

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5558

**Untersuchung des
Wachstums ultradünner
 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Schichten
mit hochauflösender
Ionenrückstreuung**

D. Hüttner

Institut für Nukleare Festkörperphysik

März 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5558

**Untersuchung des Wachstums
ultradünner $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Schichten
mit hochauflösender Ionenrückstreuung***

Dietmar Hüttner

Institut für Nukleare Festkörperphysik

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995**

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Wachstum ultradünner (< 10 nm) YBaCuO-Filme auf den Substraten Al_2O_3 , SrTiO_3 und MgO mit der hochauflösenden Ionenrückstreuung in Verbindung mit dem Channeling-Effekt untersucht. Diese Analysemethode, die auch als „Medium Energy Ion Scattering (MEIS)“ bezeichnet wird, ermöglicht durch Verwendung eines elektrostatischen Analysators als Detektor eine Tiefenauflösung in YBaCuO von ca. 0,5 nm. Zur Charakterisierung wurden außerdem Röntgenmessungen durchgeführt.

Bei der Untersuchung von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 stellte sich als wichtigstes Ergebnis die Bildung von Cu-Ausscheidungen auf der Substratoberfläche heraus. Außerdem wurde gezeigt, daß es sich dabei um ein für Al_2O_3 spezifisches Problem handelt. Die beobachteten Cu-Ausscheidungen könnten eine Erklärung für die im Vergleich zu anderen Substraten relativ schlechten supraleitenden Eigenschaften von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 sein, insbesondere bei Depositionstemperaturen unter 750°C . Eine Vermeidung der Ausscheidungen wurde durch eine nur ca. 2,5 nm dicke CeO_2 -Schicht als Pufferschicht zwischen YBaCuO-Film und Al_2O_3 erreicht.

Im Vergleich zu Al_2O_3 konnten auf SrTiO_3 bzw. MgO ultradünne Filme sowohl mit vollständiger Bedeckung des Substrats als auch mit korrekter Orientierung der Wachstumsrichtung hergestellt werden. Für YBaCuO-Filme auf SrTiO_3 wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der minimalen Ausbeute χ_{min} und der Filmdicke festgestellt. Daraus konnte auf eine kritische Filmdicke h_c von ca. 4,5 nm geschlossen werden, unterhalb der noch verspanntes und defektfreies, d.h. pseudomorphes Wachstum auftritt. Für YBaCuO-Filme auf MgO ergab sich dagegen aufgrund von Röntgenmessungen ein Wert für die kritische Filmdicke h_c zwischen 1,2 und 2,4 nm.

An der Oberfläche der untersuchten Filme wurde eine gestörte Schicht mit einer Dicke von ca. 0,6 nm nachgewiesen, die unabhängig von der Aufbewahrungszeit an Atmosphäre war und den YBaCuO-Film vor einer Zersetzung schützte. Da die Zusammensetzung dieser Oberflächenschicht stöchiometrisch war, handelte es sich vermutlich um amorphes YBaCuO. Unterzog man dagegen die YBaCuO-Filme unmittelbar vor der Messung einem Ätzprozeß in einer Br-Methanollösung – einem Verfahren, das zur Herstellung von Barrieren für Tunnelkontakte angewandt wird –, so entstand an der Oberfläche anstelle der amorphen YBaCuO-Schicht eine nur wenige Zehntel Nanometer dicke Y-Oxidschicht, unter der sich eine perfekte YBaCuO-Oberfläche befand.

Das Wachstum von YBaCuO auf SrTiO_3 ließ sich durch Lagenwachstum in der Dicke einer Einheitszelle beschreiben. Für Filme auf MgO wurde dagegen Inselwachstum festgestellt, wobei die Dicke der Inseln bis zu drei Einheitszellen betrug. Diese Ergebnisse lassen sich durch die unterschiedliche Gitterfehlانpassung für YBaCuO-Filme auf SrTiO_3 bzw. MgO von 2 % bzw. 9 % erklären. Aus den Messungen konnte ferner gefolgert werden, daß auf MgO homogene Filme mit einer nominellen Dicke unter 3,6 nm nicht herstellbar sind, während dies für Filme auf SrTiO_3 schon ab einer nominellen Dicke von ca. 1,5 nm möglich ist.

High-resolution Rutherford backscattering study of ultrathin YBaCuO film growth

Abstract

In this work Medium Energy Ion Scattering (MEIS) combined with channeling was applied to study the growth of YBaCuO ultrathin (< 10 nm) films on Al_2O_3 , SrTiO_3 and MgO. The high depth resolution of about 0.5 nm in YBaCuO was achieved by employing a toroidal electrostatic analyzer. Some samples were also characterized by X-ray diffraction.

The essential result for films on Al_2O_3 was the observation of Cu-precipitates on the substrate surface. Further it was shown that this formation is a characteristic feature of Al_2O_3 substrates. Thus the Cu-precipitates could probably explain the low superconducting properties of YBaCuO films on Al_2O_3 in comparison with other substrates, especially at deposition temperatures below 750°C . By employing a 2.5 nm thick CeO_2 layer as buffer layer between YBaCuO films and Al_2O_3 no precipitates were observed.

In contrast to Al_2O_3 c-axis oriented films with complete coverage could be prepared on SrTiO_3 and MgO. For films on SrTiO_3 a dependence of the minimum yield χ_{min} from the film thickness was observed. From the experimental χ_{min} values a critical thickness h_c for pseudomorphic growth of about 4.5 nm could be concluded. Below h_c , a homogeneously strained and defect free film is formed. In contrast, on MgO a critical thickness h_c between 1.2 and 2.4 nm was deduced from X-ray measurements.

On the film surfaces a disordered region with a thickness of about 0.6 nm has been measured. This region was independent of storage time under ambient conditions and protected the YBaCuO films against a further degradation. The stoichiometric composition suggested that an amorphous YBaCuO layer built up on the film surface. Etching in a bromine-methanol solution – a procedure applied for the production of tunneling barriers – led to the formation of a Y-oxid layer with a thickness of a few tenths of nm. Below this layer an nearly perfect YBaCuO surface existed.

The growth of YBaCuO on SrTiO_3 could be described by layer growth in blocks of one unit cell. In contrast, on MgO island growth was found with different coverage values on three layer levels appearing simultaneously. The different growth behaviour is referred to the different lattice matching on the two substrate materials, which is more favourable for SrTiO_3 ($\sim 2\%$ misfit), in comparison with MgO ($\sim 9\%$ misfit). It could be further deduced that on MgO full coverage with a homogeneously film is achieved after deposition of three unit cells (~ 3.6 nm) while on SrTiO_3 a 1.5 nm thick film covers the substrate completely.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ionenrückstreuung	3
2.1	Grundlagen	3
2.1.1	Prinzip der Rutherford–Rückstreuspektrometrie	3
2.1.2	Kinematischer Faktor k	4
2.1.3	Differentieller Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$	5
2.1.4	Energieverlust und Tiefenskalierung	6
2.1.5	Statistische Schwankungen des Energieverlustes	7
2.2	Ionenrückstreuung an Einkristallen	8
2.2.1	Shadowing	8
2.2.2	Blocking	10
2.2.3	Channeling	11
2.3	Experimenteller Aufbau	13
2.3.1	Allgemeine Systembeschreibung	13
2.3.2	Toroidaler Elektrostatischer Analysator	14
2.3.3	Das Goniometer	19
2.3.4	Blendensystem und Strommessung	20
2.3.5	Elektronik und Datenverarbeitung	20
3	Röntgenbeugung	23
3.1	Grundlagen	23
3.1.1	Linienlage	23
3.1.2	Linienintensität	24
3.1.3	Laueoszillationen	24
3.1.4	Linienverbreiterung	25
3.2	Experimenteller Aufbau	27
3.2.1	Zweikreis–Diffraktometer	27

3.2.2	ϑ - 2ϑ -Scan	28
3.2.3	ω -Scan	28
4	Wachstumsvorgänge und Wachstumsmoden	31
4.1	Einige Grundlagen zum Wachstum	31
4.2	Wachstumsmoden	33
4.3	Bestimmung des Wachstumsmodos	35
5	Herstellung der Filme	39
6	Experimentelle Resultate	41
6.1	YBaCuO-Filme auf Saphir	41
6.1.1	Grundlagen und bisherige Ergebnisse	41
6.1.2	Beobachtung von Kupfer-Ausscheidungen	42
6.1.3	Vermeidung der Cu-Ausscheidungen	47
6.1.4	Zusammenfassung und Diskussion	55
6.2	YBaCuO-Filme auf Strontiumtitanat und Magnesiumoxid	57
6.2.1	Grundlagen und bisherige Ergebnisse	57
6.2.2	Wachstumsgüte ultradünner Filme	59
6.2.3	Pseudomorphes Wachstum	70
6.2.4	Oberflächenuntersuchungen	75
6.2.5	Bestimmung des Wachstumsmodos	86
6.2.6	Zusammenfassung und Diskussion	95
7	Zusammenfassung	99
	Literaturverzeichnis	103

1 Einleitung

Dünne Schichten und Schichtpakete spielen in Forschung und Technik eine große Rolle, so ist z.B. der Aufbau mikroelektronischer Bauelemente ohne sie nicht möglich. Auch auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleitung kommt dünnen Schichten eine besondere Bedeutung zu. So bestand schon bald nach der Entdeckung der oxidischen Supraleiter LaBaCuO [BED86] und YBaCuO [CHU87] großes Interesse, dünne (~ 100 nm) Filme dieser Materialien herzustellen. Da die Eigenschaften dieser Filme eng mit der Güte des Wachstums zusammenhängen, ist ein genaues Verständnis der Wachstumsvorgänge sehr wichtig, insbesondere auch im Hinblick auf eine bessere Kontrolle des Herstellungsprozesses. Eine Möglichkeit, das anfängliche Wachstum zu analysieren, besteht in der Untersuchung ultradünner (< 10 nm) Filme.

Neben den grundlegenden Untersuchungen zum Wachstum dienen ultradünne Filme auch als Modellsysteme zur Klärung fundamentaler Eigenschaften der Supraleitung. So wurde z.B. von einigen Gruppen ([TRI90], [LOW90], [BAN93]) anhand ultradünner Schichtpakete die Bedeutung der CuO_2 -Ebenen für den Ladungstransport der Hochtemperatursupraleiter untersucht. Schließlich werden ultradünne Filme auch für Anwendungen, wie z.B. für den Bau eines Feldeffekttransistors auf der Basis eines Hochtemperatursupraleiters ([FRE94], [LEM94], [WAL94]), benötigt.

Die supraleitenden Eigenschaften ultradünner Filme hängen entscheidend von der Wahl des Substrats ab, denn im Anfangsstadium des Wachstum wird die Güte der Filme durch die Gitterfehlانpassung zwischen Film und Substrat und die Bindungskräfte zwischen deponierten Atomen und Substratatomen bestimmt. Zwei der am häufigsten verwendeten Substrate sind Strontiumtitanat (SrTiO_3) und Magnesiumoxid (MgO).

Zur Untersuchung der Struktur und des Wachstumsverhaltens von YBaCuO-Filmen auf SrTiO_3 und MgO wurden bisher verschiedene Methoden eingesetzt. Dies sind z.B. Beugung hochenergetischer Elektronen [TER89], Röntgenbeugung [ZHE90], Transmissionselektronenmikroskopie [NOR91b], Rutherforddrückstreuung [GEE89], Photoelektronenspektroskopie [BEH93], Tunnel- bzw. Atomkraftmikroskopie [ZHE92] sowie Widerstandsmessungen [SHE94]. Die Ergebnisse sind zum Teil widersprüchlicher Natur. So berichteten Terashima et al. [TER89] aufgrund ihrer Messungen an YBaCuO-Filmen auf MgO von 2-dimensionalem Lagenwachstum, während Norton et al. [NOR91b] auf 3-dimensionales Inselwachstum schlossen. Entsprechend kontrovers sind die Angaben zum Bedeckungsgrad. Zudem haben nur Terashima et al. Filme mit einer nominellen Dicke unter 4,0 nm und damit die anfänglichen Wachstumsprozesse studiert. Dagegen beschäftigten sich die übrigen Gruppen meist mit dickeren (> 10 nm) Filmen.

Während zu Fragen des Wachstums in der Literatur einige zwar widersprüchliche Daten existieren, wurde die Wachstumsgüte ultradünner YBaCuO-Filme vergleichsweise wenig analysiert. Dies beruht einerseits auf der begrenzten Tiefenauflösung der verwendeten Methoden (so besitzt die bisher angewandte Rutherforddrückstreuung eine Auflösung von über 10 nm), andererseits auf der begrenzten Aussagekraft der Analyseverfahren (so können z.B. mit der Rastertunnelmikroskopie nur Oberflächen untersucht

werden). Deshalb ist eine Untersuchungsmethode, die eine Analyse der Wachstumsgüte ultradünner Filme sowohl als Funktion der Tiefe als auch der Elemente ermöglicht, von großem Interesse.

Neben SrTiO_3 und MgO kommt, insbesondere was die Herstellung von Hochfrequenzbauelementen betrifft, Saphir (Al_2O_3) eine wichtige Bedeutung als Substrat für YBaCuO -Filme zu. Bei Depositionstemperaturen oberhalb von 750°C führt jedoch eine Reaktion zwischen Film und Substrat [OHL89] zu einer Degradation der Filme und damit im Vergleich zu anderen Substraten wie z.B. SrTiO_3 zu einer relativ niedrigen kritischen Stromdichte j_c . Auch eine Senkung der Temperatur auf Werte unter 750°C , bei der eine Reaktion ausgeschlossen werden kann, erbrachte keine entscheidende Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften [JES94]. Eine Erklärung für dieses nicht zu erwartende Ergebnis könnte eine Untersuchung der genauen Nukleationsvorgänge von YBaCuO -Filmen auf Al_2O_3 ergeben.

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung des Wachstumsverhaltens und der Wachstumsgüte ultradünner YBaCuO -Filme die hochauflösende Ionenrückstreuung in Verbindung mit dem Channeling-Effekt angewandt. Diese Analysemethode, die infolge der Energie der verwendeten Ionen auch als „Medium Energy Ion Scattering (MEIS)“ bezeichnet wird und eine Tiefenauflösung von ca. 0,5 nm besitzt, bietet im Vergleich zu anderen Untersuchungsmethoden folgende Vorteile: (1) Da der Durchmesser des Analysestrahls $0,1\cdot 1\text{ mm}^2$ beträgt und der Ionenstrahl während der Messung über die Probenoberfläche gerastert wird, sind die Ergebnisse für nahezu den gesamten Film mit einer Fläche von $5\cdot 5\text{ mm}^2$ repräsentativ. (2) Die Ionenrückstreuung ermöglicht die Massenauflösung als Funktion der Tiefe, so daß das Wachstumsverhalten elementabhängig untersucht werden kann. (3) Der Bedeckungsgrad des Substrats und damit der Wachstumsmodus können direkt und eindeutig aus den Rückstreuspektren ermittelt werden. Außerdem erlaubt die Ionenrückstreuung in Verbindung mit dem Channeling-Effekt den Nachweis von Defekten und die Untersuchung der Grenzfläche Film-Substrat auch ohne spezielle Präparation der Proben vor der Messung und ist wahrscheinlich die einzige Methode, mit der direkt die absolute Filmdicke ermittelt werden kann.

Im folgenden werden zunächst einige Grundlagen der Ionenrückstreuung und Röntgenbeugung sowie die verwendeten experimentellen Techniken vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei vor allem auf der Methode der hochauflösenden Ionenrückstreuung. In Kapitel 4 werden die verschiedenen Wachstumsmoden behandelt. Zudem wird gezeigt, wie sich diese durch die Ionenrückstreuung unterscheiden lassen. Anschließend wird das für die Herstellung der Filme angewandte Verfahren, die Kathodenzerstäubung, kurz erläutert. In Kapitel 6 werden dann die an den ultradünnen Filmen auf Al_2O_3 bzw. SrTiO_3 und MgO gewonnenen Ergebnisse beschrieben und mit denen aus der Literatur verglichen. Im Schlußkapitel werden die Resultate nochmals zusammengefaßt und diskutiert.

2 Ionenrückstreuung

Zur Untersuchung der ultradünnen YBaCuO-Filme wurden in dieser Arbeit He^+ -Ionen mit einer Energie von 200 keV eingesetzt. Die Idee, mit Streuexperimenten von Teilchen Festkörper zu untersuchen, entstand bereits im Jahre 1911. Damals wurde die Existenz des Atomkerns von Rutherford, Geiger und Marsden nachgewiesen, indem sie die Streuung von α -Teilchen beim Durchgang durch dünne Metallfolien beobachteten. Heute werden Rutherford Rückstreuexperimente gezielt zur Analyse der Zusammensetzung dünner Filme, zur Lokalisierung von Fremdatomen, zur Bestimmung von Diffusionsprofilen, aber auch zur Strukturuntersuchung von Oberflächen angewandt.

In diesem Kapitel werden zunächst einige Grundlagen der Ionenrückstreuung erläutert. In diesem Zusammenhang wird auch auf den „Channeling-Effekt“ bei der Untersuchung von Einkristallen eingegangen. Am Ende des Kapitels wird der Aufbau der verwendeten Meßapparatur beschrieben, wobei insbesondere auf die hohe Energieauflösung des hier eingesetzten Detektors hingewiesen wird.

2.1 Grundlagen

2.1.1 Prinzip der Rutherford-Rückstreu-spektrometrie

Bei der Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (RBS) trifft ein monoenergetischer Ionenstrahl, hier He^+ -Ionen, auf ein zu untersuchendes Target. Bei der Messung beobachtet man mit Hilfe eines Detektors die in einen bestimmten Raumwinkel Ω von dem Target zurückgestreuten Projektilionen (s. Abbildung 1) und registriert ihre Energie.

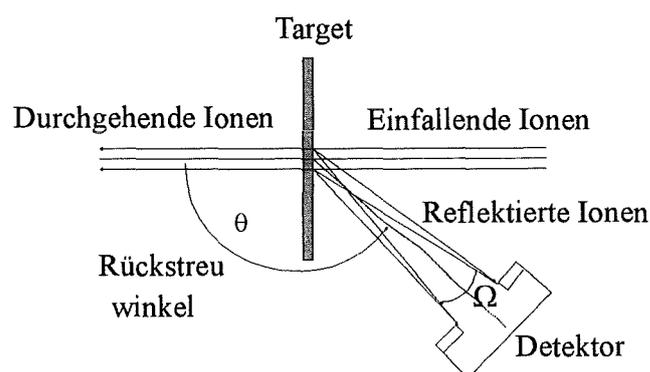


Abb. 1: Prinzipielle Meßanordnung der Rutherford-Rückstreu-spektrometrie [CHU78].

Der Rutherford–Rückstreuspektrometrie liegen vier physikalische Phänomene zugrunde, die jeweils eine bestimmte Eigenschaft dieser Spektroskopie nach sich ziehen:

1. Bei dem Stoß zwischen Projektil (m_1, Z_1) und Targetkern (m_2, Z_2) wird Energie übertragen, die massenspezifisch ist. Dieser Energieübertrag wird durch den kinematischen Faktor k ausgedrückt und ermöglicht die Massentrennung.
2. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Stoßes läßt sich mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ berechnen, womit quantitative Analysen der Zusammensetzung eines Targets möglich sind.
3. Wenn ein Ion Materie durchdringt, verliert es durch Wechselwirkung mit den Targetatomen Energie. Dieser Energieverlust, der von der gesamten Weglänge des Projektils im Targetmaterial abhängt, führt zu einer Tiefenauflösung.
4. Beim Energieverlust des Projektils treten statistische Schwankungen („energy straggling“) auf, die eine Begrenzung der Massen- und Tiefenauflösung bewirken.

2.1.2 Kinematischer Faktor k

Trifft ein Projektilion der Masse m_1 mit der Energie E_0 auf ein ruhendes Targetatom der Masse m_2 , so wird das Projektilion bei einem elastischen Stoß mit der Energie E^* unter dem Winkel θ gestreut. Der kinematische Faktor ist definiert als das Verhältnis der Projektilenergie nach dem Stoß E^* zu der vor dem Stoß E_0 :

$$k \equiv \frac{\text{Energie nach dem Stoß}}{\text{Energie vor dem Stoß}} = \frac{E^*}{E_0}. \quad (1)$$

Energie- und Impulserhaltung führen zu einem Ausdruck für den kinematischen Faktor, der nur von den Massen m_1 und m_2 und dem Rückstreuwinkel θ abhängt. Im Laborsystem ergibt sich folgender Ausdruck:

$$k_{m_2} = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2\theta} + m_1 \cdot \cos\theta}{m_1 + m_2} \right)^2. \quad (2)$$

Besteht das Target aus mehreren Atomsorten mit den Massen m_2 und m_3 , so werden diese entsprechend der Differenz ihrer k -Faktoren $\Delta k = k_{m_3} - k_{m_2}$ im Energiespektrum um die Energiedifferenz $\Delta E = \Delta k \cdot E_0$ auseinanderliegen. Eine Energieanalyse der rückgestreuten Projektilionen erlaubt daher eine Massenbestimmung der im Target vorhandenen Atome. Für Streuwinkel θ nahe 180° erhält man nach Gleichung (2) die größte Empfindlichkeit für die Massentrennung; deshalb werden bevorzugt große Streuwinkel verwendet (\Rightarrow Rückstreuung).

2.1.3 Differentieller Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Projektilion von einem Targetatom in den Raumwinkel $d\Omega$ gestreut wird. Rutherford berechnete $d\sigma/d\Omega$ unter der Annahme, daß das für die Streuung verantwortliche Wechselwirkungspotential das Coulombpotential ist, wobei die Abschirmung der Kernladungen von Projektilion und Targetatom durch die Elektronen vernachlässigt wird. Damit ergibt sich im Laborsystem die bekannte Rutherfordsche Streuformel:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2}}. \quad (3)$$

m_1, Z_1 : Masse bzw. Kernladung des Projektilions

m_2, Z_2 : Masse bzw. Kernladung des Targetatoms

e : Elementarladung

E : Energie des Projektilions unmittelbar vor dem Stoß

θ : Rückstreuwinkel

Die obigen Voraussetzungen zur Berechnung von $d\sigma/d\Omega$ sind jedoch nur für genügend große Projektilenergien gültig. So muß z.B. für ein Au-Target die Energie von He^+ -Ionen mindestens 340 keV betragen, um die Rutherfordformel anwenden zu können [FEL86]. Für kleinere Energien durchdringt das He^+ -Ion die Elektronenhülle des Targetatoms nicht mehr vollständig und es kommt zu einer Abschirmung der Kernladung des Targetatoms. In der Rutherfordrückstreuanalyse wird dies durch Einführung eines Korrekturfaktors F berücksichtigt:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{kor} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot F \quad \text{mit} \quad F = 1 - 0.049 \frac{Z_1 Z_2^{4/3}}{E}, \quad (4)$$

wobei E die Energie der einfallenden Ionen unmittelbar vor dem Stoß in der Einheit keV ist. Der Korrekturfaktor F weicht somit für niedrige Energien mit steigender Kernladungszahl Z_2 immer mehr von eins ab. Da in dieser Arbeit He^+ -Ionen mit einer Energie von 200 keV eingesetzt wurden, muß deshalb zur Bestimmung der Zusammensetzung des Targets der differentielle Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{kor}$ nach Gleichung (4) verwendet werden.

Der von dem Detektor erfaßte Raumwinkel Ω beträgt im allgemeinen einige Millisterradian, so daß sich der Rückstreuwinkel θ über diesen Bereich nur geringfügig ändert. Aus diesem Grund führt man einen mittleren differentiellen Wirkungsquerschnitt σ ein:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (5)$$

Trifft ein Ionenstrahl auf einen dünnen Film der Dicke t , so ist die Anzahl der unter dem Raumwinkel Ω gestreuten Teilchen durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$H = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t. \quad (6)$$

Q : Gesamtzahl, der auf das Target eingetroffenen Projektilionen
 $N \cdot t$: atomare Flächendichte des Targets

Bei bekannter atomarer Dichte N läßt sich so die Dicke t des Films berechnen. Umgekehrt kann man für ein Target, das aus zwei Elementen A und B besteht, durch Quotientenbildung H_A/H_B das Konzentrationsverhältnis der beiden Elemente bestimmen.

2.1.4 Energieverlust und Tiefenskalierung

Ein geladenes Teilchen erfährt beim Durchqueren von Materie einen Energieverlust, für den zwei Prozesse verantwortlich sind: (1) Wechselwirkungen mit den gebundenen oder freien Elektronen in dem Target („electronic stopping“) und (2) Wechselwirkungen mit den durch die Elektronen teilweise abgeschirmten Kernen der Targetatome („nuclear stopping“).

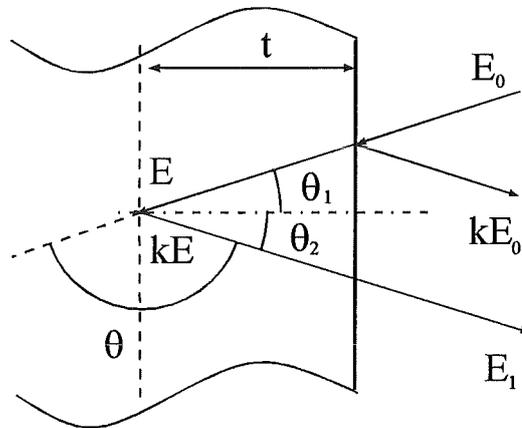


Abb. 2: Ein Ion, das mit der Energie E_0 unter dem Winkel θ_1 zur Oberflächennormalen auf ein Target trifft und in der Tiefe t unter dem Winkel θ gestreut wird, besitzt nach Verlassen des Targets die Energie E_1 .

Der Energieverlust dE/dx hängt von der verwendeten Ionensorte, der Zusammensetzung des Targets und der Energie der Projektilionen ab. Für die Energiedifferenz ΔE zwischen Ionen, die an der Targetoberfläche gestreut werden, und Ionen, die in der Tiefe t gestreut werden, erhält man (s. Abbildung 2):

$$\Delta E = k \cdot E_0 - E_1 = [S] \cdot t, \quad (7)$$

wobei sich der sog. Rückstreuenergieverlustparameter $[S]$ wie folgt zusammensetzt:

$$[S] = \left[\frac{k}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{k \cdot E_0} \right]. \quad (8)$$

Die Winkel θ_1 und θ_2 sind durch die Einfallrichtung des Projektilions bzw. durch die Richtung des gestreuten Ions bezüglich der Oberflächennormalen des Targets bestimmt (s. Abbildung 2). Der Rückstreuwinkel θ steht mit diesen beiden Winkeln in folgendem Zusammenhang: $\theta = 180^\circ - \theta_1 - \theta_2$. Für die Berechnung von $[S]$ wurde die sog. Oberflächennäherung berücksichtigt, bei der die relative Änderung der Ionenenergie entlang der Ionenbahn vernachlässigt wird. Entlang der einfallenden Bahn wird für dE/dx der Wert bei der Energie E_0 und entlang der ausfallenden Bahn der Wert bei der Energie $k \cdot E_0$ bestimmt. Diese Näherung ist deshalb nur an der Oberfläche oder für genügend dünne Filme, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, gültig.

Der Energieverlust dE/dx ist proportional zur atomaren Dichte N . Der durch

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (9)$$

definierte Bremsquerschnitt ε ist dagegen ein reiner Materialparameter und damit unabhängig von N . Einsetzen in Gleichung (8) liefert:

$$[S] = N \cdot \left[\frac{k}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(k \cdot E_0) \right] \equiv N \cdot [\varepsilon]. \quad (10)$$

Für eine Probe, die aus mehreren Elementen besteht, hängt $[S]$ nicht nur von der Zusammensetzung der Probe ab, sondern durch den kinematischen Faktor k auch vom betrachteten Element. Je nach Atom erhält man somit einen unterschiedlichen Rückstreuenergieverlustparameter $[S]$. In einem Target der Zusammensetzung $A_m B_n$ wird $\varepsilon^{A_m B_n}$ nach der Braggschen Regel berechnet. Der Bremsquerschnitt $\varepsilon^{A_m B_n}$ in einem mehrkomponentigen Target ist gleich der Summe der Bremsquerschnitte ε^A bzw. ε^B der einzelnen Komponenten gewichtet mit den Konzentrationen:

$$\varepsilon^{A_m B_n}(E) = m \cdot \varepsilon^A(E) + n \cdot \varepsilon^B(E). \quad (11)$$

In der Praxis werden die energieabhängigen Bremsquerschnitte durch halbempirische Polynomfits approximiert. Die Polynomkoeffizienten liegen in tabellierter Form vor (z.B. [ZIE73], [ZIE77]).

2.1.5 Statistische Schwankungen des Energieverlustes

Durchdringen Ionen, die alle dieselbe Energie E_0 haben, ein homogenes Target der Dicke Δx , so beobachtet man, daß sie nach dem Durchqueren nicht mehr alle die exakt

gleiche Energie besitzen. Im Mittel haben die Ionen einen Energieverlust von ΔE erlitten, zeigen jedoch eine Energieverteilung mit der Breite $\delta\Delta E$ (s. Abbildung 3). Dieses sog. „energy straggling“ ist durch die statistischen Schwankungen in der Anzahl der Wechselwirkungen zu erklären. Dies führt im Falle der Ionenrückstreuanalyse zu einer Begrenzung der Massen- und Tiefenaufösung.

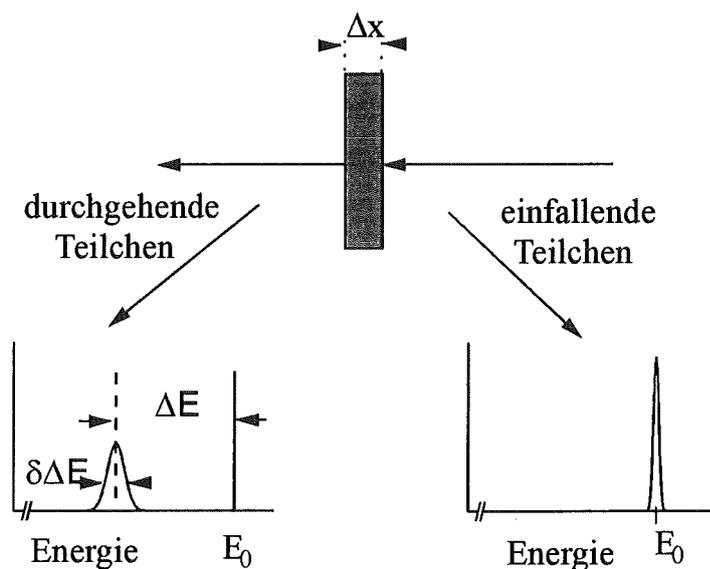


Abb. 3: Ein monoenergetischer Strahl der Energie E_0 verliert beim Durchqueren einer Schicht der Dicke Δx die Energie ΔE . Gleichzeitig kommt es zu einer Verbreiterung $\delta\Delta E$ des Energieprofils [CHU78].

2.2 Ionenrückstreuung an Einkristallen

Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Target um einen Einkristall, so ändert sich bei einer entsprechenden Orientierung des Kristalls bezüglich des einfallenden Ionenstrahls die Intensität der Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatom. Man unterscheidet dabei Effekte an der Oberfläche („shadowing“ und „blocking“) und solche im Innern des Einkristalls („channeling“). Diese Effekte sollen im folgenden näher erläutert werden.

2.2.1 Shadowing

Trifft ein Ionenstrahl auf ein Atom, so kommt es zur Ausbildung eines Schattenkegels. Dies ist in Abbildung 4 dargestellt. Der Schattenkegel bildet sich infolge der Coulombabstoßung zwischen Ion und Atom, wobei die Streuung überwiegend in Vorwärtsrichtung erfolgt. Nur wenige Ionen, deren Stoßparameter wesentlich kleiner als der Thomas-

Fermi-Elektronenabschirmradius ist, erfahren einen Rückstoßprozeß und werden unter großen Winkeln gestreut.

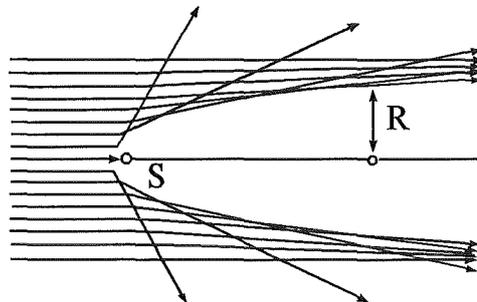


Abb. 4: Bildung eines Schattenkegels hinter einem Oberflächenatom S . Der Radius des Kegels am Ort des nächsten Atoms ist mit R bezeichnet.

Die Wirkung des „shadowing“-Effekts ist umso höher, je größer der Radius R des Schattenkegels am Ort des nächsten Atoms ist. Dabei gilt folgende Abhängigkeit [FEL82]:

$$R \sim \frac{1}{\sqrt{E_0}}$$

E_0 : Energie des einfallenden Ions

Für einen möglichst großen Radius R sind deshalb niedrige Ionenenergien notwendig.

Fällt der Ionenstrahl entlang einer Kristallrichtung („aligned“) auf einen idealen Einkristall, d.h. ohne Fehlstellen und Verzerrungen und ohne thermische Schwingungen der Atome, so sollten nur die obersten Atomlagen einen Beitrag zur Rückstreuung liefern, den man als Oberflächenpeak („surface peak“) bezeichnet. In Abbildung 5 werden z.B. nur die Atome der obersten Lage (offene Kreise) von den einfallenden Ionen getroffen, da sich die Atome der darunterliegenden Lagen (ausgefüllte Kreise) im „Schatten“ des obersten Atoms befinden.

In einem realen Kristall führen die Atome jedoch thermische Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus. Dies bewirkt, daß auch tiefere Atomlagen sichtbar werden. Die Fläche unter dem Oberflächenpeak ist somit ein direktes Maß für die Anzahl der sichtbaren Atomlagen. Da sich der Beitrag aufgrund der thermischen Bewegung der Atome durch Monte-Carlo-Simulationen berechnen läßt, kann man durch experimentelle Bestimmung des Oberflächenpeaks Aussagen über die Anzahl der gestörten Atomlagen an der Oberfläche machen. Für ultradünne Filme ist dabei der Quotient aus der Fläche A_{sp} unter dem Oberflächenpeak (s. Abbildung 7) und der Fläche A_r unter dem Spektrum, das bei nicht orientiertem („random“) Einfall auf die Probe gemessen wurde, zu bilden. Multipliziert man diesen Quotienten mit der für das jeweilige Element entsprechenden Gesamtzahl der Atomlagen im Film, so ergibt sich die dem Oberflächenpeak entsprechende Anzahl der sichtbaren Atomlagen. Da aber eine perfekte Kristalloberfläche aufgrund der thermischen Schwingungen ebenfalls zum Oberflächenpeak beiträgt, muß

dieser Beitrag subtrahiert werden, um so die Anzahl der ungeordneten Atomlagen an der Oberfläche zu erhalten.

2.2.2 Blocking

Aufgrund des „shadowing“-Effekts tragen bei orientiertem Einfall nur die obersten Atomlagen zum Oberflächenpeak bei. Befindet sich das Atom, an dem die Rückstreuung stattfand, nicht in der ersten Atomlage, so kann das zurückgestreute Ion unter bestimmten Kristallrichtungen mit einem Oberflächenatom kollidieren (s. Abbildung 5). Die zurückgestreuten Ionen werden dann ganz ähnlich wie beim Shadowing durch das Potential der Oberflächenatome abgelenkt, wodurch wieder ein Kegel hinter dem Oberflächenatom entsteht. Da die zurückgestreuten Ionen durch die Atome an der Oberfläche quasi abgeblockt werden, wird dieser Effekt auch als „blocking“ bezeichnet. Er führt zu einer Verringerung der Rückstreausbeute unter dem Oberflächenpeak.

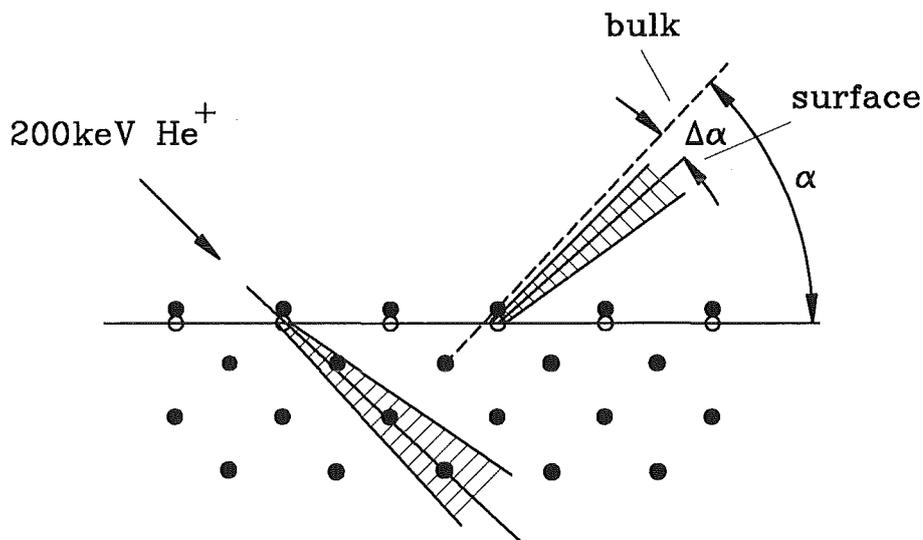


Abb. 5: Bildung von „shadowing“- und „blocking“-Kegeln hinter den Oberflächenatomen. Durch Bestimmung der Lage des „blocking“-Minimums können Ort und Schwingungsamplitude der Oberflächenatome und damit eine mögliche Relaxation berechnet werden.

Ähnlich wie beim Shadowing kommt es jedoch aufgrund der thermischen Schwingungen der Atome nicht zu einem vollständigen Verschwinden der Rückstreuintensität. Wird ein ortsauffösender Detektor verwendet, der senkrecht zur Ausfallsrichtung der Ionen einen größeren Winkelbereich abdeckt, so läßt sich entlang einer „blocking“-Richtung ein deutliches Minimum beobachten. Diese Intensitätskurve als Funktion der Ausfallsrichtung der Ionen wird als „blocking dip“ bezeichnet [VEE85].

Wird der einfallende Ionenstrahl entlang einer Kristallrichtung und gleichzeitig der Detektor entlang einer „blocking“-Richtung orientiert, so bezeichnet man diese Geometrie

als „double alignment“. Sie ist in Abbildung 5 veranschaulicht. Befinden sich die Oberflächenatome auf Positionen, die der Kristallstruktur des „bulk“-Materials entsprechen (ausgefüllte Kreise in Abbildung 5), so ist das Minimum unter einem Winkel α zu erwarten. Bei einer Relaxation der Oberflächenatome (offene Kreise in Abbildung 5) kommt es jedoch zu einer Verschiebung $\Delta\alpha$ des Minimums. Durch Bestimmung der genauen Winkelposition des Minimums können damit Ort und Schwingungsverhalten der Oberflächenatome berechnet werden.

2.2.3 Channeling

Beschreibt man einen Einkristall über Ketten von Atomen, die jeweils aus einem Oberflächenatom und den darunter in einer Kette liegenden Atomen bestehen, so werden nach Kapitel 2.2.1 bei geeigneter Einfallrichtung des Ionenstrahls nur die Oberflächenatome getroffen. Dabei werden die meisten der einfallenden Ionen unter kleinen Winkeln abgelenkt (s. Abbildung 4), so daß sie den Kernen der darunterliegenden Targetatome nicht mehr nahe genug kommen, um Großwinkelstreuungen (Rutherford-Streuungen) zu erfahren. Dies bewirkt eine Verringerung der Rückstreausbeute im Vergleich zu Messungen, bei denen die Ionen unter beliebigem Winkel auf das Target treffen. Die Ionen erfahren an einer Atomkette eine Summe von korrelierten Kleinwinkelstreuungen am abgeschirmten Coulomb-Potential der Atome. Hieraus resultiert eine Trajektorie, die durch eine Streuung an einem kontinuierlichen Potential $U(r)$ beschrieben werden kann (s. Abbildung 6). Man bezeichnet dies als axiales Channeling. Eine mathematische Beschreibung stammt von Lindhard [LIN65].

Binary Collision



Continuum

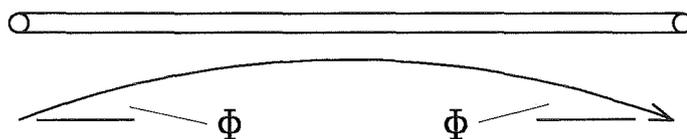


Abb. 6: Vereinfachung des Zweiteilchenstoß-Modells durch das Modell einer Streuung an einem Kontinuumpotential [FEL82].

Voraussetzung für diesen Effekt ist jedoch, daß bei vorgegebener Energie der Winkel

zwischen der Einfallsrichtung der Ionen und der Kristallachse kleiner als ein kritischer Winkel Ψ_C ist. Der Channeling-Effekt kann nur beobachtet werden, wenn

$$E_0 \cdot \Psi_C(E_0) \leq U(r_{min}) \quad (12)$$

ist. Dabei ist E_0 die Energie der einfallenden Ionen und $U(r_{min})$ der Wert des Kontinuumpotentials an der Stelle der größten Annäherung r_{min} des Ions an die Atomkette. Solange die transversale Energie (Energiekomponente senkrecht zur Kristallachse) einen kritischen Wert nicht überschreitet, werden die Ionen im Kristall geführt.

In Abbildung 7 sind die Rückstreuenspektren eines dünnen Films bei orientiertem („aligned“) und nicht orientiertem („random“) Einfall wiedergegeben. Das Spektrum bei orientiertem Einfall besteht aus dem Oberflächenpeak und einem im Vergleich zum nicht orientierten Einfall in der Ausbeute stark reduzierten Bereich.

Ein für den Channeling-Effekt wichtiger Parameter ist die minimale Ausbeute χ_{min} , die sich aus dem Verhältnis der Höhe H_{al} im „aligned“-Spektrum unmittelbar hinter dem Oberflächenpeak und der Höhe H_r im „random“-Spektrum ergibt. In einem perfekten Einkristall können bei Einfall entlang einer Kristallrichtung Werte bis herab zu 1–2 % erreicht werden.

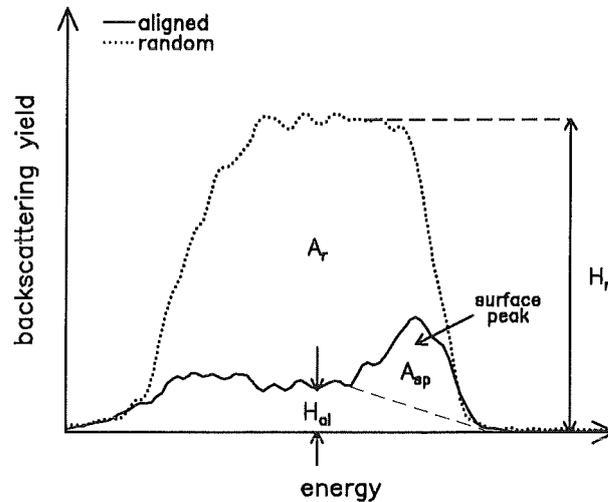


Abb. 7: Vergleich der Ionenrückstreuenspektren an einem dünnen Film bei orientiertem („aligned“) und nicht orientiertem („random“) Einfall der Ionen. Das „aligned“-Spektrum setzt sich aus dem Oberflächenpeak und einem in der Ausbeute stark reduzierten Bereich zusammen. Die minimale Ausbeute χ_{min} ergibt sich durch H_{al}/H_r .

Kristallfehler wie Fremdatome, Zwischengitteratome oder auch Versetzungen führen zu einer Störung des Channeling-Effekts, wodurch die einfallenden Ionen häufiger Großwinkelstreuungen erfahren und es zu einem Anstieg von χ_{min} kommt. Dies bezeichnet man als „dechanneling“. Durch die experimentelle Bestimmung von χ_{min} können somit Aussagen über die Wachstumsgüte eines Einkristalls gewonnen werden.

Eine Reduzierung der Rückstreuerausbeute erfolgt nicht nur wie oben beschrieben bei ausgerichtetem Einfall der Ionen entlang einer Kristallachse, sondern auch entlang der Ebenen einer Kristallstruktur. Der Channeling-Effekt zwischen Ebenen eines Kristalls ist als planares Channeling bekannt ([MOR73], [GEM74]).

2.3 Experimenteller Aufbau

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in Aufbau und Inbetriebnahme eines 2-dimensionalen positionsempfindlichen Detektors. Neben dem Aufbau einer völlig neuen Elektronik zur Datenaufnahme mußte dazu der größte Teil der vorhandenen Steuerungs- und Analysesoftware neu entwickelt werden. Um eine verbesserte Energieauflösung und damit Tiefenauflösung zu erzielen, wurde ein spezielles Blendensystem konstruiert und justiert. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Komponenten des Analysesystems beschrieben.

2.3.1 Allgemeine Systembeschreibung

Da die Anlage für Oberflächenuntersuchungen konzipiert wurde und dazu Ultrahochvakuum-Bedingungen unerlässlich sind, müssen alle Komponenten des Systems bei einer Temperatur von ca. 120°C ausheizbar sein. Die Untersuchungskammer besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einem Innendurchmesser von 550 mm und einer Höhe von 510 mm. Für alle CF-Flansche der Kammer wurden Cu-Ringe als Dichtung verwendet, mit Ausnahme eines Flansches, für den aufgrund seines Durchmessers von 595 mm ein Golddraht benutzt wurde. Um ein möglichst gutes Vakuum zu erreichen, wird die Kammer durch eine 200 CF Turbomolekularpumpe (1000 l/s) und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Titan-Getterpumpe (2000 l/s) evakuiert.

Im Innern der Kammer befindet sich der **Toroidale Elektrostatische Analysator (TEA)** zusammen mit dem 2-dimensionalen Detektor (Kapitel 2.3.2) auf einem drehbaren Tisch, der mit einer Genauigkeit von 0,1° um das Goniometer (Kapitel 2.3.3) bewegt werden kann. Ein Schnitt durch das System ist in Abbildung 8 dargestellt.

Um die Hauptkammer für einen Probenwechsel nicht belüften zu müssen, ist diese über ein Handventil mit einer Präparatkammer verbunden. Dort können auf einem Probenkarussell bis zu vier Proben aufbewahrt werden. Der Probenwechsel erfolgt über eine magnetisch gekoppelte Translationsstange.

Die Kammer enthält außerdem eine LEED-Optik („Low Energy Electron Diffraction“) für Oberflächenuntersuchungen, eine Sputterkanone zur Reinigung von kontaminierten Oberflächen, sowie ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse.

Ein rechnergesteuertes elektropneumatisches Ventil trennt die Hauptkammer vom 2,5 MeV Van de Graaff Beschleuniger. Für diese Arbeit wurden He⁺-Ionen mit einer Energie von 200 keV verwendet.

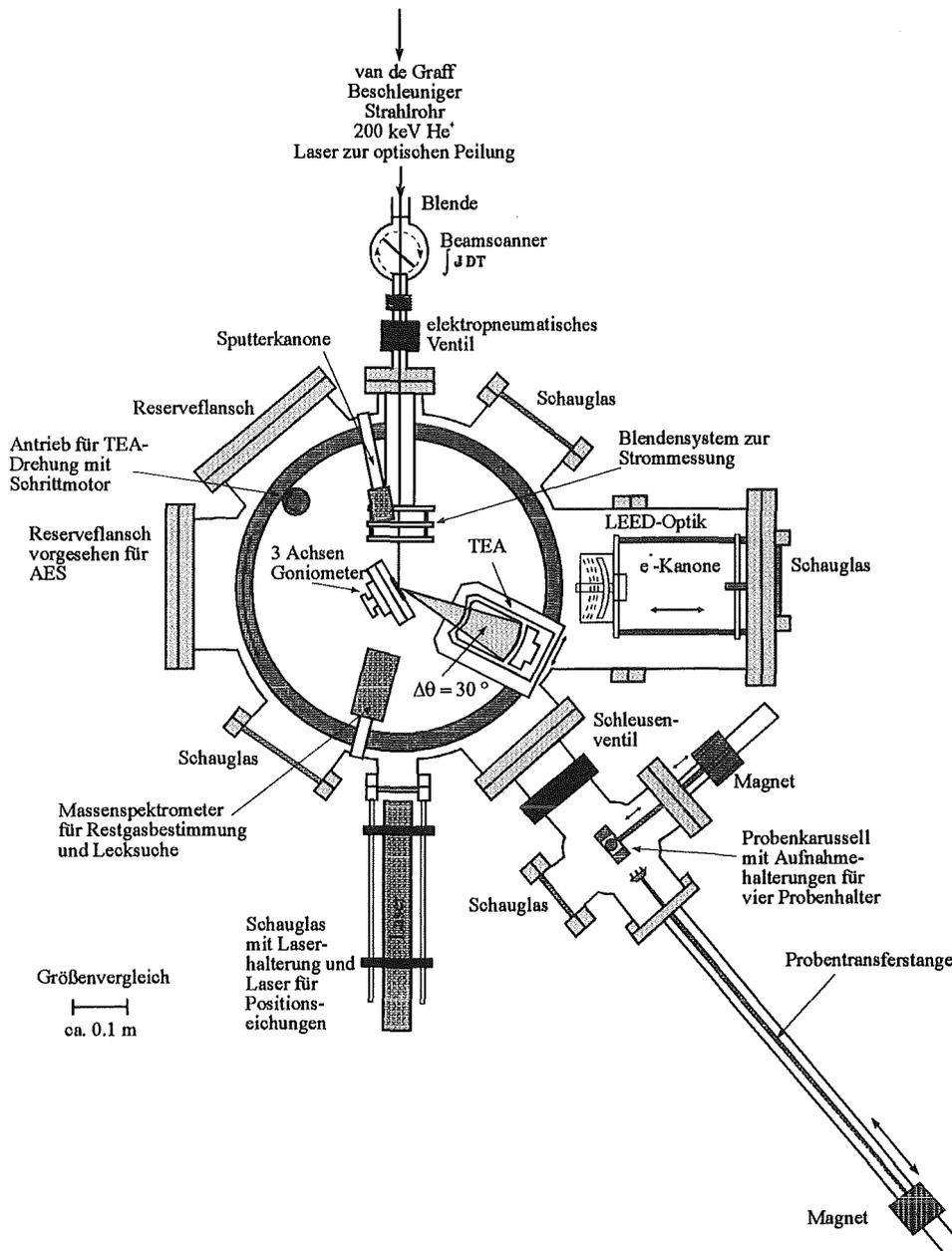


Abb. 8: Schnitt durch die verwendete Meßapparatur.

2.3.2 Toroidaler Elektrostatischer Analysator

Die Tiefenaufösung bei der Ionenrückstreuung wird neben dem „energy straggling“ (s. Kapitel 2.1.5) durch die Energieaufösung des Detektionssystems, mit dem die Ionen und deren Energie bestimmt werden, begrenzt. Da das „energy straggling“ bei der Untersuchung von Oberflächen oder ultradünnen Filmen vernachlässigbar klein ist, ergibt sich in diesem Fall die Tiefenaufösung allein durch die Auflösung der verwendeten Meßapparatur.

Für die Analyse von ultradünnen YBaCuO-Filmen wurden bisher ausschließlich Si-Sperrschichtzähler mit einer Energieauflösung von ca. 15 keV als Detektoren eingesetzt (z.B. [LI89]). Dies entspricht bei einem Rückstreuwinkel von $\theta = 165^\circ$ einer Tiefenauflösung von ca. 15 nm. Diese Detektorart ist deshalb für Wachstumsuntersuchungen ungeeignet.

Eine hohe Auflösung bietet ein elektrostatischer Analysator in Verbindung mit einem Teilchendetektor. Das Energiemeßprinzip eines solchen Analysators ist in Abbildung 9 dargestellt. Die zurückgestreuten Ionen treffen nicht direkt auf den Detektor, sondern werden zunächst durch ein elektrisches Feld abgelenkt, wobei die Energie der durchgelassenen Ionen durch die angelegte Spannung bestimmt wird.

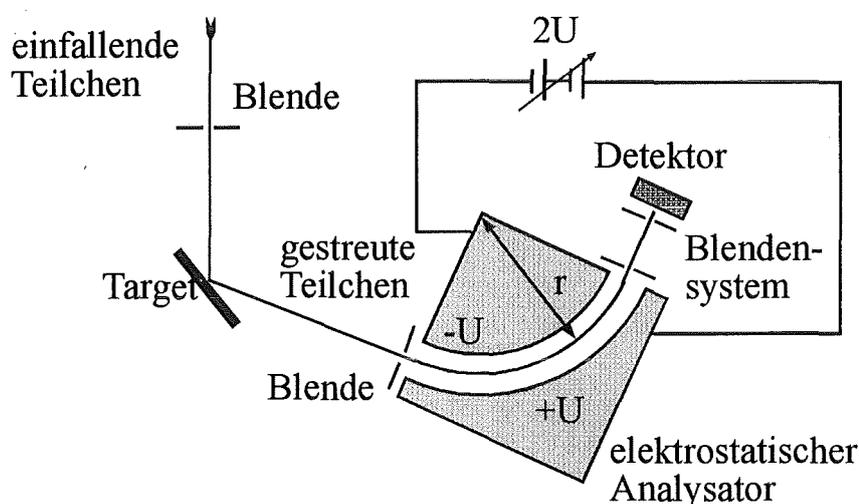


Abb. 9: Aufbau eines elektrostatischen Analysators mit Elektrodenradius r und Abstand d . Die Elektroden liegen auf den Potentialen $+U$ bzw. $-U$.

Bei vorgegebenem Elektrodenradius r ermittelt man die Energie E der detektierten Ionen nach folgender Gleichung ([TUR76], [FEU76]):

$$E = \frac{r}{2d} \cdot e \cdot \Delta U. \quad (13)$$

r : Elektrodenradius

d : Abstand der Elektroden

e : Elementarladung

ΔU : Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden

Befinden sich die Ablenkelektroden auf den Potentialen $+U$ und $-U$, so ist $\Delta U = 2U$ und Gleichung (13) reduziert sich zu:

$$E = \frac{r}{d} \cdot e \cdot U. \quad (14)$$

Dies bedeutet, daß die Energie der detektierten Ionen der angelegten Plattenspannung proportional ist. Da man auch im Ultrahochvakuum (UHV) nicht beliebig hohe Ablenkspannungen verwenden kann und ferner das Ablenksystem nicht beliebig groß sein soll, eignen sich elektrostatische Analysatoren nur für den Ionenenergiebereich zwischen 50 bis 500 keV. Diese Untersuchungsmethode wird deshalb auch als „Medium Energy Ion Scattering (MEIS)“ bezeichnet.

Nach Kapitel 2.2.2 arbeitet man bei Untersuchungen von Kristalloberflächen mit der „double-alignment“-Geometrie, d.h. der Ionenstrahl fällt entlang einer Kristallrichtung ein und das Detektionssystem wird entlang einer blocking-Richtung orientiert. Um diese „doppelte“ Orientierung zu erreichen, ist natürlich eine entsprechend hohe Meßzeit notwendig. Dies führt aber zu einer Schädigung der Oberfläche durch den Ionenstrahl. Aus diesem Grund wurde ein toroidales Ablenksystem entwickelt [SME82], das gleichzeitig über einen Winkelbereich von ca. 25° die zurückgestreuten Ionen entsprechend ihres Rückstreuwinkels θ ablenkt. Dadurch entfällt die Orientierung des Analysators bzw. Detektors bezüglich der blocking-Richtung, und es kommt durch die verkürzte Meßzeit zu einer verringerten Strahlenbelastung. Einen solchen Analysator bezeichnet man aufgrund seines Aufbaus als toroidalen elektrostatischen Analysator (TEA). Er wurde in dieser Arbeit verwendet und ist in Abbildung 10 dargestellt.

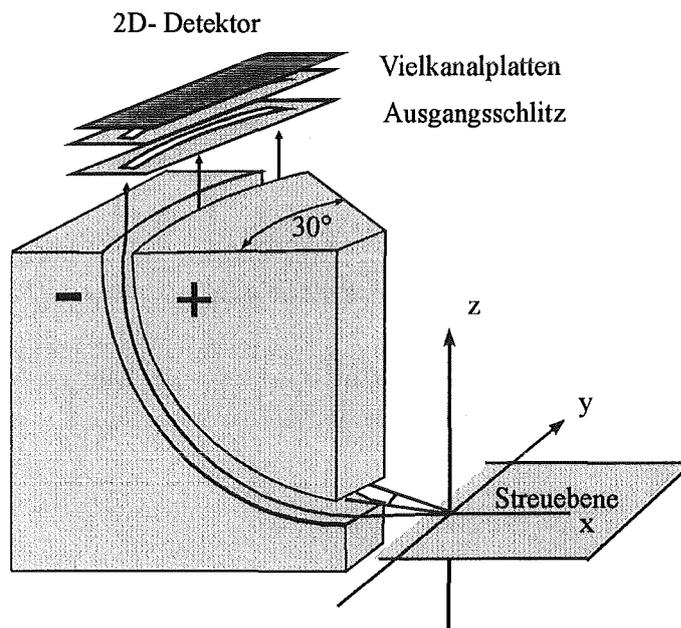


Abb. 10: Schematischer Aufbau des toroidalen elektrostatischen Analysators (TEA).

Der Analysator besteht aus zwei toroidal geformten viertelkreisförmigen Elektroden aus Aluminium, die ein Kugelsegment mit Radius $r = 100$ mm beschreiben und in einem Abstand von $d = 6$ mm angebracht sind. Die toroidale Geometrie umfaßt dabei einen Rückstreuwinkelbereich von ca. 25° . Da der Analysator auf einem drehbaren Zahnkranz befestigt ist, kann das Detektionssystem auf jede beliebige Winkelposition zwischen 55° und 300° um das Goniometer bewegt werden, wobei die 0° -Position durch den einfal-

lenden Ionenstrahl definiert ist. Die Ansteuerung erfolgt über den Zentralrechner. Nach Gleichung (14) und mit den obigen Werten für r und d beträgt der Konversionsfaktor $K = r/d$ zwischen der Energie der durchgelassenen Ionen und der angelegten Plattenspannung 100/6. Dies bedeutet beispielsweise, daß ein Ion mit einer Energie von 100 keV bei einer Elektrodenspannung von $U = 6$ kV das Ablensystem passieren kann. Da der Konversionsfaktor entscheidend vom Plattenabstand d abhängt und sich dieser in der Praxis nicht über den gesamten Ablenkwinkel des TEA's von 25° auf exakt 6 mm einstellen läßt, ist der Konversionsfaktor eine Funktion des Eintrittswinkels der Ionen in den TEA. Aus diesem Grund muß einer genauen Energiemessung zunächst eine ausführliche Kalibrierung vorausgehen [GUE94].

Bei dem hier verwendeten System wird für die Ablenkspannung des Analysators ein Hochspannungsnetzgerät der Firma Bertram mit einer maximalen Ausgangsspannung von ± 20 kV eingesetzt, so daß nach Gleichung (14) He^+ -Ionen mit einer maximalen Energie von 330 keV abgelenkt werden können. Die Spannung am Analysator wird vom Zentralrechner über einen parallelen digitalen Eingang am Netzgerät mit einer Genauigkeit von 0,3 V eingestellt.

Die Energieauflösung des Analysators wird durch die vertikale Ausdehnung des Ionenstrahls auf der Probe und durch die Breite des Ausgangsschlitzes (s. Abbildung 10) bestimmt [SME82]. Um eine möglichst gute Energieauflösung zu erzielen, sollten beide Größen möglichst klein sein. Dies führt jedoch gleichzeitig zu einer Abnahme der Zählrate und damit zu längeren Meßzeiten. Für strahlungsempfindliche Proben, wie z.B. die Hochtemperatursupraleiter [KRO92], wäre aber eine Verringerung der Meßzeit von großem Vorteil.

Da der TEA nicht nur Ionen einer definierten Energie filtert, sondern Ionen innerhalb eines kleinen Energieintervalls passieren läßt, treffen Ionen unterschiedlicher Energie aufgrund ihrer verschiedenen Bahnen durch den Analysator an radial verschiedenen Stellen auf den Ausgangsschlitz. Um eine hohe Energieauflösung zu erhalten, muß deshalb dieser Ausgangsschlitz möglichst eng sein. Hätte man aber die Möglichkeit, die radiale Position und damit die Energie der abgelenkten Ionen zu bestimmen, so könnte der Ausgangsschlitz breiter gemacht werden. Dadurch würde man bei vorgegebener Plattenspannung nicht nur Ionen einer definierten Energie, sondern Ionen innerhalb eines kleinen Energieintervalls detektieren. Die Folge wäre eine verkürzte Meßzeit und damit eine geringere Strahlenschädigung.

Neben dem bisher beschriebenen Ablensystem benötigt man noch ein Detektionssystem, das aufgrund der toroidalen Form der Elektroden die abgelenkten Ionen als Funktion ihres Ablenk- und damit Rückstreuwinkels nachweist. Außerdem sollte das Detektionssystem auch die radiale Position und damit die Energie der abgelenkten Ionen bestimmen. Ein solches Nachweissystem wurde von Tromp et al. [TRO91] am IBM Research Division Center in New York entwickelt und besteht aus zwei Komponenten: den beiden Vielkanalplatten und dem ladungs- bzw. positionsempfindlichen Detektor, dem sog. 2-dimensionalen Detektor. Treffen die abgelenkten Ionen auf die Vielkanalplatten, so werden Sekundärelektronen erzeugt, die durch geeignete Potential-

differenzen (Gesamtspannung 1,65 kV) beschleunigt und um einen Faktor 10^6 verstärkt werden. Ein einfallendes Ion erzeugt auf diese Weise eine Ladungswolke von etwa 1 pC. Diese Ladungswolke trifft auf den positionsempfindlichen Detektor, der aus zwei Reihen ineinander verzahnter Golddreiecke besteht, die gegeneinander elektrisch isoliert sind (s. Abbildung 11). Die beiden Reihen sind ihrerseits durch ein Netzwerk aus Widerständen und Kondensatoren miteinander verbunden.

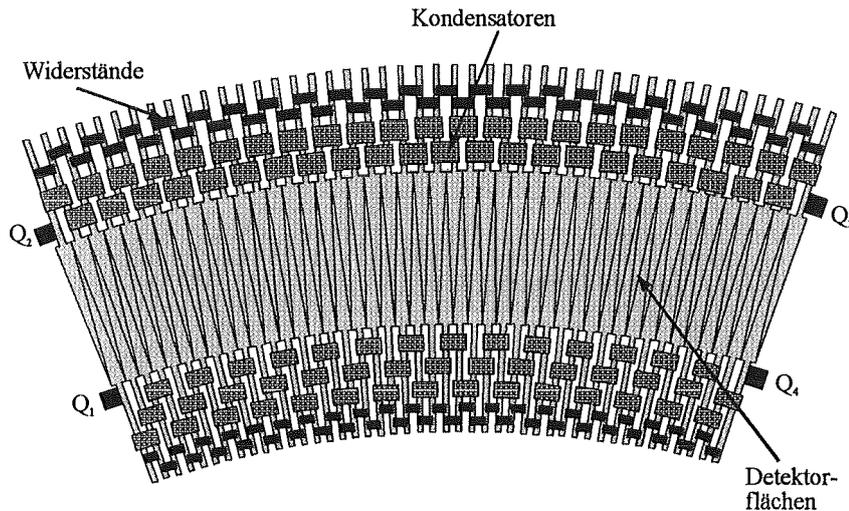


Abb. 11: Aufbau des 2-dimensionalen positionsempfindlichen Detektors.

Die Ladungswolke, die auf die Golddreiecke trifft, wird an den vier Kontakten Q_1 , Q_2 , Q_3 und Q_4 abgegriffen. Der Auftreffpunkt und damit Rückstreuwinkel und Energie der Ionen lassen sich wie folgt bestimmen [TRO91]:

$$\text{Winkelposition} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}, \quad (15)$$

$$\text{Energie} = \frac{Q_2 + Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}. \quad (16)$$

Die Signale $Q_1 - Q_4$ werden über abgeschirmte Kabel in einen auf diesen Detektortyp abgestimmten Vorverstärker geleitet. Dieser wandelt die ankommenden Ladungsimpulse in Spannungsimpulse um und gibt sie an den Hauptverstärker weiter, der die Auftreffposition, und damit Rückstreuwinkel und Energie des detektierten Ions, als digitalen Wert an einen Vielkanalanalysator (MCA) weiterführt. Dieser mußte ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelt werden.

Mit dem toroidalen elektrostatischen Analysator in Verbindung mit dem 2-dimensionalen positionsempfindlichen Detektor wird eine Energieauflösung $\Delta E/E$ von ca. $1,95 \cdot 10^{-3}$ und eine Winkelauflösung von $0,35^\circ$ erreicht [GUE94]. Dies entspricht im

Vergleich zu dem von Hoss et al. [HOS91] verwendeten System einer Verbesserung der Energieauflösung um einen Faktor 2–3 bei gleichzeitiger Erhöhung der Dosis-effizienz um einen Faktor 7. Die Energieauflösung wird dabei im Augenblick allein durch die mangelnde Energiestabilität des Van de Graaff Beschleunigers begrenzt, denn die Auflösung des Detektionssystems beträgt sogar $\Delta E/E = 1,2 \cdot 10^{-3}$.

Im Vergleich zu Si-Sperrschichtzählern können mit dem elektrostatischen Analysator nur Ionen detektiert werden. Die Ionen des Analysestrahls werden jedoch bei der Rückstreuung zum Teil neutralisiert und deshalb vom Analysator nicht mehr nachgewiesen. Die Zahl dieser neutralisierten Ionen hängt dabei vom Element ab, an dem die Streuung stattfindet. Eine Bestimmung der relativen Filmzusammensetzung anhand eines Spektrums, das mit Hilfe eines elektrostatischen Analysators gemessen wurde, kann somit zu einem fehlerhaften Ergebnis führen. Um dies zu überprüfen, wurde ein YBaCuO-Film auf MgO sowohl mit 200 keV als auch mit 2 MeV He⁺-Ionen untersucht [GUE94]. Im ersten Fall wurde zum Nachweis der zurückgestreuten Teilchen der beschriebene elektrostatische Analysator als Detektionssystem verwendet, während im zweiten Fall ein Si-Sperrschichtzähler als Detektor fungierte. Bei der Ionenenergie von 200 keV mußte außerdem bei der Berechnung der Zusammensetzung der differentielle Wirkungsquerschnitt nach Gleichung (4) berücksichtigt werden. Da ein Sperrschichtzähler auch neutrale Teilchen detektiert, gibt die aus dieser Messung ermittelte relative Zusammensetzung die des Films richtig wieder. In beiden Fällen wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit dasselbe Resultat erhalten. Dies bedeutet, daß die mit einem elektrostatischen Analysator gemessenen Rückstreuenspektren von YBaCuO-Filmen zur Bestimmung der relativen Zusammensetzung verwendet werden können.

2.3.3 Das Goniometer

Im Zentrum der Hauptkammer befindet sich ein Goniometer, dessen Kopf sich um drei unabhängige Raumwinkel drehen läßt. Für die Drehung sorgen Schrittmotoren, die außerhalb der Vakuumkammer angebracht sind. Eine Rotation (R1) erfolgt um die Achse des Manipulators, die zweite (R2) ist eine Drehung um den Azimuthwinkel senkrecht zu R1. Die dritte Rotation (Tilt) ist senkrecht zu den beiden ersten und verkippt die Probe gegenüber dem Ionenstrahl. Die Schrittmotoren werden über Kontrolleinheiten angesteuert, die ihrerseits wiederum durch den Zentralrechner kontrolliert werden. Die Winkelbereiche und Auflösungen für die jeweiligen Rotationsachsen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Neben den drei Rotationen erlaubt das Goniometer durch Mikrometerschrauben drei zueinander senkrechte Translationsbewegungen um jeweils ± 20 mm. Eine verläuft in Richtung des Ionenstrahls, die beiden anderen in einer Ebene senkrecht dazu. Diese Translationsbewegungen ermöglichen es, verschiedene Stellen auf der Probenoberfläche anzufahren.

Im Kopf des Goniometers befinden sich zur Probenhalterung mechanische Führungen

und elektrische Steckverbindungen, die über eine Keramikplatte gegeneinander elektrisch isoliert sind. Diese Steckverbindungen erlauben es, die Proben über die Proben-transferstange innerhalb weniger Minuten auszutauschen.

Tab. 1: Winkelbereiche und Schrittweiten der drei Rotationen des Goniometers.

Rotation	Winkelbereich	Schrittweite
Rotation R1	$\Delta\alpha = 366^\circ$	0,018°/Schritt
Rotation R2	$\Delta\beta = 204^\circ$	0,013°/Schritt
Rotation Tilt	$\Delta\gamma = 7.7^\circ$	0,007°/Schritt

2.3.4 Blendensystem und Strommessung

In Kapitel 2.3.2 wurde erwähnt, daß die Energieauflösung des toroidalen elektrostatischen Analysators von der vertikalen Ausdehnung des Ionenstrahls auf der Probe abhängt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein spezielles Blendensystem entwickelt, durch das die vertikale Ausdehnung des Ionenstrahls 0,1 mm beträgt. Ferner wurde das Blendensystem so konstruiert, daß der Ionenstrom, der auf das Target trifft, indirekt bestimmt werden kann. Dies konnte durch Verwendung von zwei Blenden mit definierter Fläche ($0,11 \cdot 1,19 \text{ mm}^2$ bzw. $0,53 \cdot 1,5 \text{ mm}^2$) realisiert werden, die auf einer Achse hintereinander justiert und gegeneinander elektrisch isoliert sind. Mißt man den Strom, der auf die kleinere Blende trifft, über einen Stromintegrator, so kann aus den Querschnittsflächen der beiden Blenden der Strom auf dem Target berechnet werden [GUE94].

2.3.5 Elektronik und Datenverarbeitung

Aufgrund des komplexen Aufbaus der Apparatur ist eine Automatisierung durch geeignete Hardware unerlässlich. Dies wird verständlich, wenn man die pro Messung anfallende Datenmenge von 80 MByte pro Spektrum betrachtet. Zur Bewältigung dieser Datenmenge mußten sowohl Soft- als auch Hardware entwickelt werden, um eine möglichst hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Die Software ist dabei fast vollständig in der Programmiersprache C verfaßt (bis auf wenige Ausnahmen in Assembler). Zur Datenaufnahme steht ein Programm zur Verfügung, das die vollautomatische Durchführung ganzer Meßreihen erlaubt.

In Abbildung 12 sind die wichtigsten Komponenten und Zusammenhänge graphisch dargestellt.

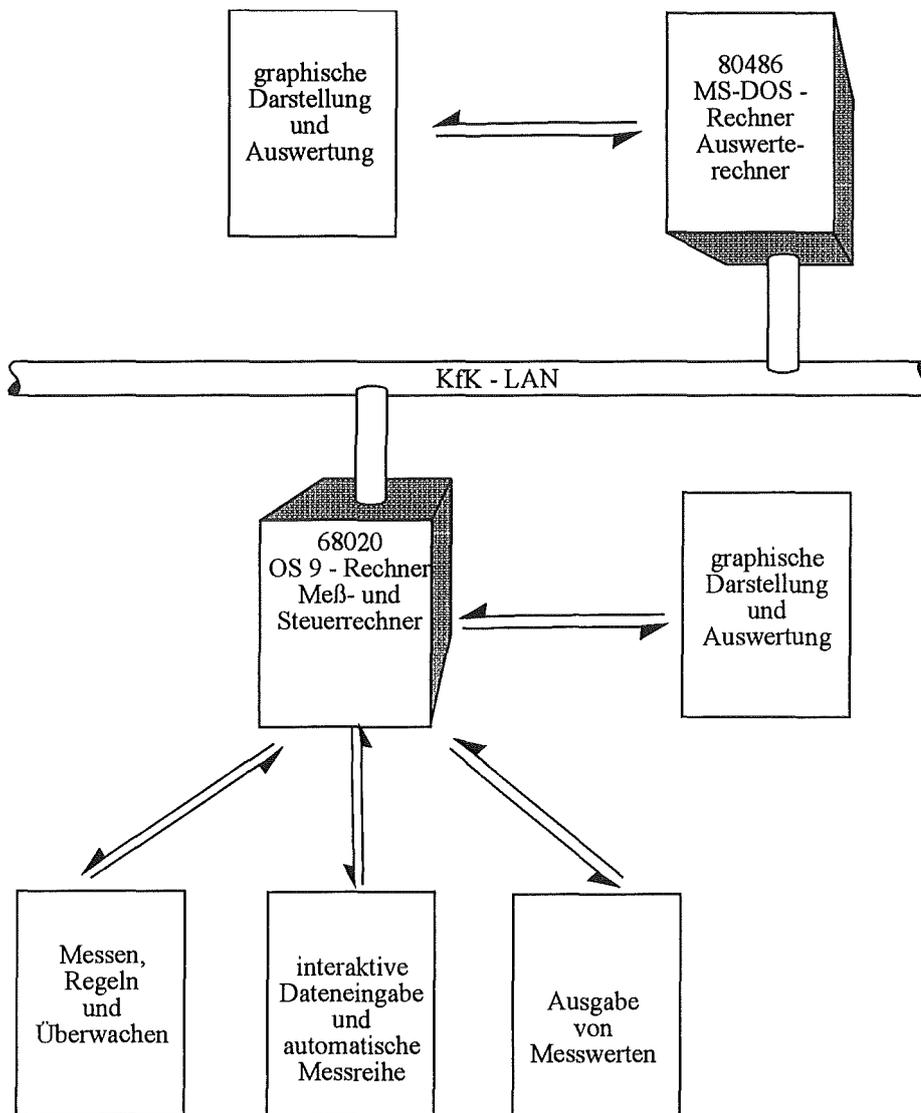


Abb. 12: Graphische Darstellung der verwendeten Rechnerstruktur.

Alle Steuer- und Kontrollgeräte sind mit einem Zentralrechner verbunden. Dabei handelt es sich um einen ELTEC-VME Multiuser, Multitasking Prozeßrechner unter dem OS9-Betriebssystem. Der Hauptprozessor ist ein MOTOROLA 68020 mit Koprozessor. Über einen VME-Bus ist dieser Rechner an mehrere Einsteckkarten und an ein ECB-Bussystem gekoppelt. Der Zentralrechner verfügt über insgesamt 11 MByte Hauptspeicher, der infolge der Datenmenge von 4 MByte pro Einzelmessung zur Datenaufbereitung notwendig ist. Um die Meßdaten auf andere Rechner übertragen zu können, ist der Zentralrechner über eine Ethernetkarte mit dem LAN¹ des Kernforschungszentrums verbunden.

¹Local Area Network

Für die Regelung der einzelnen elektronischen Komponenten des Systems sind verschiedene Spezialeinsteckkarten am VME- bzw. ECB-Bus verantwortlich. Um den Hauptprozessor des Zentralrechners nicht mit Regelungsaufgaben unnötig zu belasten, sind fast alle Einsteckkarten mit Einplatinenrechnern ausgestattet. Dadurch wird trotz Multiuserbetrieb eine hohe Verarbeitungsgeschwindigkeit erreicht.

Da graphische Darstellungen auf dem Zentralrechner sehr aufwendig und schwierig sind, werden die Meßdaten über das LAN auf einen PC² übertragen, wo dann die Weiterverarbeitung und Auswertung erfolgt. Dies hat den weiteren Vorteil, daß für PC's kommerzielle Programme zur graphischen Darstellung erworben werden können. Allerdings mußten auch für den PC einige Programme zur Auswertung entwickelt werden, so daß im Augenblick kommerzielle und selbstentwickelte Programme zur Meßdatenauswertung zur Verfügung stehen.

²Personal Computer

3 Röntgenbeugung

Röntgenbeugung an Kristallen beruht auf einem Streuprozeß, bei dem die Röntgenstrahlen ohne Änderung der Wellenlänge (elastisch) an den Elektronen der Kristallatome gestreut werden. Dabei treten je nach Kristallstruktur unter bestimmten geometrischen Bedingungen Beugungsreflexe auf. In dieser Arbeit wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an ultradünnen YBaCuO-Filmen durchgeführt, um Aussagen über die Wachstumsrichtung und die Struktur dieser Filme zu erhalten. Die Messungen wurden dabei mit denen, die durch die Ionenrückstreuung gewonnen wurden, verglichen. Im folgenden werden einige Grundlagen der Röntgenbeugung kurz erläutert.

3.1 Grundlagen

3.1.1 Linienlage

Eine anschauliche Beschreibung für das Auftreten eines Beugungsreflexes liefert die Braggsche Reflexionsbedingung [KOP89], die besagt, daß der Gangunterschied für zwei an aufeinanderfolgenden Netzebenen reflektierte Wellenzüge ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein muß:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\vartheta = n \cdot \lambda. \quad (17)$$

d_{hkl} : Netzebenenabstand der reflektierenden Ebenen mit den Millerschen Indizes (hkl)
 ϑ : Winkel zwischen Einfallrichtung des Röntgenstrahls und der reflektierenden Ebene
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 n : Ordnung des Reflexes

Für die hier betrachteten orthorhombischen, tetragonalen und kubischen Elementarzellen berechnet sich der Netzebenenabstand d nach [TAB68] zu:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right)^{1/2}}. \quad (18)$$

h, k, l : Millersche Indizes
 a, b, c : Gitterparameter

Bei bekannter Struktur läßt sich somit mit obigen Gleichungen die Lage der zu erwartenden Beugungsreflexe berechnen. Damit kann eine Indizierung der experimentell beobachteten Reflexe vorgenommen werden.

3.1.2 Linienintensität

Durch Gleichung (17) werden lediglich die Winkel beschrieben, unter denen Beugungsreflexe gegebenenfalls zu beobachten sind. Die relative Intensität der verschiedenen Reflexe hängt hingegen von dem Aufbau der Basis, vom Streuvermögen der Basisatome sowie von der Temperatur des betreffenden Kristalls ab.

Die Intensität I_{hkl} eines gebeugten Röntgenstrahls wird durch den sog. Strukturfaktor F_{hkl} nach folgender Gleichung bestimmt:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2, \quad (19)$$

wobei sich der Strukturfaktor nach

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_i} \quad (20)$$

N : Anzahl der Basisatome

\vec{G} : reziproker Gittervektor

f_i : atomarer Streufaktor des i -ten Atoms

\vec{r}_i : Ortsvektor vom Bezugspunkt zum Zentrum des i -ten Atoms

berechnet. Der endlichen Ausdehnung der Elektronenverteilung des i -ten Atoms wird durch den atomaren Streufaktor f_i Rechnung getragen. Er ergibt sich aus der Integration über die gesamte Elektronendichteverteilung $n_i(\vec{r})$ des i -ten Atoms unter Einbeziehung der jeweiligen Phasendifferenz:

$$f_i = \int n_i(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV. \quad (21)$$

3.1.3 Laueoszillationen

Betrachtet man anstelle eines Kristalls einen dünnen einkristallinen Film, der aus N Netzebenen des Abstandes d besteht, und beschränkt man sich auf eine Streuung, bei der der reziproke Gittervektor \vec{G} senkrecht auf der Filmoberfläche steht, so berechnet sich die Intensität I_{hkl} gemäß folgender Gleichung [WAR68]:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}NGd\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}Gd\right)}. \quad (22)$$

Hauptmaxima in der Intensität treten bei den Nullstellen des Nenners auf, also für $Gd = 2n\pi$ oder gleichbedeutend mit $2d\sin\vartheta = n\lambda$. Dies sind wieder die in Kapitel 3.1.1

beschriebenen Braggreflexe. Die Maximalstellen des Zählers führen jedoch zu Nebenmaxima in der Intensität. Zwischen zwei Braggreflexen treten $N - 2$ Nebenmaxima auf. Sie werden auch Laueoszillationen genannt. Aus der Lage dieser Nebenmaxima kann nach Gleichung (22) die Schichtdicke D einer dünnen Schicht berechnet werden. Sie ergibt sich zu:

$$D = \frac{\lambda}{2(\sin\vartheta_{i+1} - \sin\vartheta_i)}, \quad (23)$$

wobei ϑ_i und ϑ_{i+1} die Positionen aufeinanderfolgender Nebenmaxima sind. Je dicker der untersuchte Film ist, d.h. je mehr Netzebenen der Film enthält, desto dichter liegen die Nebenmaxima im Röntgenspektrum beieinander, so daß bei sehr dicken Filmen oder großen Kristallen aufgrund der endlichen Winkelauflösung des Systems die Oszillationen nicht mehr beobachtet werden können und sich Gleichung (22) auf (19) reduziert. Bei sehr dünnen, glatten Filmen sollten dagegen die Nebenmaxima deutlich zu erkennen sein.

3.1.4 Linienverbreiterung

Für einen genügend dicken verspannungsfreien Film sollte man im Röntgenbeugungsdiagramm scharfe Reflexe erhalten. In der Praxis kommt es jedoch im allgemeinen apparativ- bzw. probenbedingt zu einer Linienverbreiterung. Für die apparativ bedingte Verbreiterung sind für kleine Beugungswinkel Abbildungsfehler wie z.B. die Winkeldivergenz des Primärstrahls verantwortlich. Für größere Beugungswinkel spielt die spektrale Breite des Primärstrahls eine Rolle [KLU74]. Die probenbedingte Linienverbreiterung entsteht im wesentlichen durch die Domänengröße und die Verspannungen im Film. Die Auswertung der Linienbreite der Röntgenbeugungsreflexe kann somit ausgenutzt werden, um z.B. die mittlere Größe der Kristallite und die Verspannungen in einem Film bzw. dessen Dicke zu bestimmen. Dazu muß aus der experimentell bestimmten Linienbreite zunächst die probenbedingte Verbreiterung ermittelt werden. Durch Messung an einer „idealen“ Probe (genügend dick und ohne Verspannungen) kann das apparativ bedingte Linienprofil bestimmt und durch Entfaltung von der tatsächlich gemessenen Linienverbreiterung abgetrennt werden. Das hierzu notwendige Verfahren beruht auf dem Prinzip der Fouriertransformation.

In dieser Arbeit wurde jedoch ein vereinfachtes Verfahren nach Jones [JON38] verwendet. Hierbei wird als Maß für die experimentelle Linienbreite die sog. integrale Breite (Fläche dividiert durch Höhe) zugrundegelegt. Für dieses Verfahren wurde gezeigt [KLU74], daß die damit gewonnenen Werte gut mit denen aus der Fouriertransformation übereinstimmen.

Für die Röntgenspektren in Bragg–Brentano–Geometrie (s. Kapitel 3.2) berechnet sich die probenbedingte Linienverbreiterung $(\delta 2\vartheta)_p$ wie folgt:

$$\frac{(\delta 2\vartheta)_p}{(\delta 2\vartheta)_{exp}} = \left(1 - \frac{(\delta 2\vartheta)_{app}^2}{(\delta 2\vartheta)_{exp}^2} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

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

Die nach Gleichung (24) bestimmte probenbedingte Verbreiterung setzt sich dabei aus den beiden Beiträgen, die durch die Domänengröße $(\delta 2\vartheta)_D$ und die Verspannungen $(\delta 2\vartheta)_V$ verursacht werden, zusammen.

Zunächst werden die einzelnen Beiträge getrennt betrachtet. Die Linienverbreiterung $(\delta 2\vartheta)_D$ aufgrund der Domänengröße kann nach der Scherrer–Formel [SCH18] bestimmt werden:

$$(\delta 2\vartheta)_D = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\vartheta}. \quad (25)$$

ϑ : Beugungswinkel, unter dem der Reflex auftritt
 L : mittlere Größe der Kristallite
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 K : numerischer Faktor

Der numerische Faktor K hängt von der Gestalt der Domänen, sowie von der Definition der Größen L und $(\delta 2\vartheta)_D$ ab. In dieser Arbeit ist für K ein Wert von 0,94 einzusetzen [WAR68].

Entsprechend läßt sich die Linienverbreiterung $(\delta 2\vartheta)_V$ aufgrund der Verspannungen nach Wilson [WIL49] folgendermaßen berechnen:

$$(\delta 2\vartheta)_V = 4e \cdot \tan\vartheta. \quad (26)$$

e : Maß für die Verspannungen im Gitter

In der Praxis treten im allgemeinen beide Effekte gleichzeitig auf, und es kommt zu einer Überlagerung. Das Verfahren, das hier zur Trennung der beiden Beiträge angewandt wurde, beruht im wesentlichen darauf, daß für die Gestalt des Linienprofils eines jeden Effekts gewisse Annahmen gemacht werden. Theoretische Betrachtungen und experimentelle Ergebnisse zeigten, daß sich die durch die Domänengröße verursachte Linienform durch ein Cauchy–Profil und die durch Verspannungen verursachte durch ein Gauß–Profil beschreiben läßt. Ruland [RUL65] und Schoening [SCH65] berechneten unabhängig voneinander die integrale Breite durch eine Faltung einer Gauß–Funktion

mit einer Cauchy-Funktion. Die Lösung der Gleichung ist dabei sehr aufwendig. Aus diesem Grund vereinfachten Halder und Wagner [HAL66] die von Ruland bzw. Schoening berechnete Gleichung zu folgender parabolischer Beziehung:

$$\frac{(\delta 2\vartheta)_D}{(\delta 2\vartheta)_p} = 1 - \left(\frac{(\delta 2\vartheta)_V}{(\delta 2\vartheta)_p} \right)^2. \quad (27)$$

Halder und Wagner konnten zeigen, daß diese parabolische Beziehung für die meisten Fälle ausreichend ist. Setzt man die beiden Gleichung (25) und (26) in obige Gleichung (27) ein, so erhält man:

$$\left(\frac{(\delta 2\vartheta)_p}{\tan\vartheta} \right)^2 = \frac{K \cdot \lambda}{L} \frac{(\delta 2\vartheta)_p}{\tan\vartheta \cdot \sin\vartheta} + 16e^2. \quad (28)$$

Trägt man für verschiedene Ordnungen eines Reflexes (hier: (001)-Reflex) $\left(\frac{(\delta 2\vartheta)_p}{\tan\vartheta} \right)^2$ gegen $\frac{(\delta 2\vartheta)_p}{\tan\vartheta \cdot \sin\vartheta}$ auf, so entsteht durch lineare Regression eine Ausgleichsgerade mit dem y-Achsenabschnitt $16e^2$ und der Steigung $\frac{K \cdot \lambda}{L}$, aus denen die Domänengröße L und die Verspannungen e in Richtung der Normalen zu den betrachteten Netzebenen bestimmt werden können.

3.2 Experimenteller Aufbau

3.2.1 Zweikreis-Diffraktometer

Um durch Röntgenbeugung Aussagen über das epitaktische Wachstum ultradünner YBaCuO-Filme machen zu können, wurden Messungen mit einem Zweikreis-Diffraktometer in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie durchgeführt. Es ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Der vom Strichfokus f eines Drehanodengenerators DA ausgehende divergente Primärstrahl trifft auf einen gebogenen Monochromatorkristall M und wird von diesem als konvergenter, monochromatischer Strahl gebeugt. Der Strichfokus f wird dabei auf den Fokuspunkt f' abgebildet. Das von diesem Fokuspunkt f' ausgehende divergente Strahlenbündel wird an der Probe P gebeugt und auf den Detektor D, einen Szintillationszähler, fokussiert. Die Bewegung des Detektors erfolgt auf dem Drehkreis um die 2ϑ -Achse, die senkrecht auf der vom einfallenden und vom ausfallenden Röntgenstrahl aufgespannten Beugungsebene steht.

Als Primärstrahl wurde die Cu K_{α_1} -Linie mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ verwendet.

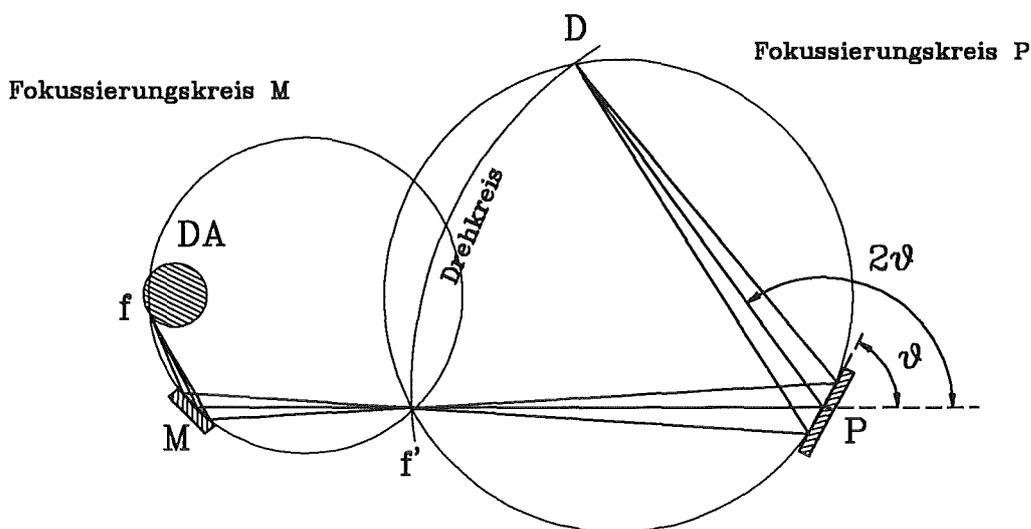


Abb. 13: Geometrie des Zweikreis-Diffraktometers in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie unter Verwendung eines Monochromators.

3.2.2 ϑ - 2ϑ -Scan

Wählt man den Winkel $\psi = 0$ (s. Abbildung 14) und bewegt man den Detektor mit der doppelten Geschwindigkeit wie die Probe, so liegt bei dieser Geometrie die Probenoberfläche immer tangential zum Fokussierkreis, d.h. die beiden Winkel zwischen einfallendem Strahl und Oberfläche und zwischen gebeugtem Strahl und Oberfläche sind gleich groß. Das dadurch gewonnene Röntgenbeugungsdiagramm ist unter dem Namen ϑ - 2ϑ -Scan bekannt. In dieser Geometrie tragen nur Netzebenen, die parallel zur Probenoberfläche sind, zur Streuung bei. Für eine Schicht mit c -Achsen orientiertem Wachstum (c -Achse \perp Substratoberfläche) sind dies die $(00l)$ -Ebenen. Somit kann mit einem ϑ - 2ϑ -Scan das c -Achsen orientierte Wachstum nachgewiesen werden. Ferner können aus den Beugungsreflexen nach den in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Verfahren die Dicke bzw. die Domänengröße und die Verspannungen senkrecht zu den betrachteten Netzebenen bestimmt werden.

3.2.3 ω -Scan

Aufschluß über die Orientierung der Kristallite im Film in Bezug auf eine bestimmte Vorzugsrichtung liefert ein sog. ω -Scan. Hierzu wird die Reflexionsbedingung für eine bestimmte Netzebenenschar entsprechend der Bragg-Bedingung in Bragg-Brentano-Geometrie eingestellt. Bei festgehaltenem Detektor wird die Probe auf dem ω -Kreis über einen geeigneten Winkelbereich $\Delta\psi$ gedreht (s. Abbildung 14). Die gegen die

Vorzugsrichtung verkippten Netzebenen werden dadurch nach und nach in Reflexionsstellung gebracht, wobei die bei der Variation von ψ gemessenen Intensitäten die Verteilung der Orientierung der Körner bezüglich der Vorzugsrichtung widerspiegeln. Theoretisch ergibt sich für einen ideal gewachsenen Film bei Vernachlässigung der apparativen Auflösung eine δ -Funktion. In der Praxis erhält man jedoch endliche Halbwertsbreiten (FWHM), die man auch als „mosaic spread“ bezeichnet. Für sehr gut gewachsene YBaCuO-Filme werden Werte bis zu $0,1^\circ$ erzielt [LIN93].

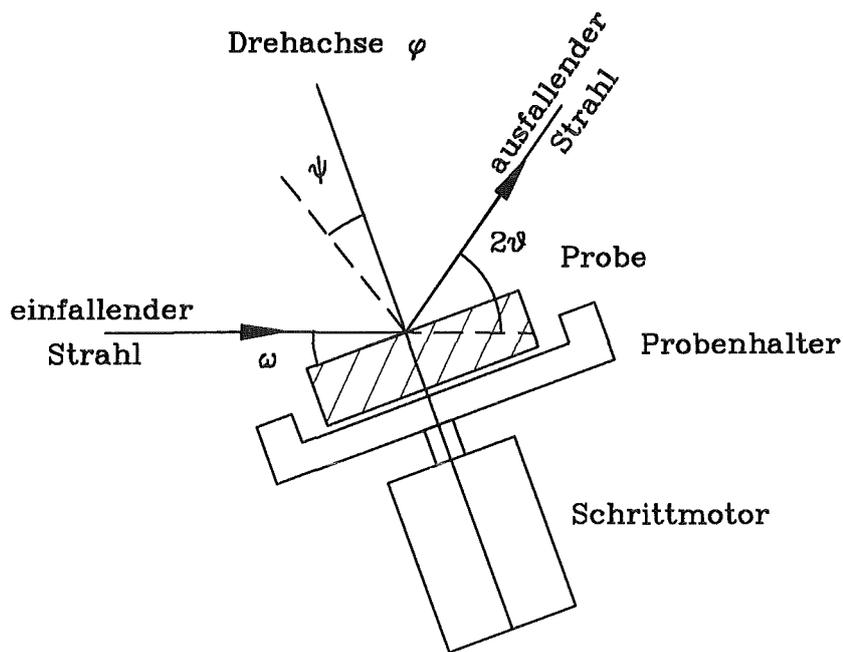


Abb. 14: Schematische Skizze zu den Winkelbezeichnungen beim Zweikreis-Diffraktometer.

4 Wachstumsvorgänge und Wachstumsmoden

Die genauen Wachstumsvorgänge von dünnen kristallinen Filmen sind von großem experimentellen und theoretischen Interesse; so wurde z.B. für eine Reihe von Systemen (z.B. [BIE84], [MUI84] oder [GIT84]) der Übergang vom 3-dimensionalen Clusterwachstum zum homogenen Film untersucht. Bei der Beschreibung unterscheidet man zwischen Keimbildung und anschließendem Wachstum des Films. Da diese beiden Prozesse jedoch gleichzeitig auftreten, ist eine getrennte theoretische Behandlung sehr schwierig. Im folgenden werden die verschiedenen atomaren Prozesse an der Substratoberfläche, die während des Filmwachstums vorkommen, kurz qualitativ erläutert. Daraus ergeben sich drei Moden für kristallines Wachstum, die in Kapitel 4.2 beschrieben werden. Anschließend wird in Kapitel 4.3 gezeigt, wie diese Wachstumsmoden mit Hilfe der Ionenrückstreuung unterschieden werden können.

4.1 Einige Grundlagen zum Wachstum

In Abbildung 15 sind die einzelnen Prozesse an der Substratoberfläche während des anfänglichen Filmwachstums graphisch dargestellt.

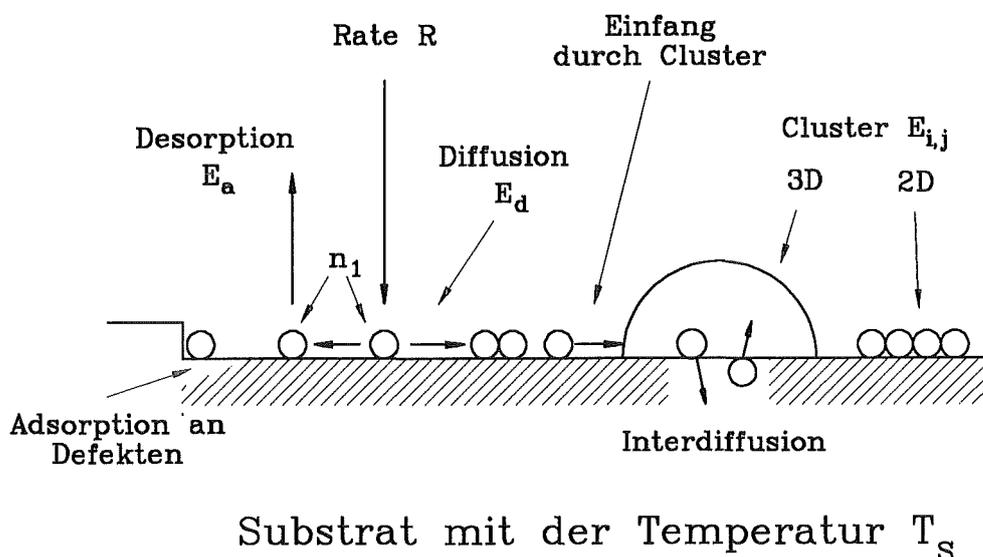


Abb. 15: Schematische Darstellung der Prozesse an der Substratoberfläche während des anfänglichen Wachstums.

Aus der Gasphase treffen Atome mit der Rate R auf die Substratoberfläche. Auf der Substratoberfläche kommt es zur Adsorption einzelner Atome mit der Flächenkonzentration $n_1(t)$ (Atome/cm²). Ist die Substrattemperatur T_S und damit die thermische Energie genügend hoch, so diffundieren die adsorbierten Atome über die Substratoberfläche, wobei die in der Zeit t mittlere quadratische Diffusionslänge $\langle x^2 \rangle$ durch

$$\langle x^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot t \quad (29)$$

$$\text{mit } D \sim e^{-\frac{E_d}{k_B T_S}} \quad (30)$$

bestimmt ist. Dabei sind D die Diffusionskonstante und E_d die für die Diffusion notwendige Aktivierungsenergie. Die Diffusion der adsorbierten Atome wird durch einen der folgenden Prozesse beendet: Desorption in die Gasphase, Bildung von 2- bzw. 3-dimensionalen Clustern, Anlagerung an bereits bestehende Cluster, Diffusion in das Substratinnere oder Absorption durch spezielle Defektstellen an der Oberfläche wie z.B. Stufen.

Jeder dieser genannten Prozesse ist dabei mit einer charakteristischen Zeit τ verknüpft, die ihrerseits wiederum von der Flächenkonzentration $n_1(t)$ abhängt. Unter gewissen Voraussetzungen können diese Zeiten τ als Funktion der für den jeweiligen Prozeß entsprechenden Aktivierungsenergie und Frequenz ausgedrückt werden. So ist z.B. bei niedrigem Bedeckungsgrad die für die Desorption charakteristische Zeit τ_a durch den Ausdruck

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_a} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T_S}} \quad (31)$$

bestimmt, wobei ν_a und E_a die für die Desorption entsprechende Frequenz bzw. Aktivierungsenergie sind.

Einige der wichtigsten Aktivierungsenergien sind in Abbildung 15 aufgeführt. Neben der Desorptionsenergie E_a sind dies die Diffusionsenergie E_d sowie die Bindungsenergie kleiner Cluster der Größe $j(E_j)$, die jedoch erst ab einer bestimmten kritischen Größe $i(E_i)$ stabil sind.

Die Keimbildung bzw. das Wachstum hängen in starkem Maße von den beiden unabhängigen Variablen R und T_S ab. Um aber die genauen Vorgänge des anfänglichen Wachstums beschreiben zu können, benötigt man außerdem die drei unabhängigen Materialparameter E_a , E_d und E_i . In der Praxis enthalten die Substratoberflächen Defekte, wie z.B. Versetzungen, Stufen oder Punktdefekte. Diese können die Bindungen einzelner Atome und kleiner Cluster beeinflussen. Eine Änderung der Bindungsenergien E_a , E_d oder E_i kann dann zu einem völlig anderen Wachstumsverhalten führen. So wird z.B. für die Herstellung von Diamantfilmen auf Silizium vor der Deposition das Substrat mit Diamantpaste behandelt [BAC88], um künstliche Kratzer auf der Substratoberfläche zu erzeugen und damit die Nukleationsrate zu erhöhen. Durch die Defekte an der Oberfläche werden Gitterstellen angeboten, deren Bindungsenergie größer als E_a ist.

Die obigen rein qualitativen Betrachtungen zeigen, daß eine theoretische Beschreibung der Wachstumsvorgänge unter Berücksichtigung von Defekten an der Substratoberfläche sehr komplex ist (z.B. [LEW78], [MAT75a], [MAT75b], [VEN84], [VEN87]).

4.2 Wachstumsmoden

Die Wachstumsmoden [BAU58] stehen in engem Zusammenhang mit den in Kapitel 4.1 beschriebenen Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien von Substrat und deponiertem Film. Für einen Cluster, wie er in Abbildung 16 dargestellt ist, gilt folgende Gleichung [REI88]:

$$t_S = t^* + t_F \cdot \cos\alpha. \quad (32)$$

Dabei sind t_S die Oberflächenspannung des Substrats, t_F die Oberflächenspannung des deponierten Clusters und t^* die Grenzflächenspannung zwischen Cluster und Substrat. Welcher Wachstumsmodus in einem speziellen Fall nun auftritt, hängt von der Beziehung der drei Größen t_S , t_F und t^* untereinander ab.

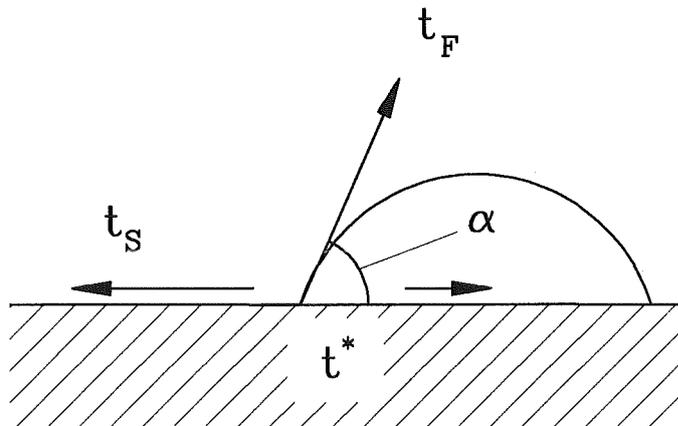


Abb. 16: Oberflächenspannungen t_S , t_F und Grenzflächenspannung t^* , wie sie auf einem Substrat für einen deponierten Cluster auftreten können.

Monolagenwachstum, d.h. Frank-van der Merwe-Wachstum, erhält man für $\alpha = 0$:

$$t_S \geq t^* + t_F. \quad (33)$$

Die Wechselwirkung zwischen deponierten Atomen und Substratatomen ist stärker als die zwischen den deponierten Atomen untereinander. Die absorbierten Atome bilden deshalb zunächst eine vollständige Lage, d.h. bei einer nominellen Schichtdicke von einer Monolage ist das Substrat nahezu vollständig vom Film bedeckt (s. Abbildung 17(a)). Anschließend beginnt die Bildung der zweiten Atomlage und nach deren Beendigung

die der dritten. Dieser Wachstumsmodus kommt bei der Absorption von Edelgasen auf verschiedenen Metallen vor, er tritt jedoch auch beim Wachstum einiger Metall-Metall-Systeme auf.

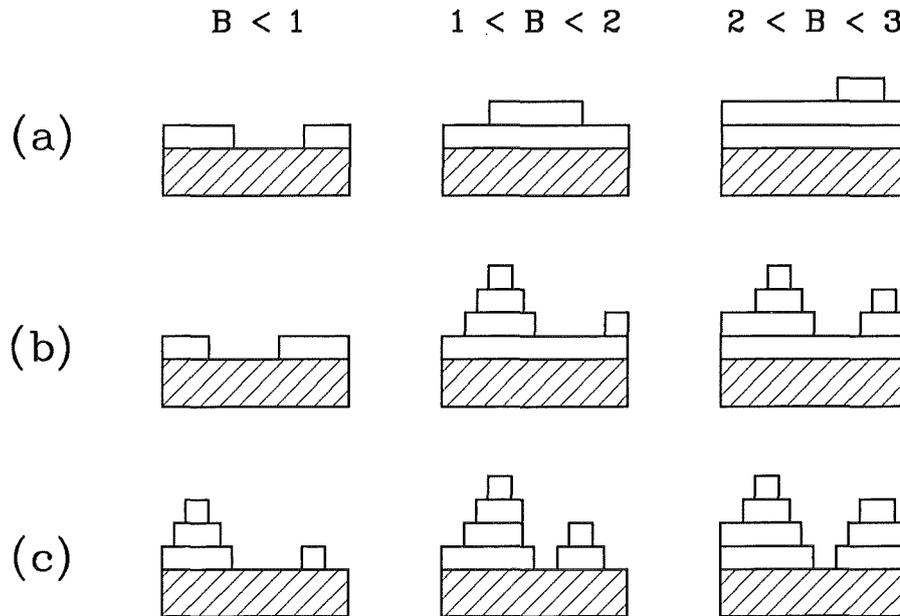


Abb. 17: Die drei Arten des epitaktischen Wachstums: (a) Monolagenwachstum oder Frank-van der Merwe-Wachstum, (b) Stranski-Krastanov-Wachstum und (c) Insel- oder Volmer-Weber-Wachstum. B gibt den Bedeckungsgrad in Monolagen an.

Inselwachstum, d.h. Volmer-Weber-Wachstum tritt dagegen für $\alpha > 0$ und damit für

$$t_S < t^* + t_F \quad (34)$$

auf. Bei diesem Wachstumsmodus bilden sich auf dem Substrat kleine Cluster, die dann zu 3-dimensionalen Inseln unterschiedlicher Höhe und lateraler Ausdehnung anwachsen (s. Abbildung 17(c)). Dies hat zur Folge, daß bei einer nominellen Schichtdicke von einer Monolage das Substrat nur teilweise bedeckt ist. Man beobachtet diese Art von Wachstum für Systeme, bei denen die Bindungsenergie zwischen den deponierten Atomen untereinander stärker ist als die zwischen deponierten Atomen und Substratatomen. Der Volmer-Weber-Mode wird häufig beim Wachstum von Metallen auf Isolatoren beobachtet.

Im Rahmen des Clustermodells kann der dritte Wachstumsmodus nach Stranski-Krastanov (s. Abbildung 17(b)) sehr leicht erklärt werden, wenn man bei der Energiebetrachtung auch Gitterverspannungen mitberücksichtigt. Analog zum Frank-van der Merwe-Wachstum wächst der Film zunächst Monolage für Monolage auf. Da jedoch das Substrat und der zu deponierende Film unterschiedliche Gitterparameter haben, bilden sich im

Film Verspannungen, um den Unterschied in der Gitterkonstante, die sog. Gitterfehlanpassung, auszugleichen. Dies bezeichnet man auch als pseudomorphes Wachstum. Mit zunehmender Dicke nehmen die Verspannungen immer mehr zu, bis es nach der Bildung einiger Monolagen zu einem Übergang vom 2- zum 3-dimensionalen Wachstum kommt. Voraussetzung für dieses Modell ist natürlich, daß die Gitterfehlanpassung nicht zu groß ($< 12\%$) ist [MAT75b], denn für zu große Unterschiede der Gitterparameter von Film und Substrat ist Inselwachstum häufig energetisch günstiger. Das Wachstum vieler Metall-Metall- oder Metall-Halbleiter-Systeme kann durch den Stranski-Krastanov-Mode beschrieben werden.

An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, daß der Wachstumsmodus auf einem Substrat durch die Rate R der ankommenden Atome beeinflusst werden kann. So wurde z.B. ab einer bestimmten Rate R bei Computersimulationen ein Übergang vom 3-dimensionalen Inselwachstum zum 2-dimensionalen Monolagenwachstum gefunden [KAS77].

4.3 Bestimmung des Wachstumsmodos

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die drei Wachstumsmoden vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel erklärt, wie sich diese durch die Ionenrückstremethode unterscheiden lassen, da in der vorliegenden Arbeit die Wachstumsvorgänge von YBaCuO auf SrTiO₃ bzw. MgO mit dieser Analyseverfahren untersucht wurden. Bei den folgenden Betrachtungen handelt es sich um idealisierte Überlegungen, d.h. experimentelle Probleme wie z.B. die endliche Energieauflösung des Detektors, das „energy straggling“, oder Unregelmäßigkeiten der Substratoberfläche werden nicht berücksichtigt. Der Beitrag des Substrats zum Ionenrückstreupektrum soll ebenfalls nicht betrachtet werden. Unter diesen Annahmen erwartet man für einen Film, der das Substrat homogen mit der Dicke einer Monolage bedeckt, ein Rückstreupektrum der Form eines Rechtecks, dessen „Breite“ („energy“-Achse) der Dicke des Films und dessen „Höhe“ („yield“-Achse) dem Bedeckungsgrad entspricht. Für eine vollständige Bedeckung des Substrats durch den Film ergibt sich somit eine maximale Rückstreausbeute.

In den Abbildungen 18–20 sind nochmals die Wachstumsmoden zu sehen, wobei B den Bedeckungsgrad in Monolagen angibt. Gleichzeitig ist rechts davon das zu erwartende Ionenrückstreupektrum abgebildet. Die maximale Rückstreausbeute ist als gestrichelte Linie miteingezeichnet.

Zunächst wird das Frank-van der Merwe-Wachstum in Abbildung 18 betrachtet. Für $B < 1$ ist das Substrat nur zum Teil mit einer Monolage bedeckt, so daß sich als Rückstreupektrum ein Rechteck ergibt, aus dessen „Höhe“ direkt der Bedeckungsgrad bestimmt werden kann. Ist z.B. das Substrat nur zu 20 % bedeckt, so erreicht auch die „Höhe“ des Rechtecks nur 20 % der maximalen Rückstreausbeute. Dagegen ist für $1 < B < 2$ das Wachstum der ersten Monolage abgeschlossen, während die zweite noch

unvollständig ist. Im Spektrum erhält man einen stufenartigen Verlauf, da die einfallenden Ionen je nach lateraler Auftreffposition eine oder zwei Monolagen durchlaufen und somit einen unterschiedlichen Energieverlust erleiden. Das erste Rechteck erreicht die maximale Rückstreausbeute; in der „Höhe“ der zweiten Stufe steckt dagegen wieder der Bedeckungsgrad der angefangenen Monolage. Analog ergibt sich das Spektrum für $2 < B < 3$. Hier sind bereits zwei Monolagen vollständig, so daß die „Höhen“ der beiden ersten Rechtecke mit der maximalen Rückstreausbeute übereinstimmen.

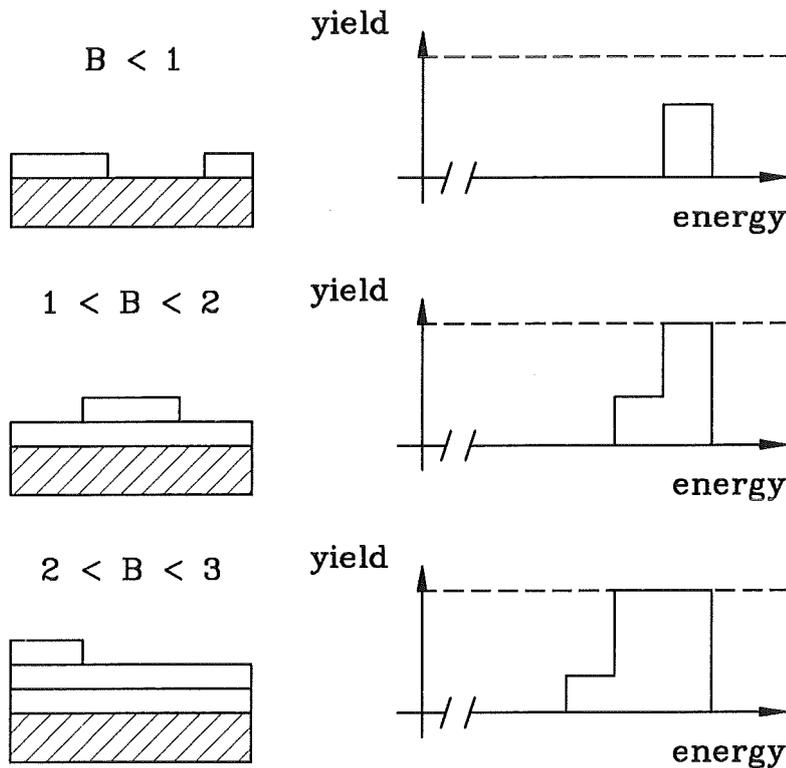


Abb. 18: Verschiedene Stadien des Monolagen- oder Frank-van der Merwe-Wachstums und die zu erwartenden Ionenrückstreupektren.

Zum Vergleich werden nun die idealisierten Rückstreupektren für das reine Inselwachstum beschrieben. Für $B < 1$ existieren hier Inseln, deren „Höhe“ mehrere Monolagen erreicht. In Abbildung 19 sind z.B. für $B < 1$ zwei Inseln mit einer „Höhe“ von einer bzw. drei Monolagen eingezeichnet. Das Rückstreupektrum setzt sich deshalb aus drei Rechtecken zusammen, deren „Höhe“ ein Maß für den Bedeckungsgrad der jeweiligen Monolage ist. In diesem Stadium des Wachstums ergibt sich somit im Spektrum ein deutlicher Unterschied zwischen Monolagen- und Inselwachstum. Auch für $B > 1$ unterscheiden sich die Spektren der beiden Wachstumsmoden, so ist z.B. weder für $1 < B < 2$ noch für $2 < B < 3$ mit einer vollständigen ersten Monolage zu rechnen. Dies bedeutet, daß selbst das erste Rechteck nicht die maximal mögliche Rückstreausbeute erreicht.

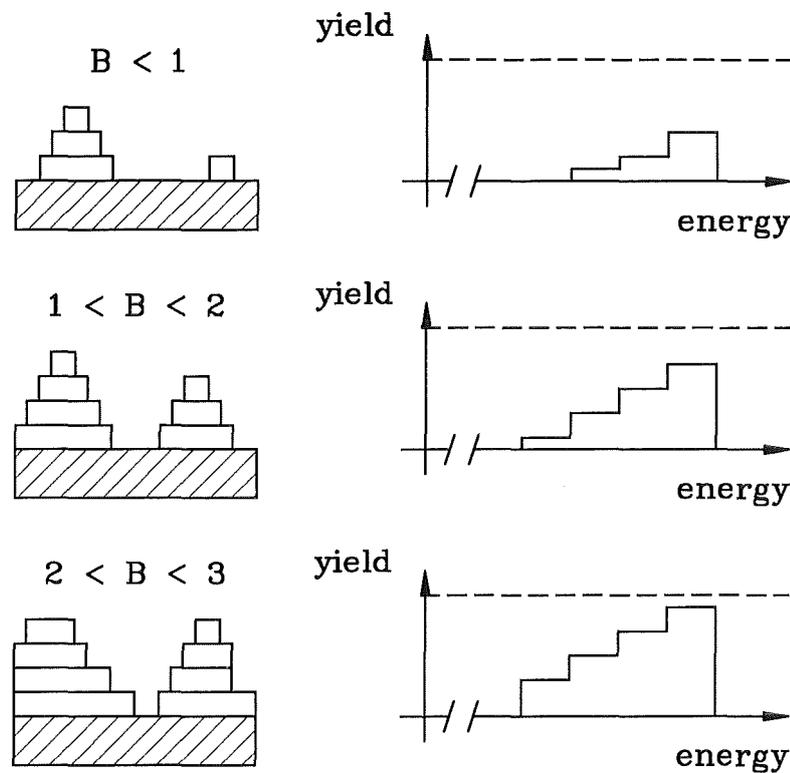


Abb. 19: Verschiedene Stadien des Insel- oder Volmer-Weber-Wachstums und die entsprechenden idealisierten Ionenrückstreuenspektren.

Wie sich der dritte Wachstumsmodus, der Stranski-Krastanov-Mode im Rückstreuenspektrum von den beiden Extremfällen reines Monolagen- bzw. reines Inselwachstum unterscheidet, ist in Abbildung 20 dargestellt. Dabei wird ein Fall betrachtet, bei dem das Inselwachstum bereits nach Beendigung der ersten Monolage einsetzt.

Für $B < 1$ ist der Stranski-Krastanov-Mode vom Monolagenwachstum nicht zu unterscheiden (s. Abbildung 18). Dagegen ergeben sich für $B > 1$ verschiedene Spektren. Im Stranski-Krastanov-Mode wird mit dem Wachstum der dritten oder vierten Monolage begonnen, bevor die zweite beendet ist. Im Rückstreuenspektrum beobachtet man somit im Unterschied zum Monolagenwachstum bereits weitere Rechtecke, bevor das zweite die maximale „Höhe“ erreicht. Die Abweichung zum Inselwachstum besteht dagegen bei dem hier betrachteten Fall allein im ersten Rechteck. Dieses wächst hier analog zum Monolagenwachstum, d.h. bevor die zweite Monolage beginnt, wird die erste vollendet. Aus diesem Grund ist das erste Rechteck für $B > 1$ durch die maximale „Höhe“ ausgezeichnet, während beim Volmer-Weber-Wachstum selbst für $B > 2$ noch keine vollständige Bedeckung des Substrats durch die erste Monolage gewährleistet ist.

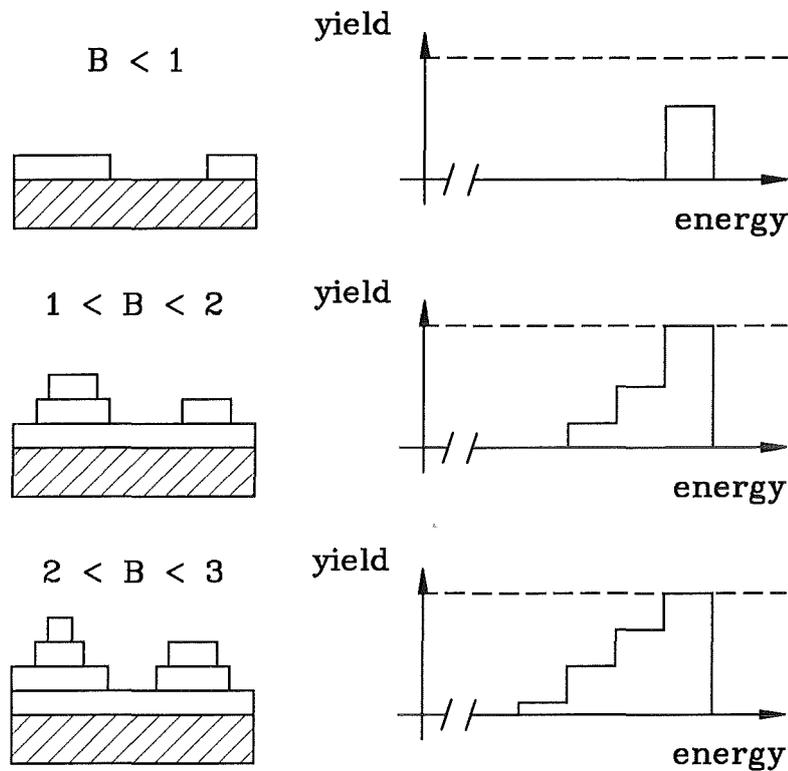


Abb. 20: Verschiedene Stadien des Stranski-Krastanov-Wachstums und die unter idealisierten Annahmen zu erwartenden Ionenrückstreuenspektren.

Mit den obigen Überlegungen wurde gezeigt, wie die drei Wachstumsmoden durch die Ionenrückstreumethode bestimmt werden können. Voraussetzung ist jedoch eine genügend hohe Energie- und damit Tiefenauflösung des Detektionssystems. Für c -Achsen orientierte YBaCuO-Filme erwartet man je nach Substrat ein Lagen- oder Inselwachstum in der Höhe einer Einheitszelle (z.B. [TER89]), d.h. die Dicke der „Monolage“, wie sie in den Abbildungen 18–20 betrachtet wurde, ist durch den Gitterparameter in c -Achsenrichtung gegeben. Es wird also eine Tiefenauflösung benötigt, die deutlich besser als $\sim 1,2$ nm ist. Der toroidale elektrostatische Analysator in Verbindung mit dem 2-dimensionalen Detektor besitzt nach Kapitel 2.3.2 eine Energieauflösung $\Delta E/E$ von $1,95 \cdot 10^{-3}$. Bei einer Ionenenergie von 200 keV ergibt sich somit ein ΔE von ca. 400 eV, das einer Tiefenauflösung in YBaCuO von ca. 0,4–0,5 nm entspricht. Mit dieser Apparatur waren deshalb konkrete Aussagen über das anfängliche Wachstum von YBaCuO-Filmen möglich.

5 Herstellung der Filme

Die YBaCuO-Filme wurden durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) hergestellt. Bei diesem Verfahren befinden sich ein Target, bestehend aus der zu deponierenden Verbindung, und ein Substrat, auf das der Film aufgebracht werden soll, unter Ar-Atmosphäre in einer Vakuumkammer. Zwischen Target und Anode wird eine so hohe Gleichspannung angelegt, daß es zu einer selbstständigen Gasentladung kommt. In dem dadurch erzeugten Plasma entstehen Ar^+ -Ionen, die aufgrund des Potentialverlaufs auf die Kathode und damit auf das Target treffen. Dadurch wird Material abgetragen, das zum Teil zum Substrat gelangt und dort deponiert wird.

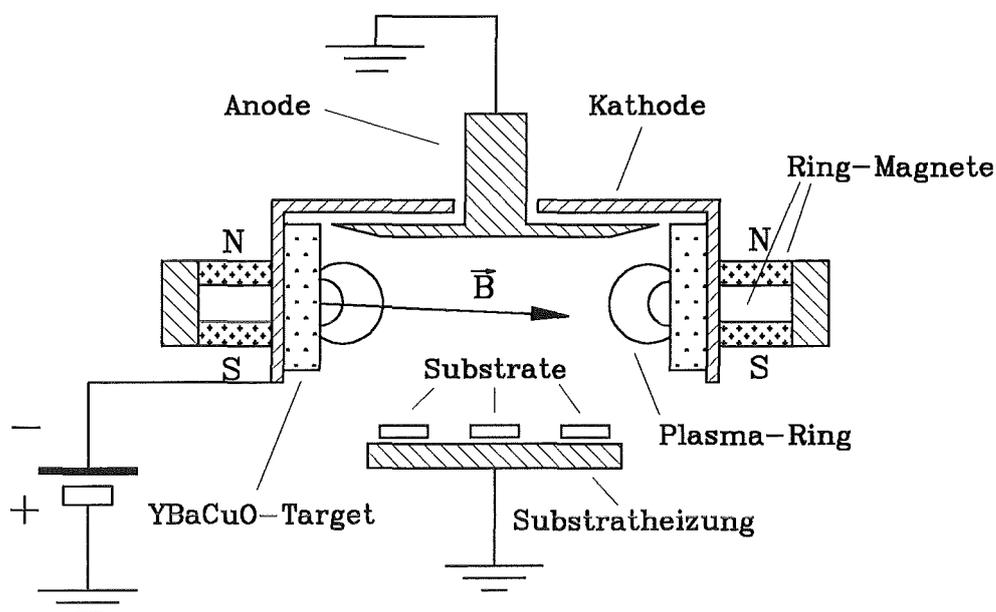


Abb. 21: Schematische Darstellung des Invertierten Zylinder-Magnetrons (IZM).

Um den für die kristalline Phase von YBaCuO notwendigen Sauerstoffeinbau in die Schicht zu gewährleisten, wird dem Sputtergas Sauerstoff hinzugefügt (reaktives Sputtern). Der entscheidende Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß bei Anordnungen, bei denen sich das Substrat und das Target gegenüberstehen, die aufwachsende Schicht einem hohen Beschuß mit energiereichen Teilchen ausgesetzt ist, das sich störend auf das Wachstum des Films auswirkt. Um diesen Effekt zu vermeiden, verwendet man ein zylindrisches Target und montiert das Substrat senkrecht zur Zylinderachse [GEE89]. Der Aufbau dieses sog. invertierten zylindrischen Magnetrons ist in Abbildung 21 dargestellt. Durch diese Anordnung kommt es gleichzeitig zu einer Steigerung der Sputterrate, da sich die durch den Ionenbeschuß entstehenden Elektronen auf Spiralbahnen entlang der magnetischen Feldlinien der hinter dem Target angebrachten Magnete bewegen [RUT84].

Sämtliche Filme wurden in einem 2-Stufen-Prozeß hergestellt. Bei diesem Verfahren wird der Film bei hoher Temperatur ($> 550^{\circ}\text{C}$) kristallin abgeschieden und anschließend während des Abkühlens mit Sauerstoff beladen. Dabei vollziehen die Filme einen kristallographischen Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase. Neben der Substrattemperatur haben sich als entscheidende Parameter für die Filmqualität der Gesamtdruck des Sputtergases und das Verhältnis der Partialdrücke von Ar zu O_2 ergeben.

6 Experimentelle Resultate

6.1 YBaCuO-Filme auf Saphir

Saphir (Al_2O_3) wird in der Dünnschichttechnologie seit Jahren als Standardsubstrat verwendet. Auch für dünne Hochtemperatursupraleiterfilme ist Al_2O_3 wegen seiner niedrigen Dielektrizitätskonstante und der geringen Hochfrequenzverluste als Substrat von großem technischen Interesse, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung von Mikrowellenbauelementen.

In Kapitel 6.1.1 werden zunächst einige Grundlagen und Ergebnisse bzw. Probleme bei der Herstellung dünner YBaCuO-Filme auf Al_2O_3 -Substraten zusammengefaßt. In den folgenden Kapiteln werden dann die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Resultate vorgestellt.

6.1.1 Grundlagen und bisherige Ergebnisse

Das Kristallgitter von Al_2O_3 ist hexagonal mit den Gitterparametern $a = 4,7628 \text{ \AA}$ und $c = 13,0032 \text{ \AA}$. Um eine möglichst gute Gitteranpassung zwischen Al_2O_3 -Substraten und YBaCuO-Filmen zu erhalten, werden als Substrate Al_2O_3 -Kristalle verwendet, die entlang der $(10\bar{1}2)$ -Ebene – der sog. „r-plane“ – geschnitten wurden. Dadurch sind die Al-Atome mit einem Winkel von $85,74^\circ$ nahezu quadratisch angeordnet und die Gitterfehlpassung zwischen YBaCuO-Film und Substrat beträgt ca. 11 %. Dies ist etwa in derselben Größenordnung wie auf MgO-Substraten ($\sim 9 \%$).

Bei der Herstellung von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 -Substraten ergeben sich im Vergleich zu anderen Substraten wie z.B. SrTiO_3 deutliche Unterschiede. So wurde bei Substrattemperaturen über 870°C ein vollständiges Verschwinden des T_c -Wertes beobachtet [LAT87]. RBS-Messungen deuteten auf eine Reaktion zwischen Film und Substrat hin [NAI87]. Ohlsén et al. [OHL89] stellten schließlich fest, daß es bei Temperaturen zwischen 800 – 900°C zu einer Reaktion zwischen Ba und Al kommt, die mit zunehmender Temperatur immer stärker wird. Von Hudner et al. [HUD93] wurde die Vermutung geäußert, daß auch bei Depositionstemperaturen um 750°C Reaktionen zwischen YBaCuO-Film und Al_2O_3 -Substrat wahrscheinlich sind.

Zur Lösung stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Senkung der Depositionstemperatur oder Verwendung von Pufferschichten wie z.B. CeO_2 . Obwohl mit Pufferschichten inzwischen gute Resultate erreicht werden, ist man weiter bemüht, YBaCuO-Filme mit guten supraleitenden Eigenschaften bei niedrigeren Temperaturen herzustellen, um so eine direkte Deposition auf dem Al_2O_3 -Substrat zu ermöglichen.

Char et al. [CHA90b] berichteten von Versuchen auf Al_2O_3 -Substraten, bei denen sie YBaCuO-Filme per Laserablation bei einer Temperatur zwischen 650 – 670°C – also deutlich unter der kritischen Temperatur von 750°C – deponierten. Die dabei erzielten T_c -Werte lagen zwar bei 88 K mit Übergangsbreiten zwischen $0,5$ – 3 K ; die an diesen

Filmen gemessenen j_c -Werte waren aber mit $5 \cdot 10^6$ A/cm² bei 4,2 K im Vergleich zu Filmen auf SrTiO₃ (einige 10^7 A/cm² bei 4,2 K) um ca. eine Größenordnung zu niedrig. Auch von Jeschke [JES94] wurden bei einer Depositionstemperatur von 730°C ähnliche Ergebnisse ($T_c > 88$ K und $j_c = 3,5 \cdot 10^5$ A/cm² bei 77 K) erreicht, wobei die Filme durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden.

Da eine Film-Substrat Reaktion bei diesen Substrattemperaturen auszuschließen ist, sind die im Vergleich zu Filmen auf SrTiO₃ niedrigeren j_c -Werte bisher unerklärlich. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen an ultradünnen YBaCuO-Filme (< 3 nm) auf Al₂O₃-Substraten mit der in Kapitel 2.3 beschriebenen hochauflösenden Ionenrückstreumethode vorgenommen.

6.1.2 Beobachtung von Kupfer-Ausscheidungen

Für die Ionenrückstreuemessungen wurde folgende Geometrie gewählt (s. Abbildung 2): Der He⁺-Ionenstrahl mit einer Energie $E_0 = 210$ keV trifft unter dem Einfallswinkel $\theta_1 = 57^\circ$ zur Oberflächennormalen auf die Probe und die zurückgestreuten Ionen werden unter dem Ausfallswinkel $\theta_2 = 43^\circ$ detektiert, d.h. der Streuwinkel beträgt $\theta = 80^\circ$. Diese Geometrie gewährleistet für ultradünne Filme eine ausreichende Massentrennung bei gleichzeitig hoher Zählrate.

Tab. 2: Berechnete Werte der Rückstreuenenergien und Tiefenskalierungen für die in diesem Kapitel verwendeten Parameter (Rückstreuwinkel $\theta = 80^\circ$ und Ionenenergie $E_0 = 210$ keV).

Element	Rückstreuenenergie [keV]	Tiefenskalierung [nm/keV]
Ba	200,1	0,75
Y	194,9	0,77
Cu	189,2	0,78
Al	164,1	0,87

Nach Gleichung (2) lassen sich die kinematischen Faktoren der einzelnen Elemente berechnen. Durch Multiplikation dieser Werte mit der Ionenenergie E_0 erhält man die Rückstreuenenergien, wie sie zu erwarten sind, wenn sich das betreffende Element an der Oberfläche befindet. Durch Vergleich dieser berechneten Werte mit den gemessenen können so Aussagen über die Verteilung der Elemente an der Oberfläche getroffen werden.

Zur experimentellen Bestimmung der Filmdicke muß nach Kapitel 2.1.4 die Energieskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden. Letztere erhält man durch Berechnung

des Rückstreueverlustrparameters $[S]$ nach Gleichung (10) unter Verwendung der Braggschen Regel. Dabei wird eine 123-Zusammensetzung des YBaCuO-Films angenommen. Da $[S]$ eine Funktion des kinematischen Faktors k ist, ergeben sich je nach Element unterschiedliche Tiefenskalierungen. In Tabelle 2 sind für alle Elemente die Rückstreueenergien und die Tiefenskalierungen, wie man sie unter dem Streuwinkel $\theta = 80^\circ$ und für die Ionenenergie $E_0 = 210$ keV erhält, aufgeführt. Die in den folgenden Abbildungen eingezeichnete Tiefenskala ist nur für Ba gültig, kann jedoch aufgrund des geringen Unterschieds der Tiefenskalierungen von Ba, Y und Cu näherungsweise auch für Y und Cu angewandt werden.

Abbildung 22 zeigt das Rückstreupektrum eines YBaCuO-Films auf Al_2O_3 . Außerdem sind die in Tabelle 2 aufgeführten berechneten Werte für die Rückstreueenergien durch Pfeile markiert. Der Film hat eine nominelle Dicke von 2 nm und wurde bei einer Temperatur von 730°C hergestellt.

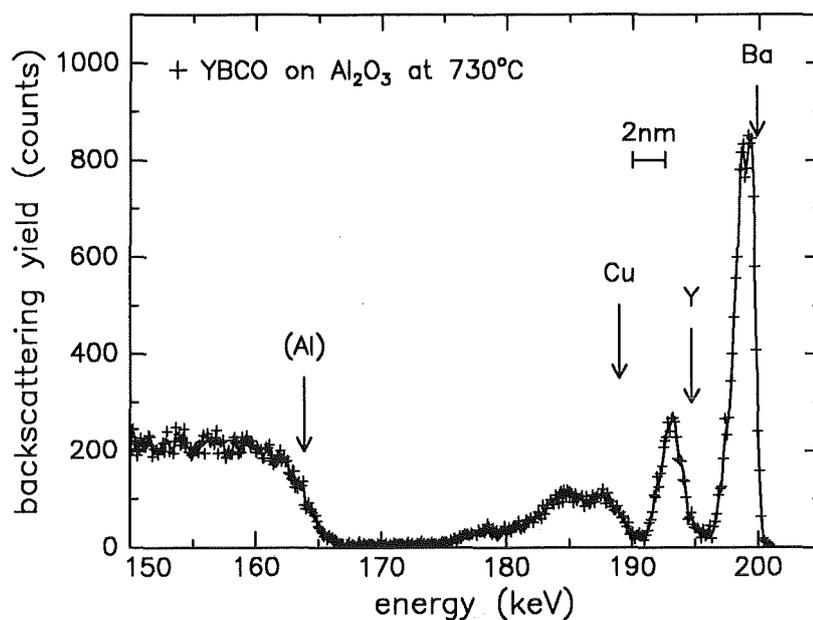


Abb. 22: Rückstreupektrum eines 2 nm dicken YBaCuO-Films auf Al_2O_3 , der bei einer Depositionstemperatur von ca. 730°C hergestellt wurde.

Die experimentellen Rückstreueenergien der Elemente Ba, Y und Cu stimmen mit den eingezeichneten berechneten Werten gut überein, woraus sich folgern läßt, daß sich die drei Elemente an der Oberfläche befinden. Dagegen ergeben sich für den Verlauf der Rückstreausbeuten als Funktion der Energie je nach Element unterschiedliche Resultate. Während die Peaks der Elemente Ba und Y einen steilen Verlauf zeigen, beobachtet man für Cu eine starke Verbreiterung. Berechnet man aus den Halbwertsbreiten der drei Elemente mit den in Tabelle 2 aufgelisteten Tiefenskalierungen die jeweilige Dicke, so ergibt sich für Ba und Y ein Wert von 2,0 nm, der exakt der nominellen Schichtdicke entspricht. Im Gegensatz dazu erhält man für Cu bis zu 11 nm. Die starke Verbreite-

ung des Cu-Peaks kann entweder durch eine Diffusion von Cu in das Substrat oder durch Bildung von Cu-Ausscheidungen auf dem Substrat erklärt werden. Beides führt zu einer breiteren Al-Kante, als es für die Energieauflösung des Systems (~ 400 eV) zu erwarten ist.

Um die beiden möglichen Effekte unterscheiden zu können, wurde an dem Film eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 23 zu sehen. In der Aufnahme sind Ausscheidungen (weiß) zu erkennen, die bis zu 12 nm hoch und damit wesentlich dicker als die nominelle Filmdicke von 2 nm sind. Aufgrund dieses Ergebnisses kann geschlossen werden, daß die in Abbildung 22 zu beobachtende Verbreiterung des Cu-Peaks durch Ausscheidungen zu erklären ist. Mögliche Ba- bzw. Y-Ausscheidungen können allerdings nach Abbildung 22 nicht vollständig ausgeschlossen werden, da es zu einem teilweisen Überlapp der Rückstreuerausbeuten von Ba und Y bzw. Y und Cu kommt.

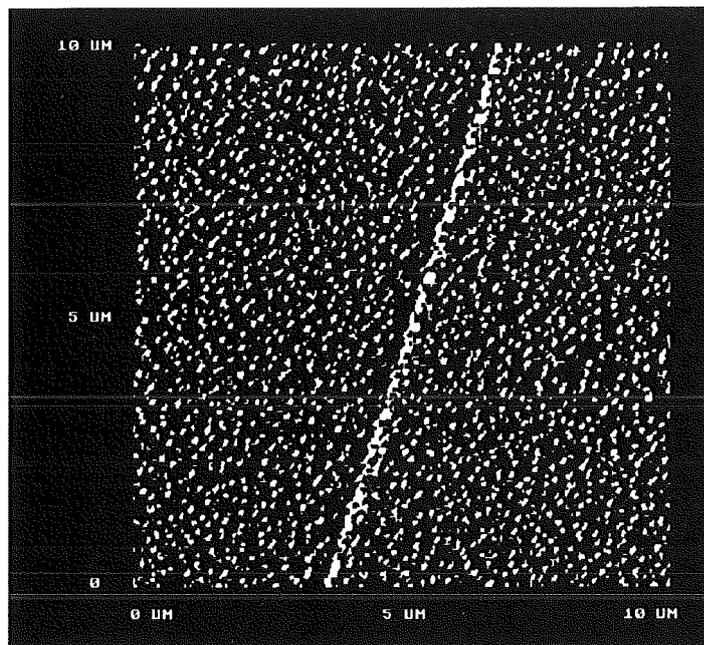


Abb. 23: Rasterkraftmikroskopieaufnahme eines 2 nm dicken YBaCuO-Films auf Al_2O_3 , der bei einer Temperatur von ca. 730°C deponiert wurde.

Zur Untersuchung der Bildung möglicher Ba-Ausscheidungen wurde durch Verwendung eines Targets, das nur die Elemente Ba, Cu und O enthält, ein Film auf Al_2O_3 bei einer Temperatur von 730°C deponiert. Dadurch konnte im Rückstreupektrum der Ba-Peak vollständig vom Cu-Peak abgetrennt werden. Mit Hilfe dieser Probe waren auch nähere Aussagen über eine mögliche Reaktion zwischen Ba und Al möglich.

Das Rückstreupektrum dieser Probe einschließlich der berechneten Werte aus Tabelle 2 ist in Abbildung 24 wiedergegeben. Miteingezeichnet ist das Spektrum der bei 730°C

hergestellten YBaCuO-Probe aus Abbildung 22. Infolge der geänderten Zusammensetzung der Schicht erhält man nun im Ba-Peak eine höhere Rückstreuerausbeute. Bei den Rückstreuenergien ergibt sich jedoch die zu erwartende Übereinstimmung. Obwohl in dieser Probe Y fehlt, stimmt der Verlauf der Cu-Intensitäten nahezu perfekt überein, d.h. die Cu-Ausscheidungen bilden sich unabhängig vom Element Y. Für Ba ergibt sich wieder ein scharfer Peak, der praktisch keine Abflachung auf der niederenergetischen Seite aufweist. Daraus folgt, daß bei einer Depositionstemperatur von 730°C nur Cu-Ausscheidungen auftreten. Es kann sowohl die Bildung von Ba-Ausscheidungen als auch eine Reaktion zwischen Ba und Al, wie sie in Kapitel 6.1.1 erwähnt wurde, bei dieser Temperatur ausgeschlossen werden.

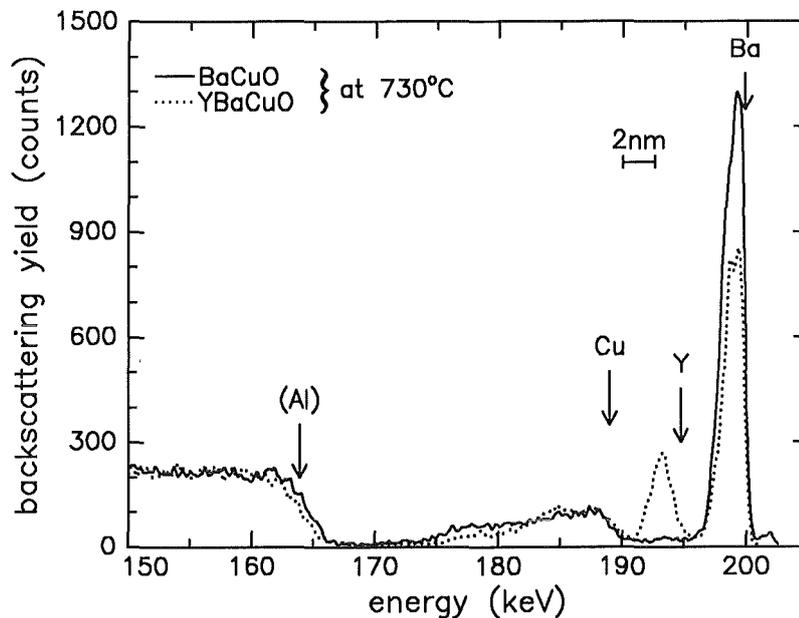


Abb. 24: Rückstreuenspektrum eines 2 nm dicken BaCuO-Films auf Al_2O_3 bei einer Depositionstemperatur von ca. 730°C .

Interessant war die Frage, ob die Cu-Ausscheidungen für Al_2O_3 charakteristisch sind, oder ob man sie auch auf anderen Substraten beobachtet. Zu diesem Zweck wurden je ein 2 nm dicker Film auf Al_2O_3 und MgO unter identischen Bedingungen hergestellt. Im Vergleich zur Probe in Abbildung 22 wurde jedoch eine höhere Temperatur von 800°C gewählt, um so zu überprüfen, ob auch bei Temperaturen, bei denen bisher nur von einer Film-Substrat Reaktion berichtet wurde, Cu-Ausscheidungen auftreten. Abbildung 25 zeigt die Rückstreuenspektren der beiden Proben zusammen mit den berechneten Rückstreuenergien und der Tiefenskalierung aus Tabelle 2.

Trotz der identischen Herstellungsparameter sind deutliche Unterschiede zu erkennen, insbesondere für das Element Cu. Auf MgO weisen die Elemente Ba, Y und Cu ähnliche Verteilungen auf; dies entspricht einer 123-Stöchiometrie über die gesamte Schichtdicke. Dagegen stellt man auf Al_2O_3 wieder die charakteristischen Cu-Ausscheidungen fest.

Dies beweist, daß es sich dabei um einen für das Substrat Al_2O_3 typischen Effekt handelt. Stellt man dem Spektrum in Abbildung 25 das aus Abbildung 22 gegenüber, so sind für die hier verwendete ca. 70°C höhere Depositionstemperatur sogar noch mehr Cu-Ausscheidungen zu erkennen. Während in Abbildung 22 die maximale Dicke der Ausscheidungen ca. 11 nm betrug, erhält man hier Ausscheidungen mit einer Dicke bis zu 18 nm. Ein möglicher Hinweis für eine Film-Substrat Reaktion ist in der Verbreiterung des Ba-Peaks zu finden, so daß die Rückstreuerausbeuten von Ba und Y überlappen.

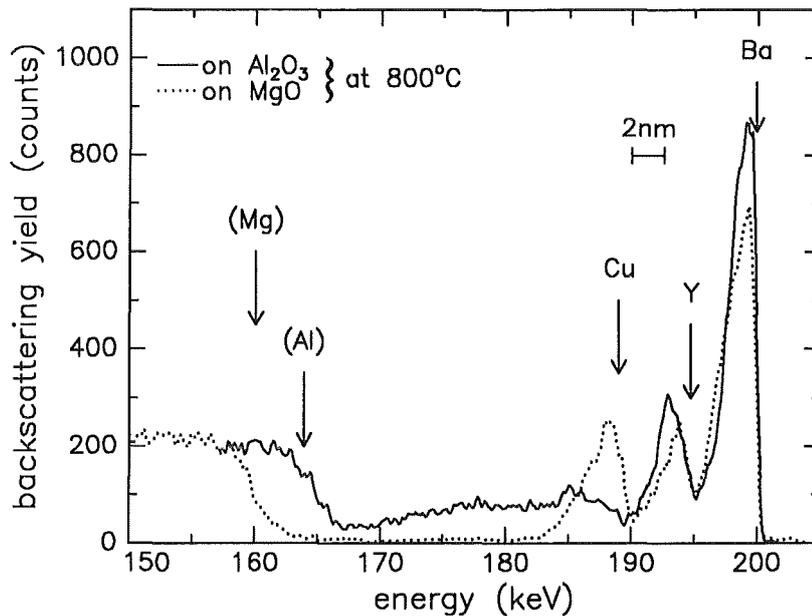


Abb. 25: Rückstreuenspektren zweier 2 nm dicker YBaCuO-Filme auf Al_2O_3 und MgO , die bei ca. 800°C deponiert wurden. Auf MgO bilden sich im Gegensatz zu Al_2O_3 keine Cu-Ausscheidungen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es sich bei den Cu-Ausscheidungen bei der Herstellung von YBaCuO auf Al_2O_3 um eine für dieses Substrat spezifische Eigenschaft handelt, da ähnliche Ergebnisse auf anderen Substraten nicht festgestellt wurden. Außerdem sind diese Ausscheidungen von den übrigen deponierten Elementen wie Ba und Y unabhängig, da z.B. auch ohne das Element Y nahezu identische Rückstreuenspektren beobachtet wurden. Dieses für Al_2O_3 typische Nukleationsverhalten kann dabei nicht durch die relativ schlechte Gitterfehlانpassung von ca. 11 % erklärt werden, denn auf MgO , das ähnliche Gitterparameter besitzt, können Filme mit guten supraleitenden Eigenschaften hergestellt werden.

In der Literatur wurde bisher nur die Reaktion zwischen Ba und Al, die zu einer Degradation der Filme führt, für die schlechteren Resultate auf Al_2O_3 verantwortlich gemacht. Die obigen Experimente zeigen jedoch, daß insbesondere bei Filmen, die bei einer Substrattemperatur unter 750°C hergestellt wurden, Cu-Ausscheidungen als Erklärung in Betracht gezogen werden müssen. Dies wird durch die Beobachtungen von

Jeschke [JES94] untermauert, der durch ein Ätzexperiment an einem ca. 100 nm dicken YBaCuO-Film (Depositionstemperatur 730°C) feststellte, daß dieser vollständig von Cu-Ausscheidungen durchsetzt war. Die Ausscheidungen bilden sich aber nach den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an ultradünnen Filmen bereits während der Nukleation. Eine Vermeidung der Cu-Ausscheidungen während des anfänglichen Filmwachstums ist deshalb von großem Interesse.

6.1.3 Vermeidung der Cu-Ausscheidungen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel nachgewiesen wurde, daß es sich bei den Cu-Ausscheidungen um ein für Al_2O_3 spezifisches Problem handelt, soll im folgenden untersucht werden, ob es eine Möglichkeit gibt, diese Ausscheidungen zu verringern oder vollständig zu vermeiden.

Änderung der Depositionstemperatur

Beim Vergleich der Abbildungen 22 und 25 war bereits zu erkennen, daß eine Senkung der Depositionstemperatur von 800°C auf 730°C zu einer anderen Verteilung von Cu im Ionenrückstreupektrum führte. Aus diesem Grund wurde in diesem Kapitel der Einfluß der Substrattemperatur auf die Cu-Ausscheidungen untersucht.

Dies ist deshalb von großem Interesse, da Krupke [KRU94] zeigen konnte, daß durch zusätzliches Einstrahlen einer Mikrowelle während des Sputterns der Sauerstoffpartialdruck gesenkt werden kann und dadurch eine weitere Reduzierung der von Jeschke [JES94] ermittelten optimalen Depositionstemperatur von 730°C möglich ist.

Abbildung 26 zeigt die Rückstreupektren von drei YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 , die bei 730°C, 600°C und bei Raumtemperatur unter sonst identischen Bedingungen hergestellt wurden. Nach Gleichung (29) erwartet man bei Raumtemperatur eine im Vergleich zu den beiden anderen Substrattemperaturen geringere Diffusion der adsorbierten Oberflächenatome. Bei dieser Temperatur sollten somit die aus der Gasphase ankommenden Atome dort aufwachsen, wo sie auf das Substrat treffen, so daß die Rückstreupektren der drei Elemente Ba, Y und Cu einen ähnlichen Verlauf zeigen. Dies ist in Abbildung 26 tatsächlich zu beobachten, denn für alle drei Elemente ergeben sich scharfe Peaks. Die Dicke des amorphen YBaCuO Films berechnet sich zu 1,8 nm. Dies stimmt mit der nominellen Dicke von 2 nm gut überein. Wird nun die Depositionstemperatur erhöht, so sind im Ba- bzw. Y-Peak kaum Veränderungen zu erkennen, während für Cu große Unterschiede als Funktion der Temperatur auftreten. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 27 nochmals ein Ausschnitt aus Abbildung 26 wiedergegeben, in dem nur die Rückstreausbeute von Cu abgebildet ist.

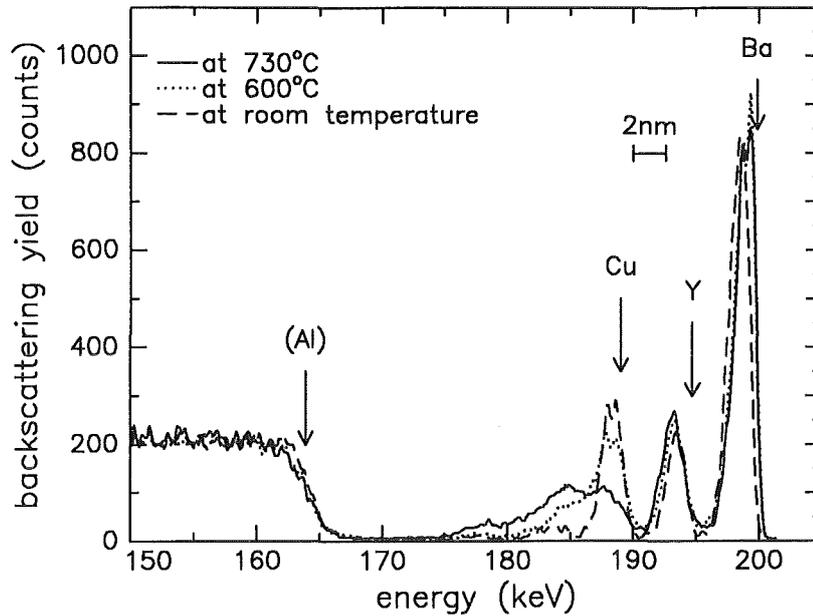


Abb. 26: Rückstreuungsspektren 2 nm dicker YBaCuO-Filme auf Al_2O_3 bei den Depositionstemperaturen $T_S = 730^\circ\text{C}$, $T_S = 600^\circ\text{C}$ und $T_S = \text{Raumtemperatur}$.

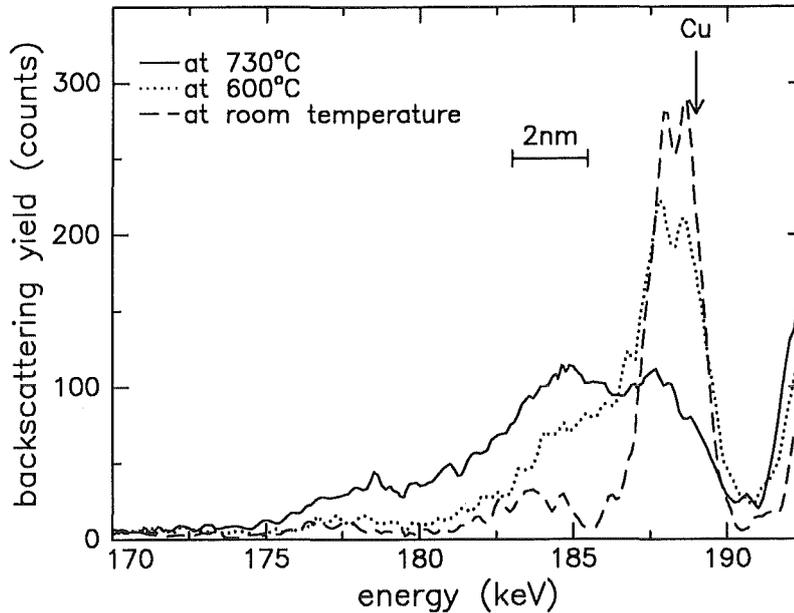


Abb. 27: Rückstreuungsspektren 2 nm dicker YBaCuO-Filme auf Al_2O_3 bei den Depositionstemperaturen $T_S = 730^\circ\text{C}$, $T_S = 600^\circ\text{C}$ und $T_S = \text{Raumtemperatur}$ (Ausschnitt aus Abbildung 26). Es sind nur die Rückstreuungsausbeuten von Cu abgebildet.

In dieser Abbildung ist bei einer Energie von 188 keV der scharfe Cu-Peak des bei Raumtemperatur abgeschiedenen Films klar zu sehen. Zusätzlich tritt aber ein Peak bei 183 keV auf, dessen Ursache noch ungeklärt ist. Auch bei Deposition von reinem Cu auf Al_2O_3 bei Raumtemperatur war dieser zweite Peak zu beobachten. Eine Erklärung durch Ausscheidungen ist dabei auszuschließen, denn in diesem Fall könnte man im Rückstreupektrum keine vollständig getrennten Peaks feststellen.

Durch Erhöhen der Depositionstemperatur auf 600°C kommt es zu einer Reduzierung der Intensität des Peaks bei 188 keV, der dem Cu in der YBaCuO-Schicht entspricht, auf ca. 75 % und gleichzeitig zu einer Verbreiterung der niederenergetischen Flanke. Bei dieser Temperatur bilden sich bereits erste Cu-Ausscheidungen, die das Substrat zu ca. 25 % bedecken und eine mittlere Dicke von ca. 5 nm erreichen. Wird dagegen der Film bei 730°C deponiert, so führt dies zu einer weiteren Verbreiterung und Abflachung des Cu-Peaks. Der charakteristische Peak bei 188 keV ist nun fast vollständig verschwunden und die Ausscheidungen sind bis zu 11 nm dick.

Aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Depositionstemperatur und Cu-Ausscheidungen nachgewiesen werden. Dabei war selbst durch eine Verringerung der Substrattemperatur um weitere 130°C auf 600°C ein völliges Vermeiden der Cu-Ausscheidungen nicht möglich. Dies bedeutet, daß durch Substrattemperaturen unter $\sim 650^\circ\text{C}$ – wie es die von Krupke [KRU94] entwickelte Sputterapparatur unter Verwendung einer Mikrowellenquelle ermöglicht – das Problem der Cu-Ausscheidungen nicht gelöst wird.

Änderung des Herstellungsprozesses

Im vorangegangenen Experiment wurde unter anderem festgestellt, daß man bei Raumtemperatur eine Gleichverteilung der Elemente Ba, Y und Cu über die Dicke des Films erhält und sich somit keine Cu-Ausscheidungen auf Al_2O_3 bilden. Dies könnte für die Herstellung von YBaCuO-Filmen genutzt werden, indem man den Film zunächst amorph, also bei Raumtemperatur, deponiert und anschließend zur Umwandlung in den kristallinen Zustand tempert. Voraussetzung ist jedoch, daß durch das Tempern keine Cu-Ausscheidungen entstehen.

Um dies zu untersuchen, wurde ein YBaCuO-Film mit einer nominellen Dicke von 2 nm bei Raumtemperatur auf Al_2O_3 hergestellt und nach Beendigung der Deposition auf eine Temperatur von ca. 800°C hochgeheizt. Um eine genügend hohe Diffusion zu gewährleisten und dadurch die Umwandlung zu erreichen, wurde diese Temperatur ca. 5 Minuten aufrechterhalten. In der Abkühlphase wurde der Film schließlich mit Sauerstoff beladen. Das Rückstreupektrum dieser Probe ist in Abbildung 28 zu sehen. Zum direkten Vergleich ist punktiert das Spektrum eines Films abgebildet, der bei 800°C deponiert wurde.

Trotz der Deposition bei Raumtemperatur kommt es nach dem Tempern der Probe wieder zur Bildung von Cu-Keimen und damit zu Cu-Ausscheidungen. Außerdem ist in Abbildung 28 eine Verschiebung der Ba-Kante zu niedrigeren Energien und ein Dop-

pelpeak im Y-Spektrum zu beobachten. Dies könnte durch die Entstehung von Y-Oxid an der Oberfläche erklärt werden. Ferner nimmt die Gesamtintensität des Ba-Peaks durch das Tempern deutlich ab, so daß es zu einer Abweichung von der 123-Stöchiometrie kommt.

Auch durch einen abgeänderten Herstellungsprozeß, bei dem der YBaCuO-Film bei Raumtemperatur deponiert und anschließend getempert wird, können somit die Cu-Ausscheidungen nicht vermieden werden.

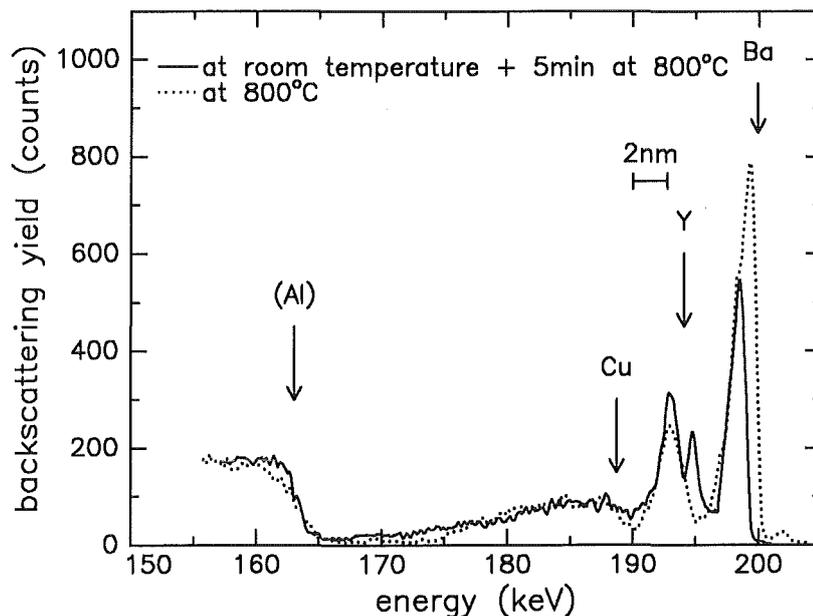


Abb. 28: Rückstreuungsspektrum eines YBaCuO-Films, der bei Raumtemperatur deponiert und anschließend bei 800°C getempert wurde. Zum Vergleich ist das Spektrum eines bei 800°C hergestellten Films mitabgebildet.

Verwendung einer CeO₂-Pufferschicht

In Kapitel 6.1.1 wurde bereits erwähnt, daß man zur Vermeidung der Reaktion zwischen YBaCuO-Filmen und Al₂O₃-Substraten Pufferschichten verwendet. Dabei müssen Materialien gefunden werden, die folgende Anforderungen erfüllen: (1) Die Pufferschicht muß epitaktisch aufwachsen, (2) durch die Verwendung darf es zu keiner Verschlechterung der Hochfrequenzeigenschaften von Al₂O₃ kommen und (3) die Gitterparameter sollten möglichst gut mit denen von YBaCuO übereinstimmen. In diesem Zusammenhang hat sich Ceroxid (CeO₂) als sehr günstig erwiesen.

Da durch die zuvor beschriebenen Verfahren keine Vermeidung der Cu-Ausscheidungen erreicht wurde, wurde hier untersucht, ob dies durch Verwendung einer CeO₂-Pufferschicht möglich ist. Für die Herstellung von YBaCuO-Filmen auf Al₂O₃ bei Temperaturen über 750°C werden üblicherweise CeO₂-Pufferschichten mit einer Dicke von ca. 30 nm angewandt [KIT94]. In dieser Arbeit sollten jedoch die Cu-Aus-

scheidungen durch eine möglichst dünne CeO_2 -Schicht vermieden werden, um so eine geringe Beeinflussung der Eigenschaften von Al_2O_3 zu gewährleisten. Deshalb mußte zunächst geklärt werden, wie hoch der Bedeckungsgrad ultradünner CeO_2 -Filme als Funktion der Schichtdicke und wie gut deren Wachstumsgüte ist.

Nach Kapitel 2.2.3 läßt sich das epitaktische Wachstum eines Films mit Hilfe der Ionenrückstreuung unter Anwendung des Channeling-Effekts überprüfen. Dazu müssen an dem Film je ein Spektrum bei orientiertem („aligned“) und nicht orientiertem („random“) Einfall aufgenommen werden. Für die in diesem Kapitel durchgeführten Messungen trifft der einfallende He^+ -Ionenstrahl mit einer Energie von $E_0 = 200$ keV beim orientiertem Einfall unter dem Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ auf das Target und die zurückgestreuten Ionen werden unter dem Ausfallswinkel $\theta_2 = 57^\circ$ detektiert (s. Abbildung 2). Dagegen betragen bei nicht orientiertem Einfall die Winkel $\theta_1 = 30^\circ$ und $\theta_2 = 27^\circ$. Für beide Geometrien ist somit der Rückstreuwinkel mit einem Wert von $\theta = 123^\circ$ gleich groß. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Bestimmung der minimalen Ausbeute χ_{min} , die ein Maß für die Wachstumsgüte der untersuchten Probe ist. Bei der Berechnung muß man jedoch wegen der unterschiedlichen Geometrien bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall einen Korrekturfaktor berücksichtigen.

Werden an einer Probe unter zwei verschiedenen Geometrien (Indizes 1 und 2) Rückstreu-spektren aufgenommen, so gilt nach Gleichung (6) unter Verwendung der Gleichungen (7) und (10) für die Rückstreausbeute $H_{1,2}$ pro Meßpunkt im Spektrum:

$$H_1 = \sigma_1 \cdot \Omega_1 \cdot Q_1 \cdot \frac{\Delta E_1}{[\varepsilon]_1}, \quad (35)$$

$$H_2 = \sigma_2 \cdot \Omega_2 \cdot Q_2 \cdot \frac{\Delta E_2}{[\varepsilon]_2}, \quad (36)$$

wobei $\Delta E_{1,2}$ der energetische Abstand der Meßpunkte im Rückstreupektrum ist. Da bei den hier durchgeführten Messungen $\Delta E_1 = \Delta E_2$, $\Omega_1 = \Omega_2$ und $Q_1 = Q_2$ ist, ergibt sich durch Gleichsetzen von (35) und (36):

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \frac{[\varepsilon]_2}{[\varepsilon]_1}.$$

Für die beiden Geometrien wurde hier ein identischer Rückstreuwinkel θ gewählt, so daß $\sigma_1 = \sigma_2$ ist und sich obige Gleichung auf

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{[\varepsilon]_2}{[\varepsilon]_1}, \quad (37)$$

reduziert. Dies bedeutet, daß allein infolge der unterschiedlichen Geometrien verschiedene Rückstreausbeuten im Spektrum zu erwarten sind. Bei der Berechnung der minimalen Ausbeute χ_{min} muß also der Faktor $[\varepsilon]_2/[\varepsilon]_1$, der die unterschiedlichen Geometrien

beinhaltet, als Korrekturfaktor einbezogen werden.

In Tabelle 3 sind analog zu Kapitel 6.1.2 die berechneten Werte für die Rückstreuenergien und Tiefenskalierungen, wie sie sich für die hier verwendeten Winkel und die Ionenenergie E_0 ergeben, zusammengefaßt. Da der kinematische Faktor k nur vom Rückstreuwinkel θ abhängt, ergeben sich für beide Geometrien identische Rückstreuenergien (Spalte 2 in Tabelle 3). Dagegen erhält man für die Tiefenskalierungen bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall unterschiedliche Werte, da $[S]$ eine Funktion der Winkel θ_1 und θ_2 ist. Bei der Berechnung wurde für beide Geometrien derselbe Energieverlust dE/dx zugrunde gelegt. Setzt man die Zahlenwerte aus Tabelle 3 in Gleichung (37) ein, so berechnet sich der Korrekturfaktor für die minimale Ausbeute χ_{min} zu 1,26, d.h. die bei orientiertem Einfall ermittelte Rückstreausbeute muß mit diesem Wert multipliziert werden, um sie mit der Ausbeute bei nicht orientiertem Einfall vergleichen zu können.

Tab. 3: Berechnete Werte der Rückstreuenergien und Tiefenskalierungen für die in diesem Kapitel verwendeten Parameter (Rückstreuwinkel $\theta = 123^\circ$ und Ionenenergie $E_0 = 200$ keV).

Element	Rückstreuenergie [keV]	Tiefenskalierung	Tiefenskalierung
		„random“ [nm/keV]	„aligned“ [nm/keV]
Ce	183,1	1,03	0,82
Ba	182,8	1,11	0,88
Y	174,0	1,15	0,91
Cu	164,6	1,19	0,94

Um den Bedeckungsgrad ultradünner CeO_2 -Schichten zu untersuchen, wurden zwei Filme mit den nominellen Dicken von 6,0 nm und 1,8 nm auf Al_2O_3 hergestellt. Die Depositionstemperatur betrug 780°C . Die Rückstreuenspektren dieser Proben sind in Abbildung 29 wiedergegeben. Der übersichtlicheren Darstellung wegen sind nur die Rückstreausbeuten von Ce gezeigt.

Die nominelle Dicke des 6,0 nm dicken Films stimmt mit der experimentellen Schichtdicke von 5,8 nm gut überein. Da die niederenergetische Flanke steil ist, kann auf eine glatte Oberfläche mit homogener Bedeckung geschlossen werden. Das bei orientiertem Einfall gemessene Spektrum setzt sich aus zwei Bereichen zusammen: (1) einem Oberflächenpeak und (2) einem daran anschließenden Plateau. Die minimale Ausbeute im Plateaubereich beträgt unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors $\chi_{min} \approx 18\%$. Ver-

gleicht man diesen Wert mit den 14 %, die man an dickeren (~ 30 nm) CeO_2 -Filmen gemessen hat [KIT93], so verdeutlicht dies die hohe Wachstumsgüte des nur 6,0 nm dicken Films.

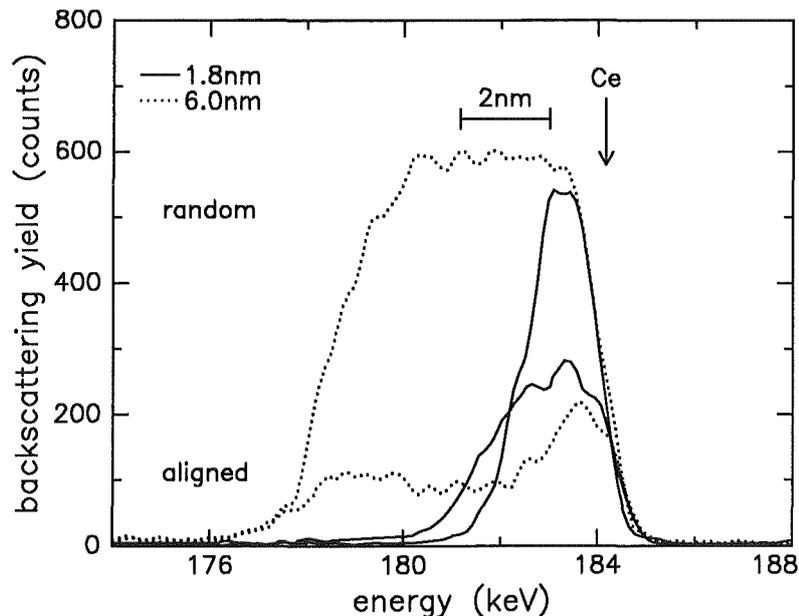


Abb. 29: Rückstreuenspektren zweier CeO_2 -Filme bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Die nominelle Dicke der Filme beträgt 6,0 bzw. 1,8 nm.

Nach Abbildung 29 ist die maximale Rückstreuerausbeute des 1,8 nm dicken Films bei nicht orientiertem Einfall etwas kleiner als die des 6,0 nm dicken Films. Für den dünneren Film kann anhand der Spektren auf ein Bedeckungsgrad des Al_2O_3 -Substrats von ca. 90 % geschlossen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Denhoff et al. [DEN92], die aufgrund von Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von einer vollständigen Bedeckung ab einer Filmdicke von ca. 2 nm berichteten. Betrachtet man das „aligned“-Spektrum des 1,8 nm dicken Films, so ist zunächst überraschend, daß dieses einen breiteren Verlauf als das entsprechende „random“-Spektrum aufweist. Dies ist jedoch durch die geometrieabhängigen Tiefenskalen (s. Tabelle 3) zu erklären. Im Gegensatz zu dem 6,0 nm dicken Film ist bei dem Film mit einer nominellen Dicke von 1,8 nm für das „aligned“-Spektrum kein in der Zählrate reduziertes Plateau zu erkennen. Deshalb muß hier die minimale Ausbeute durch Division der Gesamtzählraten bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall berechnet werden. Damit ergibt sich ein χ_{min} von ca. 75 %. Diese Wert kann jedoch aufgrund der anderen Berechnung nicht direkt mit den 18 % des 6,0 nm dicken Films verglichen werden.

Nach den obigen Ergebnissen sollte ein ca. 2,5 nm dicker CeO_2 -Film als Pufferschicht zwischen YBaCuO-Film und Al_2O_3 -Substrat ausreichen, um das Substrat homogen zu bedecken und damit eventuell die bisher beobachteten Cu-Ausscheidungen zu verhindern. Zur Untersuchung dieser Frage wurde auf Al_2O_3 bei 780°C eine ca. 2,5 nm dicke

CeO₂-Schicht deponiert, auf die „in-situ“ bei 700°C ein ebenfalls ca. 2,5 nm dicker YBaCuO-Film aufgebracht wurde. Das Rückstreupektrum dieses Schichtpakets zeigt Abbildung 30.

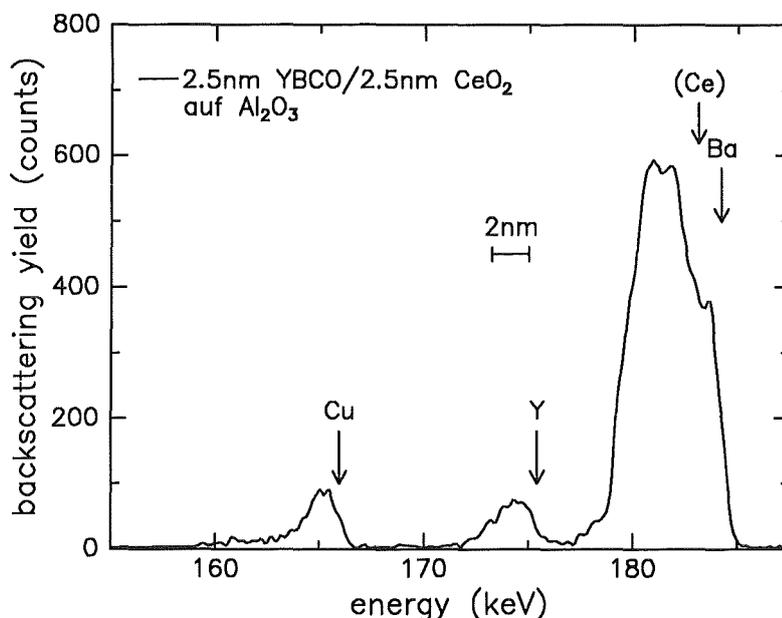


Abb. 30: Rückstreupektrum eines 2,5 nm dicken YBaCuO-Films auf Al₂O₃. Zwischen YBaCuO-Film und Al₂O₃-Substrat befindet sich als Pufferschicht ein ca. 2,5 nm dicker CeO₂-Film.

Eine vollständige Trennung der Ba-Rückstreuausbeute von der des Ce ist in Abbildung 30 nicht möglich, da beide Elemente nach Tabelle 3 ähnliche Rückstreuenergien besitzen. Aus den Halbwertsbreiten von Y bzw. Cu berechnet sich die Dicke des YBaCuO-Films zu 2,6 nm bzw. 2,3 nm in guter Übereinstimmung mit der nominellen Dicke von 2,5 nm. Es kann deshalb auf eine homogene Bedeckung der CeO₂-Schicht durch den YBaCuO-Film geschlossen werden. Interessant am Spektrum in Abbildung 30 ist vor allem der Cu-Peak. Vergleicht man diesen mit dem des Y, so fällt auf, daß hier beide Elemente ähnliche Verteilungen als Funktion der Energie und damit als Funktion der Tiefe aufweisen. Bei den YBaCuO-Filmen auf Al₂O₃, die ohne Pufferschicht bei einer Depositionstemperatur von ca. 700°C hergestellt wurden (s. z.B. Abbildung 22), hatte dagegen der Cu-Peak einen deutlich breiteren Verlauf, der durch Ausscheidungen zu erklären war. Allerdings sind auch in Abbildung 30 geringe Cu-Ausscheidungen zu erkennen, die möglicherweise auf eine noch inhomogene CeO₂-Pufferschicht zurückzuführen sind.

Es können somit folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Die ca. 2,5 nm dicke CeO₂-Pufferschicht bedeckt das Al₂O₃-Substrat nahezu vollständig und ist während der Deposition des YBaCuO-Films stabil. Für die

Herstellung von YBaCuO auf Al_2O_3 sollten deshalb auch dünnere CeO_2 -Schichten als die bisher verwendeten 30 nm ausreichend sein.

2. Durch eine CeO_2 -Pufferschicht werden die Cu-Ausscheidungen vermieden. Auch dafür genügen CeO_2 -Schichten mit einer Dicke, bei der gerade eine vollständige Bedeckung des Substrats vorliegt.

6.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Untersuchung ultradünner YBaCuO-Filme auf Al_2O_3 -Substraten stellte sich als wichtigstes Ergebnis die Bildung von Cu-Ausscheidungen auf der Substratoberfläche heraus. Außerdem wurde gezeigt, daß es sich bei diesen Cu-Ausscheidungen um ein für Al_2O_3 spezifisches Problem handelt, denn auf anderen Substraten wie z.B. MgO waren sie nicht zu beobachten. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß Al_2O_3 aufgrund seiner Oberflächeneigenschaften die Entstehung von Cu- oder CuO-Keimen begünstigt. Sind diese Keime erst einmal vorhanden, so binden sie weitere Cu-Atome an sich und es entstehen Ausscheidungen. Diese könnten eine Erklärung für die relativ schlechten Resultate von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 im Vergleich zu anderen Substraten wie z.B. SrTiO_3 sein, insbesondere bei Depositionstemperaturen unter der kritischen Temperatur von ca. 750°C , bei der man keine Reaktion von Al und Ba erwartet. So stellte z.B. Jeschke [JES94] fest, daß in dickeren (~ 100 nm) YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 die Cu-Ausscheidungen in der 123-YBaCuO-Matrix eingebettet sind, d.h. die Ausscheidungen bilden sich nicht erst an der Filmoberfläche, sondern sie durchsetzen den Film über die gesamte Dicke. Auch Hudner et al. [HUD93], die Filme bei Temperaturen über 750°C herstellten, berichteten neben der Reaktion zwischen Ba und Al von Cu-Agglomerationen in ihren Filmen.

Kann man die Bildung der Cu-Keime in der Anfangsphase vermeiden, so sollte dies zu geringeren Ausscheidungen führen und die Herstellung qualitativ hochwertigerer Filme ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden Ionenrückstremessungen an ultradünnen Filmen vorgenommen, die unter verschiedenen Depositionsbedingungen hergestellt wurden. Da inzwischen Herstellungsverfahren zur Verfügung stehen [KRU94], die eine Deposition von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 bei Temperaturen unter 700°C erlauben, war vor allem die Abhängigkeit der Cu-Ausscheidungen von der Substrattemperatur von großem Interesse. Es konnte gezeigt werden, daß eine Senkung der Temperatur sich in einer Verringerung der Ausscheidungen äußerte. Dies ist durch eine kürzere Diffusionslänge der adsorbierten Cu-Atome an der Oberfläche zu erklären. Dadurch werden weniger Cu-Atome von bereits existierenden Cu-Clustern eingefangen und es kommt zu einer Verringerung der Ausscheidungen. Da aber selbst bei einer Temperatur von nur 600°C deutliche Cu-Ausscheidungen auf Al_2O_3 zu beobachten waren, ist eine weitere Reduzierung der Depositionstemperatur auf Werte unter 650°C für die direkte Deposition von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 nicht sehr vielversprechend. Auch eine Deposition der Filme bei Raumtemperatur und anschließendes Tempern führte nicht zu

dem gewünschten Erfolg. Wieder waren im Rückstreupektrum Cu-Ausscheidungen zu beobachten.

Zur Vermeidung der Reaktion zwischen YBaCuO-Film und Al₂O₃-Substrat werden inzwischen bei der Herstellung standardmäßig Pufferschichten wie z.B. CeO₂ eingesetzt. Deshalb wurde auch hier der Einfluß einer solchen Schicht auf die Bildung von Cu-Ausscheidungen untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, daß bereits ein CeO₂-Film mit einer Dicke von ca. 2,5 nm ausreichend ist, um das Al₂O₃-Substrat vollständig zu bedecken. Dies ist in guter Übereinstimmung mit TEM-Messungen von Denhoff et al. [DEN92], die von einer vollständigen Bedeckung ab einer Schichtdicke von ca. 2 nm berichteten. Außerdem wurde gezeigt, daß durch eine nur 2,5 nm dicke CeO₂-Pufferschicht zwischen YBaCuO-Filmen und Al₂O₃-Substraten die Cu-Ausscheidungen vermieden werden. Vermutlich ist dies ein Grund, warum bisher nur der Film-Substrat-Reaktion Bedeutung beigemessen wurde, da durch die Zwischenschicht auch automatisch die Entstehung von Cu-Ausscheidungen verhindert wird. Vergleicht man die beschriebenen Möglichkeiten zur Beseitigung der Cu-Ausscheidungen, so liefert eine CeO₂-Pufferschicht im Vergleich zu den anderen Maßnahmen das beste Resultat hinsichtlich der Verringerung der Ausscheidungen.

6.2 YBaCuO-Filme auf Strontiumtitanat und Magnesiumoxid

Die Untersuchung ultradünner Filme spielt sowohl für die Anwendung als auch für die Klärung grundsätzlicher Wachstumsfragen eine große Rolle. Aus diesen Gründen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit hochauflösender Ionenrückstreuung und Röntgenbeugung die strukturellen Eigenschaften ultradünner (< 10 nm) Filme auf den Substraten Strontiumtitanat (SrTiO_3) und Magnesiumoxid (MgO) studiert. Der übersichtlicheren Darstellung wegen sind in diesem Kapitel die Ergebnisse für Filme auf beiden Substraten zu finden. Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß es sich hier ausschließlich um „ex-situ“-Untersuchungen handelt, d.h. die Filme befanden sich zwischen Herstellung und Messung kurz unter atmosphärischen Bedingungen.

Im folgenden Kapitel werden einige Resultate aus der Literatur kurz zusammengefaßt. Anschließend werden die Untersuchungen der Oberfläche und Grenzfläche von YBaCuO-Filmen auf SrTiO_3 und MgO beschrieben. Dazu werden in Kapitel 6.2.2 exemplarisch die Wachstumsgüte und Wachstumsrichtung eines jeweils 5 nm dicken YBaCuO-Films bestimmt und deren charakteristischen Eigenschaften vorgestellt. In den beiden folgenden Kapiteln werden dann detaillierte Untersuchungen zu diesen Eigenschaften durchgeführt. Schließlich wird in Kapitel 6.2.5 der Wachstumsmodus bestimmt. Eine Zusammenfassung und Diskussion der ermittelten Ergebnisse ist in Kapitel 6.2.6 zu finden.

6.2.1 Grundlagen und bisherige Ergebnisse

Substrate

SrTiO_3 besitzt Perowskitstruktur mit dem Gitterparameter $a = 3,905$ Å. Vergleicht man diesen Wert mit den entsprechenden Werten für YBaCuO ($a = 3,817$ Å, $b = 3,884$ Å und $c = 11,679$ Å), so erhält man auf SrTiO_3 für c-Achsen orientierte YBaCuO-Filme, bei denen die [001]-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche ist, eine Gitterfehlpassung von ca. 2 %.

Die gute Übereinstimmung der Gitterparameter von SrTiO_3 und YBaCuO ist für die Herstellung von dünnen Filmen von Vorteil. Da außerdem eine Substrat-Film-Reaktion und damit eine Degradation der Filme nicht beobachtet wird, konnten bereits 1988 YBaCuO Filme mit einer Dicke von ca. 100 nm mit guten supraleitenden Eigenschaften (Übergangstemperatur $T_{c0} > 90$ K und kritische Stromdichte $j_c \approx 5 \cdot 10^6$ A/cm² bei 77 K) auf SrTiO_3 hergestellt werden (z.B. [MEY88]). Auch für ultradünne (< 10 nm) Filme sind gute Resultate bekannt, so wurde z.B. an einem ca. 3 nm dicken YBaCuO-Film ein resistives T_{c0} von 62 K gemessen [XI89].

Im Gegensatz zu SrTiO_3 besitzt MgO NaCl-Struktur mit dem Gitterparameter $a = 4,212$ Å, so daß sich bei c-Achsen orientiertem Wachstum für die Gitterfehlpassung zwischen YBaCuO-Film und MgO ein Wert von ca. 9 % ergibt.

Trotz dieses relativ schlechten Wertes im Vergleich zu SrTiO_3 wurden auch auf MgO-Substraten sehr schnell für Filme mit einer Dicke von ca. 100 nm gute supraleitende Eigenschaften erzielt, wobei ein Vorteil von MgO die im Vergleich zu SrTiO_3 niedrigeren Substratkosten sind. So berichteten z.B. Li et al. [LI89] von Übergangstemperaturen $T_{c0} \approx 89$ K und von kritischen Stromdichten $j_c \approx 1 \cdot 10^6$ A/cm² bei 77 K, die sich durchaus mit denen auf SrTiO_3 vergleichen lassen. Für ultradünne Filme (< 10 nm) wurden dagegen Unterschiede auf den beiden Substraten beobachtet. So konnte für Filme mit einer Dicke unter 6 nm auf MgO keine Supraleitung mehr festgestellt werden [XI89], während dies auf SrTiO_3 selbst für einen nur 2,0 nm dicken Film noch möglich war. Als Ursache wurde unterschiedliches Wachstum aufgrund der Gitterfehlpassung von 2 % bzw. 9 % vermutet.

Charakterisierung der Filme

Zur Charakterisierung der YBaCuO-Filme auf SrTiO_3 und MgO wurden zahlreiche Verfahren wie z.B. Transmissionselektronenmikroskopie („Transmission Electron Microscopy TEM“), Röntgenbeugung, Photoelektronenspektroskopie („X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS“), Elektronenbeugung („Low Energy Electron Diffraction LEED“) oder Ionenrückstreuung („Rutherford Backscattering Spectrometry RBS“) angewandt. So wurde z.B. mit Hilfe der Ionenrückstreuung in Verbindung mit dem Channeling-Effekt (z.B. [MEY88]) und durch Röntgenbeugung (z.B. [KAM90]) die Wachstumsgüte von YBaCuO-Filmen mit einer Dicke über 10 nm bestimmt und der Einfluß der Substratoberfläche auf die Filmeigenschaften untersucht (z.B. [WAT93]). Auch im Falle der Transmissionselektronenmikroskopie, mit der die Grenzfläche Film-Substrat detailliert analysiert werden kann, wurden wegen der aufwendigen Filmpräparation vor allem Messungen an dickeren (~ 100 nm) YBaCuO-Filmen durchgeführt [ZAN93]. Dagegen können mit XPS bzw. LEED [BEH93] nur Aussagen über die Oberfläche gemacht werden. So wurde hier insbesondere der Möglichkeit der „Reinigung“, also der Entfernung der an der Oberfläche existierenden Oxidationsschicht nachgegangen [TER94]. Aufgrund des großen Anwendungspotentials ultradünner Filme sind deshalb weitere Untersuchungen zu deren Wachstumsgüte von großem Interesse.

Neben den strukturellen Eigenschaften wurde in der Literatur auch die Frage des genauen Wachstumsmodos untersucht. Als wichtigste Untersuchungsmethoden stellten sich die Rastertunnelmikroskopie („Scanning Tunneling Microscopy STM“) und die Beugung hochenergetischer Elektronen („Reflection High Energy Electron Diffraction RHEED“) heraus. Dabei ist jedoch eine Bestimmung der Elemente sehr schwierig und in beiden Fällen wird nur ein kleiner Probenausschnitt untersucht. Für YBaCuO-Filme mit einer Dicke über 10 nm wurde sowohl auf SrTiO_3 (z.B. [NOR91a]) als auch auf MgO (z.B. [HAW91]) Schraubenwachstum gefunden. Dagegen sind die Ergebnisse für Filme unter 10 nm zum Teil widersprüchlich. So berichteten z.B. Norton et al. [NOR91b] oder Streiffer et al. [STR91] für YBaCuO-Filme auf MgO von Inselwachstum im Gegensatz zu Terashima et al. [TER89], die aufgrund ihrer RHEED-Reflexe von Lagenwachstum in der Höhe einer Einheitszelle sprechen. Für Filme auf SrTiO_3 wurde übereinstim-

ment Lagenwachstum beobachtet (z.B. [ZHE92]). Die Keimbildungsprozesse bzw. das anfängliche Wachstum (Filmdicke < 4 nm) wurden bisher nur mit RHEED ([TER90], [HIR93]) untersucht. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß die Interpretation der im RHEED-Spektrum beobachteten Intensitätsoszillationen durch das Wachstum einer YBaCuO-Einheitszelle von Hasen et al. [HAS93] angezweifelt wurde. Insbesondere die für diese Interpretation notwendige Dickenbestimmung der Filme durch Röntgenbeugung wurde wegen der Ungenauigkeit kritisiert. Aus diesem Grund ist eine weitere Untersuchungsmethode, die eine Bestimmung der anfänglichen Wachstumsvorgänge ermöglicht, von großem Interesse.

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften ultradünner YBaCuO-Filme und deren Wachstum wurde hier die Ionenrückstreuung in Verbindung mit einem elektrostatischen Analysator verwendet. Diese Methode besitzt eine Tiefenauflösung von 0,5 nm. Im Vergleich zu den beschriebenen Analysemethoden bietet sie folgende Vorteile: Der Analysestrahl besitzt einen Durchmesser von $0,1-1$ mm² und wird während der Messung über die Probenoberfläche gerastert, so daß die erzielten Ergebnisse für nahezu den gesamten Film gültig sind. Da die Ionenrückstreuung eine Massentrennung als Funktion der Tiefe erlaubt, kann die Wachstumsgüte und das Nukleationsverhalten sogar elementabhängig untersucht werden. Außerdem lassen sich der Bedeckungsgrad des Substrats und der Wachstumsmodus direkt aus den Spektren ableiten und die Grenzfläche Film-Substrat kann ohne vorherige Präparation der Probe analysiert werden.

6.2.2 Wachstumsgüte ultradünner Filme

Die untersuchten YBaCuO-Filme wurden je nach Substrat bei einer Depositionstemperatur hergestellt, bei der für dickere (~ 100 nm) Filme c -Achsen orientiertes Wachstum mit optimalen supraleitenden Eigenschaften zu beobachten ist. Bevor in den folgenden Kapiteln Untersuchungen der Grenzflächen und des Wachstums ultradünner Filme erfolgten, wurde zunächst die Wachstumsgüte überprüft. Dazu wurden an einem jeweils 5 nm dicken Film auf SrTiO₃ und MgO Röntgendiagramme und Ionenrückstreuenspektren aufgenommen und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Filme auf SrTiO₃

Das Röntgendiagramm in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie an dem YBaCuO-Film auf SrTiO₃ zeigt Abbildung 31. Obwohl der Film aus nur vier Einheitszellen besteht, sind die (001)-Reflexe, die man für c -Achsen orientiertes Wachstum erwartet, zu erkennen. Außerdem beobachtet man keine Fremdphasen, so daß das Diagramm die gute Wachstumsqualität des Films belegt. Da sich die Gitterparameter von SrTiO₃ kaum von denen von YBaCuO unterscheiden, kommt es im Röntgendiagramm zu einem Überlapp der (h00)-Reflexe des Substrats (Pfeile) mit jedem dritten (001)-Reflex des c -Achsen gewachsenen Films. Diese können deshalb zur Auswertung nicht herangezogen werden.

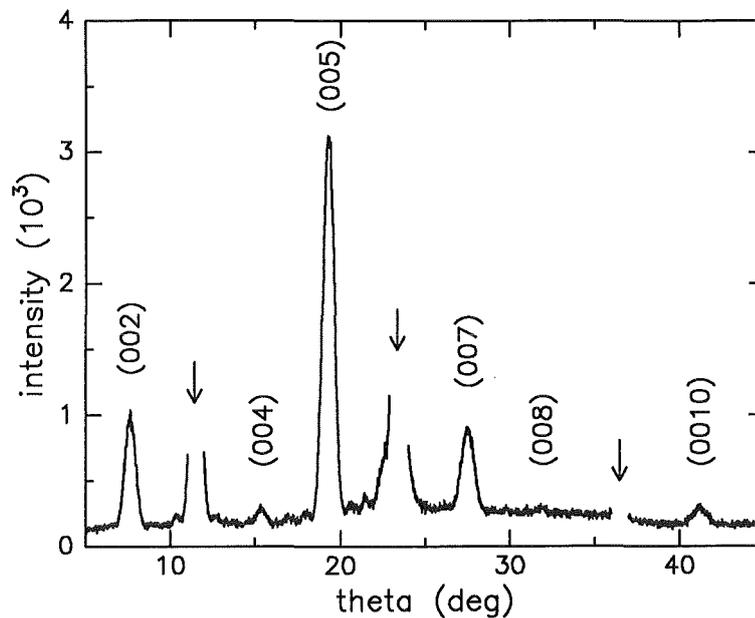


Abb. 31: Röntgendiagramm in Bragg-Brentano-Geometrie an einem ca. 5 nm dicken YBaCuO-Film auf SrTiO₃. Deutlich sind die (00l)-Reflexe der kristallinen YBaCuO-Phase zu erkennen. Die Substratlinien sind durch Pfeile markiert.

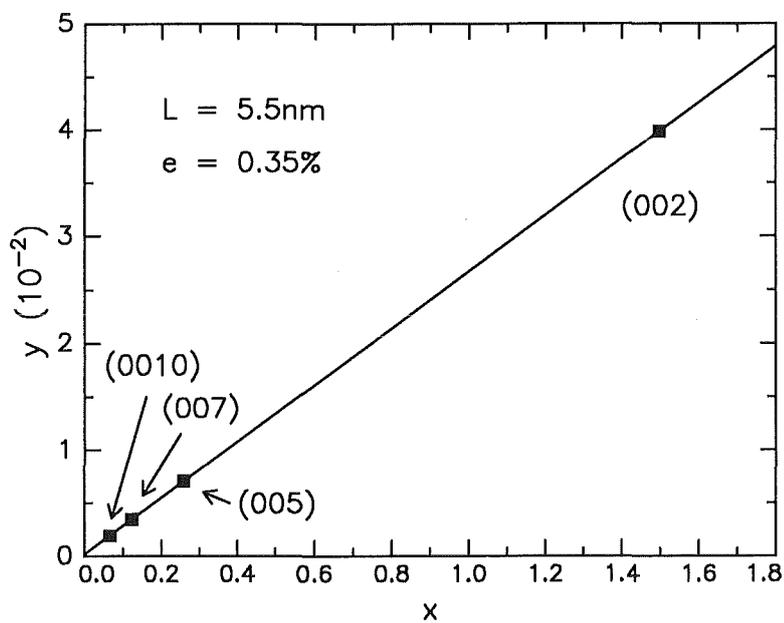


Abb. 32: Auftragung nach Halden und Wagner (s. Kapitel 3.1.4), aus der sich die Domänengröße L und die Verspannung e in c -Richtung des ca. 5 nm dicken YBaCuO-Films bestimmen lassen. Als Domänengröße ergibt sich $L = 5,5$ nm, die Verspannung beträgt $e = 0,35$ %.

Nach Gleichung (28) können durch Auswertung der (00l)-Reflexe die Domänengröße L und die Verspannungen e in c -Richtung bestimmt werden. Die aus den Reflexen in Abbildung 31 folgende Auftragung nach Halden und Wagner ist in Abbildung 32 zu sehen. Auffallend an der Ausgleichsgeraden ist der fast verschwindend kleine y -Achsenabschnitt, der ein direktes Maß für die Verspannungen e in c -Achsenrichtung ist und hier nur 0,35 % beträgt. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich als Domänengröße ein Wert von $L = 5,5$ nm, der gut mit der nominellen Filmdicke von 5 nm übereinstimmt. Es liegt somit der Schluß nahe, daß der untersuchte ultradünne Film das Substrat vollständig und homogen bedeckt.

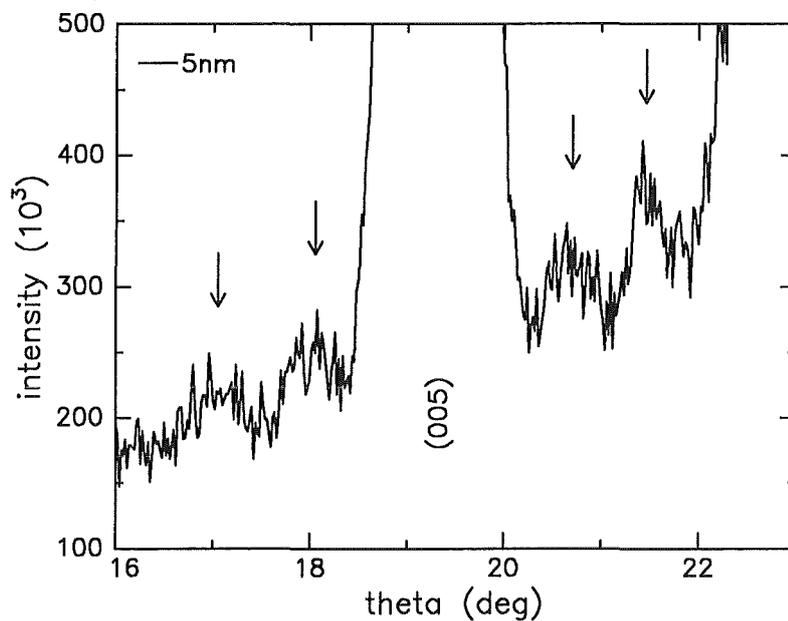


Abb. 33: Ausschnitt aus dem Röntgendiagramm in Abbildung 31. Neben dem (005)-Reflex sind jeweils zwei Nebenmaxima – die Laueoszillationen – (s. Pfeile) zu erkennen.

In Abbildung 33 ist ein Ausschnitt des Diagramms aus Abbildung 31 dargestellt. Neben dem (005)-Reflex sind sowohl unter größeren als auch unter kleineren Winkeln jeweils zwei kleinere Reflexe (Pfeile) zu sehen. Es handelt sich dabei um die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Laueoszillationen. Sie sind ein Kennzeichen für die Wachstumsgüte des untersuchten Films, denn allein aus dem Vorhandensein der Oszillationen kann auf einen homogenen Film mit glatter Oberfläche geschlossen werden. Bestünde nämlich der Film aus Inseln unterschiedlicher Höhe, so wären der Höhe der Inseln entsprechend zwei, drei oder vier Nebenmaxima zu erwarten. Da diese unter verschiedenen Winkeln auftreten, käme es zu einer starken Verschmierung der einzelnen Peaks, so daß eine Abtrennung vom Untergrund und damit eine Beobachtung der Laueoszillationen nicht mehr möglich wäre. Aus der Lage der Laueoszillationen kann außerdem nach Gleichung (23) die Schichtdicke bestimmt werden. Es ergibt sich ein Wert von $D = 5,6$ nm, der gut mit dem aus Abbildung 32 bestimmten Wert und damit mit der nominellen Dicke von

5 nm übereinstimmt.

Zur Bestimmung der Orientierung der Kristallite im Film in Bezug zur [100]-Richtung des Substrats wurde ein ω -Scan durchgeführt. Er ist in Abbildung 34 wiedergegeben, wobei am (005)-Reflex gemessen wurde. Man beobachtet einen scharfen Peak mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\Psi = 0,37^\circ$. Für dickere (~ 100 nm) YBaCuO-Filme werden dagegen Werte bis zu $\Delta\Psi = 0,1^\circ$ erzielt. Der Unterschied beruht vermutlich auf zusätzlichen Defekten im ultradünnen Film. Diese Defekte entstehen durch Versetzungen an der Substrat-Film Grenzfläche, um die Gitterfehlanspassung zu kompensieren.

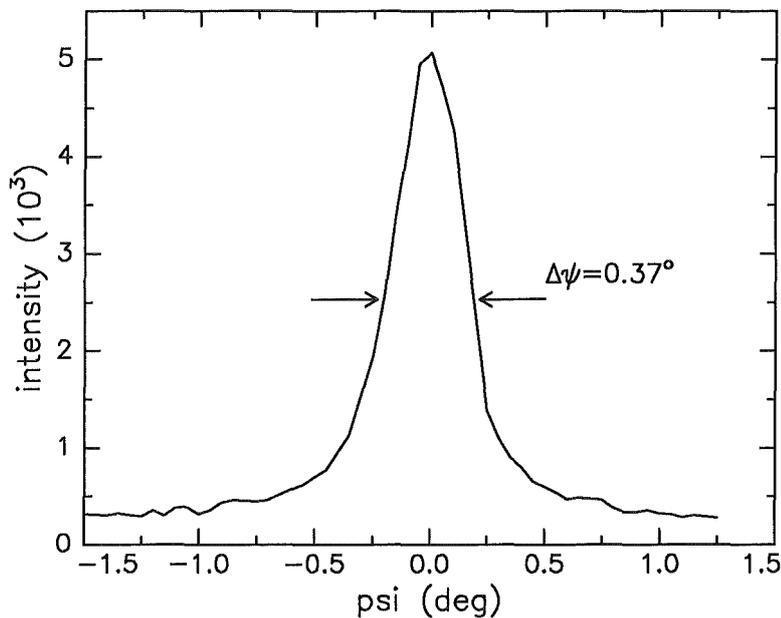


Abb. 34: Rockingkurve (ω -Scan) über den (005)-Reflex eines 5 nm dicken YBaCuO-Films auf SrTiO₃. Es wurde eine Halbwertsbreite von $\Delta\Psi = 0,37^\circ$ ermittelt.

Zur weiteren Bestimmung der Wachstumsgüte wurden Channeling-Untersuchungen durchgeführt, wobei folgende Geometrien (s. Abbildung 2) gewählt wurden: Beim orientierten Einfall trifft der 200 keV He⁺-Ionenstrahl senkrecht auf das Target ($\theta_1 = 0^\circ$). Die zurückgestreuten Ionen werden unter dem Rückstreuwinkel $\theta = 129^\circ$ detektiert, d.h. der Ausfallswinkel beträgt $\theta_2 = 51^\circ$. Entsprechend wurden für das „random“-Spektrum die Winkel $\theta_1 = 15^\circ$ und $\theta_2 = 36^\circ$ gewählt, so daß sich auch in diesem Fall der Rückstreuwinkel auf $\theta = 129^\circ$ beläuft.

Analog zu Kapitel 6.1 sind die für die jeweilige Geometrie und das betreffende Element berechneten Werte der Rückstreueenergien und Tiefenskalierungen in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Rückstreueenergien wurden wiederum unter der Annahme berechnet, daß sich das betreffende Element an der Oberfläche befindet. Da in diesem Kapitel auch Filme auf MgO-Substraten untersucht wurden, sind in Tabelle 4 außerdem die für das Element Mg gültigen Daten zu finden.

Werden bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall unterschiedliche Ein- bzw. Aus-

fallswinkel verwendet, so muß nach Gleichung (37) ein Geometriefaktor bei der Berechnung der minimalen Ausbeute χ_{min} berücksichtigt werden. Er berechnet sich hier zu 1,15.

Tab. 4: Berechnete Werte der Rückstreuenergien und Tiefenskalierungen für die in diesem Kapitel verwendeten Parameter (Rückstreuwinkel $\theta = 129^\circ$ und Ionenenergie $E_0 = 200$ keV).

Element	Rückstreuenergie [keV]	Tiefenskalierung „random“ [nm/keV]	Tiefenskalierung „aligned“ [nm/keV]
Ba	181,9	1,11	0,97
Y	172,7	1,15	1,00
Cu	162,9	1,19	1,04
Sr	172,3	1,15	1,00
Mg	116,4	1,49	1,28

Abbildung 35 zeigt die an einem 5 nm dicken YBaCuO-Film auf SrTiO₃ gemessenen Rückstreuenspektren bei nicht orientiertem („random“) und entlang der [001]-Achse orientiertem („aligned“) Einfall. In der Abbildung sind außerdem die in Tabelle 4 berechneten Rückstreuenergien (Pfeile) und die für Ba entsprechende Tiefenskala eingezeichnet. Während sich Ba im Rückstreuenspektrum bei nicht orientiertem Einfall vollständig vom Substrat abtrennen läßt, überlappen die Rückstreuerausbeuten von Cu und Y mit der von Sr. Aufgrund dieses Überlapps ist eine Auswertung des Cu- bzw. Y-Peaks sehr schwierig, da sich statistische Schwankungen in der Sr-Zählrate auch auf die von Cu bzw. Y übertragen. Für Auswertungen ist deshalb vor allem der Ba-Peak von Interesse. Außerdem ergibt sich für Ba nach Gleichung (3) aufgrund der großen Kernladungszahl ein hoher Wirkungsquerschnitt, so daß höhere Zählraten und damit eine bessere Statistik zu erwarten sind.

Aus der Halbwertsbreite des Ba-Peaks bei nicht orientiertem Einfall bestimmt man mit den in Tabelle 4 aufgeführten Werten die Dicke des Films zu 5,0 nm. Ähnlich wie bei den Ergebnissen der Röntgenmessung stimmt dieser Wert gut mit der nominellen Dicke von 5 nm überein. Eine weitere Bestätigung ergibt sich durch Auswertung der Halbwertsbreite des Cu-Peaks, aus der man eine Schichtdicke von 4,7 nm erhält.

Um über eine homogene Bedeckung des Substrats durch den Film entscheiden zu können, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: (1) die niederenergetische Flanke von Ba oder Cu; oder (2) der Vergleich der experimentell ermittelten Sr-Rückstreuenergie mit dem in Tabelle 4 berechneten Wert. Betrachtet man das am nicht orientierten Film gemessene Spektrum in Abbildung 35, so kann wegen des steilen Verlaufs der niederenergetischen Flanke des Ba- oder Cu-Peaks sofort auf einen glatten Film

geschlossen werden. Aufgrund der Verschiebung der Sr-Rückstreueenergie kann ferner von einer vollständigen Bedeckung des Substrats ausgegangen werden, da die Differenz zwischen experimenteller und theoretischer Rückstreueenergie ca. 4,5 keV beträgt und somit nach den Werten in Tabelle 4 einer Filmdicke von 5,2 nm entspricht. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus den Röntgendaten erzielten Resultat überein. Da jedoch während der Ionenrückstreuung die Probe rotiert und zusätzlich senkrecht zum einfallenden Strahl verschoben wird, trägt nahezu der gesamte Film zum Spektrum bei und die gewonnenen Schlußfolgerungen sind nicht nur für einen kleinen Ausschnitt, sondern für eine Fläche von ca. 5·5 mm² gültig.

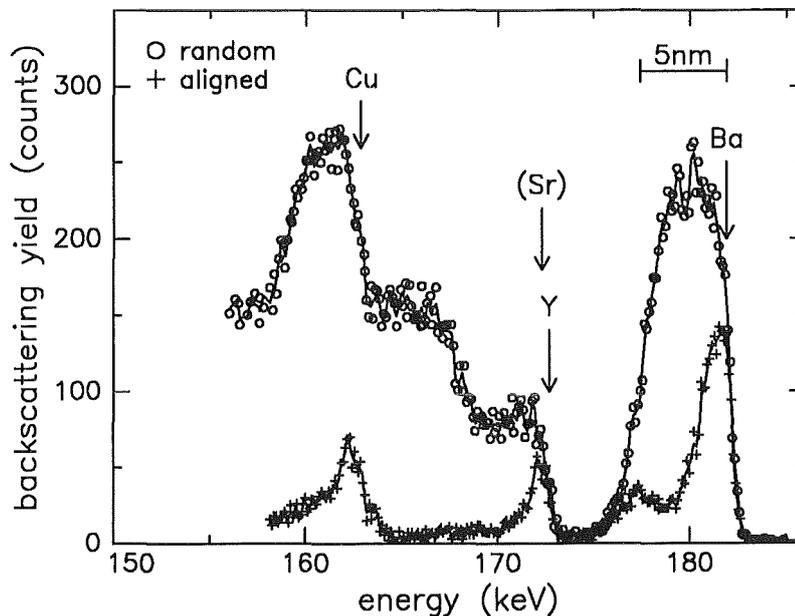


Abb. 35: Ionenrückstreuspektren bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall an einem 5 nm dicken YBaCuO-Film auf SrTiO₃. Die minimale Ausbeute χ_{min} berechnet sich für das Ba-Untergitter zu ca. 12 %.

Zur Bestimmung der Wachstumsgüte wurde an demselben Film ein Spektrum bei orientiertem Einfall aufgenommen, das in Abbildung 35 mit „aligned“ bezeichnet ist. Das Ba-Spektrum setzt sich für diesen Fall aus dem Oberflächenpeak („surface-peak“) und einem anschließend in der Rückstreueausbeute niedrigerem Plateau zusammen. Dies ist auch für Y bzw. Cu zu beobachten. Aus dem Oberflächenpeak läßt sich die Dicke der mißorientierten bzw. geschädigten Schicht an der Oberfläche ermitteln, während man durch Berechnung der minimalen Ausbeute χ_{min} eine Aussage über die Güte des Films machen kann.

Für χ_{min} ergeben sich für das Untergitter von Ba bzw. Y Werte von 12 % bzw. 13 %. Dagegen erhält man für Cu einen fast doppelt so großen Wert von ca. 22 %, der auf zusätzliches Dechanneling im Cu-Untergitter hinweist. Der für Ba bestimmte Wert ist deutlich schlechter als der beste Wert von 4 %, dem man bisher für dickere (~ 100 nm) Filme unmittelbar hinter dem Oberflächenpeak beobachtet hat [GEE89]. Ähnlich wie

die Diskrepanz in den Halbwertsbreiten der Rocking-Kurven ist der höhere χ_{min} -Wert durch Defekte im ultradünnen Film aufgrund von Versetzungen zu erklären.

Ein weiterer interessanter Punkt ist der bereits genannte Oberflächenpeak. Betrachtet man die für Y, Ba und Cu ermittelten Rückstreuerausbeuten unter dem Oberflächenpeak, so ist festzustellen, daß sich diese Zahlen gemäß der 123-Stöchiometrie zueinander verhalten. Die Vermutung liegt somit nahe, daß es sich bei der gestörten Oberfläche um amorphes YBaCuO handelt. Um die Dicke dieser Schicht zu berechnen, muß man für das jeweilige Element z.B. für Ba die Rückstreuerausbeute unter dem Oberflächenpeak durch die Rückstreuerausbeute unter dem Ba-Peak bei nicht orientiertem Einfall dividieren (s. Kapitel 2.2.3). Durch Multiplikation dieses Zahlenwertes mit der experimentell ermittelten Filmdicke bekommt man die Dicke der diesem Oberflächenpeak entsprechenden Schicht. Nach dieser Berechnung ergibt sich ein Wert von ca. 1,2 nm. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch eine perfekte, d.h. unbeschädigte Kristalloberfläche zu einem Oberflächenpeak führt. Zur Bestimmung der tatsächlich geschädigten Schicht muß deshalb der Beitrag einer perfekten Kristalloberfläche abgezogen werden. Dieser wird mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen berechnet, bei dem die Wechselwirkung des Ions mit dem Target durch eine Folge von Einzelstößen beschrieben wird (z.B. [MEY88]). Für die hier verwendete Ionenenergie von 200 keV beträgt der Beitrag einer perfekten YBaCuO-Oberfläche 0,6 nm. Insgesamt ergibt sich somit eine geschädigte Schicht an der Oberfläche von ebenfalls ca. 0,6 nm. Dies entspricht etwa einer halben Einheitszelle von YBaCuO.

Aufgrund der Röntgen- und Ionenrückstremessungen läßt sich zusammenfassend sagen, daß der hier untersuchte ultradünne YBaCuO-Film auf SrTiO₃ mit einer minimalen Ausbeute im Ba-Untergitter von $\chi_{min} = 12\%$ eine hohe Wachstumsgüte aufweist. Die Meßmethoden lieferten eine Filmdicke von ca. 5,5 bzw. 5,0 nm in guter Übereinstimmung mit der nominellen Dicke von 5 nm. Außerdem konnte auf einen homogenen Film mit vollständiger Bedeckung des SrTiO₃-Substrats geschlossen werden. An der Oberfläche des Films wurde eine geschädigte Schicht mit einer Dicke von ca. 0,6 nm festgestellt.

Filme auf MgO

Das zu Abbildung 31 entsprechende Röntgendiagramm für einen 5 nm dicken Film auf MgO ist in Abbildung 36 wiedergegeben. Neben dem Substratreflex, der in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnet ist, sind die verschiedenen (001)-Reflexe der kristallinen YBaCuO-Phase zu sehen. Die deutlichen, jedoch etwas verbreiterten Reflexe belegen wiederum die Wachstumsgüte des Films und bestätigen die Wachstumsrichtung.

Für eine Auftragung nach Halder und Wagner werden Lage und Breite der (001)-Reflexe benötigt. Aufgrund des Überlapps des (005)- bzw. (006)-Reflexes von YBaCuO mit der MgO-Linie können hier nur die intensitätsschwächeren Reflexe verwendet werden. Das Ergebnis der Auswertung ist in Abbildung 37 zu sehen.

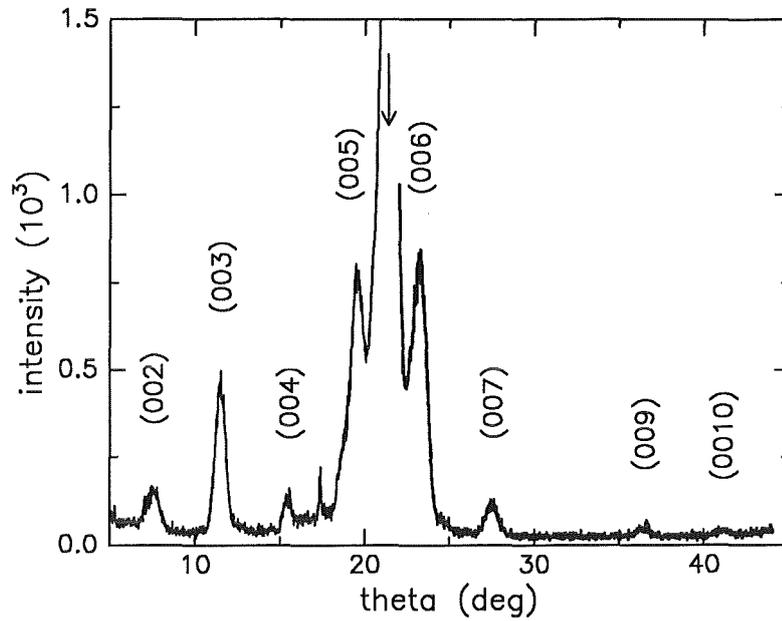


Abb. 36: Röntgendiagramm in Bragg-Brentano-Geometrie an einem ca. 5 nm dicken YBaCuO-Film auf MgO. Deutlich sind die (00l)-Reflexe der kristallinen YBaCuO-Phase zu erkennen. Der vom Substrat stammende Reflex ist durch einen Pfeil markiert.

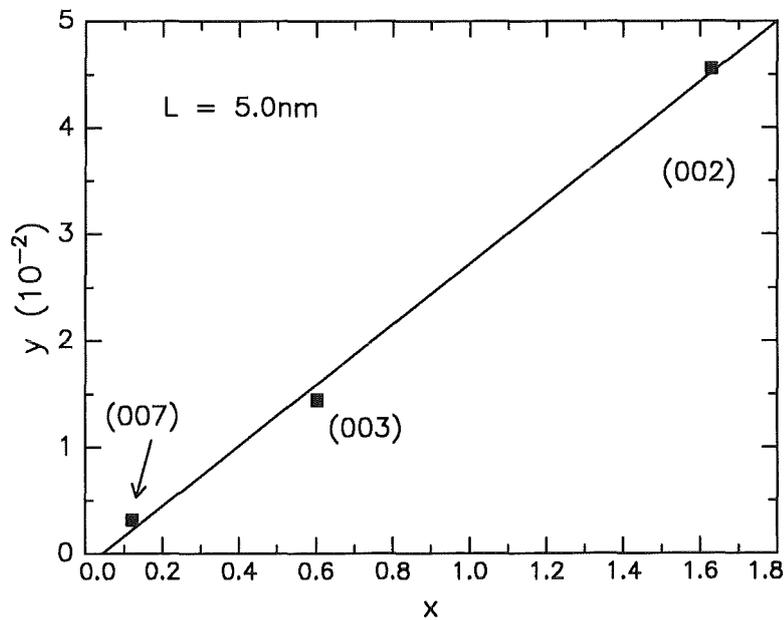


Abb. 37: Auftragung nach Halden und Wagner (s. Kapitel 3.1.4) zur Bestimmung der Domänengröße, für die sich ein Wert von $L = 5,0$ nm ergibt.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich für die Domänengröße L ein Wert von 5,0 nm in sehr guter Übereinstimmung mit der angegebenen nominellen Dicke. Es kann somit auf eine homogene Bedeckung des MgO-Substrats durch den YBaCuO-Film geschlossen werden. Bei der Bestimmung der Verspannungen e in c -Achsenrichtung erhält man für den y -Achsenabschnitt einen negativen Wert. Dieser beruht auf der großen Streuung der einzelnen Meßpunkte, so daß die aus diesen Punkten gewonnene Ausgleichsgerade mit einem größeren Fehler behaftet ist als auf SrTiO₃, wo die Meßpunkte nahezu perfekt auf einer Geraden lagen. Jedoch ist der Wert des y -Achsenabschnitts betragsmäßig genauso groß wie der beim Film auf SrTiO₃ in Abbildung 32. Daher kann auch für Filme auf MgO angenommen werden, daß eine sehr kleine Verspannung in c -Achsenrichtung vorliegt.

Laueoszillationen können in dem Röntgendiagramm in Abbildung 36 nicht beobachtet werden. Dies ist durch den teilweisen Überlapp des (005)-Reflexes mit der Substratlinie zu erklären, denn auf SrTiO₃ waren die Nebenmaxima nur für den intensivitätsstärksten, den (005)-Reflex zu erkennen. Dieser kommt aber für Filme auf MgO für eine Auswertung nicht in Betracht.

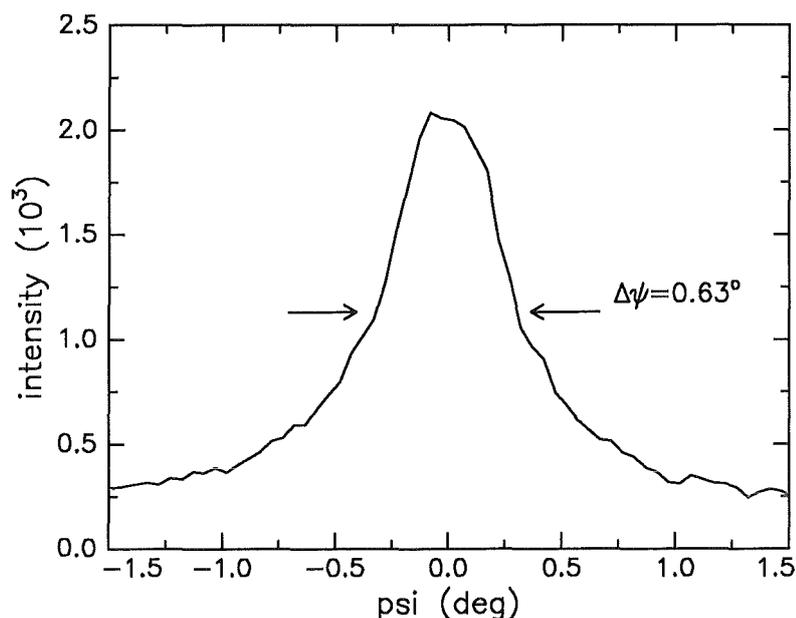


Abb. 38: Rockingkurve (ω -Scan) über den (005)-Reflex an einem 5 nm dicken YBaCuO-Film auf MgO, für den eine Halbwertsbreite von $\Delta\Psi = 0,63^\circ$ ermittelt wurde.

In Abbildung 38 ist der ω -Scan über den (005)-Reflex dargestellt. Die Halbwertsbreite beträgt $\Delta\Psi = 0,63^\circ$ und ist im Vergleich zu Halbwertsbreiten von $\Delta\Psi = 0,23^\circ$, die an dickeren (~ 300 nm) Filmen von Li et al. [LI89] gemessen wurden, deutlich größer. Der ultradünne Film weist somit zusätzliche Defekte auf, die durch Versetzungen an der Grenzfläche zur Kompensation der großen Gitterfehlpassung von $\sim 9\%$ zwischen YBaCuO-Film und MgO-Substrat entstehen.

Analog zu dem Film auf SrTiO_3 wurden an dem YBaCuO -Film auf MgO Ionenrückstreuemessungen zur Untersuchung der Wachstumsgüte durchgeführt. Es wurden dieselben Geometrien wie für den Film auf SrTiO_3 gewählt, so daß für die Auswertung die in Tabelle 4 aufgeführten Werte für die Rückstreueenergien und Tiefenskalierungen herangezogen werden können.

Abbildung 39 gibt die an dem Film auf MgO gemessenen Rückstreuenspektren zusammen mit den berechneten Rückstreueenergien aus Tabelle 4 wieder. Im Gegensatz zu YBaCuO -Filmen auf SrTiO_3 kommt es auf MgO zu keinem Überlapp der Rückstreuerausbeute von Ba, Y und Cu mit der des Substrats. Dadurch wird eine vollständige Trennung dieser Elemente im Rückstreuenspektrum erreicht und aus dem Verhältnis der Rückstreuerausbeuten von Ba, Y und Cu läßt sich die Zusammensetzung der Schicht bestimmen. Aus dem mit „random“ bezeichneten Spektrum in Abbildung 39 berechnet sich das Y:Ba:Cu-Verhältnis bei Normierung auf Cu zu 1,23:1,92:3,0, d.h. der untersuchte Film weist einen Y-Überschuß auf. Schneider [SCH94] konnte zeigen, daß dies für die supraleitenden Eigenschaften sogar von Vorteil ist.

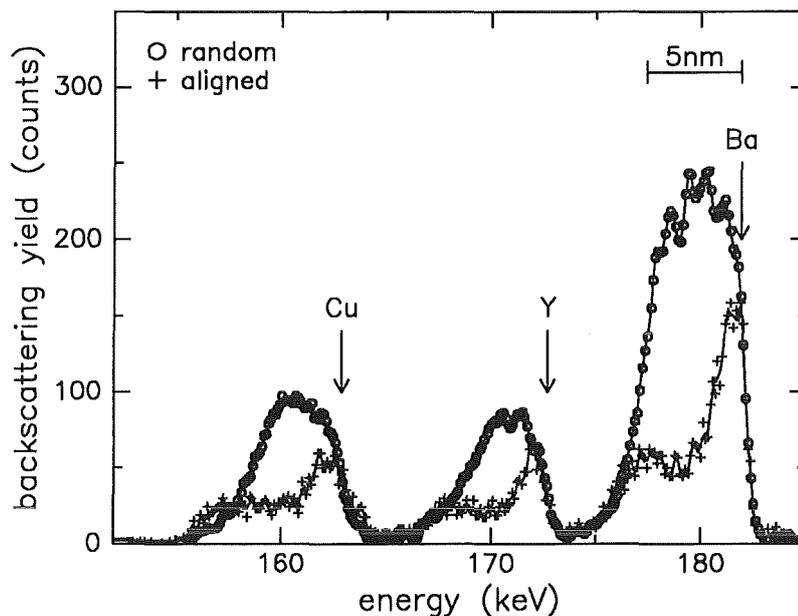


Abb. 39: Ionenrückstreuenspektren bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall an einem 5 nm dicken YBaCuO -Film auf MgO . Die minimale Ausbeute χ_{min} berechnet sich für alle drei Untergitter zu ca. 23 %.

Die Dicke des Films berechnet sich aus der Halbwertsbreite des Ba-Peaks zu 5,4 nm, während man im Falle von Y bzw. Cu 4,6 nm bzw. 5,1 nm erhält. Die Werte stimmen somit gut mit der nominellen Dicke von 5 nm überein. Da außerdem die niederenergetischen Flanken einen steilen Verlauf zeigen und somit Ausscheidungen auszuschließen sind, kann auf eine homogene Bedeckung des MgO -Substrats geschlossen werden.

In dem unter orientiertem Einfall gemessenen Spektrum in Abbildung 39 ist wieder

die deutliche Abnahme in der Rückstreuerausbeute zu beobachten. Überraschend ist dabei, daß sich das „aligned“-Spektrum eines jeden Elements über einen größeren Energiebereich erstreckt als das entsprechende „random“-Spektrum. Dies ist jedoch nach Tabelle 4 durch die verschiedenen Tiefenskalierungen aufgrund der unterschiedlichen Geometrien bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall zu erklären. Aus dem Oberflächenpeak des „aligned-Spektrums“ berechnet sich nach Abzug des Beitrags einer perfekten Oberfläche die Dicke der gestörten Schicht zu 0,6 nm. Diese weist eine 123-Zusammensetzung auf, so daß es sich vermutlich um amorphes YBaCuO handelt. Für die minimale Ausbeute χ_{min} ergibt sich unter Berücksichtigung des Geometriefaktors ein Wert von 23 %, und zwar unabhängig vom Element. Dieser Wert liegt deutlich höher als die bisher besten Resultate von ca. 7 % [GEE89], die an dickeren (~ 100 nm) Filmen hinter dem Oberflächenpeak gemessen wurden. Auch die Rockingkurven lieferten für ultradünne und dicke Filme ein unterschiedliches Resultat, so daß in Übereinstimmung mit den Röntgendaten aus den Rückstreuenspektren auf Versetzungen an der Film-Substrat-Grenzfläche geschlossen werden kann.

Vergleicht man die Resultate für den YBaCuO-Film auf SrTiO₃ mit denen auf MgO, so findet man auf beiden Substraten eine vollständige und homogene Bedeckung des Substrats durch den Film. Da in den Röntgendiagrammen lediglich die (001)-Reflexe der 123-Phase zu beobachten waren, bestätigt dies das texturierte Wachstum mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Außerdem erhält man auf beiden Substraten eine gestörte Schicht an der Oberfläche mit der Dicke von ca. 0,6 nm, die eine 123-Zusammensetzung aufweist. Es handelt sich also vermutlich um amorphes YBaCuO. Zu deutlichen Unterschieden kommt es bei der Berechnung der minimalen Ausbeute χ_{min} . Während man auf SrTiO₃ für das Ba-Untergitter Werte von ca. 12 % ermittelt, erhält man auf MgO eine minimale Ausbeute von ca. 23 %. Auch für Y wird auf MgO ein höheres χ_{min} von 23 % gegenüber 13 % auf SrTiO₃ beobachtet. Dagegen ergeben sich im Rückstreuenspektrum für das Cu-Untergitter keine wesentlichen Unterschiede. Die erzielten Werte für χ_{min} sind auf beiden Substraten deutlich schlechter als die entsprechenden Werte für dickere (~ 100 nm) Filme. Andererseits berichteten Xi et al. [XI89] für YBaCuO-Filme der Dicke 9 nm auf SrTiO₃ bzw. MgO über minimale Ausbeuten von 43 % bzw. 65 %. Da diese Resultate mit einem gewöhnlichen Sperrschichtzähler erreicht wurden, können sie jedoch nicht direkt mit den hier erzielten verglichen werden. Die sowohl von Xi et al. als auch in dieser Arbeit beobachteten unterschiedlichen Werte in der minimalen Ausbeute für Filme auf SrTiO₃ und MgO lassen sich durch die Gitterfehlانpassung erklären. Auf MgO müssen zur Kompensation der stark abweichenden Gitterparameter mehr Versetzungen an der Grenzfläche eingebaut werden als für entsprechende Filme auf SrTiO₃. Eine Bestätigung findet diese Annahme in den Rockingkurven, denn dort wurde auf SrTiO₃ eine Halbwertsbreite von 0,37° festgestellt, während auf MgO ein Wert von 0,63° beobachtet wurde. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob es eine kritische Filmdicke h_c gibt, ab der es zum Einbau dieser Versetzungen kommt, so daß unterhalb dieses Wertes pseudomorphes Wachstum zu beobachten ist. Dies wurde im folgenden Kapitel untersucht.

6.2.3 Pseudomorphes Wachstum

Für die minimale Ausbeute χ_{min} eines jeweils 5 nm dicken YBaCuO-Films ergaben sich auf SrTiO₃ bzw. MgO Werte von 12 % bzw. 23 %. Dagegen wurden für dickere (~ 100 nm) Filme unmittelbar hinter dem Oberflächenpeak Werte von 4 % bzw. 7 % beobachtet. Die höheren minimalen Ausbeuten für ultradünne Filme sind durch Defekte aufgrund von Versetzungen an der Grenzfläche Film-Substrat zu erklären. Diese Defekte sind im Falle von dickeren Filmen bei der Bestimmung von χ_{min} hinter dem Oberflächenpeak nicht mehr von Bedeutung, so daß hier niedrigere Werte gemessen werden. Sollte eine kritische Filmdicke h_c , bei der sich diese Versetzungen bilden, existieren, so müßte unterhalb dieses Wertes der Film verspannt und defektfrei, d.h. pseudomorph aufwachsen. Dies sollte sich im Experiment in einem niedrigeren χ_{min} als 12 % bzw. 23 % widerspiegeln. Nach den bisher beschriebenen Ergebnissen sollte man ein h_c unter 5 nm erwarten. Deshalb wurden auf beiden Substraten YBaCuO-Filme mit den nominellen Dicken zwischen 2,4–6 nm mit Ionenrückstreuung sowohl bei orientiertem als auch bei nicht orientiertem Einfall untersucht.

Filme auf SrTiO₃

In Abbildung 40 sind die Rückstreuenspektren von Filmen mit der nominellen Dicke 3, 4, 5 und 6 nm zu sehen. Die aus den Halbwertsbreiten des Ba-Peaks berechneten Filmdicken von 3,3 , 4,3 , 5,1 und 6,2 nm stimmen gut mit den nominellen Dicken überein.

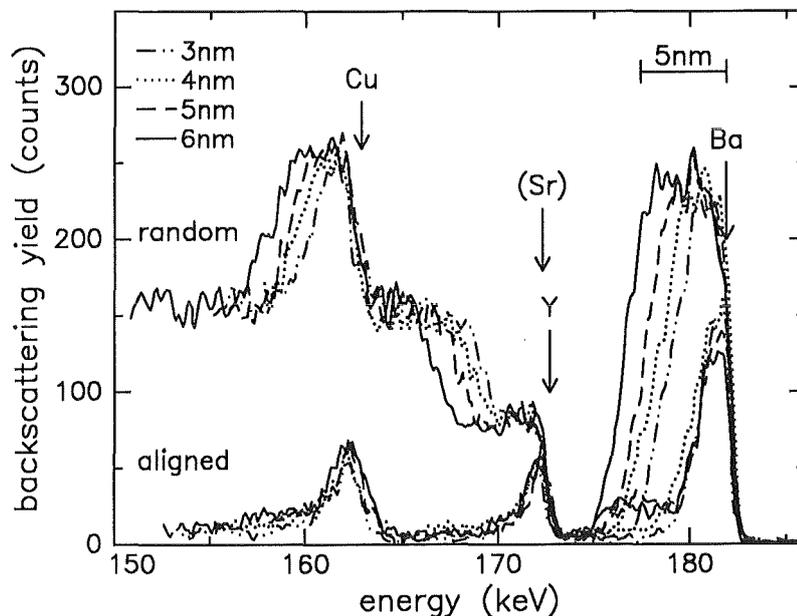


Abb. 40: Ionenrückstreuenspektren an YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃ bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Die untersuchten Filme haben eine nominelle Dicke von 3, 4, 5 und 6 nm. Im Ba-Untergitter ist ab einer Schichtdicke von 5 nm ein Sprung in der minimalen Ausbeute von 3 % auf 12 % zu beobachten.

Zum Nachweis einer kritischen Filmdicke h_c ist in Abbildung 40 die minimale Ausbeute χ_{min} von Interesse. Für Ba ergibt sich dabei ein Resultat, das von der Filmdicke abhängt. So wird für die beiden Filme mit der Dicke 3 nm und 4 nm ein χ_{min} von ca. 3 % beobachtet, während man für die beiden dickeren Filme mit 5 nm und 6 nm einen deutlich höheren Wert von 12 % erhält. Dieser Sprung in χ_{min} als Funktion der Schichtdicke ist für Y und Cu nicht zu erkennen. Dies ist vermutlich durch die schlechtere Statistik zu erklären. Der besseren Darstellung wegen sind in Abbildung 41 die Ba-Rückstreuerausbeuten des 3 nm bzw. 5 nm dicken Films nochmals wiedergegeben. Der Unterschied in χ_{min} ist klar zu erkennen.

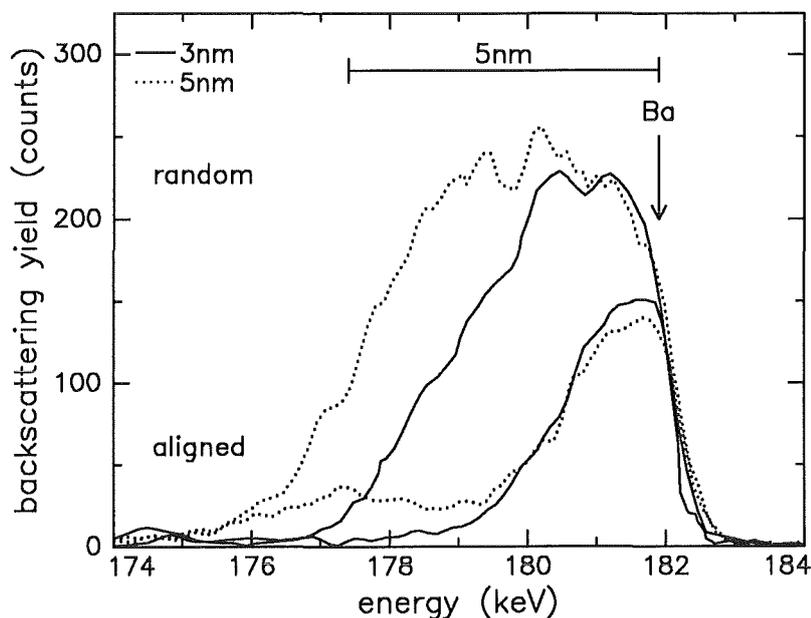


Abb. 41: Ionenrückstreuenspektren bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall an YBaCuO-Filmen mit den nominellen Dicken 3 nm und 5 nm. Es ist nur die Ba-Rückstreuerausbeute abgebildet.

Aus dem im Ba-Untergitter beobachteten Effekt ergibt sich eine kritische Dicke h_c von ca. 4,5 nm. Unterhalb dieses Wertes wächst der Film infolge der geringen Gitterfehlanpassung zwischen YBaCuO und SrTiO₃ pseudomorph auf, d.h. der Film paßt sich dem Substrat an und ist bis auf die gestörte Oberflächenschicht defektfrei. Dies wird durch die experimentell ermittelte minimale Ausbeute von nur 3 % bestätigt. Da zur Aufrechterhaltung der Verspannungen mit zunehmender Filmdicke eine immer größer werdende Energie erforderlich wird, ist es bei einer Filmdicke über ca. 4,5 nm energetisch günstiger, die Verspannungen durch den Einbau von Versetzungen an der Grenzfläche abzubauen. Diese Versetzungen zeigen sich im Rückstreuenspektrum durch den Anstieg von χ_{min} auf 12 %. Eine weitere Bestätigung dieser Erklärung ist durch die Übereinstimmung der Werte für χ_{min} im Falle der 3 nm bzw. 4 nm dicken Filme mit den bisher besten Werten von 4 % an dickeren (~ 100 nm) Filmen gegeben.

Filme auf MgO

Auch auf MgO wurden zum Nachweis einer kritischen Filmdicke h_c YBaCuO-Filme unterschiedlicher Dicke untersucht. Abbildung 42 zeigt die Ionrückstreuenspektren für den orientierten und nicht orientierten Einfall an Filmen mit den nominellen Dicken 3,6 , 5,0 und 6,0 nm. Die aus den Halbwertsbreiten ermittelten Schichtdicken von 3,9 , 5,1 und 6,2 nm stimmen gut mit den nominellen Dicken überein. Da zudem die niederenergetischen Flanken der Ba-, Y- und Cu-Peaks einen steilen Verlauf zeigen, kann für die untersuchten Filme eine homogene Bedeckung des MgO-Substrats angenommen werden. Selbst für den dünnsten Film mit einer Dicke von nur 3,6 nm ist deshalb das Substrat nahezu vollständig bedeckt.

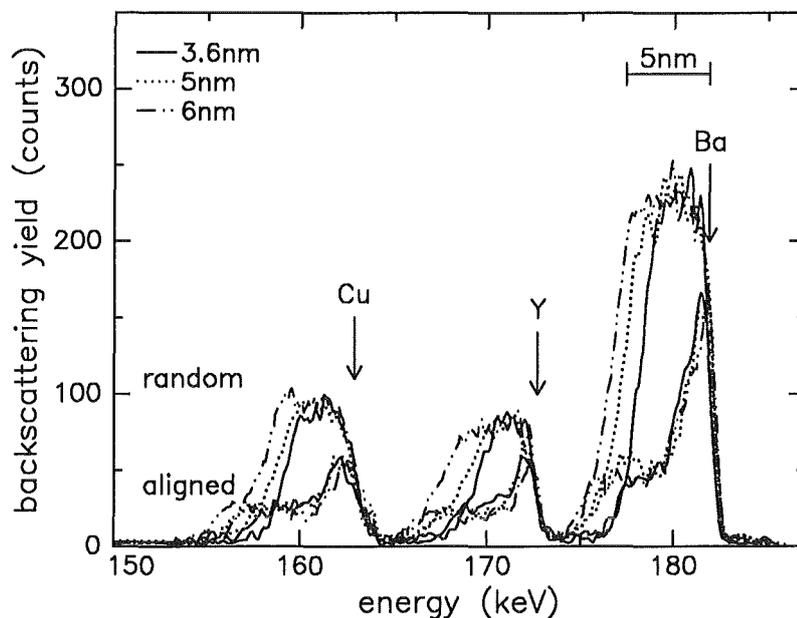


Abb. 42: Ionrückstreuenspektren an YBaCuO-Filmen auf MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Die untersuchten Filme besaßen eine nominelle Dicke von 3,6 , 5,0 und 6,0 nm. Für alle Filme ist eine minimale Ausbeute χ_{min} von 23 % unabhängig von dem jeweiligen Untergitter und von der Filmdicke zu beobachten.

Für die bei orientiertem Einfall gemessenen Spektren in Abbildung 42 erhält man eine minimale Ausbeute von $\chi_{min} = 23 \%$, die weder von der Filmdicke noch vom jeweiligen Untergitter abhängt. Existiert also für Filme auf MgO ein kritische Filmdicke h_c , so muß diese kleiner als 3,6 nm sein.

Aus diesem Grund wurden an einem nur 2,4 nm dicken Film Rückstremessungen durchgeführt. Das Ergebnis sowohl bei orientiertem als auch bei nicht orientiertem Einfall ist in Abbildung 43 zu sehen. Zum Vergleich wurden nochmals die an dem 3,6 nm dicken Film erzielten Rückstreuenspektren aus Abbildung 42 miteingezeichnet.

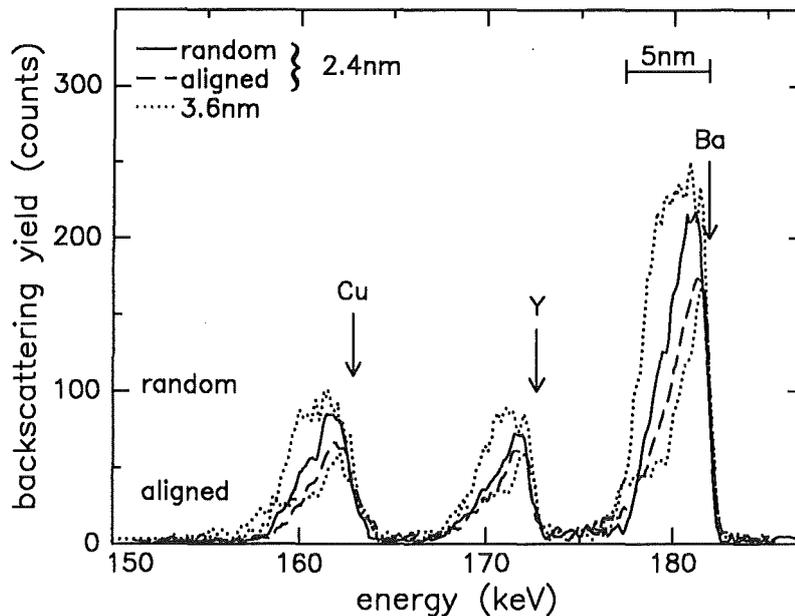


Abb. 43: Ionenrückstreuenspektren eines 2,4 nm dicken YBaCuO-Films auf MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Zum Vergleich sind nochmals die Spektren des 3,6 nm dicken Films aus Abbildung 42 punktiert dargestellt. Der Film mit der Dicke 2,4 nm weist einen deutlich schlechteren Channeling-Effekt auf.

Zunächst fällt für den 2,4 nm dicken Film der relativ geringe Unterschied der Rückstreuerausbeute bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall auf, d.h. ein Channeling-Effekt ist hier kaum festzustellen. Da außerdem eine Trennung des Spektrums in Oberflächenpeak und daran anschließendem Plateau nicht möglich ist, erhält man hier die minimale Ausbeute χ_{min} durch Division der Gesamtausbeute bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Für das Ba-Untergitter wird auf diese Art ein Wert von ca. 82 % ermittelt, der wegen der unterschiedlichen Berechnung nicht direkt den bisherigen 23 % gegenübergestellt werden darf. Berechnet man χ_{min} für die Filme in Abbildung 42 nach demselben Verfahren wie für den 2,4 nm dicken Film, so ergeben sich im Ba-Untergitter für die 3,6, 5,0 und 6,0 nm dicken Filme Werte von 49, 46 und 40 %. Der Anstieg der minimalen Ausbeute mit abnehmender Schichtdicke ist durch die gestörte Oberflächenschicht zu erklären, die im Vergleich zur Gesamtfilmdicke immer mehr ins Gewicht fällt. Aus den χ_{min} -Werten der 3,6, 5,0 und 6,0 nm dicken Filme kann nun durch lineare Regression eine Abschätzung für die minimale Ausbeute bei einer Filmdicke von 2,4 nm gewonnen werden. Es ergibt sich ein Wert von ca. 54 %, der deutlich von den experimentell beobachteten 82 % abweicht. Daraus folgt, daß sich der 2,4 nm dicke Film hinsichtlich seiner Struktur von den in Abbildung 42 untersuchten Filmen unterscheidet.

Eine Erklärung liefert ein Vergleich der Spektren bei nicht orientiertem Einfall in Abbildung 43. Während man bei dem 3,6 nm dicken Film für die niederenergetische Flanke einen steilen Verlauf beobachtet, erhält man für den Film mit einer Dicke von 2,4 nm einen vergleichsweise breiten Verlauf. Zudem ist die maximale Zählrate für diesen Film

etwas kleiner. Dies kann durch eine unvollständige Bedeckung des Substrats durch den 2,4 nm dicken Film erklärt werden.

Unterhalb einer nominellen Dicke von 3,6 nm erhält man also auf MgO einen inhomogenen YBaCuO-Film, an dem ein deutlich schlechterer Channeling-Effekt zu beobachten ist. Aufgrund der Rückstreu- und Channelingmessungen kann somit lediglich gefolgert werden, daß, falls eine kritische Filmdicke auf MgO existiert, diese kleiner als 3,6 nm sein muß.

Einen möglichen Hinweis auf eine solche Existenz geben die Rockingkurven, die an 1,2 , 2,4 und 3,6 nm dicken YBaCuO-Filmen auf MgO gemessen wurden. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 44 dargestellt. Der Kurvenverlauf des 1,2 nm dicken Films unterscheidet sich deutlich von den beiden anderen. Während man für den 1,2 nm dicken Film als Rockingkurve einen scharfen Peak erhält, beobachtet man für die Filme mit einer nominellen Dicke von 2,4 nm und 3,6 nm ausgeprägte Flanken, d.h. in diesen beiden Filmen liegen sehr starke Versetzungen vor. Dies deutet auf eine kritische Filmdicke zwischen 1,2 und 2,4 nm hin.

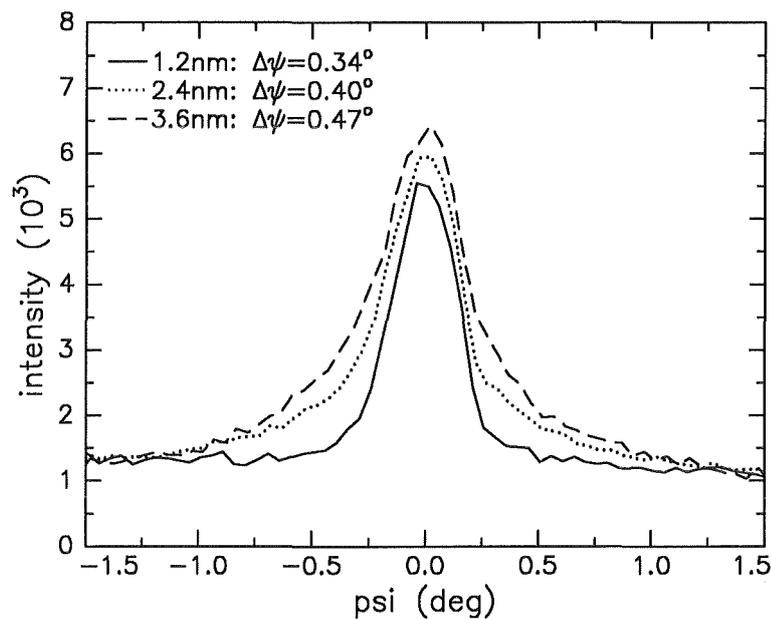


Abb. 44: Rockingkurven (ω -Scan) über den (005)-Reflex an YBaCuO-Filmen mit den nominellen Dicken 1,2 , 2,4 und 3,6 nm.

Aufgrund der Rückstremessungen in Verbindung mit dem Channeling-Effekt wurde für YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ eine kritische Filmdicke von $h_c = 4,5$ nm nachgewiesen. Dagegen konnte für Filme auf MgO nur eine obere Abschätzung von 3,6 nm gegeben werden. Aus dem Verlauf der Rockingkurven kann jedoch auf einen Wert zwischen 1,2 nm und 2,4 nm geschlossen werden. Dieser Wert wäre dabei in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 1,2 nm, den Terashima et al. [TER89] aufgrund ihrer RHEED-Messungen an ultradünnen YBaCuO-Filmen auf MgO ermittelten. Die verschiedenen

h_c -Werte für YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ und MgO sind durch die unterschiedlichen Gitterfehlpassungen zu erklären. Für pseudomorphes Wachstum auf MgO sind die Verspannungen größer, so daß schon bei geringeren Schichtdicken als auf SrTiO₃ Versetzungen eingebaut werden.

Die Messungen in diesem Kapitel zeigen somit einen direkten Zusammenhang zwischen pseudomorphem Wachstum und Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat. Je kleiner die Gitterfehlpassung ist, desto größer ist die kritische Filmdicke h_c , unterhalb der noch verspanntes, defektfreies Wachstum beobachtet werden kann.

6.2.4 Oberflächenuntersuchungen

Die Beschaffenheit der Oberfläche ultradünner YBaCuO-Filme ist für die Herstellung von Schichtpaketen oder Tunnelkontakten von großem Interesse. Für die Präparation der ersten YBaCuO-Tunnelkontakte wurden die Filme vor dem Aufbringen der Gegenelektrode einige Stunden Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Dadurch bildete sich an der Oberfläche eine isolierende Schicht, die gute Tunnelresultate lieferte ([GEE88], [FOU88]). Zur Untersuchung dieser Oberflächenschicht wurden Rückstremessungen durchgeführt, die in diesem Kapitel zu finden sind.

Eine deutliche Verbesserung der Tunnelkontakte wurde durch vorheriges Ätzen der YBaCuO-Filme in einer Br-Methanol-Lösung ([GUR89], [GEE91], [CUC91]) erreicht. Dadurch ergaben sich qualitativ hochwertigere Barrieren als durch das Lagern an Atmosphäre. Allerdings ist bis heute ungeklärt, zu welchen Veränderungen der YBaCuO-Oberfläche dieser Ätzworgang führt. Aus diesem Grund wurden in diesem Kapitel ultradünne Filme, die einem Ätzprozeß unterzogen wurden, mit der Ionenrückstremethode untersucht.

Einfluß der Filmdicke

In Kapitel 6.2.2 wurde für YBaCuO-Filme sowohl auf SrTiO₃ als auch auf MgO eine gestörte Schicht an der Oberfläche mit einer Dicke von 0,6 nm gefunden. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob dieser Wert von der Filmdicke abhängt. Zu diesem Zweck wurden Rückstremessungen an YBaCuO-Filmen der Dicke 3,0–6,0 nm vorgenommen, und zwar sowohl an den entlang der [001]-Richtung orientierten als auch nicht orientierten Filmen. Die Spektren dieser Messungen auf SrTiO₃ bzw. MgO waren bereits in den Abbildungen 40 bzw. 42 zu sehen. Die Oberflächenpeaks der jeweiligen Elemente sind von der Wahl der Filmdicke und des Substrats unabhängig. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 45 nochmals die Spektren des 5 nm dicken YBaCuO-Films auf SrTiO₃ und die auf MgO direkt gegenübergestellt. Die Filme besitzen an der Oberfläche eine gestörte Schicht der Dicke einer halben Einheitszelle. Aus der Rückstreausbeute unter den Oberflächenpeaks von Y, Ba und Cu ermittelt man eine Zusammensetzung, die auf eine 123-Stöchiometrie hinweist. Bei der gestörten Schicht an der Oberfläche handelt es sich also anscheinend um amorphes YBaCuO.

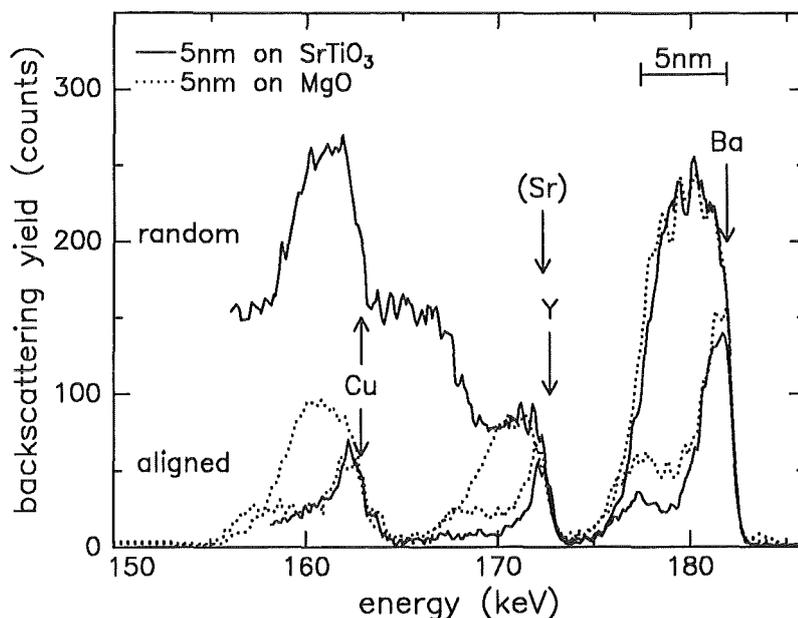


Abb. 45: Ionenrückstreuspektren an 5 nm dicken YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃ und MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. In beiden Fällen ergeben sich für das jeweilige Untergitter identische Oberflächenpeaks.

Aufgrund der hier und in Kapitel 6.2.3 gefundenen Resultate setzen sich ultradünne YBaCuO-Filme wie folgt zusammen:

1. An der Oberfläche beobachtet man eine gestörte, ca. 0,6 nm dicke Schicht, vermutlich amorphes YBaCuO. Sie ist von der Filmdicke und der Wahl des Substrats unabhängig.
2. Zwischen dieser Oberflächenschicht und dem Substrat befindet sich ein kristalliner YBaCuO-Film, dessen Wachstumsgüte entscheidend vom Substrat und von der Filmdicke bestimmt werden.

Lagerung unter Umgebungsbedingungen

Die Oberfläche von YBaCuO ist gegenüber Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxid sehr reaktiv ([WEN87], [CHA90a]). Da hier ausschließlich mit ultradünnen Filmen (< 10 nm) gearbeitet wurde, könnte eine zu lange Lagerung an Atmosphäre zu einer vollständigen Zersetzung der Filme führen. Die bisher untersuchten Filme wurden deshalb nur wenige Minuten an Atmosphäre aufbewahrt. Interessant war nun die Frage, welchen Einfluß die Lagerung unter Umgebungsbedingungen tatsächlich auf die Oberflächenschicht und die kristallinen Eigenschaften ultradünner Filme hat.

Zur Untersuchung wurden unter identischen Depositionparametern je zwei YBaCuO-Filme mit der nominellen Dicke von ca. 5 nm auf SrTiO₃ und MgO hergestellt, von

denen sich der eine nur wenige Minuten an Atmosphäre befand, während der andere einen Monat in einem Exsikkator gelagert wurde.

Filme auf SrTiO₃

Abbildung 46 zeigt die Rückstreuenspektren der Proben auf SrTiO₃. Es wurden Messungen bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall durchgeführt. Die Übereinstimmung der entsprechenden Spektren ist nahezu perfekt. Für beide Proben ergeben sich identische Werte sowohl für die Dicke der gestörten Schicht an der Oberfläche als auch für die minimale Ausbeute χ_{min} , und zwar unabhängig vom jeweiligen Untergitter. Dies bedeutet, daß eine etwa 1-monatige Lagerung im Exsikkator zu keiner Degradation des ultradünnen Films führte.

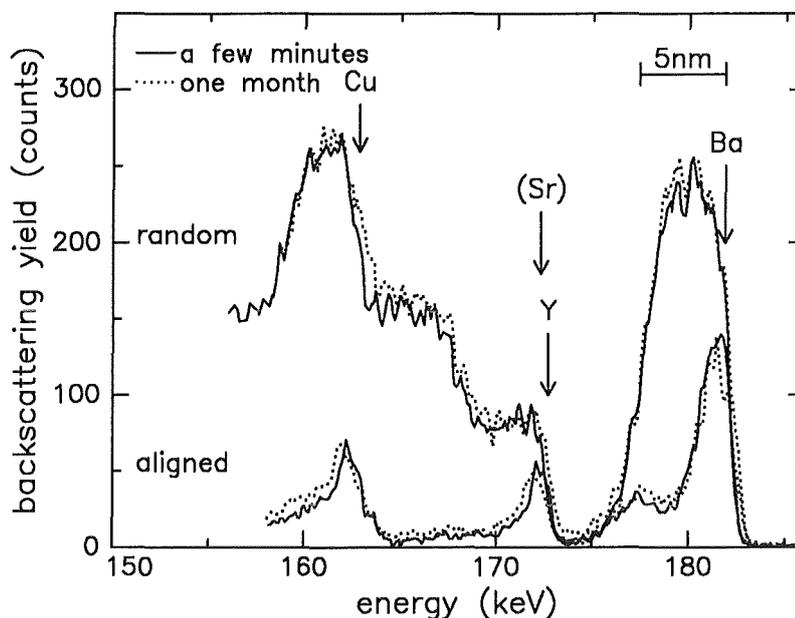


Abb. 46: Ionenrückstreuenspektren an zwei 5 nm dicken YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃ bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Die beiden Filme wurden wenige Minuten bzw. einen Monat Umgebungsbedingungen ausgesetzt.

Zur Bestätigung dieses Ergebnisses wurden Röntgenbeugungsmessungen vorgenommen, d.h. ein YBaCuO-Film mit der nominellen Dicke von 5 nm wurde einmal sofort nach der Herstellung und das zweite Mal nach einer ca. 1-monatigen Lagerung untersucht. Abbildung 47 gibt die entsprechenden $\vartheta-2\vartheta$ -Spektren wieder. Auch hier ist eine perfekte Übereinstimmung der einzelnen Reflexe sowohl in der Breite als auch in der Intensität festzustellen. In Abbildung 48 sind die entsprechenden über den (005)-Reflex gemessenen ω -Scans zu sehen. Wiederum ist kein Unterschied zu beobachten.

Beide Meßmethoden – Ionenrückstreuung und Röntgenbeugung – liefern somit ein übereinstimmendes Ergebnis: wird ein ultradünner Film auf SrTiO₃ nach der Herstellung in Exsikkator aufbewahrt, so ist eine Zersetzung des Films nicht festzustellen.

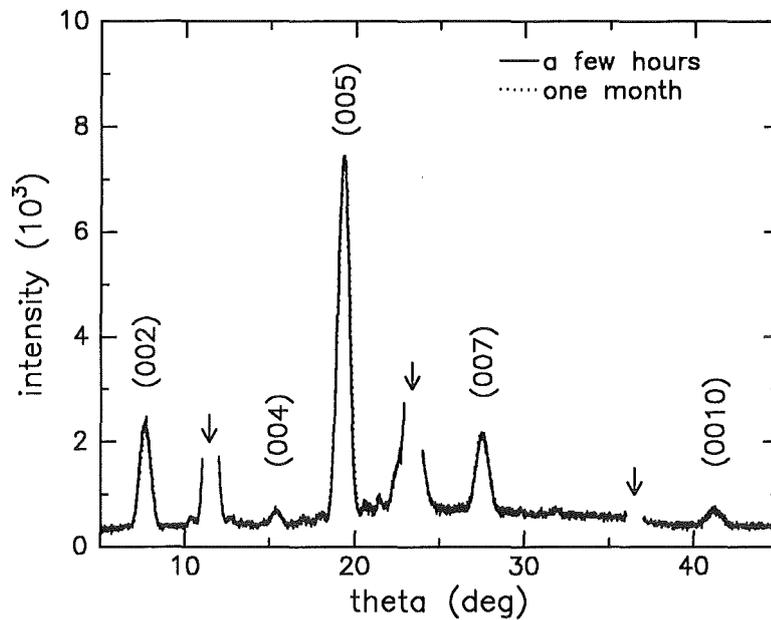


Abb. 47: Röntgendiagramm in Bragg-Brentano-Geometrie an einem 5 nm dicken YBaCuO-Film auf SrTiO₃. Die erste Messung erfolgte unmittelbar nach der Herstellung, die zweite nach einer ca. 1-monatigen Lagerung im Exsikkator.

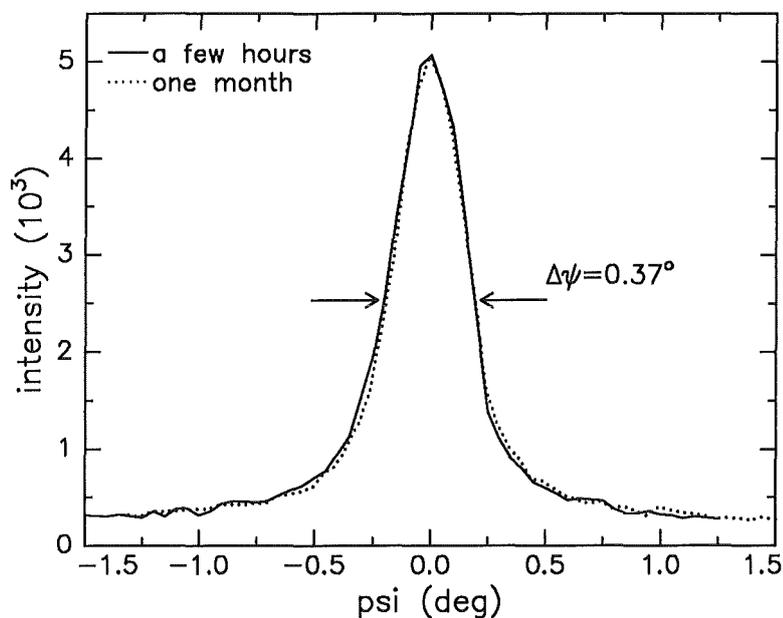


Abb. 48: Rockingkurven (ω -Scan) über den (005)-Reflex an einem 5 nm dicken YBaCuO-Film, wobei die erste Messung unmittelbar nach der Herstellung und die zweite nach einer 1-monatigen Lagerung im Exsikkator durchgeführt wurde.

Filme auf MgO

Um zu untersuchen, ob das für Filme auf SrTiO_3 gefundene Resultat von der Wahl des Substrats und damit von dem speziellen Wachstum auf diesem Substrat abhängt, wurden analoge Messungen an Filmen auf MgO durchgeführt. Abbildung 49 zeigt die entsprechenden Rückstreuenspektren. Vergleicht man die Oberflächenpeaks der einzelnen Elemente, so ist kein nennenswerter Unterschied zu beobachten. Auch für die minimale Aubsbeute χ_{min} erhält man für das jeweilige Untergitter identische Werte.

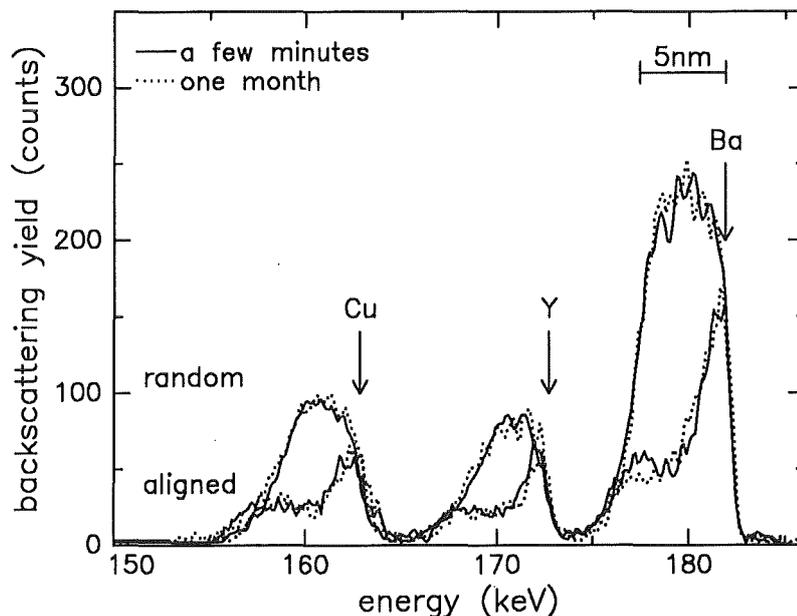


Abb. 49: Ionenrückstreuenspektren an zwei 5 nm dicken YBaCuO-Filmen auf MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Die Filme wurden wenige Minuten bzw. einen Monat an Atmosphäre aufbewahrt.

Auf beiden Substraten ist somit eine Zersetzung des YBaCuO-Films durch Lagern in einem Exsikkator auszuschließen. Zu erklären ist dies durch die beobachtete amorphe YBaCuO-Schicht an der Oberfläche. Diese Schicht wirkt vermutlich als natürliche Schutzschicht und verhindert eine Degradation des darunterliegenden, kristallinen YBaCuO-Films.

Bei der Herstellung von ultradünnen Filmen wird häufig auf den Film eine zusätzliche Schicht z.B. amorphes YBaCuO „in-situ“ aufgebracht, um so einer Zersetzung des Films vorzubeugen. Die Dicke dieser Schutzschicht beträgt im allgemeinen ca. 10 nm. Die Untersuchungen in diesem und dem vorangegangenen Kapitel zeigen aber, daß die natürliche Oberflächenschicht mit einer Dicke von nur 0,6 nm zumindestens eine Zerstörung der kristallinen Struktur verhindert. Dabei ist noch ungeklärt, wie diese natürliche Schutzschicht an der Oberfläche entsteht. Man könnte zunächst vermuten, daß sie sich bildet, sobald der Film der Atmosphäre ausgesetzt wird. Sollte dies zutreffen, so sind für diesen Prozeß wegen der Ergebnisse aus den Spektren in den Abbildun-

gen 46 – 49 bereits wenige Minuten ausreichend. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die amorphe Oberflächenschicht bereits während der Herstellung entsteht.

Einfluß einer zusätzlichen Schutzschicht

In diesem Kapitel wurde untersucht, wann sich die natürliche Oberflächenschicht bildet. Zu diesem Zweck wurden sowohl auf SrTiO_3 als auch auf MgO jeweils zwei 3,6 nm dicke YBaCuO -Filme hergestellt. Auf jeweils einen dieser beiden Filme wurde zusätzlich „in situ“ eine YBaCuO -Schicht mit einer Dicke von ca. 1,5 nm bei Raumtemperatur aufgebracht. Durch Vergleich der Oberflächenpeaks der Filme mit und ohne zusätzlicher Schutzschicht war somit indirekt die Bestimmung des Entstehungszeitpunktes der natürlichen Oberflächenschicht möglich.

Filme auf SrTiO_3

Abbildung 50 zeigt die Rückstreuenspektren der beiden Filme auf SrTiO_3 bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall.

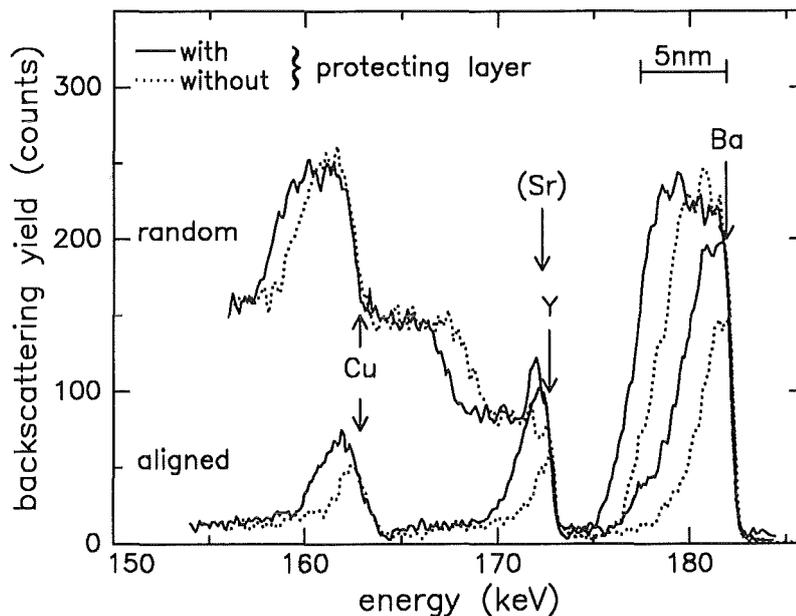


Abb. 50: Ionenrückstreuenspektren an zwei YBaCuO -Filmen mit und ohne zusätzlicher Schutzschicht bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Die beiden Filme wurden auf SrTiO_3 deponiert.

Zunächst soll der Film mit zusätzlicher Schutzschicht betrachtet werden. Nach Kapitel 6.2.2 muß beim Vergleich der Rückstreuerausbeute im „random“- und „aligned“-Spektrum ein Geometriefaktor berücksichtigt werden. Führt man diese Korrektur durch, so ergeben sich unter beiden Geometrien für die zusätzliche Schutzschicht dieselben maximalen Rückstreuerausbeuten, d.h. diese Schicht zeigt keinen Channeling-Effekt und ist somit amorph, wie es für eine Deposition bei Raumtemperatur zu erwarten war.

Auffällig im Spektrum in Abbildung 50 ist die erhöhte Y-Rückstreuerausbeute in der zusätzlichen Schutzschicht. Dies beruht auf einer Abweichung von der 123-Stöchiometrie in dieser amorphen Schicht.

Aus den Spektren der beiden Proben bei nicht orientiertem Einfall kann die Zusammensetzung und Dicke der zusätzlichen amorphen YBaCuO-Schicht ermittelt werden. Dazu verschiebt man das „random“-Spektrum der Probe ohne zusätzlicher Schutzschicht in der Energieskala soweit zu niedrigeren Werten, bis die niederenergetischen Flanken der beiden „random“-Spektren übereinstimmen. Subtrahiert man die beiden Spektren voneinander, so erhält man das Rückstreuspektrum der zusätzlich aufgetragenen amorphen YBaCuO-Schicht. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 51 mit „difference random“ wiedergegeben. Aus der Halbwertsbreite der drei Elemente und den Tiefenkalierungen in Tabelle 4 bestimmt man die Dicke dieser Schicht zu 1,45 nm in guter Übereinstimmung mit der nominellen Dicke von 1,5 nm.

Dasselbe Verfahren wird für die beiden Spektren durchgeführt, die entlang der [001]-Richtung gemessen wurden. Auch hier verschiebt man das Spektrum der insgesamt 3,6 nm dicken Probe um denselben Betrag wie im „random“-Fall und subtrahiert die beiden mit „aligned“-bezeichneten Spektren voneinander. Das Resultat dieser Subtraktion ist in Abbildung 51 mit dem Begriff „difference aligned“ dargestellt.

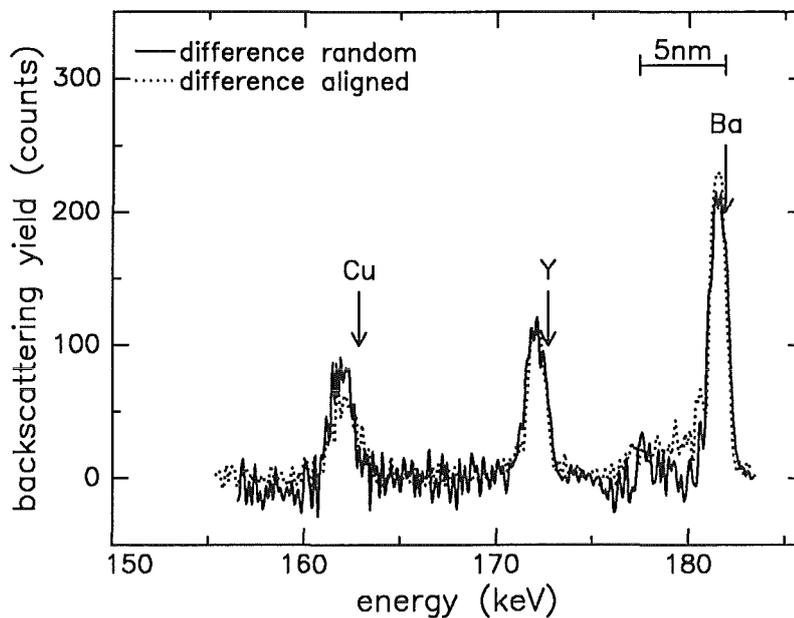


Abb. 51: Differenz der „random“- bzw. „aligned“-Spektren aus Abbildung 50.

Durch Vergleich der beiden „Differenzspektren“ kann nun indirekt auf den Entstehungszeitpunkt der natürlichen Schutzschicht geschlossen werden. Bildet sich diese erst unter Umgebungsbedingungen, d.h. nach der Herstellung, so sollte sie für den Film mit zusätzlicher Schutzschicht nicht zu beobachten sein. Dies würde sich in einer deutlichen Reduzierung der Oberflächenpeaks dieses Films bemerkbar machen. Das in Abbildung 51

mit „difference aligned“ bezeichnete Spektrum müßte dann sowohl in der Intensität als auch in der Breite der einzelnen Peaks von dem „difference random“-Spektrum abweichen. Vergleicht man aber die beiden Kurven, so ist ein solcher Unterschied nicht zu erkennen. Beide Spektren zeigen etwa denselben Verlauf. Auch Röntgenmessungen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie an einem Film mit und einem ohne zusätzlicher amorpher Schutzschicht ergaben keine nennenswerten Unterschiede in der Lage bzw. Breite der einzelnen Reflexe.

Filme auf MgO

Die Rückstreuenspektren der entsprechenden Filme auf MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall sind in Abbildung 52 wiedergegeben. Wie in Abbildung 50 beobachtet man im „random“-Spektrum des Films mit zusätzlicher Schutzschicht eine erhöhte Y-Rückstreausbeute, d.h. auch hier weist die Schutzschicht eine von der 123-Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung auf.

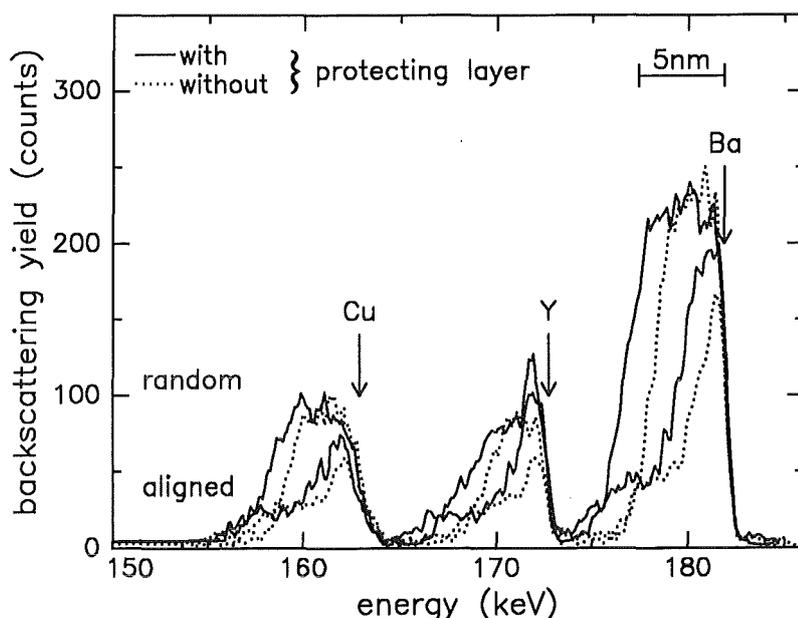


Abb. 52: Ionenrückstreuenspektren zweier YBaCuO-Filme auf MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Auf einen der beiden Filme wurde „in-situ“ eine Schutzschicht (amorphes YBaCuO) aufgebracht.

Analog zu der Vorgehensweise, die zu den Kurven in Abbildung 51 geführt hat, wurden für die Filme auf MgO die bei orientiertem bzw. nicht orientiertem Einfall erzielten Rückstreuenspektren voneinander subtrahiert. Das Resultat dieser Berechnungen zeigt Abbildung 53. Auch hier ist kein Unterschied zwischen den mit „difference random“ bzw. „difference aligned“ gekennzeichneten Spektren zu erkennen ist.

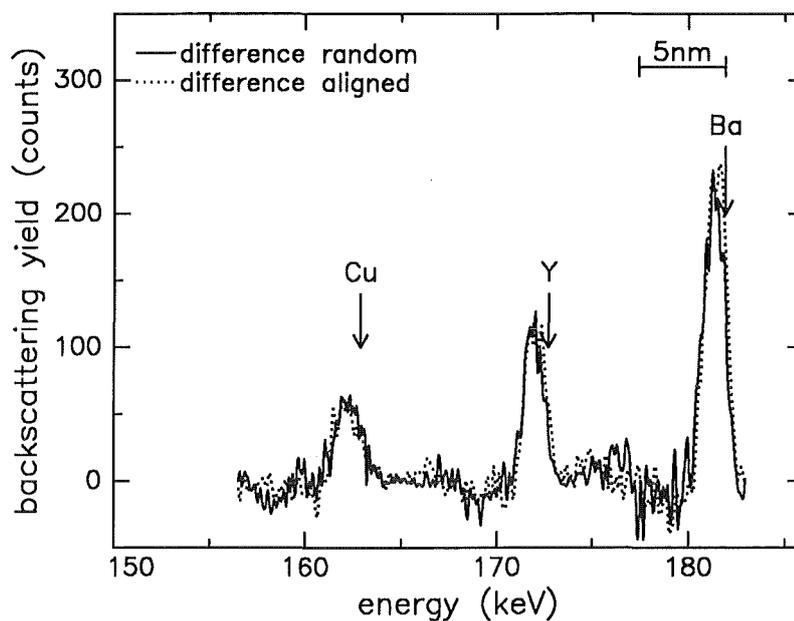


Abb. 53: Differenz der „random“- bzw. „aligned“-Spektren aus Abbildung 52.

Aus den Messungen an YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃ und MgO kann gefolgert werden, daß die natürliche, amorphe YBaCuO-Schicht nicht erst unter Umgebungsbedingungen entsteht, sondern bereits während der Deposition der Filme. Dafür spricht auch die Beobachtung im vorangegangenen Kapitel, denn dort konnte keine Zersetzung der ultradünnen Filme beobachtet werden, wenn der Film vor der Messung mehrere Wochen an Atmosphäre aufbewahrt wurde.

Veränderung der YBaCuO-Oberfläche durch Ätzen

Zur Herstellung qualitativ hochwertiger Barrieren für Tunnelkontakte werden die Filme unmittelbar vor dem Aufbringen der Gegenelektrode in einer 1 %-igen Br-Methanol-Lösung geätzt (z.B. [GUR89]). Bisher wurde jedoch noch nicht untersucht, welche Veränderungen dieser Ätzprozeß an der Oberfläche bewirkt. Die hochauflösende Ionenrückstreuung bietet zum ersten Mal die Möglichkeit, diese Veränderungen als Funktion der an der Reaktion beteiligten Elemente zu studieren.

Dazu wurden je zwei YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ und MgO hergestellt. Jeweils einer der beiden Filme wurde ca. 1 Stunde Umgebungsbedingungen ausgesetzt und ohne weitere Behandlung der Oberfläche untersucht. Dagegen wurde der andere Film vor dem Einbau in die Meßapparatur in einer Br-Methanol-Lösung geätzt. Da in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben über die Ätzrate gemacht werden – die Angaben schwanken zwischen 5 nm/min [GUR89] und 4 nm/s [CUC89] –, wurde für den hier durchgeführten Ätzvorgang eine verdünnte 0,0125 %-ige Br-Methanol-Lösung verwendet, um so ein möglichst langsames Abtragen des Films zu gewährleisten.

Filme auf SrTiO₃

Auf SrTiO₃ wurden zwei Filme mit einer nominellen Dicke von 5 nm hergestellt, von denen einer unmittelbar vor der Messung ca. 5 s geätzt wurde. Die Ionenrückstreuenspektren dieser Filme sowohl bei orientiertem als auch bei nicht orientiertem Einfall zeigt Abbildung 54. Für beide Filme weisen die niederenergetischen Flanken der Elemente Ba und Cu im „random“-Spektrum einen steilen Verlauf auf, so daß auf ein homogenes Abtragen des YBaCuO-Films über die gesamte Oberfläche geschlossen werden kann. Da beide Filme ursprünglich 5 nm dick waren, erhält man die Ätzrate, indem man die Halbwertsbreiten der jeweiligen Elemente bei nicht orientiertem Einfall vergleicht. Durch Auswertung des Ba-Peaks läßt sich damit eine Ätzrate von ca. 0,4 nm/s berechnen.

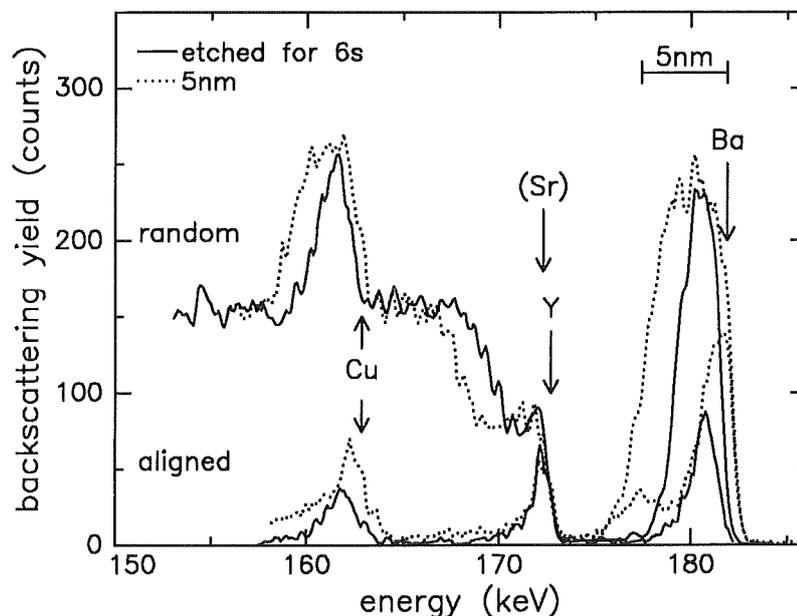


Abb. 54: Ionenrückstreuenspektren an zwei YBaCuO-Filmen bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Beide Filme wurden auf SrTiO₃ deponiert und waren ursprünglich 5 nm dick. Einer der beiden Filme wurde ca. 5 s in einer 0,0125 %-igen Br-Methanollösung geätzt.

Im „aligned“-Spektrum des geätzten Films erhält man deutlich kleinere Ba- bzw. Cu-Oberflächenpeaks als im entsprechenden Spektrum des unbehandelten Films. Dagegen beobachtet man für Y praktisch keine Veränderung. Berechnet man mit Hilfe des in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Verfahrens aus den Ba- bzw. Cu-Oberflächenpeaks des geätzten Films die Anzahl der sichtbaren Atomlagen, so stellt man fest, daß diese genau dem Beitrag einer perfekten YBaCuO-Filmoberfläche entsprechen, d.h. für diese beiden Elemente liegt keine Unordnung an der Oberfläche vor. Aus dem Y-Oberflächenpeak ergibt sich jedoch wieder eine gestörte Schicht in der Größenordnung einiger Zehntel Nanometer. Dieses vom Element abhängige Resultat ist zu erklären, wenn man

die Rückstreueenergien der drei Elemente für die behandelte und unbehandelte Probe miteinander vergleicht. Der Y-Peak ist bezüglich der Rückstreueenergie unverändert, während bei Ba bzw. Cu für den geätzten Film eine Verschiebung zu niedrigeren Energien zu beobachten ist. Dies bedeutet, daß Ba und Cu von einem Y-Film, vermutlich Y-Oxid, bedeckt sind.

Filme auf MgO

Zum Vergleich wurde ein entsprechendes Experiment für Filme auf MgO durchgeführt, wobei die nominelle Dicke der Filme nach der Herstellung 6 nm war. Die Ätzzeit betrug hier ca. 4 s. Die Rückstreuenspektren des behandelten und unbehandelten Films sowohl bei orientiertem als auch nicht orientiertem Einfall sind in Abbildung 55 wiedergegeben.

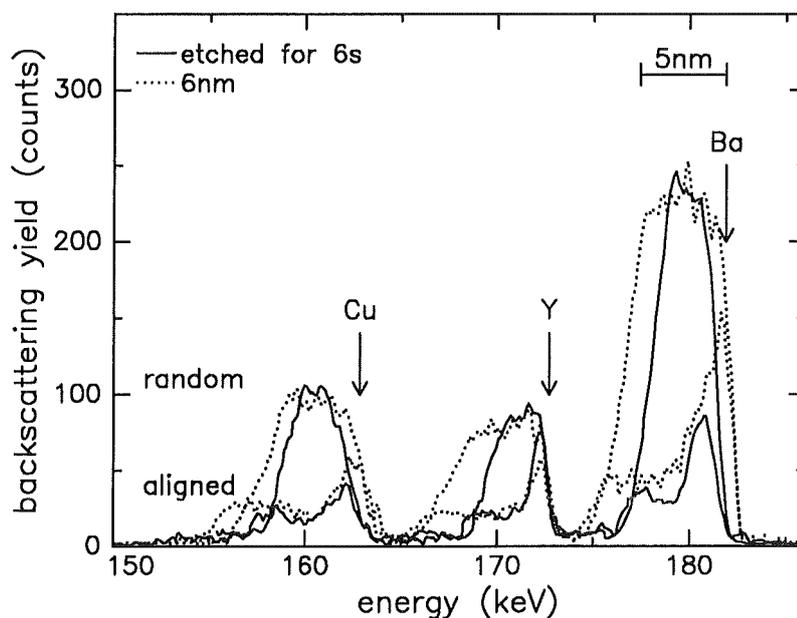


Abb. 55: Ionenrückstreuenspektren an zwei YBaCuO-Filmen auf MgO bei orientiertem und nicht orientiertem Einfall. Einer der beiden ursprünglich 6 nm dicken Filme wurde ca. 4 s in einer 0,0125 %-igen Br-Methanollösung geätzt.

Für die Ätzrate erhält man ca. 0,5 nm/s in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0,4 nm/s, der für Filme auf SrTiO₃ ermittelt wurde. Auffällig beim Vergleich der „aligned“-Spektren in Abbildung 55 ist wiederum der Unterschied der Ba- bzw. Cu-Oberflächenpeaks, während sich der Y-Oberflächenpeak durch das Ätzen nicht verändert. Dies wurde bereits in Abbildung 54 beobachtet. Auch für die Rückstreueenergien tritt derselbe Effekt wie für den geätzten Film auf SrTiO₃ auf, d.h. die Rückstreueenergie von Y ist für beide Filme unverändert, während die von Ba und Cu im Falle der geätzten Probe zu niederenergetischen Werten verschoben sind.

Für die Filme auf SrTiO_3 bzw. MgO sind somit durch den Ätzprozeß analoge Veränderungen im Rückstreupektrum zu beobachten. Folgende Schlußfolgerungen können gezogen werden:

- (1) Durch den Ätzvorgang in einer 0,0125 %-igen Br-Methanollösung bildet sich auf der Filmoberfläche eine Y-Oxidschicht mit der Dicke einiger Zehntel Nanometer. Die Ätzrate berechnet sich für diese Lösung zu ca. 0,4–0,5 nm pro Sekunde.
- (2) Unter dieser Y-Oxidschicht existiert eine nahezu perfekte YBaCuO-Oberfläche, denn die für Ba bzw. Cu gemessenen Oberflächenpeaks entsprechen denen einer ungestörten Filmoberfläche.
- (3) Der unter der Oxidschicht befindliche YBaCuO-Film beginnt entweder mit einer Ba- oder mit einer Cu-Oxid-Sequenz, denn das Y in dem YBaCuO-Film wird bei der Channeling-Messung durch den Ba-Schattenkegel verdeckt und liefert keinen Beitrag zum Y-Oberflächenpeak. Es kann sich somit nicht an der Oberfläche des perfekten YBaCuO-Films befinden.

6.2.5 Bestimmung des Wachstumsmodos

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln Untersuchungen zum pseudomorphen Wachstum und zur Oberfläche ultradünner YBaCuO-Filme durchgeführt wurden, werden in diesem Kapitel die Nukleations- bzw. Wachstumsvorgänge von YBaCuO auf SrTiO_3 - und MgO -Substraten untersucht. Interessant ist dabei vor allem die Frage nach dem Wachstumsmodus (s. Kapitel 4.2). Dazu wurden an c-Achsen orientierten Filmen mit einer Dicke zwischen 0,4–3,6 nm, d.h. auch an Filmen mit einer nominellen Dicke unter einer Einheitszelle von 1,2 nm, Ionenrückstreuemessungen vorgenommen. An einigen Filmen wurden außerdem Röntgenbeugungsdiagramme gemessen, aus denen die Filmstärke und vorhandene Fremdphasen ermittelt wurden. Im folgenden werden zunächst diese Messungen vorgestellt.

Röntgenbeugung

Zur Berechnung der Domänengröße und damit im Falle ultradünner Filme der Filmstärke wurde in Kapitel 6.2.2 die Gleichung (28) herangezogen. Diese Formel kann jedoch nur angewandt werden, wenn im Röntgendiagramm mindestens zwei Reflexe zu beobachten sind. Diese Voraussetzung ist für extrem dünne Filme nicht mehr erfüllt, so kann z.B. für einen Film mit einer nominellen Dicke von 1,2 nm aufgrund der geringen Zählrate nur ein Reflex ausgewertet werden. Die anderen Reflexe sind vom Untergrund kaum zu unterscheiden und eine Auswertung wäre mit einem zu großen Fehler behaftet. Um nun trotzdem – auch für extrem dünne Filme – mittels Röntgenbeugung die Filmstärke bestimmen zu können, wurde dazu im folgenden die einfachere Scherrer-Formel (Gleichung (25)) verwendet.

Filme auf SrTiO₃

Zur Untersuchung der Wachstumsvorgänge auf SrTiO₃ wurden Röntgenmessungen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie an YBaCuO-Filmen der Dicke 1,2, 2,4 und 5,0 nm durchgeführt. Die hieraus ermittelten Daten für die Lage und Breite der entsprechenden Röntgenreflexe sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Aus den oben genannten Gründen konnten für die dünneren Filme nur ein bzw. zwei Reflexe verwendet werden. In der letzten Spalte in Tabelle 5 sind die nach Gleichung (25) berechneten Filmdicken aufgelistet. Sie stimmen für die hier untersuchten Filme gut mit den nominellen Dicken überein. Die Zunahme der experimentellen Dicke entspricht in etwa der Zunahme der nominellen Dicke.

Tab. 5: Dickenbestimmung aus den Beugungsreflexen für YBaCuO-Schichten auf SrTiO₃ nach der Scherrer-Formel (Gleichung (25)).

nom. Dicke (nm)	Beugungsreflex (hkl)	2ϑ (°)	$\delta 2\vartheta$ (°)	exp. Dicke (nm)
1,2	(005)	38,40	5,39	1,6
2,4	(005)	38,46	3,22	2,7
	(007)	54,47	3,56	2,6
5,0	(002)	15,32	1,54	5,4
	(004)	30,78	1,31	6,6
	(005)	38,61	1,57	5,6
	(007)	55,04	1,81	5,2
	(0010)	82,52	1,90	5,8

In den Röntgendiagrammen der Filme traten neben den (001)-Reflexen Linien auf, die sich der kristallinen Phase von YBaCuO nicht zuordnen ließen. Diese Fremdlinien waren insbesondere für die beiden dünneren Filme zu beobachten, während sie sich bei dem Film mit einer Dicke von 5,0 nm im Vergleich zu den (001)-Reflexen kaum vom Untergrund abhoben. Fremdlinien konnten unter den Winkeln $2\vartheta = 27,64^\circ$, $29,15^\circ$ und $35,5^\circ$ festgestellt werden. Um diesen Winkeln die entsprechenden Fremdphasen zuzuordnen zu können, wurden die obigen Werte mit denen von Bell [BEL90] für verschiedene Fremdphasen berechneten Linien verglichen. Dadurch konnten als Fremdphasen Y₂O₃ und CuO ermittelt werden. Daß diese Fremdlinien insbesondere für die beiden dünneren Filme auftraten, zeigt, daß im Anfangsstadium nicht das gesamte deponierte Material in der kristallinen YBaCuO-Phase vorliegt.

Filme auf MgO

Die entsprechenden Ergebnisse für YBaCuO-Filme auf MgO sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Dabei wurden ϑ - 2ϑ -Scans an Filmen der Dicke 1,2 , 2,4 und 5,0 nm durchgeführt.

Tab. 6: Dickenbestimmung für YBaCuO-Filme auf MgO nach der Scherrer-Formel (Gleichung (25)).

nom. Dicke (nm)	Beugungsreflex (hkl)	2ϑ (°)	$\delta 2\vartheta$ (°)	exp. Dicke (nm)
1,2	(003)	23,32	2,51	3,4
2,4	(004)	31,32	1,64	5,3
	(007)	54,91	2,17	4,3
5,0	(002)	15,05	1,62	5,2
	(003)	22,98	1,40	6,0
	(004)	30,93	1,08	7,9
	(007)	54,95	1,68	5,6

Für die experimentelle Filmdicke beobachtet man mit Ausnahme des 5,0 nm dicken Films deutlich höhere Werte als für die angegebene nominelle Dicke. Dies ist durch eine inhomogene Bedeckung des Substrats zu erklären. Für YBaCuO-Filme auf MgO bildet sich erst ab einer bestimmten Dicke, die nach den Röntgenmessungen bei ca. 5,0 nm liegt, ein glatter Film. Dieses Ergebnis steht in krassem Gegensatz zu dem, das für Filme auf SrTiO₃ erhalten wurde. Dort konnte aufgrund der Röntgendaten bereits für den dünnsten Film mit einer Dicke von nur 1,2 nm auf eine homogene Bedeckung geschlossen werden.

Ähnlich wie für Filme auf SrTiO₃ waren auch auf MgO insbesondere für die beiden dünneren Filme Fremdlinien im ϑ - 2ϑ -Scan festzustellen. Durch Vergleich mit den von Bell [BEL90] berechneten Werten verschiedener Fremdphasen konnten sie Y₂O₃ und CuO zugeordnet werden.

Ionenrückstreuung

Ein wesentlich genaueres Verfahren zur Bestimmung des Wachstumsmodos bietet die hochauflösende Ionenrückstreuung. Für die Untersuchungen wurde ein 200 keV He⁺-Ionenstrahl eingesetzt, der unter dem Einfallswinkel $\theta_1 = 30^\circ$ auf das Target trifft (s. Abbildung 2). Die zurückgestreuten Ionen wurden unter dem Ausfallswinkel $\theta_2 = 35^\circ$

detektiert, so daß sich ein Rückstreuwinkel von $\theta = 115^\circ$ ergibt. Für diese Geometrie berechnet sich mit Hilfe des Rückstreuenergieverlustparameters $[S]$ für das Ba-Untergitter die Tiefenskalierung zu 1,05 nm/keV. Mit der Systemauflösung von ca. 400 eV erhält man so eine Tiefenauflösung von ca. 0,5 nm. Da in der Literatur (z.B. [TER89], [PEN92]) für YBaCuO-Filme je nach Substrat Lagen- oder Inselwachstum in der Höhe einer Einheitszelle berichtet wird, sollte die durch das System bedingte Tiefenauflösung zur Bestimmung des Wachstumsmodos ausreichen.

Filme auf SrTiO₃

Für YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ kann im Rückstreupektrum nur das Element Ba vollständig vom Substrat abgetrennt werden, während es für Cu bzw. Y zu einem Überlapp kommt (s. z.B. Abbildung 35). Außerdem erhält man für Ba im Vergleich zu Y und Cu eine höhere Rückstreausbeute und damit eine bessere Statistik. Deshalb ist vor allem das Ba-Spektrum für Wachstumsuntersuchungen geeignet. Die Abbildungen 56 und 57 geben die Ba-Spektren der Filme mit einer nominellen Dicke zwischen 0,4–3,6 nm wieder. Außerdem ist die für Ba gültige Tiefenskala mitabgebildet.

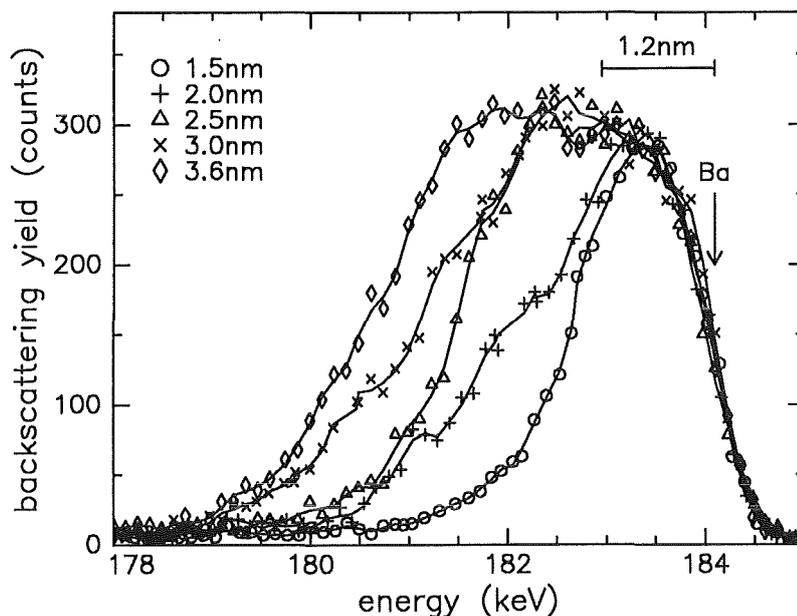


Abb. 56: Ionenrückstreupektren an YBaCuO-Filmen mit einer Dicke zwischen 1,5–3,6 nm, die auf SrTiO₃ deponiert wurden. Es ist nur die Ba-Rückstreausbeute abgebildet.

Für den Film mit einer nominellen Dicke von 3,6 nm berechnet sich die experimentelle Schichtdicke zu ca. 3,8 nm. Die nominelle und experimentelle Dicke des Films stimmen somit im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Da die niederenergetische Flanke dieses Films einen steilen Verlauf zeigt, kann außerdem auf eine glatte Oberfläche geschlossen werden. Dies bedeutet, daß die für diese Probe beobachtete maximale Rückstreausbeute einer vollständigen und homogenen Bedeckung des Substrats durch

den YBaCuO-Film entspricht. Vergleicht man die maximale Rückstreuerausbeute der Filme in Abbildung 56, so ist auffallend, daß alle Filme bis hinab zu einer nominellen Dicke von 1,5 nm denselben Wert wie der Film mit einer Dicke von 3,6 nm erreichen. Für alle Filme mit einer Dicke größer oder gleich 1,5 nm ergeben sich bezüglich des Bedeckungsgrades dieselben Schlußfolgerungen wie für den 3,6 nm dicken Film, d.h. es kann eine homogene Bedeckung des Substrats angenommen werden in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenmessungen.

Hinsichtlich der niederenergetischen Flanken sind jedoch deutliche Unterschiede zu beobachten. Die Filme, deren nominelle Dicke dem ganzzahligen Vielfachen einer YBaCuO-Einheitszelle ($\sim 1,2$ nm) entspricht (2,5 und 3,6 nm), zeigen steile niederenergetische Flanken, d.h. diese Filme besitzen eine glatte, ebene Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist für Filme, deren nominelle Dicke kein ganzzahliges Vielfaches von 1,2 nm ist (2,0 und 3,0 nm), ein wesentlich breiterer, zum Teil stufenartiger Verlauf der niederenergetischen Flanke zu erkennen. Dies kann z.B. für den 2,0 nm dicken Film nur durch eine vollständige Bedeckung des Substrats mit einer YBaCuO-Schicht in der Höhe einer Einheitszelle und einer teilweisen Bedeckung mit der zweiten Einheitszelle erklärt werden. Entsprechend ist für den 3,0 nm dicken Film das Substrat bereits von einer YBaCuO-Schicht in der Höhe von zwei Einheitszellen bedeckt, während die dritte Lage noch unvollständig ist. Eine solche teilweise Bedeckung ist auch für den 1,5 nm dicken Film zu beobachten, denn dort ist in der niederenergetischen Flanke im Energiebereich zwischen 180 und 182 keV eine Verflachung zu erkennen, die durch die zweite Lage in der Höhe einer Einheitszelle entsteht. Aufgrund dieser Ergebnisse kann deshalb ein Wachstum nach Volmer-Weber ausgeschlossen werden, denn in diesem Fall ist nach Kapitel 4.3 auch für dickere Filme keine vollständige Bedeckung des Substrats durch die erste Lage zu erwarten. Für Filme auf SrTiO₃ ist dies aber schon ab einer Dicke von ca. 1,5 nm der Fall.

Für die Filme mit einer Dicke unter 1,5 nm (s. Abbildung 57) weicht die maximale Rückstreuerausbeute mit abnehmender nomineller Dicke immer mehr von der des 3,6 nm dicken Films ab, dagegen bleibt die Halbwertsbreite – mit Ausnahme des 0,4 nm dicken Films – mit einem Wert, der etwa der Dicke einer YBaCuO-Einheitszelle in c-Achsenrichtung entspricht, nahezu konstant. Dies bedeutet, daß die entstandenen Filme die Dicke einer Einheitszelle erreichen, das Substrat aber nicht mehr vollständig bedecken. Es wird somit auch für Filme mit einer nominellen Dicke unter 1,2 nm ein Lagenwachstum in der Höhe einer Einheitszelle beobachtet, d.h. eine Lage besteht aus mehreren Monolagen. Dieses Verhalten kann weder durch Frank-van der Merwe- noch durch Stranski-Krastanov-Wachstum erklärt werden.

Nur für den Film mit einer nominellen Dicke von 0,4 nm wird eine Halbwertsbreite von 0,9 nm beobachtet, die deutlich kleiner als 1,2 nm ist. Da die Halbwertsbreite andererseits aber wesentlich größer als die Systemauflösung von 0,5 nm ist, kann auch für diesen Film ein Monolagen- für Monolagenwachstum ausgeschlossen werden, denn in diesem Fall müßte die gemessene Halbwertsbreite mit der Systemauflösung übereinstimmen. Vermutlich muß für die Bildung der YBaCuO-Phase erst eine bestimmte Menge an Material auf dem Substrat deponiert werden. Für den dünnsten Film ist das an-

scheinend noch nicht erfüllt, so daß hier die Halbwertsbreite von 1,2 nm abweicht. Dies könnte auch eine Erklärung für die in den Röntgendiagrammen beobachteten Fremdphasen sein, die insbesondere bei den dünneren Filmen auftraten.

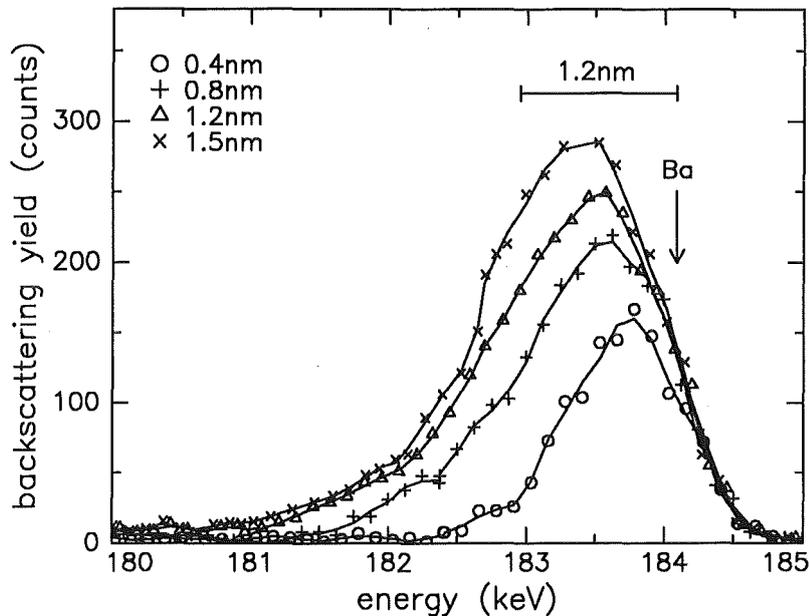


Abb. 57: Ionenrückstreuungsspektren an YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃. Die Dicke der Filme variiert zwischen 0,4–1,5 nm. Auch hier ist nur das Ba-Spektrum abgebildet.

Aus den Spektren in Abbildung 56 und 57 kann somit gefolgert werden, daß sich auf SrTiO₃ ab einer nominellen Dicke von 0,8 nm YBaCuO-Inseln in der Höhe einer Einheitszelle bilden, die mit zunehmender Dicke zunächst lateral zusammenwachsen und so das Substrat immer mehr bedecken. Ab einem Bedeckungsgrad von ca. 90 % beginnt dann das Wachstum der zweiten Lage, deren Höhe wieder der einer YBaCuO-Einheitszelle in c-Achsenrichtung entspricht. Auch die dritte Lage wird erst begonnen, nachdem die darunterliegende Lage – in diesem Fall die zweite – vollendet ist. Man beobachtet somit ein Lagenwachstum in der Höhe einer Einheitszelle.

Filme auf MgO

Für YBaCuO-Filme auf MgO stellt man dagegen ein völlig anderes Wachstumsverhalten fest. Die an den 0,4–3,6 nm dicken YBaCuO-Filmen erzielten Rückstreuungsspektren sind in Abbildung 58 und 59 wiedergegeben. Zum besseren Vergleich mit den entsprechenden Spektren auf SrTiO₃ ist auch hier nur das Ba-Spektrum abgebildet. Analog zu dem Ergebnis auf SrTiO₃ stimmt für den 3,6 nm dicken Film (s. Abbildung 58) die experimentelle Filmdicke von 3,8 nm im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit der nominellen Dicke von 3,6 nm überein. Wieder kann von einer vollständigen und homogenen Bedeckung des Substrats durch diesen Film ausgegangen werden.

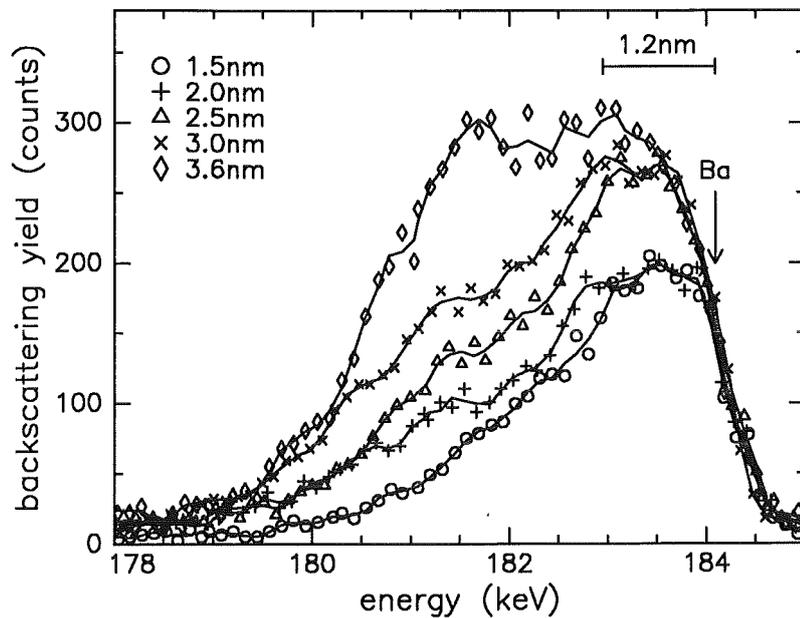


Abb. 58: Ionenrückstreuenspektren an YBaCuO-Filmen mit einer Dicke zwischen 1,5–3,6 nm. Die Filme wurden auf MgO hergestellt. Zum besseren Vergleich mit den Spektren für Filme auf SrTiO₃ ist auch hier nur die Ba-Rückstreuausbeute abgebildet.

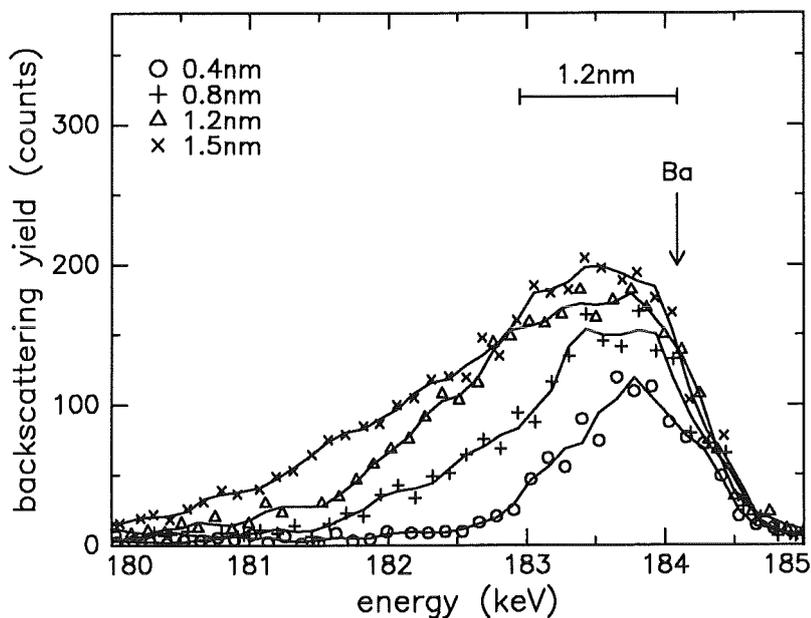


Abb. 59: Ionenrückstreuenspektren an YBaCuO-Filmen auf MgO. Die Dicke der Filme beträgt 0,4 , 0,8 , 1,2 und 1,5 nm. Wiederum ist nur das Ba-Spektrum zu sehen.

Im Gegensatz dazu erhält man für die übrigen Filme auf MgO im Vergleich zu denen auf SrTiO₃ unterschiedliche Resultate. Die beiden Filme mit einer nominellen Dicke von 3,0 nm bzw. 2,5 nm erreichen zwar dieselbe maximale Rückstreuerausbeute wie der 3,6 nm dicke Film, jedoch sind die niederenergetischen Flanken deutlich breiter. Es ist ein stufenartiger Verlauf zu erkennen, wobei die Breite einer Stufe etwa der Dicke einer Einheitszelle entspricht. Aus der Höhe einer Stufe kann direkt deren Bedeckungsgrad abgelesen werden. Für den 3,0 nm dicken Film beobachtet man für die erste Lage in der Höhe einer Einheitszelle nahezu vollständige Bedeckung, während die zweite bzw. dritte Einheitszelle erst zu 75 % bzw. 45 % beendet sind. Auch für den Film mit einer Dicke von 2,5 nm ist das Substrat von der ersten Lage in der Höhe einer Einheitszelle vollständig bedeckt, während für die zweite bzw. dritte Lage der Bedeckungsgrad 60 % bzw. 25 % beträgt. Dagegen wurden für den Film mit einer Dicke von 2,4 nm auf SrTiO₃ zwei vollständig abgeschlossene Einheitszellen, also ein glatter und homogener Film beobachtet.

Die Ionenrückstreuenspektren, die an den Filmen mit einer Dicke unter 2,4 nm gemessen wurden, bestätigen dieses im Vergleich zu Filmen auf SrTiO₃ unterschiedliche Wachstumsverhalten. Auf MgO ist für die beiden 2,0 nm bzw. 1,5 nm dicken Filme selbst die erste Einheitszelle unvollständig. Der Bedeckungsgrad liegt hier bei ca. 75 %, und der breite, stufenartige Verlauf der niederenergetischen Flanke beweist, daß eine zweite und dritte Lage, jeweils in der Höhe einer Einheitszelle, vorhanden sind. Ein ähnliches Verhalten zeigen die übrigen Filme bis hinab zu einer Filmdicke von 0,8 nm (s. Abbildung 59). Dies bedeutet, daß auf MgO mit dem Wachstum der zweiten und dritten Einheitszelle begonnen wird, bevor die erste Lage vollendet ist. Dies entspricht somit genau dem von Volmer und Weber beschriebenen 3-dimensionalen Inselwachstum.

Für den dünnsten Film mit einer Dicke von 0,4 nm erhält man wieder einen ähnlichen Verlauf im Ba-Spektrum wie für den entsprechenden Film auf SrTiO₃. Im Anfangsstadium des Wachstums, d.h., wenn sich die ersten Blöcke in der Höhe einer Einheitszelle bilden, spielen sich deshalb auf beiden Substraten vergleichbare Nukleationsprozesse ab. Sobald aber das laterale Wachstum an Bedeutung gewinnt, beobachtet man auf den beiden Substraten deutliche Unterschiede im Wachstumsverhalten.

Bisher wurden nur die Rückstreuerausbeuten von Ba gezeigt. Für YBaCuO-Filme auf MgO ist jedoch eine vollständige Trennung aller drei Elemente Ba, Y und Cu im Rückstreuenspektrum möglich (s. z.B. Abbildung 39), so daß hier das Wachstumsverhalten auch anhand der Y- bzw. Cu-Rückstreuerausbeuten untersucht werden konnte. Die Abbildungen 60 und 61 geben die entsprechenden Spektren für den Y-Peak wieder. Vergleicht man sie mit denen von Ba in den Abbildungen 58 und 59, so können aufgrund der Übereinstimmung auch im Falle von Y für das Wachstum dieselben Aussagen getroffen werden. Das Wachstumsverhalten für Filme auf MgO läßt sich nach dem Volmer-Weber Mode beschreiben. Für Cu ergab sich in den Rückstreuenspektren (hier nicht abgebildet) ein ähnlicher Verlauf als Funktion der Filmdicke. Dies bedeutet, daß die auf MgO untersuchten YBaCuO-Filme über die gesamte Dicke eine Zusammensetzung aufweisen, die der 123-Stöchiometrie entspricht.

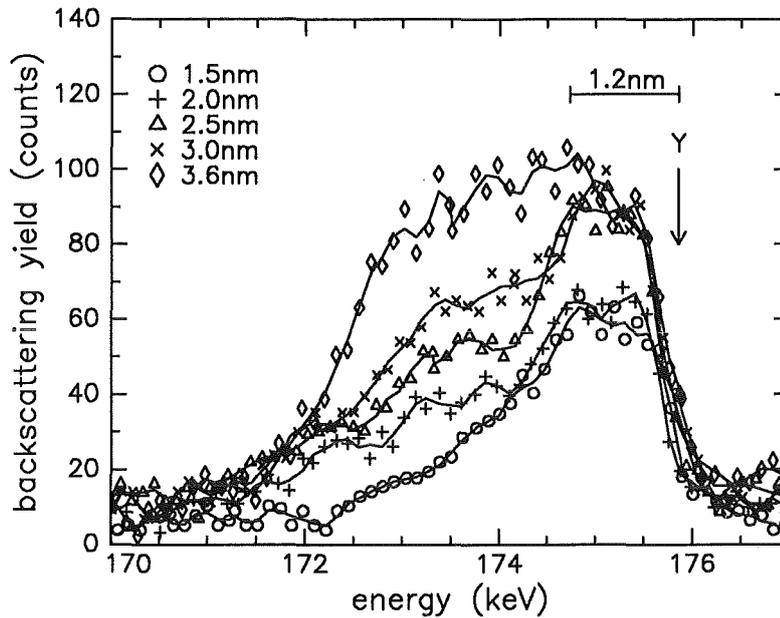


Abb. 60: Ionenrückstreuenspektren an YBaCuO-Filmen mit einer Dicke zwischen 1,5–3,6 nm. Da auf MgO eine Trennung der drei Elemente Ba, Y und Cu im Rückstreuenspektrum möglich ist, kann hier auch das Y-Spektrum für Wachstumuntersuchungen herangezogen werden.

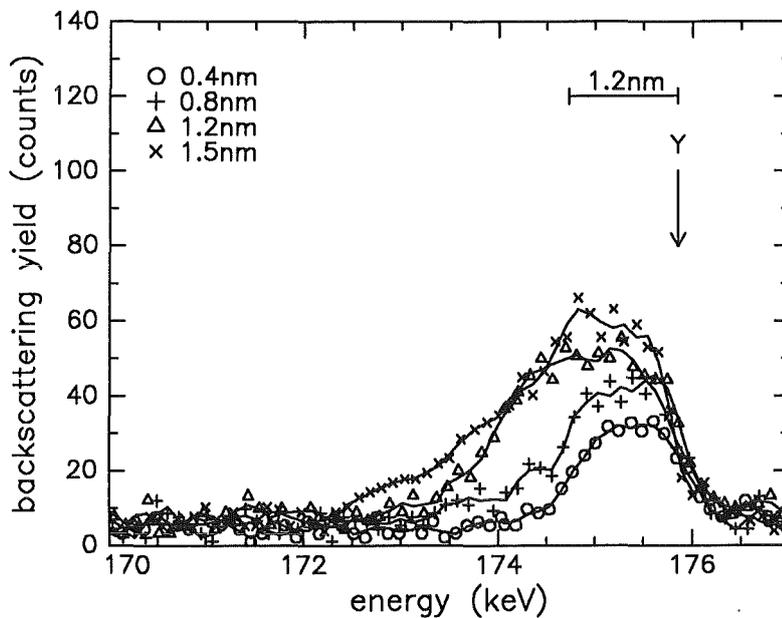


Abb. 61: Ionenrückstreuenspektren an YBaCuO-Filmen mit einer Dicke zwischen 0,4–1,5 nm mit MgO als Substrat. Abgebildet ist wiederum nur die Rückstreuenausbeute von Y.

Auf MgO liegt infolge der obigen Ergebnisse eine vollständige Bedeckung des Substrats erst ab einer Dicke von ca. 3,6 nm vor. Dies entspricht etwa drei Einheitszellen. Ein Hinweis darauf wurde bereits in Kapitel 6.2.3 gegeben, denn dort konnte für Filme mit einer nominellen Dicke unter 3,6 nm ein Channeling-Effekt nicht festgestellt werden. Dies ist wiederum durch einen unvollständigen, inhomogenen Film zu erklären. Ein ähnliches Resultat lieferten die Röntgenmessungen; dort ergab sich für Filme auf MgO erst ab einer nominellen Dicke von 5 nm Übereinstimmung zwischen experimenteller und nomineller Filmdicke.

Das unterschiedliche Wachstum für Filme auf SrTiO₃ und MgO kann mit Hilfe der Gitterfehlpassung erklärt werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Gitterparameter von YBaCuO und SrTiO₃, paßt sich der Film im Anfangsstadium des Wachstums dem Substrat an und die geringe Gitterfehlpassung wird durch Bildung von Spannungen aufgefangen. Dadurch wachsen YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ Lage für Lage in der Höhe einer Einheitszelle auf. Erst ab einer Dicke von ca. 4,5 nm wird dieses pseudomorphe Wachstum beendet und es entstehen Versetzungen. Im Gegensatz dazu ist auf MgO infolge der schlechten Gitterfehlpassung von ca. 9 % ein solches Wachstum nicht möglich. Hier ist Inselwachstum in der Höhe von bis zu drei Einheitszellen energetisch günstiger, außerdem werden Versetzungen deutlich früher bei einer nominellen Dicke zwischen 1,2 nm und 2,4 nm eingebaut. Auf MgO erhält man erst ab einer Filmdicke von ca. 3,6 nm einen zusammenhängenden, homogenen Film.

6.2.6 Zusammenfassung und Diskussion

Die in diesem Kapitel durchgeführten Ionenrückstreu- und Röntgenmessungen zeigten, daß die Kathodenzerstäubung ein Verfahren ist, mit dem ultradünne (< 10 nm) YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ und MgO mit hoher Wachstumsgüte hergestellt werden können. So waren z.B. für 3,6 nm dicke Filme sowohl im Röntgendiagramm die für die kristalline YBaCuO-Phase typischen Beugungsreflexe als auch im Rückstreuspektrum ein klarer Channeling-Effekt zu beobachten.

Für Filme auf SrTiO₃ wurde eine kritische Filmdicke h_c von 4,5 nm gefunden, oberhalb der es zum Einbau von Versetzungen an der Grenzfläche Film-Substrat kommt. Für Filme mit den Dicken 3,0 nm und 4,0 nm ergab sich im Ba-Untergitter eine minimale Ausbeute χ_{min} von 3 %, im Gegensatz zu 12 % für einen 5,0 nm bzw. 6,0 nm dicken Film. Unterhalb von 4,5 nm beobachtet man somit pseudomorphes Wachstum.

Auf MgO konnte aufgrund der Ionenrückstremessungen nur eine obere Abschätzung für die kritische Filmdicke h_c von 3,6 nm gegeben werden. Während für Filme mit einer Dicke zwischen 3,6–6,0 nm eine minimale Ausbeute von 23 % ermittelt wurde, konnte an einem nur 2,4 nm dicken Film kein Channeling-Effekt festgestellt werden. Röntgenmessungen lassen jedoch eine kritische Dicke zwischen 1,2 nm und 2,4 nm vermuten, was in guter Übereinstimmung mit dem von Terashima et al. [TER89] aus RHEED-Messungen ermittelten Wert von 1,2 nm ist.

An der Oberfläche der ultradünnen Filme wurde eine geschädigte Schicht mit der Dicke 0,6 nm, d.h. einer halben Einheitszelle von YBaCuO in *c*-Achsenrichtung, nachgewiesen, und zwar unabhängig von der Wahl des Substrats und der Filmdicke. Da die Zusammensetzung dieser Oberflächenschicht stöchiometrisch ist, handelt es sich dabei wahrscheinlich um amorphes YBaCuO.

Für YBaCuO-Filme, die unterschiedliche Zeitspannen unter Umgebungsbedingungen aufbewahrt wurden, ergaben sich in den Rückstreuenspektren sowohl für die Oberflächenpeaks als auch für die minimale Ausbeute identische Resultate. Die Dicke der gestörten Oberflächenschicht ist somit unabhängig von der Aufbewahrungszeit an Atmosphäre und sie schützt die darunterliegende kristalline Phase vor einer Degradation. Der genaue Entstehungsprozeß dieser Schicht ist nicht vollständig geklärt. Ionenrückstreuemessungen an YBaCuO-Filmen, auf die „in situ“ eine zusätzliche Schutzschicht deponiert wurde, legen jedoch den Schluß nahe, daß sich die gestörte Oberflächenschicht bereits während der Herstellung bildet.

Wurden die Filme vor der Messung einige Sekunden in einer 0,0125 %-igen Br-Methanol-Lösung geätzt – einem Verfahren, das zur Herstellung von Barrieren für Tunnelkontakte verwendet wird [GUR89] –, so konnte an der Oberfläche eine Y-Oxidschicht von der Dicke einiger Zehntel Nanometer nachgewiesen werden, unter der sich eine perfekte YBaCuO-Oberfläche, die entweder mit einer Ba- oder einer Cu-Oxid-Sequenz beginnt, befand. Als Ätzrate der Lösung wurde ein Wert zwischen 0,4–0,5 nm/s ermittelt.

Auf SrTiO₃ ergab sich Lagenwachstum, während auf MgO Insel-, d.h. Volmer-Weber-Wachstum beobachtet wurde. Die Höhe der einzelnen Lagen entsprach der einer YBaCuO-Einheitszelle in *c*-Achsenrichtung, also ca. 1,2 nm. Für Filme auf SrTiO₃ mit einer nominellen Dicke unter 1,2 nm bilden sich zunächst Blöcke der Höhe einer Einheitszelle, die das Substrat nicht vollständig bedecken. Mit zunehmender nomineller Dicke wachsen diese Blöcke zunächst lateral zusammen, bis ab einem Bedeckungsgrad von ca. 90 % das Wachstum der zweiten Lage wieder in der Höhe einer Einheitszelle beginnt. Für Filme auf MgO ergibt sich dagegen erst ab einer Filmdicke von ca. 3,6 nm, d.h. nach drei Lagen jeweils in der Höhe einer Einheitszelle, eine vollständige Bedeckung des Substrats mit einem homogenen Film. Die Filme mit einer Dicke unter 3,6 nm setzen sich aus einzelnen Inseln in der Höhe von bis zu drei Einheitszellen zusammen. Auf MgO wird somit mit dem Wachstum der zweiten und dritten Lage begonnen, bevor die erste beendet ist.

Mit den beobachteten Wachstumsmoden können die Ergebnisse von Xi et al. [XI89] erklärt werden. Diese stellten an einem nur 2,0 nm dicken YBaCuO-Film auf SrTiO₃ supraleitende Eigenschaften fest, während für einen gleich dicken Film auf MgO keine Supraleitung auftrat.

Auch von Terashima et al. ([TER89], [TER90]) wurde auf SrTiO₃ mittels RHEED-Messungen auf Lagenwachstum in der Höhe einer Einheitszelle geschlossen. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Pennycook et al. [PEN92], Zheng et al. [ZHE92] und Hirata et al. [HIR93]. Andere Gruppen (z.B. [NOR91a], [HAW91]) berichteten von Schraubenwachstum. Diese unterschiedlichen Aussagen begründen sich in der Dicke der unter-

suchten Filme, denn nur von Terashima et al. und in dieser Arbeit wurde das Wachstum für Filme mit einer Dicke kleiner als 4,0 nm untersucht, während sich Gruppen, die von Schraubenwachstum sprechen, mit wesentlich dickeren (> 10 nm) Filmen beschäftigten, so daß hier nicht mehr vom anfänglichen Wachstum gesprochen werden kann. Für YBaCuO-Filme auf MgO wurde mit Ausnahme von Terashima et al. [TER89] übereinstimmend 3-dimensionales Inselwachstum beobachtet. Jedoch sind die Angaben über den Bedeckungsgrad sehr widersprüchlich. Bei Norton et al. [NOR91b] war für Filme mit einer nominellen Dicke von 6,0 nm das Substrat nur zu 50 % bedeckt, dagegen stellten Streiffer et al. [STR91] denselben Bedeckungsgrad bei einer Schichtdicke von 2,4 nm fest. Letzteres Resultat stimmt mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten am besten überein.



7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Klärung grundsätzlicher Wachstumsfragen ultradünne YBaCuO-Filme mit einer Dicke unter 10 nm auf den Substraten Al_2O_3 , SrTiO_3 und MgO mit der hochauflösenden Ionenrückstreuung untersucht. Da diese Art der Untersuchungsmethode für die Analyse ultradünner Filme bisher nicht angewandt wurde, konnten zum Teil völlig neue Effekte zum anfänglichen Wachstum und zur Grenzflächenstruktur beobachtet werden. In einigen Fällen wurden ergänzende Röntgenmessungen durchgeführt. Die wesentlichen experimentellen Ergebnisse werden im folgenden noch einmal zusammengefaßt.

Bei der Herstellung von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 wurde von Ohlsén et al. [OHL89] oberhalb einer Depositionstemperatur von ca. 750°C eine Reaktion zwischen Ba und Al beobachtet, die zu einer Degradation der Filme führte. Aber auch eine Senkung der Substrattemperatur auf Werte, bei denen eine Reaktion auszuschließen ist, lieferte im Vergleich zu anderen Substraten relativ schlechte supraleitende Eigenschaften [JES94]. Eine mögliche Ursache für dieses überraschende Resultat könnten Cu-Ausscheidungen sein, die sich bereits in der Nukleationsphase bilden und deshalb dickere (~ 100 nm) Filme vollständig durchdringen. Diese Cu-Ausscheidungen sind auch für Temperaturen über 750°C zu beobachten, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Hudner et al. [HUD93], die von Cu-Agglomerationen in ihren Filmen bei Temperaturen über 750°C berichteten.

Messungen an ultradünnen YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 ergaben, daß es sich bei diesen Ausscheidungen um ein für Al_2O_3 spezifisches Problem handelt. Auf anderen Substraten konnten sie selbst unter identischen Depositionsparametern nicht festgestellt werden. Al_2O_3 begünstigt möglicherweise aufgrund seiner Oberflächeneigenschaften die Bildung von Cu-Keimen und damit von Ausscheidungen. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, daß es mit abnehmender Temperatur zu einer Verringerung der Ausscheidungen kommt. Da jedoch selbst eine Senkung der Depositionstemperatur auf 600°C keine vollständige Vermeidung erbrachte, sind supraleitende Eigenschaften, wie man sie für Filme auf anderen Substraten erhält, bei direkter Deposition auf Al_2O_3 sehr unwahrscheinlich. Dagegen führte ein nur 2,5 nm dicker CeO_2 -Film als Pufferschicht zwischen Al_2O_3 -Substrat und YBaCuO-Film zu einem Verschwinden der Cu-Ausscheidungen. Für die schlechten supraleitenden Eigenschaften von YBaCuO-Filmen auf Al_2O_3 wurde bisher nur die Reaktion zwischen Ba und Al verantwortlich gemacht. Bei Temperaturen unter 750°C kommen als Erklärung aber vermutlich Cu-Ausscheidungen in Betracht. Dies bedeutet, daß selbst durch Senkung der Depositionstemperatur auf Werte, bei denen die Film-Substrat-Reaktion ausbleibt, auf Pufferschichten nicht verzichtet werden kann.

Im Vergleich zu Al_2O_3 konnten auf SrTiO_3 bzw. MgO ultradünne Filme sowohl mit vollständiger und homogener Bedeckung des Substrats als auch mit korrekter Orientierung der Wachstumsrichtung hergestellt werden. Für YBaCuO-Filme auf SrTiO_3 wurde

ein direkter Zusammenhang zwischen der minimalen Ausbeute und der Filmdicke festgestellt. Während sich für Filme mit einer Dicke von 5 nm bzw. 6 nm im Ba-Untergitter eine minimale Ausbeute von 12 % ergab, wurde für 3 nm bzw. 4 nm dicke Filme ein χ_{min} von nur 3 % beobachtet. Daraus konnte auf eine kritische Filmdicke h_c von ca. 4,5 nm geschlossen werden, unterhalb der noch verspanntes und defektfreies, d.h. pseudomorphes Wachstum auftritt. Dagegen war auf MgO nur eine obere Abschätzung von 3,6 nm für pseudomorphes Wachstum möglich. Denn während sich für Filme mit einer Dicke über 3,6 nm eine konstante minimale Ausbeute von 23 % ergab, kam es unterhalb dieser Filmdicke zu einem nahezu vollständigen Verschwinden des Channeling-Effekts. Aufgrund von Röntgenmessungen kann jedoch ein Wert für die kritische Filmdicke h_c auf MgO zwischen 1,2 nm und 2,4 nm angenommen werden, in guter Übereinstimmung mit dem von Terashima et al. [TER89] aus RHEED-Messungen gefundenen Wert von ca. 1,2 nm.

Für die Herstellung von Schichtpaketen ist neben der kristallinen Qualität vor allem die Oberflächenbeschaffenheit von großem Interesse. Für die hier „ex-situ“ untersuchten Filme auf SrTiO₃ und MgO ergab sich eine geschädigte Oberflächenschicht der Dicke von ca. 0,6 nm, d.h. einer halben Einheitszelle von YBaCuO in c-Achsenrichtung. Diese war unabhängig von der Aufbewahrungszeit an Atmosphäre und schützte die YBaCuO-Phase vor einer Zersetzung. Da die Zusammensetzung dieser Schicht stöchiometrisch ist, kann man annehmen, daß es sich um amorphes YBaCuO handelt. Messungen an YBaCuO-Filmen, auf die „in-situ“ eine zusätzliche Schutzschicht deponiert wurde, lassen vermuten, daß die amorphe Oberflächenschicht bereits während der Deposition entsteht. Eine endgültige Erklärung ist allerdings nur von „in-situ“-Messungen zu erwarten.

Unterzieht man die YBaCuO-Filme unmittelbar vor der Messung einem Ätzprozeß in einer Br-Methanollösung – einem Verfahren, das zur Herstellung von Barrieren für Tunnelkontakte angewandt wird [GUR89]–, so entsteht an der Oberfläche anstelle der amorphen YBaCuO-Schicht eine nur wenige Zehntel Nanometer dicke Y-Oxidschicht, unter der sich eine perfekte YBaCuO-Oberfläche befindet. Diese beginnt entweder mit einer Ba- oder Cu-Oxid-Sequenz.

Beim Wachstum von YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃ bilden sich auf dem Substrat Inseln in der Höhe einer Einheitszelle, die zunächst lateral zusammenwachsen, bis ab einem Bedeckungsgrad von ca. 90 % die zweite Lage wieder in der Höhe einer Einheitszelle beginnt. Man beobachtet somit Lagenwachstum, wobei die Höhe einer Lage einer YBaCuO-Einheitszelle entspricht. Auch Terashima et al. [TER89] bzw. Pennycook et al. [PEN92] berichteten von diesem Wachstumsverhalten.

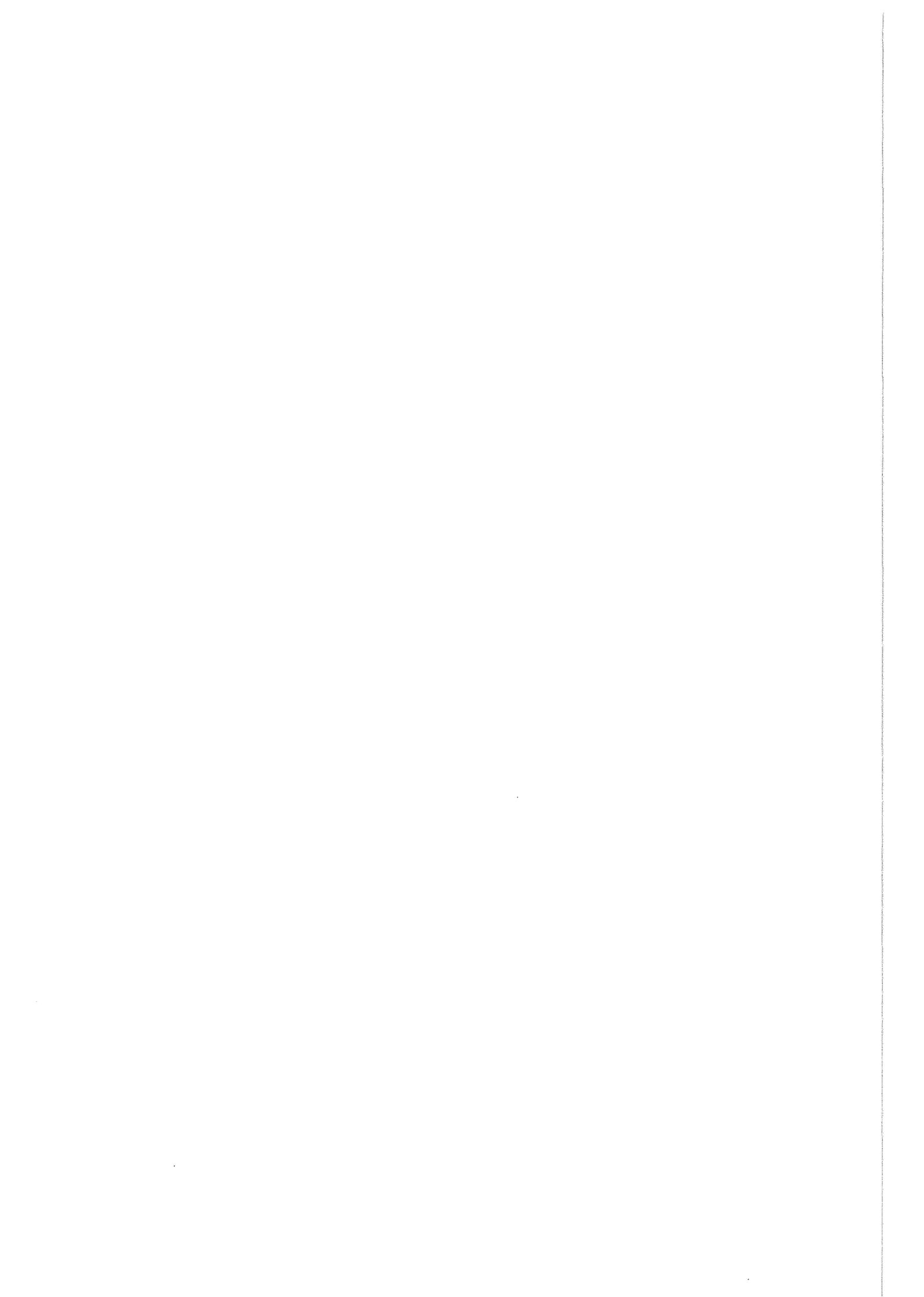
Für Filme auf MgO wurde dagegen ein Wachstum nach Volmer-Weber beobachtet. Bereits ab einer nominellen Filmdicke von 0,8 nm bilden sich einzelne Inseln, die bis zu drei Einheitszellen (3,6 nm) hoch sind. Diese wachsen langsam zusammen, so daß sich erst bei einer nominellen Dicke von ca. 3,6 nm ein homogener und glatter Film ausbildet. Ähnliche Resultate wurden von Streiffer et al. [STR91] veröffentlicht.

Erklären lassen sich diese Ergebnisse durch die unterschiedliche Gitterfehlpassung

für YBaCuO-Filme auf SrTiO₃ bzw. MgO von 2 % bzw. 9 %. Auf SrTiO₃ sind die Verspannungen so gering, daß sich der Film dem Substrat anpaßt. Dies wird durch die verschiedenen kritischen Filmdicken h_c für Filme auf SrTiO₃ und MgO bestätigt. Aus den Messungen folgt ferner, daß auf MgO homogene ultradünne Filme mit einer nominellen Dicke unter 3,6 nm nicht herstellbar sind, da hier keine vollständige Bedeckung des Substrats erreicht wird. Im Gegensatz dazu ist dies für Filme auf SrTiO₃ schon ab einer nominellen Dicke von ca. 1,5 nm möglich. Zu denselben Schlußfolgerungen gelangten Xi et al. [XI89] bzw. Krebs et al. [KRE91] infolge resistiver Messungen an ultradünnen Filmen.

Die Experimente in dieser Arbeit zeigen, daß die hochauflösende Ionenrückstreuung mit einer Tiefenauflösung von ca. 0,5 nm eine wichtige Methode zur Untersuchung ultradünner Filme darstellt. So kann nicht nur die Wachstumsgüte eines Films bestimmt werden, sondern es können gleichzeitig die Oberfläche und die Grenzfläche Film-Substrat untersucht werden. Da mit dieser Methode außerdem die Verteilung der im Film enthaltenen Elemente als Funktion der Tiefe bestimmt wird, ermöglicht die hochauflösende Ionenrückstreuung eine umfassende Charakterisierung ultradünner Filme. Gegenüber anderen Analysemethoden bietet die Ionenrückstreuung zudem den Vorteil, daß sowohl die Dicke des Films als auch der Bedeckungsgrad des Substrats direkt aus den Spektren ermittelt werden kann. Dadurch kann das anfängliche Wachstumsverhalten von Filmen als Funktion der Filmdicke sehr genau untersucht werden.

Mit dieser Methode wurden bisher auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleitung nur das Wachstum ultradünner YBaCuO-Filme studiert ([HUE94a], [HUE94b]). Dabei handelte es sich ausschließlich um „ex-situ“ hergestellte Proben. Interessante Ergebnisse sind auch von Untersuchungen an anderen Systemen wie z.B. BiSrCaCuO zu erwarten. Um Messungen an „in-situ“ deponierten Filmen möglich zu machen, wäre die Ankopplung einer Kathodenzerstäubungsapparatur an die Analysekommer von Vorteil. Dadurch könnte auch eine Aussage über den Entstehungszeitpunkt der an der Oberfläche von YBaCuO beobachteten amorphen Schicht gemacht werden.



Literaturverzeichnis

- [BAC88] P. K. Bachmann, W. Drawl, D. Knight, R. Weimer, and R. F. Messier; in: *Diamond and Diamond-like Material Synthesis*, ed. G. H. Johnson, A. R. Badzian, and M. W. Geis, MRS, Pittsburgh (1988) 99
- [BAN93] Y. Bando, T. Terashima, K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Matsuda, and S. Komiyama; *Ch. J. Phys.* **31** (1993) 903
- [BAU58] E. Bauer; *Z. Kristallogr.* **110** (1958) 372
- [BED86] J. G. Bednorz, K. A. Müller; *Z. Phys.* **B64** (1986) 189
- [BEH93] H. Behner, K. Rührnschopf, W. Rauch, and G. Wedler; *Appl. Surf. Science* **68** (1993) 179
- [BEL90] A. M. T. Bell; *Supercond. Sci. Technol.* **3** (1990) 55
- [BIE84] M. Bienfait, J. L. Seguin, J. Suzanne, E. Lerner, J. Krim, and J. G. Dash; *Phys. Rev.* **B29** (1984) 983
- [CHA90a] C. C. Chang, M. S. Hedge, X. D. Wu, B. Dutta, A. Inam, T. Venkatesan, B. J. Wilkins, and J. B. Wachtman, Jr.; *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 7483
- [CHA90b] K. Char, D. K. Fork, T. H. Geballe, S. S. Laderman, R. C. Taber, R. D. Jacowitz, F. Bridges, G. A. N. Connell, and J. B. Boyce; *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 785
- [CHU78] W. K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet; *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [CHU87] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and Y. Q. Wang; *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405
- [CUC89] A. M. Cucolo, J. M. Valles, Jr., R. C. Dynes, M. Gurvitch, J. M. Phillips, and J. P. Garno; *Physica C* **161** (1989) 351
- [CUC91] A. M. Cucolo, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr., and L. F. Schneemeyer; *Physica C* **179** (1991) 69
- [DEN92] M. W. Denhoff, P. D. Grant, and J. P. McCaffrey; *Can. J. Phys.* **70** (1992) 1124
- [FEL82] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux; *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York (1982)
- [FEL86] L. C. Feldman, J. W. Mayer; *Fundamentals of surface and thin films Analysis*, North-Holland, New York (1986)

- [FEU76] A. Feuerstein, H. Grahmann, S. Kalbitzer, and H. Oetzmann; in: *Ion Beam Surface Layer Analysis*, ed. O. Meyer, G. Linker, F. Käppeler, Plenum Press, New York (1976) 471
- [FOU88] A. Fournel, I. Oujia, J. P. Sorbier, H. Noel, J. C. Levet, M. Potel, and P. Gougeon; *Europhys. Lett.* **6** (1988) 653
- [FRE94] T. Frey, J. Mannhart, E. J. Williams, and J. G. Benorz; *SIS Field Effect Devices*, Research Report, IBM Research Division (1994)
- [GEE88] J. Geerk, X. X. Xi, and G. Linker; *Z. Phys.* **B73** (1988) 329
- [GEE89] J. Geerk, G. Linker, and O. Meyer; *Mat. Science Rep.* **4** (1989) 193
- [GEE91] J. Geerk, R.-L. Wang, H.-C. Li, G. Linker, O. Meyer, F. Ratzel, R. Smithey, and H. Keschtkar; *IEEE Trans. Magn.* **27** (1991) 3085
- [GEM74] D. S. Gemmel; *Reviews of Modern Physics* **46** (1974) 129
- [GIT84] F. T. Gittes, M. Shick; *Phys. Rev.* **B30** (1984) 209
- [GUE94] U. Günther; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [GUR89] M. Gurvitch, J. M. Valles, Jr., A. M. Cucolo, R. G. Dynes, J. P. Garno, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak; *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1008
- [HAL66] N. C. Halder, C. N. J. Wagner; *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 312
- [HAS93] J. Hasen, D. Lederman, and I. K. Schuller; *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1731
- [HAW91] M. Hawley, L. D. Raistrick, J. G. Beery, and R. J. Houlton; *Science* **251** (1991) 1587
- [HIR93] K. Hirata, F. Baudenbacher, H. P. Lang, H.-J. Güntherodt, and H. Kinder; *J. Alloys Compounds* **195** (1993) 105
- [HOS91] A. Hoss; Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [HUD93] J. Hudner; *Superconducting thin films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* , TRITA-FTE Research Report 1993:3, Stockholm (1993)
- [HUE94a] D. Hüttner, U. Günther, O. Meyer, J. Reiner, and G. Linker; *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2863
- [HUE94b] D. Hüttner, O. Meyer, J. Reiner, and G. Linker; accepted by *Appl. Phys. Lett.*
- [JES94] U. Jeschke; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)

- [JON38] F. W. Jones; Proc. Roy. Soc. **166a** (1938) 16
- [KAM90] K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, and K. Hirata; Solid State Ionics **40/41** (1990) 815
- [KAS77] D. Kashchiev, J. P. van der Eerden, and C. van Leeuwen; J. Cryst. Growth **40** (1977) 47
- [KIT93] H. Kittel; Beitrag auf dem III. VDI Statusseminar zur Supraleitungs- und Tieftemperaturtechnik, Potsdam (1993)
- [KIT94] H. Kittel; Beitrag auf dem IV. VDI Statusseminar zur Supraleitungs- und Tieftemperaturtechnik, Weimar (1994)
- [KLU74] H. P. Klug, L. E. Alexander; *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, London (1974)
- [KOP89] K. Kopitzki; *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1989)
- [KRE91] H. U. Krebs, Ch. Krauns, X. Yang, and U. Geyer; Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 2180
- [KRO92] Th. Kröner; Dissertation, Universität Karlsruhe (1992)
- [KRU94] R. Krupke; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [LAT87] D. K. Lathrop, S. E. Russek, and R. A. Burmann; Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 1554
- [LEM94] V. V. Lemanov, and A. L. Kholkin; Phys. Solid State **36** (1994) 841
- [LEW78] B. Lewis, J. C. Anderson; *Nucleation and growth of thin films*, Academic Press, New York (1978)
- [LI89] Q. Li, O. Meyer, X. X. Xi, J. Geerk, and G. Linker; Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 310
- [LIN65] J. Lindhard; Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk **34** (1965) 1
- [LIN93] G. Linker, E. Brecht, J. Geerk, R. Henn, O. Meyer, F. Ratzel, J. Reiner, J. Rimmel, R. Smithey, M. Strikovsky; J. Alloys Compounds **195** (1993) 263
- [LOW90] D. H. Lowndes, D. P. Norton, and J. D. Budai; Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1160
- [MAT75a] J. W. Matthews; *Epitaxial Growth*, Part A, Academic Press, New York (1975)

- [MAT75b] J. W. Matthews; *Epitaxial Growth*, Part B, Academic Press, New York (1975)
- [MEY88] O. Meyer, F. Weschenfelder, X. X. Xi, G. C. Xiong, G. Linker, and J. Geerk; *Nucl. Instr. Meth.* **B35** (1988) 292
- [MOR73] D. V. Morgan; *Channeling*, John Wiley & Sons, London (1973)
- [MUI84] R. J. Muirhead, J. G. Dash, and J. Krim; *Phys. Rev.* **B29** (1984) 5074
- [NAI87] M. Naito, R. H. Hammond, B. Oh, M. R. Hahn, J. W. P. Hsu, P. Rosenthal, A. F. Marshall, M. R. Beasley, T. H. Geballe, and A. Kapitulnik; *J. Mater. Res.* **2** (1987) 713
- [NOR91a] D. P. Norton, D. H. Lowndes, X. -Y. Zheng, S. Zhu, and R. J. Warmack; *Phys. Rev.* **B44** (1991) 9760
- [NOR91b] M. G. Norton and C. B. Carter; *J. Cryst. Growth* **110** (1991) 641
- [OHL89] H. Ohlsén, J. Hudner, and L. Stolt; *J. Less Common Met.* **151** (1989) 317
- [PEN92] S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X. Y. Zheng, and D. J. Lowndes; *Physica* **C202** (1992) 1
- [REI88] K. Reichelt; *Vacuum* **38** (1988) 1083
- [RUL65] W. Ruland; *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 581
- [RUT84] A. Rutscher, H. Deutsch; *Plasmatechnik, Grundlagen und Anwendungen*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien (1984)
- [SCH18] P. Scherrer; *Gött. Nachr.* **2** (1918) 98
- [SCH65] F. R. L. Schoening; *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 975
- [SCH94] P. Schneider; Dissertation, Universität Karlsruhe (1994)
- [SHE94] W. P. Shen, C. Lehane, J. P. Zheng, and H. S. Kwok; *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3175
- [SME82] R. G. Smeenk, R. M. Tromp, H. H. Kersten, A. J. H. Boerboom, and F. W. Saris; *Nucl. Instr. Meth.* **195** (1982) 581
- [STR91] S. K. Streiffer, B. M. Lairson, C. B. Eom, B. M. Clemens, J. C. Bravman, and T. H. Geballe; *Phys. Rev.* **B43** (1991) 13007
- [TAB68] *Int. Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham (1968)

- [TER89] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, Y. Bando, and T. Takada; *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L987
- [TER90] T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, and H. Terauchi; *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2684
- [TER94] N. Terada, C. H. Ahn, D. Lew, Y. Suzuki, K. E. Kihlstrom, K. B. Do, S. B. Arnason, T. H. Geballe, R. H. Hammond, and M. R. Beasley; *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 2581
- [TRI90] J.-M. Triscone, O. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza, and A. D. Kent; *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 804
- [TRO91] R. M. Tromp, M. Copel, M. C. Reuter, M. Horn von Hoegen, and J. Speidell; *Rev. Sci. Instrum.* **62** (1991) 2679
- [TUR76] W. C. Turkenberg, H. H. Kersten, B. G. Colenbrander, A. P. de Jongh, and F. W. Saris; *Nucl. Instr. Meth.* **138** (1976) 271
- [VEN84] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken; *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 399
- [VEN87] J. A. Venables; *Phys. Rev.* **B36** (1987) 4153
- [VEE85] J. F. van der Veen; *Surface Science Reports* **5** (1985) 199
- [WAL94] A. Walkenhorst, M. Schmitt, H. Adrian, and K. Petersen; *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1871
- [WAR68] B. E. Warren; *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company (1968)
- [WAT93] M. Watamori, F. Shoji, Y. Bando, T. Terashima, and K. Oura; *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 42
- [WEN87] G. Wendin; *J. Phys. (Paris) Colloq.* **48** (1987) C9-483
- [WIL49] A. J. C. Wilson; *X-Ray Optics*, Methuen, London (1949) 5
- [XI89] X. X. Xi, J. Geerk, G. Linker, Q. Li, and O. Meyer; *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2367
- [ZAN93] H. W. Zandbergen, J. G. Wen, C. Traeholt, and V. Svetchnikov; *J. Alloys Compounds* **195** (1993) 85
- [ZHE90] J. Q. Zheng, X.K. Wang, M. C. Shih, S. J. Lee, S. Williams, J. So, P. Dutta, J. B. Ketterson, and R. P. H. Chang; *Proc. 2nd. Intl. Conf. on Electronic Mater.* **85** (1990)

- [ZHE92] X.-Y. Zheng, D. H. Lowndes, S. Zhu, J. D. Budai, and R. J. Warmack; *Phys. Rev.* **B45** (1992) 7584
- [ZIE73] J. F. Ziegler and W. K. Chu; *Energy Loss and Backscattering of He Ions in Matter*, IBM Research, RC 4288, Yorktown Heights (1973)
- [ZIE77] J. F. Ziegler; *Helium Stopping Powers and Ranges in all Elements*, Pergamon Press, New York (1977)