemische Zusammensetzung der Filme wurden mittels Elektronenmikroskopie (REM), Röntgenstreuung (XRD), Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR), sowie Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

6.2.1 REM-Messungen

Mit einem Elektronenmikroskop konnten makroskopische Eigenschaften des Filmes, wie Filmdicke, Oberflächenrauigkeit oder Homogenität untersucht werden. Dazu wurde eine Probe samt Substrat in der Mitte gebrochen, sodass der Querschnitt durch den Film sichtbar war. Im linken Teil von Bild 6.3 ist der Querschnitt eines etwa $1,6\ \mu\text{m}$ dicken getemperten Probenfilmes mit Substrat zu sehen. Die Dicke des Films zeigt auf der lateralen Skala von einigen Mikrometern keine auffälligen Schwankungen. Man erkennt lediglich einige Mulden mit Durchmessern im Submikrometer-Bereich. Interessant sind die streifenartigen Texturen in $0,5 - 1\ \mu\text{m}$ Abständen an der Oberfläche des Filmes (rechter Teil von Bild 6.3), die keine ausgezeichneten Orientierungen zu haben scheinen. Die Ursache dieser Strukturen ist unklar.

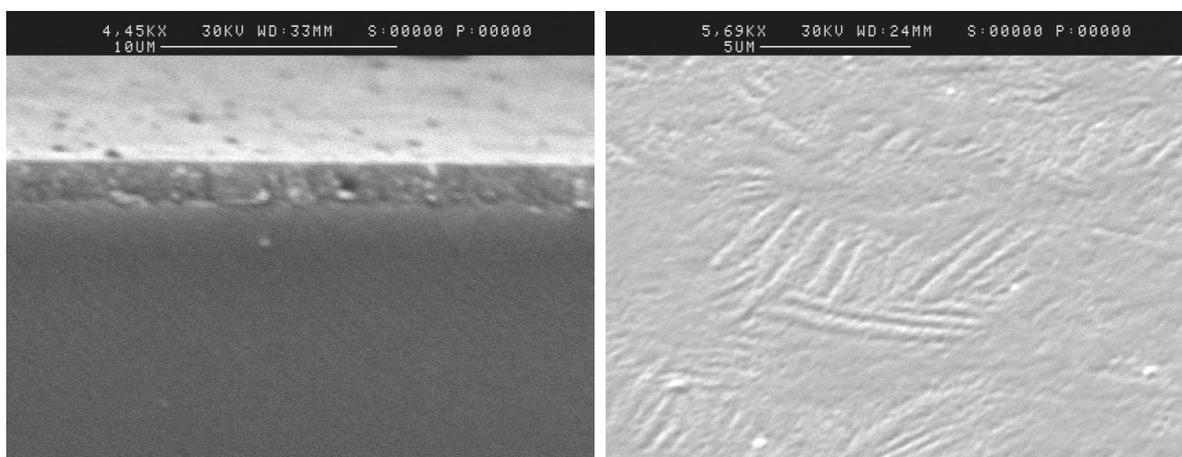


Bild 6.3: Elektronenmikroskopische Abbildungen eines $1,6\ \mu\text{m}$ dicken As_2S_3 -Filmes. Die Probe wurde in der Mitte durchgebrochen. Im Bild links ist der Querschnitt des Film/Substrat-Systems von der Seite gezeigt. Rechts ist die Oberfläche des Films von oben aufgenommen.

6.2.2 XPS-Messungen

Ziel dieser Messungen war es, die chemische Zusammensetzung der Proben zu überprüfen. In Bild 6.4 ist das XPS-Spektrum eines Filmes dargestellt, induziert durch die K_{α_1} -Linie (1253,6 eV) von Magnesium. Auf der Ordinate ist die Bindungsenergie der detektierten Elektronen aufgetragen, d.h. die Energie der K_{α_1} -Linie abzüglich der kinetischen Energie der detektierten Elektronen und deren Energieverlust beim Austritt in das Vakuum. Die Bezeichnung der Peaks gibt das Atom und das Orbital an, aus dem die Elektronen emittiert wurden.

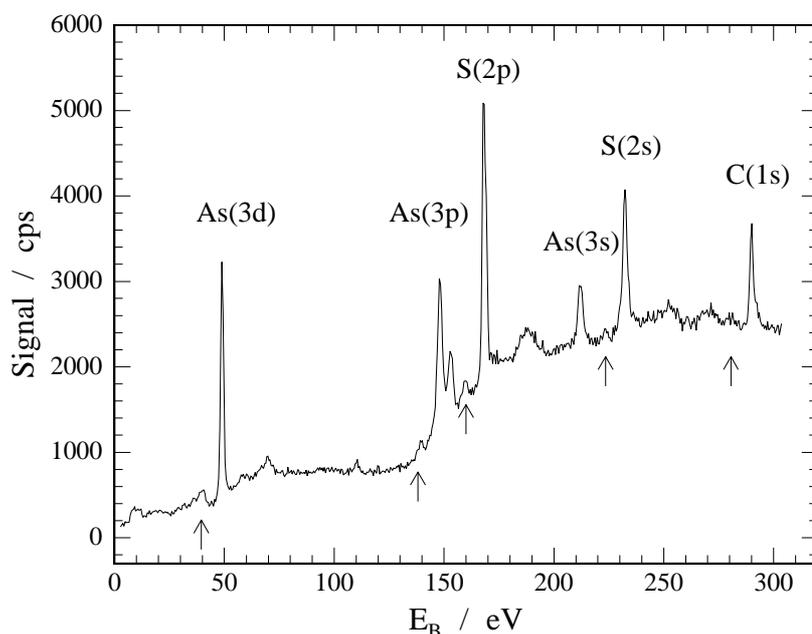


Bild 6.4: XPS-Spektrum eines Probenfilmes, induziert durch die K_{α_1} -Linie (1253,6 eV) von Magnesium. Auf der Ordinate ist die Bindungsenergie der detektierten Elektronen aufgetragen, d.h. die Energie der K_{α_1} -Linie abzüglich der kinetischen Energie der detektierten Elektronen und deren Energieverlust beim Austritt in das Vakuum. Die Bezeichnung der Peaks gibt das Atom und das Orbital an, aus dem die Elektronen emittiert wurden.

Aus den Flächen unter den Peaks kann man durch Vergleich mit Tabellenwerten die Mengenverhältnisse der entsprechenden Elemente ermitteln. Dazu wurden für Schwefel und Arsen die 2p bzw. 3d-Linie gewählt (siehe Bilder 6.5 und 6.6), da diese hohe Intensitäten zeigten und aus tieferen Elektronenschalen stammen, sodass Einflüsse durch die chemischen Bindungsverhältnisse vernachlässigbar sind. Der Vergleich der beiden Linien ergibt ein fast exakt stöchiometrisches Verhältnis $S : As = 3 : 1.996$.

Neben den Elementen Arsen und Schwefel sieht man auch einen Beitrag von Kohlenstoff, der von Verunreinigungen an der Filmoberfläche herrührt *).

*) Dass der Kohlenstoff an der Oberfläche sitzt, erkennt man am gleichbleibenden Untergrund links und rechts des C(s)-Peaks. Wäre das Kupfer im Film integriert, würde der Untergrund rechts des Peaks durch die auftretende Mehrfachstreuung erhöht sein (vgl. die anderen in Bild 6.4 gezeigten Peaks).

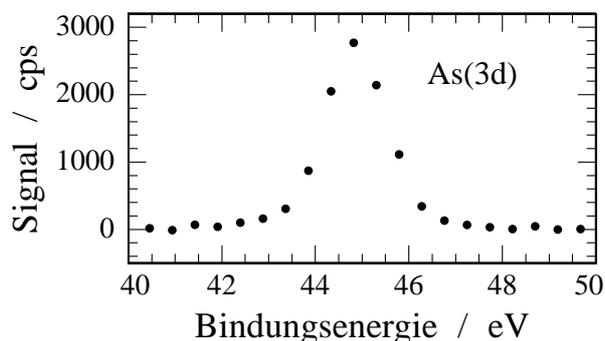


Bild 6.5: Detaillierte Darstellung der As(3d)-Linie. Der Untergrund ist bereits abgezogen.

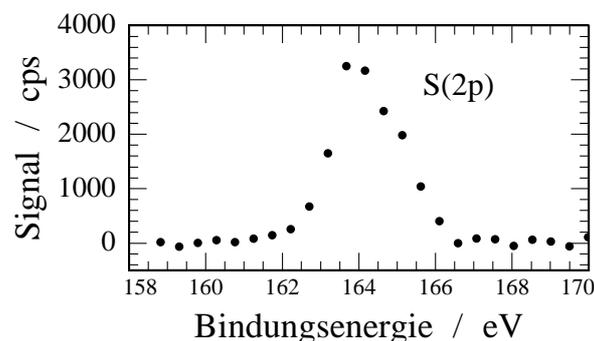


Bild 6.6: Detaillierte Darstellung der S(2p)-Linie. Der Untergrund ist bereits abgezogen.

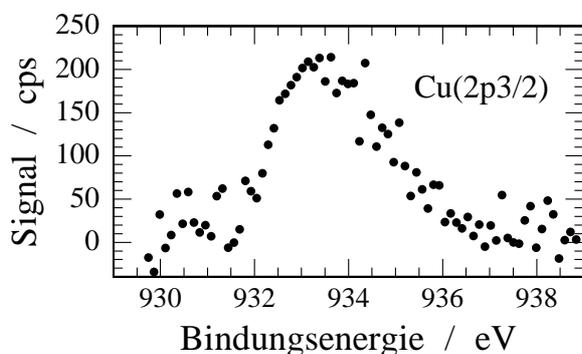


Bild 6.7: Detaillierte Darstellung der Kupferlinie. Der Untergrund ist bereits abgezogen.

Eine genauere Analyse ergibt, dass die Kontaminationsschicht aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht und etwa 4 Monolagen dick ist. Wasserstoff und Stickstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

An einer $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Probe wurde außerdem getestet, ob die Aufdampfmethode mithilfe der rotierenden Blende Filme mit den gewünschten Cu-Konzentrationen liefert. Dazu wurde der Cu-Peak in Bild 6.7 ausgewertet und mit denen von Arsen und Schwefel verglichen. Bei einer beabsichtigten Zusammensetzung $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ ergab sich eine Abweichung von nur 6 %.

6.2.3 IR-Messungen

Mithilfe der Fouriertransformierten IR-Spektroskopie können die chemischen Bindungsverhältnisse im Film untersucht werden. Die Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Frau Professor Pucci in Heidelberg mit freundlicher Unterstützung von Dr. Gerhard Fahsold durchgeführt. Um Beiträge des Substrats zu vermeiden, wurde in Reflektion gemessen und als Substrat totalreflektierendes Gold verwendet. Dividiert man die gemessene Intensität am Film/Gold-System durch eine Referenzmessung am Goldsubstrat alleine, erhält man in erster Näherung die Transmittanz des Filmes *).

*) Frequenzabhängigkeiten der Transmission am Strahlteiler oder des Detektors werden durch die Division ausgeglichen.

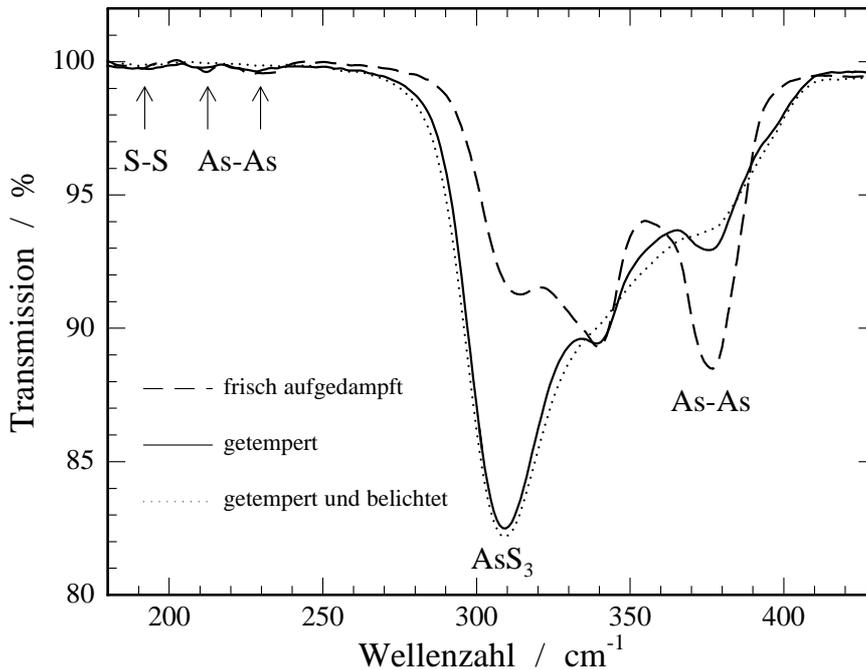


Bild 6.8: Transmittanz eines As_2S_3 -Probenfilms im Wellenzahlenbereich $180 - 430 \text{ cm}^{-1}$. Die Messungen wurden direkt nach dem Aufdampfen, nach Tempern bei 443 K und nach Belichten des Filmes mit Licht der Energie der Bandlücke für 12 Stunden durchgeführt. Die Bezeichnungen der Absorptionsbanden beziehen sich auf die an den entsprechenden IR-aktiven Moden beteiligten lokalen Bindungsverhältnisse. Nach dem Tempern sieht man eine deutliche Zunahme der Beiträge von pyramidalen AsS_3 -Einheiten zulasten solcher Moden, die homöopolare As-As-Bindungen voraussetzen. Dies lässt sich als thermisch ausgelöster Polymerisierungsprozess deuten, bei dem homöopolare Bindungen aufgebrochen und stattdessen heteropolare gebildet werden. Nach der Belichtung scheint das IR-Spektrum allgemein verbreitert, was als Zunahme der Unordnung im Film interpretiert werden kann.

Die Messungen wurden am frisch aufgedampften, getemperten sowie getemperten und belichteten Film gemacht. In Bild 6.8 sieht man die Transmission im Wellenlängenbereich $180 - 430 \text{ cm}^{-1}$ für die drei Messungen. Die Minima der Transmission in Bild 6.8 entsprechen Resonanzabsorptionen an IR-aktiven Moden im Film, die lokalen Bindungskonfigurationen zugeordnet werden können (siehe Bezeichnungen der Minima). Im frisch aufgedampften Film sieht man einen relativ starken Beitrag von Moden, die As-As- und S-S-Bindungen enthalten. Mit dem Tempren des Films bei 443 K für eine Stunde verringert sich dieser Beitrag zugunsten dem heteropolar gebundener, pyramidialer AsS_3 -Einheiten. Dieser Effekt ist in der Literatur bereits bekannt und durch einen thermisch aktivierten Polymerisierungsprozess zu erklären. Die Struktur des frisch aufgedampften Filmes ist durch die im Dampf des Schmelztiegels dominierenden As_4S_4 - und S_2 -Moleküle bestimmt [23] die homöopolare Bindungen enthalten (siehe Bild 4.1). Diese werden zum größten Teil aufgebrochen, und energetisch günstigere heteropolare As-S-Bindungen werden, wie in Bild 4.3 in Abschnitt 4.2 angedeutet, als Brücken zwischen den Molekülen gebildet. Die Belichtung des Filmes nach dem Tempren scheint das IR-Spektrum allgemein zu verbreitern, was als

Zunahme der Unordnung im Film interpretiert werden kann. Solche Effekte wurden z.B. in Messungen des ersten scharfen Beugungsmaximums [39] oder in EXAFS-Messungen [71] bereits gesehen.

Ein Vergleich unserer an getemperten Filmen gewonnenen IR-Daten mit Messungen an massivem As_2S_3 -Glas zeigt eine sehr gute Übereinstimmung [72]. Man kann daher davon ausgehen, dass die chemischen Bindungsverhältnisse unserer Proben mit denen des aus der Schmelze gewonnenen Glases gleicher Stöchiometrie vergleichbar sind.

6.2.4 Röntgenbeugungsexperimente

Grund für die Untersuchungen war die Frage, ob die getemperten bzw. belichteten Proben *) kristalline Anteile haben. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem Spektrometer des Typs Siemens (D5000) mit freundlicher Unterstützung von Dr. Christoph Suergers an der Universität Karlsruhe durchgeführt. Da der zu untersuchende As_2S_3 -Film nur etwa $2\ \mu\text{m}$ dick war, wurde unter einem kleinen Einfallswinkel von $0,7^\circ$ gemessen, sodass die effektive Probendicke mit $25\ \mu\text{m}$ groß genug war, um ein ordentliches Signal/Rausch-Verhältnis zu bekommen. Die Eindringtiefe der $\text{K}\alpha_1$ -Linie in As_2S_3 beträgt etwa $38\ \mu\text{m}$, sodass Reflexe des LiNbO_3 -Substrats nicht zu erwarten sind.

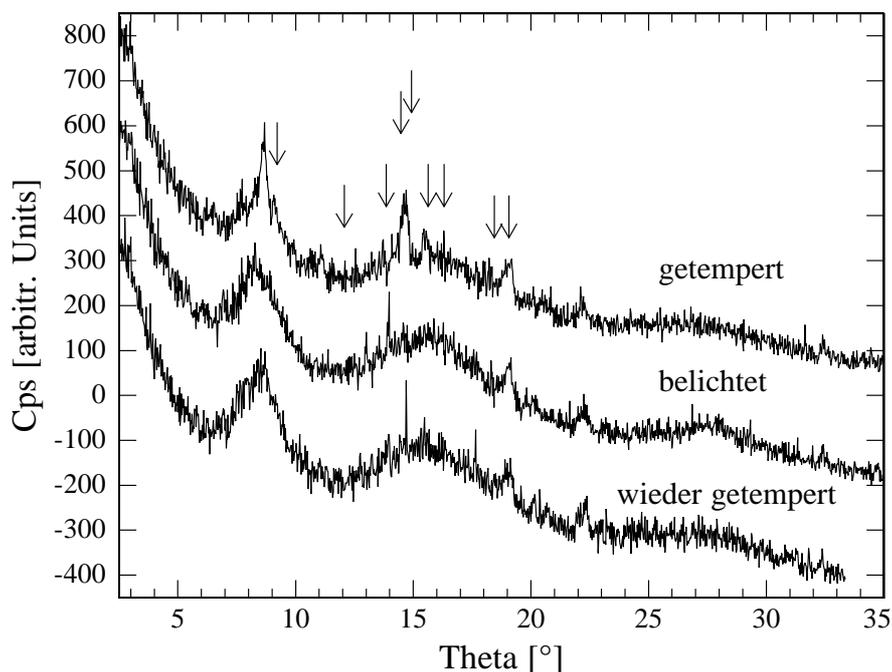


Bild 6.9: Röntgenbeugungsexperiment an einem $2\ \mu\text{m}$ dicken As_2S_3 -Probenfilm, gemessen unter einem Einfallswinkel von $0,7^\circ$. Die Messung wurde zunächst nach Tempern bei $443\ \text{K}$ durchgeführt. Anschließend wurde der Film 12 Stunden lang bei Raumtemperatur belichtet und nochmals gemessen. Das Spektrum ist nach dem Belichten breiter geworden. Tempert man die Probe nochmals, ergeben sich wenige Veränderungen, d.h. die licht-induzierte Verbreiterung ist irreversibel. Die Pfeile geben die Reflexe an, die man für kristallines Orpiment erwartet.

*) Es gibt Veröffentlichungen die von Photokristallisationseffekten berichten [73].

Die Ergebnisse der Messungen in Bild 6.9 zeigen, dass die Probe im einmalig getemperten Zustand nach dem Aufdampfen drei breitere Maxima bei $\Theta = 8,5^\circ$, $15,5^\circ$ und 27° zeigt. Überlagert sind diese von einigen schärferen Peaks. Nach dem Belichten mit 488 nm bei Raumtemperatur verschwinden die scharfen Strukturen bei $\Theta = 8,5$ und $16,5^\circ$ fast vollständig, während die bei $\Theta = 19$ und 22° unverändert bleiben. Erneutes Tempern bringt abgesehen von zwei Spitzen keine weitere Veränderung im Beugungsmuster, d.h. das photoinduzierte Verschwinden der scharfen Strukturen bei $\Theta = 9$ und 15° ist irreversibel. Die scharfen Strukturen im einmalig getemperten Film deuten auf kristalline Anteile im Film hin. Da der Untergrund der Messungen nicht bekannt ist, kann man den prozentualen Anteil der kristallinen Phase nicht exakt bestimmen. Die Fläche unter den drei breiten Maxima ist jedoch wesentlich größer als die unter den überlagerten Strukturen, d.h. der kristalline Anteil ist keinesfalls dominierend. Vergleicht man die XRD-Daten mit tabellierten Beugungsreflexen der kristallinen Phase von As_2S_3 , Orpiment genannt, ergeben sich Übereinstimmungen mit einigen der scharfen Strukturen (siehe Pfeile in Bild 6.9). Interessant ist jedoch, dass gerade der auffälligste Peak bei $\Theta = 8,5^\circ$ nicht in den Reflexen von Orpiment auftaucht. Er befindet sich exakt im Zentrum des breiteren Maximums, auch erster scharfer Beugungspeak genannt, der mit struktureller Ordnung auf mittleren Längenskalen in Verbindung gebracht wird. Die Position deckt sich mit Messungen an As_2S_3 -Glas, und entspricht nach $\lambda = 2d\sin(\Theta)$ einer Streudichteschwankung der Periodizität $d = 5,1 \text{ \AA}$, d.h. die Periodizität geht weit über die erste Koordinationsschale der Atome hinaus. Es ist aus Messungen an aufgedampften Filmen bekannt, dass Polymerisierungsprozesse den ersten scharfen Beugungspeak verbreitern und in der Höhe um den Faktor zwei verkleinern [27]. Es scheint, dass einmaliges Tempern nach dem Aufdampfen nicht ausreicht, um den Polymerisierungsprozess vollständig zu machen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unsere Proben spätestens nach der ersten Belichtung vollständig amorph sind, was unsere Interpretation der IR-Messungen bestätigt, wonach die Unordnung durch Belichtung zunimmt. Anzeichen für Photokristallisationseffekte wurden nicht gesehen.

7. Messungen

7.1 Messungen an Asensulfid-Filmen

7.1.1 Messungen während des Belichtens bei Heliumtemperatur

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Belichtungseffekte wurden bei Temperaturen um 4,2 K über einen Lichtleiter im Probenfilm induziert *). Während der Belichtung des Filmes konnten jeweils die relative Schallgeschwindigkeitsänderung und Dämpfung gemessen werden.

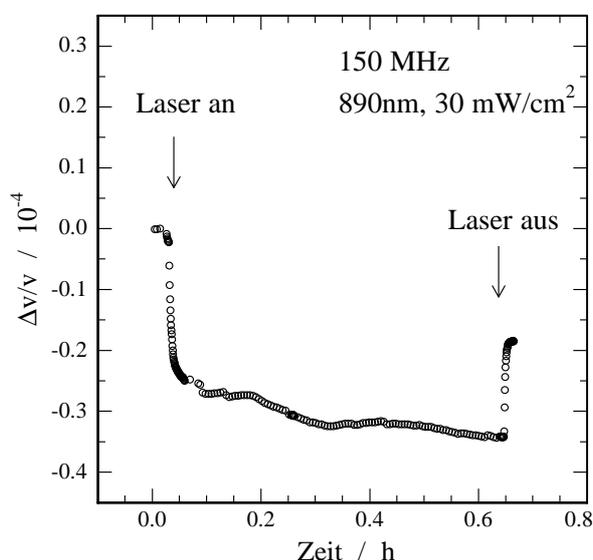


Bild 7.1: Schallgeschwindigkeitsmessung an einem 900 nm dicken Probenfilm während der Belichtung mit einer Wellenlänge von 890 nm bei einer Intensität von 30 mW/cm². Die Messfrequenz beträgt 147 MHz.

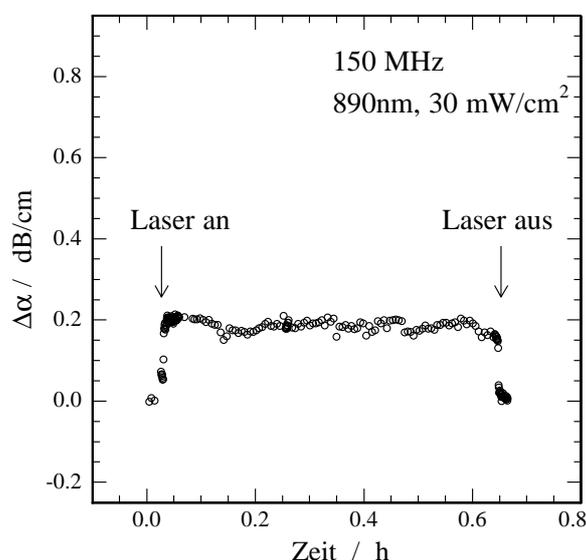


Bild 7.2: Dämpfungsänderung an einem 900 nm dicken Probenfilm während der Belichtung mit einer Wellenlänge von 890 nm bei einer Intensität von 30 mW/cm². Die Messfrequenz beträgt 147 MHz.

Photonen können erst ab bestimmten Energien Veränderungen im Tieftemperaturverhalten der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung induzieren [68]. Die Bilder 7.1 und 7.2 zeigen Messungen der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung während einer Belichtung mit 890 nm (1,4 eV), was einer Photonenenergie von etwa der Hälfte der Bandlücke entspricht. Nach dem Anschalten des Lasers beobachtet man starke Änderungen, die auf die Temperaturerhöhung durch den Wärmeeintrag des Lichts zurückzuführen ist. Sie entsprechen einer Temperaturerhöhung von 4,2 K auf etwa 5,7 K. Die Änderungen in der relativen

*) Belichtungen bei höheren Temperaturen wurden ansatzweise in früheren Arbeiten behandelt [68].

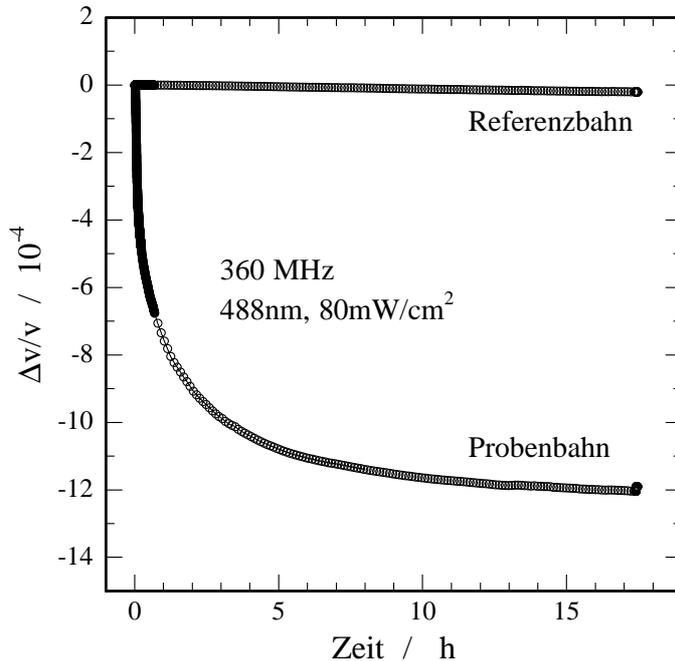


Bild 7.3: Änderung der relativen Schallgeschwindigkeit während einer Belichtung eines 340 nm dicken Filmes mit Licht der Wellenlänge 488 nm. Zum Vergleich ist die Messung der Referenzbahn aufgetragen.

Schallgeschwindigkeit nach etwa 1 Stunde Belichtungszeit sind kleiner als 2×10^{-5} . In der Dämpfung sind sie kleiner als das Rauschen des Signals.

Belichtet man hingegen mit Photonenenergien die etwa der Bandlücke des amorphen Halbleiters entsprechen oder darüber liegen, beobachtet man erhebliche Effekte. Bild 7.3 zeigt eine Messung mit 488 nm (2,5 eV) als induzierendes Licht, d.h. die Photonenenergie entspricht genau der Bandlücke. Die Schallgeschwindigkeit verringert sich während der Belichtung und sättigt nach einigen Stunden. Die relative Schallgeschwindigkeitsänderung ist dabei von der Größenordnung 10^{-3} für einen Film der Dicke von (340 ± 20) nm. Gleichzeitig sind die Änderungen in der Referenzbahn vernachlässigbar klein. Die Messfrequenz betrug 360 MHz.

Die Messung der Dämpfungsänderung während der Belichtung ist mit Vorsicht zu betrachten. Wie bereits erwähnt, liegen die relativen Änderungen der Schallgeschwindigkeit in der Größenordnung von 10^{-3} , sodass bei der Messfrequenz von 360 MHz die Frequenz während der Belichtung um rund 0,4 MHz nachgeregelt wird. Betrachtet man die Durchlasskurve der 3. Harmonischen in Kapitel 4, ist einsichtig, dass man sich bei diesen Frequenzänderungen während des Belichtens deutlich vom Maximum wegbewegt und somit Artefakte in der Dämpfung zu erwarten sind. Eine Abschätzung für die gezeigten Belichtungsmessungen ergibt einen Anstieg der Dämpfung um etwa 0,7 dB/cm aufgrund des Einflusses der Durchlasskurve. Die in Bild 7.4 gezeigte Änderung der Dämpfung um 2,6 dB/cm während des Belichtens entspricht somit einem Anstieg von 1,9 dB/cm durch den Einfluss des Filmmaterials.

Belichtet man die Probenfilme mit Photonenenergien im nahen ultravioletten Bereich erhält man Effekte ähnlich dem der 488 nm-Belichtung. Sie skalieren sowohl in der Schallgeschwindigkeit als auch in der Dämpfung etwa mit der Dicke des Filmes.

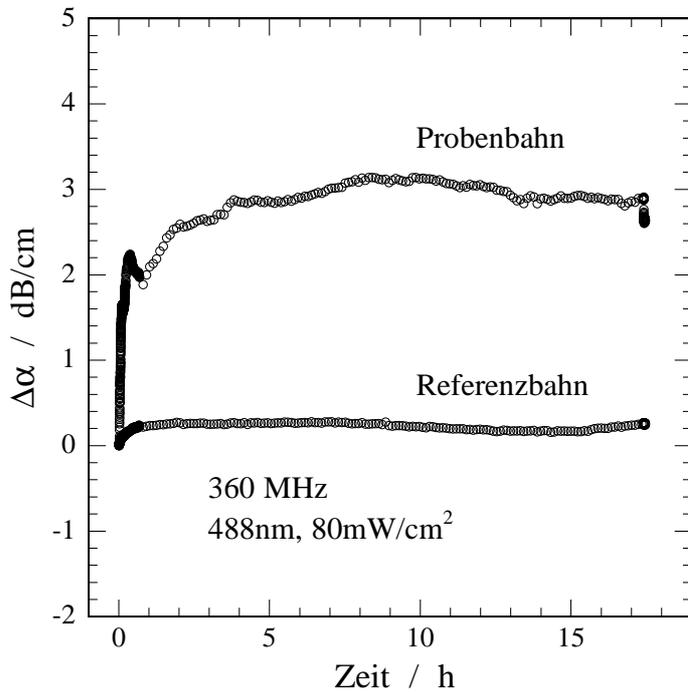


Bild 7.4: Änderung der Dämpfung während einer Belichtung eines 340 nm dicken Filmes mit Licht der Wellenlänge 488 nm. Zum Vergleich ist die Messung der Referenzbahn aufgetragen.

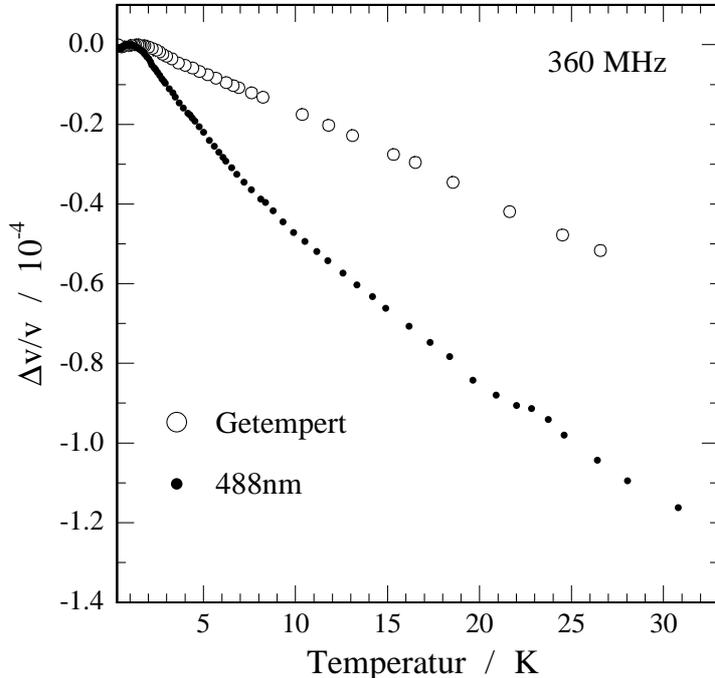


Bild 7.5: Messung der Schallgeschwindigkeitsänderung vor und nach einer Sättigungbelichtung mit 488 nm bei 360 MHz. Der Probenfilm hat die Dicke 340 nm.

7.1.2 Messungen nach Belichtungen bei Wellenlängen von 488 und 890 MHz

Es wurde bereits gezeigt, dass Belichtungen mit 890 nm die Temperaturabhängigkeiten der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung im wesentlichen unbeeinflusst lassen [68]. In Bild 7.5 und 7.6 sind Messungen der relativen Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung im Temperaturbereich 0,36 – 30 K vor und nach der Belichtung mit 488 nm bis zur Sättigung

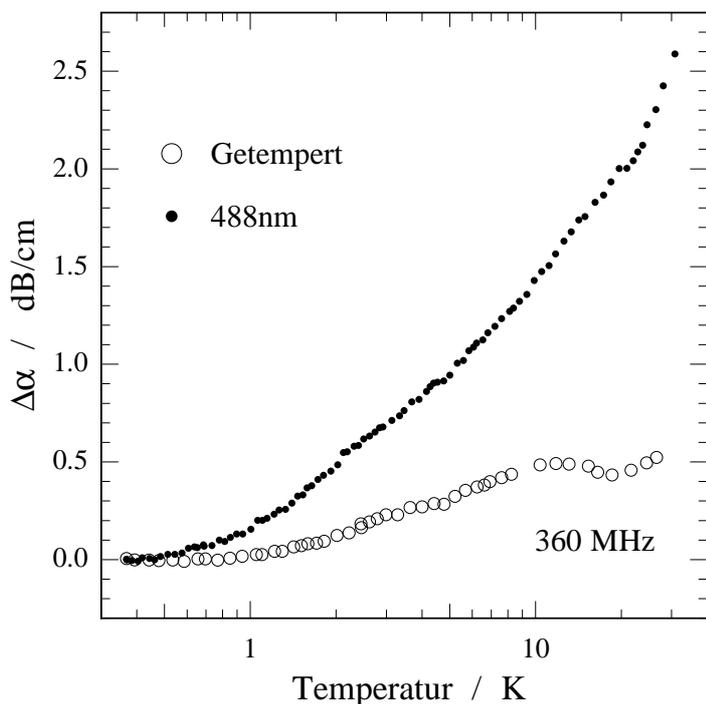


Bild 7.6: Messung der Dämpfungsänderung vor und nach einer Sättigungsbelichtung mit 488 nm bei 360 MHz. Der Probenfilm hat die Dicke 340 nm.

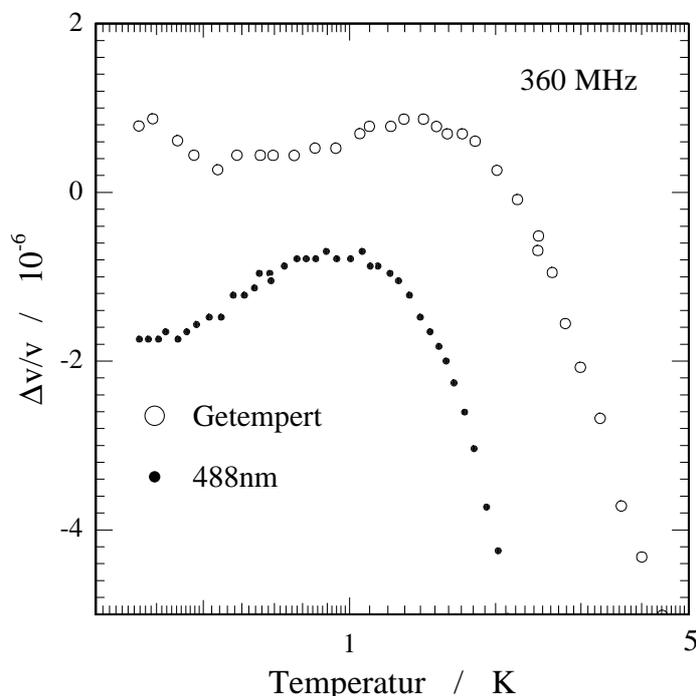


Bild 7.7: Detaillierte Darstellung des Maximums der Schallgeschwindigkeit aus Bild 7.5 auf einer logarithmischen Temperaturskala. Das Maximum wird durch die Belichtung um etwa 30 % zu tieferen Temperaturen verschoben.

gezeigt. Bei dieser Photonenenergie, die der Bandlücke von amorphem As_2S_3 entspricht, sieht man deutliche Veränderungen in den akustischen Eigenschaften. Die Messungen wurden innerhalb eines Kühllaufs gemacht, d.h. die Probe war zwischen der Messung im getemperten Zustand und der nach dem Belichten niemals wärmer als 30 K. Im getemperten Zustand nimmt die Schallgeschwindigkeit oberhalb etwa 2 K linear mit der

Temperatur ab. Nach der Belichtung ist der lineare Verlauf bis etwa 6 K deutlich steiler geworden. Außerdem ist zu höheren Temperaturen nach der Belichtung eine deutliche positive Krümmung zu beobachten. Die relative Änderung in der Schallgeschwindigkeit von den niedrigsten bis zu den höchsten Temperaturen nimmt durch die Belichtung um den Faktor 2 zu. Speziell um 6 K herum ist die Steigung sogar um den Faktor 3 steiler als im getemperten Zustand.

Bei grob $T_m = 1$ K sieht man ein Maximum in der Schallgeschwindigkeit. Bild 7.7 zeigt diesen Bereich tiefster Temperaturen detailliert auf einer logarithmischen Temperaturskala. Das Maximum wird durch die Belichtung um etwa 26 % zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Außerdem ist zu erkennen, dass auch im Temperaturbereich unterhalb des T_{\max} die Steigung der Schallgeschwindigkeit durch das Belichten steiler geworden ist. Der Wiederanstieg der Schallgeschwindigkeit unterhalb 0,5 K im getemperten Fall ist nicht reproduzierbar und daher mit höchster Wahrscheinlichkeit auf einen Messfehler zurückzuführen.

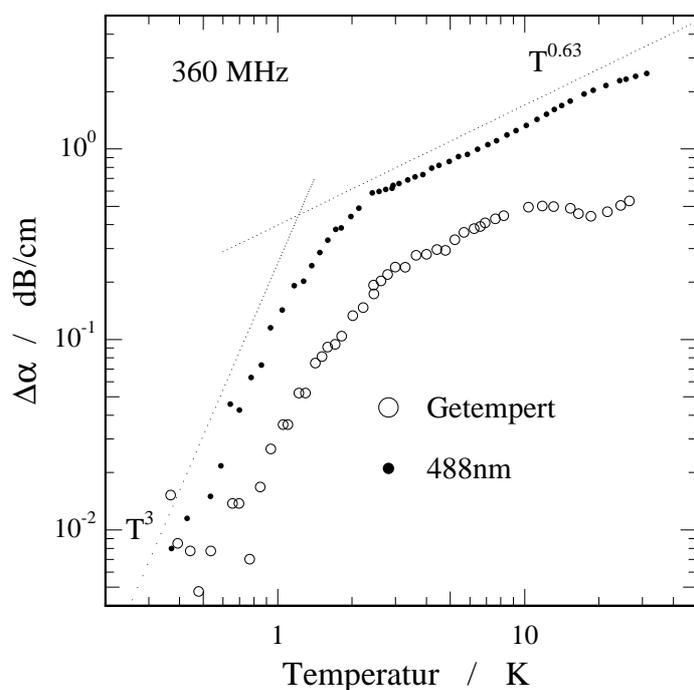


Bild 7.8: Doppeltlogarithmische Darstellung der Dämpfungsänderung vor und nach einer Sättigungsbelichtung mit 488 nm.

Die Messungen der Dämpfung in Bild 7.6 zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten. Belichtungen mit der Wellenlänge 488 nm erhöhen die Dämpfung um etwa einen Faktor 3. Bei höheren Temperaturen oberhalb 10 K klaffen die Kurven stärker auseinander. Es muss an dieser Stelle betont werden, dass es mit der verwendeten experimentellen Methode nicht möglich ist, die absolute Dämpfung zu messen. Die Kurven wurden lediglich aus Gründen der Übersicht bei der tiefsten Temperatur auf einen Wert gesetzt.

Interessant für die spätere Diskussion ist die Auftragung der Dämpfungsmessungen in einer doppeltlogarithmischen Skala in Bild 7.8. Es zeigt einen Anstieg der Dämpfung proportional zu T^3 unterhalb 1 K. Ab etwa 2 K wird die Temperaturabhängigkeit sublinear mit einem Exponenten von etwa 0,63. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Temperatu-

abhängigkeiten der Dämpfung von Kühllauf zu Kühllauf etwas verschieden sein können. Dies spiegelt sich in Schwankungen des Exponenten des sublinearen Bereichs wider. Speziell im getemperten Zustand treten zudem Abweichungen vom streng sublinearen Verhalten auf, d.h. die Abhängigkeit der Dämpfung von der Temperatur weicht in der doppeltlogarithmischen Darstellung deutlicher von einer Geraden ab. Auf die Problematik der Schwankungen wird in Kapitel 8.1.2 genauer eingegangen.

7.1.3 Belichtungen bei höheren Photonenenergien

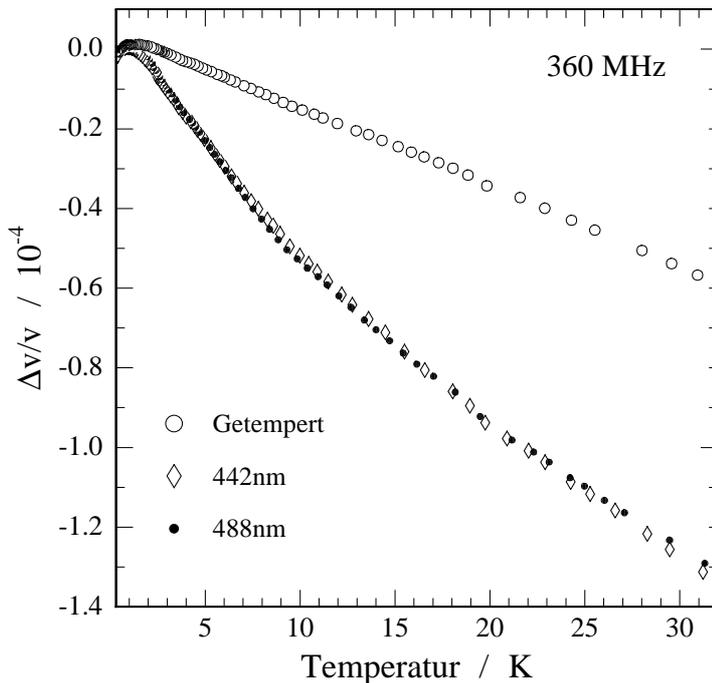


Bild 7.9: Schallgeschwindigkeitsmessung vor und nach Sättigungsbelichtung mit 442 nm an einer Probe der Dicke 340 nm.

Bild 7.9 zeigt den Belichtungseffekt in der Schallgeschwindigkeit bei einer Wellenlänge von 442 nm. Die Dicke des Probenfilms von 340 nm entspricht grob der Eindringtiefe der Photonen. Wieder erhält man nach der Belichtung eine deutlich steilere Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit. Bei 6 K ist die Steigung nach der Belichtung etwas mehr als 3 Mal so steil wie im getemperten Zustand.

Der zugehörige Schallgeschwindigkeitsverlauf bei tiefen Temperaturen (Bild 7.10) zeigt erneut das Verschieben des Maximums der Schallgeschwindigkeit um etwa 30 % zu tieferen Temperaturen, sowie einen steileren Anstieg unterhalb T_{\max} nach der Belichtung.

Die Dämpfungsänderungen in Bild 7.11 sind nach der Sättigungsbelichtung mit 442 nm grob um einen Faktor 3-4 erhöht. Anschließendes Belichten mit 488 nm bringt keine weiteren Veränderungen.

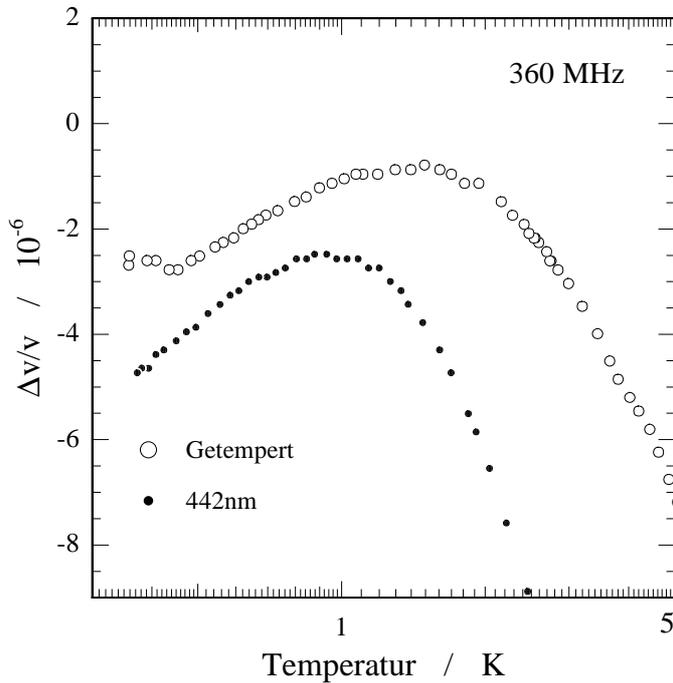


Bild 7.10: Verschiebung des Maximums der Schallgeschwindigkeit um 30 % zu tieferen Temperaturen nach der Sättigungsbelichtung mit 442 nm. Der Anstieg unterhalb 1 K ist durch die Belichtung steiler geworden.

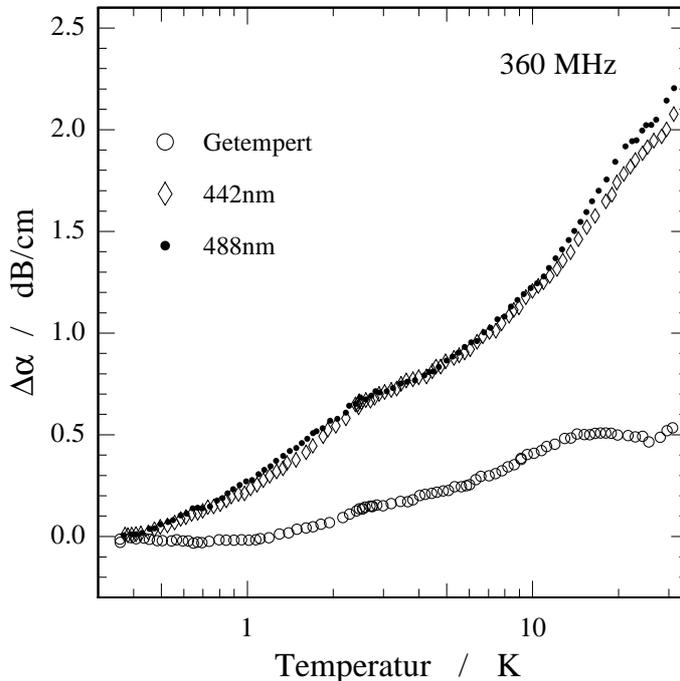


Bild 7.11: Dämpfungsmessung vor und nach Sättigungsbelichtung mit 442 nm an einer Probe der Dicke 340 nm.

Um das Verhalten bei noch höheren Photonenenergien untersuchen zu können, stand uns mit 325 nm eine Wellenlänge im nahen Ultravioletten zur Verfügung, deren Eindringtiefe in amorphen As_2S_3 etwa 50 nm beträgt. Es wurde daher an einem nur (70 ± 20) nm dicken Film gemessen, um sicherzustellen, dass das Filmmaterial homogen belichtet war. Die Ergebnisse sind in den Bildern 7.12 und 7.13 gezeigt und bestätigen den Trend der

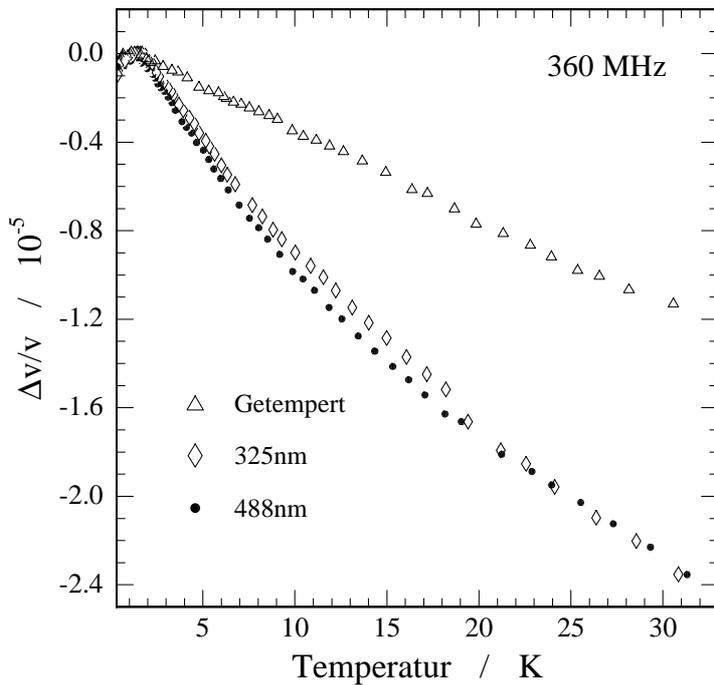


Bild 7.12: Schallgeschwindigkeitsmessung vor und nach Sättigungsbelichtung mit 325 nm an einer Probe der Dicke (70 ± 20) nm. Anschliessend wurde nochmals mit 488 nm belichtet, jedoch ohne weiteren Effekt.

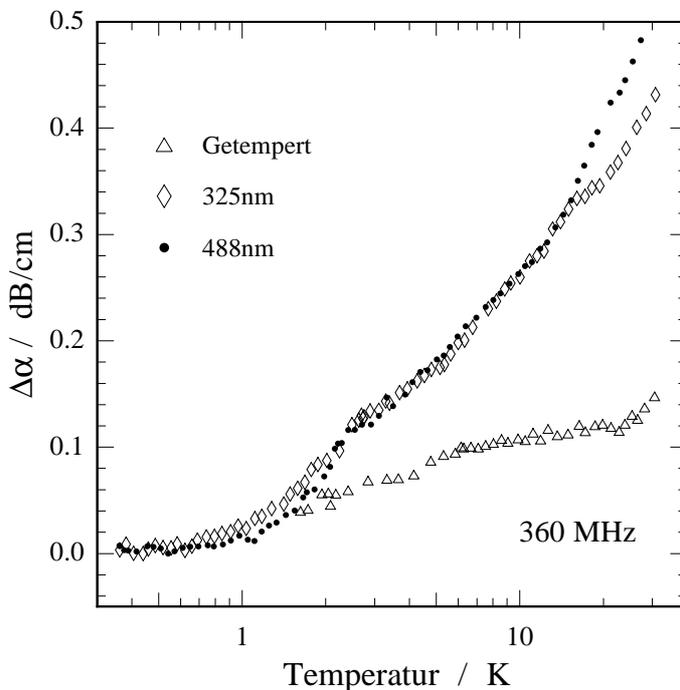


Bild 7.13: Dämpfungsmessung vor und nach Sättigungsbelichtung mit 325 nm an einer Probe der Dicke (70 ± 20) nm. Anschliessend wurde nochmals mit 488 nm belichtet, jedoch mit geringem Effekt.

Messung nach Belichtung mit 442 nm: Man erhält nach den Belichtungen für die relative Schallgeschwindigkeitsänderung grob eine Änderung der Temperaturabhängigkeit um den Faktor 2. Die Steigungsänderung bei 6 K entspricht einem Faktor 2,7. In der Dämpfung sieht man eine Erhöhung um einen Faktor 3.

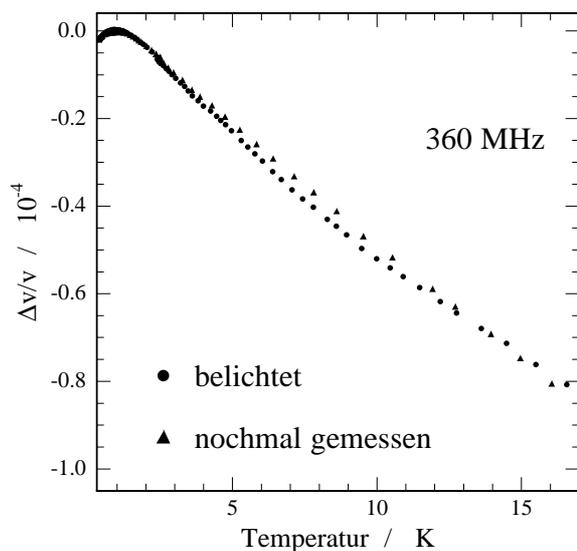


Bild 7.14: Vergleich zweier aufeinanderfolgender Messungen der Schallgeschwindigkeit im sättigungsbelichteten Zustand der Probe. Die Probe war vor Beginn der zweiten Messung zeitweise bei Temperaturen von 30 K.

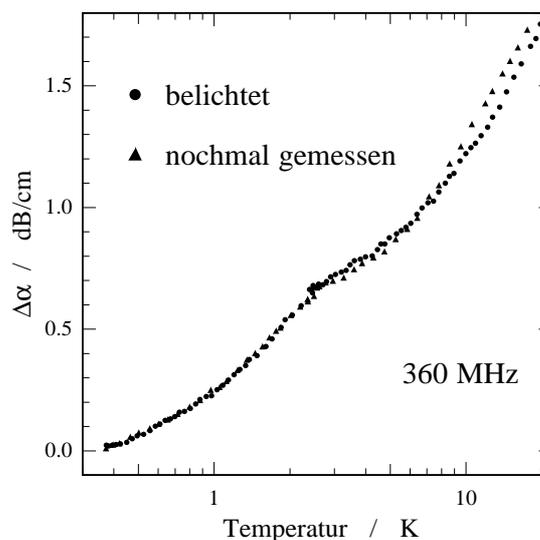


Bild 7.15: Vergleich zweier aufeinanderfolgender Messungen der Dämpfung im sättigungsbelichteten Zustand der Probe. Die Probe war vor Beginn der zweiten Messung zeitweise bei Temperaturen von 30 K.

7.1.4 Thermische Stabilität der licht-induzierten Veränderungen

Die thermische Stabilität der licht-induzierten Veränderungen waren von Interesse, da nicht auszuschließen war, dass bereits während der Messung bis zu Temperaturen von 30 K Tempereffekte auftreten. In den Bildern 7.14 und 7.15 ist eine Messung direkt nach der Sättigungsbelichtung zusammen mit einer zweiten gezeigt, die anschließend durchgeführt wurde. Vor der zweiten Messung befand sich die Probe für einige Zeit bei Temperaturen um 30 K. Man erkennt nur geringe Veränderungen, d.h. der Tempereffekt ist vernachlässigbar.

Bild 7.16 und 7.17 zeigen das Temperverhalten des Effekts bei höheren Temperaturen. Zum Vergleich sind die Messungen der am Glasübergang getemperten und der bei 5 K mit 488 nm bis zur Sättigung belichteten Probe eingetragen. Getempert wurde 14 Stunden bei den angegebenen Temperaturen, wobei die Probe jeweils zuvor bis zur Sättigung belichtet wurde. Das Ausheilen ist umso effektiver, je höher die Tempertemperatur ist. Tempern bei Raumtemperatur genügt nicht, um den Effekt vollständig rückgängig zu machen. Die Steigung der relativen Schallgeschwindigkeit ist in diesem Fall noch um den Faktor 1,6 größer als die der am Glasübergang getemperten Probe. Bild 7.17 zeigt, dass sich die Dämpfungsänderung auch nach dem Tempern wie T^3 für tiefe und rund $T^{0,65}$ für höhere Temperaturen verhält.

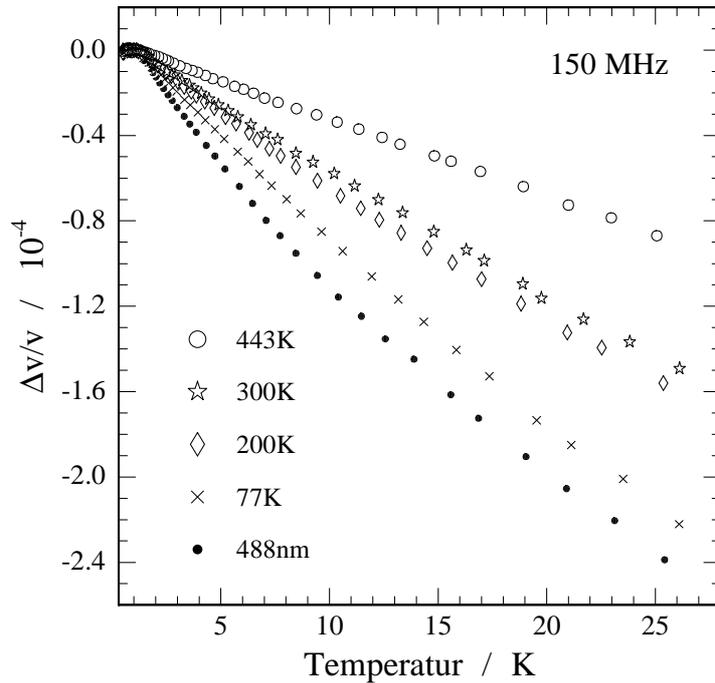


Bild 7.16: Thermische Stabilität der photoinduzierten Schallgeschwindigkeitsänderung bei verschiedenen Temperaturen. Die Probe wurde vor dem Tempern jeweils bei Heliumtemperatur mit 488 nm bis zur Sättigung belichtet.

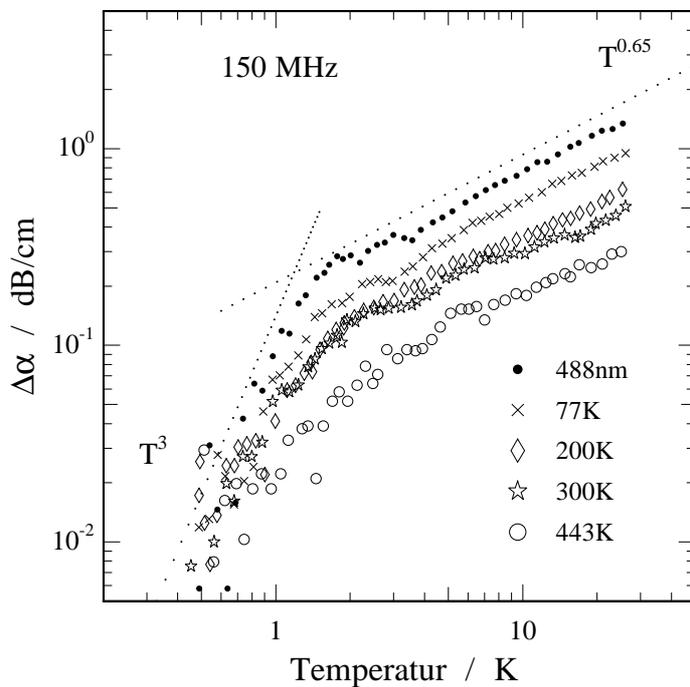


Bild 7.17: Temperaturverlauf der Dämpfung nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Probe wurde vor dem Tempern jeweils bei Heliumtemperatur mit 488 nm bis zur Sättigung belichtet.

7.1.5 Intensitätsabhängige Messungen

Die bisher gezeigten Veränderungen im akustischen Tieftemperaturverhalten wurden mit Lichtintensitäten im Bereich $7 - 30 \text{ mW/cm}^2$ induziert. Auf der Wellenlänge 488 nm des Argon-Ionen-Lasers können Intensitäten bis zu 80 mW/cm^2 erreicht werden. Diese Intensitäten wurden am Ende des Lichtleiters gemessen, d.h. Verluste bei der Einkoppelung

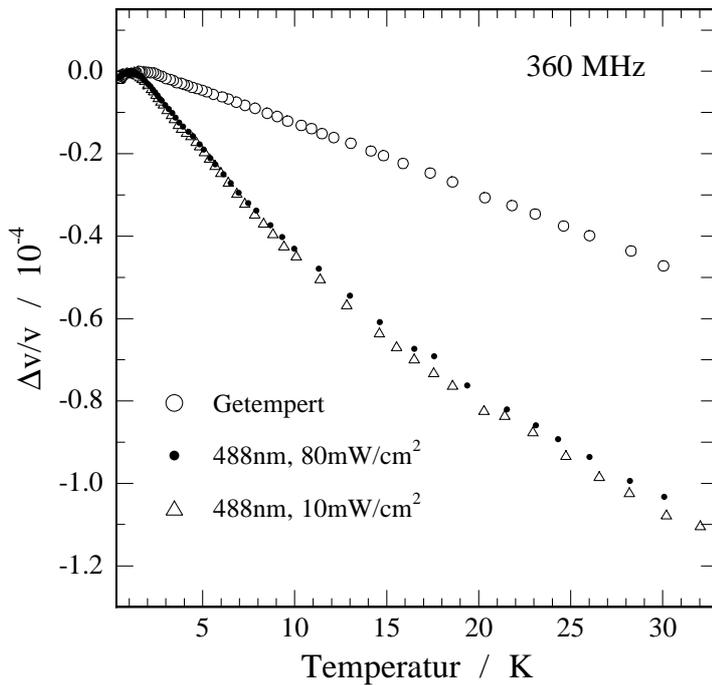


Bild 7.18: Schallgeschwindigkeitsmessung vor und nach Sättigungsbelichtung bei hohen Intensitäten und einer Wellenlänge von 488 nm. Die Probe ist 340 nm dick. Eine anschließende Belichtung bei geringen Intensitäten ergibt keine weiteren Änderungen.

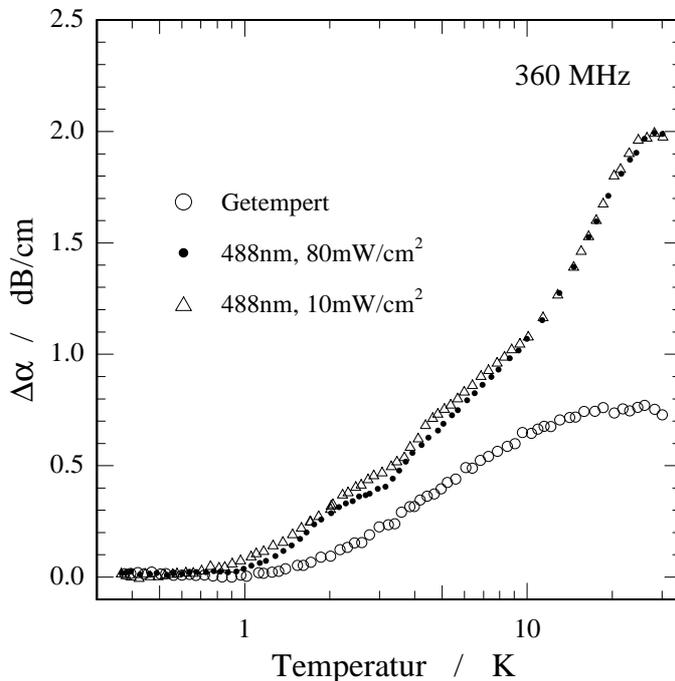


Bild 7.19: Dämpfungsmessung vor und nach Sättigungsbelichtung bei hohen Intensitäten und einer Wellenlänge von 488 nm. Die Probe ist 340 nm dick. Eine anschließende Belichtung bei geringen Intensitäten ergibt keine weiteren Änderungen.

des Laserlichts in die Faser, bzw. an den Verbindungen zum Kryostaten sind bereits inbegriffen. Ziel war es herauszufinden, ob die gemessenen Effekte intensitätsabhängig sind. Die Bilder 7.18 und 7.19 zeigen die licht-induzierten Effekte nach einer Belichtung bei 80 mW/cm² eines 340 nm dicken As₂S₃-Films. Der Verlauf der Schallgeschwindigkeit zeigt wenig Unterschiede zu den Messungen nach Belichtungen bei geringeren Intensitäten.

Die Dämpfung ist nach der Belichtung etwa um einen Faktor 2-3 erhöht. Anschließendes Belichten mit geringen Intensitäten bringt sowohl in der Schallgeschwindigkeit als auch der Dämpfung keine weiteren Veränderungen.

7.1.6 Messungen zum Photobleaching

Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben werden durch Belichtung von amorphem As_2S_3 mit Licht der Energie der Bandlücke ESR-aktive Zentren erzeugt. Parallel dazu tritt in der Mitte der Bandlücke eine erhöhte optische Absorption auf. Beide licht-induzierte Effekte lassen sich durch Licht im Bereich der erhöhten Absorption, d.h. bei Lichtwellenlängen im Bereich 800 – 1000 nm, wieder rückgängig machen, was in der Literatur als Photobleaching bezeichnet wird. Ziel der in diesem Abschnitt gezeigten Messungen war es, zu prüfen, ob auch im Falle der licht-induzierten elastischen Tieftemperaturveränderungen etwas vergleichbares zum Photobleaching existiert. Die Probenfilme wurden dazu zunächst mit Licht der Energie der Bandlücke bestrahlt, bis die elastischen Veränderungen gesättigt waren. Anschließend wurde der Film dem Licht eines Diodenlasers bei einer Wellenlänge von 890 nm ausgesetzt.

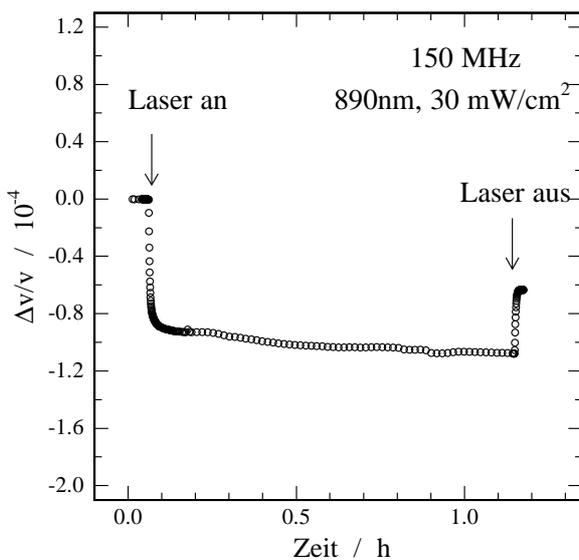


Bild 7.20: Schallgeschwindigkeitsmessung an einem $1,3 \mu\text{m}$ dicken Probenfilm während der Belichtung mit einer Wellenlänge von 890 nm. Die Probe war vorher bis zur Sättigung mit 488 nm belichtet worden. Die Messfrequenz beträgt 147 MHz.

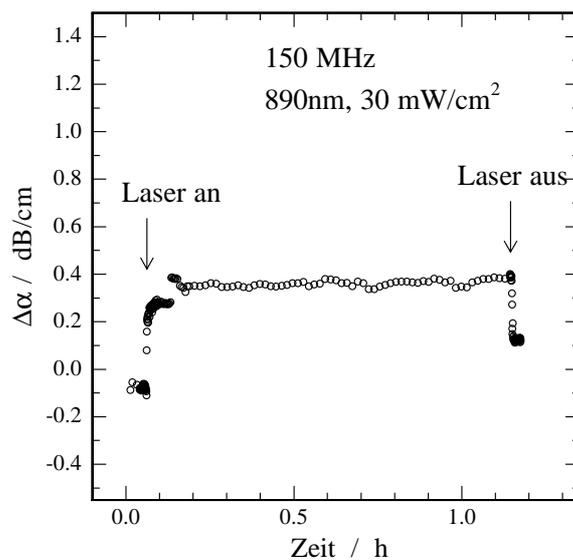


Bild 7.21: Dämpfungsänderung an einem $1,3 \mu\text{m}$ dicken Probenfilm während der Belichtung mit einer Wellenlänge von 890 nm. Die Probe war vorher bis zur Sättigung mit 488 nm belichtet worden. Die Messfrequenz beträgt 147 MHz.

In den Bildern 7.20 und 7.21 sind die Messungen der Schallgeschwindigkeit und der Dämpfung während der Belichtung mit 890 nm gezeigt. Die Veränderungen sind gering und lassen bereits vermuten, dass Licht größerer Wellenlänge die elastischen Veränderungen nicht zurücksetzt.

Die Temperaturabhängigkeiten der Schallgeschwindigkeit und Dämpfung in den Bildern 7.22 und 7.23 unterstreichen dies noch einmal. Man erkennt innerhalb der Schwan-

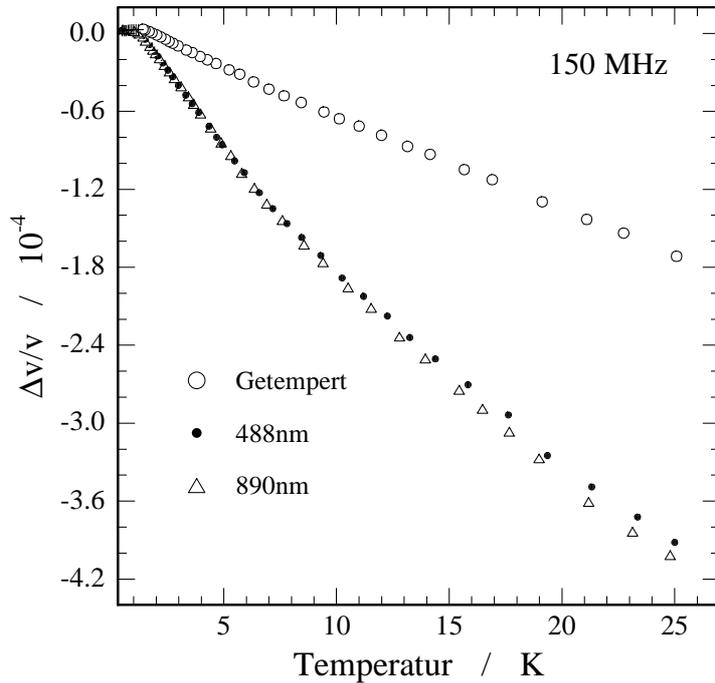


Bild 7.22: Schallgeschwindigkeitsmessung nach Sättigungsbelichtung bei einer Wellenlänge von 488 nm und nach anschließender Belichtung mit 890 nm. Die Probe ist $1,3 \mu\text{m}$ dick.

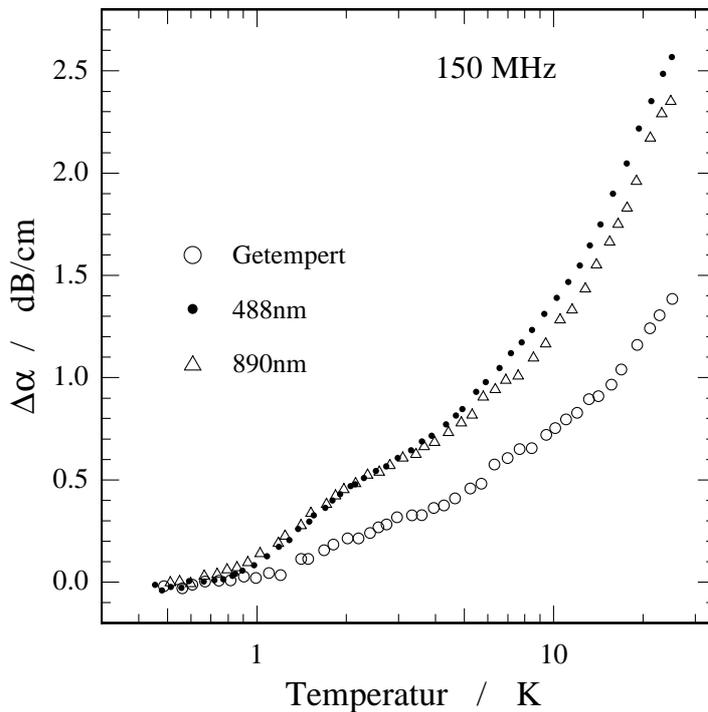


Bild 7.23: Dämpfungsmessung nach Sättigungsbelichtung bei einer Wellenlänge von 488 nm und nach anschließender Belichtung mit 890 nm. Die Probe ist $1,3 \mu\text{m}$ dick.

kungen des Experiments keine wesentlichen Veränderungen gegenüber der Messung vor der Belichtung mit 890 nm, d.h. im elastischen Verhalten gibt es kein Photobleaching.

7.2 Messungen an Arsensulfid/Kupfer-Filmen

Bereits geringe Mengen an Kupfer von etwa 1 % in a-As₂S₃ haben wie in Kapitel 4.4 beschrieben deutliche Auswirkungen auf die licht-induzierte Änderung der Bandlücke. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen an (As_{0,4}S_{0,6})_{1-x}(Cu)_x-Filmen sollen die Frage nach dem Einfluss des Kupfers auf die akustischen Tieftemperatureigenschaften der As₂S₃-Filme und speziell auf die licht-induzierten Veränderungen beantworten.

7.2.1 Messung des Photodarkenings bei Raumtemperatur

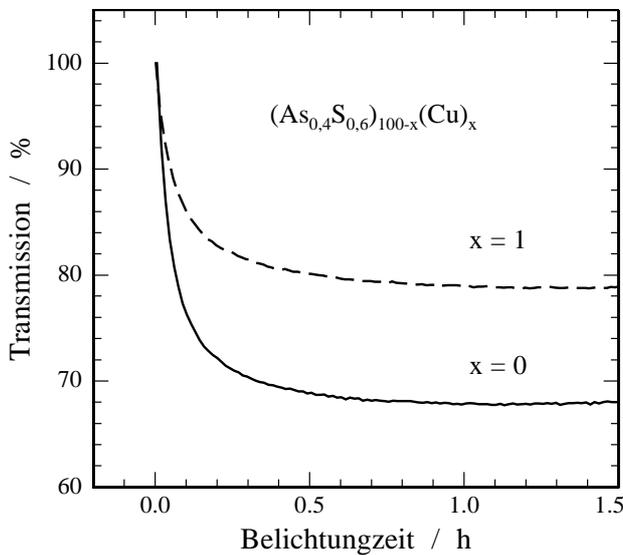


Bild 7.24: Vergleich der optischen Transmissionen durch einen getemperten, reinen As₂S₃-Film und einen getemperten Film der Zusammensetzung (As_{0,4}S_{0,6})₉₉(Cu)₁ bei Raumtemperatur. Beide Filme haben etwa die Dicke von 800 nm. Belichtet wurde mit 514,5 nm.

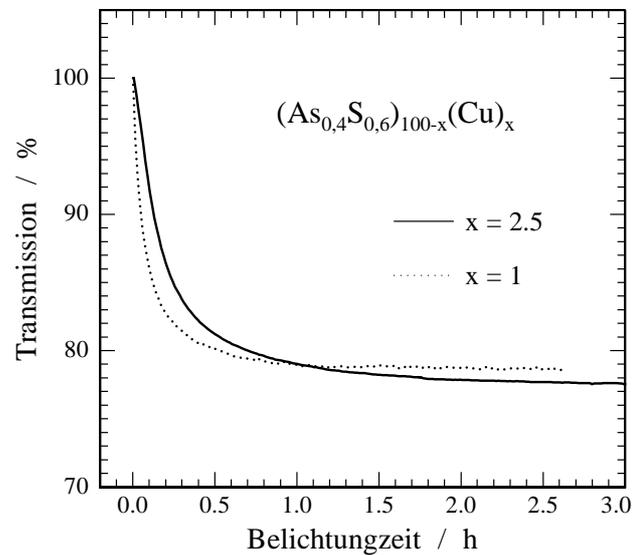


Bild 7.25: Optische Transmission zweier getemperteter Probenfilme der Zusammensetzung (As_{0,4}S_{0,6})₉₉(Cu)₁ und (As_{0,4}S_{0,6})_{97,5}(Cu)_{2,5} bei Raumtemperatur. Beide Filme haben etwa die Dicke von 800 nm. Belichtet wurde mit 514,5 nm.

Bild 7.24 zeigt die Wirkung von 1 % Kupfer auf das Photodarkening bei Raumtemperatur. Gemessen wurde die Transmission von Licht der Wellenlänge 514,5 nm durch ein getempertes Film/Substrat-System in Abhängigkeit der Belichtungszeit. Der Laserstrahl wurde zu diesem Zweck abgeschwächt und auf etwa 2 mm Durchmesser aufgeweitet. Der Anstieg der optischen Absorption während der Belichtung bis zur Sättigung ist im Falle des mit Kupfer versetzten Probenfilms deutlich kleiner. Beide etwa 800 nm dicken Probenfilme wurden mehrmals bei verschiedenen Lichtintensitäten vermessen. Es zeigte sich im Bereich 10 – 100 mW/cm² keine Abhängigkeit des Sättigungswerts von der Intensität. Der Versuch durch Erhöhung der Kupferkonzentration im Film das Photodarkening noch stärker zu unterdrücken zeigte keine Wirkung, wie man Bild 7.25 entnehmen kann. Es zeigt eine Messung an einem (As_{0,4}S_{0,6})_{97,5}(Cu)_{2,5}-Film. Zum Vergleich ist nocheinmal

das Verhalten eines $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ -Films gezeigt. Kein wesentlicher Unterschied im Sättigungswert ist zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, das $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Filme im Bereich $x = 1$ und 2,5 unabhängig von der Intensität ein um $(33 \pm 3) \%$ reduziertes Photodarkening bei Raumtemperatur zeigen.

7.2.2 Akustische Messungen bei tiefen Temperaturen

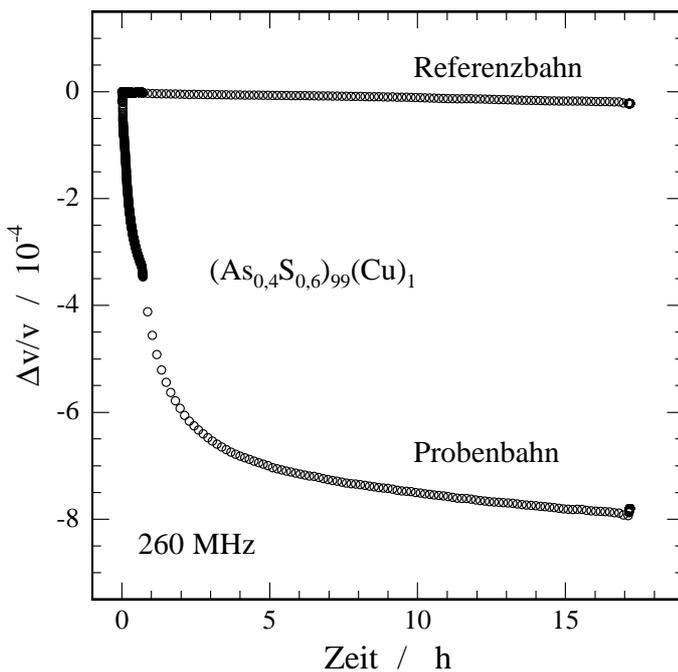


Bild 7.26: Änderung der relativen Schallgeschwindigkeit während einer Belichtung eines 350 nm dicken Probenfilmes der Zusammensetzung $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ mit Licht der Wellenlänge 488 nm. Zum Vergleich ist die Messung der Referenzbahn aufgetragen.

Bild 7.26 zeigt eine Messung der Schallgeschwindigkeit während der Belichtung mit Licht der Wellenlänge 488 nm. Die Zusammensetzung des 400 nm dicken Probenfilmes sollte nach der Analyse der XPS-Daten $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ sein. Gemessen wurde bei einer Frequenz von 260 MHz. Deutlich zeigt sich wieder die Verringerung der elastischen Konstanten des Films unter dem Einfluss des Lichts. Die Änderungen der Rayleighgeschwindigkeit sind aufgrund der niedrigeren Messfrequenz mit 8×10^{-4} geringer als im Falle der reinen As_2S_3 -Probe (siehe Bild 7.3).

In den Bildern 7.27 und 7.28 sind die akustischen Eigenschaften des Probenfilmes nach der in Bild 7.26 gezeigten Belichtung präsentiert. Die Änderung der Steigung der Schallgeschwindigkeit bei 6 K liegt mit einem Faktor 2,7 etwas unter den Effektstärken an Proben ohne Kupfer. Das Maximum der Schallgeschwindigkeit befindet sich, wie in Bild 7.29 zu sehen, im getemperten Zustand bei etwa $T_{\text{max}} = 1,4 \text{ K}$ und wird durch das Belichten um 16 % zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Unterhalb T_{max} sieht man eine lichtinduzierte Änderung der Steigung um einen Faktor 1,8. Die Dämpfungsdaten vor und nach der Belichtung skalieren etwa mit einem Faktor 2,9.

Anhand einer zweiten Kupfer-Probe sollten die Befunde nochmals überprüft werden. Die Kupferkonzentration wurde dazu etwa verdoppelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Bildern 7.30 und 7.31 gezeigt. Die Änderung der Steigung bei 6 K ist mit einem Faktor

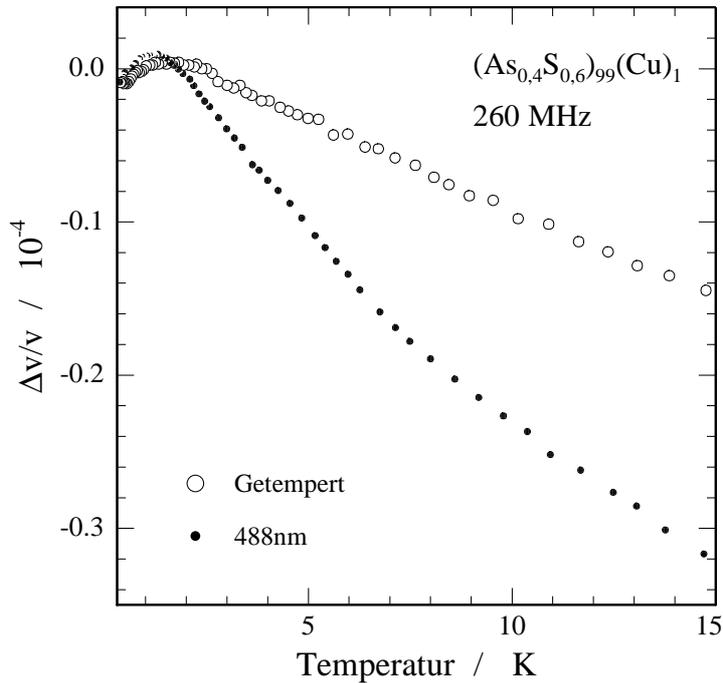


Bild 7.27: Messung der Schallgeschwindigkeitsänderung vor und nach einer Sättigungsbelichtung mit 488 nm bei 260 MHz. Der Probenfilm der Zusammensetzung $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ hat die Dicke 350 nm.

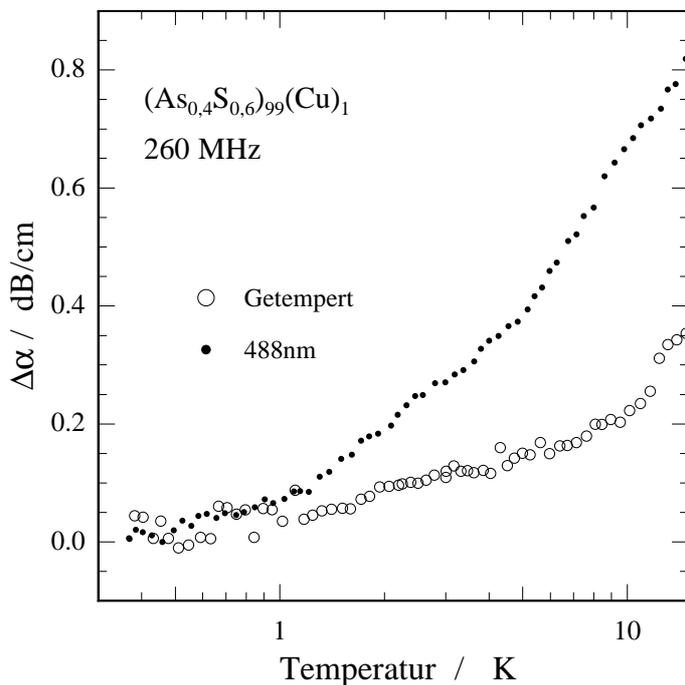


Bild 7.28: Messung der Dämpfungssänderung vor und nach einer Sättigungsbelichtung mit 488 nm bei 260 MHz. Der Probenfilm der Zusammensetzung $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ hat die Dicke 350 nm.

3,6 sogar größer, als sie in Proben ohne Kupfer gemessen wurden. In der Dämpfung erhält man eine Erhöhung um einen Faktor 3 unterhalb 5 K. Bei höheren Temperaturen ist der Faktor deutlich größer. Es bleibt noch zu erwähnen, dass in der Temperaturabhängigkeit der Dämpfung durch die Beimengung des Kupfers keine signifikanten Veränderungen gegenüber den Proben ohne Kupfer beobachtet wurden (siehe Bild 7.32).

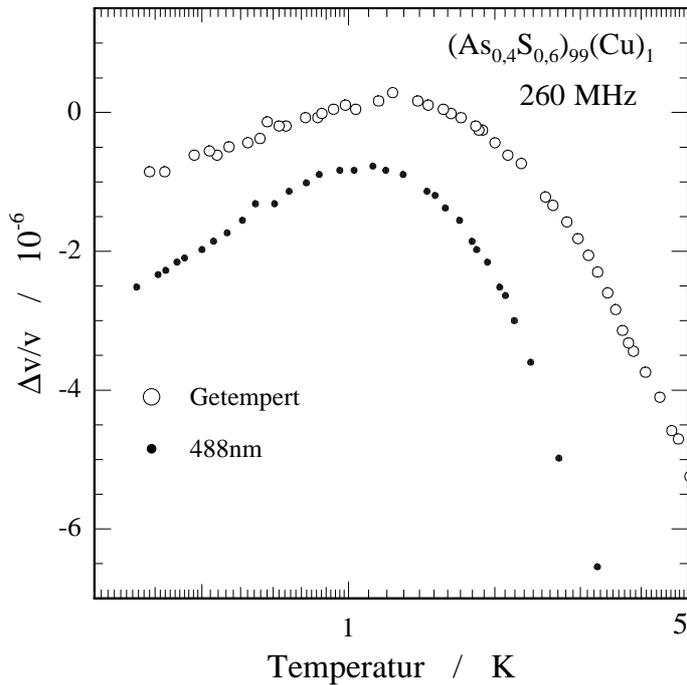


Bild 7.29: Detaillierte Darstellung des Maximums der Schallgeschwindigkeit eines $(As_{0,4}S_{0,6})_{99}(Cu)_1$ -Films auf einer logarithmischen Temperaturskala. Das Maximum wird durch die Belichtung um etwa 16 % zu tieferen Temperaturen verschoben.

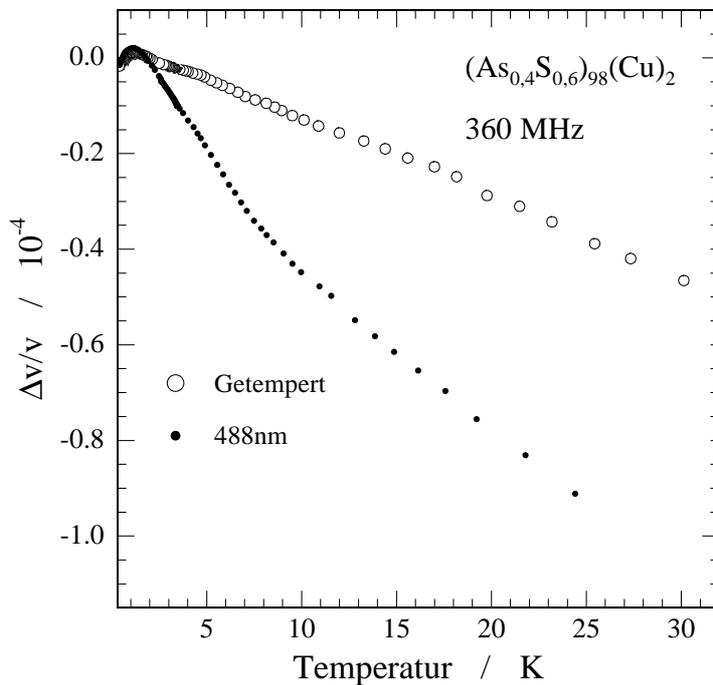


Bild 7.30: Messung der Schallgeschwindigkeitsänderung vor und nach einer Sättigungsbilichtung mit 488 nm bei 360 MHz. Der Probenfilm der Zusammensetzung $(As_{0,4}S_{0,6})_{98}(Cu)_2$ hat die Dicke 300 nm.

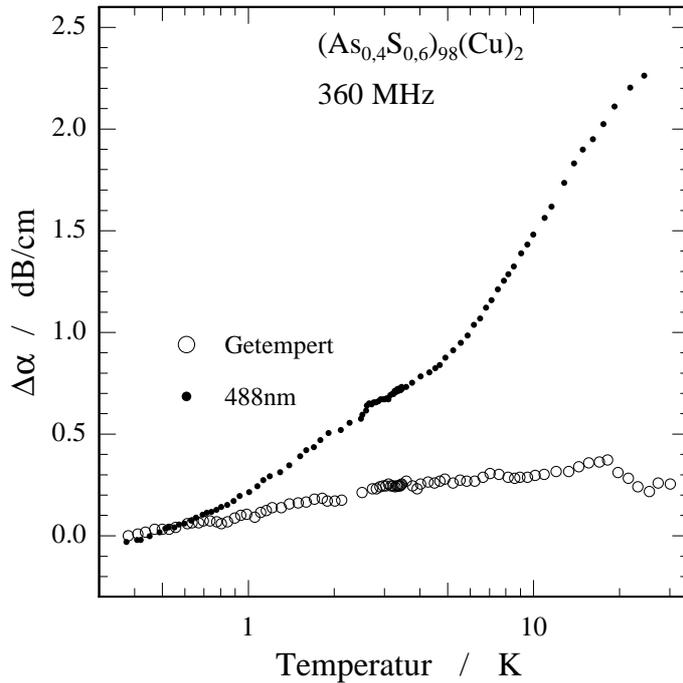


Bild 7.31: Messung der Dämpfungssänderung vor und nach einer Sättigungsbelichtung mit 488 nm bei 360 MHz. Der Probenfilm der Zusammensetzung $(As_{0.4}S_{0.6})_{98}(Cu)_2$ hat die Dicke 300 nm.

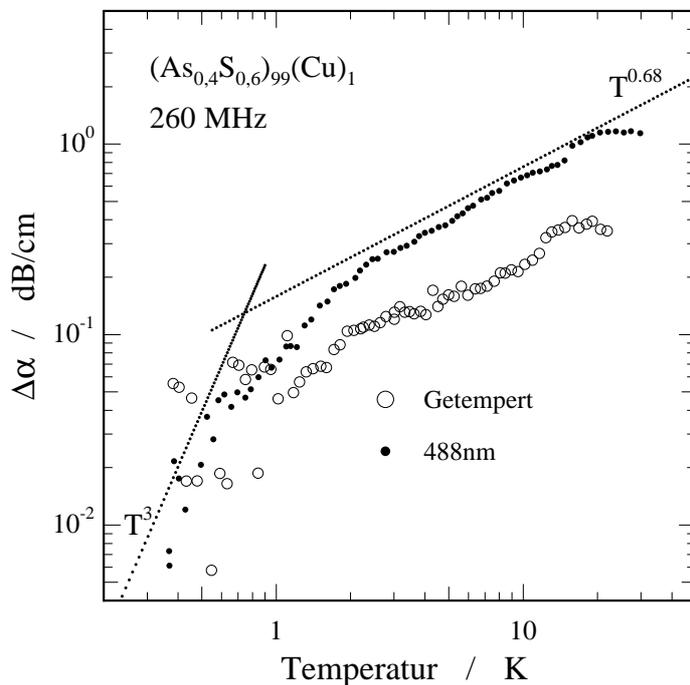


Bild 7.32: Doppeltlogarithmische Darstellung der Dämpfungsänderung vor und nach einer Sättigungsbelichtung mit 488 nm. Der Film hat die Zusammensetzung $(As_{0.4}S_{0.6})_{99}(Cu)_1$.

8. Diskussion

8.1 Messungen an Arsensulfid-Filmen

8.1.1 Änderung der elastischen Konstanten während der Belichtung

In Bild 7.3 ist die relative Änderung der Phasengeschwindigkeit der Reighleighwelle während der Belichtung gezeigt. Sie beträgt $1,2 \times 10^{-3}$ für einen As_2S_3 -Film der Dicke 340 nm bei einer Messfrequenz von 360 MHz.

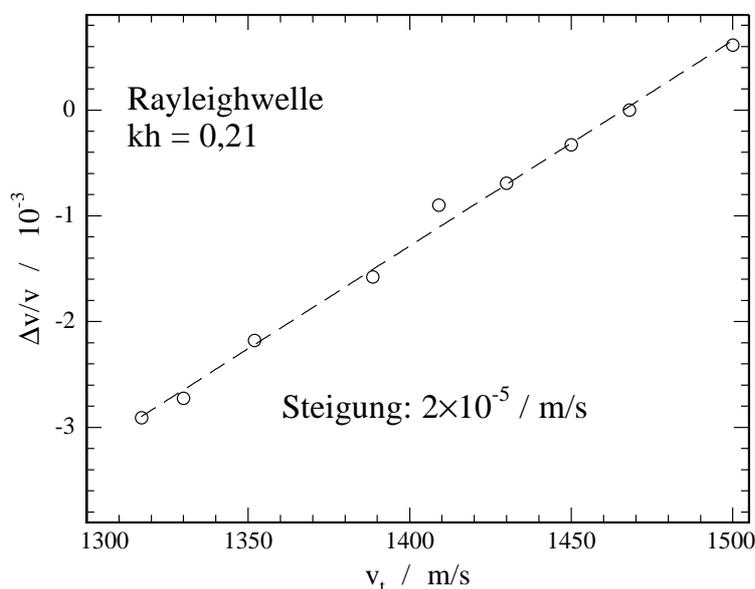


Bild 8.1: Simulation der Änderungen der Rayleighgeschwindigkeit bei Änderung der elastischen Konstanten des Filmmaterials. Das Verhältnis $\hat{v}_1 = 1,8 \hat{v}_t$ ist dabei konstant gehalten.

Mithilfe der Beziehung (5.11) kann die Änderung der elastischen Konstanten des Filmmaterials abgeschätzt werden. Das Verhältnis $\hat{v}_1 = 1,8 \hat{v}_t$ bei tiefen Temperaturen ist bekannt [74], und man erhält somit

$$\Delta \hat{v}_t = \frac{\Delta v_R}{v_R} \left(\frac{1,4 \omega u_1^2}{W} k h \hat{\rho} \hat{v}_t \right)^{-1} \quad (8.1)$$

Die Grösse $\omega u_1^2/W$ kann durch Simulation mithilfe des Programms "Wellen" bestimmt werden [75]. Bild 8.1 zeigt die relative Änderung der Rayleighgeschwindigkeit bei verschiedenen transversalen Schallgeschwindigkeiten \hat{v}_t des Filmmaterials. Das Verhältnis $\hat{v}_1 = 1,8 \hat{v}_t$ wurde dabei stets eingehalten. Die Linearität mit \hat{v}_t , und damit die Gültigkeit von (8.1), ist der Simulation zu entnehmen. Der Nullpunkt der Ordinate ist auf den

unbelichteten Wert bei $\hat{v}_t = 1470 \text{ m/s}$ [74] gesetzt. Die relative Rayleighgeschwindigkeitsänderung von $1,2 \times 10^{-3}$ entspricht demnach einer Verringerung der transversalen Schallgeschwindigkeit um etwa $(-61 \pm 9) \text{ m/s}$, d.h. einer relativen Schallgeschwindigkeitsänderung des Filmmaterials von $(-4,1 \pm 0,7) \%$. Bei der Abschätzung des Fehlers wurden neben der Ungenauigkeit der Filmdickenmessung die Schwankungen von $\Delta f/f$ bei Belichtungsmessungen unter identischen Bedingungen an derselben Probe berücksichtigt. Letztere betragen rund $\pm 10 \%$. Setzt man $\hat{\rho} = 3,2 \text{ g/cm}^{-3}$ und $\hat{v}_t = 1470 \text{ m/s}$ in Beziehung (8.1) ein, erhält man für den $(340 \pm 20) \text{ nm}$ dicken Film bei einer Messfrequenz von 360 MHz für $\omega u_1^2/W$ den Wert $1,4 \times 10^{-11}$.

Dass die Änderungen der Schallgeschwindigkeit des Filmmaterials unter Lichteinfluss so drastisch ausfallen, lässt sich durch die gleichzeitig auftretende Volumenzunahme erklären, die die Bindungskräfte im Material im Mittel schwächen. Dabei werden sich die Komponenten c_{11} und c_{44} der elastischen Konstante verringern. Bei Raumtemperatur beträgt die Volumenzunahme durch Belichtung etwa $0,7 \%$ [45] [76] und nimmt bis zu Belichtungstemperaturen von 10 K etwa um einen Faktor 4 zu [44]. Deshalb zeigen bei Raumtemperatur belichtete, getemperte As_2S_3 -Filme "nur" eine relative Schallgeschwindigkeitsänderung von etwa -2% [39]. Gesetzt den Fall, dass der Grüneisenparameter $\gamma = 1,69$ gemessen an massivem As_2S_3 -Glas bei 4 K [77] auf den ausgeheilten Film übertragbar ist, erwartet man mit der Beziehung $\Delta \hat{v}/\hat{v} = -\gamma \Delta V/V$ für Volumenänderungen von etwa $2,8 \%$ Schallgeschwindigkeitsänderungen von $-4,7 \%$.

Nimmt man an, dass die geringen Mengen an Kupfer den Absolutwert der Schallgeschwindigkeit nicht wesentlich verändern, kann wie im Falle des reinen As_2S_3 die relative Änderung der transversalen Schallgeschwindigkeit während der Belichtung mithilfe des Wertes $\omega u_1^2/W = 1,4 \times 10^{-11}$ abschätzen werden. Die relative Änderung der Rayleighgeschwindigkeit von 8×10^{-4} (siehe Bild 7.26) entspricht einer Verringerung der transversalen Schallgeschwindigkeit um $(54 \pm 8) \text{ m/s}$, was einer relativen Schallgeschwindigkeitsänderung des Filmmaterials von rund $(-3,7 \pm 0,5) \%$ entspricht. Sie fällt damit um $0,4 \%$ geringer aus als bei reinen As_2S_3 -Filmen. Der Unterschied ist aufgrund des Fehlers jedoch nicht signifikant.

8.1.2 Mittelung über viele Messungen

Die in Bild 8.2 gezeigten Messungen der Dämpfung bei tiefen Temperaturen sind jeweils nach dem Tempern an ein und derselben Probe durchgeführt worden. Getempert wurde wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben eine Stunde lang bei 443 K. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven willkürlich gegeneinander verschoben. Sie zeigen, daß die Dämpfung nicht vollständig reproduzierbar ist. Die Probe war vor den gezeigten Messungen bereits einmal belichtet worden, sodass angenommen werden kann, dass die in Kapitel 4.2 über Probenpräparation erwähnten irreversiblen Polymerisationsprozesse abgeschlossen waren und nicht als Grund für die große Streuung in Frage kommen. Die Kurven zeigen bis etwa 10 K einen monotonen Anstieg der Dämpfung mit der Temperatur und bei höheren Temperaturen mindestens ein Maximum. Die Steilheit des Anstiegs, sowie die Temperatur bei der das Maximum erreicht wird, variiert jedoch erheblich. Bei höheren Temperaturen schwanken die Werte noch stärker. Es lag die Vermutung na-

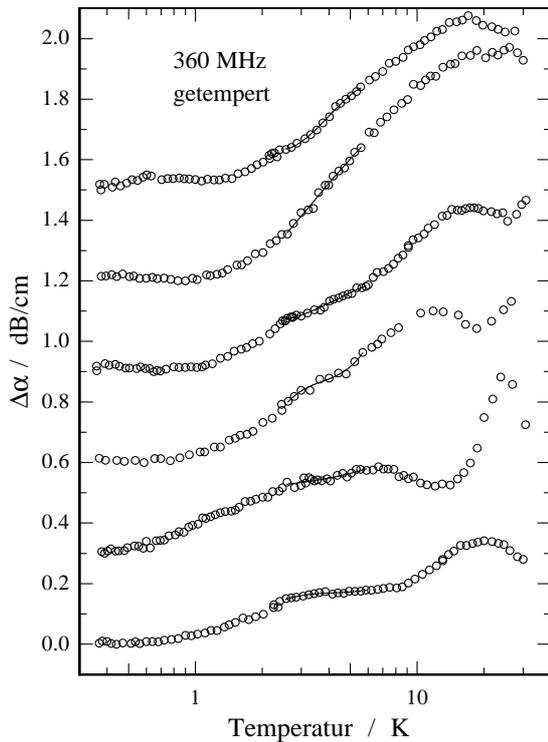


Bild 8.2: Verlauf der Dämpfung mit der Temperatur eines 340 nm dicken, getemperten Probenfilms in verschiedenen Kühlläufen. Die Kurven sind aus Übersichtsgründen horizontal gegeneinander verschoben.

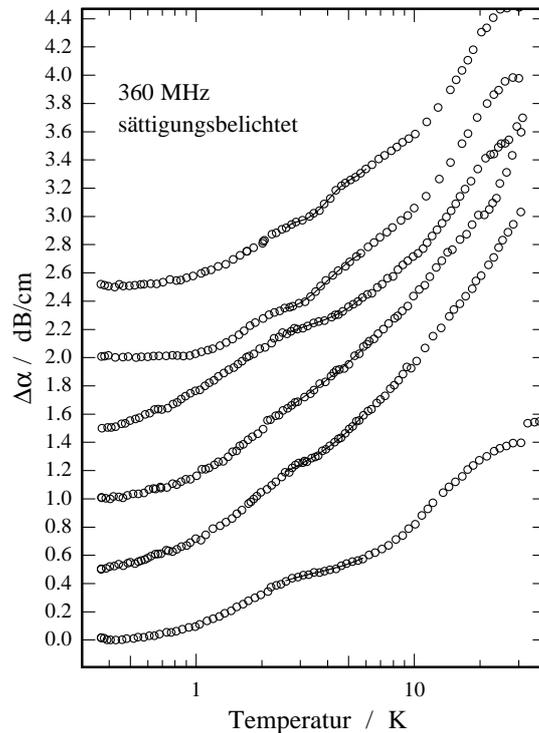


Bild 8.3: Verlauf der Dämpfung mit der Temperatur eines 340 nm dicken, sättigungsbelichteten Probenfilms in verschiedenen Kühlläufen. Die Kurven sind aus Übersichtsgründen horizontal gegeneinander verschoben.

he, dass die starken Schwankungen in der Dämpfung von Details in der Durchlasskurve herrühren: Bei der Regelung der Frequenz während der Messung würden letztere sich in den Dämpfungswerten niederschlagen. Die in Bild 8.4 gezeigte Testmessung widerlegt diese Vermutung. Sie zeigt zwei Dämpfungsmessungen der getemperten Probe einmal mit Regelung und einmal bei konstanter Frequenz. Die Übereinstimmung ist gut, und die Reproduzierbarkeit der Dämpfung innerhalb eines Kühllaufs somit gegeben. Entscheidend für die verschiedenen Verläufe der Dämpfungskurven scheint der Temperprozess bzw. das anschließende Abkühlen zu sein.

Tabelle 8.1:

Gemittelte Dämpfungsdaten, Filmdicke: 340 nm, Frequenz: 360 MHz			
	getempert	sättigungsbelichtet	Faktor
$\Delta\alpha$ bei 3 K / dB/cm	$0,20 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,14$	$3,0 \pm 0,5$
Exponent für $T > 2$ K	$0,61 \pm 0,07$	$0,63 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,2$

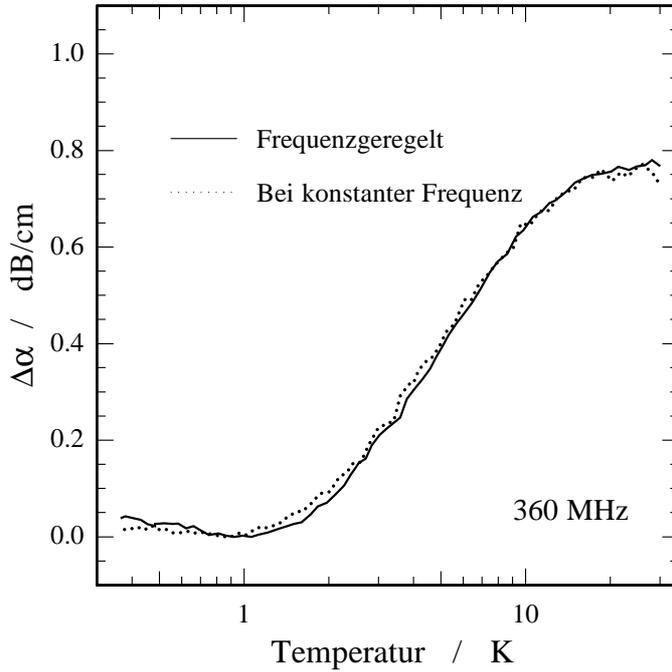


Bild 8.4: Messungen der Dämpfung innerhalb eines Kühlbaus bei geregelter Frequenz und bei konstanter Frequenz im Vergleich. Die Probe war im getemperten Zustand.

Um einen verlässlicheren Wert für die Dämpfungsänderung zu erhalten, wurden die Daten jeweils im Bereich 2 bis 5 K durch ein Polynom 3. Grades angenähert und $\Delta\alpha$ bei 3 K ausgewertet. Aus den erhaltenen Werten wird anschliessend das arithmetische Mittel gebildet. Dasselbe können wir für die in Bild 8.3 gezeigten Daten der Dämpfung nach Belichtung bis zur Sättigung mit Licht der Energie der Bandlücke machen. Die Ergebnisse der Mittelungen und die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die entsprechenden Daten der relativen Schallgeschwindigkeit sind in den Bildern 8.5 und 8.6 dargestellt. Sie wurden im linearen Bereich zwischen 3 und 6 K gefittet, um die dortige Steigung zu ermitteln. Außerdem wurde die relative Schallgeschwindigkeit zwischen dem Maximum bei grob 1 K und der willkürlich gewählten Temperatur von 25 K ausgewertet. Aus den Schallgeschwindigkeitsdaten unterhalb 5 K in Bild 8.7 und 8.8 wurde die Lage des Maximums sowie die Steigung unterhalb 1 K im getemperten und belichteten Zustand ermittelt. Die Ergebnisse der Mittelungen sind in folgender Tabelle gezeigt:

Tabelle 8.2:

Schallgeschwindigkeitsdaten von As_2S_3 , Filmdicke: 340 nm, Frequenz: 360 MHz			
	getempert	sättigungsbelichtet	Faktor
Steigung (5 K)/ K^{-1}	$(-1,8 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$(-5,9 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	$3,3 \pm 0,4$
$\frac{\Delta v}{v}$ (1 – 25 K)	$(-4,4 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(-10,3 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	$2,3 \pm 0,2$
Steigung($T < 1$ K)/ $\ln(T)$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	$1,9 \pm 0,5$
Maximum /K	$1,32 \pm 0,25$	$1,04 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,12$

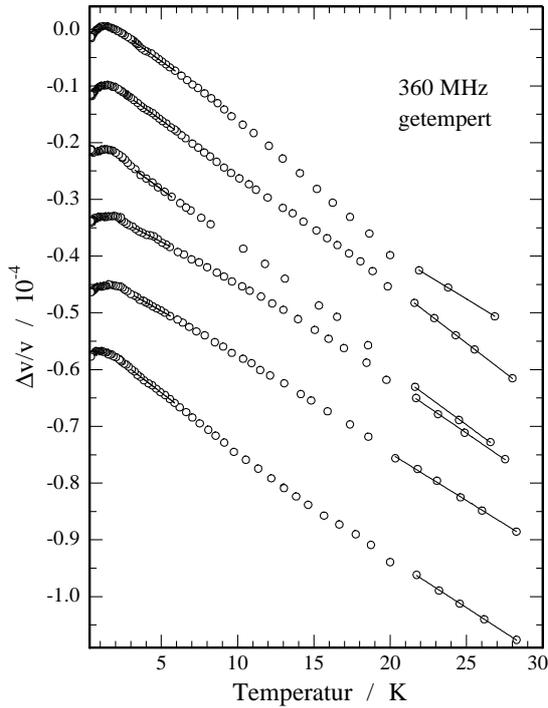


Bild 8.5: Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung mit der Temperatur eines 340 nm dicken, getemperten Probenfilms in verschiedenen Kühlläufen. Die Kurven sind aus Übersichtsgründen gegeneinander verschoben.

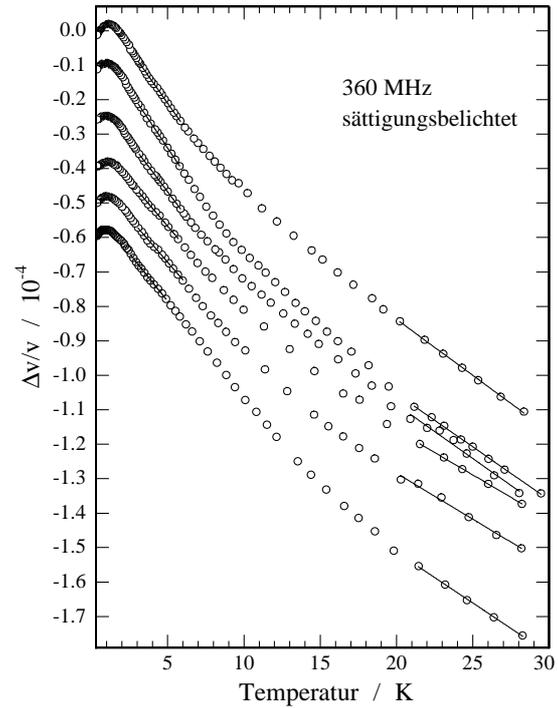


Bild 8.6: Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung mit der Temperatur eines 340 nm dicken, sättigungsbelichteten Probenfilms in verschiedenen Kühlläufen. Die Kurven sind aus Übersichtsgründen gegeneinander verschoben.

Bei der Bestimmung der Änderung wurde jeweils der getemperte und belichtete Zustand der Probe innerhalb desselben Kühllaufs verglichen. Der Fehler des Änderungsfaktors ist deshalb wesentlich geringer als derjenige, den man unter Berücksichtigung der beiden Fehler der gemittelten Werte im getemperten und belichteten Zustand erhält.

8.1.3 Vergleich mit Vorhersagen des Modells der weichen Potentiale

Die Messungen 7.5 und 7.6 sind nach der Statistik im vorherigen Abschnitt, sowohl die Dämpfung als auch die relative Schallgeschwindigkeitsänderung betreffend, sehr nahe an den Mittelwerten, d.h. wir können sie stellvertretend für viele Messungen analysieren. Nach Bild 7.8 erhält man zu hohen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit der Dämpfung von etwa $T^{0,63}$. Wenn wir diesen Bereich thermisch aktivierten Relaxationsprozessen in Zwei-Niveau-Systemen zuordnen, erfolgt der Übergang von der Ein-Phonon-Relaxation zur thermisch aktivierten zwischen 1,2 und 2,0 K. Nach der Beziehung (3.30) des Theorieteils können wir damit die charakteristische Energieeinheit W des Modells der weichen Potentiale bestimmen. Man erhält $W/k_B \approx (2,4 \pm 0,7)$ K. Zum Vergleich: Aus Messungen der spezifischen Wärme am massiven Glas wurden Werte im Bereich 1,2 bis 1,9 K ermittelt [13]. Vibrating-Reed-Messungen an getemperten As_2S_3 -Filmen hingegen ergaben

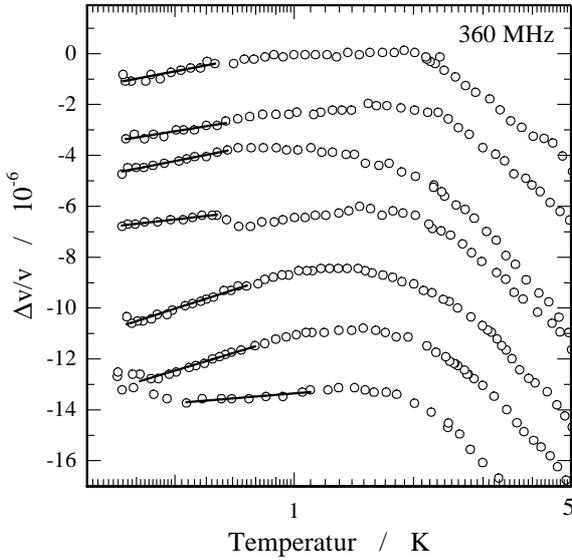


Bild 8.7: Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung bei tiefen Temperaturen eines 350 nm dicken, getemperten Probenfilms in verschiedenen Kühlläufen. Die Kurven sind aus Übersichtsgründen gegeneinander verschoben.

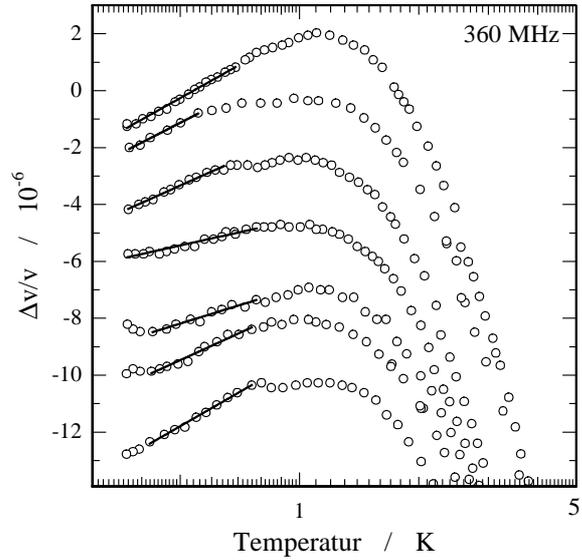


Bild 8.8: Verlauf der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung bei tiefen Temperaturen nach Belichtung bis zur Sättigung in verschiedenen Kühlläufen. Die Kurven sind aus Übersichtsgründen gegeneinander verschoben.

größere Werte zwischen 2 und 2,5 K [78]. Man könnte daraus schließen, dass die akustisch aktiven weichen Potentiale überdurchschnittliche große Werte W besitzen.

Zur Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit sollten demnach bei Temperaturen oberhalb ($3,0 \pm 0,7$) K Einmuldenpotentiale beitragen: Die dominanten thermischen Phononen besitzen dann ausreichend Energie, um Übergänge zwischen den Energieniveaus der Einmuldenpotentiale zu generieren, deren Energieabstände etwa $3W$ betragen. Die Vorhersage für die relative Schallgeschwindigkeitsänderung in diesem Temperaturbereich, abgeleitet aus dem Modell der weichen Potentiale, ergibt sich aus den Beiträgen (3.36) der Zwei-Niveau-Systeme und (3.40) der Einmuldenpotentiale. Im Folgenden soll versucht werden, die Daten der Schallgeschwindigkeit mithilfe der Vorhersagen zu fitten, um Werte für C_i zu erhalten. Dazu muss zunächst der Einfluss der weichen Potentiale auf die gemessene Geschwindigkeit der Rayleighwelle diskutiert werden.

Die von der Rayleighwelle im Film erzeugten longitudinalen Verzerrungen $\epsilon_{11} + \epsilon_{33}$ sind im Mittel um einen Faktor drei größer als die transversalen $2\epsilon_{31}$. Dies zeigt die Simulation der Verzerrungen einer Rayleighwelle bei $kh = 0,21$ in Bild 8.9. Da die Ankopplung der weichen Potentiale an die Schallwelle quadratisch von der Verzerrung abhängt, und zusätzlich das ebenfalls quadratisch eingehende longitudinale Deformationspotential γ_l etwa einen Faktor 1,4 größer ist als das transversale, kann in erster Näherung angenommen werden, dass die Änderung der Rayleighgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen lediglich durch die Änderung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit \hat{v}_l des Filmmaterials bestimmt ist. Beziehung (8.1) ist daher für die Umrechnung von Änderungen der Rayleighgeschwindigkeit auf Bulkwerte des Filmmaterials nicht mehr geeignet. Stattdessen

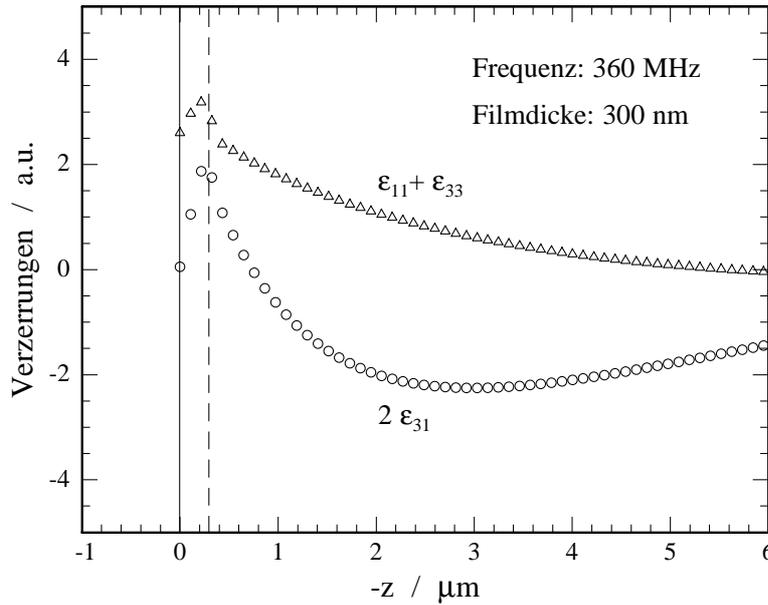


Bild 8.9: Simulation der longitudinalen und transversalen Anteile der Verzerrung einer Rayleighwelle bei tiefen Temperaturen für $kh = 0,21$. Die gestrichelte Linie zeichnet den Übergang zwischen Substrat und Film.

erhält man aus Gleichung (5.11) unter der Bedingung, dass \hat{v}_t konstant bleibt:

$$\Delta\hat{v}_1 = \frac{\Delta v_R}{v_R} \left(\frac{2\omega u_1^2}{W} k h \hat{\rho} \frac{\hat{v}_t^4}{\hat{v}_1^3} \right)^{-1} \quad (8.2)$$

Wiederum kann der Faktor $\omega u_1^2/W$ aus einer Simulation erhalten werden. Dazu wurde nur der longitudinale Anteil des Elastizitätstensors variiert, d.h. nur die Einträge c_{11} und c_{12} , und die Änderung der Rayleighwellengeschwindigkeit simuliert. Das Ergebnis ist in Bild 8.10 gezeigt. Man erhält daraus im getemperten Fall $\omega u_1^2/W = 2,4 \times 10^{-11}$. Setzt man $W/k_B = (2,4 \pm 0,7) \text{ K}$ und $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ erhält man für $kh = 0,21$:

$$\Delta v_R/v_R = -2,0 \times 10^{-2} C_1 (0,6 T + 3,4 T^{0,75}) \quad (8.3)$$

Da W sich während der Belichtung nicht wesentlich ändert und die Korrekturen durch die veränderte Schallgeschwindigkeit gering sind, kann der Fit nach (8.3) sowohl im getemperten als auch im belichteten Zustand durchgeführt werden.

In Bild 8.11 ist das Ergebnis gezeigt. Der Fit ist im Falle des getemperten Zustands zu stark gekrümmt. Für die Daten nach der Belichtung ist die Krümmung hingegen zu schwach. Die aus dem Fit erhaltenen Werte für C_1 sind in Tabelle 8.3 angegeben:

Tabelle 8.3:

Fit nach (8.3) oberhalb 4 K			
	getempert	sättigungsbelichtet	Faktor
C_1	$5,3 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	1,9

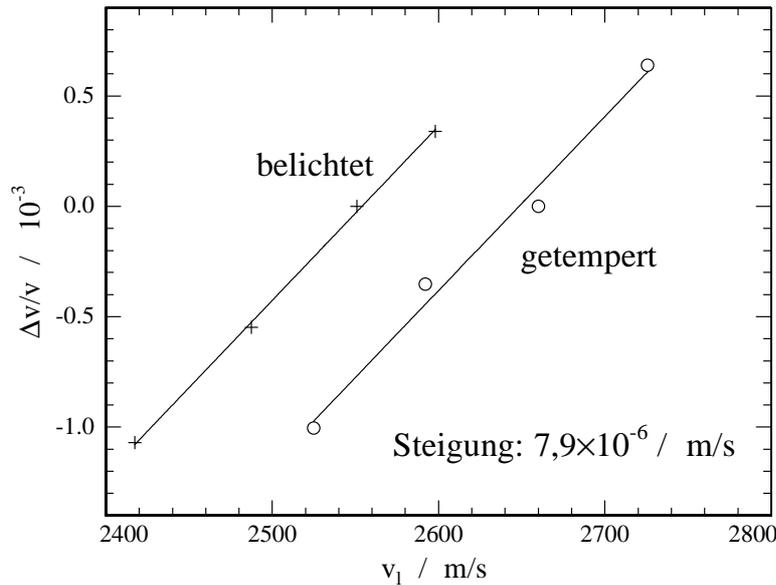


Bild 8.10: Simulation der Änderungen der Rayleighgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen unter der Annahme, dass die transversale elastische Konstante c_{33} konstant bleibt.

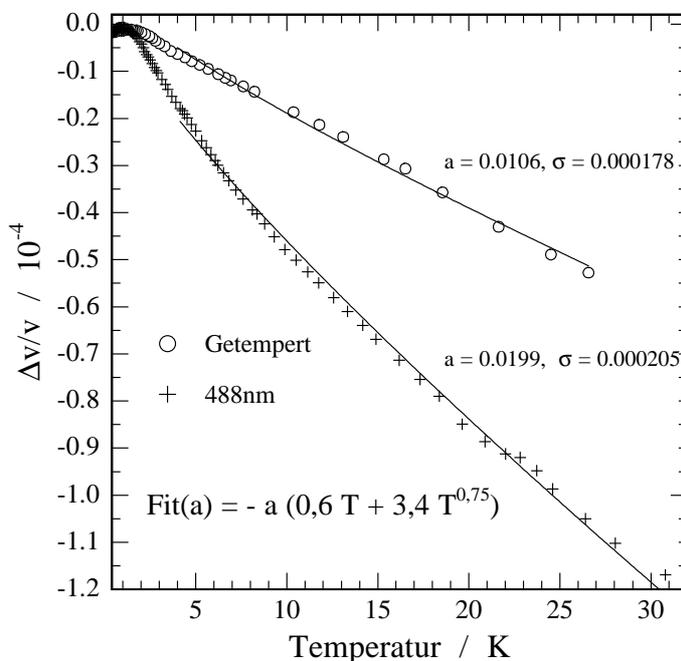


Bild 8.11: χ^2 -Fit der Schallgeschwindigkeitsdaten oberhalb 4 K streng nach dem Modell der weichen Potentiale im getemperten und sättigungsbelichteten Zustand der Probe. Der Fitparameter a vergrößert sich durch die Belichtung um den Faktor 1,9. Der Fehlerabschätzung σ für a entspricht einer Verdoppelung von χ^2 .

Lässt man den Fit erst ab Temperaturen um 7 K beginnen, d.h. für $k_B T \approx 3W$, wird die Übereinstimmung deutlich besser. Die Werte für C_1 in Tabelle 8.3 ändern sich dabei nicht wesentlich. Zum Vergleich: In massiven Gläsern findet man bei Messfrequenzen von 150 MHz einen Wert von $C_1 = 1,6 \times 10^{-4}$ [79]. Aus niederfrequenten akustischen Messungen an aufgedampften und getemperten As_2S_3 -Filmen erhält man $C_t = 1,3 \times 10^{-4}$ [80].

Berücksichtigt man das Verhältnis $\gamma_1^2/\gamma_t^2 \approx 1,7$ der Deformationspotentiale [74] und jenes zwischen longitudinaler und transversaler Schallgeschwindigkeit, entspricht dies einem Wert $C_1 = 6,7 \times 10^{-5}$.

Der Fit streng nach dem Modell der weichen Potentiale lässt sich für alle in den Bildern 8.5 und 8.6 gezeigten Kühlläufe durchführen, und man erhält innerhalb der im vorherigen Abschnitt besprochenen Schwankungen dieselben Ergebnisse. Die mittleren Schwankungen der aus den Fits erhaltenen Änderungsfaktoren für C_1 werden somit auch im Bereich von 10 % liegen.

Für Temperaturen unterhalb des Maximums der Schallgeschwindigkeit bei etwa 1 K erwartet man nach dem Modell der weichen Potentiale aufgrund resonanter Prozesse in Zwei-Niveau-Systemen einen logarithmischen Anstieg der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur. Die Proportionalitätskonstante ist dabei nach (8.3) auch hier durch C_1 gegeben. Rechnet man die gemittelten Werte der Steigungen aus Tabelle 8.2 in C_1 um, erhält folgende Werte:

Tabelle 8.4:

C_1 aus Schallgeschwindigkeit unterhalb 1 K			
	getempert	sättigungsbelichtet	Faktor
C_1	$(7,0 \pm 3,0) \times 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$1,9 \pm 0,5$

Die gemittelten Werte für C_1 unterhalb 1 K liegen somit etwas höher als die durch den Fit der Schallgeschwindigkeit oberhalb 4 K erhaltenen. Betrachtet man jedoch die licht-induzierte Änderung von C_1 , stimmen die Ergebnisse gut überein: Man erhält eine Erhöhung um einen Faktor 1,9.

In den Dämpfungsdaten erwartet man der Theorie nach denselben Faktor, da auch hier alle Beiträge proportional zur Konstante C_1 sind. Die Messungen ergaben jedoch mit $(3,0 \pm 0,5)$ einen signifikant höheren Faktor für die Änderungen der Dämpfung (siehe Tabelle 8.1). Auf diese Diskrepanz wird in Kapitel 8.1.4 näher eingegangen.

Diskussion des Maximums der Schallgeschwindigkeit

Nach Gleichung (3.33) kann aus der Lage des Maximums der Schallgeschwindigkeit die Kopplungskonstante γ abgeschätzt werden, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das Maximum durch die Ein-Phonon-Relaxation der Doppelmuldenpotentiale bestimmt ist. Das Fehlen des logarithmischen Abfalls oberhalb T_{\max} deutet jedoch darauf hin, dass das Einsetzen der Ein-Phonon- von Mehr-Phonon-Prozessen überdeckt sein könnte. In niederfrequenten Messungen bei Frequenzen von 375 Hz beobachtet man das Einsetzen der Mehr-Phonon-Prozesse in der Schallgeschwindigkeit wie in Bild 8.12 bei Temperaturen von etwa 0,7 K. Das Einsetzen sowohl des Raman- als auch des Viel-Phonon-Prozesses sollte aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit ihrer Relaxationszeiten jedoch schwach frequenzabhängig sein. Nimmt man an, dass das Einsetzen der Prozesse durch die Relaxationszeit der schnellsten Systeme bestimmt ist, erhält man die Bedingung $\omega\tau_{\text{arrh}}^{\min} = 1$.

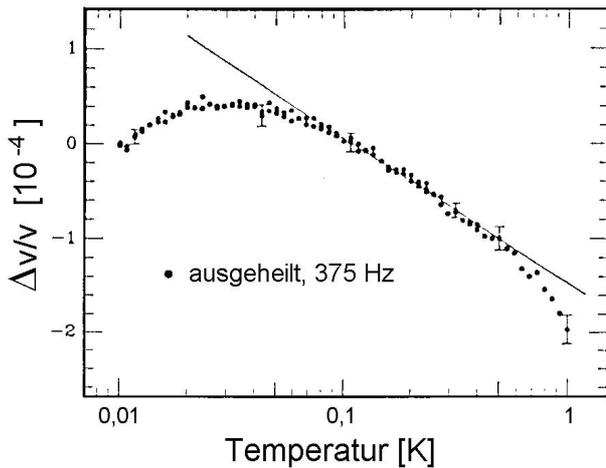


Bild 8.12: Vibrating-Reed-Messung an aufgedampften As_2S_3 -Filmen der Dicke $50 \mu\text{m}$. Die Messfrequenz betrug 375 Hz [80].

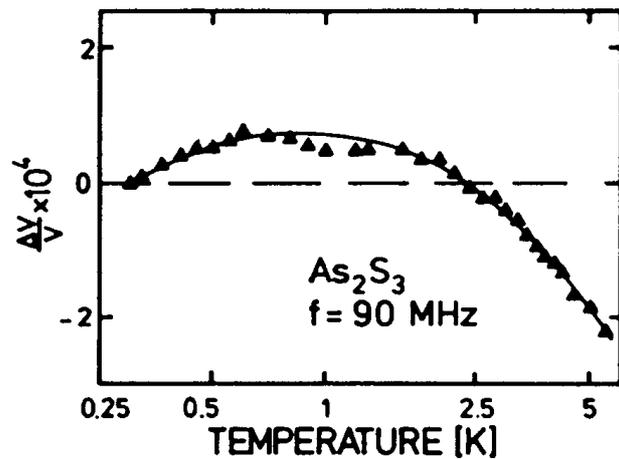


Bild 8.13: Ultraschallmessungen bei 90 MHz an massivem As_2S_3 -Glas unterhalb 5 K [81].

Für den Viel-Phonon-Prozess ergibt sich daraus nach Beziehung (3.26) eine Abhängigkeit der Temperatur T_{arrh} des Einsetzens der Prozesse proportional zu $\ln(\omega)$. Für den Raman-Prozess erhält man entsprechend eine $\sqrt[3]{\omega}$ -Abhängigkeit.

Macht man das Arrheniusverhalten verantwortlich für den verstärkten Abfall der Schallgeschwindigkeit oberhalb 0,7 K in den niederfrequenten Daten, würde man nach der logarithmischen Frequenzabhängigkeit das Einsetzen für Frequenzen von 360 MHz bei $T_{\text{arrh}} \approx 2 \text{ K}$ erwarten (Im Falle der Raman-Prozesse bei noch höheren Temperaturen). Andererseits sollte sich das Maximum der Schallgeschwindigkeit bei 0,03 K aus den niederfrequenten Daten nach Beziehung (3.33) mit $\sqrt[3]{\omega}$ zu höheren Temperaturen schieben. Für Frequenzen von 360 MHz erwartet man es somit bei etwa 3 K. Stattdessen tritt das gemessene Maximum bei 1,3 K auf und bestätigt damit hochfrequente Messungen bei 90 MHz an massivem As_2S_3 -Glas [81], die in Bild 8.13 gezeigt sind. Es ist aus diesen Überlegungen nicht auszuschließen, dass die in dieser Arbeit gemessene Temperatur des Maximums der Schallgeschwindigkeit im wesentlichen von Prozessen höherer Ordnung bestimmt ist. Dass andererseits das Abflachen des resonanten logarithmischen Anstiegs in den Messungen der vorliegenden Arbeit schon bei Temperaturen von etwa 0,7 K beginnt, d.h. deutlich unterhalb den Temperaturen, ab denen Raman- und Viel-Phonon-Prozesse einsetzen sollten, lässt sich schwer erklären.

Nach der Belichtung ist das Maximum der Schallgeschwindigkeit um 20 % zu niedrigeren Temperaturen verschoben, d.h. der Relaxationsprozess, welcher das Maximum ausbildet, ist schneller geworden. Im Falle der arrheniusartigen Relaxation könnte dies bedeuten, dass sich die Barrierenhöhen unter dem Einfluss des Lichtes im Mittel verringern. Man könnte dies grob durch die photoinduzierte Expansion des Materials motivieren, die die Potentiale flacher werden lässt. Andererseits könnten die kürzeren Relaxationszeiten auch durch stärkere Kopplungskonstanten der weichen Potentiale an elastische Verzerrungen nach dem Belichten erklärt werden.

Dichte der weichen Potentiale

Um aus den gemessenen Werten C_1 die Dichte der weichen Potentiale schließen zu können, muss nach Beziehung (3.22) das Deformationspotential γ_1 bekannt sein. Da es aus den im vorherigen Abschnitt genannten Gründen schwierig ist, dieses aus dem Maximum der Schallgeschwindigkeit zu ermitteln, muss bei der Abschätzung der Dichte der weichen Potentiale auf Literaturwerte zurückgegriffen werden. Die niederfrequenten akustischen Messungen ergeben für γ_t den Wert 0,14 eV [80]. Aus dem Verhältnis $\gamma_1^2/\gamma_t^2 \approx 1,7$ nach Messungen von Claytor und Sladek [74] folgt daraus, dass γ_1 etwa 0,18 eV betragen sollte. Man erhält daraus für die beiden Werte C_1 bei hohen und tiefen Temperaturen

Tabelle 8.5:

\bar{P} im getemperten Zustand ($\gamma_1 = 1,8 \text{ eV}$)		
	$T < 1 \text{ K}$	$T > 4 \text{ K}$
$\bar{P} / \text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{45}$	$(1,9 \pm 0,8) \times 10^{45}$

Beide Absolutwerte im getemperten Zustand der Probe liegen in einem Bereich wie sie in niederfrequenten akustischen Experimenten an aufgedampften As_2S_3 -Filmen bereits gefunden wurden [80]. Für massives As_2S_3 -Glas findet man in der Literatur Werte $2 \times 10^{45} \text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$ aus akustischen Messungen [79].

Eine Aussage \bar{P} im belichteten Zustand lässt sich schwer machen, da das Deformationspotential sich licht-induziert ändern könnte. In Tabelle 8.6 ist deshalb lediglich die Änderung des Produkts $\gamma_1^2 \bar{P}$ unter Berücksichtigung der licht-induzierten Änderung der absoluten longitudinalen Schallgeschwindigkeit eingetragen.

Tabelle 8.6:

Änderung von $\gamma_1^2 \bar{P}$		
	$T < 1 \text{ K}$	$T > 4 \text{ K}$
$\frac{(\gamma_1^2 \bar{P})_{\text{bel}}}{\gamma_1^2 \bar{P}}$	$1,7 \pm 0,4$	1,7

Ob während der Belichtung weiche Potentiale erzeugt werden, d.h. \bar{P} sich im wesentlichen ändert, oder ob bereits existierende in einer Weise verändert werden, dass sie stärker an Phononen ankoppeln, kann mithilfe von Oberflächenwellen aufgrund der hohen Messfrequenzen nicht entschieden werden.

8.1.4 Fit für Einfach- und Doppelmuldenpotentiale getrennt

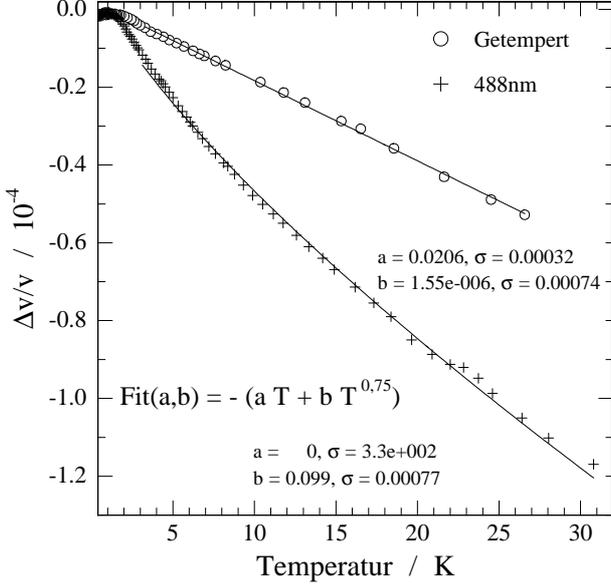


Bild 8.14: χ^2 -Fit der Schallgeschwindigkeitsdaten oberhalb 4 K durch die Funktion (8.4) im getemperten und sättigungsbelichteten Zustand.

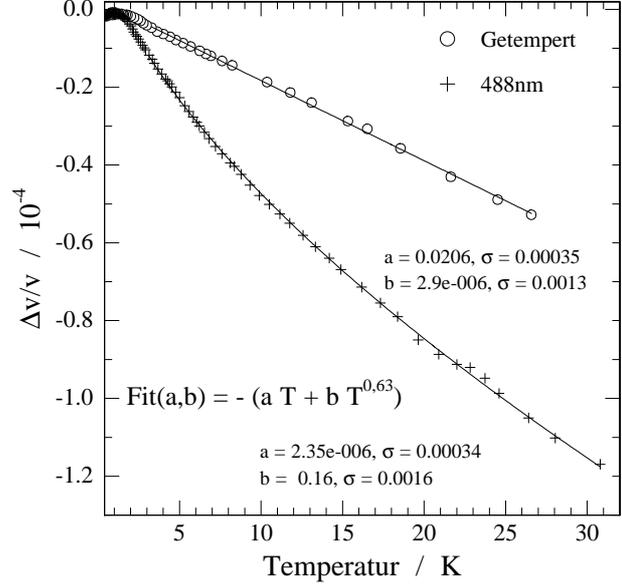


Bild 8.15: χ^2 -Fit der Schallgeschwindigkeitsdaten oberhalb 4 K durch die Funktion (8.5) im getemperten und sättigungsbelichteten Zustand.

Das Modell der weichen Potentiale kann die offensichtliche licht-induzierte Änderung der Krümmung der Schallgeschwindigkeit oberhalb 4 K nicht beschreiben, da das Verhältnis zwischen dem linearen Term der Einfachmuldenpotentiale und dem sublinearen Term der Doppelmuldenpotentiale durch die Beziehung (8.3) festgelegt ist. Es wäre jedoch denkbar, dass die Verteilungsfunktion $P(\eta, t)$ der weichen Potentiale sich unter dem Einfluss des Lichts in einer Weise verändert, dass das Verhältnis der Beiträge von Einfach- zu Doppelmuldenpotentiale nicht konstant bleibt. Man führt sozusagen statt dem gemittelten C_1 des Modells der weichen Potentiale ein C_1^1 und C_1^2 für Einfach- zu Doppelmuldenpotentiale getrennt ein. Bild 8.14 zeigt den Versuch die beiden Beiträge durch folgende Funktion zu fitten:

$$\Delta v_R / v_R \propto - (aT + bT^{0,75}) \quad (8.4)$$

Dieser Fit sieht deutlich besser aus als der streng nach dem Modell der weichen Potentiale. Beide Kurven können nun bis hinunter zu Temperaturen von 3 K wiedergegeben werden. Die Werte der Fitparameter zeigen, dass die getemperte Probe im wesentlichen durch den Beitrag der Einfachmuldenpotentiale bestimmt ist, während nach der Belichtung die Doppelmuldenpotentiale dominieren. Einfachmuldenpotentiale werden demnach unter dem Einfluss von Licht in Doppelmuldenpotentiale verwandelt.

Man kann noch einen Schritt weiter gehen und die Informationen der Dämpfungsmessung

in den Fit eingehen lassen. Nach dem Modell der weichen Potentiale sollte der thermisch aktivierte Beitrag der Doppelmuldenpotentiale sowohl in der Schallgeschwindigkeit als auch der Dämpfung oberhalb 3 K proportional zu $T^{0,75}$ sein. Die gemessene Dämpfung der Probe zeigt jedoch, wie in Bild 7.8 zu sehen, eine $T^{0,63}$ -Abhängigkeit. In Bild 8.15 ist daher der Fit unter der Annahme gemacht, dass auch in der Schallgeschwindigkeit die Doppelmuldenpotentiale mit $T^{0,63}$ eingehen. Die Funktion des Fits ist dann:

$$\Delta v_{\text{R}}/v_{\text{R}} \propto - (aT + bT^{0,63}) \quad (8.5)$$

Trotz der guten Übereinstimmung ist die Trennung der Einfach- und Doppelmuldenpotentiale sehr skeptisch zu betrachten. So kann z.B. nicht erklärt werden, warum in der Dämpfung die Unterschiede zwischen getemperter und belichteter Probe vergleichsweise gering sind: In der Dämpfung sollte man aufgrund der um Größenordnungen schnelleren Relaxationszeiten der Einfachmuldenpotentiale lediglich den Beitrag von Doppelmuldenpotentialen sehen. Da diese nach den oben gezeigten Fits durch das Belichten erst erzeugt werden, erwartet man stärkere Änderungen im Temperaturverlauf. Trotzdem soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass der gemittelte Änderungsfaktor 3 aus Tabelle 8.1 deutlich größer ausfällt als der in der Schallgeschwindigkeit (Bei höheren Temperaturen scheinen die Dämpfungskurven vor und nach der Belichtung noch stärker auseinanderzuklaffen).

8.1.5 Wellenlängenabhängigkeit der licht-induzierten Änderungen

Die licht-induzierten Änderungen der akustischen Eigenschaften sind für Sättigungsbelichtungen mit den drei Wellenlängen 488 nm, 442 nm und 325 nm ähnlich. Tabelle 8.7 zeigt die Änderungsfaktoren der charakteristischen Größen für die verschiedenen Wellenlängen.

Tabelle 8.7:

Änderungsfaktoren der akustischen Eigenschaften			
	488 nm	442 nm	325 nm
Steigung (5 K) / K ⁻¹	3,3 ± 0,4	3,2	2,7
$\frac{\Delta v}{v}$ (1 – 25 K)	2,3 ± 0,2	2,4	2,1
Steigung($T < 1$ K)/ln(T)	1,9 ± 0,5	1,4	2,0
$\Delta\alpha$ ($T = 3$ K) / dB/cm	3,0 ± 0,5	3,7	2,8
Maximum / K	0,8 ± 0,1	0,7	0,8

Bei den Werten und Schwankungen für 488 nm handelt es sich um die Mittelungen über viele Messungen aus Tabelle 8.2. Die Werte für die höheren Photonenenergien wurden aus den in Kapitel 7.1.3 gezeigten Einzelmessungen ermittelt. Bis auf jeweils einen Wert für 442 nm und 325 nm sind die Änderungen innerhalb der Schwankungen für alle Wellenlängen gleich, d.h. die licht-induzierten Änderungen des elastischen Tieftemperaturverhaltens sind im Wesentlichen wellenlängenunabhängig.

8.2 Messungen an Arsensulfid/Kupfer-Filmen

Für die Messfrequenz von 260 MHz ergibt sich nach den Beiträgen (3.36) der Zwei-Niveau-Systeme und (3.40) der Einmuldenpotentiale folgende Vorhersage für den Temperaturbereich oberhalb einiger Kelvin *):

$$\Delta v_R/v_R \propto -1,5 \times 10^{-2} C_1 (0,6 T + 3,4 T^{0,75}) \quad (8.6)$$

Hierbei wurde angenommen, dass die geringen Mengen an Kupfer die Werte der Schallgeschwindigkeit und der Dichte nicht wesentlich beeinflussen. Nach Messungen an $(As_{0,4}Se_{0,6})_{100-x}(Cu)_x$ bewirkt ein Prozent Kupfer eine Erhöhung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit um etwa 2 % [82]. Die Dichteänderung beträgt dabei etwa 0,7 %.

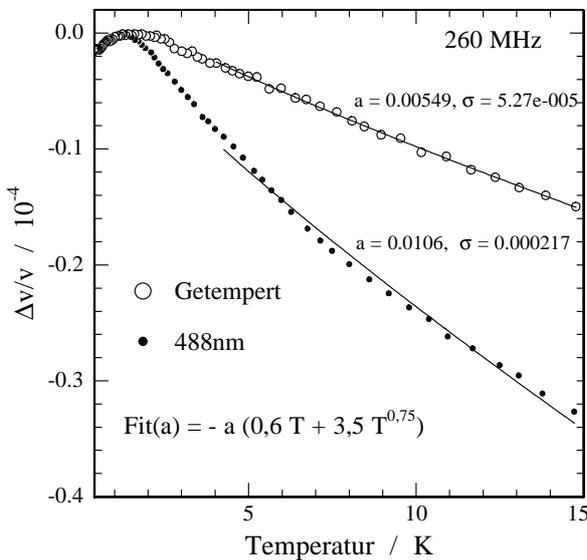


Bild 8.16: χ^2 -Fit der Schallgeschwindigkeitsdaten einer $(As_{0,4}S_{0,6})_{99}(Cu)_1$ -Probe oberhalb 4 K streng nach dem Modell der weichen Potentiale im getemperten und sättigungsbelichteten Zustand. Der Fitparameter a vergrößert sich durch die Belichtung um den Faktor 1,9.

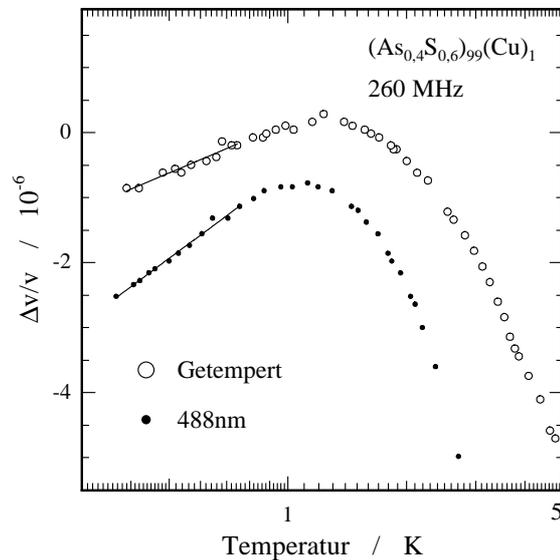


Bild 8.17: χ^2 -Fit der Schallgeschwindigkeitsdaten einer $(As_{0,4}S_{0,6})_{99}(Cu)_1$ -Probe unterhalb 0,8 K im getemperten und sättigungsbelichteten Zustand. Die Steigung ändert sich durch die Belichtung um den Faktor 1,7.

Bild 8.16 zeigt den Fit der relativen Schallgeschwindigkeit einer $(As_{0,4}S_{0,6})_{99}(Cu)_1$ -Probe vor und nach der Belichtung bis zur Sättigung nach Beziehung (8.6) im Bereich 3 bis 15 K. Im Wesentlichen hat sich das Ergebnis des Fits gegenüber der in Abschnitt 8.1.3 gezeigten Analyse von Messungen an reinen As_2S_3 -Filmen nicht verändert: Der Parameter C_1 erhöht sich durch die Belichtung um einen Faktor 1,9. Einen ähnlichen Faktor sieht man auch in der Dämpfungsänderung (siehe Bild 7.28).

Bild 8.17 zeigt außerdem, dass die Maximumtemperaturen der Schallgeschwindigkeit vor

*) Gegenüber der Funktion (8.3) hat sich das Verhältnis zwischen dem Beitrag der Zwei-Niveau-Systeme und der Einfachmuldenpotentiale aufgrund der unterschiedlichen Frequenz geringfügig verändert.

und nach der Belichtung im Rahmen der Fehlerangaben mit den an reinen As_2S_3 -Proben gemessenen übereinstimmen. Die licht-induzierte Verschiebung des Maximums der Schallgeschwindigkeit zu tieferen Temperaturen beträgt -15% . Die Relaxationszeiten der Prozesse, die das Maximum bestimmen, haben sich demnach nicht wesentlich verändert. In Bild 8.17 ist der Fit der Schallgeschwindigkeit unterhalb einem Kelvin gezeigt. Die Steigung ändert sich hier nur um einen Faktor 1,7. Die Ergebnisse der in den Bildern 8.16 und 8.17 gezeigten Fits sind in Tabelle 8.8 zusammengefasst.

Tabelle 8.8:

Fit der $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ -Daten oberhalb 4 K			
	getempert	sättigungsbelichtet	Faktor
C_1	$3,7 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-5}$	1,9
Fit der $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{99}(\text{Cu})_1$ -Daten unterhalb 1 K			
	getempert	sättigungsbelichtet	Faktor
C_1	$7,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	1,7

Die Werte für C_1 stimmen innerhalb der Genauigkeiten mit denen von reinem As_2S_3 überein (vgl. Tabellen 8.3 und Tabellen 8.4). Wiederum zeigt sich, dass der Fit unterhalb 1 K gegenüber dem oberhalb 4 K leicht erhöhte Werte für C_1 ergibt.

8.3 Vergleich mit bekannten licht-induzierten Effekten

In den Abschnitten 4.3.4 und 4.3.5 wurden die Wellenlängenabhängigkeiten des Photodarkening und der photoinduzierten Anisotropien besprochen. Während das Photodarkening, also die licht-induzierte Verringerung der Bandlücke, für Wellenlängen oberhalb 488 nm konstant bleibt, nimmt die Stärke der Anisotropie, gemessen an amorphen As_2S_3 -Filmen, bis 325 nm um mindestens einen Faktor 5 ab (siehe Bild 4.13). Es scheint als gäbe es keinen direkten Zusammenhang zwischen den Änderungen im akustischen Tieftemperaturverhalten und den licht-induzierten Anisotropien. Unterstützt wird diese These durch eine Untersuchung der Änderung des akustischen Tieftemperaturverhaltens eines As_2S_3 -Films, induziert durch eine Belichtung bei Raumtemperatur: Sie zeigt, dass die Änderung in diesem Fall nur 24 % der Änderung bei 4 K beträgt [68]. Nach Bild 4.14 sind die Anisotropieeffekte bei diesen Belichtungstemperaturen dagegen größer als bei 4 K.

Es gibt hingegen deutliche Gemeinsamkeiten mit dem Photodarkening. Die Abnahme der Änderungen im akustischen Tieftemperaturverhalten mit steigender Belichtungstemperatur stimmt sehr gut mit der in Bild 4.9 gezeigten Temperaturabhängigkeit des Photodarkening in massivem As_2S_3 überein, wonach die licht-induzierte Verringerung der Bandlücke ΔE bei einer Raumtemperaturbelichtung etwa 20 % des maximalen Effekts bei tiefen Temperaturen beträgt. Die Unabhängigkeit ΔE 's von der Wellenlänge oberhalb 488 nm (siehe Bild 4.13 oder 4.9) sowie von der Lichtintensität wurde auch in unseren Messungen gefunden. Übereinstimmung findet man außerdem in den Messungen des Ausheilverhaltens, die

gezeigt haben, dass wie beim Photodarkening Temperaturen nahe der Glasübergangstemperatur bei 450 K erreicht werden müssen, um die licht-induzierten Änderungen vollständig rückgängig zu machen.

Ein direkter Zusammenhang der gemessenen Änderungen mit photoinduzierten ESR-Zentren ist hingegen sehr unwahrscheinlich: Weder wurde das in Abschnitt 4.3.3 beschriebene Photobleaching gefunden, noch ein Ansteigen des Effekts für höhere Belichtungsintensitäten $I = 80 \text{ mW/cm}^2$. Da alle ESR-Messungen an massivem Glas durchgeführt wurden und, wie in Abschnitt 4.3.3 erwähnt, die Eigenschaften bezüglich des photoinduzierten ESR von der Präparation abhängen können, ist ein letzter Beweis noch zu erbringen.

Das Verhalten der $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Proben spricht im Gegensatz zu dem der reinen As_2S_3 -Filme nicht für eine enge Verbindung der licht-induzierten Änderungen der weichen Potentiale mit dem Photodarkening: Obwohl das Photodarkening aufgrund der Beimengung des Kupfers bei Raumtemperatur um 30 % reduziert werden konnte, bleibt das Verhalten der weichen Potentiale unter Lichteinfluss unverändert. Für die Erklärung der Unterdrückung des Photodarkening durch das Kupfer gibt es jedoch diverse Ansätze, die zu verschiedenen Schlussfolgerungen bezüglich des Zusammenhangs mit den weichen Potentialen führen. Ein Ansatz erklärt das Ausbleiben des Photodarkening durch die in Abschnitt 4.4 beschriebene, erhöhte mittlere Koordinationszahl in $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$: Die Verdrillung von AsS_3 -Pyramiden nach Bild 4.12 sei aufgrund der verringerten strukturellen Flexibilität unterbunden [49]. Damit wäre ein direkter Zusammenhang mit den weichen Potentialen ausgeschlossen.

Man kann das Ausbleiben des Photodarkening jedoch auch auf andere Weise erklären. Durch die Bildung der schwachen koordinativen Bindungen des Kupfers an Schwefelatome entstehen neue Elektronenzustände an der Valenzbandoberkante, die zu einer Verringerung der Bandlücke führen. Diese beträgt in amorphem As_2S_3 bei einem Prozent Kupfer bereits etwa 0,3 eV. Die lichtinduzierte Verringerung der Bandlücke um etwa 0,17 eV in reinem As_2S_3 bei tiefen Temperaturen könnte demnach lediglich maskiert sein [56]. Nach diesem Modell wäre ein direkter Zusammenhang des Photodarkening mit den weichen Potentialen denkbar und nach den Messungen an reinen As_2S_3 -Filmen auch wahrscheinlich.

8.4 Mikroskopische Interpretation

Das Modell der weichen Potentiale basiert wie das Standard-Tunnelmodell auf phänomenologischen Annahmen und ist keinesfalls aus mikroskopischen Struktureigenschaften von Gläsern abgeleitet. Genaueres über die tunnelnden Einheiten sowie die Bildung der Potentiale ist in strukturellen Gläsern nicht bekannt, was nicht zuletzt eine Folge der in Kapitel 2.2 erwähnten Universalität der Glaseigenschaften bei tiefen Temperaturen ist: Kovalente oder ionische Gläser, genauso wie Polymere, zeigen ein ähnliches Verhalten, d.h. die weichen Potentiale dürfen nicht eng verknüpft sein mit einer speziellen Eigenschaft eines Materials. Im Falle von amorphem As_2S_3 wären valenzalternierende Paare (VAP's) ein solches Beispiel. Sie erfordern wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben unter anderem eine hohe Flexibilität der Struktur und werden daher nur in wenigen Materialien gesehen. Trotzdem wurden sie in diversen Veröffentlichungen mit Tunnelsystemen in Verbindung gebracht [83] [84]. Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen das Argument der Universa-

lität, da ein Zusammenhang mit den VAP's aus den im vorherigen Abschnitt genannten Gründen sehr unwahrscheinlich ist: Wären valenzalternierende Paare die entscheidenden Bestandteile der weichen Potentiale, und die gemessenen Veränderungen der akustischen Tieftemperatureigenschaften die Folge der licht-induzierten Reaktion $D^+ + D^- \Rightarrow 2 D^\circ$, so sollte die Veränderung durch das Photobleaching wieder verschwinden. Dies wurde jedoch nicht beobachtet (vgl. Bilder 7.22 und 7.23).

In Abschnitt 4.3.4 wird erwähnt, dass nach neueren Erkenntnissen ein indirekter Zusammenhang zwischen dem photoinduzierten ESR und dem Photodarkening wahrscheinlich ist: Die unter Lichteinfluss bei Wellenlängen kleiner als 488 nm innerhalb Zeitskalen von Minuten generierten ESR-aktiven D° -Zentren könnten als Keime für die Bildung des Photodarkening wirken [85]. Nach dem letzten Abschnitt ist ein Zusammenhang der Veränderung der weichen Potentiale mit dem Photodarkening nicht auszuschließen. Da auch das Photodarkening ein für Chalkogenide typisches Phänomen ist (siehe Bild 4.9), sollte der zugrundeliegende Mechanismus aufgrund der Universalität auch in anderen Materialien beobachtbar sein. Dies ist zumindest für Materialien mit kovalenten amorphen Strukturen der Fall. Das in Abschnitt 4.3.4 beschriebene Modell der Verdrillung zweier AsS_3 -Einheiten ähnelt dem von Buchenau vorgestellten Modell der Rotation von SiO_4 -Tetraedern in amorphem Quarz, als Vertreter eines XY_4 -Systems [86]. Nach diesem Modell entsprechen die weichen Potentiale gekoppelten Rotationen mehrerer Tetrahedereinheiten.

Ein mikroskopische Erklärung für die Veränderung der weichen Potentiale unter Lichteinfluss ist bis jetzt nicht diskutiert worden. Der Parameter $\gamma_1^2 \bar{P}$ des Modells der weichen Potentiale bzw. des Tunnelmodells ist nach der Belichtung um 70 % erhöht. Aus Neutronenstreuversuchen sowie EXAFS-Messungen an amorphem As_2S_3 ist bekannt, dass die Unordnung mit dem Photodarkening zunimmt [87] [71]. Da die Existenz der weichen Potentiale mit Unordnung verknüpft ist, passt dies gut zu der Erhöhung der Dichte der weichen Potentiale \bar{P} unter Lichteinfluss. Wie stellt man sich die Erhöhung jedoch mikroskopisch vor? Man kann das amorphe Netzwerk eines kovalenten Glases nach einem erweiterten Modell von Phillips [88] in zwei Bereiche einteilen, welche als "floppy" (schlapp) oder "rigid" (starr) bezeichnet werden [89]. "Floppy" bedeutet dabei, dass die mittlere Koordinationszahl der Atome in diesen Bereichen relativ gering ist und daher Freiheitsgrade der Bewegung mit geringen Rückstellkräften existieren. Die Grenze zwischen "floppy" und "rigid" liegt nach neuesten Computer-Simulationsrechnungen bei einer mittleren Koordinationszahl pro Atom von etwa $< 2,4 >$ [6], d.h. As_2S_3 befindet sich exakt im Übergangsbereich. Je höher die mittlere Koordinationzahl eines Materials ist, desto koordinativer werden die Freiheitsgrade, d.h. die Bewegungen beinhalten im Mittel mehr und mehr Atome. Aufgrund der geringen Rückstellkräfte ist es naheliegend, in diesen Freiheitsgraden einen Zusammenhang mit den weichen Potentialen zu suchen [89]. Man könnte nun die erhöhte Dichte der weichen Potentiale durch das licht-induzierte Schwächen oder Aufbrechen von Bindungen erklären, wodurch sich die "floppyness" und damit die Zahl der weichen Potentiale erhöht. Ein Hinweis auf das Aufbrechen von Bindungen ist die während der Belichtung der Probenfilme gemessene Abnahme der Schallgeschwindigkeit um 4 %.

9. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden licht-induzierte Veränderungen der akustischen Tieftemperatureigenschaften von As_2S_3 -Filmen untersucht.

Ein wesentliches Ziel dabei war, Informationen über die niederenergetischen Anregungen zu erhalten, die die Tieftemperatureigenschaften amorpher Festkörper bestimmen. Innerhalb des sogenannten Modells der weichen Potentiale beschreibt man diese als Einfach- und Doppelmuldenpotentiale, in denen sich Atome oder Atomgruppen bewegen. Eine genauere mikroskopische Vorstellung der Systeme gibt es jedoch nicht. Da amorphes As_2S_3 ein Halbleiter ist, der unter Bestrahlung mit Licht im Energiebereich der Bandlücke erhebliche strukturelle Veränderungen zeigt, bestand die Hoffnung, die Form der Potentiale verändern zu können, und so ein mikroskopisches Bild der niederenergetischen Anregungen zu erhalten.

Die Charakterisierung der thermisch aufgedampften und anschließend bei 443 K getemperten Probenfilme mittels Röntgen- und Infrarotspektroskopie zeigte, dass die Struktur der Filme amorph und mit der eines aus der Schmelze gewonnenem Glases gleicher Stöchiometrie vergleichbar ist. Mittels Rayleighwellen konnten die elastischen Eigenschaften der 70–1300 nm dicken Filme untersucht werden. Die Messgrößen waren die relative Schallgeschwindigkeitsänderung und die Dämpfungsänderung. Zur Erzeugung tiefer Temperaturen bis zu 0,3 K wurde ein ^3He -Kryostat verwendet. Über einen Lichtleiter konnten die Filme im kalten Kryostaten mit verschiedenen Wellenlängen belichtet werden. Als Lichtquellen dienten ein Argon-Ionen-, ein He/Cd-, sowie ein Halbleiter-Laser mit Wellenlängen im Bereich 325 – 890 nm.

Veränderungen der elastischen Eigenschaften der Filme konnten erst ab Photonenenergien beobachtet werden, die etwa der Bandlücke des amorphen Halbleiters entsprechen, d.h. bei Wellenlängen unterhalb etwa 500 nm. Da es sich um einen amorphen Halbleiter handelt, erwartet man jedoch keine scharf definierte Schwellenenergie, ab der die Veränderungen einsetzen. Die Veränderungen während der Belichtung manifestierten sich in einem Anstieg der Dämpfung, sowie einem Abfall der Schallgeschwindigkeit und sättigten nach einigen Stunden Belichtungszeit. Je höher die Intensität des Lichts gewählt wurde, desto schneller kam es zur Sättigung. Der Vergleich der relativen Schallgeschwindigkeits- und Dämpfungsänderung zwischen 0,3 und 30 K vor und nach einer Sättigungsbelichtung zeigt, dass sich die Temperaturabhängigkeiten beider Größen verstärkt haben. Im Falle der Dämpfung ist der Anstieg zwischen 0,3 und 3 K nach Sättigungsbelichtung um einen Faktor 3 größer als im ursprünglichen Zustand. Bei höheren Temperaturen fallen die Änderungen noch stärker aus. Es zeigte sich jedoch häufig, dass die Dämpfungsverläufe ein und derselben Probe in verschiedenen Kühlläufen unterschiedlich waren, obwohl die Startbedingungen so gleich wie möglich gewählt wurden. blieb die Probe hingegen bei tiefen Temperaturen, konnte der Verlauf beliebig oft reproduziert werden. Der Grund für die verschiedenen Ergebnisse des Dämpfungsverlaufs liegt vermutlich in der sensiblen Abhängigkeit des Materials von der thermischen Historie in der Nähe des Glasübergangs.

Es ist fraglich, ob durch einen genauer kontrollierten Temper- und Abkühlprozess, z.B. in einem digital temperaturgeregelten Ofen, eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht werden könnte. Die Verläufe der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur hingegen waren keinen vergleichbaren Schwankungen unterworfen. Die Änderungen wurden durch die Belichtung grob um einen Faktor 2 größer. Dabei verschiebt sich das in der Schallgeschwindigkeit bei einer Temperatur von etwa 1 K auftretende Maximum um etwa 20 % zu niedrigeren Temperaturen.

Die elastischen Tieftemperatureigenschaften lassen sich gut mit dem Vorhersagen des Modells der weichen Potentiale beschreiben. In der Dämpfung erwartet man nach dem Modell der weichen Potentiale neben dem beobachteten Anstieg proportional zu T^3 ein sublineares Ansteigen mit einem Exponenten 0,75 bei höheren Temperaturen. Im Experiment wurde ein etwas niedrigerer Exponent von $0,61 \pm 0,07$ gefunden. Die Schallgeschwindigkeitsdaten können unterhalb 0,8 K und oberhalb 4 K durch die Vorhersagen des Modells gefittet werden. Dabei lassen sich Details der Temperaturabhängigkeit im Bereich höherer Temperaturen ($T > 6$ K) nicht vollständig wiedergeben: Während die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit im unbelichteten Zustand annähernd linear ist, zeigt sie nach der Belichtung einen sublinearen Abfall mit etwa demselben Exponenten wie er in der Dämpfung gefunden wurde. Dies könnte als Änderung des Verhältnisses zwischen den Beiträgen der Doppel- und Einmuldenpotentiale zugunsten ersterer interpretiert werden und würde ansatzweise die stärkeren licht-induzierten Änderungen in der Dämpfung (mindestens Faktor 3) gegenüber denen in der Schallgeschwindigkeit (Faktor 2) erklären.

Nach der Theorie ist die beobachtete licht-induzierte Änderung der elastischen Eigenschaften auf eine Vergrößerung des Produkts aus der Dichte der weichen Potentiale und deren Kopplungsstärke an die Schallwellen zurückzuführen. Es lässt sich aus den Messungen bei hohen Frequenzen jedoch keine Aussage über die Veränderung der beiden einzelnen Parameter machen. Um in dieser Frage voran zu kommen, wären Messungen bei deutlich niedrigeren Frequenzen und tieferen Temperaturen nötig, anhand derer man aus dem Maximum der Schallgeschwindigkeit die Änderung der Kopplungsstärke abschätzen könnte. Nimmt man an, dass die Kopplungsstärke etwa gleich bleibt, ergäbe sich eine licht-induzierte Vergrößerung der Zahl der weichen Potentiale um 70 %.

Die Veränderungen der elastischen Eigenschaften der Probenfilme haben sich im Bereich 325 – 488 nm als unabhängig von der Wellenlänge herausgestellt. Außerdem wurde bis zu Lichtintensitäten 80 mW/cm^2 keine Abhängigkeit von der Intensität gefunden. Es zeigte sich, dass die bei höheren Lichtenergien erzeugten Veränderungen durch Licht der Wellenlänge 890 nm, d.h. Photonenenergien die etwa der Hälfte der Bandlücke entsprechen, nicht zurückzusetzen waren. Lediglich thermisch gelang dies. Dazu wurde die jeweils sättigungsbelichtete Probe bei verschiedenen Temperaturen eine Stunde lang getempert. Die Veränderung ging mit zunehmender Temperatur zurück, verschwand jedoch erst bei Temperaturen nahe dem Glasübergang vollkommen.

Die Beobachtung, dass sich die Veränderungen im elastischen Tieftemperaturverhalten nicht durch Licht im Energiebereich der Hälfte der Bandlücke zurücksetzen lassen, beweist, dass die in Chalkogeniden existierenden, sogenannten Valenzalternierenden Paare keinen wesentlichen Bestandteil der weichen Potentiale darstellen. Stattdessen weisen

vor allem die wellenlängenabhängigen Experimente auf eine enge Verwandtschaft mit der während der Belichtung auftretenden Verringerung der Bandlücke (Photodarkening) hin. Der Literatur ist zu entnehmen, dass dieser wohlbekannte Effekt in massivem As_2S_3 -Glas durch die Beigabe von nur 1 % Kupfer vollständig unterdrückt werden konnte. Es wurde daher das elastische Tieftemperaturverhalten von $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Filmen im Bereich $x = 0$ bis $x = 2,5$ unter dem Einfluss von Licht untersucht. Gegenüber reinen As_2S_3 -Filmen zeigte sich jedoch kein signifikanter Unterschied. Andererseits konnte in optischen Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur bewiesen werden, dass das Photodarkening der Probenfilme durch die Beigabe des Kupfers um 30 % gegenüber denen ohne Kupfer reduziert war. Da schon die Beigabe von Kupfer in amorphes As_2S_3 eine erhebliche Verringerung der Bandlücke bewirkt, wird die Unterdrückung des Photodarkening in der Literatur unter anderem durch eine einfache Maskierung des Effekts erklärt. Dies würde bedeuten, dass der mikroskopische Mechanismus, der in reinen As_2S_3 -Proben für das Photodarkening verantwortlich ist, auch nach der Beigabe des Kupfers noch wirksam, jedoch optisch schwerer nachweisbar ist. Eine enge Verwandtschaft zwischen dem Photodarkening und den Veränderungen der niederenergetischen Anregungen ist daher trotz der Ergebnisse der $(\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6})_{100-x}(\text{Cu})_x$ -Proben wahrscheinlich. Als Modell für den Mechanismus wird die gegenseitige Verkipfung und Verdrillung von AsS_3 -Pyramiden vorgeschlagen, d.h. die Veränderung der weichen Potentiale geschieht auf Längenskalen jenseits der Nahordnung des amorphen Festkörpers.

10. Literaturverzeichnis

- [1] D. Drabold. Insulating and semiconducting glasses. P. Boolchand (ed.), World Scientific, Singapur (2000).
- [2] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. *Phil.Mag.* **25**, 1 (1972).
- [3] W.A. Phillips. Tunneling states in amorphous solids. *J.Low-Temp.Phys.* **7**, 351 (1972).
- [4] V.G. Karpov, M.I. Klinger, F.N. Ignatiev. Theory of the low-temperature anomalies in the thermal properties of amorphous structures. *Sov.Phys.JETP* **57**, 439 (1983).
- [5] H. Hisakuni, K. Tanaka. Giant photoexpansion in As_2S_3 glass. *Appl.Phys.Lett.* **65**, 2925 (1994).
- [6] P. Boolchand. Insulating and semiconducting glasses World Scientific, Singapur (2000).
- [7] S.R. Elliott. Physics of amorphous materials. Longman Scientific & Technical, GB (1990).
- [8] X. Liu, H. v.Löhneysen. Low-temperature thermal properties of amorphous $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$. *Phys.Rev.B* **48**, 13486 (1993).
- [9] R.O. Pohl. Amorphous Solids: Low temperature specific heat of glasses. W.A. Phillips (ed.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).
- [10] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, H.R. Schober. Anharmonic potentials and vibrational location in glasses. *Phys.Rev.B* **43**, 5039 (1991).
- [11] R.B. Stephens. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids. *Phys.Rev.B* **8**, 2896 (1973).
- [12] U. Buchenau, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos, H.R. Schober. Interaction of soft modes and sound waves in glasses. *Phys.Rev.B* **46**, 2798 (1992).
- [13] D.A. Parshin. Interactions of soft atomic potentials and universality of low-temperature properties of glasses. *Phys.Rev.B* **49**, 9400 (1994).
- [14] M.A. Il'in, V.G. Karpov, D.A. Parshin. Parameters of soft atomic potentials in glasses. *Sov.Phys.JETP* **65**, 165 (1987).
- [15] V. Hizhnyakov, A. Laisaar, J. Kikas, An. Kuznetsov, V. Palm, A. Suisalu. Transformation of soft localized modes in glasses under pressure. *Phys.Rev.B* **62**, 11296 (2000).

-
- [16] W. A. Phillips. Amorphous Solids, Topics in current physics, **24**, Springer 1 (1981).
- [17] D.A. Parshin. Soft potential model and universal properties of glasses. *Physica Scripta*, **T49** 182 (1993).
- [18] W. Arnold, S. Hunklinger. Experimental evidence for the direct interaction between two-level systems in glasses at very low temperatures. *Sol.Stat.Comm.* **17**, 883 (1975).
- [19] S. Hunklinger, W. Arnold. Ultrasonic properties of glasses at low temperatures. *Physical Acoustics* **12**, R.N. Thurston and W.P. Mason (eds.), Academic Press, New York, 155 (1976).
- [20] J. Jäckle. On the ultrasonic attenuation in glasses at Low temperatures. *Z.Phys.* **257**, 212 (1972).
- [21] Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, V.I. Kozub. Disorder-induced low-frequency noise in small systems: Point and tunnel contacts in the normal and superconducting state. *Europhys.Lett.* **10**, 753 (1989).
- [22] V. Röhring. Hochfrequente dielektrische Untersuchungen an Elektrolytgläsern bei tiefen Temperaturen. Dissertation, Heidelberg (1989).
- [23] M.F. Daniel, A.J. Leadbetter, A.C. Wright, R.N. Sinclair. The structure of vapour-deposited arsenic sulphides. *J.Non-Cryst.Sol.* **32**, 271 (1979).
- [24] Ke.Tanaka. Chemical and medium-range orders in As_2S_3 glass. *Phys.Rev.B* **36**, 9746 (1987).
- [25] A.C. Wright, R.N. Sinclair, A.J. Leadbetter. Effect of preparation method on the structure of amorphous solids in the system As-S. *J.Non-Cryst.Sol.* **71**, 295 (1985).
- [26] A.J. Lowe, S.R. Elliott, G.N. Greaves. Extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy study of photostructural changes in amorphous arsenic chalcogenides. *Phil.Mag.B* **54**, 483 (1986).
- [27] J.P. De Neufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky. Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films. *J.Non-Cryst.Sol.* **13**, 191 (1973).
- [28] M.H. Brodsky. Topics in applied physics, **Vol 36**: Amorphous semiconductors. Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [29] P.W. Anderson. Model for the electronic structure of amorphous semiconductors. *Phys.Rev.Lett.* **34**, 953 (1975).
- [30] R.A. Street, N.F. Mott. States in the gap in glassy semiconductors. *Phys.Rev.Lett.* **35**, 1293 (1975).
- [31] J. Robertson. Atomic defects in glasses. *Physics and Chemistry of Glasses.* **23** No.1, 1 (1982).

-
- [32] G.S. Higashi, M. Kastner Measurement of the time evolution of the photoluminescence spectrum of $a\text{-As}_x\text{S}_{1-x}$. *Phys.Rev.B* **24**, 2295 (1981).
- [33] R.A. Street. Recombination in amorphous semiconductors. *Phys.Rev.B* **17**, 3984 (1978).
- [34] S.C. Agarwal. Nature of localized states in amorphous semiconductors: A study by electron spin resonance. *Phys.Rev.B* **7**, 685 (1973).
- [35] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. Optically induced localized paramagnetic states in chalcogenide glasses. *Phys.Rev.Lett.* **34**, 1346 (1975).
- [36] I.L. Likholt, V.M. Luybin, V.F. Masterov, V.A. Fedorov. Photodarkening and photoinduced paramagnetism of film and monolithic samples of glassy As_2S_3 . *Sov.Phys.Sol. State* **30**, 865 (1988).
- [37] J. Hautala, W.D. Ohlsen, P.C. Taylor. Optically induced electron-spin resonance in $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$. *Phys.Rev.B* **38**, 11048 (1988).
- [38] A.V. Kolobov, M. Kondo, H. Oyanagi, A. Matsuda, K. Tanaka. Negative correlation energy and valence alternation in amorphous selenium: An in situ optically induced ESR study. *Phys.Rev.B* **58**, 12004 (2000).
- [39] Ke. Tanaka, N. Kawakami, A. Odajima. Photoinduced elastic changes in amorphous As_2S_3 films. *Jap.Appl.Phys.* **20**, 874 (1981).
- [40] Ka.Tanaka. Reversible photostructural change: Mechanisms, properties and applications. *J.Non-Cryst.Sol.* **35&36**, 1023 (1980).
- [41] Ke. Tanaka. Photoinduced phenomena in As_2S_3 glass under sub-bandgap excitation. *J.Non-Cryst.Sol.* **198-200**, 714 (1996).
- [42] J.M. Lee. PhD Thesis(1990), North Carolina State University. University Microfilms, unpublished.
- [43] Ke. Tanaka. Photodarkening in amorphous As_2S_3 and Se under hydrostatic pressure. *Phys.Rev.B* **30**, 4549 (1984).
- [44] Ke. Tanaka, K. Ishida. Sub-gap excitation effects in As_2S_3 glass. *J.Non-Cryst.Sol.* **266-269**, 889 (2000).
- [45] Ke. Tanaka. Photoexpansion in As_2S_3 glass. *Phys.Rev.B* **57**, 5163 (1998).
- [46] G. Pfeiffer. Dissertation, North Carolina State University (1991).
- [47] V.K. Tikhomirov, G.J. Adriaenssens. Temperature dependence of the photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses: Activation energies and their interpretation. *Phys.Rev.B* **55**, R 660 (1997).
- [48] K. Kimura, K. Murayama, T. Ninomiya. Change in optical anisotropy of localized states associated with reversible photostructural change in As_2S_3 -films. *J.Non-Cryst.Sol.* **77&78**, 1203 (1985).

-
- [49] G. Pfeiffer, M.A. Paesler, S.C. Agarwal. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens. *J.Non-Cryst.Sol.* **130**, 111 (1991).
- [50] Ke. Tanaka, M. Notani, H. Hisakuni. Optical anisotropy in As_2S_3 glass induced with sub-bandgap illumination. *Sol.Stat.Comm.* **95**, 461 (1995).
- [51] V.M. Lyubin, V.K. Tikhomirov. Photodarkening and photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses. *J.Non-Cryst.Sol.* **114**, 133 (1989).
- [52] H. Fritzsche. Optical anisotropies in chalcogenide glasses induced by band-gap light. *Phys.Rev.B* **52**, 15854 (1995).
- [53] E.V. Emelianova, P. Hertogen, V.I. Arkhipov, G.J. Adriaenssens. A model of photo-induced anisotropy in chalcogenide glasses. *J.Non-Cryst.Sol.* **266-269**, 954 (2000).
- [54] H. Hisakuni, K. Tanaka. Optical microfabrication of chalcogenide glasses. *Science* **270**, 974 (1995).
- [55] N. Bollé, P. Hertogen, G. J. Adriaenssens, C. Sénémaud, A. Gheorghiu-de La Rocque. Copper-induced changes in the properties of arsenic chalcogenides. *Semiconductors* **32**, 873 (1998).
- [56] J.Z. Liu, P.C. Taylor. Absence of photodarkening in bulk, glassy As_2S_3 and As_2Se_3 alloyed with copper. *Phys.Rev.Lett.* **59**, 1938 (1987).
- [57] A.V. Stronski, M. Vlček, A.I. Stetsun, A. Sklenář, P.E. Shepeliavyi. Raman spectra of Ag- and Cu-photo-doped $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$. *J.Non-Cryst.Sol.* **270**, 129 (2000).
- [58] G. Pfister, K.S. Liang, M. Morgan, P.C. Taylor, E.J. Friebele, S.G. Bishop. Hole transport, photoluminescence, and photoinduced spin resonance in thallium-doped amorphous As_2S_3 . *Phys.Rev.Lett.* **41**, 1318 (1978).
- [59] G. Adriaenssens, A. Gheorghiu-de La Rocque, E. Belin-Ferré, P. Hertogen. Electronic structure of Cu-modified arsenic chalcogenides. *J.Non-Cryst.Sol.* **266-269**, 898 (2000).
- [60] G.W. Farnell, E.I. Alder. Elastic wave propagation in thin layers "Physical Acoustics - Principles and Methods", R.N.Thurston und W.P. Mason (eds.), Academic Press, New York London (1972).
- [61] G.W. Farnell, E.I. Alder. Elastic surface waves "Surface wave filters - Design, construction, use", H. Matthews (eds.), New York London (1977).
- [62] D.P. Morgan. Surface-wave devices for signal processing Elsevier, Amsterdam (1985).
- [63] A.E. Owen, J.R. Robertson. Electronic properties of some simple chalcogenide glasses. *J.Non-Cryst.Sol.* **2**, 40 (1970).
- [64] S. Hunklinger, M. v.Schickfuss. Amorphous Solids: Acoustic and dielectric properties of glasses at low temperatures. W.A. Phillips (ed.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981).

-
- [65] B.A. Auld. Acoustic fields and waves in solids. Robert E. Krieger Publ. Company, Florida (1990).
- [66] A.A. Oliner, Acoustic Surface Waves, Springer Berlin (1978)
- [67] R. Gebhardt. Photoinduzierte Änderungen der elastischen Eigenschaften von amorphem Arsensulfid. Diplomarbeit, Heidelberg (1996).
- [68] J. Honolka. Photoinduzierte Veränderungen der elastischen Eigenschaften von amorphem Arsensulfid und deren thermische Stabilität. Diplomarbeit, Heidelberg (1997).
- [69] J. Claßen. Strukturelle Relaxation in physisorbierten Wasserstoff- und Edelgasfilmen. Dissertation, Heidelberg (1994).
- [70] D. Hacman. Fachbericht der Firma Balzers (1965).
- [71] C.J. Yang, M.A. Paesler, D.E. Sayers. Measurement of local structural configuration associated with reversible photostructural changes in arsenic trisulfide films. Phys.Rev.B **36**, 9160 (1987).
- [72] T. Arai et al. Local structures of amorphous As-chalcogenide systems by means of high Q-neutron scattering and infrared reflection. Physica, **117B**, **118B** 965 (1983).
- [73] M.D. Mikhailov, I.I. Kryzhanowsky, I.M. Petcherizin. Structure and properties of ion-beam sputtered As_xS_{1-x} films. J.Non-Cryst.Sol. **265**, 1 (2000).
- [74] T.N. Claytor, R.J. Sladek. Ultrasonic velocities in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 between 1.5 and 296 K. Phys.Rev.B **18**, 5842 (1978).
- [75] W. Gentes. Numerische Berechnungen von Schallwellen in piezoelektrischen Schichtsystemen. Diplomarbeit, Heidelberg (1994).
- [76] M.D. Mikhailov, E.A. Karpova, Z. Cimpl, F. Kosek. Photo- and thermally induced change in the volume of thin chalcogenide films. Phys.Stat.Sol.(a) **117**, 467 (1990).
- [77] G.J. Morgan, G.K. White, J.G. Collins. Thermal expansion of amorphous As_2S_3 at low temperatures. Phil.Mag.B **43**, 1039 (1981).
- [78] M. Stenger. Lichtinduzierte Veränderungen der elastischen Eigenschaften von amorphem Arsensulfid bei tiefen Temperaturen. Diplomarbeit, Heidelberg (1993).
- [79] J.F. Berret, M. Meißner. How universal are the low temperature acoustic properties of glasses? Z.Phys.B. **70**, 65 (1988).
- [80] H. Jacobsen. Strukturelle Relaxationen in amorphem Arsensulfid. Dissertation, Heidelberg (1992).
- [81] C. Laermans, L. Piché, W. Arnold, S. Hunklinger. Propagation of ultrasound at low temperatures in glasses of different structure. Proc.IV.Int.Conf.Non-Cryst-Solids, G.H. Frischat (ed.), Aedermansdorf (Trans Tech), 562 (1977).

- [82] J. Durcek, L. Hrivnák, S. Kolnik, C. Musil, F. Strba. The influence of copper and iodine impurities on the velocity and attenuation of ultrasound in As_2Se_3 . *J.Non-Cryst.Sol.* **4**, 66 (1970).
- [83] W.A. Phillips. Tunneling states in amorphous semiconductors. *J.Non-Cryst.Sol.* **77** und **78**, 1329 (1985).
- [84] D.L. Fox, B. Golding, W.H. Haemmerle. Optical induced gap in the atomic tunneling spectrum of As_2S_3 glass. *Phys.Rev.Lett.* **49**, 1356 (1982).
- [85] A.V. Kolobov. Persönliche Mitteilung (2000).
- [86] U. Buchenau, N. Nücker, A.J. Dianoux. Neutron scattering study of the low-frequency vibrations in vitreous silica. *Phys.Rev.Lett.* **53**, 2316 (1984).
- [87] W. Zhou, M.A. Paesler, D.E. Sayers, B. Bouchet-Fabre, Q. Ma, D. Raoux. Structure and photoinduced structural changes in a- As_2S_3 -Films: A study by differential anomalous x-ray scattering. *Phys.Rev.B* **47**, 686 (1993).
- [88] J.C. Phillips. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. *J.Non-Cryst.Sol.* **79** und **34**, 153 (1979).
- [89] M. F. Thorpe. Continuous deformations in random networks. *J.Non-Cryst.Sol.* **57**, 355 (1983).

Danksagung

Der Werdegang einer solchen Arbeit ist ein Produkt des Austauschs zwischen Autor und Arbeitsumgebung. Neben fachlichem Rat und tatkräftigem Beistand ist dabei das Arbeitsklima entscheidend. Ich möchte mich deshalb bei all denen bedanken, die auf verschiedenste Weise an dieser Arbeit teilgenommen haben.

Zunächst gilt Professor Dr. S. Hunklinger der Dank für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und für die Hilfsbereitschaft bei wichtigen Fragen, trotz gedrängtem Terminkalender.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Gernot Kasper, der mit seiner Erfahrung die überall lauernden Sackgassen im Verlauf einer Promotion schnell erkannte und, wenn's darauf ankam, rechtzeitig auf die Bremse trat. Das Klima im Labor mit ihm, Jens Köpflinger, Alexander Fradkin, Dirk Thomsen und früher Kejia Zhu war überaus angenehm und motivierend.

Für das aufmunternde nachbarschaftliche Verhältnis und die Hilfe bei der Lösung von Problemen elektronischer Art bedanke ich mich bei Herrn Peter Frauenfeld und Herrn Rolf Weidner. Bei der Herstellung der Probenfilme, insbesondere jener mit Kupfergehalt, bedurfte es einiger Arbeit und Ideen. Für die gute Zusammenarbeit und die vielen Anläufe an der Aufdampfanlage bis zum Gelingen möchte ich Herrn Thomas Wolf meinen Dank aussprechen und Herrn Volker Schultheiß sowie Jens Wagner für die Hilfe beim Aufbringen der IDT's auf die Substrate.

Die Strukturanalysen der Proben sind mit freundlicher Unterstützung von Dr. Gerhard Fahsold vom Kirchhoff-Institut, Dr. Christoph Suergers von der Universität Karlsruhe und Herrn Dr. Grafström vom GSI in Darmstadt durchgeführt worden. Vielen herzlichen Dank dafür.

Dr. Robert Weis möchte ich für die Ratschläge in Sachen Computer und speziell für die Hilfe bei den netzunterstützten institutsinternen Fußballwetten danken.

Für eine gute Arbeitsatmosphäre hat nicht zuletzt der gute Kontakt mit den einzelnen Arbeitsgruppen im Haus beigetragen, im Speziellen mit den "Kellerkindern" und den Sensorikern. Besonders erwähnen möchte ich dabei das experimentelle Joint-Venture-Gesangsprojekt "The five funny four" (oder so ähnlich), von dem sich die Fenster der Bibliothek bis heute nicht erholt haben dürften.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern und Großeltern für die Unterstützung sowohl finanzieller als auch seelischer Art während des Studiums bedanken.