



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5923

**Untersuchungen zur
Texturierung von Zirkonoxid-
Schichten auf untexturierter
Unterlage durch die
ionenstrahlunterstützte
Deposition**

**Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen
hoher kritischer Stromdichte auf
Metallsubstraten**

A. Knierim

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Juni 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5923

**Untersuchungen zur Texturierung von Zirkonoxid-Schichten auf
untexturierter Unterlage durch die ionenstrahlunterstützte
Deposition**

-

**Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen hoher kritischer Stromdichte auf
Metallsubstraten**

Andreas Knierim

Institut für Nukleare Festkörperphysik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Untersuchungen zur Texturierung von Zirkonoxid-Schichten auf untexturierter Unterlage durch die Ionenstrahlunterstützte Deposition

-

Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen hoher kritischer Stromdichte auf Metallsubstraten

Mit der Methode der Ionenstrahlunterstützten Deposition (IBAD) wurden Yttrium stabilisierte Zirkondioxid (YSZ) Schichten auf untexturierten (amorphes Quarzglas, polykristallines Metall) und auf einkristallinen Substraten (Saphir) deponiert. Zur gezielten Untersuchung des Wachstums und der Texturierung der mit diesem Depositionsverfahren hergestellten Schichten wurde eine IBAD-Anlage aufgebaut, die es gestattet, die entscheidenden Depositionsparameter Druck, Temperatur, Beschleunigungsstrom, Depositionsrate (I/A-Verhältnis), Beschleunigungsspannung der Beschleunigung und Beschleunigungswinkel unabhängig voneinander messen und regeln zu können. Daneben erfolgten YSZ-Beschichtungen durch Kathodenzerstäubung mit einem invertierten Zylindermagnetron und mit Hilfe von Ionenstrahlzerstäubung eines planaren Targets ohne gleichzeitigen Beschuss des Substrates, um die Auswirkungen verschiedener Beschichtungsmethoden auf das Schichtwachstum vergleichen zu können. Durch systematische Variation und Optimierung der einzelnen Beschussparameter ist es gelungen, biaxial texturierte YSZ-Schichten mit Kalziumfluoridstruktur auch auf untexturierten Substraten mit hoher Texturgüte herzustellen. Die biaxial texturierten YSZ-Pufferschichten auf Metallsubstraten dienen dann als Grundlage für die epitaktische Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen. Die dabei beobachtete Verbesserung der Texturgüte gegenüber der basierenden YSZ-Schicht konnte mit Hilfe von oberflächensensitiven Röntgenbeugungsanalysen unter streifendem Einfall des Röntgenstrahles eindeutig auf eine mit steigender Schichtdicke besser werdende Textur der YSZ-Pufferschicht zurückgeführt werden. Diese Schichtdickenabhängigkeit der Textur ist nur beim IBAD-Verfahren zu beobachten und kann mit einer Selektion der aufwachsenden Körner infolge des Ionenbeschusses während des Schichtwachstums erklärt werden.

Durch die Herstellung von ausreichend dicken YSZ-Schichten ($d > 1,5 \mu\text{m}$) konnte die Textur soweit verbessert werden, daß die darauf deponierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme $\Delta\omega$ -Werte um $1,5^\circ$ und $\Delta\phi$ -Werte um 7° zeigten. Transportstrommessungen (4-Punkt-Methode) an derartigen Filmen auf polykristallinen Metallsubstraten ergaben reproduzierbar kritische Stromdichten von über 10^6 A/cm^2 bei 77 K.

Investigations of Texturing of Zirconia Layers on Untextured Substrates by Ion Beam Assisted Deposition

-

Fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Thin Films with High Critical Current Densities on Metallic Substrates

Cubic yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films were grown by ion beam assisted deposition (IBAD) on untextured substrates (amorphous quartz, polycrystalline stainless steel) and on sapphire single crystals. For the investigation of growth and texture of the YSZ-films grown by IBAD a deposition chamber was built which allows independent control of all crucial deposition parameters such as pressure, substrate temperature, ion beam current, deposition rate (I/A-ratio), ion beam voltage, and angle of ion incidence. Additionally the effect of different deposition techniques on texture and growth of YSZ-layers was investigated. For comparison YSZ was also deposited by sputtering with an inverted cylindrical magnetron and by ion beam sputtering from a planar target without simultaneous bombardment of the substrate. After systematic variation and optimization of the deposition parameters during IBAD it was possible to deposit biaxially textured YSZ-layers (CaF_2 -structure) even on untextured substrates with high quality of texture. On these biaxial aligned YSZ-layers on stainless steel substrates $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films were deposited epitaxially. Thereby a significantly improvement of the texture distribution widths of the postdeposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films was observed by surface sensitive X-ray diffraction analysis under grazing incidence. This observation could be attributed to an improvement of YSZ texture with increasing layer thickness due to an ion induced selection of the growing YSZ grains by an inhomogeneous ion Channelling along different crystallographic orientations.

On polycrystalline metallic substrates covered with YSZ-buffer layers of sufficient thickness and therefore improved texture quality it was possible to deposit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films with texture distribution widths of $\Delta\omega \approx 1,5^\circ$ and $\Delta\phi \approx 7^\circ$. Due to the high quality of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ texture critical current densities of more than 10^6 A/cm^2 at 77 K could be determined from I - V curves measured in persistent current mode (4-point method).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen des Wachstums dünner Filme	3
2.1	Nukleation, Keimbildung	3
2.2	Erzeugung von Vorzugsorientierungen (Texturen) in dünnen Filmen	4
2.2.1	Definition der Texturen	4
2.2.2	Erzeugung uniaxialer Texturen auf untexturierten Substraten	5
2.2.3	Erzeugung biaxialer Texturen	7
	a) Epitaxie	7
	b) Texturierung durch niederenergetischen Ionenbeschuß eines Filmes	8
2.3	Zerstäubung von Einkristallen und dünnen Filmen	10
2.3.1	Shadowing	11
2.3.2	Channeling	11
2.3.3	Berechnung der kritischen Winkel für Channeling bei YSZ-Einkristallen	12
3	Filmherstellung	14
3.1	Schichtherstellung unter gleichzeitigem Ionenbeschuß (IBAD)	14
3.1.1	Allgemeine Beschreibung des IBAD-Verfahrens	14
3.1.2	Die IBAD-Anlage	16
3.1.3	Durchführung der Beschichtungen in der IBAD-Anlage	25
3.2	Filmherstellung durch Kathodenzerstäubung (Sputtern)	26
3.2.1	Hochfrequenz-Sputtern von YSZ-Schichten	26
3.2.2	DC-Sputtern von YBaCuO-Filmen	27
3.3	Laserablation von YBaCuO-Filmen	27
4	Eingesetzte Charakterisierungsmethoden	28
4.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen	28
4.1.1	Grundlagen	28
4.1.2	Diffraktometer	28
4.1.3	Beugungsuntersuchungen	28
4.1.4	Definition der Meßgrößen für YBaCuO und YSZ	33
4.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	34
4.3	Rutherford-Rückstreuung	34
4.3.1	Experiment	34
4.3.2	Elementanalyse	34
4.3.3	Schichtdickenbestimmung	35

4.4	Kraftmikroskopie (AFM)	37
4.5	Charakterisierung der Supraleitung	38
4.5.1	Induktive T_c -Bestimmung	38
4.5.2	Messung der kritischen Stromdichte und Strukturierung	39
4.5.3	Resistive T_c -Bestimmung	40
5	Verwendete Materialien, Materialkenngrößen	41
5.1	Substrate	41
5.2	YSZ	42
5.3	YBaCuO	43
6	Ergebnisse	44
6.1	Einfluß der Depositionsparameter auf die Textur von YSZ-Schichten (senkrechter Beschuß)	44
6.1.1	Änderung der Beschußleistung bei senkrechtem Einfall ($\alpha_S = 0^\circ$)	44
6.1.2	Diskussion der Ergebnisse aus der Variation der Beschußparameter	49
6.1.3	Einfluß der Substrattemperatur und des Druckes auf das Wachstum von YSZ-Schichten	53
6.1.4	Diskussion der Temperatur- und Druckabhängigkeit des Wachstums von YSZ-Schichten	60
6.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse unter senkrechtem Beschuß	62
6.2	Einfluß des Beschußwinkels α_S auf das Wachstum von YSZ-Schichten	63
6.2.1	Variation des Beschußwinkels und der Beschußleistung	63
6.2.2	Diskussion der Ergebnisse unter schrägem Beschuß	68
6.3	YBaCuO-Filme	72
6.3.1	YBaCuO-Filme auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallsubstraten	72
6.3.2	YBaCuO-Filme auf biaxial texturierten YSZ-Pufferschichten	76
6.3.3	Einfluß der YSZ-Schichtdicke auf die biaxiale Textur von YBaCuO-Filmen	83
6.3.4	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	89
6.4	Ausblick und Bewertung des IBAD-Verfahrens zur Erzeugung von YBaCuO-Filmen im Hinblick auf eine technische Anwendung	91
7	Zusammenfassung	94
	Literaturverzeichnis	99

1 Einleitung

Die hohen kritischen Stromdichten (j_c) von Hochtemperatursupraleitern (HTSL) bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) sind von großem technischen Interesse. Durch den Einsatz von HTSL als Leistungskabel oder für den Bau von Hochfeldmagneten, wie sie für zukünftige Fusionsprojekte, Teilchenbeschleuniger oder auch in der Medizintechnik und Materialforschung benötigt werden, könnten erhebliche Einsparungen an elektrischer Energie beim Betrieb derartiger Anlagen erreicht werden.

Eine Entwicklung von technisch einsetzbaren, elektrischen Leitern aus den verschiedenen HTSL-Verbindungen, wie dies z. B. für die metallischen NbTi oder Nb₃Sn Verbindungen gelang, konnte bisher jedoch nicht realisiert werden. Die Gründe dafür sind die schlechte plastische Verformbarkeit der HTSL und die starke Reduktion der kritischen Stromdichten, wenn Großwinkelkorngrenzen in den Materialien vorhanden sind. Je nach Typ der HTSL-Verbindungen (basierend auf Bi-, Tl-, oder Y) ergaben sich verschiedene Ansätze zur Entwicklung von Produktionsverfahren für die Herstellung flexibler HTSL-Drähte. Den größten Erfolg hatte man bisher mit dem OPIT (oxide powder in tube)-Verfahren, mit dem supraleitende Bänder bis zu 1000 m Länge unter Verwendung einer Bi-Verbindung erreicht werden konnten [Flü96]. Doch der große Nachteil der Bi- und Tl-Verbindungen ist ihr niedriges Irreversibilitätsfeld (B_{irr}) bei 77 K, welches ihren Einsatz in Hochfeld- und Hochstromanwendungen auf niedrigere Temperaturen beschränkt. Demgegenüber ist es bei der YBa₂Cu₃O₇ (YBaCuO-) Verbindung nicht gelungen, durch die Anwendung des OPIT-Verfahrens die Ausbildung von Großwinkelkorngrenzen zu vermeiden.

Gerade die YBaCuO-Verbindung ist aber für technische Anwendungen besonders interessant, da durch die epitaktische Deposition dieses Materials auf einkristallinen Substraten die höchsten kritischen Stromdichten der HTSL bei 77 K erreicht werden konnten (z. B. [Rie96]). Zudem besitzt YBaCuO ein hohes Irreversibilitätsfeld bei 77 K, weshalb es für eine technische Anwendung als elektrischer Leiter besonders geeignet erscheint. Für die Herstellung von flexiblen, supraleitenden Bändern indes sind die einkristallinen Substrate nicht geeignet. Deshalb hat man zunächst versucht, YBaCuO Filme mit hohen kritischen Stromdichten auf flexiblen und kostengünstigen Trägermaterialien (z. B. Metallen) abzuscheiden. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, daß bei den hohen Depositionstemperaturen, die zur Erzielung eines kristallinen YBaCuO-Wachstums notwendig sind, Reaktionen mit der metallischen Unterlage durch Diffusion auftreten, die dazu führen, daß keine Supraleitung mehr beobachtet werden kann [Yam89]. Daraufhin wurden Pufferschichten als Diffusionsbarrieren eingesetzt [Rus90], [Nar90]. Als Materialien eigneten sich vor allem jene, die auch schon zur Herstellung von epitaktischen YBaCuO-Filmen als Einkristallsubstrate verwendet wurden (z. B. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid; YSZ). Obwohl durch diese Maßnahme die Reaktionen mit der Metallunterlage vermieden werden konnten, waren lediglich kritische Stromdichten zu erzielen, die bis zu drei Größenordnungen unter den Ergebnissen auf den einkristallinen Substraten lagen. Strukturuntersuchungen ergaben, daß die niedrige Stromkapazität auf den Einfluß von Großwinkelkorngrenzen zurückzuführen war [Rea91]. Die Korngrenzen in diesen YBaCuO-Filmen entstanden durch die epitaktische Deposition auf einer polykristallinen Unterlage. Dabei wächst auf jedem Substratkorn epitaktisch, d. h. unter Beibehaltung der vorgegebenen Orientierung ein YBaCuO-Korn, wodurch der aufwachsende Film die Korngrenzen der Unterlage kopiert. Diese j_c -limitierenden Korngrenzen sind nur dann zu vermeiden, wenn es möglich ist, biaxial orientierte Filme, das sind Filme, deren Körner alle die gleiche Aus-

richtung sowohl in der Substratebene als auch senkrecht dazu besitzen (biaxiale Textur), auf untexturierten Materialien abzuscheiden.

Eine Möglichkeit dieses Ziel zu erreichen, ist die Anwendung eines speziellen Ionenstrahlverfahrens zur Deposition, wobei der aufwachsende Film mit einem niederenergetischen Ionenstrahl beschossen wird. Nach den Beobachtungen von Yu et al. [Yu85] bildete sich nämlich in Metallfilmen, die während des Wachstums unter schrägem Winkel beschossen wurden, eine biaxiale Textur aus, die ohne Ionenbeschuss nicht festzustellen war. Diese Untersuchungen gaben Anlaß dazu, das Verfahren der Ionenstrahlunterstützten Beschichtung (Ion Beam Assisted Deposition = IBAD) auf die Deposition der Pufferschichten anzuwenden. Erste Resultate belegten, daß durch die epitaktische Deposition von YBaCuO-Filmen auf YSZ-Pufferschichten, die durch IBAD biaxial texturiert auf untexturierten Metallsubstraten aufwuchsen, in den YBaCuO-Filmen ebenfalls eine biaxiale Textur beobachtet werden konnte, wodurch kritische Stromdichten um $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ zu erreichen waren [Iij92].

Da die biaxiale Texturierung während der Deposition unter Ionenbeschuss noch weitgehend ungeklärt ist, ergab sich der Anlaß für die vorliegende Arbeit aus der Frage, ob durch eine systematische Untersuchung des Texturierungsprozesses eine weitere Steigerung der kritischen Stromdichten $j_c(77\text{K})$ von YBaCuO-Filmen bis hin zu den auf einkristallinen Substraten möglichen Werten um $5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ zu erreichen ist. Dazu wurde eine Ionenstrahldepositionsanlage konstruiert und aufgebaut, die es erlaubt, durch die unabhängige Regelung möglichst vieler Depositionsparameter die Ursache für die Schichttexturierung durch IBAD mit Hilfe von systematischen Depositionsexperimenten zu erforschen. Diese Untersuchungen wurden vorwiegend mit YSZ als Puffermaterial durchgeführt, um eine gute Vergleichbarkeit mit Resultaten anderer Experimentatoren (z. B. [Iij93]) zu gewährleisten. Ein zusätzlicher Aspekt dieser Arbeit ist, aus den Ergebnissen der systematischen Analysen mögliche Ansatzpunkte für eine Vereinfachung der Herstellung von texturierten Pufferschichten im Hinblick auf die technische Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Herstellung von YBaCuO-Bändern abzuleiten.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst einige grundlegende Prozesse des Schicht- und des Kristallwachstums geschildert, die insbesondere für das Verständnis der Ausbildung von Vorzugstexturen durch den Ionenbeschuss einer aufwachsenden Schicht von Bedeutung sind. Bei der anschließenden Vorstellung des IBAD-Verfahrens wird speziell auf die Besonderheiten der hierzu errichteten IBAD-Anlage eingegangen. Danach erfolgt eine Beschreibung sowohl der Vorgehensweise zur Herstellung der IBAD-Filme als auch der Deposition von YBaCuO-Filmen mit Laserablation und Kathodenzerstäubung. Die grundlegenden Ausführungen dieser Arbeit werden mit einem kurzen Abriss über die zur Charakterisierung der hergestellten Proben eingesetzten Methoden beendet. Im Ergebniskapitel werden zunächst die durch Ionenbeschuss während des Wachstums von YSZ-Schichten induzierten strukturellen Veränderungen vorgestellt und diskutiert. Nachfolgend werden die YBaCuO-Filme, die auf optimierten YSZ-Pufferschichten deponiert wurden, charakterisiert und deren Eigenschaften in Bezug auf die Qualität der Pufferschichten diskutiert. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse mit Arbeiten anderer Gruppen, zusammen mit einer Bewertung des Verfahrens im Hinblick auf einen industriellen Einsatz zur Herstellung von YBaCuO-Filmen auf Metallbändern.

2 Wachstum und Zerstäubung dünner Filme

Als Basis für die Interpretation der Beschichtungsexperimente, die zur Klärung des Texturierungsprozesses von dünnen Filmen durch IBAD in Kapitel 6 diskutiert werden, sind in dem nachfolgenden Kapitel einige grundlegende Prozesse der Nukleation und des Wachstums von dünnen Schichten zusammengefaßt. Dabei wird im besonderen auf die Ausbildung von Vorzugsorientierungen beim Filmwachstum eingegangen. Nach einer Definition der Texturen werden verschiedene Erzeugungsmechanismen von Texturen in dünnen Filmen vorgestellt und diskutiert. Abschließend wird auf die Zerstäubung von einkristallinem Material (Filme, Einkristalle) eingegangen, da dieser Prozeß für die Ausbildung der beobachteten biaxialen Texturen durch IBAD bedeutend ist.

2.1 Nukleation, Keimbildung

Die Erzeugung dünner Filme mit Hilfe von Zerstäubungs- oder Aufdampfprozessen geschieht durch eine Kondensation des Materials aus einer Gasphase in evakuierten Reaktoren. Erfolgt die Abscheidung auf bereits kondensiertes Material oder auf ein Substrat, welches aus dem zu kondensierenden Material besteht, dann reicht es thermodynamisch gesehen aus, daß bei gegebener Temperatur der Partialdruck in der Gasphase gleich dem Dampfdruck der entstehenden Phase ist. In der Regel erfolgt die Deposition jedoch auf Substraten, die eine andere chemische Zusammensetzung aufweisen als der abzuscheidende Film. Die Tatsache, daß in diesem Fall die Atome der Sustratoberfläche und die des Filmes unterschiedliche chemische Potentiale besitzen, erschwert die Kondensation. Um dennoch eine Abscheidung auf das Substrat zu erreichen, muß je nach Bindungsverhältnissen eine hohe Übersättigung in der Gasphase eingestellt werden.

Atomare Beschreibung von Kondensation und Nukleation

Betrachtet man die energetischen Verhältnisse bei der Beschichtung eines Substrates durch Zerstäubung eines Targets, zum Beispiel durch niederenergetischen Ionenbeschuß, so treffen die Atome aus der Gasphase mit der Energie einiger eV (größer als kT_S) auf die Substratoberfläche, wobei T_S die Substrattemperatur und k die Boltzmannkonstante angibt. Damit ein solches Teilchen auf der Oberfläche adsorbiert, muß es Gelegenheit haben, seine Energie abzugeben. Dabei wird davon ausgegangen, daß das Atom solange auf der Oberfläche diffundieren wird, bis es entweder eine günstige Stelle findet, an der es durch Kondensation seine Restenergie abgeben kann (Thermalisierung) oder wieder desorbiert.

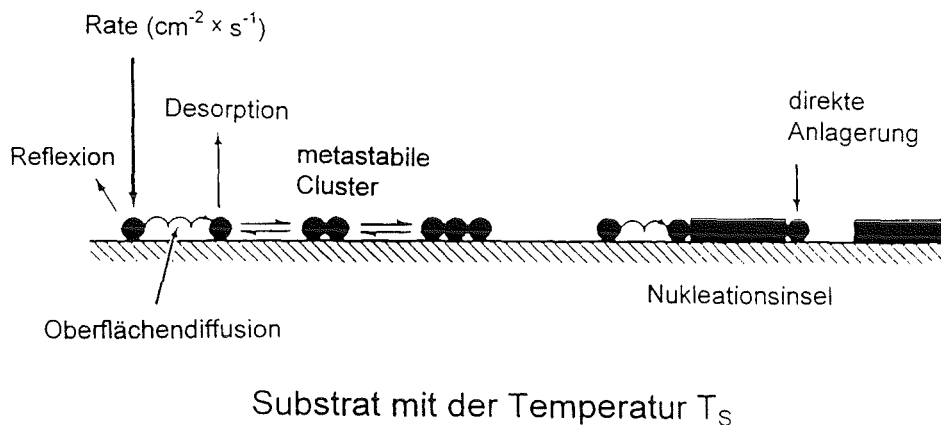


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der möglichen Prozesse an der Substratoberfläche während des anfänglichen Filmwachstums (nach [Bun94]).

In Abbildung 2.1 sind die möglichen Prozesse beim Auftreffen von Gasatomen auf die Substratoberfläche dargestellt. Für Teilchen, die eine sehr hohe Energie besitzen, ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß sie an der Substratoberfläche reflektiert werden. Bei Atomen, die mit niedrigerer Energie aus der Gasphase auf die Substratoberfläche auftreffen, sind Thermalisierungsprozesse wahrscheinlicher. Das auf der Oberfläche diffundierende Atom, kann sich durch Anlagerung weiterer Atome zu sogenannten Clustern verbinden. Durch die größere Stabilität der Cluster gegenüber einzelnen Atomen, wird zwar die Verweilzeit der Atome durch eine erniedrigte Desorptionsrate erhöht, aber dennoch kann es während der diffusen Bewegung dieser metastabilen Cluster auf der Oberfläche wieder zu einer Dissoziation oder gar einer kollektiven Desorption kommen. Erst wenn sich weitere Atome oder Cluster an bereits bestehende Cluster anlagern, können stabile Nukleationskeime gebildet werden. Eine weitere Anlagerung von einzelnen Atomen oder Clustern führt zur Ausbildung von Nukleationsinseln, die bei weiterem Wachstum durch Verschmelzung zu einer vollständigen Bedeckung des Substrates führen und damit zu einem Wachstum des Filmes (Abb. 2.2).

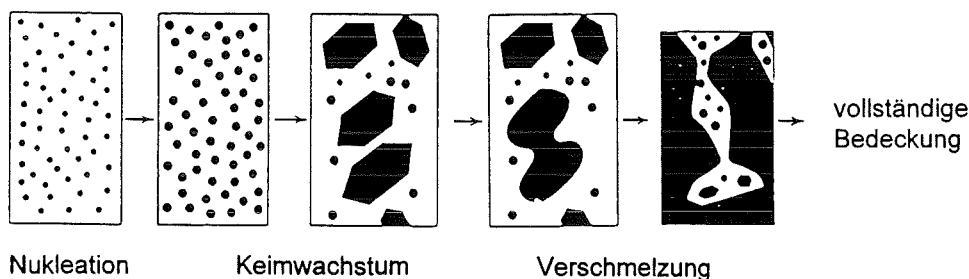


Abb. 2.2: Schematische Darstellung von Nukleation und Inselwachstum im frühen Stadium des Filmwachstums (nach [Bun94]).

Je nach der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den auftreffenden Atomen aus der Gasphase überwiegen bei der Deposition Adhäsions- oder Kohäsionskräfte. Bei hohen Adhäsionskräften wird die Adsorption der Gasatome erleichtert, wodurch auch bei niedriger Übersättigung der Gasphase, das heißt niedriger Depositionsrate, ein Filmwachstum erreicht werden kann. Überwiegen jedoch die Kohäsionskräfte, so ist eine vollständig bedeckende Filmdeposition nur durch eine erhöhte Anzahl von auftreffenden Atomen aus der Gasphase (erhöhte Depositionsrate) zu erreichen. Dadurch wird eine verstärkte Clusterbildung bewirkt, was wiederum die Clusterdichte auf dem Substrat erhöht und damit auch die Wahrscheinlichkeit, daß sich durch Anlagerung mehrerer Cluster stabile Nukleationskeime bilden können.

2.2 Erzeugung von Vorzugsorientierungen (Texturen) in dünnen Filmen

Die Erzeugung von texturierten Filmen, das heißt von polykristallinen Filmen mit einer Vorzugsorientierung der Kristallite, ist speziell für die Anwendung von YBaCuO-Filmen auf untexturierten Substraten von großer Bedeutung. Wie schon einleitend erwähnt, ist es zur Realisierung von YBaCuO-Filmen hoher kritischer Stromdichte notwendig, texturierte Filme herzustellen. Bevor in diesem Kapitel die dazu einsetzbaren Verfahren diskutiert werden, wird zunächst der Begriff der Textur für den weiteren Verlauf dieser Arbeit genauer definiert.

2.2.1 Definition der Texturen

Zur besseren Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit herzustellenden Filme soll nach Bauer [Bau64] folgende Einteilung der kristallinen Erscheinungsform eines Festkörpers oder Filmes verwendet werden (Abb. 2.3). Neben den beiden Extremfällen des kristallinen Zustandes eines Filmes, dem einkristallinen Zustand und dem ideal polykristallinen Zustand, werden

noch zwei spezielle polykristalline Erscheinungsformen unterschieden. In Abbildung 2.3 sind die einzelnen Fälle schematisch dargestellt.

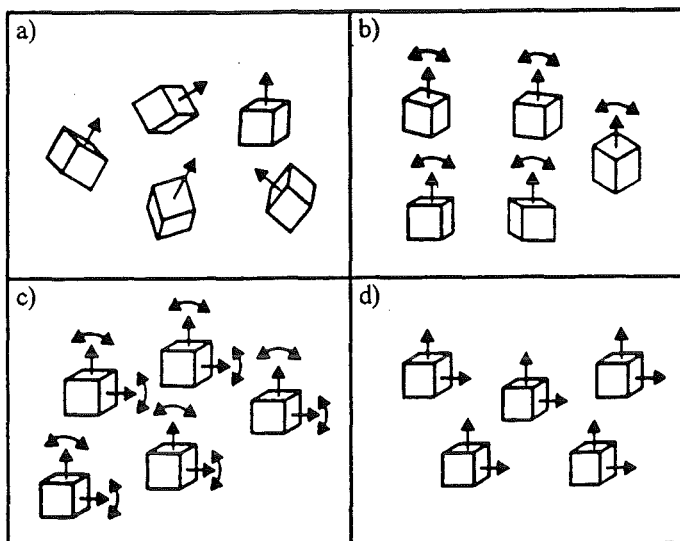


Abb. 2.3:

Charakterisierung der kristallinen Erscheinungsformen eines Filmes nach [Bau64]. a) ideal polykristallin, d. h. statistisch verteilte Kornorientierungen; b) uniaxial texturiert; c) biaxial texturiert und d) einkristallin. Dargestellt ist die Anordnung der Elementarzellen einzelner Körner für die jeweiligen Fälle.

Die ideal polykristalline Textur eines Filmes, dargestellt in Abbildung 2.3a, sei charakterisiert durch eine statistische Verteilung der Kornorientierungen. Die Abbildung 2.3b zeigt eine Textur, bei der alle Körner entlang einer Richtung ausgerichtet sind. In der Regel ist diese Richtung die Wachstumsrichtung eines Filmes senkrecht zur Substratoberfläche. In der Substratebene selbst sind die einzelnen Körner willkürlich angeordnet, weshalb diese Textur als einachsig oder uniaxial bezeichnet wird. Die Qualität der Kornorientierung (der uniaxialen Textur) wird durch die Angabe der mittleren Abweichung aller Körner in Grad (Mosaikbreite, s. Kap. 4.1.3) z. B. aus Röntgen- oder Neutronenbeugungsuntersuchungen charakterisiert. Sind die Körner entlang von zwei Richtungen ausgerichtet (Abb. 2.3c), so spricht man von einer zweiachsigen oder biaxialen Textur. Da hierbei die Kristallite neben der Ausrichtung zur Substratnormalen auch in der Substratebene ausgerichtet sind, bezeichnet man diese Anordnung auch als „In-plane Textur“. Zur Charakterisierung wird dann zusätzlich die Mosaikbreite der Kornausrichtung in der Substratebene angegeben. Zeigt eine Probe sehr geringe mittlere Abweichungen der Kornorientierungen (in der Größenordnung einiger Bogenminuten), wird sie als einkristalline Probe bezeichnet (Abb. 2.3d).

2.2.2 Erzeugung uniaxialer Texturen auf untexturierten Substraten

Im Laufe der Beschichtungsversuche, die in Kapitel 6 vorgestellt werden, hat sich herausgestellt, daß unter bestimmten Depositionsbedingungen reine uniaxiale Texturen der YSZ-Filme auf untexturierten Substraten unabhängig vom Herstellungsverfahren erzeugt werden konnten. Vernachlässigt man die Wechselwirkung des Substrates mit den Schichtatomen, so ist das Wachstum von Nukleationskeimen dünner Filme vergleichbar mit dem Wachstum von Einkristallen unter gleichen Bedingungen. Deshalb wird nachfolgend die Ausbildung von uniaxial orientierten Filmen mit der Ausbildung von bevorzugten Wachstumsorientierungen beim Einkristallwachstum verglichen.

Nach einem phänomenologischen Modell von Hartmann und Perdock [Har55] kann die Ausbildung anisotroper Einkristallformen durch ein bevorzugtes Wachstum entlang bestimmter Kristallrichtungen und deshalb auch auf die Struktur der Elementarzelle zurückgeführt werden. Die Autoren behaupten, daß Atomketten mit unterschiedlicher periodischer Bindung in einem Kristallgitter für das anisotrope Wachstum eines Einkristalls verantwortlich sind.

Ketten unterschiedlicher periodischer Bindung sind z. B. die Zr-O-Ketten im Vergleich zu reinen Zr-Zr Ketten in YSZ. Die Periode einer derartigen Bindung beschreiben sie mit einem charakteristischen PBC (periodic bond chain) -Vektor. Dementsprechend ordnen sie verschiedenen Flächen eines Kristalls unterschiedliche PBC-Vektoren zu. In Abbildung 2.4 ist die Zuordnung der PBC-Vektoren zu einem hypothetischen Kristall angegeben.

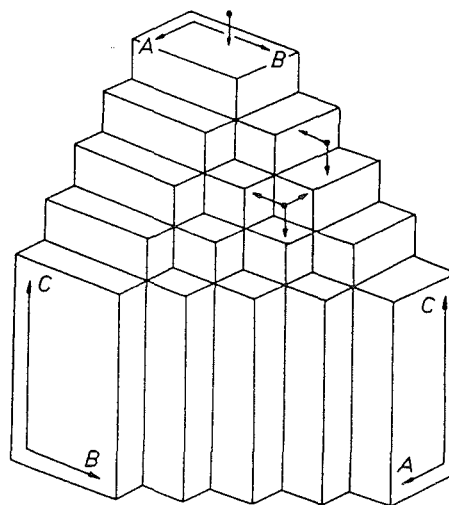


Abb. 2.4:
Hypothetischer Kristall mit 3 PBC-Vektoren (A, B, C). Gezeigt sind die F-Flächen, die S-Flächen und die K-Flächen nach [Har55].

Flache (F) -Flächen sind parallel zu mindestens zwei PBC-Vektoren, während S (stepped) -Flächen nur zu einem PBC-Vektor parallel sind. K (kinked)-Oberflächen hingegen sind zu keinem PBC-Vektor parallel und bieten auf Grund ihrer Erscheinungsform den größten Gewinn an Kondensationsenergie für eine ankommendes Atom, da eine Bindung in drei Richtungen eingegangen werden kann. Das bedeutet, daß K-Flächen am schnellsten wachsen können, während F-Flächen, für deren Wachstum die Anlagerung eines Atoms auf eine vollständig ebene Oberfläche erfolgen muß, am langsamsten wachsen. Folglich wird die Erscheinungsform eines Kristalles bei ausreichender Beweglichkeit der Atome, das heißt hohe Herstellungstemperatur ($T \approx T_S$), von den F-Flächen dominiert werden. Dagegen werden S-Oberflächen weniger stark ausgebildet und K-Flächen je nach Struktur kaum oder gar nicht entstehen. In Abbildung 2.5 sind die charakteristischen Erscheinungsformen von Kristallen mit kubisch flächenzentrierter Elementarzelle dargestellt. Dabei fällt auf, daß sowohl bei der oktaedrischen als auch bei der hexaedrischen Erscheinungsform die ausgebildeten Flächen ausschließlich aus Ebenen niedriger Indizierung gebildet werden.

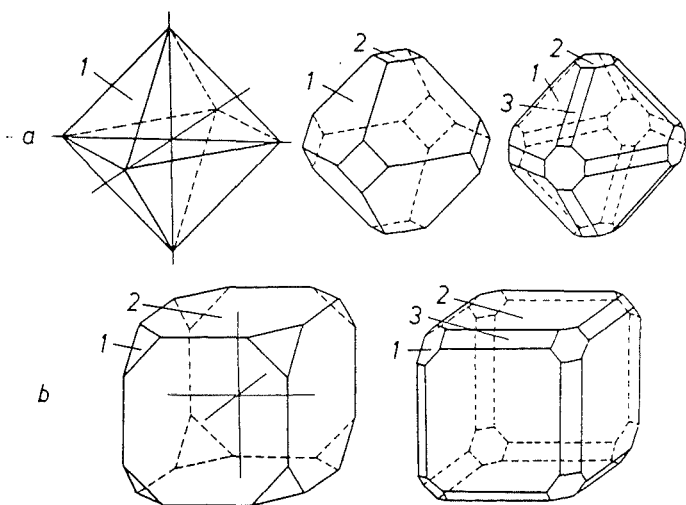


Abb. 2.5:
Charakteristische Erscheinungsformen eines Kristalls mit kubisch flächenzentrierter Struktur und a) oktaedrischer; oder b) hexaedrischer Form [Hon58]. Die Flächen sind F-Flächen. (1) kennzeichnet $\{111\}$; (2) kennzeichnet $\{100\}$ und (3) $\{110\}$.

Die Ebenen niedriger Indizierung zeichnen sich durch eine hohe atomare Dichte aus, weshalb davon ausgegangen werden kann, daß es auf Grund der Bindungsverhältnisse für ein ankommendes Atom energetisch günstiger ist, in dieser Ebene zu kondensieren. Dieser Effekt kann durch hohe Temperaturen gefördert werden, da eine hohe Temperatur eine hohe Beweglichkeit der Adatome impliziert, wodurch eine Kondensation des Atoms an der energetisch günstigsten Stelle wahrscheinlicher wird. Die Ausbildung von bevorzugten Wachstumsrichtungen beim Einkristallwachstum (hohe Temperatur) sind diesen Überlegungen zufolge direkt mit den anisotropen Bindungsverhältnissen der jeweiligen Kristallstruktur verknüpft.

Übersetzt auf das Wachstum von dünnen Schichten bedeutet dies, daß eine Deposition bei hohen Substrattemperaturen (hohe Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche) und einer geringen Übersättigung des Dampfdrucks (geringe Clusterbildung) zu einer bevorzugten Ausbildung von Ebenen hoher atomarer Dichte (F-Flächen) parallel zur Substratoberfläche führen sollte. Wird die Übersättigung erhöht, z. B. durch Erhöhung der Depositionsrate oder die Substrattemperatur abgesenkt, so können auch andere Wachstumsrichtungen mit niedrigerer atomarer Dichte entsprechend den S- und K-Flächen beim Einkristallwachstum auftauchen.

Einkristalle aus dem in dieser Arbeit untersuchten YSZ-Material zeigen bevorzugt F-Flächen, die parallel zu den $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ -Ebenen der Kristallstruktur ausgerichtet sind [Giv91]. Unter Verwendung des oben geschilderten Modells bedeutet dies für die Herstellung von YSZ-Filmen, daß bei ausreichend hoher Depositionstemperatur und niedriger Übersättigung des Dampfdruckes YSZ-Filme mit (100), (111) und (110)-Wachstumsorientierungen auf untexturierten Substraten erwartet werden können. Es ist allerdings zu beachten, daß bisher die Wechselwirkung der Depositions-atome mit den Substrat-atomen nicht berücksichtigt wurde.

2.2.3 Erzeugung biaxialer Texturen

Prinzipiell sind zwei unterschiedliche Erzeugungsmechanismen biaxialer Orientierungen beim Wachstum dünner Filme bekannt, welche nachfolgend erläutert werden. Der erste Mechanismus (a) beruht auf der Kopie einer vorgegebenen geometrischen Matrix durch den aufwachsenden Film, wogegen in dem zweiten Fall (b) eine biaxiale Textur durch einen niederenergetischen Ionenbeschuß während des Filmwachstums aufgeprägt wird.

a) Epitaxie

Das geordnete Übereinanderwachsen zweier Kristalle oder einer Schicht über ein Substrat unter Beibehaltung der Kristallorientierung wird im allgemeinen mit dem Begriff Epitaxie (griech.: epi = über; taxis = Anordnung) bezeichnet. Dabei fungiert die Anordnung der Atome im Kristallgitter der Unterlage als Muster für das Wachstum des darauf deponierten Filmes. Man unterscheidet im wesentlichen zwei Arten der Epitaxie. Bei der Homoepitaxie besteht Schicht und Substrat aus dem gleichen Material. Die Abscheidung des Materials aus der Gasphase bewirkt praktisch ein weiterwachsen des Kristalls, der als Substrat verwendet wurde.

Mit Heteroepitaxie bezeichnet man das geordnete Übereinanderwachsen zweier verschiedener Materialien. Dabei spielen die in den vorigen Kapiteln diskutierten Prozesse der Keimbildung und Bedeckung des Substrates eine große Rolle für die Ausbildung einer einkristallinen Struktur. Demnach ist ein epitaktisches Wachstum vor allem dann zu beobachten, wenn sich Nukleationskeime bilden, die auf Grund ihrer Struktur eine hohe Affinität zur Substratoberfläche aufweisen, also wenn die geometrische Anordnung der Atome des Substrates sehr gut zu der Anordnung der Atome des Nukleationkeimes paßt, so daß sich starke Bindungen aus-

bilden können. Diese starke Bindung führt dazu, daß die freie Energie derartiger Nukleationskeime gegenüber fehlorientierten (geringe Affinität) erniedrigt ist. Die Anlagerung von weiteren Atomen und Nukleationskeimen ist daher thermodynamisch günstiger, was bei hoher Beweglichkeit der adsorbierten Atome auf der Substratoberfläche zur Ausbildung eines orientierten Lagenwachstums führt. Dabei beobachtet man, daß die Orientierung der Schicht um so besser ist, je besser die Abstände der Atompositionen der Substratoberflächenstruktur mit jenen der Schichtstruktur übereinstimmen. Bei größeren Abweichungen entstehen Spannungen, die zur Ausbildung von Gitterbaufehlern (Versetzungen, Leerstellen, Korngrenzen) und anderen Wachstumsorientierungen führen können. Um eine quantifizierte Aussage über die Ähnlichkeit der geometrischen Strukturen und damit der Eignung zweier verschiedener Materialien für ein epitaktisches Wachstum angeben zu können, wird oft das Verhältnis der beiden Gitterparameter (a , b) in der Form

$$m_l = \frac{b-a}{a} \cdot 100\% \quad (1)$$

berechnet. In Übereinstimmung mit Literaturangaben, z. B. [She94], wird m_l (lattice mismatch) in der weiteren Diskussion dieser Arbeit als Gitterfehlpassung bezeichnet.

Bisher wurde nur die biaxiale Texturierung auf bereits texturierter (einkristalliner) Unterlage diskutiert. Es gibt aber auch die Möglichkeit, durch eine geeignete Oberflächenbehandlung des Substrates ein biaxial texturiertes Filmwachstum auf untexturierter Unterlage zu erzeugen. Zum Beispiel werden bei der Graphoepitaxie geometrische Strukturen mechanisch in die Substratoberfläche geritzt, die wiederum als Muster für die Kristallorientierung des aufwachsenden Materials dienen können. Dabei werden die Depositionsbedingungen so gewählt, daß eine uniaxiale Textur in Wachstumsrichtung entstehen kann. Durch die Struktur auf der Substratoberfläche, die als geometrisch regelmäßiges Netz von Oberflächendefekten fungiert, kondensieren die Nukleationskeime vornehmlich an diesen Strukturen und werden dementsprechend orientiert weiterwachsen.

b) Texturierung durch niederenergetischen Ionenbeschuß eines aufwachsenden Filmes

Eine andere Methode, eine biaxiale Textur des Filmmaterials zu erzeugen, ist die ionenstrahlunterstützte Deposition (IBAD = Ion Beam Assisted Deposition). Dabei wird das aus der Gasphase durch Zerstäubung, Aufdampfen oder Laserablation auf dem Substrat abgeschiedene Material unter einem schrägen Winkel zur Substratnormale bei geeigneten Depositionsbedingungen mit einem niederenergetischen Ionenstrahl (einige 100 eV) beschossen. Unter Anwendung dieses Verfahrens beobachteten Yu und Mitarbeiter [Yu85] als erste die Ausbildung einer biaxialen Textur bei der Deposition von dünnen Niob-Filmen. Später konnten Iijima et al. zeigen, daß die Ausbildung der Textur stark vom Einfallswinkel α_s der Ionen auf das Substrat abhängt [Iij93]. Sie stellten fest, daß durch Ar-Ionenbeschuß unter $\alpha_s = 55^\circ$ die beste biaxiale Textur von YSZ-Schichten auf polykristallinen Metallbändern erreicht werden konnte. Der Einfallswinkel α_s ist dabei der Winkel zwischen der Oberflächennormale und der Ioneneinfallrichtung. Diese Definition wird im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten. Da dieses Texturierungsverfahren unabhängig von der Art des Substrates ist, eignet es sich speziell zur Texturierung von dünnen Filmen auf untexturierten (amorphen, polykristallinen) Substraten.

Allerdings ist der Mechanismus, der zur Entstehung der Textur infolge des Ionenbeschusses führt, noch nicht vollständig geklärt. Da die beste Ausrichtung der Kristallite unter einem Beschußwinkel von $\alpha_s = 55^\circ$ erfolgt, basieren die meisten Erklärungsversuche auf dem Effekt, daß die Ionen beim Einfall auf einen Festkörper entlang bestimmter Kristallrichtungen tief in

das Material eindringen können, wodurch die Zerstäubungsrate gegenüber einem unorientierten Ioneneinfall stark herabgesetzt werden kann. Dieser "Channeling"-Effekt wird in Kapitel 2.3 näher erläutert.

Das erste Modell zur Erklärung der Ausbildung von Texturen unter Ionenbeschuss eines aufwachsenden Filmes stammt von Dobrev [Dob82]. Er beobachtete die Ausbildung einer (110)-orientierten Fasertextur bei schrägen Beschuss ($\alpha_s < 20^\circ$) von aufgedampften Silberfilmen mit 10 KeV Ar-Ionen. Da die [110]-Richtung von kubisch flächenzentrierten Materialien eine bevorzugte Channeling-Richtung ist [IBH77], geht er zur Erklärung dieser Beobachtung davon aus, daß Körner des aufwachsenden Filmes, die nicht mit ihrer [110]-Richtung zum Ionenstrahl ausgerichtet sind, bevorzugt zerstäubt werden und zudem infolge von „thermal spikes“ aufschmelzen. Die verbleibenden Körner könnten dann als Saatkörner für die Rekristallisation des aufgeschmolzenen Bereiches dienen. Dazu argumentiert er, daß Ionen, die durch Channeling in einen Kristall eindringen können, ihre Energie weit weg von der Oberfläche oder sogar im Substrat deponieren. Bei Körnern die nicht mit einer „guten“ Channeling-Richtung orientiert sind, wird jedoch die meiste Energie durch Stöße an der Oberfläche an den Kristall übertragen, was bei hoher Beschußleistung zum erwähnten Aufschmelzen führen kann.

Ein anderer Beschreibungsversuch der Texturierung von Filmen durch IBAD wurde von Bradley et al. [Bra86] anhand der IBAD-Präparation dünner Nb-Filme [Yu86] unter großem Beschußwinkel ($\alpha_s = 70^\circ$) der auftreffenden Ar-Ionen (200 eV) formuliert. Die Autoren gehen von einer unterschiedlichen Zerstäubungsrate infolge von Channeling entlang verschiedener kristallographischer Orientierungen aus. Dabei wird angenommen, daß die unterschiedliche Zerstäubungsrate entlang verschiedener Kristallrichtungen ein bevorzugtes Abtragen von Nukleationskeimen bewirkt, die mit einer Kristallorientierung hoher Zerstäubungsrate (schlechtes Channeling) zum Ionenstrahl orientiert sind. In der Folge wachsen ausschließlich jene Körner, die mit der effektivsten Channeling-Richtung zum Ionenstrahl orientiert sind.

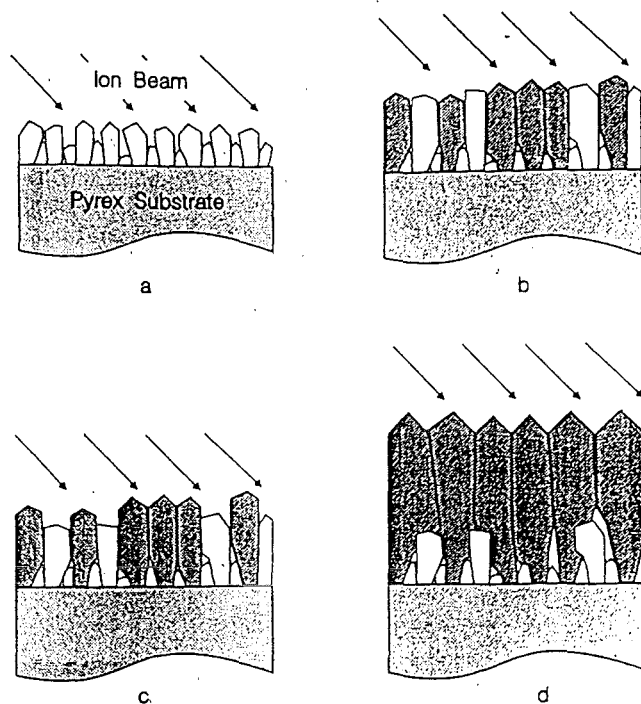


Abb. 2.6:
Schematische Darstellung der biaxialen Texturierung durch IBAD infolge des Abschattungseffektes von schlecht orientierten Körnern. Anfänglich wächst ein polykristalliner Film a).

Körner, die (100)-orientiert sind, wachsen auf Grund der Depositionsbedingungen am schnellsten, während alle anderen Orientierungen überwachsen werden b). Von den (100) orientierten Körnern werden jene im Wachstum bevorzugt, deren (111)-Richtung parallel zum Ionenstrahl orientiert ist c). Die Abschattung aller anderen Körner führt dann zur Ausbildung einer biaxial texturierten Oberflächenstruktur d) (nach [Son93]).

Eine Weiterentwicklung des Modells von Bradley formulierte Sonnenberg et al. nach dem Studium des Wachstums von YSZ-Filmen unter 300 eV Ar-Ionenbeschuss als Funktion des Beschusswinkels [Son93]. Der von diesen Autoren vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Demnach ist für die Ausbildung einer biaxialen Textur nun nicht mehr die vollständige Zerstäubung aller fehlorientierten Körner notwendig, sondern es reicht aus, daß durch die selektive Zerstäubung infolge des Ionen-Channeling einzelne Kristallite beim Wachstum behindert werden. Es wachsen also jene Körner am schnellsten, die mit einer Kristallrichtung zum Ionenstrahl ausgerichtet sind, deren Zerstäubungsrate durch das Channeling am kleinsten ist. Dies bewirkt zusätzlich eine Abschattung schlecht orientierter Körner, wodurch deren Wachstumsgeschwindigkeit weiter verringert wird. Sonnenberg und Mitarbeiter konnten mit Hilfe von Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie zeigen, daß die langsam wachsenden Körner mit steigender Schichtdicke von den gut orientierten Körnern überwachsen werden, bis die Mikrostruktur der Oberfläche des aufwachsenden Filmes vollständig von biaxial texturierten Körnern bestimmt ist.

2.3 Zerstäubung von Einkristallen und einkristallinen Filmen

Wie im vorigen Kapitel bereits erwähnt, wird die in dieser Arbeit untersuchte Texturierung von dünnen Filmen auf untexturierten Substraten mit der Methode des Schichtwachstums unter Ionenbeschuss in der Literatur auf den Channeling-Effekt von niederenergetischen Ionen entlang bestimmter Kristallrichtungen (richtungsabhängige Zerstäubung) zurückgeführt. Aus diesem Grund wird nachfolgend auf die Wechselwirkung von Ionen mit einkristallinen Materialien näher eingegangen.

Treffen energetische Ionen auf eine einkristalline Probe, so kann man unter bestimmten Einfallswinkeln eine stark erniedrigte Zerstäubungsrate beobachten. In Abbildung 2.7 ist dieser Effekt bei Beschuss eines Kupfereinkristalls mit Ar-Ionen als Funktion des Beschusswinkels gezeigt. Im Vergleich dazu ist auch die Zerstäubung eines polykristallinen Kupfertargets (gestrichelte Linie) dargestellt, bei der keine Reduktion bei bestimmten Beschusswinkeln zu beobachten ist.

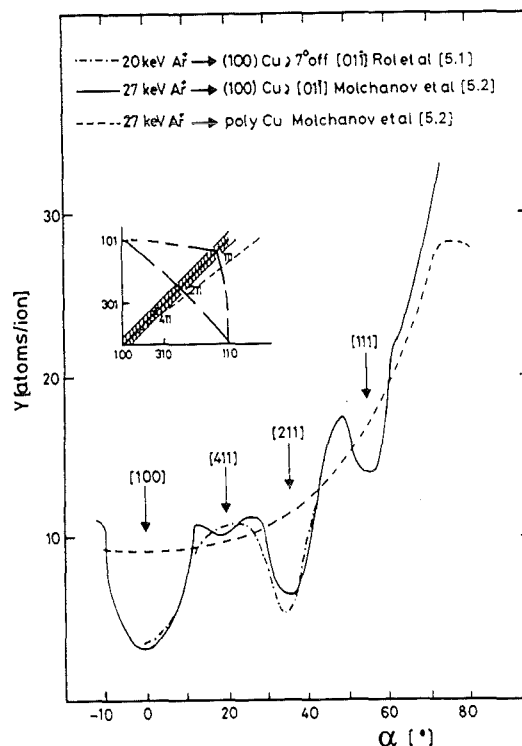


Abb. 2.7:

Zerstäubungsrate (Y) eines Kupfereinkristalls bei Beschuss mit Ar-Ionen der Energie 27 KeV als Funktion des Beschusswinkels. Unter bestimmten Winkeln, die bestimmten Kristallrichtungen zugeordnet wurden, ist eine drastische Reduktion der Zerstäubungsrate zu beobachten, die beim Beschuss eines polykristallinen Materials (gestrichelte Linie) nicht auftritt (aus [Roo81]). Der Anstieg der Zerstäubungsrate mit steigendem Beschusswinkel ist typisch für alle planaren Targets [Beh64].

2.3.1 Shadowing

Bei näherer Betrachtung der Strukturmerkmale eines Einkristalles wird dieser Effekt verständlich. Entlang bestimmter Richtungen sind die Atome nach bestimmter Folge wie in einer Kette aufgereiht. Fällt ein Ionenstrahl parallel zu einer solchen Atomkette auf den Einkristall, so erfahren nur die Oberflächenatome zentrale Stöße der Ionen, die dahinterliegenden Atome werden jedoch von dem ersten Atom abgeschattet. Dieser „Shadowing“-Effekt ist schematisch im linken Teil der Abbildung 2.8 dargestellt. Infolge der Coulombabstoßung zwischen Ion und Atom, erfolgt überwiegend eine Streuung der Ionen in Vorwärtsrichtung, so daß sich ein Schattenkegel ausbildet. Nur wenige Ionen, deren Stoßparameter wesentlich kleiner ist als der Thomas-Fermi-Elektronenabschirmradius, können zentral ein Oberflächenatom treffen und zur Zerstäubung des Kristalles beitragen.

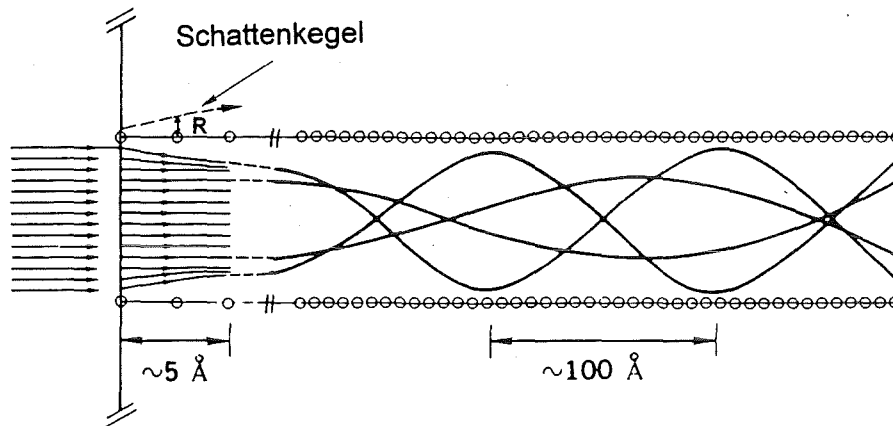


Abb. 2.8:

Schematische Darstellung der Teilchenbewegung beim Ionenbeschuss eines Einkristalls. Im gespreizten Bereich (links im Bild) ist die Ausbildung des Schattenkegels an den Oberflächenatomen dargestellt. Rechts davon sind die Trajektorien der unter kleinem Winkel zu den Atomketten in den Kristall eingedrungenen Ionen gezeigt. Da lediglich Kleinwinkelstreuungen an dem abgeschirmten Potential der Atomrümpfe erfolgen, können die Ionen tief in den Kristall eindringen.

Die Wirkung des Shadowing-Effekts ist um so höher, je größer der Radius R des Schattenkegels am Ort des nächsten Atoms ist. Auf Grund der inversen Abhängigkeit des Radius von der Ionenenergie gemäß [Fel82]

$$R \sim \frac{1}{\sqrt{E_i}} \quad (2)$$

ist gerade für niedrige Ionenenergien ein großer Radius des Schattenkegels zu beobachten.

2.3.2 Channeling

Diejenigen Ionen, deren Stoßparameter größer als der Thomas-Fermi-Abschirmradius ist, erfahren keinen zentralen Stoß mit einem Oberflächenatom und werden infolge des bevorzugt in Vorwärtsrichtung erfolgenden Streuprozesses in den Kristall eindringen. Da die meisten der einfallenden Ionen unter kleinen Winkeln abgelenkt werden (Abb. 2.8), können sie den unter den Oberflächenatomen liegenden Kettenatomen nicht mehr nahe genug kommen, um zentrale Stöße zu erleiden. Dies bewirkt eine Verringerung der Zerstäubungsrate im Vergleich zu Beschußgeometrien, bei denen die Ionen unter einem Winkel auf den Kristall treffen, bei dem sich kein Schattenkegel entlang einer Atomkette ausbilden kann. Die eingedrungenen Ionen erfahren an einer Atomkette eine Summe von korrelierten Kleinwinkelstreuungen am abgeschirmten Coulombpotential der Atome. Hieraus resultiert eine Flugbahn innerhalb eines Kristallkanals (rechter Teil der Abb. 2.8), die näherungsweise mit Streuungen an einem kontinuierlichen Atomketten-Potential $U(r)$ beschrieben werden kann [Lin65]. Voraussetzung für

diesen „Channeling“-Effekt ist jedoch, daß der Winkel zwischen der Ioneneinfallrichtung und der Atomkette kleiner ist als ein energieabhängiger kritischer Winkel ψ_c . Es gilt:

$$E_0 \cdot \psi_c(E_0) \leq U(r_{\min}). \quad (3)$$

Dabei ist E_0 die Energie der auftreffenden Ionen und $U(r_{\min})$ der Wert des Kontinuumpotentials an der Stelle größter Annäherung r_{\min} des Ions an die Atomkette. So lange die transversale Energiekomponente (senkrecht zur Kette) einen kritischen Wert nicht überschreitet, werden die Ionen entlang der Atomketten im Kristall geführt. Je nach Energie haben die Ionen eine unterschiedliche Reichweite. Da in einem perfekten Kristallkanal ein channelndes Ion infolge der Coulombwechselwirkung kontinuierlich Energie verliert, wird ein Ion höherer Energie eine größere Strecke zurücklegen als ein niederenergetisches Ion, bis es seine Energie durch einen zentralen Stoß mit einem Kettenatom abgibt. Andererseits zeigt die Gleichung (3), daß bei höherer Energie ψ_c kleiner ist als für niedrigere Energien. So beträgt zum Beispiel der kritische Winkel für Channeling entlang einer [110] Atomkette eines Cu-Kristalls bei Beschuß mit 50 KeV Ar^+ -Ionen 8 Grad, wogegen für 2 KeV Ionen ein Channeling auch dann noch stattfinden kann, wenn die Einfallrichtung des Ionenstrahles um bis zu 17 Grad von der [110]-Richtung abweicht [Rob81].

Bei fester Energie ist die Reichweite der Ionen im Kristallkanal um so größer, je besser das Potential einer Atomkette als kontinuierliches Potential beschrieben werden kann, das heißt, je kleiner der Abstand der Atome in einer Kette ist. Auch der kritische Winkel ist gemäß Gleichung (3) von der Form des Kontinuumpotentials abhängig. So wurde bei Beschuß mit 20 KeV Ar^+ -Ionen auf Cu-Einkristalle (kubisch flächenzentrierte Struktur) ein kritischer Winkel von $7,7^\circ$ für Channeling entlang der [100]-Richtung gemessen, wogegen ψ_c für die [111]-Richtung nur 5° betrug, gleichzeitig war die Zerstäubungsrate entlang der [100] Richtung niedriger als entlang der [111]-Richtung [Eli72].

Generell wird beobachtet, daß die Reihenfolge der Zerstäubungsraten ($Y_{\text{[hkl]}}$) von Einkristallen entlang bestimmter Kristallrichtungen mit der Reihenfolge der entsprechenden kritischen Winkel für Channeling bei gegebener Ionenenergie übereinstimmt. Für kubisch flächenzentrierte Materialien gilt z. B.: $Y_{\text{[111]}} > Y_{\text{[100]}} > Y_{\text{[110]}}$ und $\psi_{c\text{[111]}} < \psi_{c\text{[100]}} < \psi_{c\text{[110]}}$ [Rob81].

Diese Koinzidenz legt den Schluß nahe, daß die richtungsabhängige Zerstäubung eines einkristallinen Materials mit dem Channeling der auftreffenden Ionen entlang der entsprechenden Kristallrichtungen korreliert ist. Damit kann die Berechnung der kritischen Channeling-Winkel eines Materials dazu verwendet werden, eine qualitative Abschätzung zu geben, welches die Kristallrichtung ist, entlang der die niedrigste Zerstäubungsrate bei Beschuß mit Ionen bestimmter Energie erwartet werden kann [Rob81].

2.3.3 Berechnung der kritischen Winkel für Channeling bei YSZ-Einkristallen

Da es für die niedrigen Ionenenergien, wie sie bei IBAD verwendet werden, keine experimentelle Bestimmung der richtungsabhängigen Zerstäubungsrate gibt, ist es gemäß dem oben aufgestellten Zusammenhang interessant, die charakteristische Größe ψ_c für verschiedene YSZ-Kristallrichtungen zu berechnen, um daraus Rückschlüsse auf die Texturierung von YSZ-Schichten durch IBAD ableiten zu können.

Basierend auf einem empirischen Vorschlag aus [IBH77] für schwere Ionen mit niedriger Energie (KeV), wurde folgender Zusammenhang für die Berechnung der richtungsabhängigen kritischen Winkel verwendet:

$$\psi_c = 4,2 \sqrt{\frac{a}{d} \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{Ed}}} \quad (4)$$

mit: $a = \text{Thomas-Fermi Abschirmlänge nach Firsov [Fir57]}:$

$$a = 0,8853 a_0 (\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^3 \quad (5)$$

$a_0 = 0,528 \text{ \AA}$ (Bohrscher Radius)

d : Atomabstand in der Kette (in \AA)

E : Energie der Ionen (in MeV)

Z_1, Z_2 : Ordnungszahlen der beteiligten Atome, hier z. B.: $Z_1=18$ (Ar), $Z_2=40$ (Zr)

YSZ hat die Kalziumfluoridstruktur (CaF_2), das heißt die Zirkonatome bilden eine kubisch flächenzentrierte Struktur. Jedes Zr-Atom ist dabei von 8 Sauerstoffatomen umgeben, die auf den Ecken eines Kubus angeordnet sind (Kap. 5.2). Die Kristallrichtungen mit kleinstem Atomabstand und demnach größtem kritischen Winkel für Channeling sind die [100], [110] und die [111] Richtung. Dies sind gleichzeitig die Hauptwachstumsrichtungen für Kristalle der CaF_2 -Struktur (s. Kap. 2.2.2). Bei der Berechnung der mittleren Atomabstände d einer potentiellen Channeling-Richtung muß berücksichtigt werden, daß es sich um eine diatomare Struktur handelt [App77]. Danach ergibt sich für die CaF_2 -Struktur folgende Tabelle:

Struktur	Atome / EZ	[100]	[110]	[111]
CaF_2	4 Zr + 8 O	Zr-Kette: $d = a$	Zr-Kette: $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$	Zr-O-Kette 1: $d = \frac{3a}{4}$
		O-Kette: $d = \frac{a}{2}$	O-Kette: $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$	Zr-O-Kette 2: $d = \frac{\sqrt{3}a}{2}$

Entlang der [100] und der [110] Richtung sind jeweils eine reine Zr-Kette und eine reine O-Kette vorhanden, wobei der Atomabstand in der [110]-Richtung für beide Atomsorten gleich ist. Entlang [111] sind ebenfalls zwei verschiedene Atomketten, allerdings mit gemischter Atomfolge (Zr-O-Zr...) und unterschiedlichem Atomabstand vorhanden. Unter Verwendung der Gleichung (4), eines Gitterparameters von $5,12 \text{ \AA}$, den Ordnungszahlen der Elemente Zr und O sowie einer gemittelten Ordnungszahl von $18,7$ für die gemischten Atomketten, erhält man für eine Ionenenergie von 300 eV :

	[100] Zr-Kette	[100] O-Kette	[110] Zr-Kette	[110] O-Kette	[111] 1. Zr-O-Zr	[111] 2. Zr-O-Zr
d	$5,12 \text{ \AA}$	$2,56 \text{ \AA}$	$3,62 \text{ \AA}$	$3,62 \text{ \AA}$	$3,84 \text{ \AA}$	$4,43 \text{ \AA}$
ψ_c	$15,1^\circ$	$19,5^\circ$	$19,6^\circ$	$15,0^\circ$	$16,7^\circ$	$15,0^\circ$

Gemäß den bisherigen Ausführungen dieses Kapitels bedeuten diese Daten, daß die Zerstäubungsrate von YSZ bei Beschuß mit 300 eV Ar-Ionen entlang der [100]- und der [110]-Richtung auf Grund der größeren kritischen Channeling-Winkel kleiner sein sollte als bei einem Ioneneinfall parallel zur [111]-Richtung. Überträgt man die Folgerung dieser Berechnungen auf die Verhältnisse bei der Deposition von YSZ unter niederenergetischem Ar-Ionenbeschuß, so ist zu erwarten, daß die YSZ-Kristallite der IBAD-Schichten bevorzugt mit ihrer [100] oder ihrer [110]-Richtung zum einfallenden Ionenstrahl ausgerichtet sein sollten, da entlang dieser Richtungen die Zerstäubung am kleinsten sein sollte.

3 Filmherstellung

In diesem Kapitel wird zunächst die historische Entwicklung des IBAD-Verfahrens geschildert und anschließend die Anlage beschrieben, die zum Zwecke der systematischen Untersuchungen der biaxialen Texturierung durch IBAD im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und gebaut wurde. Ergänzend wird sowohl auf die Deposition durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) als auch auf die Laserablation von YBaCuO-Filmen eingegangen, da beide Verfahren im Verlauf dieser Arbeit zur Herstellung von YSZ-Schichten und von YBaCuO-Filmen eingesetzt wurden.

3.1 Schichtherstellung unter gleichzeitigem Ionenbeschuß (IBAD)

3.1.1 Allgemeine Beschreibung des IBAD-Verfahrens

Bei diesem Verfahren (Abb. 3.1) wird während der Deposition eines verdampften oder zerstäubten Targetmaterials, der auf einem Substrat aufwachsende Film mit einem unabhängig vom Beschichtungsverfahren regelbaren, niederenergetischen Ionenstrahl beschossen (IBAD). In Abbildung 3.1 sind die beiden gebräuchlichsten Anordnungen dieser Beschichtungstechnik dargestellt [Hir91]. Die Abbildung 3.1a zeigt ein System, bei dem zwei Ionenquellen verwendet werden. Eine Ionenquelle dient zur Zerstäubung des Targets, während die andere Ionenquelle den aufwachsenden Film beschießt. In Abbildung 3.1b erfolgt die Deposition durch Aufdampfen, wobei der niederenergetische Ionenbeschuß der kondensierenden Schicht ebenfalls mit Hilfe einer Ionenquelle realisiert wird. Prinzipiell ist es denkbar, IBAD-Systeme mit allen möglichen Depositionsverfahren aufzubauen. Die Verwendung einer Ionenquelle zur Zerstäubung des Targets hat jedoch verschiedene Vorteile. Gegenüber der Kathodenzerstäubung ist es damit möglich unter besonders reinen Bedingungen im Hochvakuum zu zerstäuben, und gegenüber dem thermischen Verdampfen ist es einfacher, hochschmelzende Materialien wie Oxide oder Nitride zu zerstäuben. Außerdem können je nach Bedarf Edelgasionen oder reaktive Gasarten verwendet werden. Durch den Ionenbeschuß während des Filmwachstums konnten bisher vielfältige Veränderungen von makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften gegenüber unbeschossenen Filmen beobachtet werden, die nachfolgend in einem kurzen Abriß beispielhaft vorgestellt werden.

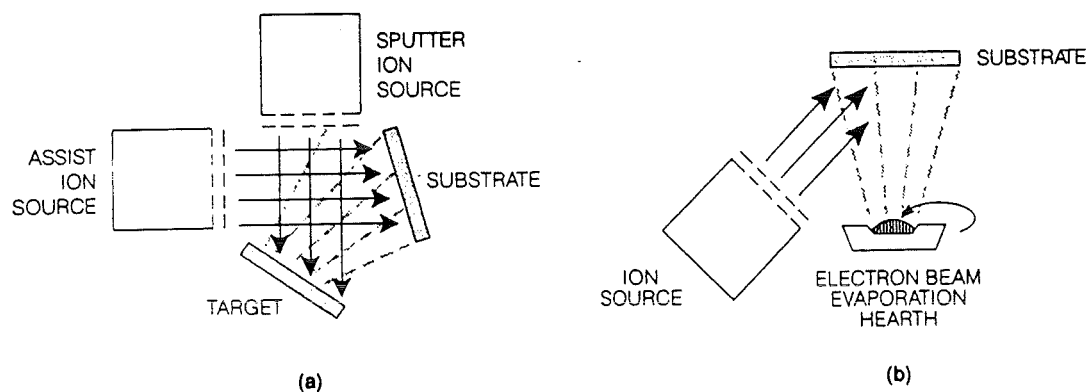


Abb. 3.1:

Skizzen verschiedener IBAD-Anordnungen, die sich im Verfahren der Schichtdeposition unterscheiden.

a) Ionenstrahlzerstäubung, b) Aufdampfen (nach [Hir91]).

Die erste Beschreibung eines IBAD Systems erfolgte durch Weißmantel [Wei76] 1976. Er verwendete dieses Verfahren zur Herstellung von Si_3N_4 -Schichten. Dabei wurde das mit einem Ionenstrahl von einem planaren Siliziumtarget abgetragene Material mit einem N_2 -Ionenstrahl (680 eV) beschossen (Abb. 3.1 a). Am Substrat reagierten die N_2 -Ionen mit den zerstäubten Si-Teilchen und bildeten eine Si_3N_4 -Schicht (reaktive Beschichtung).

Marinov [Mar77] stellte als Folge des Ar^+ Ionenbeschusses mit 1-10 KeV während des Aufdampfens von Silber auf amorphen Kohlenstoff eine Zunahme der mittleren Ag-Kristallisationskeimgröße verbunden mit einer gleichzeitigen Abnahme der Keimanzahl fest. Bei Experimenten mit teilweise abgedecktem Substrat beobachtete er selbst auf der abgedeckten Seite große Nukleationskeime. Daraus schloß er, daß der Ionenbeschuß eine Erhöhung der Mobilität der deponierten Atome zur Folge hat. Die gleiche Begründung, nämlich die durch Ionenbeschuß erhöhte Beweglichkeit der deponierten Atome, verwendeten Esch und Mitarbeiter [Esc95] zur Erklärung der beobachteten erhöhten Anzahl von kleineren Nukleationskeimen bei der Deposition von Pt auf Pt-(111)-Oberflächen als Konsequenz des Ar^+ -Ionenbeschusses (400 eV - 4 keV).

Neben einer höheren Adhäsion zwischen deponierter Schicht und Substrat [Cuo82], [Roy89], verbunden mit einer verbesserten Abriebfestigkeit [Wol90], ist auch eine größere Dichte und ein erhöhter Brechungsindex von Oxiden [Mar84] sowie eine gesteigerte Korrosionsbeständigkeit von Titanitridschichten [Wol91] infolge des Ionenbombardements während der Beschichtung dokumentiert. Darüber hinaus beobachtete man, daß IBAD-Schichten infolge der Einlagerung der Beschußionen in die Filmmatrix unter erhöhten Spannungen stehen, die zur Veränderung der Wachstumsrichtung und der Kristallitformen führen können [Roy91]. Widersprüchliche Aussagen gibt es bezüglich der Auswirkung des Ionenbeschusses auf die Oberflächenrauigkeit der Filme. So berichten Nagai und Mitarbeiter [Nag87] über einen Anstieg der Rauigkeit von Ni-Fe-Metallfilmen auf Glassubstraten mit steigender Beschußionenenergie; dagegen konnten Chason et al. [Cha89] durch den Ionenbeschuß von Germaniumfilmen bei der Deposition auf Silizium eine glattere Oberfläche erzeugen als die des Siliziumsubstrates.

Ein für diese Arbeit sehr bedeutender Effekt, nämlich die Änderung der Wachstumsorientierung durch IBAD, wurde erstmals von Dobrev [Dob82] bei niederenergetischem Ionenbeschuß von Silberfilmen auf Glassubstraten festgestellt. Im Gegensatz zu aufgedampften Filmen zeigten die bombardierten Ag-Filme eine [110] Fasertextur. Die Ausbildung einer ioneninduzierten Vorzugsausrichtung wurde dann auch in anderen hcp- und fcc-Metallfilmen gefunden. Spätere Arbeiten [Yu85], bei denen Niobfilme mit 200 eV Ar^+ -Ionen beschossen wurden haben gezeigt, daß durch Verkippen der Substratnormale zum einfallenden Ionenstrahl auch eine "In-plane"-Textur erreicht werden kann. Diese Folge des Ionenbeschusses aufwachsender Filme konnte danach auch bei verschiedenen anderen Materialien, z. B. Verbindungen (Oxiden [Iij92], [Zhu94] und Nitriden [And89], [Ens94]), beobachtet werden.

In den oben genannten Beispielen und weiteren Untersuchungen zur Modifikation der Materialeigenschaften durch IBAD hat sich herausgestellt, daß bei diesem Verfahren neben bisher bekannten Parametern der Schichtherstellung (Substrattemperatur, Total- und Partialdruck der verwendeten Gase, Oberflächenrauigkeit und Art des Substratmaterials, Depositionsrate) auch die Ionenenergie, das Verhältnis des ankommenden Ionenflusses zum Depositionsfluß der zerstäubten Materie und der Beschußwinkel einen entscheidenden Einfluß auf die Schichteigenschaften haben. Wenn nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Änderung eines einzelnen Parameters nicht auch Änderungen anderer Parameter zur Folge haben könnte, erschwert die Vielzahl von fundamentalen Depositionsparametern die eindeutige Interpretation von Wachstumsmodifikationen infolge des Ionenbeschusses. Aus diesem Grund wurde

bei der im Rahmen dieser Arbeit aufzubauenden IBAD-Anlage darauf Wert gelegt, die wichtigsten Depositionsparameter unabhängig voneinander kontrollieren und regeln zu können.

3.1.2 Die IBAD-Anlage

Anordnung der wichtigsten Bestandteile

Die wesentlichen Komponenten der IBAD-Anlage sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Das IBAD-System ist in einer Hochvakuumkammer installiert und besteht aus zwei identischen HF-Ionenquellen, die nach einem Vorschlag von Weißmantel [Wei76] angeordnet sind. Daneben ist auf der Prinzipskizze noch die Anordnung von Target- (3) und Substrathalter (6), sowie der Ionentrahlneutralisatoren (5), der Depositionsdetektoren (7), des Faraday Bechers (1) und des Strahlmonitores (2) zur Messung des Ionenstromes abgebildet. Das Foto in Abbildung 3.3, auf dem alle wesentlichen Elemente zu sehen sind, gibt einen Eindruck von den geometrischen Verhältnissen im Inneren der Prozesskammer. Die Kennzeichnung der Elemente erfolgte gemäß der Abbildung 3.2.

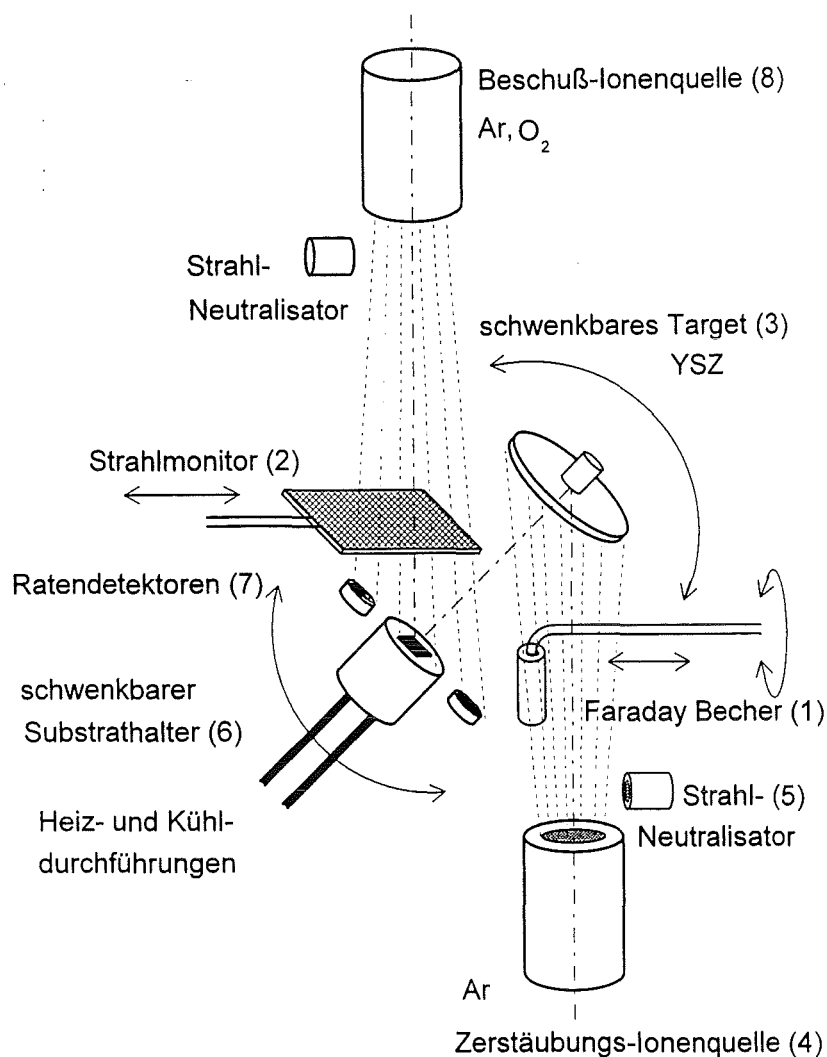


Abb. 3.2:

Prinzipskizze der IBAD-Anlage

Die eine Quelle (4) dient zum Zerstäuben eines planaren Targets (3), die andere Ionenquelle (8) zum niederenergetischen Beschuß der aufwachsenden Schichten auf dem Substrat (6). Im weiteren Verlauf der Ausführungen werden die Quellen dementsprechend als Zerstäubungsquelle bzw. Beschußquelle bezeichnet. Im Gegensatz zu der üblichen Realisierung eines sol-

chen Systems [Har83], [Fis78], wurden die Quellen derart angeordnet, daß sich die Ionenstrahlen nicht kreuzen. Dadurch kann eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Plasmen durch die Coulombwechselwirkung weitgehend ausgeschlossen werden. Gerade bei sehr kleinen Beschleunigungsenergien der Ionen ($eU_B \leq 500 \text{ eV}$), ist bei kreuzenden Strahlen eine gegenseitige Beeinflussung, die zu Richtungsänderungen und undefinierten Verformungen der Ionenstrahlen führen kann, zu erwarten. Dies ist besonders wichtig für den Fall, daß die angestrebte biaxiale Texturierung der aufwachsenden Schichten von der Divergenz des bombardierenden Ionenstrahles abhängen sollte [Bra86].

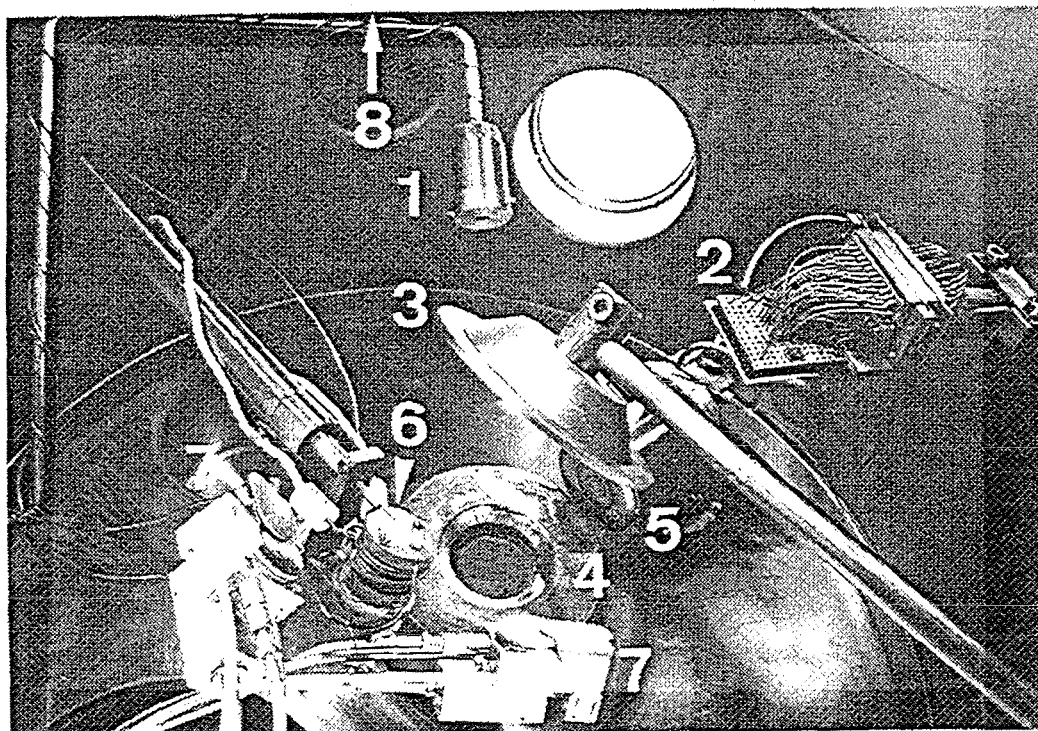


Abb. 3.3:
Einblick in die Prozeßkammer. Die Zahlen kennzeichnen die einzelnen Komponenten und entsprechen den Angaben in Abb. 3.2 und im Text.

Das planare, polykristalline YSZ-Target ($\varnothing 10 \text{ cm}$) mit stöchiometrischer Zusammensetzung (8 mol% Y_2O_3) ist auf einem kühlbaren und schwenkbaren Halter im optimalen Arbeitsabstand von 10 cm über der Zerstäubungsquelle angeordnet (3). Dieser Abstand ist vom Hersteller der Ionenquellen vorgegeben, da die Uniformität der Ionenstrahlen auf diesen Abstand optimiert wurde (s. auch Abb. 3.9). Um eine möglichst hohe Zerstäubungsrate und damit eine hohe Depositionsrate zu erzielen, wurde das Target soweit verkippt, daß Targetnormale und Ioneneinfallrichtung einen Winkel von 65° bilden. Dieser Winkel wurde gewählt, da Untersuchungen der Zerstäubung von polykristallinen, planaren Materialien zufolge bei einem Einfallswinkel zwischen 60° und 70° die höchste Zerstäubungsrate zu beobachten ist [Beh64] (s. auch Abb. 2.7).

Bei der gewählten Anordnung des Substrathalters (6) befindet sich das Substrat im Abstand von 6 cm in Verlängerung der Targetnormale gegenüber dem Targetzentrum (Abb. 3.3). Diese Position ergab sich aus Überlegungen zum Zerstäubungsmechanismus des Targets infolge des Ionenbeschusses. Bei der niederenergetischen Zerstäubung planarer, polykristalliner Materialien mit schweren Ionen wird eine Verteilung des zerstäubten Materials erwartet, deren Symmetrieachse je nach Energie und Einfallswinkel der Ionen wenige Grad (10° - 30°) zur Targetnormale in Vorwärtsrichtung (d. h. in Flugrichtung der auftreffenden Ionen) verkippt ist [Beh64], [Hof91]. Für binäre Targetverbindungen (ein leichtes und ein schweres Element)

konnten Roth und Mitarbeiter zeigen [Rot83], daß bei der Zerstäubung mit 1 keV Ar⁺-Ionen unter einem Einfallswinkel von 70° das Maximum der emittierten Atome beider Elemente unter nahezu gleichem Winkel erscheint. Dieses Emissionsmaximum ist in der Nähe der Targetnormale (Verkipfung < 10° in Richtung der reflektierten Ionen) mit annähernd symmetrischer Winkelverteilung. Dahingegen werden die zerstäubenden Ionen nach der Wechselwirkung mit dem Target im Mittel nach dem Reflexionsgesetz am ebenen Spiegel emittiert, das heißt unter wesentlich größeren Winkeln.

Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen wurde der Substrathalter an einer Stelle positioniert, wo eine ausreichend hohe Depositionsrate zu erwarten ist (gegenüber des Targetzentrums in Verlängerung der Targetnormale), aber ein Beschuß durch reflektierte Ionen vom Target nahezu ausgeschlossen werden kann. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Abstand zwischen Target (3) und Substrat (6) möglichst klein gehalten werden konnte, damit der effektive Raumwinkel, welcher von der Substratoberfläche zum Auffangen der Depositions-atome abgedeckt werden kann, groß ist. Die dadurch erreichte Kompaktheit des gesamten Systems kommt besonders in Abbildung 3.3 zum Ausdruck. Der drehbare (0°-360°) Substrathalter aus Zirkon ist heizbar (max. 850°C) und mit flüssigen oder gasförmigen Mitteln kühlbar. Die Verlängerung der Drehachse liegt in der Substratoberfläche, so daß eine Drehung oder Verkipfung keine Positionsveränderung bewirkt. Die Winkeleinstellung ist durch eine Noniusteilung auf 0,1° genau.

Die zweite Ionenquelle zum Beschuß der aufwachsenden Schichten (8) wurde auf dem Kammerdeckel angeflanscht. Die Austrittsöffnung dieser Quelle befindet sich im Abstand von 17 cm von der Substratoberfläche. Dieser in Bezug zum optimalen Arbeitsabstand von 10 cm relativ große Abstand wurde gewählt, um den Beschuß des Substrates mit stark divergierenden Strahlteilchen möglichst klein zu halten. Während der Beschichtung liegen die Zylinderachsen der beiden Ionenquellen und die Normalen auf Targetzentrum und Substratzentrum in einer Ebene, so daß eine hohe Depositionsrate und ein homogener Beschuß des Substrates erreicht wird. Möglichst nahe an den Austrittsöffnungen der Ionenquellen befindet sich jeweils ein Plasmabrückenneutralisator (5). Aus einer Gasentladung im Neutralisator werden Elektronen in den Ionenstrahl emittiert, wodurch eine Neutralisation erreicht wird und eine Verbreiterung des Strahles durch die gegenseitige Coulombabstoßung der einzelnen Ionen unterdrückt werden kann. Der Einsatz von Ionenquellen und Neutralisatoren ohne Filamentdrähte erlaubt die Verwendung von reaktiven Gasen, womit auch eine Deposition unter hohem Sauerstoffpartialdruck gewährleistet ist.

Pumpsystem und Druckmessung

Die Verwendung von 2 Ionenquellen und 2 Neutralisatoren hat einen hohen Gasanfall (bis zu 30 Standardkubikzentimetern [sccm]) zur Folge, so daß zur Gewährleistung eines Betriebsdruckes, bei dem die mittlere freie Weglänge der Teilchen größer ist als der Abstand Beschuß-Ionenquelle ($\bar{l} = 18\text{cm}$ bei $p_{\text{tot}} = 4 \times 10^{-2}\text{ Pa}$) [WAW82], ein Pumpsystem extrem hoher Saugleistung verwendet werden mußte. Neben einer Turbomolekular-Pumpe mit einem Nenn-Saugvermögen von 500 l/s (N₂-Gas) zur Erreichung des Enddruckes von $1 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ wird während des Betriebes der Ionenquellen eine mit flüssigem Helium betriebene Kryo-Pumpe (2000 l/s; Ar-Gas) eingesetzt. Während des Betriebes der Kryo-Pumpe ist es jedoch nicht mehr möglich, die Anlage zu belüften, ohne einen Feuchtigkeitseinbruch infolge kondensierter Luft zu bekommen. Deshalb befinden sich Substrathalter, Spannungsversorgungen für das Heizsystem und Kühlmitteldurchführungen auf einem Probentransfersystem, das einen schnellen Wechsel der Substrate über eine Vorkammer ermöglicht, ohne daß die Ionenquellen abgeschaltet oder die Kryo-Pumpe regeneriert werden muß. Die Druckmessung dieser Anlage er-

folgt mit einem Reibungsmanometer (MKS Instruments), das gegen die Hochfrequenzeinstrahlungen während des Betriebes der Ionenquellen unempfindlich ist. Die Meßgenauigkeit dieses Gerätes beträgt im Druckbereich zwischen 1 und 1×10^{-4} Pa ungefähr ein Prozent vom Meßwert. In Verbindung mit Gasflußreglern und integrierten Feindosiventilen ist es damit möglich, reproduzierbare Einstellungen von Totaldruck und Sauerstoffpartialdruck zu erreichen. Dies ist um so wichtiger, da die Ionenstromdichte in dem für die Beschichtungen relevanten Druckbereich mit steigendem Gesamtdruck monoton abfällt (Abb. 3.4). Dieses Verhalten ist auf die Änderung der mittleren freien Weglänge der Ar-Ionen zurückzuführen, die, wie bereits erwähnt, gerade bei einem Druck von 0,04 Pa die Größe des Abstandes Beschußquelle-Substrat erreicht.

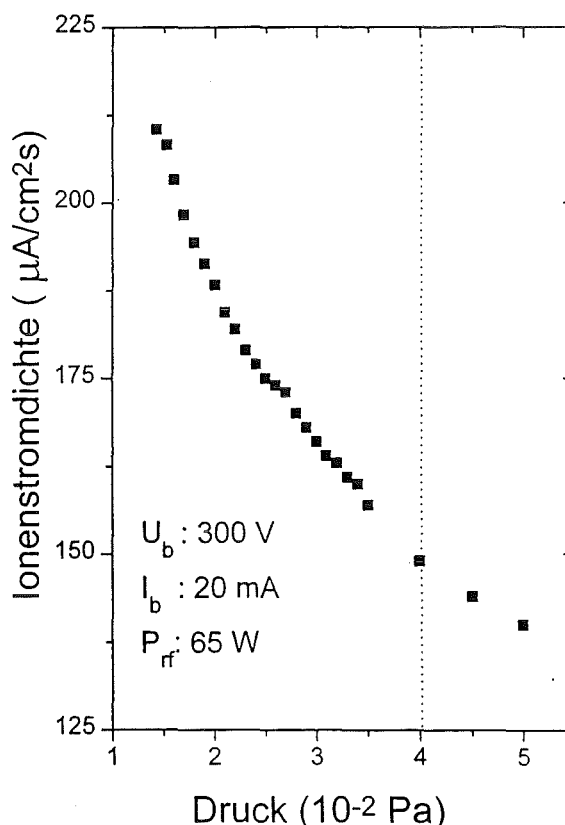


Abb. 3.4:
Ionenstromdichte als Funktion des Gesamtdruckes. Die gepunktete Linie markiert den Druck, für den die mittlere freie Weglänge der Ar-Ionen gleich dem Abstand zwischen Ionenquelle und Substrat ist.

Beschichtungskontrolle und Depositionsrates

Zur Messung der effektiven Depositionsrates (unter Beschuß), vor allem aber zur Kontrolle der Beschichtungshomogenität, ist das Substrat während der Deposition von zwei Schwingquarzdetectoren (7) umgeben. Der eine Detektor ist oberhalb, der andere unterhalb des Substrathalters positioniert. Ein derartiger Detektor besteht aus einem Quarzplättchen, das zu hochfrequenten Schwingungen angeregt wird. Durch Beschichtung dieses Plättchens ändert sich infolge der Massenänderung die Frequenz der Schwingung. Die Frequenzänderung ist proportional zur Schichtdicke und kann an einem analogen Ausgang des Detektors aufgezeichnet werden. Die Verwendung von zwei Detektoren hat den Vorteil, Depositionsgradienten feststellen und durch Änderungen der Position oder des Verkippungswinkels von Substrat- bzw. Targethalter korrigieren zu können. Die Geräte wurden jedoch vorwiegend zur Kontrolle der Beschichtung über die Aufzeichnung der effektiven Depositionsrates beim Ionenbeschuß des aufwachsenden Filmes verwendet. Das Beschichtungsprotokoll ist hilfreich zur Sicherstellung, daß die eventuell beobachteten Abweichungen der Filmqualität bei der Änderung

einzelner Depositionsparameter nicht etwa auf inhomogene Beschichtungen, z. B. ein instabiles Brennen des Neutralisationsplasmas oder gar den zeitweiligen Ausfall einer Ionenquelle, zurückzuführen sind. Die tatsächliche Schichtdicke wurde auf Grund der höheren Genauigkeit mit Hilfe der RBS-Analyse (Rutherford Backscattering Spectroscopy; Kap. 4.3) an jedem einzelnen Film bestimmt.

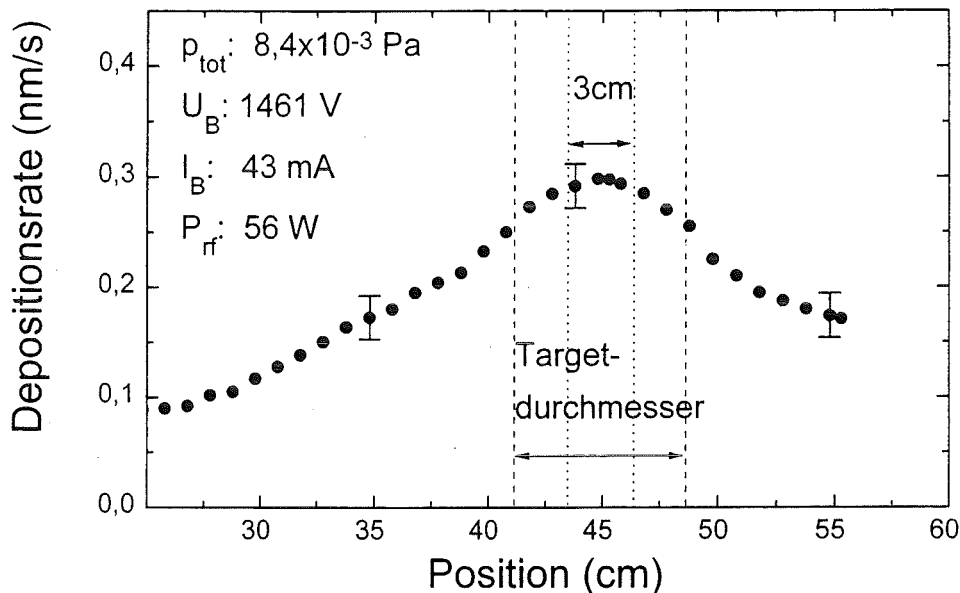


Abb. 3.5:

Bestimmung der idealen Substratposition durch Messung der Depositionsrate als Funktion der Position des Substrathalters. Dazu wurde anstelle des Substrathalters ein Ratenmonitor auf das Transfersystem montiert. Nach dieser Messung wurde der Substrathalter zur Beschichtung jeweils so positioniert, daß die Substrate etwa in der Mitte des durch die gepunkteten Linien begrenzten Bereiches beschichtet wurden.

Die Ratenmonitore waren auch hilfreich zur Bestimmung der idealen Position des Substrathalters auf der Achse des Transfersystems. Dazu wurde anstelle des Substrathalters ein Ratenmonitor auf das Transfersystem montiert und während der Zerstäubung des Targets unter typischen Depositionsbedingungen langsam in die Kammer hineingefahren. Die Abbildung 3.5 zeigt die gemessene Verteilung der Depositionsrate als Funktion der Position. In einem Bereich von ungefähr 3 cm konnte eine maximale Depositionsrate von 0,3 nm/s nahezu homogen erreicht werden. Aus diesem Grund wurde der Substrathalter während der Beschichtungen jeweils so positioniert, daß sich das Substrat in der Mitte des homogenen Beschichtungsbereiches befand. Rechts und links davon nimmt die Depositionsrate annähernd symmetrisch ab. Diese Form der Kurve ist auf die Form des fokussierten Ionenstrahles zurückzuführen (Abb. 3.9), der lediglich auf einem Durchmesser von ungefähr 2 cm eine homogene Ionenstromdichte besitzt.

Ionenstrahldetektoren

Zur Messung der absoluten Ionenstromdichte am Ort des Substrates, die zur Bestimmung des I/A-Verhältnisses (Ionenfluß/Atomfluß) benötigt wird, ist ein verschiebbarer Faraday-Becher eingebaut (Abb. 3.2 und 3.3). Je nach Position ist es damit möglich, die Ionenstromdichte des Ionenstrahles der Zerstäubungsquelle oder der Beschußquelle zu bestimmen. Meßfehler durch die Emission von Sekundärelektronen am Stromaufnehmer (Position 6 in Abb. 3.6) werden durch eine konische Form des Bodenbleches und eine negativ geladene Aperturblende (Position 4 in Abb. 3.6) vermieden. Die mit dem Becher gesammelte Ladung wird über einen

Präzisionswiderstand gegen Masse abgeführt und die dabei anfallende Spannung als Meßsignal mit Hilfe eines Digitalmultimeters aufgezeichnet. Da die zur Sekundärelektronenkom-pensation benötigte negative Vorspannung der Aperturblende von der kinetischen Energie der ankommenden Teilchen abhängt, wurde zur Bestimmung des optimalen Spannungswertes bei gegebener Beschleunigungsspannung der Ionen die Spannung an der Aperturblende so lange erhöht, bis keine Signaländerung am Digitalmultimeter mehr zu beobachten war. Typischerweise betrug diese Aperturspannung ein Zehntel des Wertes der Beschleunigungsspannung.

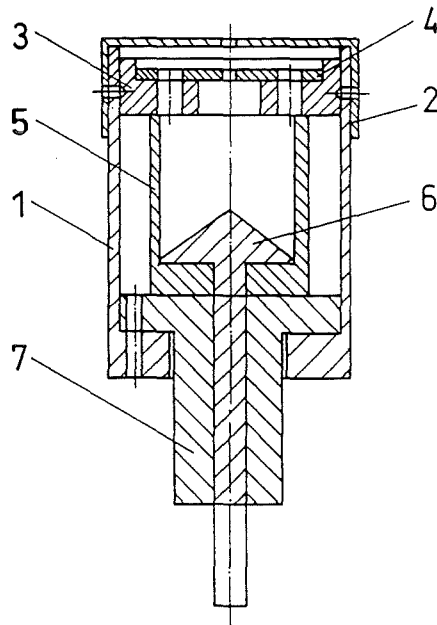


Abb. 3.6:
Schnitt durch den Faraday-Becher: 1 äußerer Becher; 2 Abdeckung; 3 Isolator; 4 Meßblende (negatives Potential); 5 innerer Becher; 6 Stromaufnehmer; 7 Isolatorverschraubung

Um eine schnelle Kontrolle der Homogenität des Beschußionenstrahls am Ort des Substrates bei gegebenen Einstellungen zu erreichen, wurde zusätzlich ein verschiebbarer, sekundärelektronenkompenzierter Flächendetektor eingebaut (2). Er besteht aus einem Feld von 48 Meßpunkten, die gleichmäßig auf einer Fläche von $30 \times 30 \text{ mm}^2$ angeordnet sind (Abb. 3.7a). Die Punkte sind mit Hilfe eines Mehrkanalauslesesystems über den Analogeingang eines Digitalmultimeters mit einem Computer abrufbar, so daß die Homogenität des Ionenstrahles am Ort des Substrates in kurzer Zeit überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden kann. Die Abbildung 3.7a zeigt die Aufnahme des Ionenstromprofils der Beschußionen am Ort des Substrates und am Rande des Ionenstrahles (ungefähr 5 cm radial vom Substrat entfernt; Abb. 3.7b).

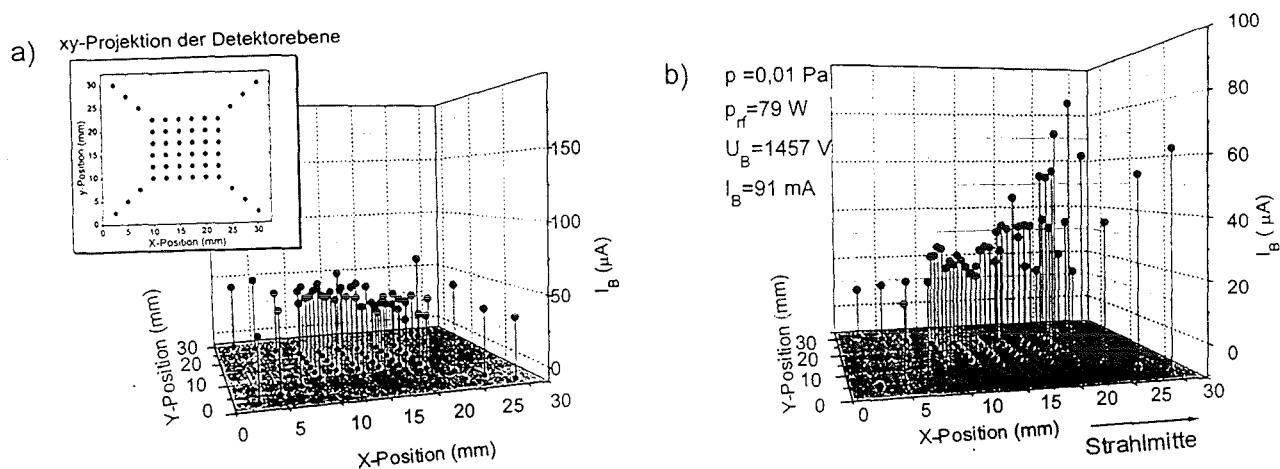


Abb. 3.7:
Ionenstromprofile des Flächendetektors an zwei verschiedenen Orten. Abb. 3.7 a) zeigt ein Profil im Zentrum des Strahles und die Detektorgeometrie; in b) ist ein Stromprofil am Rande des Strahles dargestellt.

Eine weitere Größe, die die Güte des Texturierungsprozesses beeinflusst, ist die Winkeldivergenz des Ionenstrahles am Ort des Substrates. Um diese überprüfen zu können, wurde ein weiterer Faraday-Becher auf einem drehbaren und verschiebbaren Halter mit hoher Winkelauflösung ($1,5^\circ$) konstruiert. Dieser Faraday-Becher gleicht dem oben beschriebenen bis auf eine zusätzliche Eintrittsblende, die im Abstand von 35 mm exakt fluchtend über der zweiten Blende gleicher Öffnungsweite angeordnet ist (Abb. 3.6). Die Drehachse des Bechers liegt in der Oberfläche der äußeren Eintrittsblende, so daß bei Verkippung des Detektors um $1,5^\circ$ und einem axial einfallenden, vollständig aus parallel fliegenden Ionen bestehenden Strahl kein Strom mehr am Detektor gemessen werden kann. Fällt dennoch eine Spannung am Präzisionswiderstand ab, so besteht der Ionenstrahl auch aus Ionen, die unter einem schrägen Winkel aus der Quelle emittiert werden. Die Halbwertsbreite der bei Durchfahren eines Winkelbereiches entstehenden Meßkurve gibt die mittlere Winkeldivergenz des Ionenstrahles bei gegebenen Strahlparametern an.

Das Ionen zu Atom (I/A-) Verhältnis

Eine der wichtigsten Größen bei IBAD-Prozessen ist das I/A-Verhältnis; diese Größe gibt das Verhältnis zwischen dem Fluß auftreffender Beschußionen und dem Fluß der vom Target kommenden Depositions-atome am Ort des Substrates an [Ens94], [Yu86]. Der Fluß auftreffender Beschußionen ergab sich aus den Stromdichtemessungen am Ort des Substrates mit Hilfe des Faraday-Bechers vor Beginn und am Ende jeder Beschichtung. Die pro Zeiteinheit während einer Beschichtung auf dem Substrat ankommenden Targetteilchen, also der Teilchenfluß A , kann jedoch nicht direkt gemessen werden, da bei IBAD-Beschichtungen durch den simultanen Ionenbeschuß ein großer Teil der Depositions-atome vom Substrat wieder zerstäubt wird. Die Größe A wurde deshalb aus Eichmessungen unter Berücksichtigung der entstehenden Kristallstruktur bestimmt. Dazu wurde ein Substrat ohne zusätzlichen Beschuß bei sonst identischen Depositionsbedingungen beschichtet. Mit Hilfe der RBS-Analyse konnte dann die Schichtdicke und daraus die Depositionsrate für die jeweiligen Depositionsbedingungen bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Struktur des deponierten Materials (Anzahl der Atome pro Elementarzelle und dem aus Röntgenbeugungsanalysen gemessenen Gitterparameter) war es möglich, den zur Angabe des I/A-Verhältnisses bei einer IBAD-Beschichtung benötigten Fluß der Depositions-atome (A), der auf dem Substrat ankommt, zu berechnen. Dabei ist allerdings zu erwähnen, daß zur Berechnung von A eine perfekte Gitterstruktur der Filme vorausgesetzt wurde, was sicherlich nicht zutrifft. Da aber zur Bestimmung des I/A-Verhältnisses einer Beschichtung immer der gleiche Fehler eingeht, kann die relative Änderung von Beschichtungsexperiment zu Beschichtungsexperiment durch die Angabe der I/A-Verhältnisse exakt wiedergegeben werden. Eine Fehlerabschätzung ergab einen maximalen Fehler des somit bestimmten I/A-Verhältnisses von ungefähr 20 %.

Die HF-Ionenquellen

Zum Zerstäuben des Targets und zum Beschuß des aufwachsenden Filmes wurden zwei identische Ionenquellen (Oxford Instruments) mit Doppelgitteroptik (Öffnungsdurchmesser: 3 cm) aus pyrolytischem Graphit verwendet. Bei diesen Quellen erfolgt die Erzeugung des Plasmas durch induktive Einkopplung eines hochfrequenten Wechselfeldes (13,56 MHz) in eine isolierte Plasmakammer. In Abbildung 3.8 ist der Querschnitt einer derartigen Ionenquelle dargestellt. Die isolierte Plasmakammer besteht aus einem Quarzzyylinder (7) und einer Quarzbo-denplatte (6) durch die das Prozeßgas über eine Öffnung einströmt. Den Abschluß der Kammer bilden die beiden Beschleunigungsgitter (10), (11).

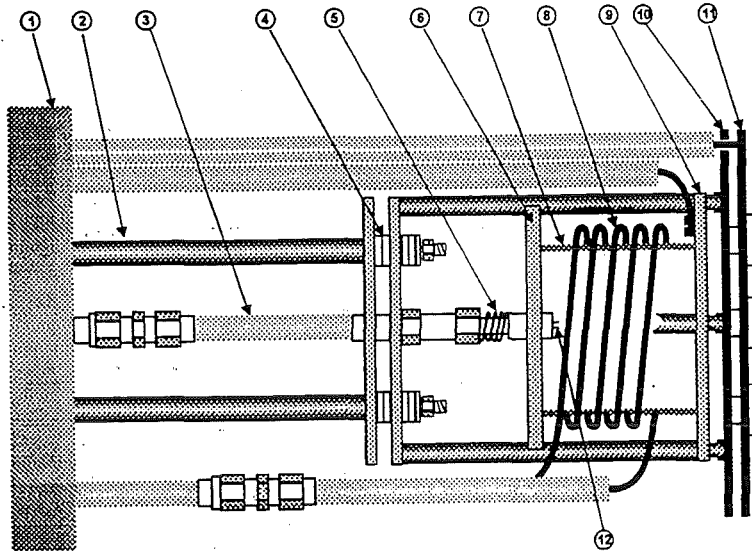


Abb. 3.8: Querschnitt durch eine HF-Ionenquelle (Fa. Oxford Instr.)

Durch Anlegen einer positiven Gleichspannung (0-1500V) an das erste Gitter (10) wird das gesamte Plasma auf hohes Potential gelegt, so daß eine Beschleunigung der Teilchen gegen Masse erfolgen kann. In der Regel wird aber das 2. Gitter nicht auf Masse, sondern auf ein negatives Potential gelegt (-50V). Dies ist vor allem bei sehr niedrigen Beschleunigungsenergien notwendig, um ein Eindringen von Elektronen in den Plasmaraum und damit ein Erlöschen des Plasmas zu verhindern. Je nach Abstand und Form der beiden Gitter ergeben sich unterschiedliche Verteilungen der Ionenstromdichte. Um eine möglichst hohe Zerstäubungsrate des Targets zu erzielen, wurde für die Zerstäubungs-Ionenquelle eine fokussierende Gitteroptik gewählt, während die Ionenquelle zum Beschuß der aufwachsenden Schichten eine Gitteroptik mit möglichst homogenem Strahlprofil auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen erhielt. Die Strahlprofile der beiden Quellen sind in Abbildung 3.9 für verschiedene Beschleunigungsspannungen gezeigt. Bei niedrigen Ionenenergien des Strahles mit homogener Gitteroptik (Abb. 3.9a) wird durch eine starke Verbreiterung des Strahlprofiles die Ionenstromdichte im Zentrum des Strahles schnell kleiner, wobei zu erkennen ist, daß die Homogenität in einem Bereich von ungefähr 2cm um das Strahlzentrum erhalten bleibt. Demgegenüber heben die Ionenstrahlen, die mit der fokussierenden Gitteroptik extrahiert werden, ein schärferes Profil mit wesentlich höheren Ionenstromdichten im Strahlzentrum (Abb. 3.9b).

Eine homogene Verteilung des Strahlprofiles bedeutet allerdings noch nicht, daß der Strahl ausschließlich von parallel fliegenden Ionen gebildet wird. Diese Parallelität ist aber gerade dann von Bedeutung, wenn sich in den durchzuführenden Beschichtungsexperimenten herausstellen sollte, daß die angestrebte Texturierung der aufwachsenden Schichten infolge einer durch Channeling der Beschußionen reduzierten Zerstäubungsrate entlang bestimmter Kristallrichtungen erzeugt wird (Kap. 2.2.3). Auf diesen Punkt wird bei der Diskussion der hergestellten YSZ-Schichten in Kapitel 6.2.2 näher eingegangen. Die Abbildung 3.10 zeigt die optimierte Winkeldivergenz eines Ionenstrahles aus der Beschuß-Ionenquelle mit jenen Quellenparametern ($U_B=300\text{ V}$), die zur besten Texturierung der YSZ-Schichten dieser Arbeit geführt haben. Die Halbwertsbreite von $6,8^\circ$ zeigt, daß einige Ionen auch unter schrägem Winkel auf das Substrat treffen. Bei höheren Beschleunigungsspannungen (1200 V) ist eine deutlich kleinere Strahldivergenz ($3,9^\circ$) zu beobachten. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den in Abbildung 3.9a gezeigten Strahlprofilen, die für höhere Beschleunigungsspannungen viel schärfer ausgeprägt sind als für niedrige. Zur Optimierung der Strahldiver-

genz wurde bei gegebener Beschleunigungsspannung die Spannung am äußeren Gitter der Ionenquelle auf den Wert eingestellt, bei dem die geringste Divergenz beobachtet werden konnte.

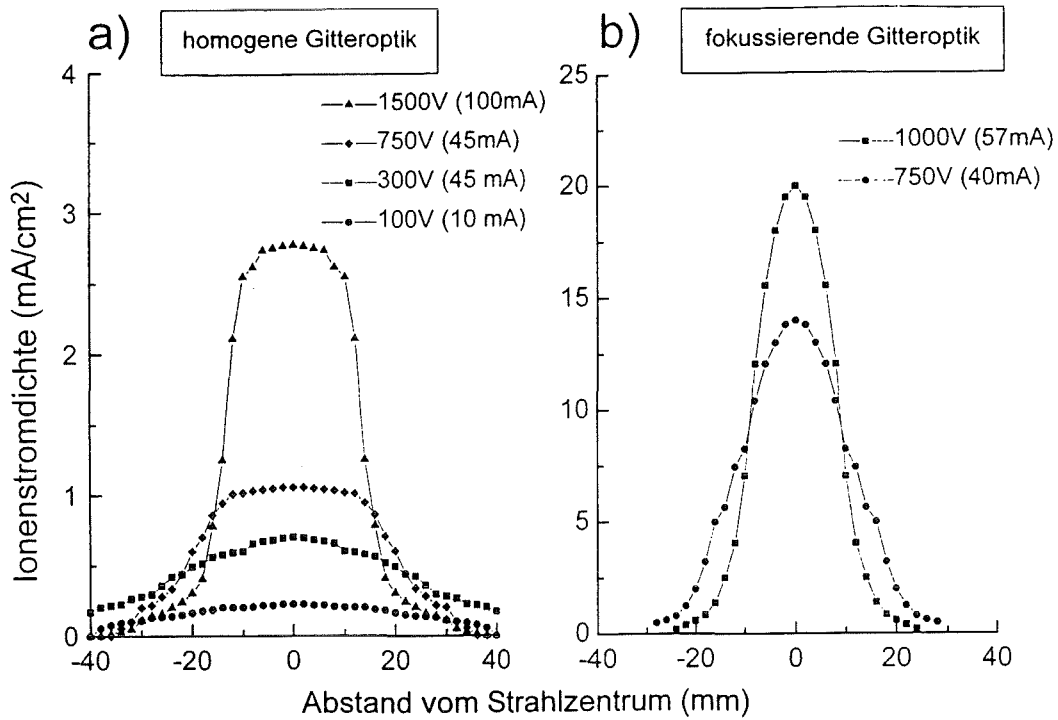


Abb. 3.9: Ionenstrahlprofile der eingesetzten Ionenquellen mit unterschiedlichen Gitteroptiken. Abbildung a) zeigt die Strahlcharakteristik der Beschuß-Ionenquelle; Abbildung b) die Strahlcharakteristik der Zerstäubungsquelle. Die Messungen erfolgten im Abstand von 10 cm.

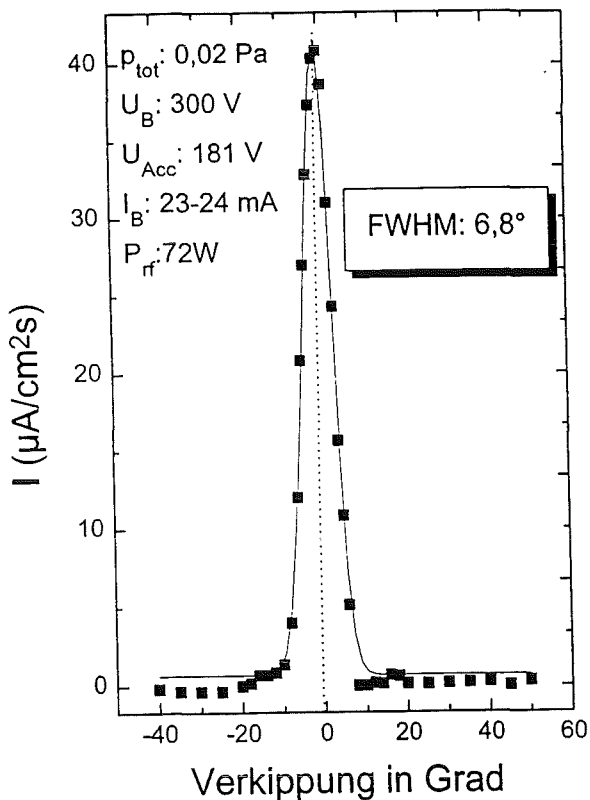


Abb. 3.10: Winkeldivergenz des Ionenstrahles am Substratort. Die Beschußparameter entsprechen den Werten bei welchen die beste biaxiale Texturierung der YSZ-Schichten zu beobachten war (Kap. 6.2.1).

Die Erzeugung des Plasmas durch induktive Einkopplung eines Hochfrequenz-Feldes hat neben der Eignung für reaktive Gase durch filamentfreien Betrieb auch den Vorteil, daß bei gegebener Beschleunigungsspannung und gegebenem Gasfluß eine Erhöhung der Ionenstromdichte durch die Steigerung der eingekoppelten HF-Leistung erzielt werden kann. Das ist in Abbildung 3.11 für die Ionenquelle mit fokussierender Gitteroptik als Funktion der Ionenenergie dargestellt.

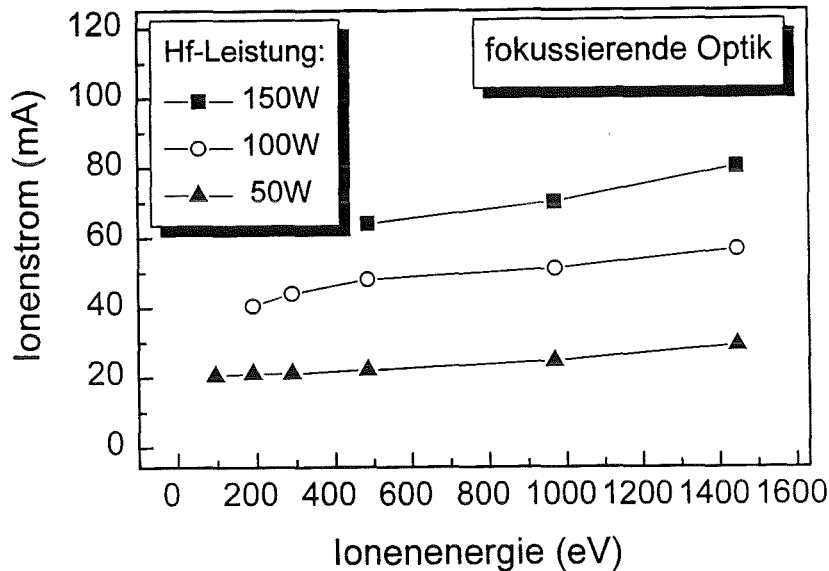


Abb. 3.11: Abhängigkeit des Ionenstromes von der eingekoppelten HF-Leistung

Dadurch ist es möglich, die Ionenquellen in einem großen Druckbereich einzusetzen. Bei Experimenten mit einer Quelle war die Emission eines Ar-Ionenstrahls in einem Druckbereich zwischen $0,1 \text{ Pa}$ bis zu $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ realisierbar. Allerdings gibt es beim Betrieb mit Hochfrequenzleistungen größer als 180 Watt auf Grund von Abstimmungsschwierigkeiten eine erhöhte reflektierte Leistung, die selbst im Automatikbetrieb des Anpassungsnetzwerkes zu Regelschwingungen und dem Erlöschen des Plasmas führen kann.

Restgasanalyse

Komplettiert wird die Meßausstattung des hier vorgestellten IBAD-Systems von einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Restgasanalyse und Lecksuche. Die Restgasanalyse ist notwendig zur Beurteilung von Wachstumsprozessen in Gegenwart von eventuell vorhandenen Verunreinigungen wie Wasserstoff oder Wasserstoffverbindungen [Weh57]. Sowohl während des Betriebes einer Ionenquelle, als auch im Hochvakuum ($p_{\text{tot}} < 10^{-5} \text{ Pa}$) wurden jedoch keine Anzeichen von Verunreinigungen dieser Art gefunden.

3.1.3 Durchführung der Beschichtungen in der IBAD-Anlage

Wie einleitend schon erwähnt, ist das Ziel dieser Arbeit eine Verbesserung der Texturierung von YSZ-Schichten durch IBAD mit Hilfe von systematischen Untersuchungen des Beschichtungsverfahrens zu erreichen. Aus diesem Grund wird nachfolgend die Vorgehensweise bei der Beschichtung in der IBAD-Anlage näher erläutert. Im wesentlichen wurden zwei verschiedene Beschichtungsmethoden zur Deposition von YSZ-Schichten in der IBAD-Kammer angewendet. Neben der Beschichtung unter gleichzeitigem Ionenbeschuß zur Erzeugung texturierter Schichten auf untexturierten Substraten wurden auch YSZ Schichten ohne Ionenbeschuß der aufwachsenden Filme hergestellt (reine Ionenstrahlzerstäubung; ISZ).

Herstellung von YSZ-Schichten mit dem IBAD-Verfahren

Nach der Inbetriebnahme der Kryo-Pumpe wurden zunächst die Gasflüsse für die beiden Neutralisatoren eingestellt. Anschließend erfolgte die Zündung der Ionenquellenplasmen bei niedriger HF-Leistung mit Hilfe eines Druckstoßes. Nach dem Einregeln des gewünschten Gasflusses wurde die Extraktionsspannung an die Beschuß-Ionenquelle angelegt und mit Hilfe des Faraday-Bechers die Ionenstromdichte am Ort des Substrates gemessen. Die für die Beschichtung vorgesehene Ionenstromdichte konnte nun durch Verändern der eingekoppelten HF-Leistung oder des Gasflusses eingestellt werden. Gegebenenfalls wurde die Strahldivergenz durch Regelung der negativen Vorspannung des äußeren Extraktionsgitters optimiert. Danach wurde das Substrat positioniert und dessen Oberfläche durch Ionenbeschuß für etwa 10-15 Minuten gereinigt. Anschließend erfolgte die Einstellung des Beschußwinkels durch Verkippen des Substrathalters. Das Anlegen der Extraktionsspannung (1500V) an die Gitter der Ionenquelle zur Zerstäubung des Targets startete die Beschichtung, deren Verlauf durch die Aufnahme der effektiven Depositionsrate protokolliert wurde. Nach der Beschichtung wurde die Deposition durch Abschalten des Zerstäubungsprozesses beendet, der Beschußionenstrahl jedoch unverändert aufrechterhalten, damit abschließend die Ionenstromdichte am Ort des Substrates mit Hilfe des Faraday-Bechers kontrolliert werden konnte.

Beschichtung durch Ionenstrahlzerstäubung (ISZ)

Zu Vergleichszwecken und zur Berechnung der für die Bestimmung des I/A-Verhältnisses notwendigen Größe A wurden auch Beschichtungen ohne Beschuß des aufwachsenden Filmes durchgeführt. Obwohl hierbei die Ionenquelle zum Beschuß des Substrates nicht in Betrieb war, wurde jedoch zur Gewährleistung gleicher Druckverhältnisse der Gasfluß durch die Quelle nicht unterbrochen. Die Durchführung der Beschichtungen erfolgte nach dem gleichen Muster wie oben bereits angegeben. Um eine bessere Unterscheidung der beiden Beschichtungsmethoden zur Herstellung von Filmen in der IBAD-Anlage zu gewährleisten, werden die reinen Zerstäubungsbeschichtungen im Verlauf dieser Arbeit als ISZ-Schichten gekennzeichnet, wogegen Schichten, die unter simultanem Ionenbeschuß hergestellt wurden, als IBAD-Schichten bezeichnet werden.

3.2 Filmherstellung durch Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Neben der Herstellung von Schichten durch IBAD oder ISZ in der IBAD-Kammer wurden auch Schichten mit einem invertierten Zylindermagnetron (IZM) durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) erzeugt. Je nach Depositionsmaterial YSZ oder YBaCuO erfolgte die Ionisation der Gasatmosphäre durch Einkopplung eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes (HF-Sputtern) bzw. durch eine Gleichspannungsentladung (DC-Sputtern).

3.2.1 Hochfrequenz-Sputtern von YSZ-Schichten

Bei diesem Verfahren wird das polykristalline, zylindrische Target durch Anlegen einer Hochfrequenz (HF) an das invertierte Zylindermagnetron in einer Vakuumkammer zerstäubt. Als Sputtergas dient hierbei ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff, das infolge der kapazitiven Hochfrequenzeinkopplung (100 W) ionisiert wird. Die Beschichtungen erfolgten auf einem heizbaren Substrathalter als Funktion der Substrattemperatur bei einem Gesamtdruck von 2 Pa und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 Pa. Im Gegensatz zu der im vorigen Kapitel beschriebenen Ionenstrahlzerstäubung ist dabei die Depositionsrate ungefähr um einen Faktor 5-6 kleiner und lag bei maximal 0,1 nm/s.

3.2.2 DC-Sputtern von YBaCuO-Filmen

Bei der Abscheidung von YBaCuO-Filmen im invertierten Zylindermagnetron durch DC-Sputtern nutzt man die Tatsache, daß die polykristallinen YBaCuO-Targets mit stöchiometrischer Zusammensetzung ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) elektrisch leitend sind. Dadurch ist es möglich, eine selbständige Gasentladung im Sputtergas infolge einer zwischen Target und Anode angelegten Hochspannung zu erzeugen. Die ionisierten Gasatome werden in Richtung des Targets beschleunigt und bewirken dort die Zerstäubung des YBaCuO-Materials. Sämtliche Filme, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind mit einem 2-Stufen Prozeß hergestellt worden. Bei diesem Verfahren wird der Film bei hoher Temperatur auf dem Substrat abgeschieden und anschließend während des Abkühlens mit Sauerstoff beladen [Gee89]. Dabei vollziehen die Filme einen strukturellen Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase, in der Supraleitung beobachtet werden kann. Gesamtdruck (9 Pa), Sauerstoffpartialdruck (5,5 Pa) und die Depositionstemperaturen wurden so gewählt, daß die Filme ausschließlich c-Achsen orientiertes Wachstum zeigten [Vas91].

3.3 Laserablation von YBaCuO-Filmen

Da die Kathodenzerstäubung nur sehr geringe Depositionsraten zuläßt, wurde im Hinblick auf ein möglichst rationelles Herstellungsverfahren von supraleitenden Bändern auch die Laserablation zur Deposition von YBaCuO-Filmen eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein polykristallines YBaCuO-Target in einer Vakuumkammer durch die Bestrahlung mit intensiven Laserpulsen verdampft. Zur Thermalisierung der verdampften Targetatome und Agglomerate erfolgt die Beschichtung der Substrate bei einem Gesamtdruck von 25 Pa (reine Sauerstoffatmosphäre). Auch bei diesem Verfahren erfolgte die endgültige Einstellung des optimalen Sauerstoffgehaltes erst nach der Deposition, durch Beladung während des Abkühlens. Die Filme wurden mit einem Excimer-Laser (Compex, λ -Physik) der Wellenlänge 248 nm (KrF) bei einer Pulsfrequenz von 5 Hz und einer Pulsenergie von 400 mJ hergestellt. Aus diesen Daten ergab sich mit Hilfe von RBS-Analysen eine Depositionsrate von 0,086 nm/Puls, woraus sich bei bekannter Pulsanzahl für eine Beschichtung die Schichtdicke bestimmen ließ.

4 Eingesetzte Charakterisierungsmethoden

4.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Zum Studium der Wachstumsgüte der YSZ-Pufferschichten und der YBaCuO-Filme in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen wurden in dieser Arbeit Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Nachfolgend werden die zur Charakterisierung der Schichten durchgeführten Röntgenanalysen (Scans) kurz vorgestellt, wobei speziell auf die in Kapitel 2.2.1 definierten Texturen eingegangen wird.

4.1.1 Grundlagen

Die bei Bestrahlung von kristallinen Festkörpern mit Röntgenstrahlen auftretenden Reflexe wurden von W. L. Bragg als konstruktive Interferenz von gebeugten Röntgenstrahlen gedeutet. In einer vereinfachten Darstellung kann diese Beugung als Reflexion der Röntgenstrahlen an atomaren Ebenen des kristallinen Festkörpers (Netzebenen) beschrieben werden, die einen konstanten Abstand d voneinander haben. Konstruktive Interferenz ist dann gegeben, wenn der Gangunterschied zweier reflektierter Strahlen ein Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt. Die Bedingung dafür liefert die Bragg-Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta . \quad (6)$$

Aus der gemessenen Linienlage (angegeben durch den Winkel θ), läßt sich der Netzebenenabstand d_{hkl} berechnen. Dieser ist für das orthorhombische Kristallsystem geometrisch über

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (7)$$

mit den Gitterparametern (a , b , c) verknüpft. Für das kubische Kristallsystem (YSZ) kann die gleiche Formel verwendet werden, wenn $a=b=c$ berücksichtigt wird. Die Millerschen Indizes (h , k , l) dienen der eindeutigen Charakterisierung der Beugungsebene.

4.1.2 Diffraktometer

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden im wesentlichen an zwei verschiedenen Diffraktometern durchgeführt. Untersuchungen der Wachstumsorientierung, das sind die Filmorientierungen parallel zur Substratnormale, wurden hauptsächlich an einem Zweikreisdiffraktometer (Fa. Seifert) in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt. Als Röntgenquelle diente dabei eine Kupfer-Drehanode (max. 8 KW). Bei diesem Gerät wird der divergente Primärstrahl über einen gebogenen Quarzmonochromator fokussiert und trifft nach passieren des Fokuspunktes divergent auf die zu untersuchende Probe. Durch die geeignete Einstellung des Monochromator-Glanzwinkels wird nur die $\text{CuK}\alpha_1$ -Linie (1,5406 Å) zur Beugungsuntersuchung verwendet.

Die Untersuchungen der In-plane Orientierung erfolgten an einem Vierkreisdiffraktometer (Stoe-Stadi4) mit Eulerwiege. Das automatisierte Diffraktometer besitzt einen Graphitmonochromator und liefert einen kollimierten, kreisförmig begrenzten Primärstrahl der Wellenlänge 0,7107 Å (Mo $\text{K}\alpha$), wobei $\text{K}\alpha_1$ und $\text{K}\alpha_2$ nicht separiert werden.

4.1.3 Beugungsuntersuchungen

Ziel der Röntgenbeugungsuntersuchungen war es, die Struktur der YSZ-Pufferschichten und der darauf deponierten YBaCuO-Filme als Funktion der Depositionsparameter beim IBAD-Prozess zu charakterisieren. Dazu wurden die anschließend erläuterten Scans durchgeführt.

θ -2 θ -Scan

Mit den θ -2 θ -Scans wurde hauptsächlich die Wachstumsorientierung, das ist die Orientierung der Schicht parallel zur Substratnormale, von YSZ-Pufferschichten und YBaCuO-Filmen in Abhängigkeit der Depositionsparameter ermittelt. Daneben dienen die Messungen auch der Bestimmung der Gitterparameter einer Schicht. Dazu wurden die Proben auf dem Probenhalter derart angeordnet, daß sich Netzebenen in Reflexionsstellung befinden, die parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Wird nun in einer kontinuierlichen Messung der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit bewegt wie die Probe, so bleiben in Bragg-Brentano Geometrie die eingestellten Netzebenen in jeder Position in Reflexionsstellung. Das resultierende Beugungsdiagramm enthält die den Netzebenen parallel zur Substratoberfläche entsprechenden Beugungsreflexe der Schichtkristallite. Aus der gemessenen Linienlage, das ist der Winkel θ unter dem ein Reflex erscheint, kann über die Braggsche Beugungsbedingung (6) der Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmt werden. Aus diesem erhält man unter Kenntnis der Gitterstruktur über die Gleichung (7) die entsprechenden Gitterparameter.

Zum Beispiel erscheinen bei reinem c-Achsen orientierten Wachstum einer YBaCuO-Schicht ausschließlich (001)-Reflexe im Beugungsdiagramm. Sollten dennoch im Beugungsdiagramm zusätzliche Reflexe auftauchen, die in einem einkristallinen Material gleicher Orientierung nicht zu beobachten sind, bedeutet dies, daß die untersuchte Probe aus mindestens zwei verschiedenen Orientierungen oder Phasen besteht. Die zusätzlichen Reflexe können durch Beugung an kristallinen Ausscheidungen, z. B. an Korngrenzen, an ganzen Domänen unterschiedlicher Wachstumsorientierung oder sogar an Körnern anderer Zusammensetzung erzeugt werden.

Besteht eine Probe aus mehreren Domänen gleicher Wachstumsorientierung aber lokal unterschiedlicher Defektverteilung (Leerstellen, Fremdatome Versetzungen), so liefern sie zwar die gleichen Beugungsreflexe, aber je nach Defektverteilung mit unterschiedlichem Gitterparameter. Dies führt zu einer Verbreiterung der Reflexe im θ -2 θ -Beugungsdiagramm. Die Auswertung der Linienbreiten kann, z. B. durch Vergleich mit einer idealen Probe ausgenutzt werden, um die mittlere Kristallitgröße oder die Verspannungen des Filmes quantitativ zu bestimmen [Nef62]. Darüber hinaus liefert die gemessene integrale Linienintensität, durch Vergleich zur theoretisch berechneten Intensität eines Reflexes, Auskunft über die Defektstruktur einer Probe. Dabei wird ausgenutzt, daß Röntgenbeugungsintensitäten durch die thermische Bewegung und durch statische Verlagerungen der Atome abgesenkt werden können (Debye-Waller-Faktor) [Woo70]. Eine derartige Analyse spielt vor allem zur Beurteilung des hetero-epitaktischen Wachstums eines Filmes auf einem bestimmten Substratmaterial eine große Rolle. Bei den in dieser Arbeit durch IBAD hergestellten, polykristallinen YSZ-Filmen ist jedoch allein durch das Beschichtungsverfahren mit einer erhöhten Defektstruktur infolge des Ionenbeschusses zu rechnen, die zudem nicht eindeutig von der Änderung einzelner Depositionsparameter abhängt, weshalb bei diesem Depositionsverfahren eine quantitative Analyse des Wachstums über die Linienbreite und deren Intensität zu widersprüchlichen Ergebnissen führen würde. Allerdings konnten bei der Diskussion der hergestellten Schichten in Kapitel 6 anhand der Beugungsuntersuchungen qualitative Erkenntnisse über die Defektstruktur abgeleitet werden.

ω -Scan

Um Informationen über die Ausrichtung der Kristallite oder Domänen in Bezug auf eine bestimmte Orientierung zu erhalten, wird ein sogenannter ω -Scan durchgeführt. Dazu wird der Detektor auf einen im θ -2 θ -Scan gemessenen Reflex eingestellt und die Probe bei festgehalte-

nem Detektor über einen Winkelbereich $\Delta\omega$ gedreht. Durch die Drehung kommen nacheinander Netzebenen in Reflexionsstellung, die der Mosaikverteilung jener Körner entsprechen, die gegen die ideale Wachstumsrichtung (parallel zur Oberflächennormale) verkippt aufgewachsen sind. Für eine ideal einkristalline Probe erwartet man unter Vernachlässigung der apparativen Verbreiterung eine δ -Funktion (Abb. 4.1d), wogegen für eine ideal polykristalline Probe (gemäß Kap. 2.2.1) über den gesamten Winkelbereich $\Delta\omega$ die gleiche Intensität beobachtet werden sollte (Abb. 4.1a). Dies resultiert aus der statistischen Verteilung der Kornorientierungen einer ideal polykristallinen Probe, die bewirkt, daß unter jedem Winkel $\omega + \Delta\omega$ gleich viele Netzebenen die eingestellte Reflexionsbedingung erfüllen. Der ω -Scan einer texturierten, polykristallinen Probe mit uniaxialer oder biaxialer Textur ist in Abb. 4.1b bzw. Abb. 4.1c dargestellt. Da eine derartige Probe aus Körnern besteht, die alle die gleiche Wachstumsorientierung haben, deren Ausrichtung jedoch um wenige Bogenminuten bis einige Grad voneinander differieren, erhält man beim ω -Scan eine Mosaikverteilung mit endlichen Halbwertsbreiten ($\Delta\omega$), die man auch als Mosaikbreiten bezeichnet.

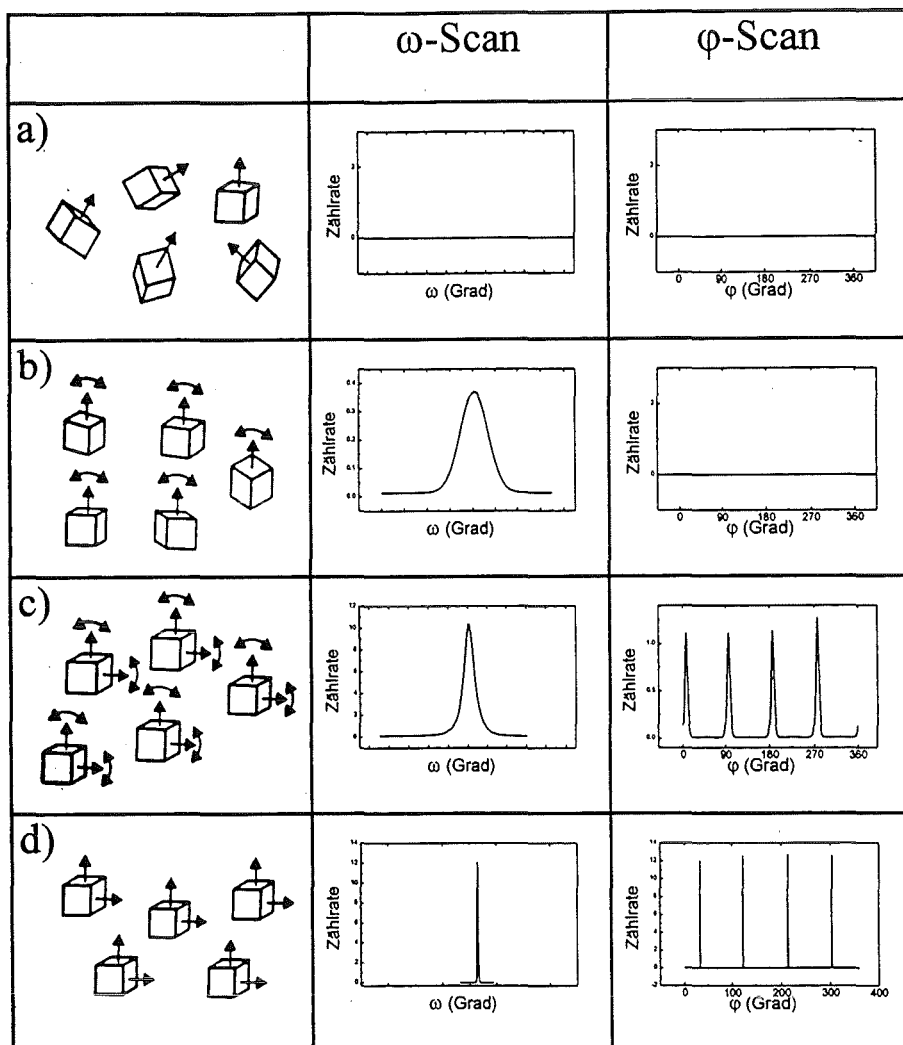


Abb. 4.1:
Schematische Darstellung der erwarteten ω - und φ -Scans für die in Kap. 2.2.1 definierten charakteristischen Erscheinungsformen eines Festkörpers.

φ -Scan

Zur vollständigen Charakterisierung der Mosaikverteilung einer Probe ist neben der Auskunft über die Abweichung der einzelnen Kristallite von der Wachstumsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche (gekennzeichnet durch $\Delta\omega$) auch ihre Anordnung in der Substratebene wichtig. Dazu werden Probe und Detektor im Diffraktometer derart angeordnet, daß Netzebenen in Reflexionsstellung gelangen können, deren Normalen zu der Oberflächennormale der Probe verkippt sind. Anschließend wird die Probe um eine Kristallachse gedreht ($0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$), die vorher zur Drehachse des Diffraktometers ausgerichtet wurde. Bei ideal einkristallinen Proben erscheinen dann im Beugungsbild genau so viele Reflexe, wie es der Zähligkeit der Drehachse bei gegebener Kristallstruktur entspricht [Kle63]. Das bedeutet, bei Rotation um eine vierzählige Achse enthält das resultierende Spektrum vier Reflexe, die jeweils um 90° voneinander getrennt sind. Wie beim ω -Scan wird bei realen Proben die Mosaikverteilung der Körner in der Ebene durch die Angabe der Halbwertsbreite der Reflexe ($\Delta\varphi$) charakterisiert. Beim φ -Scan erhält man somit die Information über die Wachstumsgüte in der Substratebene und beim ω -Scan für das Wachstum in Richtung der Oberflächennormale des Substrates. In Abb. 4.1 sind für verschieden texturierte Proben die erwarteten Beugungsbilder schematisch dargestellt. Für die untexturierte (polykristalline) Probe wird man wie beim ω -Scan eine konstante Intensität über den gesamten Winkelbereich messen (Abb. 4.1a). Gleiches gilt auch für die uniaxial texturierte Probe, da sich infolge der statistischen Verteilung der Körner in der Substratebene im Mittel bei jedem Winkel φ Netzebenen in Reflexionsstellung befinden, die die eingestellte Reflexionsbedingung erfüllen (Abb. 4.1b). Bei einer biaxial texturierten Probe (Abb. 4.1c) erhält man die der Zähligkeit der Drehachse entsprechende Anzahl von Reflexen, deren endliche Mosaikbreite die Güte der In-plane Textur charakterisiert, während man bei ideal einkristallinen Proben entsprechend schärfere Reflexe beobachtet (Abb. 4.1d).

Prinzipiell können φ -Scans an beliebigen Netzebenen durchgeführt werden, solange die Netzebenennormale nicht mit der Rotationsachse zusammenfällt. Auf Grund der Bragg-Brentano Geometrie des Zweikreisdiffraktometers kann jedoch nur in Reflexion gemessen werden. Das bedeutet, daß der Winkel zwischen der zur Messung ausgewählten Kristallrichtung und der Drehachse kleiner sein muß als der Bragg-Winkel θ , um Abschattungseffekte zu vermeiden. Gerade bei dem in dieser Arbeit untersuchten Zirkonoxid erfüllen jedoch nur intensitätsschwache Reflexe diese Bedingung, weshalb die meisten φ -Scans am Vierkreisdiffraktometer durchgeführt wurden. Auf Grund der größeren Bewegungsmöglichkeiten war es mit diesem Gerät immer möglich, die Probe derart zu justieren, daß Abschattungseffekte vermieden werden konnten.

Röntgenbeugung unter streifendem Einfall

Die nahezu freie Beweglichkeit der Rotationskreise beim Vierkreisdiffraktometer ermöglichte auch die Untersuchung der Kristallstruktur eines dünnen Filmes in der Nähe der Oberfläche durch streifenden Einfall des Röntgenstrahles [Mar79]. Diese Methode ist speziell zum Studium der Ausbildung von Wachstumstexturen als Funktion der Schichtdicke bei IBAD-Filmen interessant, wird aber auch zur Untersuchung von Kristallitgrößen und Verspannungen im Bereich von Oberflächen eingesetzt [Seg87]. Durch den streifenden Einfall des Röntgenstrahles auf die Oberfläche soll vermieden werden, daß der Strahl wie im Falle der Röntgenbeugung an einer wenig zur Oberflächennormale verkippten Netzebene die Probe vollständig durchleuchtet. Idealerweise wird dazu unter einem Winkel Φ kleiner oder gleich dem kritischen Winkel für Totalreflexion Φ_c eingestrahlt. In diesem Fall breitet sich der gebrochene Röntgenstrahl in der Oberfläche der Probe aus und kann an Netzebenen senkrecht zur Proben-

oberfläche gebeugt werden [Mar79]. Die Detektion des in der Probenoberfläche gebeugten Strahles erfolgt unter dem Bragg-Winkel 2θ zu der von einfallendem und reflektierten Strahl aufgespannten Ebene (Abb. 4.2).

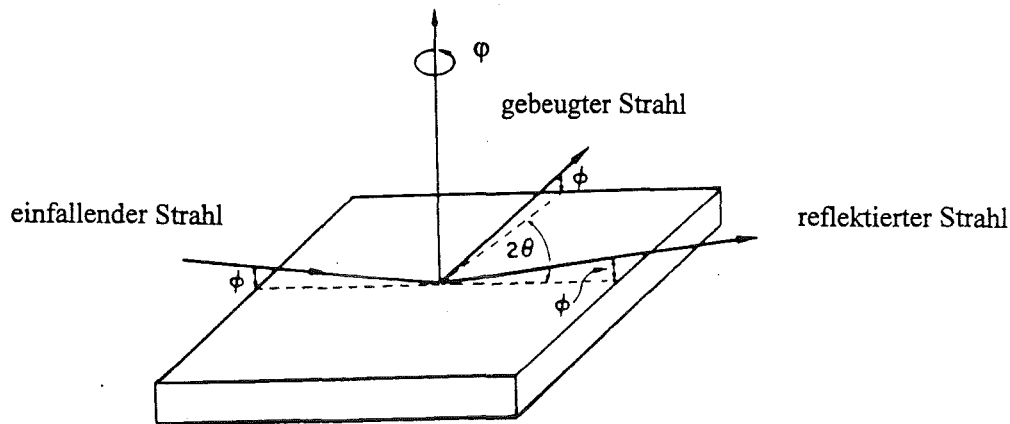


Abb. 4.2: Schematische Skizze der Winkelverhältnisse bei der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall. Die beugende Netzebenenschar liegt senkrecht zur Oberfläche (nach [Seg87]).

In der Praxis ist es sehr schwierig den Winkel für Totalreflexion von Röntgenstrahlen einzustellen, da Φ_c z. B. für YSZ und MoK_α -Strahlung kleiner als $0,2^\circ$ ist [Jam54]. Deshalb ist zur Beurteilung der Beugungsuntersuchungen unter streifendem Einfall davon auszugehen, daß auch Strahlen, die unter einem größeren Winkel als Φ_c auf die Probe treffen, zur gemessenen Intensität eines Reflexes beitragen können. Um eine Angabe über die Abfragetiefe bei der Röntgenanalyse unter streifendem Einfall an YSZ-Schichten geben zu können, wird nachfolgend die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung für den ungünstigsten Fall mit Hilfe von Röntgenabsorptionsberechnungen für YSZ und die verwendete MoK_α -Strahlung ermittelt. Dazu wurde der Winkel berechnet unter dem der einfallende Röntgenstrahl maximal auf die Oberfläche der Probe treffen darf, damit der gebeugte Strahl mit dem in der Ebene der Substratoberfläche befindlichen Detektor bei einer Blendenöffnung von 4 mm noch nachzuweisen ist. Dieser maximale Winkel beträgt ungefähr 1 Grad.

Die Röntgenabsorption eines primären Strahles der Intensität I_0 als Funktion der Dicke d eines homogenen, isotropen Materials ist gegeben durch

$$I(d) = I_0 e^{-\mu d} \quad [\text{ITC68}] \quad (8)$$

I_0 : einfallende Intensität

$I(d)$: Intensität in der Tiefe d

μ/ρ : Massenabsorptionskoeffizient (cm^2/g)

Dabei wird als Abfragetiefe der Wert bezeichnet, für den die Intensität auf den e-ten Teil der einfallenden Gesamtintensität abgenommen hat. Da der gebeugte Strahl noch einmal die gleiche Strecke zurückzulegen hat, um wieder aus dem Material herauszukommen, gibt diese Abschätzung eine Obergrenze für die Informationstiefe der Röntgenbeugungsuntersuchungen an. Der zur Berechnung notwendige Massenabsorptionskoeffizient läßt sich für eine Verbindung näherungsweise als Summe der elementaren Massenabsorptionskoeffizienten bestimmen, die tabelliert für die entsprechende Wellenlänge des Primärstrahles vorliegen [ITC68].

Es gilt,

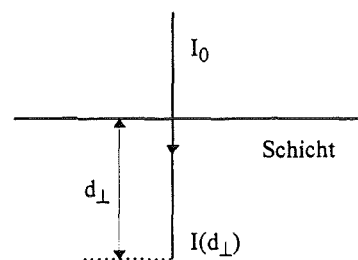
$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (9)$$

für alle i Konstituenten. Für YSZ ergibt sich daraus ein Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ_{YSZ} von $53 \text{ cm}^2/\text{g}$. Unter Verwendung der experimentell für YSZ mit einem Stabilisierungsgrad von 8 mol% Y_2O_3 ermittelten Dichte von $\rho = 6 \text{ g/cm}^3$ [LBD76], erhält man den Absorptionskoeffizienten $\mu_{\text{YSZ}} = 317 \text{ /cm}$. Für den zu berechnenden Intensitätsverlust auf den e -ten Teil ergibt sich aus Gleichung (8) die Bedingung $\mu d = 1$, woraus nun für zwei Fälle die entsprechenden Eindringtiefen berechnet werden.

i) Senkrechter Einfall:

$$d_{\perp} = 1/\mu_{\text{YSZ}} = 31,5 \text{ } \mu\text{m}$$

Bei senkrechtem Einfall des Röntgenstrahles auf YSZ ist die anfängliche Intensität erst bei einer Tiefe von $d_{\perp} = 31,5 \text{ } \mu\text{m}$ auf den e -ten Teil abgeschwächt.

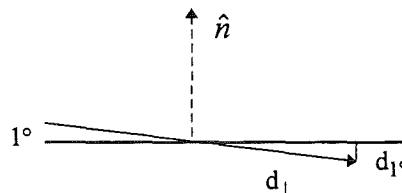


ii) Streifender Einfall:

Bei einem Einfallswinkel von $\Phi = 1^\circ$ ergibt sich über eine einfache Winkelbeziehung und unter Berücksichtigung der Abfragetiefe bei senkrechtem Einfall d_{\perp} , die obere Grenze der Abfragetiefe d_{1° zu

$$d_{1^\circ} = d_{\perp} \sin(1^\circ) = 0,55 \text{ } \mu\text{m}.$$

Bei einer maximalen Dicke der untersuchten YSZ-Proben bis zu $3 \text{ } \mu\text{m}$ ist damit eine selektive Untersuchung des oberflächennahen Probenvolumens gewährleistet.



4.1.4 Festlegung der Meßgrößen zur Charakterisierung der Wachstumsgüte von YBaCuO- und YSZ-Schichten in dieser Arbeit

Eines besseren Vergleiches wegen wurden die Mosaikverteilungen der hergestellten Schichten aus YSZ oder YBaCuO jeweils an den gleichen Beugungsreflexen charakterisiert. In den folgenden Ausführungen bezieht sich die Angabe der Mosaikbreiten $\Delta\omega$ und $\Delta\varphi$ der (100) orientierten YSZ-Schichten auf die Messungen am (200)- bzw. (113)-Reflex, wogegen bei den c -Achsen orientierten YBaCuO Schichten $\Delta\omega$ am (006)-Reflex und $\Delta\varphi$ am (103)-Reflex gemessen wurde.

4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Unterstützung der Ergebnisse aus Röntgenbeugungsexperimenten wurden auch Elektronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Der große Vorteil der Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Elektronenstrahlen besteht in dem kleinen Kohärenzvolumen, das zur Entstehung von Beugungsreflexen notwendig ist. Deshalb ist es möglich, den Abfragebereich durch Ausblenden eines Teils der mit dem Elektronenstrahl beleuchteten Fläche stark einzuschränken (SAD = Selected Area Diffraction) und somit z. B. die Nanokristallinität einer röntgenamorphen Schicht zu überprüfen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, auf Grund der kleinen de-Broglie Wellenlänge der Elektronen die einzelnen Atome einer beugenden Struktur in sogenannten Hochauflösungsaufnahmen darzustellen.

Der Nachteil der Elektronenbeugung ist die stark beschränkte Eindringtiefe auf Grund der Coulombwechselwirkung mit den Atomhüllen des zu untersuchenden Materials. Deshalb ist es notwendig, für Transmissionsaufnahmen die Proben zu dünnen (z. B. mit Hilfe einer Ionenmühle). Da bei den hier hergestellten YSZ-Schichten vor allem die Oberflächenbereiche interessierten, wurde ein anderes Verfahren zur Probenpräparation angewendet. Mit Hilfe eines Skalpells wurden feinste Filmbereiche abgekratzt und für die Beugungsuntersuchungen verwendet.

4.3 Rutherford-Rückstreuung

Die Methode der Rutherford-Rückstreuung ist ein etabliertes Verfahren zur Analyse von dünnen Filmen und oberflächennahen Bereichen eines Festkörpers. Ausführliche Beschreibungen dieses Verfahrens findet man z. B. in [Chu78]. Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (RBS) vor allem zur Bestimmung der Schichtdicken von YSZ- und YBaCuO-Filmen verwendet. Daneben wurde damit auch die elementare Zusammensetzung der YSZ-Schichten ermittelt, weshalb im Folgenden auf diese beiden Punkte näher eingegangen wird.

4.3.1 Experiment

Die von einem Van-de-Graaf-Beschleuniger gelieferten $^4\text{He}^+$ -Teilchen der Energie 2 MeV treffen in der Analyse-kammer senkrecht auf die zu untersuchende Probe. Nach Wechselwirkung mit der Probenmaterie werden die rückgestreuten Teilchen in einem Oberflächensperrschichtdetektor (Si) unter einem Winkel von 165° zur Einfallsrichtung registriert. Die proportional zur Energie eines angekommenen Teilchens ausgelösten Impulse werden in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Mit Hilfe eines Integrators, der die Ladung der ankommenden Teilchen aufsummiert, kann die zu untersuchende Probe einer vorher definierten Ladungsmenge ausgesetzt werden, wodurch ein quantitativer Vergleich verschiedener Proben möglich wird.

4.3.2 Elementanalyse

Die Wechselwirkung der Projektilionen mit der Materie ist gekennzeichnet durch den massenspezifischen Energieübertrag beim elastischen Stoß des Ions (m_1, Z_1) mit dem Targetkern (m_2, Z_2), der analytisch durch den kinematischen Faktor k beschrieben wird. Dieser ist definiert aus dem Verhältnis der Projektilenergie nach dem Stoß E_f zu der vor dem Stoß E_i ($k \equiv E_f/E_i$). Unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltungssatz erhält man im Laborsystem

$$k_{m_2} = \left(\frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2 \theta} + m_1 \cdot \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (10)$$

mit $m_1 =$ Masse des Projektils
 $m_2 =$ Masse des streuenden Targetatoms
 $\theta =$ Streuwinkel im Laborsystem

Diese Abhängigkeit ermöglicht es durch Messung der Energien der rückgestreuten Teilchen die Masse und damit die Atomsorte des Stoßpartners zu bestimmen. Besteht die zu untersuchende Probe aus mehreren Atomsorten verschiedener Massen m_2 und m_3 , so werden diese entsprechend der Differenz der k-Faktoren $\Delta k = k_{m_3} - k_{m_2}$ im Energiespektrum um die Energiedifferenz $\Delta E = \Delta k \cdot E_i$ auseinander liegen. Nach Gleichung (10) erhält man dabei für θ nahe 180° und für möglichst leichte Projektilionen die höchste Auflösung. Bei Proben mit Atomen vergleichbarer Masse, wie dem in dieser Arbeit verwendeten YSZ, ist mit der hier geschilderten Meßanordnung keine zur Analyse ausreichende Massentrennung von Yttrium und Zirkon zu erreichen. Dies liegt an der begrenzten Energieauflösung des Si-Detektors, die bei ungefähr 20 KeV liegt.

4.3.3 Schichtdickenbestimmung

Neben einer Massentrennung erlaubt die Rutherford-Rückstreuspektrometrie unter Berücksichtigung des Energieverlustes eines Projektils bei der Bewegung durch Materie, auch eine Bestimmung der Tiefe in der ein Streuprozeß stattfand. Dieser Energieverlust 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, gilt

$$\Delta E = k \cdot E_i - E_f = [S] \cdot t \quad (11)$$

Dabei ist E_i die Einfallenergie des Ions und E_f die Energie des gestreuten Ions nach dem Verlassen des Targets. Der Rückstreuenergieverlustparameter $[S]$ gibt den Umrechnungsfaktor für die Energieskala in die Tiefenskala an. Unter der Annahme, daß für eine ausreichend dünne Schicht der Energieverlust des Ions auf dem Weg zum Stoß und vom Stoßort zur Probenoberfläche von der jeweiligen Ionenenergie unabhängig ist (Oberflächennäherung), ergibt sich $[S]$ bei senkrechtem Einfall zu

$$[S] = k \frac{dE}{dx} \Big|_{E_i} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{kE_i} \quad (12)$$

$\theta =$ Streuwinkel

Dabei ist $[S]$ für eine Probe die aus mehreren Atomsorten besteht, eine materialabhängige Größe. Für jede Atomsorte ergibt sich ein anderer Umrechnungsfaktor. Der über

$$\varepsilon_{ges} = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (13)$$

definierte Bremsquerschnitt ε_{ges} ist jedoch ein reiner Materialparameter der sich aus den gewichteten Abbremsquerschnitten der einzelnen Atome berechnet, z. B.:

$$\varepsilon_{ZrO_2}(E) = 1 \cdot \varepsilon_{Zr}(E) + 2 \cdot \varepsilon_O(E) \quad (14)$$

Zur Auswertung der gemessenen Spektren werden die energieabhängigen Bremsquerschnitte mit Hilfe von tabellierten, halbempirischen Polynomfits berechnet (z. B. [Zie73], [Zie74], [Zie77]) und damit die Rückstreueverlustrparameter [S] für die untersuchte Verbindung bestimmt. Für das in dieser Arbeit untersuchte Zirkonoxid ergab sich daraus:

$$[S]_{Zr}^{ZrO_2} = 94,88 \text{ eV/\AA}$$

$$[S]_O^{ZrO_2} = 81,35 \text{ eV/\AA}$$

Die gemessenen Rückstreuenspektren wurden mit dem Computer Code „Rump“ (Computer Graphic Service LTD), der auf den angegebenen Formeln basiert, simuliert und daraus die Zusammensetzung der Proben bestimmt. Obwohl mit dieser Computeranalyse der Spektren auch die Dicke der untersuchten Schichten ermittelt werden kann, wurde der Einfachheit halber zur Schichtdickenbestimmung die Halbwertsbreite des Zr-Peaks gemäß (11) und dem Rückstreueverlustrparameter $[S]_{Zr}^{ZrO_2}$ ausgewertet. Die Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch ein Rückstreuenspektrum einer YSZ-Schicht auf einem amorphen Quarzsubstrat. Die Simulation ergab eine von der stöchiometrischen Zusammensetzung leicht abweichende Konzentration des Sauerstoffs, die charakteristisch ist für alle YSZ-Schichten dieser Arbeit. Neben Spuren von Hafnium, das durch die Verunreinigung des Targets in die Schichten eingebaut wird, ist auch das für die Ionenstrahlen verwendete Argon in den Schichten enthalten. Die Schichtdicke beträgt 25 nm.

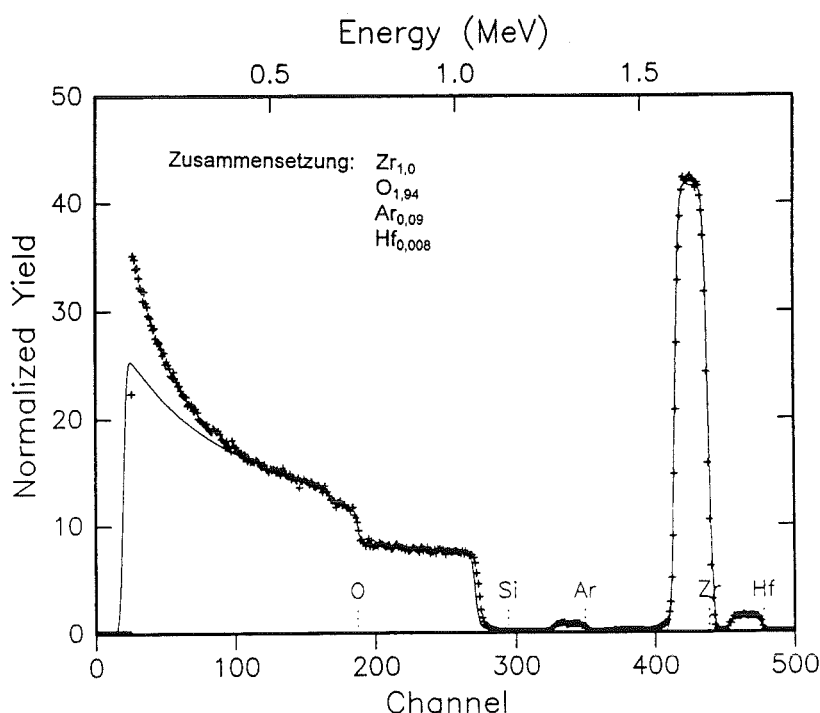


Abb. 4.3:

RBS-Spektrum (+) einer YSZ-Probe auf Glas. Die durch Simulation bestimmte Zusammensetzung ergab eine von der Stöchiometrie leicht abweichende Sauerstoffkonzentration. Neben Hf (Target) enthält der Film auch Ar infolge des Ionenbeschusses bei niedriger Substrattemperatur

Da in dieser Arbeit auch wesentlich dickere YSZ-Schichten hergestellt wurden ($d > 1\mu\text{m}$), konnte die oben angegebene Oberflächennäherung zur Bestimmung der Schichtdicken nicht mehr uneingeschränkt angewendet werden. Zur Auswertung dicker Proben wurde für ein Targetelement (Zr) der bei Bestrahlung mit 2 MeV $^4\text{He}^+$ -Ionen auftretende Energieverlust in Abhängigkeit der Schichtdicke unter Verwendung der tabellierten Polynomkoeffizienten approximativ mit einem Computerprogramm berechnet [Lin95]. Dieses Programm arbeitet folgendermaßen: Zunächst wird die maximal erwartete Dicke in dünne (infinitesimale) Einzelabschnitte unterteilt. Anschließend wird der Energieverlust beim Durchqueren eines Teilbereiches mit Hilfe der Oberflächennäherung berechnet und als Anfangswert zur Berechnung des Energieverlustes im nächsten Intervall verwendet. Nach Abarbeitung aller Intervalle wird eine Tabelle erstellt, in welcher der berechnete Energieverlust als Funktion der Schichtdicke für die vorgegebenen Intervalle angegeben wird. Durch Vergleich mit den aus den Rückstreuungsspektren am Zr-Peak ermittelten Energieverlusten, ließ sich die Schichtdicke ermitteln.

4.4 Kraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächen der hergestellten Filme und auch die der unbeschichteten Substrate wurden mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskopes (atomic force microscope; AFM) charakterisiert. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Beobachtung von typischen Oberflächenmorphologien, die auf veränderte Herstellungsbedingungen der Schichten oder eine unterschiedliche Beschaffenheit der Substrate (z. B. der Politur der Metallsubstrate) zurückzuführen sein sollten. Daneben dienten die AFM-Aufnahmen zur Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten der Substrate und Filme. Der von dem Auswertecomputer des Gerätes gelieferte Wert für die mittlere Rauigkeit R_a einer Oberfläche ist folgendermaßen definiert:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |h_m - h_i|. \quad (15)$$

mit: R_a : mittlere Oberflächenrauigkeit
 h_m : Mittlere Höhe der Probe im Meßbereich
 h_i : Höhe eines Rasterpunktes

Die Messungen wurden an Luft im sogenannten Kontaktmodus ausgeführt. Dazu wird die feine Meßspitze mit Hilfe eines Piezo-Positioniersystems so nahe an die Oberfläche der Probe herangebracht, daß auf Grund der Coulombwechselwirkung eine bestimmte repulsive Abstoßung zwischen Probe und Meßspitze eingestellt werden kann. Bei der Bewegung der Spitze über die Probe wird über einen Rückkoppelkreis und das Piezo-Positioniersystem ein Nachführen der Spitze mit konstanter Kraft zwischen Probe und Spitze erreicht. Zuvor wird im unbewegten Zustand ein Laser derart auf die Meßspitze fokussiert, daß das reflektierte Licht in das Zentrum eines positionsempfindlichen Photodetektors (Vierfelddetektor) fällt. Ändert sich nun die Position der Meßspitze infolge der Bewegung über die Probe, so wird die Abweichung durch eine proportionale Ablenkung des Laserpunktes detektiert. Dabei resultiert die Größe der Abweichung aus der Differenz der Lichtintensität der einzelnen Sensoren. Diese Information wird dann zur Erzeugung der AFM-Bilder mit Hilfe von Computerprogrammen verwendet.

4.5 Charakterisierung der Supraleitung

Die Supraleitungseigenschaften der YBaCuO-Filme wurden durch die Messung der Übergangstemperatur T_c und die Bestimmung der kritischen Stromdichte bei 77 K und ohne externes Magnetfeld $j_c(T, H=0)$ charakterisiert.

4.5.1 Induktive T_c -Bestimmung

Diese Methode ermöglicht eine schnelle und kontaktlose T_c -Bestimmung. Dazu wird die Probe zwischen einer Erreger- und einer Empfängerspule befestigt und abgekühlt. Die Erregerpule erzeugt durch Anlegen eines Wechselstromes ein zeitlich veränderliches Magnetfeld, das in der Probe Abschirmströme induziert. Solange die Probe normalleitend ist, wird das Erregerfeld lediglich geschwächt und kann in der Detektorpule durch die Erzeugung eines Wechselstromes nachgewiesen werden. Wird die Probe supraleitend, können die Abschirmströme verlustfrei fließen, wodurch das Magnetfeld im Idealfall (unendliche Ausdehnung der Probe) vollständig abgeschirmt werden kann, so daß die Spannung an der Detektorpule auf 0 V abfällt. Diese Signaländerung kennzeichnet T_c und kann durch die temperaturabhängige Aufnahme der Spannung an der Detektorpule nachgewiesen werden. Die Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch den Temperaturverlauf derartiger Messungen.

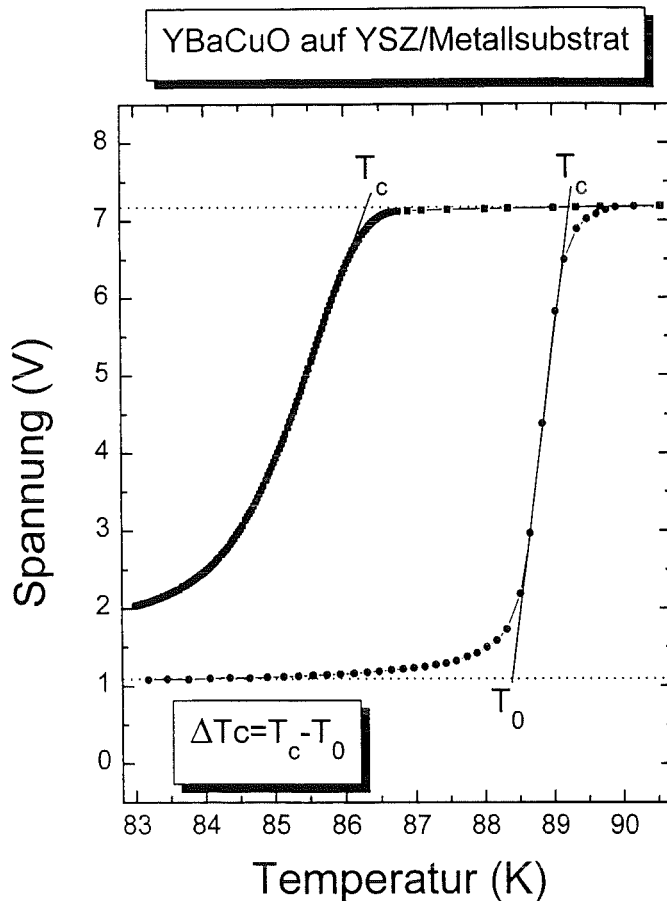


Abb. 4.4:

Induktive T_c -Messungen an zwei YBaCuO-Proben auf Metallsubstraten. Die in dieser Arbeit angegebenen T_c -Werte beziehen sich auf den Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit dem Spannungswert im normalleitenden Bereich der Meßkurve (gepunktete Linie). T_0 kennzeichnet den Schnittpunkt mit dem Spannungswert im supraleitenden Zustand ($T \ll T_c$). Die Differenz aus beiden Werten gibt die Übergangsbreite ΔT_c .

Bedingt durch die unterschiedliche Übergangsbreite verschiedener Filme, wurde in dieser Arbeit neben T_c auch die Übergangsbreite ΔT_c zur Charakterisierung eines YBaCuO-Filmes herangezogen. Die Angabe der Übergangstemperatur (T_c) bezieht sich im weiteren Verlauf der Ausführungen auf den Schnittpunkt der Tangente an die Übergangskurve mit der Extrapolation des Spannungssignals im normalleitenden Bereich (gestrichelte Linie in Abb. 4.4).

4.5.2 Messung der kritischen Stromdichte und Strukturierung

Zur Messung der kritischen Stromdichte wurden die Proben durch Photolithografie und anschließendem naßchemischen Ätzen strukturiert. Es wurden zwei 90° zueinander verlaufende Mikrobrücken mit den Abmessungen $500 \mu\text{m} \times 190 \mu\text{m}$ und den entsprechenden Strom- und Spannungskontakten hergestellt (Abb. 4.5). Auf die YBaCuO-Kontaktflächen wurden zur Verbesserung des Kontaktwiderstandes Goldkontaktbänke aufgebracht. Zur exakten Bestimmung der Mikrobrückendimension und zur Beurteilung ihrer Qualität (Kratzer, Löcher, Ausscheidungen) wurde vor jeder Messung die Struktur mikroskopisch überprüft und fotografiert (Kap. Materialien). Die Dicke der Filme wurde mit RBS-Analysen bestimmt.

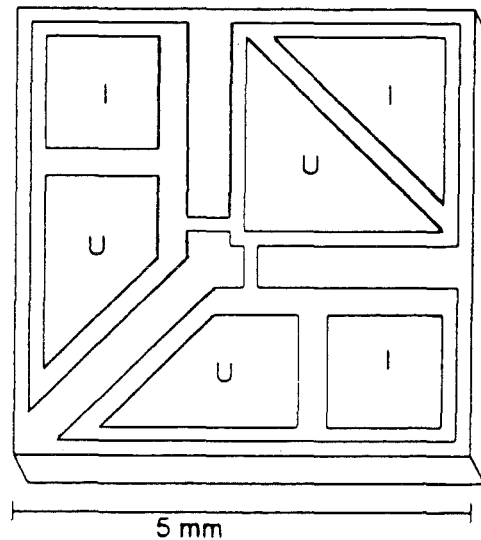


Abb. 4.5:

Skizze einer strukturierten Probe mit zwei Meßbrücken, die 90° zueinander angeordnet sind. Die mit U und I gekennzeichneten Flächen sind die Spannungs- bzw. Stromkontaktbänke.

Die Aufnahme der U-I-Kennlinien erfolgte dann an den kontaktierten Mikrobrücken mit Hilfe einer 4-Punktmethode im Stickstoffbad ($T = 77 \text{ K}$). Während der Messungen wurde in Abhängigkeit des Stromes neben dem Spannungssignal auch die Temperatur des Probenhalters aufgezeichnet. Der Strom wurde solange erhöht bis die Brücke normalleitend wurde, was bei guten Proben ($I_c \approx 1 \text{ A}$) ein Verdampfen des Materials zur Folge hatte. Für die Bestimmung der kritischen Ströme aus den gemessenen U-I-Kennlinien wurde ein $10 \mu\text{V}/\text{cm}$ Kriterium verwendet. Dieses Kriterium war bedingt durch ein relativ starkes Rauschen des Spannungssignals, das auf ein Ansteigen der Temperatur infolge einer Jouleschen Wärmeentwicklung an den normalleitenden Kontakten (Kontaktwiderstand $\approx 30 \Omega$) zurückgeführt werden konnte. Insofern stellen die aus diesen Messungen bestimmten kritischen Ströme eine untere Abschätzung dar, da anzunehmen ist, daß die Temperatur an der Meßbrücke infolge einer unzureichenden Kühlleistung größer war als 77 K . Eine Abschätzung ist sehr schwierig, da die Temperaturmessung an der Rückseite des Probenhalters erfolgte; dort war ein kontinuierlicher Anstieg der Temperatur um maximal $0,1 \text{ K}$ im Verlauf der Kennlinienaufnahme zu registrieren.

4.5.3 Resistive T_c -Bestimmung

Die Messungen des Widerstandes als Funktion der Temperatur dienten hauptsächlich der Bestimmung des normalleitenden Widerstandsverlaufes der YBaCuO-Filme, da die Übergangstemperaturen in der Regel induktiv bestimmt wurden. Die Messungen erfolgten an den gleichen Mikrobrücken, die auch zur Messung des kritischen Stromes verwendet wurden. Dazu wurde die Stromquelle so geregelt, daß bei jedem Meßpunkt ein konstanter Strom von einem μA ($\ll I_c$) über die Mikrobrücke floß.

5 Verwendete Materialien, Materialkenngrößen

Für die Herstellung von YBaCuO Filmen auf Metallsubstraten werden Pufferschichten benötigt, die eine Interdiffusion von Metallatomen in den Supraleiter verhindern und sich durch IBAD so texturieren lassen, daß ein c-Achsen orientiertes, epitaktisches Wachstum des YBaCuO möglich ist. In Frage kommen deshalb all jene Substratmaterialien, die auch schon in einkristalliner Form zur Herstellung dünner YBaCuO-Filme verwendet wurden. Das sind zum einen die binären Verbindungen CeO₂, MgO und YSZ mit kubischer Struktur als auch ternäre Materialien, wie zum Beispiel das SrTiO₃ auf dem YBaCuO-Filme mit hohen, kritischen Stromdichten realisiert werden konnten (z. B. [Hah95]). Allerdings sind bisher - mit Ausnahme des YSZ - keine erfolgreichen Versuche der Texturierung der anderen in Frage kommenden Puffermaterialien durch IBAD bekannt.

Da in dieser Arbeit die grundlegenden Mechanismen des Texturierungsprozesses durch IBAD näher untersucht werden sollten, wurde ausschließlich YSZ für die Herstellung von IBAD-Pufferschichten verwendet, weil für YSZ bereits Erfahrungswerte anderer Experimentatoren vorlagen, die einen Vergleich mit den hier präsentierten Ergebnissen ermöglichten.

5.1 Substrate

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Depositionsparameter auf die Textur von YSZ-Schichten wurde, der einfacheren Deutung der Röntgenreflexe wegen, hauptsächlich amorphes Quarzglas (Marke Suprasil) der Firma Heraeus Quarzglas verwendet. Dieses Material ist temperaturbeständig bis 950°C (kurzzeitig 1200°C; Erweichungstemperatur: 1600°C) und besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $4,8 \times 10^{-7}/K$ zwischen Raumtemperatur (RT) und 900°C. Wie AFM-Untersuchungen ergaben, liegt die mittlere Oberflächenrauigkeit bei ungefähr 1 nm.

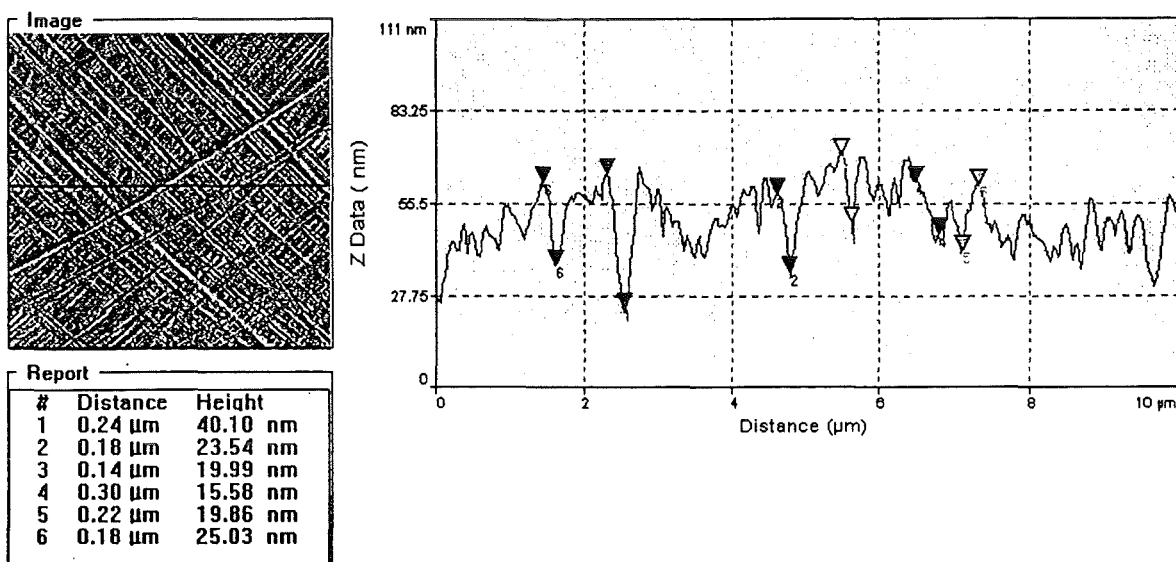


Abb. 5.1: AFM-Aufnahme eines typischen Metallsubstrates nach der mechanischen Politur. Rechts ist das Höhenprofil entlang der im Bild gekennzeichneten schwarzen Linie dargestellt.

Für die YBaCuO-Deposition wurde eine hochlegierte Nickelverbindung (Hastelloy C276) als Substratmaterial verwendet. Diese Legierung mit hohen Cr und Mo-Anteilen (vergleichbar mit dem Werkstoff der DIN-Bezeichnung 2.4602 NiMo 16CrW) zeichnet sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit und Phasenreinheit bis zu 1000°C aus. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt zwischen RT und 900°C bei $16 \times 10^{-6}/\text{K}$. Vor der Deposition mit YSZ wurden die Metallsubstrate elektrolytisch poliert, um eine gleichmäßige, von chemischen Verunreinigungen befreite Oberfläche zu bekommen. Danach wurden einige Substrate mechanisch geschliffen und anschließend mit Diamantpasten immer feinerer Körnung poliert. Alternativ zu dieser aufwendigen Oberflächenbehandlung wurden auch einige Metallsubstrate durch Schleifen mit immer feinerem Sandpapier (feinste Körnung 4000) poliert. In beiden Fällen konnte die mittlere Rauigkeit der Oberfläche gegenüber den elektrolytisch polierten Substraten ($R_a > 1 \mu\text{m}$) auf Werte um 10 nm gesenkt werden. Die Oberflächen zeigten jedoch vor allem bei den mit Sandpapier behandelten Metallsubstraten typische Schleifspuren und Kratzer, die bis zu 50 nm tief und bis zu 300 nm breit waren (Abb. 5.1).

Daneben wurden zu Vergleichszwecken auch YSZ-Filme auf einkristallinen Al_2O_3 - (Saphir-) Substraten deponiert. Da Al_2O_3 eine hexagonale Struktur und damit eine große Gitterfehlanpassung an die kubische YSZ-Struktur besitzt, wurden Substrate verwendet, die entlang der $(10\bar{1}2)$ -Ebene der sogenannten „r-plane“ geschnitten wurden. Dadurch sind die Al-Atome mit einem Winkel von $85,74^\circ$ nahezu quadratisch angeordnet und die Gitterfehlanpassung zu YSZ beträgt nur noch 3,7%. Saphir hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (RT-900°C) von $8,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ [Wac62].

5.2 YSZ

Zur Herstellung von YSZ-Schichten wurde in dieser Arbeit ausschließlich Ausgangsmaterial mit einem Y_2O_3 -Gehalt von 8 mol-Prozent verwendet. Neben Yttrium zur Stabilisierung der kubischen Phase enthielt das Ausgangsmaterial auch Spuren von Hafnium (Abb. 4.3), einer Verunreinigung des Zirkon, die schwierig zu separieren ist. Durch die Stabilisierung mit Yttrium liegt das Material auch bei Raumtemperatur in der kubischen CaF_2 -Struktur vor. In dieser Konfiguration besitzt YSZ bei dem angegebenen Stabilisierungsgrad einen Gitterparameter von 0,513 nm [LBD76] und eine Dichte von 6 g/cm^3 [Hun51]. Sowohl der Gitterparameter als auch die Dichte ändern sich stetig mit steigendem Stabilisierungsgrad. Der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen RT und 800°C liegt bei $10 \times 10^{-6}/\text{K}$. Den Literaturangaben zufolge liegt die Schmelztemperatur T_m dieses Materials bei ungefähr 2800°C [Gra67], [Stu78]. YSZ besitzt eine hohe Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen ($T \geq 1000^\circ\text{C}$), die auf die Ersetzung von 4-wertigen Zr-Atomen durch 3-wertige Y-Atome und die dadurch bedingte erhöhte Anzahl von O-Leerstellen zurückgeführt wird [Hun51].

Zu Vergleichszwecken wurden auch einkristalline YSZ-Substrate für die YBaCuO-Deposition verwendet. Diese zeigten einen Gitterparameter von 0,5133 nm, weshalb anhand der tabellierten Gitterparameter als Funktion des Stabilisierungsgrades [LBD76] davon ausgegangen werden konnte, daß sie den gleichen Y_2O_3 -Gehalt besaßen wie das Pufferschichtmaterial.

5.3 YBaCuO

Die Elementarzelle von YBaCuO hat bei Raumtemperatur eine orthorhombische Struktur, die zum Beispiel für eine Probe der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ folgende Gitterparameter aufweist [Yvo89]:

$$a = 3,8177(1) \text{ \AA}; \quad b = 3,8836(1) \text{ \AA}; \quad c = 11,6827(3) \text{ \AA};$$

Als Ausgangsmaterial für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden jeweils polykristalline Targets mit stöchiometrischer Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ verwendet. Bei einer Herstellungstemperatur von ungefähr 800°C für c-Achsen orientierte Filme wächst das Material tetragonal auf. Erst bei der Abkühlung erfolgt eine Phasenumwandlung zur orthorhombischen Struktur durch eine zusätzliche Sauerstoffaufnahme, die zu der Ausbildung von CuO-Ketten entlang der b-Richtung führt. Bei Raumtemperatur derartig hergestellter Proben kann man eine Verzwilligung der Filme beobachten, die auf die Ausbildung der CuO-Ketten zurückgeführt werden kann. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist anisotrop und beträgt für die a- oder b- Richtung $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ und in c-Richtung $17 \times 10^{-6}/\text{K}$ [Mei91].

Bei der epitaktischen Deposition von c-Achsen orientiertem YBaCuO auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallen wird beobachtet, daß die YBaCuO-Elementarzelle um 45° verdreht auf der YSZ-Elementarzelle aufwächst. In dieser Anordnung besitzt die Verbindung die kleinste Gitterfehlpassung von ungefähr 6,5%. Demgegenüber beträgt die Fehlanpassung ungefähr 30% für den Fall, daß $[100]_{\text{YBaCuO}}$ parallel zu $[100]_{\text{YSZ}}$ angeordnet ist.

6 Ergebnisse

Betrachtet man die kritischen Stromdichten von YBaCuO-Filmen auf einkristallinen YSZ-Substraten, so zeigen j_c -Werte um $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K [Li89], [Gar91], daß zur Steigerung der YBaCuO-Qualität auf metallischen Substraten ($j_c(77\text{K}, 0\text{T}) = 2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ [Iij92]) vor allem die Textur der Pufferschichten verbessert werden muß. Dazu ist es notwendig, über die systematische Erforschung der Einflußgrößen der Texturierung auch die grundlegenden Wachstumsprozesse zu verstehen, die zu der beobachteten, biaxialen Textur in IBAD-YSZ Schichten führen.

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die Resultate der Untersuchungen des Wachstums von YSZ-Schichten unter senkrechtem Ionenbeschuß präsentiert. Anschließend erfolgt die Darstellung der Ergebnisse aus den Beschichtungen unter schrägem Beschuß und im dritten Teil des Kapitels werden die auf den texturierten YSZ-Schichten deponierten YBaCuO-Filme charakterisiert. Die dabei beobachtete Verbesserung der In-plane Texturen der YBaCuO-Filme gegenüber den YSZ-Unterlagen wird anhand eines IBAD-Texturierungsmodells erörtert. Für die Wachstumsuntersuchungen von YSZ-Schichten wurde ausschließlich amorphes Quarzglas (Suprasil) und r-plane Saphir als Substrat verwendet, wogegen für die YBaCuO-Deposition YSZ-Einkristalle und polierte Metallsubstrate zum Einsatz kamen.

6.1 Einfluß der Depositionsparameter auf die Textur von YSZ-Schichten (senkrechter Beschuß)

Ziel der Untersuchungen unter senkrechtem Beschuß war es, eine Optimierung des (100)-orientierten Wachstums der YSZ-Filme zu erzielen, da dieses für die epitaktische Deposition von c-Achsen orientierten YBaCuO-Filmen benötigt wird (Kap. 5.3). Untersuchungen des Wachstums von Titanitridfilmen unter senkrechtem Ionenbeschuß ($\alpha_s = 0^\circ$) haben gezeigt, daß durch Veränderung der Ionenenergie [Kiu92], [Nak93] oder des Ionenfluß pro Atomfluß (I/A-) Verhältnisses [Sat89] die Wachstumsrichtung der aufwachsenden Filme verändert werden kann. Ähnliche Beobachtungen beim Wachstum von Kupfer- [Yan93] und Aluminiumschichten [Hen85] unter niederenergetischem Ionenbeschuß führten zu der Vermutung, daß durch geeignete Wahl der Beschleunigungsenergie und des I/A-Verhältnisses die (100)-Orientierung der YSZ-Schichten optimiert werden kann. Darüber hinaus gibt es Hinweise, daß auch die Substrattemperatur T_s und der Druck p_{tot} [Rea91] die Texturierung von YSZ-Filmen mitbestimmen.

6.1.1 Änderung von Beschleunigungsspannung U_B und Ionenstrom I_B der Beschußionen bei senkrechtem Einfall ($\alpha_s = 0^\circ$)

In einer ersten Serie von YSZ-Beschichtungen unter senkrechtem Ionenbeschuß ($\alpha_s = 0^\circ$) wurde die Beschleunigungsspannung ($0\text{V} \leq U_B \leq 800\text{V}$) der Beschußionen variiert. Alle anderen Depositionsparameter wurden dabei konstant gehalten. Während der Beschichtungen betrug der Gesamtdruck (p_{tot}) 0,02 Pa und der Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) 4×10^{-3} Pa. Die Zerstäubung des Targets erfolgte mit unveränderten Einstellungen der Zerstäubungs-Ionenquelle ($U_B = 1500 \text{ V}$, $I_B = 60 \text{ mA}$), so daß bei allen Beschichtungen der gleiche Fluß von Depositionsatomem (A) das Substrat erreichte. Insbesondere wurde darauf geachtet, daß das I/A-Verhältnis bei allen Beschichtungen unabhängig von der veränderten Beschleunigungsspannung gleich blieb. Da aber eine Änderung von U_B auch eine Änderung der Ionenstromdichte impliziert (Abb. 3.9), mußte die Ionenstromdichte individuell für jeden Spannungswert nachgeregelt werden. Dies erfolgte über die Messung der Ionenstromdichte mit Hilfe des Faraday-

Bechers und der Nachregelung durch eine Erhöhung oder Erniedrigung der in die Ionenquelle eingekoppelten HF-Leistung (Abb. 3.11).

Um sicherzustellen, daß zur Beurteilung der beobachteten Modifikationen des Schichtwachstums nur der Einfluß des Ionenbeschusses und nicht etwa eine Überlagerung mit thermischen Effekten berücksichtigt werden mußte, wurde für alle Beschichtungen eine Substrattemperatur (T_s) von 200°C gewählt. Die Höhe dieser Temperatur ergab sich aus der Überlegung, daß die Beschichtungen unterhalb jener Temperatur erfolgen sollten, ab der eine makroskopische Kristallisation bei der Deposition von YSZ-Filmen zu beobachten ist (Vorversuche ergaben $T_K \approx 400^\circ\text{C}$; laut [Nag70] sogar 500°C). Gleichzeitig sollte die gewählte Substrattemperatur aber höher liegen als die maximale Temperatur, die sich bei Beschuß mit der höchsten Beschußleistung dieser Beschichtungsserie ohne externe Heizung einstellt, damit über eine aktive Regelung (Eurotherm) mit Hilfe von Thermoelement und Probenheizer gewährleistet werden konnte, daß für alle Beschichtungen unabhängig von der Beschußionenenergie die gleichen thermischen Voraussetzungen gegeben waren. Zur Ermittlung der maximalen Temperatur durch Selbstaufheizung während des Beschusses wurde ein Thermoelement auf dem Probenhalter befestigt und eine Stunde lang mit $U_B=1000\text{V}$ und $I_B=50\text{mA}$ beschossen. Dabei stellte sich eine Temperatur von 150°C ein, weshalb eine Substrattemperatur von 200°C für die Beschichtungsserie gewählt wurde.

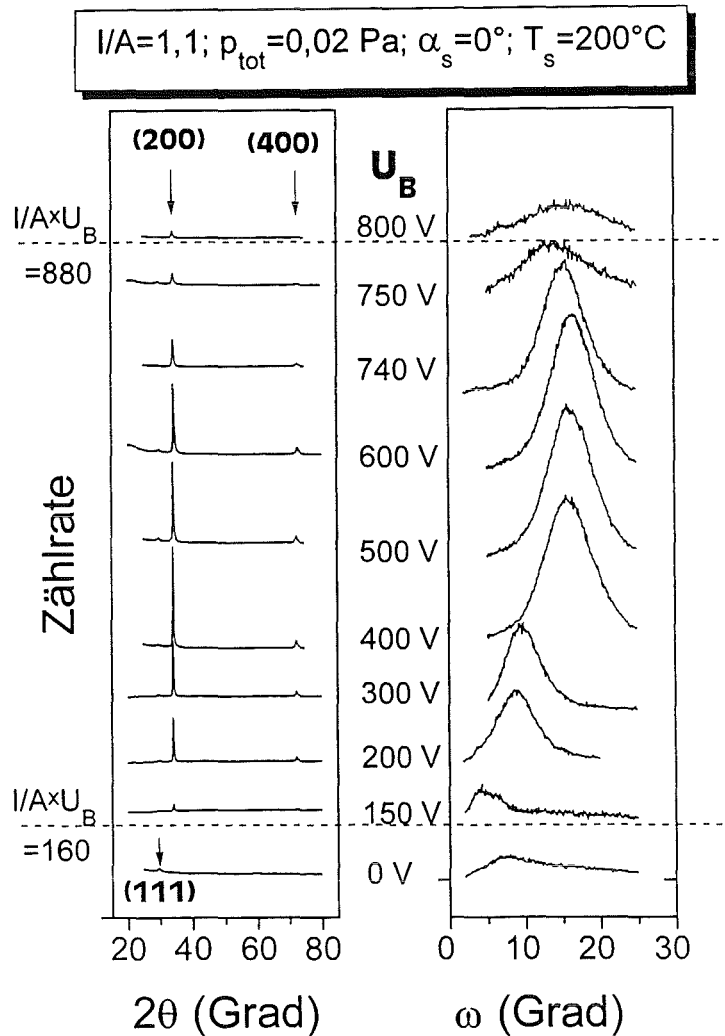


Abb. 6.1:

Röntgenbeugungsdiagramme von IBAD-YSZ-Schichten auf Suprasil als Funktion der Beschleunigungsspannung (U_B) der Beschußionen bei konstantem I/A -Verhältnis ($I/A=1,1$). Jeweils links vom angegebenen U_B -Wert ist der zugehörige θ - 2θ -Scan dargestellt und rechts der ω -Scan zur Bestimmung der Mosaikbreite der Wachstumsorientierung.

In Abbildung 6.1 sind die θ - 2θ Beugungsdiagramme (links) und die zugehörigen ω -Scans (rechts) der IBAD-YSZ-Schichten als Funktion der veränderten Beschleunigungsspannung ($0V \leq U_B \leq 800 V$) bei einem festen I/A-Verhältnis von 1,1 dargestellt. Die Beschichtungen erfolgten auf amorphem Quarzglas (Suprasil). Ohne Beschuß der aufwachsenden YSZ-Schicht ($U_B = 0 V$) erhält man im θ - 2θ -Scan lediglich einen schwach ausgebildeten (111)-Reflex. Unter Ionenbeschuß ($U_B = 150 V$) ist dieser Reflex jedoch nicht mehr zu erkennen. Statt dessen ist ein (200)-Reflex zu beobachten. Bei weiterer Steigerung von U_B wächst dieser Peak an, wobei zusätzlich auch der (400)-Reflex auftaucht. Zwischen 200 V und 750 V sind Mosaikverteilungen mit $\Delta\omega$ -Werten zwischen 6° und 8° zu erzielen. Bei weiterer Steigerung der Beschleunigungsspannung wird die Mosaikverteilung wieder breiter und die Intensität des (200)-Reflexes nimmt ab. Gleichzeitig verschwindet auch der (400)-Reflex wieder.

Die Beschichtungen zeigen, daß selbst auf untexturierten Substraten infolge des niederenergetischen Ionenbeschusses eine ausgeprägte (100)-Textur der YSZ-Schichten zu erreichen ist. Dies wird vor allem anhand des Auftretens von Reflexen höherer Indizierung (400) und den für eine Deposition auf untexturierter Unterlage relativ schmalen Mosaikbreiten ($\Delta\omega$) von 6 bis 8 Grad deutlich. Diese Textur ist allerdings lediglich uniaxial (s. Kap. 2.2.1), wie anhand von ϕ -Scans festgestellt werden konnte. Die für Beschleunigungsspannungen über 750 V breiter werdenden Mosaikverteilungen weisen darauf hin, daß die (100)-Textur wieder verschwindet. Die gestrichelten Linien in der Abbildung 6.1 kennzeichnen den Bereich, in dem die (100)-Textur der YSZ-Schichten zu beobachten ist. Bemerkenswert ist auch die Verschiebung der Maxima in den ω -Scans, die in diesem Umfang nicht durch eine einbaubedingte Verkipfung der Proben in das Diffraktometer zurückgeführt werden kann; es ist vielmehr anzunehmen, daß die [100]-Richtung der YSZ-Körner um den entsprechenden Winkel zur Substratnormale verkippt aufgewachsen sind.

In einer zweiten Serie von YSZ-Beschichtungen wurde versucht, durch die Variation des I/A-Verhältnisses bei festgehaltener Beschleunigungsspannung eine Verbesserung der erreichten Mosaikbreiten der (100)-Textur zu erzielen. Dazu wurde jene Spannung ($U_B = 300 V$) gewählt, für die sich in der ersten Beschichtungsserie bereits die kleinste Mosaikbreite ($\Delta\omega \approx 6^\circ$) ergab. Die Einstellungen aller anderen Depositionsparameter wurden gegenüber der ersten Serie nicht verändert. Die Änderung des I/A-Verhältnisses erfolgte auch hier durch Messung der Ionenstromdichte am Substratort und die entsprechende Modifikation der in die Ionenquelle eingekoppelten HF-Leistung.

Wie die Abbildung 6.2 zeigt, erhält man bei Steigerung des I/A-Verhältnisses ähnliche Beugungsdiagramme, wie bei der Steigerung der Beschleunigungsspannung der Beschüßionen (Abb. 6.1). Für ein I/A-Verhältnis von 0,2 ist noch keine Veränderung des YSZ-Wachstums gegenüber der Deposition ohne zusätzlichen Ionenbeschuß zu bemerken. Es ist lediglich ein schwacher (111)-Reflex zu beobachten. Wird das I/A-Verhältnis erhöht, so erscheinen die für eine (100)-Textur typischen Beugungsreflexe ((200) und (400)). Die Mosaikbreiten dieser Textur entsprechen im Bereich von $0,6 \leq I/A \leq 1,5$ den Werten der U_B -Serie, haben allerdings die Tendenz für höhere I/A-Verhältnisse noch etwas breiter zu werden ($8^\circ \leq \Delta\omega \leq 10^\circ$); das bedeutet, durch die Variation des I/A-Verhältnisses konnte keine Verbesserung der Texturgüte gegenüber den Beschichtungen als Funktion von U_B (Abb. 6.1) erreicht werden. Für sehr hohe I/A-Verhältnisse werden die Mosaikverteilungen wieder breiter, was auch hier auf ein Verschwinden der (100)-Textur hindeutet. Bemerkenswert ist, daß die subjektiv eingezeichneten Linien, die sowohl das Auftreten der (100)-Textur als auch deren Verschwinden markieren, bei etwa den gleichen Beschüßleistungen ($I/A \times U_B$) liegen wie bei der ersten Beschichtungs-

serie als Funktion der Beschleunigungsspannung. Ferner ist bei den in Abbildung 6.2 gezeigten Mosaikverteilungen ebenfalls eine Verschiebung der Maxima zu erkennen.

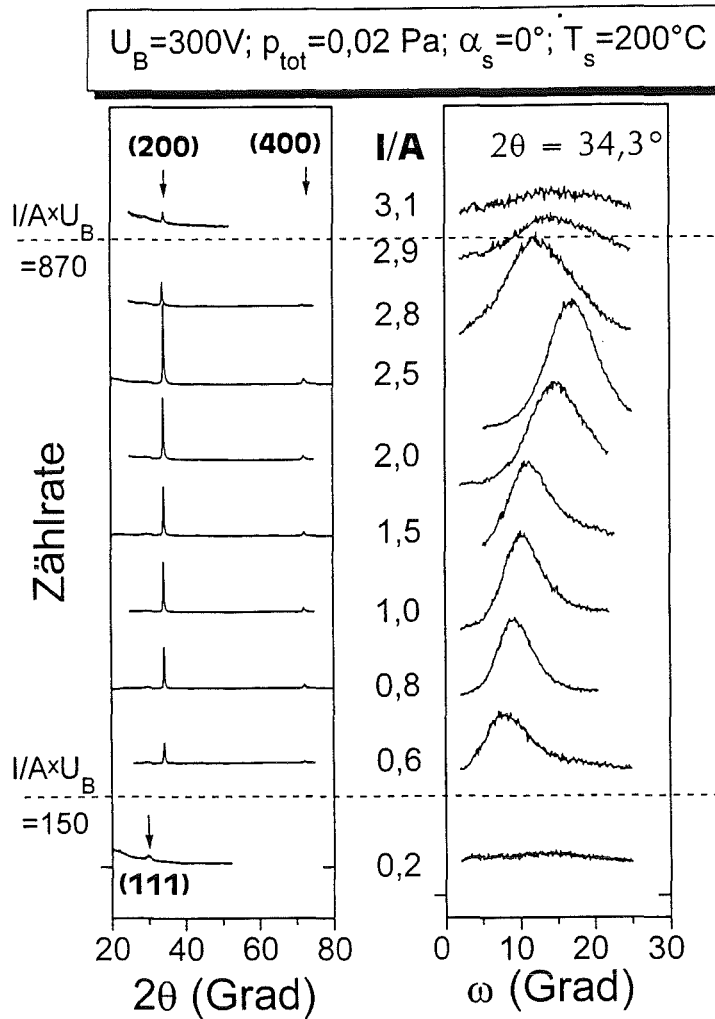


Abb. 6.2:

Röntgenbeugungsdiagramme von IBAD-YSZ-Schichten auf Suprasil als Funktion des I/A-Verhältnisses bei konstanter Beschleunigungsspannung ($U_B=300V$) der Beschußionen. Jeweils links vom angegebenen I/A-Wert ist der zugehörige θ - 2θ -Scan dargestellt und rechts der entsprechende ω -Scan.

Die Übereinstimmung der Beschußleistungen, die in beiden Beschichtungsexperimenten den Bereich kennzeichnen, in dem eine (100)-Textur der YSZ-Schichten zu beobachten ist, wirft die Frage auf, ob die Ausbildung der (100)-Textur bei der Deposition unter niederenergetischem Ionenbeschuß nur in dem beobachteten Beschußleistungsintervall ($150 \leq U_B \times I/A \leq 850$) erfolgt, oder ob auch für andere Kombinationen von U_B und I/A eine (100)-Textur zu erreichen ist - eventuell mit kleineren Mosaikbreiten. Aus diesem Grund wurde eine dritte Beschichtungsserie in Abhängigkeit des I/A-Verhältnisses bei einer Beschleunigungsspannung der Beschußionen von 500 V durchgeführt.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sind in Abbildung 6.3 zusammengefaßt. Auch hier beobachtet man zunächst einen (111)-Reflex, der mit ansteigendem I/A-Verhältnis zugunsten eines (200)-Reflexes verschwindet. In einem I/A-Bereich von etwa 1,1 bis 1,5 ist eine ausgeprägte (100)-Textur zu beobachten. Da die minimalen Mosaikbreiten bei etwa 8° liegen, ist unter diesen Bedingungen keine weitere Verbesserung der Wachstumsgüte der

(100) orientierten YSZ-Schichten zu erreichen. Für I/A -Werte größer als 1,7 werden die Mosaikverteilungen breiter, was auch hier wieder auf ein Verschwinden der Textur hindeutet. Das Einsetzen dieser Verbreiterung liegt bei nahezu der gleichen Beschußleistung ($I/A \times U_B = 875$), wie bei den vorherigen Experimenten. Demgegenüber erfolgt das Erscheinen des (100)-Reflexes erst bei einer wesentlich höheren Beschußleistung ($I/A \times U_B = 400$) als bei den beiden vorangegangenen Beschichtungsserien.

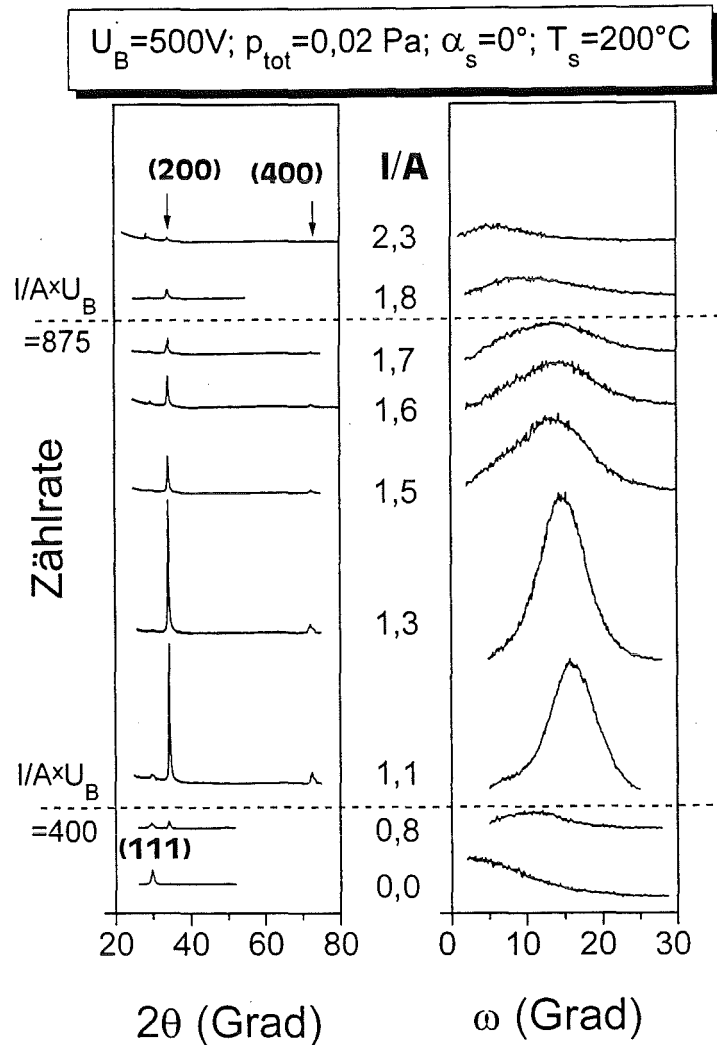


Abb. 6.3:

Röntgenbeugungsdiagramme von IBAD-YSZ-Schichten auf Suprasil als Funktion des I/A -Verhältnisses bei konstanter Beschleunigungsspannung ($U_B = 500V$) der Beschußionen. Jeweils links vom angegebenen I/A -Wert ist der zugehörige θ - 2θ -Scan dargestellt und rechts der entsprechende ω -Scan.

6.1.2 Diskussion der Ergebnisse aus der Variation der Beschußparameter

Die drei Beschichtungsserien in Abhängigkeit der Ionenbeschleunigungsspannung U_B (Abb. 6.1) und des I/A -Verhältnisses (Abb. 6.2, 6.3) zeigen deutlich, daß durch den niederenergetischen Ionenbeschuß senkrecht zur Substratoberfläche während des Wachstums von YSZ-Pufferschichten eine (100)-Textur hoher Güte ($\Delta\omega \approx 6^\circ$) selbst auf untexturierten Substraten erzeugt werden kann. Da die Probertemperatur ($T_S = 200^\circ\text{C}$) weit unter der Kristallisationstemperatur ($T_K > 400^\circ\text{C}$) lag, ist die Ausbildung der (100)-Textur mit steigender Beschußleistung nicht auf thermische Effekte zurückzuführen.

Die Beschichtungen bei einer Beschleunigungsspannung der Beschußionen von 500V zeigen ferner, daß die Bildung der (100)-Textur auch nicht durch das Überschreiten einer Leistungsschwelle charakterisiert werden kann, da erst bei einer annähernd drei mal höheren Beschußleistung ($I/A \times U_B = 400$) wie bei den beiden ersten Beschichtungsserien ($I/A \times U_B = 150$) ein (100)-Reflex beobachtet werden konnte. Auf Grund des in allen Beschichtungsserien annähernd gleichen I/A -Verhältnisses, bei dem mit steigender Beschußleistung zum ersten Mal die (100)-Reflexe der YSZ-Struktur auftauchen, ist vielmehr davon auszugehen, daß die (100)-Textur infolge einer durch Stöße mit den Beschußionen erhöhten kollektiven Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche gebildet wird. Wie in Kapitel 2.2.2 anhand des YSZ-Kristallwachstums bereits erläutert wurde, bewirkt eine hohe Mobilität, daß die Depositions-atome in der Lage sind, die Positionen einzunehmen, bei denen ein größtmöglicher Gewinn an Kondensationsenergie erreichbar ist. Dabei bilden sich in YSZ-Filmen bevorzugt (100)-, (110)- oder (111)-Orientierungen; weshalb die Schichten jedoch ausschließlich (100)-texturiert sind, ist mit der erhöhten Beweglichkeit allein nicht vollständig zu erklären.

Ein anderer Effekt, der die Ausbildung einer (100)-orientierten Schicht unter Ionenbeschuß des aufwachsenden Filmes fördern könnte, ist die richtungsabhängige Zerstäubung von Einkristallen. Wie in Kapitel 2.3.3 bereits diskutiert wurde, ist für YSZ-Kristalle besonders dann mit einer niedrigen Zerstäubung durch die auftreffenden Ionen zu rechnen, wenn Körner mit einer niedrig indizierten Kristallrichtung parallel zum auftreffenden Ionenstrahl ausgerichtet sind. Die Vorstellung ist, daß beim Aufwachsen der YSZ-Schicht unter senkrechtem Beschuß all jene Körner bevorzugt zerstäubt werden, die nicht mit ihrer [100]-Richtung zum Ionenstrahl ausgerichtet sind; da aber auch entlang der [110] und der [111]-Richtungen eine ähnlich stark erniedrigte Zerstäubungsrate zu erwarten ist (s. Kap. 2.3.3), kann damit nicht vollständig erklärt werden, weshalb in den Beugungsdiagrammen ausschließlich Reflexe zu beobachten sind, die auf eine ausgeprägte (100)-Textur hindeuten. Auf diese Frage wird im weiteren Verlauf der Arbeit nach der Diskussion einiger grundlegender Beschichtungsexperimente zum Wachstum von YSZ-Schichten noch einmal eingegangen.

Im Gegensatz zur Bildung der (100)-Wachstumsorientierung wird deren Verschwinden in allen Beschichtungsserien durch die gleiche Leistungsschwelle ($U_B \times I/A \approx 875$) charakterisiert. Darüber hinaus stellt man fest, daß die effektive Depositionsrate (Depositionsrate unter Beschuß) für Schichten, die unter einer hohen Beschußleistung ($U_B \times I/A \geq 850$) deponiert wurden, stark reduziert ist. In der Abbildung 6.4a ist die effektive Depositionsrate als Funktion der Beschleunigungsspannung bei festem I/A -Verhältnis und in Abbildung 6.4b als Funktion des I/A -Verhältnisses bei Beschleunigungsspannungen von 300 V (\circ) und von 500V (\bullet) dargestellt. Die einzelnen Punkte entsprechen den Depositionsraten bei der Herstellung jener YSZ-Filme, die in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 gezeigt wurden. Man erkennt, daß sowohl mit steigender Beschleunigungsspannung der Beschußionen (Abb. 6.4a) als auch mit steigendem I/A -Verhältnis (Abb. 6.4b) die effektive Depositionsrate linear abnimmt. Mit zunehmender Beschußleistung erfolgt in allen Beschichtungsserien eine Steigungsänderung der Kurven, die

auf eine wesentlich höhere Zerstäubung der aufwachsenden YSZ-Schichten infolge des Ionenbeschusses hindeutet.

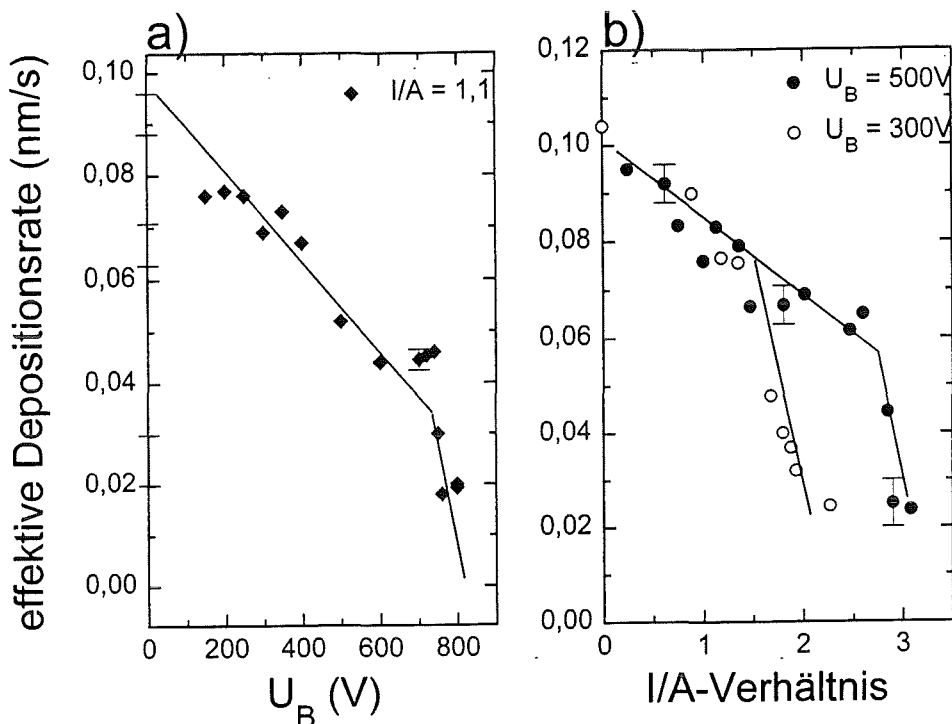


Abb. 6.4:

Effektive Depositionsrate der drei Beschichtungsserien unter senkrechtem Beschuß. Abb. 6.4a zeigt die Depositionsrate als Funktion von U_B und Abb. 6.4b als Funktion des I/A -Verhältnisses für die beiden Beschichtungsserien bei $U_B=300V$ und bei $U_B=500V$.

Die lineare Abnahme der effektiven Depositionsrate mit steigendem I/A -Verhältnis (Abb. 6.4b) ist mit einer zunehmenden Zerstäubung der aufwachsenden Schichten durch die gesteigerte Anzahl der Beschußionen zu erklären. Demgegenüber ist die Abnahme der Depositionsrate als Funktion der Beschleunigungsspannung (Abb. 6.4a) auf die in diesem Energiebereich (100eV-1000eV) lineare Zunahme der Zerstäubungsrate mit steigender Ionenenergie zurückzuführen [Beh64]. Eine Interpretation der beobachteten Zunahme der Zerstäubung bei Überschreiten einer bestimmten Beschußleistung in allen Beschichtungsserien, ist jedoch mit keiner der beiden Erklärungen zu motivieren. Erstaunlicherweise tritt die Steigungsänderung der effektiven Depositionsrate ungefähr bei den gleichen Beschußleistungen ($U_B \times I/A$) ein, die bereits in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 das Verschwinden der (100)-Textur charakterisierten. Aus diesem Grund ist zu vermuten, daß das beobachtete Verschwinden der (100)-Textur von YSZ-Schichten unter hoher Beschußleistung mit beträchtlichen Änderungen der Schichtzusammensetzung verknüpft ist, deren Ursache allein mit den bisher gezeigten Experimenten nicht hinreichend zu klären ist.

Da das Verschwinden der (100)-Textur auch mit einer einsetzenden Amorphisierung durch den Beschuß erklärt werden könnte, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß jene Proben, die bei hohen Beschußleistungen hergestellt wurden, eine nanokristalline Struktur besitzen. Die mittlere Ausdehnung der kristallinen Bereiche beträgt ungefähr 15 nm (Abb. 6.5). Die SAD- (selected area diffraction) Aufnahmen (Durchmesser des ausgeblendeten Bereichs: 1000 nm) zeigen deutlich die polykristalline Struktur dieser Proben,

wie anhand der Beugungsringe in Abbildung 6.5 festzustellen ist. Demgegenüber zeigen Proben mit ausgeprägter (100)-Textur (mittlere Beschußleistung) scharfe Beugungsreflexe. Auf Grund der großen Ausdehnung der kristallinen Bereiche war eine Abschätzung eines mittleren Korndurchmessers nicht möglich. Dies konnte mit Hilfe von AFM-Untersuchungen der Schichtoberfläche erreicht werden. Die AFM-Aufnahme einer YSZ-Schicht ($U_B = 300 \text{ V}$, $I/A = 0,8$) auf Suprasil in Abbildung 6.6 zeigt einzelne Körner mit Kantenlängen um 300 nm .



Abb. 6.5:

TEM-Aufnahme in Hochauflösung (Vergrößerung $\approx 2,5 \times 10^6$) einer YSZ-Probe, die bei hoher Beschußleistung ($U_B=500 \text{ V}$, $I/A=2,3$) hergestellt wurde. Oben links ist ein Elektronenbeugungsbild dieser Probe eingefügt (Durchmesser des ausgeblendeten Bereiches: 1000 nm)

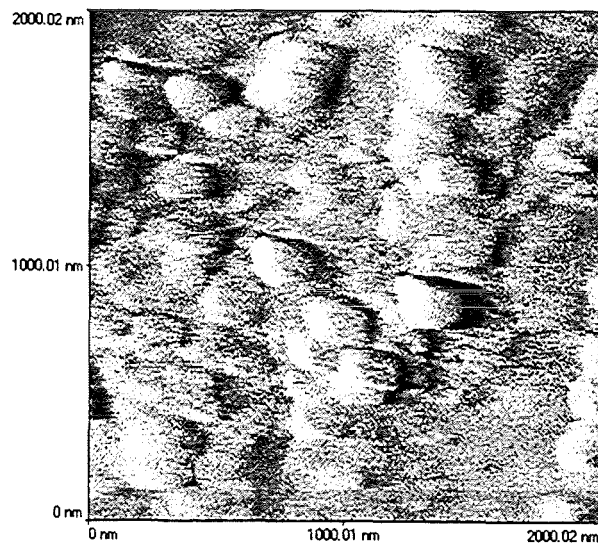


Abb. 6.6:

AFM-Aufnahme einer YSZ-Schicht auf Suprasil. Die Schicht wurde bei $U_B=300 \text{ V}$ und einem I/A -Verhältnis von $1,1$ hergestellt. Die Aufnahme zeigt einzelne YSZ-Körner mit typischen Kantenlängen von ungefähr 300 nm . Die mittlere Rauigkeit der Oberfläche liegt zwischen 1 und 5 nm .

Aus diesen Untersuchungen kann man schließen, daß die schwach ausgeprägte (100)-Textur von YSZ-Schichten, die unter hohen Beschußleistungen hergestellt wurden ($U_B \times I/A \geq 850$), auf eine erhöhte Anzahl kleinerer Körner zurückzuführen ist. Dies spiegelt sich auch in den breiten Mosaikverteilungen des (200)-Reflexes wider. Die Ursache für diese Beobachtung, die mit einer drastischen Reduktion der effektiven Depositionsrate verknüpft ist, wie anhand der Abbildung 6.4 verdeutlicht wurde, ist nur durch eine in-situ Erforschung der IBAD-Wachstumsprozesse (z. B. mit RHEED) näher zu untersuchen. Da ein derartiges System jedoch nicht zur Verfügung stand, wurden die Untersuchungen des Wachstums von YSZ-Schichten unter hoher Beschußleistung nicht fortgesetzt.

Die beobachtete Verschiebung der Maxima der Mosaikverteilungen für kleine Beschußleistungen (Abb. 6.1) deutet darauf hin, daß bei diesen Filmen die Kristallite nicht senkrecht zur Substratoberfläche aufgewachsen sind, sondern unter einem schrägen Winkel. Diese Vermutung konnte verifiziert werden, in dem der Einbau der Proben in das Röntgendiffraktometer immer so erfolgte, daß die Probenkante, die während der Beschichtung näher zum Target lag, auf der Seite des einfallenden Röntgenstrahls auf dem Probenhalter angeordnet wurde. Dadurch war eindeutig nachzuweisen, daß die Kristallite systematisch in Richtung des Targets ausgerichtet sind. Eine Klärung dieses Effektes konnte bei Betrachtung der geometrischen Verhältnisse während der Deposition gefunden werden. Da sämtliche Beschichtungen unter einem Beschußwinkel von $\alpha_S = 0^\circ$ erfolgten, schlossen die Substratnormale und die Targetnormale einen Winkel von 25° ein. Dadurch trafen die vom Target ankommenden Depositions-atome unter schrägem Winkel auf das Substrat. Aus früheren Untersuchungen [Mel52] zum schrägen Aufdampfen von Magnesium- und Zinkfilmen ($T_S = RT$ und $T_S = -70^\circ C$) bei tiefen Depositionstemperaturen ist bekannt, daß sich Stengelkristallite ausbilden, die in Richtung des schräg auf die Substratoberfläche auftreffenden Depositionsmaterials ausgerichtet sind (Abb. 6.7).

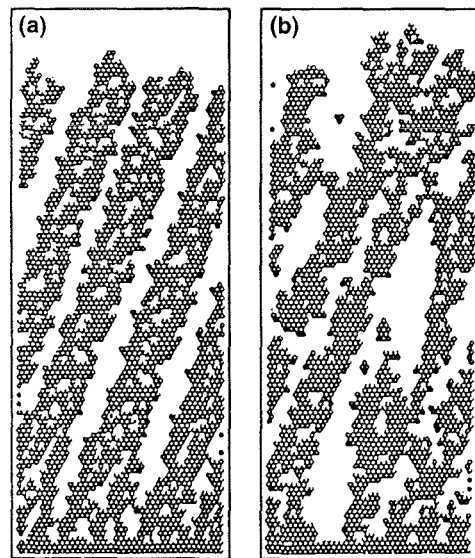


Abb. 6.7:
Simulation der Ausbildung von Stengelkristalliten beim Aufdampfen eines Ni-Filmes unter 45° zur Substratoberfläche. a) ohne zusätzliches Ionenbombardment, b) unter senkrechtem Beschuß des Filmes mit 150 eV Ar-Ionen ($I/A=1$) während des Wachstums. (nach [Mue86]). Deutlich ist bei b) zu erkennen, daß trotz des Beschusses eine in Richtung des Materialflusses geneigte Orientierung der Stengelkristallite bestehen bleibt.

Erklärt wurde diese Beobachtung mit einer niedrigen Beweglichkeit der Depositions-atome infolge der niedrigen Substrattemperatur. Der Winkel, um den die Stengelkristallite zur Substratnormale geneigt sind, entspricht dabei nicht exakt dem Winkel, unter dem die aufgedampften Atome ankommen, sondern ist stets etwas kleiner (tan-Regel) [Nie66]. Berücksichtigt man diese Untersuchungen, so läßt sich auch die Verkippung der Körner in den YSZ-Filmen bei niedrigen Beschußleistungen auf das schräge Auftreffen der Depositions-atome zurückführen. Allerdings ist hier speziell zu beachten, daß durch den simultanen Ionenbeschuß

die Ausbildung der Stengelkristallite infolge der ioneninduzierten Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche weniger stark ausgeprägt ist (Abb. 6.7b). Dementsprechend ist dieser Effekt auch für höhere Beschußleistungen nicht mehr zu beobachten.

Als Fazit dieser Beschichtungsserien ist festzuhalten, daß durch IBAD bereits ohne zusätzliche Substratheizung ein kristallines YSZ-Wachstum erreicht wurde. Bei geeigneter Beschußleistung ist es sogar gelungen, eine uniaxiale (100)-Textur mit schmaler Mosaikverteilung ($\Delta\omega \approx 6^\circ$) auf untexturierten Substraten zu erzeugen. Allerdings ist zu beachten, daß bei einer epitaktischen YBaCuO-Deposition auf diesen Schichten die aufwachsenden YBaCuO-Filme die Mosaikverteilung der jeweiligen Vorlage (YSZ-Pufferschicht) kopieren würden. Nach Strikowski und Mitarbeitern könnten damit aber keine hohen kritischen Stromdichten erzielt werden [Str92], da sie herausgefunden haben, daß schon eine mittlere Verkippung der c-Achse um 10° ausreicht, die kritische Stromdichte j_c (77K, 0T) um eine Zehnerpotenz auf Werte um 10^5 A/cm^2 zu erniedrigen. Auf Grund der dabei gefundenen exponentiellen Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der Mosaikbreite erscheint es notwendig, eine Verbesserung der Wachstumsgüte von IBAD-YSZ-Schichten durch eine Optimierung anderer Depositionsparameter zu verwirklichen.

6.1.3 Einfluß der Substrattemperatur und des Druckes auf das Wachstum von YSZ-Schichten

Bei früheren Arbeiten zur Deposition von YSZ-Pufferschichten auf Einkristallsubstraten (Saphir) wurde beobachtet [Wan92], daß die Mosaikbreite der YSZ-Filme von der Substrattemperatur abhängig ist. Je höher die Temperatur gewählt wurde, desto kleinere Mosaikbreiten waren zu erzielen. Darüber hinaus konnten diese Werte noch durch eine Nachtemperung bei 1300°C verbessert werden. Mit dem Ziel, auch auf untexturierten Substraten eine Verkleinerung der Mosaikbreite zu erreichen, wurde deshalb der Einfluß der Substrattemperatur auf das Wachstum von YSZ-Schichten untersucht. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse mit YSZ-Schichten, die unter simultanem Ionenbeschuß in der IBAD-Kammer hergestellt wurden, mußten zunächst die Experimente von Wang et al. [Wan92] auf Saphirsubstraten unter solchen Depositionsbedingungen reproduziert werden, die den IBAD-Bedingungen (niedriger Druck) möglichst nahe kamen. Die dabei gefundenen Parameter konnten dann auch für die YSZ-Deposition auf untexturierten Substraten verwendet werden. Abschließend wurde das Temperverhalten der YSZ-Schichten auf untexturierten Substraten überprüft.

Temperatureinfluß auf die YSZ-Textur bei der Kathodenzerstäubung (IZM)

Da die Beschichtungen mit Hilfe der HF-Kathodenzerstäubung im IZM in einem Druckbereich erfolgen, in dem das IBAD-Verfahren systembedingt nicht mehr anzuwenden ist, wurde zum besseren Vergleich des YSZ-Wachstums der Druck auf einen für die HF-Zerstäubung minimalen Wert von 2 Pa gesenkt. Bei diesem Gesamtdruck, einer Substrattemperatur von 800°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 Pa konnten (100)-texturierte YSZ-Filme mit Mosaikbreiten $\Delta\omega$ von ungefähr $1,1^\circ$ bis $1,5^\circ$ auf r-plane Saphirsubstraten hergestellt werden. Diese Mosaikbreiten entsprachen den Ergebnissen von Wang et al., die bei höherem Gesamtdruck ($p_{\text{tot}} \approx 10 \text{ Pa}$) erzielt wurden. Verwendet man unter diesen Bedingungen amorphes Quarzglas (Suprasil) als Substrat, so erhält man für $T_s = 800^\circ\text{C}$ zwar auch eine (100)-Wachstumsorientierung (Abb. 6.8), allerdings mit sehr großer Mosaikbreite ($\Delta\omega > 15^\circ$). Zudem sind diese Proben, im Gegensatz zu den auf Saphir epitaktisch gewachsenen YSZ-Filmen, nicht biaxial texturiert, sondern besitzen lediglich eine uniaxiale Wachstumstextur parallel zur Substratnormale. In der Abbildung 6.8 sind die θ - 2θ -Beugungsdiagramme der YSZ-Schichten

auf Suprasil als Funktion der Substrattemperatur dargestellt. Im Vergleich zu der (100)-Textur, die bei einer Substrattemperatur von 800°C (oberes Beugungsdiagramm) zu beobachten ist, erhält man für $T_S = 500^\circ\text{C}$ eine (111)-Textur der YSZ-Schichten. Bei noch tieferer Substrattemperatur ($T_S = 200^\circ\text{C}$) ist keine eindeutig zuzuordnende Wachstumstextur mehr zu erkennen.

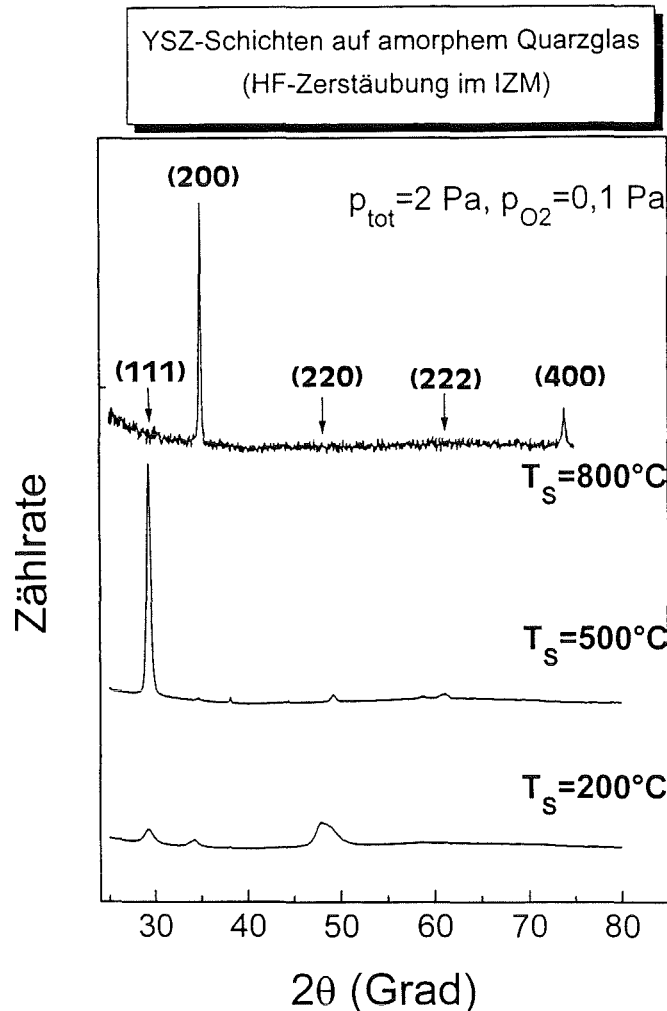


Abb. 6.8:

θ-2θ-Beugungsdiagramme von YSZ-Schichten auf Suprasil, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen im IZM durch HF-Zerstäubung erzeugt wurden. Nur bei hoher Substrattemperatur ist eine (100)-Textur zu erzielen.

Temperversuche

Zur Überprüfung der Auswirkungen einer Temperbehandlung auf die (100)-Textur von YSZ-Schichten, wurden sowohl kathodenzerstäubte Schichten auf r-plane Saphir- und Glassubstraten als auch IBAD-Schichten verwendet. Je nach Substratmaterial erfolgte die Temperbehandlung bei 1300°C (Saphir) oder bei 1200°C, der maximalen Temperatur bei der Suprasil noch fest ist, in einem Temperofen unter Atmosphärenbedingungen. Die Haltezeit von einer Stunde sowie Aufwärm- und Abkühlphasen waren bei allen Proben identisch.

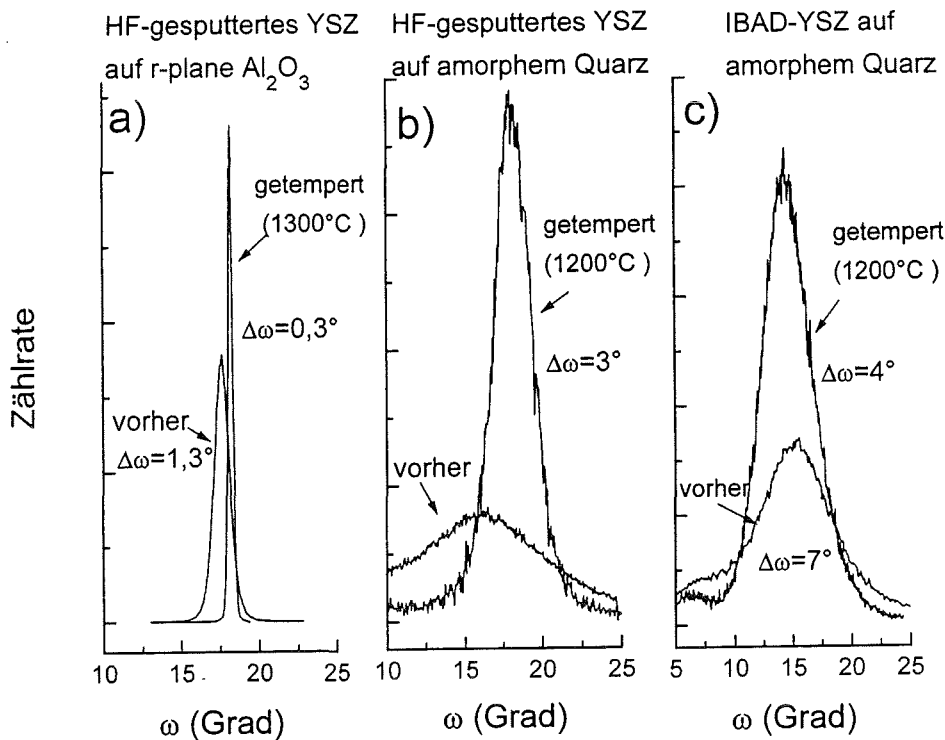


Abb. 6.9:

Mosaikverteilungen von YSZ-Filmen, die auf unterschiedlichen Substraten mit unterschiedlichen Herstellungsmethoden deponiert wurden. Die Kurven repräsentieren jeweils die Messungen vor und nach der Temperbehandlung bei 1200°C (Suprasil) und 1300°C für Saphirsubstrate. Die Abbildung a) zeigt einen YSZ-Film auf r-plane Saphir, der im IZM bei $T_S=800^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Der in b) gezeigte Film wurde unter identischen Bedingungen auf Suprasil deponiert und Abb. c) zeigt eine IBAD-YSZ-Schicht ebenfalls auf Suprasil.

Die Ergebnisse der Temperbehandlung, dargestellt in Abbildung 6.9, belegen, daß unabhängig von der Herstellungsmethode und des Substratmaterials eine Verbesserung der (100)-Textur erreicht werden konnte. Bei den YSZ-Schichten auf Saphirsubstraten ergab sich eine Reduktion der Mosaikbreite auf $\Delta\omega$ -Werte zwischen 0,3 und 0,5° (Abb. 6.9a) in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [Wan92]. Auch bei den YSZ-Schichten auf amorphem Quarzglas führte die Temperung bei 1200°C zu einer Verbesserung der (100)-Textur. Für IZM-Schichten konnte eine beträchtliche Reduktion der Mosaikbreite auf $\Delta\omega \approx 2,7^\circ$ beobachtet werden (Abb. 6.9b), wogegen für IBAD-Schichten eine Mosaikbreite von ungefähr 4° ermittelt wurde (Abb. 6.9c), was lediglich einer Verbesserung um einen Faktor 2 entspricht. Obwohl die Tempertemperaturen lediglich halb so hoch waren wie die Schmelztemperatur von YSZ ($T_m \approx 2800^\circ\text{C}$), zeigen diese Ergebnisse, daß bereits bei 1200°C eine hohe Beweglichkeit der Atome in den YSZ-Schichten vorhanden ist, die zu einer Rekristallisation des Gefüges führt. Daß die Verbesserung der Textur für IBAD-Schichten weniger stark ausgeprägt ist, kann mit der erhöhten Defektstruktur infolge des Beschusses während des Schichtwachstums begründet werden, wodurch eine Bewegung von Atomen im Kristallgefüge behindern werden könnte.

Die Temperung veränderte aber nicht nur die Mosaikbreiten der Filme, sondern auch deren Oberflächenmorphologie. Alle getemperten Proben zeigten sowohl im Rasterkraftmikroskop als auch im Lichtmikroskop gegenüber dem homogen glatten Aussehen vor der Temperung eine plättchenartige Struktur, wobei die einzelnen Plättchen durch Risse voneinander getrennt sind (Abb. 6.10). Verantwortlich für die Rißbildung, die auch schon bei den Experimenten von Wang auf Saphir beobachtet wurde, ist der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient zwischen Schicht und Substrat (s. Kap. 5).

Als Konsequenz der Temperuntersuchungen ist festzuhalten: Durch eine Temperbehandlung der YSZ-Filme konnte eine Verbesserung der Mosaikbreite von YSZ Filmen erreicht werden. Insbesondere war eine Reduktion der $\Delta\omega$ -Werte von IBAD-YSZ-Schichten auf die Hälfte des Ausgangswertes ($\Delta\omega \approx 4^\circ$) zu beobachten. Allerdings ist zu beachten, daß diese Wärmebehandlung je nach dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Substratmaterials zu Rissen führen kann, was speziell für eine epitaktische Deposition von YBaCuO-Filmen schädliche Auswirkungen auf deren Supraleitungseigenschaften haben könnte, da die Risse durch Epitaxie an den YBaCuO-Film vererbt werden.

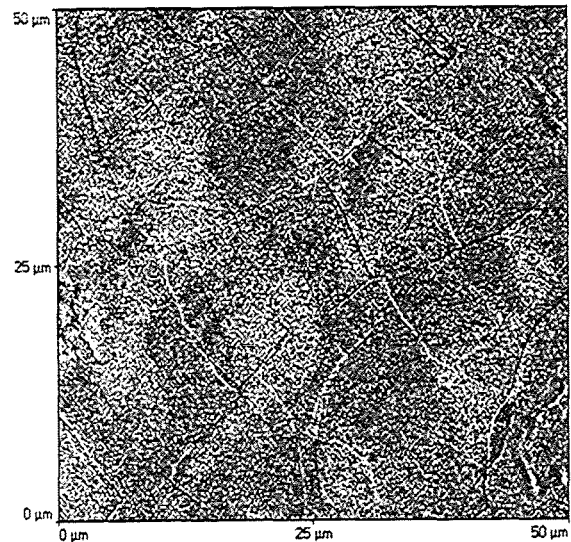


Abb. 6.10:
AFM-Aufnahme einer YSZ-Schicht auf Suprasil nach einer einstündigen Temperbehandlung bei 1200°C an Luft.

Temperatureinfluß auf das Wachstum von YSZ-Schichten bei der ISZ-Deposition und IBAD

Die Beobachtung einer (100)-Textur von YSZ-Schichten, die bei hoher Substrattemperatur auf amorphen Substraten im IZM hergestellt werden konnten, suggeriert, daß die Ausbildung eines (100)-orientierten Wachstums typisch ist für YSZ. Zusammen mit der durch Nachtemperung erreichten Verringerung der Mosaikbreiten, kann deshalb eine Verbesserung der YSZ-Textur von IBAD-Schichten durch eine Erhöhung der Substrattemperatur erwartet werden. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden YSZ-Schichten unter senkrechtem Ionenbeschuß bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt. Als Substratmaterial diente Suprasil. Die Beschußparameter entsprachen jenen Werten, die bei einer Substrattemperatur von 200°C zu einer ausgeprägten (100)-Textur geführt hatten. In Abbildung 6.11 sind die Beugungsbilder der YSZ-Schichten dargestellt, die bei verschiedenen Substrattemperaturen (T_S) durch IBAD hergestellt wurden. Ausgehend von der erwarteten (100)-Textur der YSZ-Schichten bei $T_S=200^\circ\text{C}$, ist zu beobachten, daß mit steigender Substrattemperatur die (100)-Textur zugunsten einer ausgeprägten (111)-Textur ($\Delta\omega \approx 10^\circ$) bei $T_S=800^\circ\text{C}$ verschwindet. Dieses Beobachtung zeigt, daß die vorher geäußerte Vermutung, die Ausbildung einer (100)-Textur sei typisch für das YSZ-Wachstum bei hohen Temperaturen, nicht zutrifft.

Ferner legt dieses Experiment nahe, daß die Ausbildung der Vorzugsorientierungen in YSZ-Schichten nicht mit einer richtungsabhängigen Zerstäubungsrate von YSZ-Kristallen beim Wachstum unter gleichzeitigem Ionenbeschuß erklärt werden kann, da diese von der Temperatur in dem betrachteten Bereich unabhängig sein sollte. Somit kann die in Kapitel 6.1.2 aufgestellte Hypothese, daß die (100)-Textur von IBAD-YSZ-Schichten ($T_S=200^\circ\text{C}$) durch eine

bevorzugte Zerstäubung aller Kristallite entsteht, die nicht (100)-orientiert aufwachsen, als primäre Ursache ausgeschlossen werden.

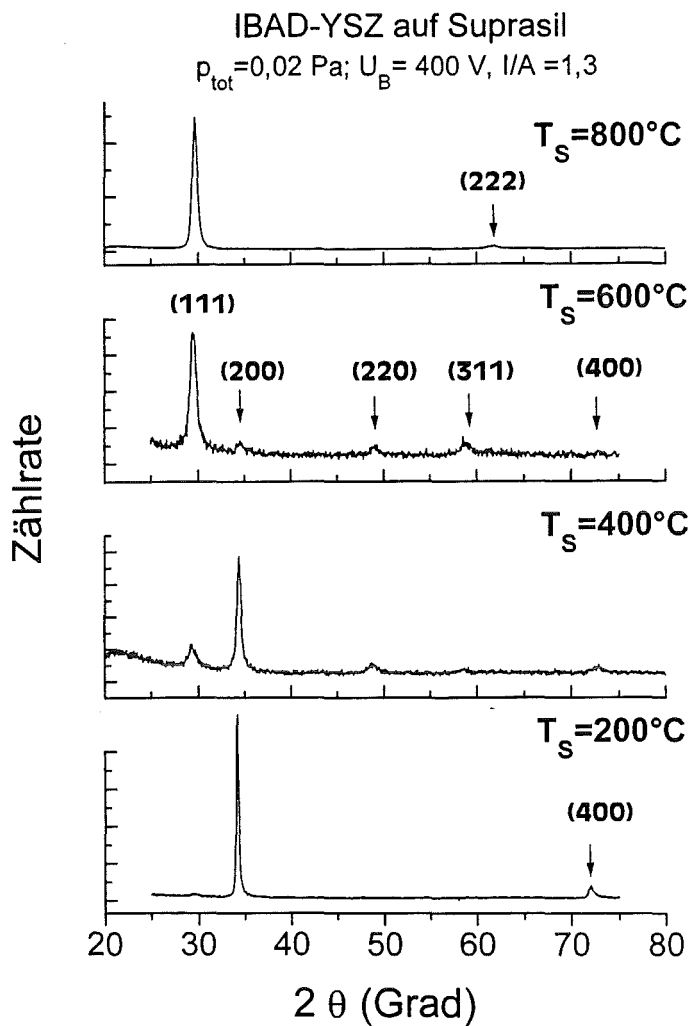


Abb. 6.11:

θ - 2θ -Beugungsdiagramme von YSZ-Schichten auf Suprasil, die durch IBAD hergestellt wurden, als Funktion der Substrattemperatur. Alle anderen Depositionsparameter blieben unverändert.

Mit der unerwarteten Beobachtung einer (111)-Textur bei hoher Substrattemperatur stellt sich die Frage, wie das unterschiedliche Wachstumsverhalten von IZM-Schichten (Abb. 6.8) und IBAD-Schichten (Abb. 6.11) bei hoher Substrattemperatur zu erklären ist. Dazu wurden die prinzipiellen Unterschiede der beiden Beschichtungsverfahren näher betrachtet.

Da der bedeutendste Unterschied zwischen der Deposition durch Kathodenzerstäubung und IBAD im Ionenbeschuss der aufwachsenden Filme besteht, wurde zunächst überprüft, ob die Ausbildung einer (111)-Orientierung auch ohne Ionenbeschuss des aufwachsenden YSZ-Films entsteht. Dazu wurde die Beschichtung bei 800°C in der IBAD-Kammer bei gleichen Depositionsparametern wiederholt, jedoch ohne die aufwachsende Schicht zu beschießen (ISZ-Deposition; s. auch Kap. 3.1.3). Aber auch bei dieser Art der Deposition ergaben sich bei hoher Temperatur (111)-orientierte YSZ-Filme. Selbst die Verwendung von r-plane Saphirsubstraten, die eine gute Gitteranpassung zu (100)-orientiertem YSZ besitzen ($m_f \approx 3,7\%$), führte zu keiner (100)-Textur der YSZ-Schichten. Vielmehr zeigten die Filme wieder eine (111)-Textur

mit einer Mosaikbreite von ungefähr 6° , obwohl das Wachstum dieser Orientierung nicht mit einem durch Epitaxie bestimmten Wachstum zu erklären ist (Kap. 2.2.3).

Druckabhängigkeit der Textur von YSZ-Schichten

Ein weiterer Unterschied zwischen der Ionenzerstäubung mit oder ohne Beschuß der aufwachsenden Schicht und der Kathodenzerstäubung im IZM besteht in den unterschiedlichen Druckverhältnissen. Zur Überprüfung dieses Parameters wurden deshalb ISZ-Beschichtungen (ohne Beschuß der aufwachsenden Schicht) auf Saphirsubstraten als Funktion des Druckes bei einer Depositionstemperatur von 800°C in der IBAD-Kammer durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, daß alle Beschichtungen bei dem gleichen Argon/Sauerstoff-Gemischverhältnis durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

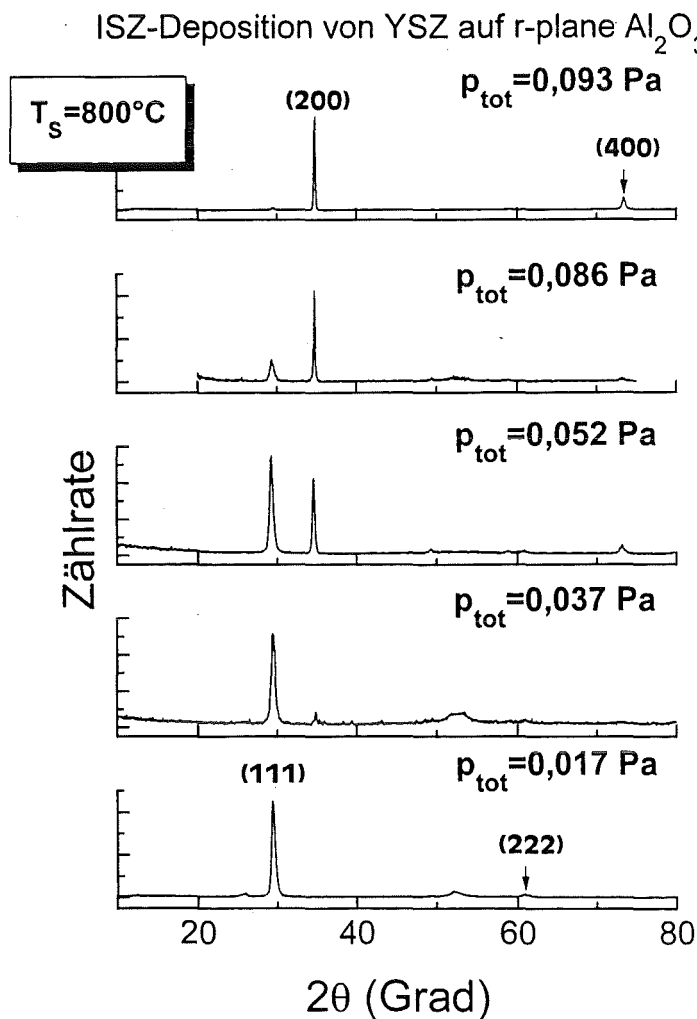


Abb. 6.12:

θ - 2θ -Beugungsdiagramme von YSZ-Filmen auf r-plane Saphirsubstraten als Funktion des Gesamtdruckes während der Beschichtung. Die Filme wurden durch Ionenstrahlzerstäubung bei einer Substrattemperatur von 800°C hergestellt. Bei tiefem Druck ist eine (111)-Textur zu beobachten, die mit steigendem Gesamtdruck zugunsten einer (100)-Textur verschwindet.

Bei einem niedrigen Gesamtdruck von 0,02 Pa erhält man auch durch die ISZ-Deposition eine (111)-texturierte YSZ-Schicht auf r-plane Saphirsubstraten, wie anhand der Mosaikverteilung ($\Delta\omega \approx 12^\circ$) und der Ausbildung des (222)-Reflexes zu erkennen ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit YSZ-Schichten, die durch IBAD auf Suprasil unter gleichen Be-

dingungen hergestellt wurden (Abb. 6.11). Die θ - 2θ -Scans in Abbildung 6.12 zeigen, daß mit steigendem Gesamtdruck der einzelnen Beschichtungen, die (111)-Orientierung der YSZ-Schichten eine immer schwächere Ausprägung aufweist. Parallel zu dieser Entwicklung ist das Auftauchen eines (200)-Reflexes zu beobachten. Ab einem Gesamtdruck von annähernd 0,09 Pa während der YSZ-Deposition ist eine ausgeprägte (100)-Textur mit Mosaikbreiten um 10° zu beobachten. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der beobachteten (100)-Textur von YSZ-Schichten, die bei hohem Druck und hoher Temperatur durch Kathodenzerstäubung im IZM hergestellt wurden.

Daraufhin wurde überprüft, ob sich dieses Resultat auch auf die Herstellung von IBAD-Schichten übertragen läßt, das heißt, ob die gefundene (100)-Orientierung bei gleichen Bedingungen auch unter Ionenbeschuß der aufwachsenden Filme zu erzeugen ist. Wäre dies der Fall, so könnte geschlossen werden, daß eine (100)- oder (111)-Textur von YSZ-Schichten allein durch die geeignete Wahl von Gesamtdruck und Substrattemperatur, unabhängig von den hier verwendeten Depositionsverfahren, insbesondere unabhängig vom Ionenbeschuß während des Schichtwachstums erzeugt werden kann. In Abbildung 6.13 sind die Beugungsbilder von je zwei ISZ-Beschichtungen und zwei IBAD-Schichten, die auf r-plane Saphir und Suprasil bei $T_s = 800^\circ\text{C}$ und $p_{\text{tot}} = 0,1 \text{ Pa}$ hergestellt wurden, dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß die YSZ-Schichten vorwiegend (100)-orientiert aufgewachsen sind, unabhängig von der Herstellungsmethode und dem verwendeten Substrat (amorph oder kristallin). Das bedeutet, daß in dem hier betrachteten Parameterintervall eine (100)- oder (111)-Orientierung von YSZ-Schichten nicht nur unabhängig von der Herstellungsmethode erzeugt werden kann, sondern auch unabhängig von der Struktur des verwendeten Substrates.

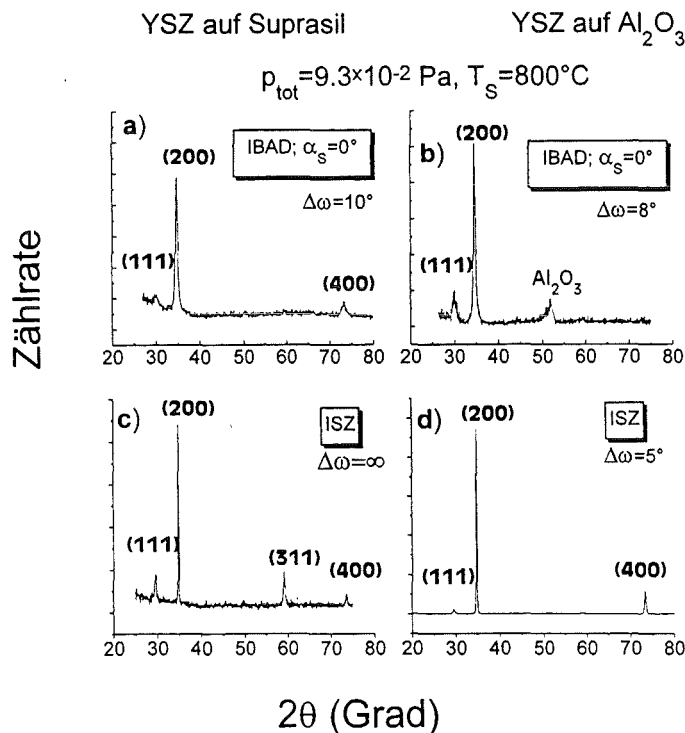


Abb. 6.13:

θ - 2θ -Beugungsdiagramme von YSZ Filmen als Funktion der Herstellungsmethode ISZ (untere Reihe) oder IBAD (obere Reihe) und des Substratmaterials. Die Schichten auf r-plane Saphir sind in der rechten Spalte und jene auf Suprasil links dargestellt. Sowohl die IBAD-Schichten als auch die ISZ Schichten wurden bei hohem Druck ($9,3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) und hoher Substrattemperatur (800°C) hergestellt.

Die anfänglich erwartete Verbesserung der Kristallstruktur infolge der erhöhten Depositionstemperatur der IBAD-Schichten ist jedoch nicht eingetreten. Im Falle der Deposition auf amorphem Quarzglas konnte zwar durch IBAD ($\Delta\omega = 10^\circ$) (Abb. 6.13a) eine Verringerung der Mosaikbreite gegenüber der ISZ-Deposition (nahezu ideal polykristalline Mosaikverteilung; Abb. 6.13c) unter gleichen Bedingungen erreicht werden, aber gegenüber jenen IBAD-Schichten, die bei $T_S = 200^\circ\text{C}$ hergestellt wurden (Abb. 6.1 bis 6.3), ergab sich keine Verbesserung.

Sauerstoffpartialdruck

Zur Erzielung einer möglichst stöchiometrischen Zusammensetzung der YSZ-Schichten wurde bei allen bisher präsentierten Depositionen zusätzlich Sauerstoff zugeführt. Je nach Beschichtungsverfahren (IZM oder IBAD, ISZ) lag das Argon zu Sauerstoffverhältnis bei 10:1 bzw. 5:1. IBAD-Beschichtungen ohne die Zufuhr von zusätzlichem Sauerstoff ergaben anstelle der durchsichtigen YSZ-Schichten mit Kalziumfluoridstruktur schwarze Schichten gleicher Struktur aber mit einem kleineren Sauerstoffgehalt ($\text{ZrO}_{1,6}$), wie sich aus RBS-Analysen ergab. Um zu überprüfen ob das schwarze Erscheinungsbild der Schichten mit einer Veränderung der Leitfähigkeit verknüpft ist, wurden temperaturabhängige Messungen des Widerstandes (2-Punkt-Methode) durchgeführt. Sowohl bei Raumtemperatur ($R \approx 3\text{-}4 \text{ G}\Omega$) als auch bei tiefer Temperatur (77 K: $R > 200 \text{ G}\Omega$) zeigten die schwarzen YSZ-Schichten keine deutlich niedrigeren Widerstandswerte als die durchsichtigen YSZ-Schichten. Das schwarze Erscheinungsbild der Schichten wird aus diesem Grund auf Farbzentren infolge der erhöhten Sauerstoff-Leerstellenkonzentration zurückgeführt. Eine systematische Analyse dieser Schichten mit Hilfe einer aussagekräftigeren Meßmethode und geeigneten Meßgeräten zur Leitfähigkeitsbestimmung von Isolatoren konnte jedoch nicht durchgeführt werden.

6.1.4 Diskussion der Temperatur- und Druckabhängigkeit des YSZ-Wachstums

Die vorgestellten Beugungsdiagramme von YSZ-Schichten als Funktion der Herstellungsbedingungen belegen, daß im verwendeten Parameterbereich der Depositionen bevorzugt (100) und (111)-Orientierungen der YSZ-Schichten auftreten. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Ausbildung von (111)- und (100)-Flächen beim Wachstum von Einkristallen mit der kubischen Fluoridstruktur (CaF_2 , BaF_2 , UO_2 usw.) nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht [Giv91]. Die Bildung einer (110)-Textur, die nach dem PBC-Modell (Kap. 2.2.2) für die kubische Fluoridstruktur ebenfalls möglich gewesen wäre, war in keinem der durchgeführten Beschichtungsexperimente zu beobachten. Das liegt möglicherweise an den besonderen strukturellen Eigenschaften von YSZ. Zur Bildung von (100)- oder (111)-Ebenen sind abwechselnd vollständige Lagen von Zr und O-Atomen aufzufüllen, während für ein (110)-orientiertes Wachstum gemischte Lagen aus Zr und O-Atomen gebildet werden müssen. Auf Grund der dabei unterschiedlichen Ladungen zwischen einem adsorbierten Atom und den Atomen der Oberfläche ist infolge der Coulombanziehung die Beweglichkeit der Adatome stark eingeschränkt. Dies kann die Ausbildung vollständig bedeckender Schichten stark behindern [Elw75].

Die Beschichtungsexperimente zeigen, daß neben der Depositionstemperatur T_S auch der Gesamtdruck p_{tot} entscheidend die Ausbildung der YSZ-Schichtorientierung mitbestimmt. Bei niedrigem Druck ($p_{\text{tot}} < 0,04 \text{ Pa}$) und hoher Depositionstemperatur ($T_S = 800^\circ\text{C}$) erhält man ausschließlich (111)-orientierte YSZ-Schichten, während bei hoher Depositionstemperatur und hohem Druck ($p_{\text{tot}} \geq 0,1 \text{ Pa}$) eine (100)-Orientierung die Textur der Schichten bestimmt. Dieses Ergebnis ist sowohl vom verwendeten Beschichtungsverfahren (IBAD, ISZ-Deposition

und Beschichtung mit dem IZM) als auch von der Struktur des verwendeten Substrates (einkristallin, amorph) unabhängig.

Da bei einer Deposition mit höherem Druck die Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche gegenüber einer Deposition bei niedrigerem Druck und gleicher Substrattemperatur eingeschränkt ist, könnte geschlossen werden, daß eine hohe Beweglichkeit der Depositions-atome ein (111)-orientiertes Wachstum fördert. Dieser Aussage widerspricht aber das Beschichtungsexperiment, das in Abbildung 6.8 dargestellt ist. Dort ist gezeigt, daß bei gleichen Druckverhältnissen ein (100)-orientiertes Wachstum bei hoher Temperatur (hohe Beweglichkeit der Atome) auftrat, wogegen bei niedrigerer Temperatur die YSZ-Schichten eine (111)-Orientierung besaßen. Das bedeutet, daß allein mit einer veränderten Beweglichkeit der Depositions-atome auf der Substratoberfläche das Auftreten der verschiedenen YSZ-Orientierungen nicht erklärt werden kann.

Aus diesem Grund wird noch einmal näher auf die Abhängigkeit der Wachstumsorientierung vom Gesamtdruck eingegangen (Abb. 6.12). In dem Druckbereich zwischen 0,01 Pa und 0,1 Pa ändert sich die freie Weglänge (l) der atomaren Gasteilchen von ungefähr 70cm auf 6cm [WAW82] und erreicht damit die Dimension des Abstandes von Target und Substrat ($d=6\text{cm}$). Dadurch erhöht sich auch die Stoßrate der Teilchen auf ihrem Weg vom Target zum Substrat, was zu einer Thermalisierung, das heißt zu einer Erniedrigung der kinetischen Teilchenenergie führen könnte. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß dieser Prozeß Auswirkungen auf die Orientierung des Wachstums haben würde, da die mittlere Energie der zerstäubten Targetteilchen von ungefähr 10 - 20 eV (Maximum einer Maxwellverteilung) [Weh60] unter der Zerstäubungsschwelle von YSZ liegt. Darüber hinaus kann man davon ausgehen, daß bei einem Gesamtdruck von 0,1 Pa ($l \approx 6\text{ cm}$) ein Depositionsatom im Mittel nur einen Stoß auf seinem Weg vom Target zum Substrat erfährt, so daß auch Atome höherer Energie der Maxwellverteilung nicht thermalisiert werden können. Damit ist auch über die Änderung der mittleren freien Weglänge kein Argument zu finden, das eine plausible Erklärung der gefundenen Abhängigkeit der YSZ-Textur vom Gesamtdruck zuläßt. Da die Mechanismen im frühen Stadium des Filmwachstums sehr komplex sind (Kap. 2.1), ist ohne weiterführende Experimente zur Untersuchung der Bedeckung des Substrates im frühen Stadium des YSZ-Filmwachstums, z. B. mit Hilfe von hochaufgelöster Ionenrückstreuung [Hue94] oder RHEED, kein tieferes Verständnis der Ausbildung von Vorzugsorientierungen als Funktion der Depositionsparameter bei YSZ-Schichten zu erlangen.

Die beobachtete Unabhängigkeit der YSZ-Texturen von der Struktur des Substratmaterials läßt sich anhand von energetischen Betrachtungen erläutern. Da die Depositionen weit weg vom Schmelzpunkt des YSZ durchgeführt wurden ($T_m \approx 2800^\circ\text{C}$), ist die Gasphase stark übersättigt (Kap. 2.1). Unter diesen Bedingungen ist das Wachstum von Nukleationskeimen sehr begünstigt, wogegen deren Beweglichkeit stark eingeschränkt ist. Das könnte dazu führen, daß die Nukleationskeime nicht mehr in der Lage sind, sich entsprechend der Matrix eines einkristallinen Substrates in einer energetisch günstigen Lage (epitaktisch) anzuordnen, bevor sie unbewegliche Nukleationsinseln bilden (Kap. 2.1). Dementsprechend ist das Schichtwachstum bei derartigen Depositionsbedingungen unabhängig von der Struktur des Substratmaterials, so daß ein epitaktisches Wachstum nicht mehr beobachtet werden kann. Mit diesem Wachstumsmodell ist zu verstehen, weshalb auf der r-Fläche von Saphir YSZ-Schichten mit ausgeprägter (111)-Textur aufgewachsen sind (Abb. 6.12 und Abb. 6.13), obwohl ein (100)-orientiertes Wachstum aus epitaktischen Gesichtspunkten (kleinere Gitterfehlpassung: $m_1 \approx 4\%$) bevorzugt wäre.

Ähnliche Beobachtungen bei der Deposition anderer Materialien bei vergleichbar niedriger Depositionstemperatur (ungefähr gleiches Verhältnis von T_S/T_m) führte zu der Einführung von kritischen Temperaturen, den sogenannten Epitaxietemperaturen [Slo65]. Unterhalb der Epitaxietemperatur ist ein epitaktisches Wachstum eines Materials nicht zu beobachten. Aus der Vielzahl der Untersuchungen verschiedenster Materialien konnte allerdings keine generell gültige Grenze für das Auftreten des epitaktischen Wachstums eines Materials angegeben werden, da die gefundenen Epitaxietemperaturen über einen weiten Bereich schwankten [MG70]. Dennoch konnten Governor und Mitarbeiter [Gro84] eine untere Grenze ($T_S/T_m = 0,3$) als Richtwert für das Auftreten eines epitaktischen Wachstum angeben. Nach ihrer Darstellung kennzeichnet die Temperatur, die die Bedingung erfüllt, den Übergang von einem diffusionsgesteuerten Wachstum zu einem kinetisch gesteuerten Wachstum. Unterhalb der Epitaxietemperatur erfolgt das Kornwachstum im wesentlichen durch Anlagerungen aus der Gasphase, wobei sich viele relativ unbewegliche Nukleationskeime bilden. Oberhalb der Epitaxietemperatur ist die Beweglichkeit der Atome an der Oberfläche so hoch, daß hauptsächlich das Wachstum bereits bestehender Kristallite forciert wird, bevor neue Kristallkeime gebildet werden können. Durch Berücksichtigung des Umgebungsdruckes wurde dieses Modell durch Thornton [Tho82] und Messier [Mes84] verfeinert, wobei sich herausgestellt hat, daß auch die Epitaxietemperaturen druckabhängig sind ($T_S/T_m = 0,3 - 0,5$ für $p_{tot} = 0,1$ mbar bis 10 mbar).

6.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse unter senkrechtem Beschuß

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die für die epitaktische YBaCuO-Deposition notwendige (100)-Textur von YSZ-Schichten auf untexturierten Substraten sowohl durch Kathodenzerstäubung bei geeigneter Wahl von Substrattemperatur ($T_S \geq 800^\circ\text{C}$) und Druck ($p_{tot} \geq 0,1$ Pa) als auch durch IBAD bei tiefer Temperatur ($T_S \leq 200^\circ\text{C}$) und niedrigem Druck ($p_{tot} = 0,01$ Pa) herzustellen ist. Da ohne Ionenbeschuß der aufwachsenden YSZ-Schichten die (100)-Textur nur bei hoher Substrattemperatur, das heißt einer erhöhten Beweglichkeit der Depositions-atome auf der Substratoberfläche erzielt werden konnte, ist davon auszugehen, daß die Erzeugung von (100)-orientierten YSZ-Schichten durch IBAD infolge einer durch Stöße mit den Beschußionen erhöhten kollektiven Beweglichkeit der Depositions-atome auf der Substratoberfläche zustande kommt.

Die kleinste Mosaikbreite der (100)-Textur von YSZ-Schichten auf untexturierten Substraten konnte durch IBAD bei niedriger Substrattemperatur erreicht werden und betrug ungefähr 6° . Die angestrebte Verbesserung der Mosaikbreite durch eine Erhöhung der Substrattemperatur während des IBAD-Prozesses ist jedoch nicht eingetreten. Nur durch eine Temperung der YSZ-Schichten war eine Reduktion der Mosaikbreite auf nahezu die Hälfte des Ausgangswertes zu erreichen. Die dabei aufgetretenen Risse infolge der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat stellen jedoch eine Temperbehandlung zur Verbesserung der YSZ-Schichttextur in Frage. Die epitaktische Deposition des Supraleiters auf eine Pufferschicht mit Oberflächenrissen (s. Abb. 6.10) könnte zu einer Kopie der Risse in Form von Korngrenzen in dem aufwachsenden Material führen, wodurch eine starke Beeinträchtigung der Supraleitungseigenschaften zu erwarten wäre.

6.2 Einfluß des Beschußwinkels α_S auf das Wachstum von YSZ-Schichten

Nachdem aus den bisher diskutierten Beschichtungsexperimenten die Depositionsparameter zur Erzeugung einer (100)-orientierten Wachstumstextur von YSZ-Filmen auf untexturierten Substraten durch IBAD bestimmt werden konnten, soll nun der Einfluß des Beschußwinkels auf das Wachstum der YSZ-Schichten näher untersucht werden. Da die Beschichtungen unter senkrechtem Beschuß ausschließlich zu uniaxialen YSZ-Texturen geführt haben, sollen die Experimente unter schrägem Beschuß gemäß den Beobachtungen von Yu et al. [Yu85] und Iijima et al. [Iij93] dazu dienen, In-plane orientierte Schichten zu erzeugen. Wie einleitend bereits erwähnt, ist die In-plane Orientierung der (100)-texturierten Pufferschichten von großer Bedeutung für die Herstellung von YBaCuO-Filmen hoher kritischer Stromdichte auf untexturierten Substraten; denn Untersuchungen der kritischen Stromdichte an YBaCuO-Filmen auf Bikristallsubstraten haben gezeigt, daß die kritische Stromdichte mit steigendem Korngrößenwinkel (bis 45°) sukzessive abnimmt [Dim90]. Für die beabsichtigte Herstellung von YBaCuO-Bändern auf IBAD-Pufferschichten mit annähernd gleichen kritischen Stromdichten wie auf einkristallinen Substraten bedeutet dies, daß eine möglichst kleine Mosaikverteilung der In-plane Textur von YSZ Pufferschichten notwendig ist.

Basierend auf den bisher ermittelten Depositionsparametern, werden nachfolgend die Beschichtungsexperimente zur Erzeugung von In-plane orientierten YSZ-Pufferschichten auf untexturierten Substraten (Suprasil) präsentiert und anschließend anhand der richtungsabhängigen Zerstäubung von einkristallinem YSZ diskutiert.

6.2.1 Variation des Beschußwinkels und der Beschußleistung

Zur Untersuchung der Auswirkungen eines schrägen Beschußwinkels auf die Textur von YSZ-Schichten wurden die Depositionsparameter eingestellt, bei welchen unter senkrechtem Beschuß ($\alpha_S = 0^\circ$) eine ausgeprägte (100)-Textur zu beobachten war ($U_B=400V$, $I/A=1,1$). Die Abbildung 6.14 zeigt die aus Röntgenbeugungsanalysen resultierenden φ -Scans (gemessen an {113}-Ebenen) von YSZ-Schichten, die durch IBAD bei unterschiedlichen Beschußwinkeln hergestellt wurden. Die Schrittweite der Winkelvariation bei diesen Beschichtungen betrug 5° . Bis zu einem Winkel $\alpha_S = 30^\circ$ zeigen die Schichten eine uniaxiale (100)-Textur hoher Wachstumsgüte ($\Delta\omega \approx 6^\circ$), aber einer statistisch verteilten Orientierung der Kristallite in der Substratebene, wie anhand der strukturlosen φ -Scans zu erkennen ist. Bei weiterer Erhöhung des Beschußwinkels ist die Ausbildung einer In-plane Textur festzustellen, die für $\alpha_S = 55^\circ$ eine maximale Ausprägung erlangt, in Übereinstimmung mit Literaturangaben [Iij93]. Die dabei zu beobachtende Anzahl von 4 Maxima entspricht der Zähligkeit der Drehachse (s. Kap. 4.1.3). Werden die YSZ-Proben unter noch größerem Winkel beschossen, so zeigt die Abbildung 6.14, daß die In-plane Textur für $\alpha_S \geq 65^\circ$ wieder verschwindet. Bis zu einem Beschußwinkel von $\alpha_S = 65^\circ$ sind dabei die YSZ-Filme alle (100)-texturiert aufgewachsen. Für größere Beschußwinkel werden die Mosaikverteilungen der (200)-Reflexe breiter ($\Delta\omega > 12^\circ$) und im θ - 2θ -Beugungsdiagramm tauchen zunehmend texturfremde Reflexe auf, was darauf hindeutet, daß bei diesen Schichten die (100)-Textur nur schwach ausgeprägt ist.

Die bei einem Beschußwinkel von 55° zu beobachtende minimale Mosaikbreite der In-plane Orientierung von $\Delta\varphi \approx 37^\circ$ ist etwas größer als jene Mosaikbreiten, die von Iijima und Mitarbeitern für IBAD-YSZ-Schichten unter gleichem Beschußwinkel erzielt werden konnten ($\Delta\varphi \approx 28^\circ$). Zur Bewertung dieser Beschichtungsserie ist allerdings zu beachten, daß das für $\alpha_S = 0^\circ$ eingestellte I/A-Verhältnis mit steigendem Winkel durch die geometriebedingte Erhöhung der Depositionsrate sehr stark verändert wird. In diesem Fall erreichte das I/A-Verhältnis bei $\alpha_S = 55^\circ$ einen Wert von 0,4 gegenüber dem bei $\alpha_S = 0^\circ$ eingestellten Verhältnis von 1,1.

Währenddessen nahm die Schichtdicke von $0,25 \mu\text{m}$ auf $0,73 \mu\text{m}$ bei $\alpha_s = 55^\circ$ zu. Ein weiterer Effekt, der den Vergleich von Beschichtungen unter senkrechtem Beschuß und unter schrägem Beschuß erschwert, ist die Winkelabhängigkeit der Zerstäubungsrate. Wie z. B. von Behrisch gezeigt wurde [Beh64], nimmt die Zerstäubungsrate eines planaren, polykristallinen Targets mit steigendem Beschußwinkel unter sonst gleichen Bedingungen stark zu (s. Abb. 2.7). Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich zwischen Beschichtungen, die unter $\alpha_s = 0^\circ$ hergestellt wurden und jenen, die unter schrägem Einfall der Beschußionen hergestellt wurden, selbst bei gleichem I/A-Verhältnis nicht möglich.

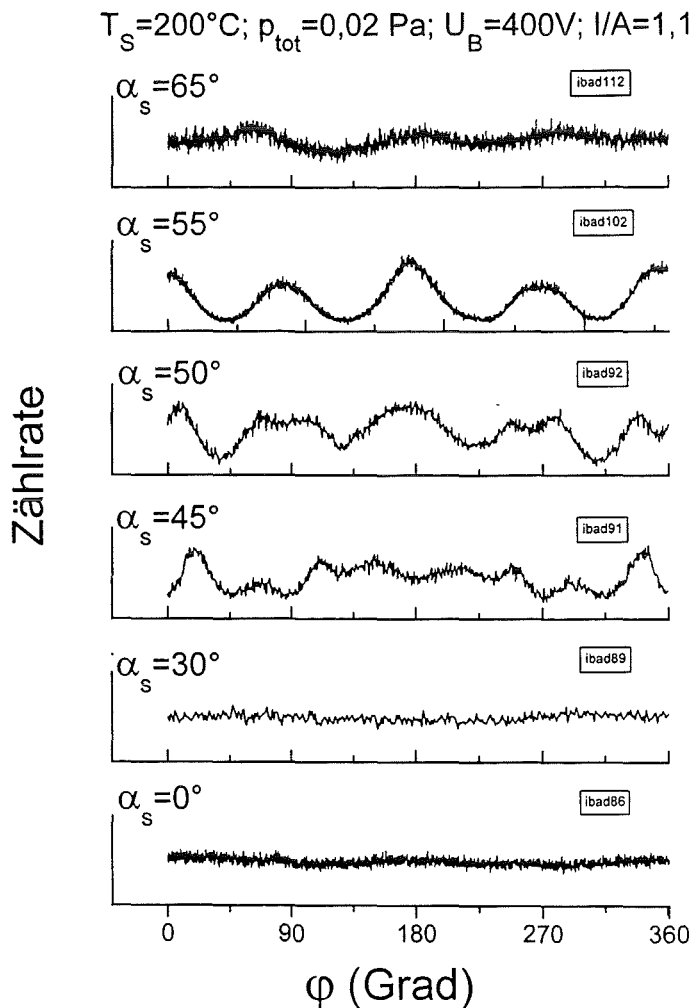


Abb. 6.14:

ϕ -Scans am (113) Reflex von YSZ-Schichten auf Suprasil als Funktion des Beschußwinkels. Bei $\alpha_s = 55^\circ$ ist die beste In-plane Orientierung mit $\Delta\phi$ -Werten um 37° der (100)-texturierten Schichten zu beobachten.

Diesen Ausführungen zufolge stellt sich die Frage, ob die unter Beschuß bei $\alpha_s = 55^\circ$ erreichte Mosaikbreite von 37° durch eine Erhöhung des I/A-Verhältnisses auf Werte um 1, was den optimalen Bedingungen bei senkrechtem Beschuß entsprach, verbessert werden kann. Zur Klärung dieser Frage wurde bei festem Beschußwinkel von 55° das I/A-Verhältnis durch eine Veränderung der in die Ionenquelle eingekoppelten HF-Leistung variiert. Dabei wurden alle anderen Depositionsparameter konstant gehalten. Wie die Abbildung 6.15 zeigt, war je-

doch durch Veränderung des I/A-Verhältnisses von 0,2 bis 1,5 keine deutliche Verbesserung der In-plane Orientierung auf $\Delta\phi$ -Werte kleiner als 37° zu erreichen. Auf der linken Ordinate ist die Mosaikbreite der In-plane Textur $\Delta\phi$ und auf der rechten die Mosaikbreite der Wachstumsorientierung $\Delta\omega$ aufgetragen. Sowohl für zu kleine als auch für zu große I/A-Werte ist ein Anstieg von $\Delta\phi$ und $\Delta\omega$ zu beobachten. Die starke Streuung der Werte für gleiche I/A-Verhältnisse ist auf eine unterschiedliche Homogenität der Deposition während der einzelnen Beschichtungen infolge von Betriebsstörungen der Ionenquellen (zeitweilige Ausfälle) zurückzuführen.

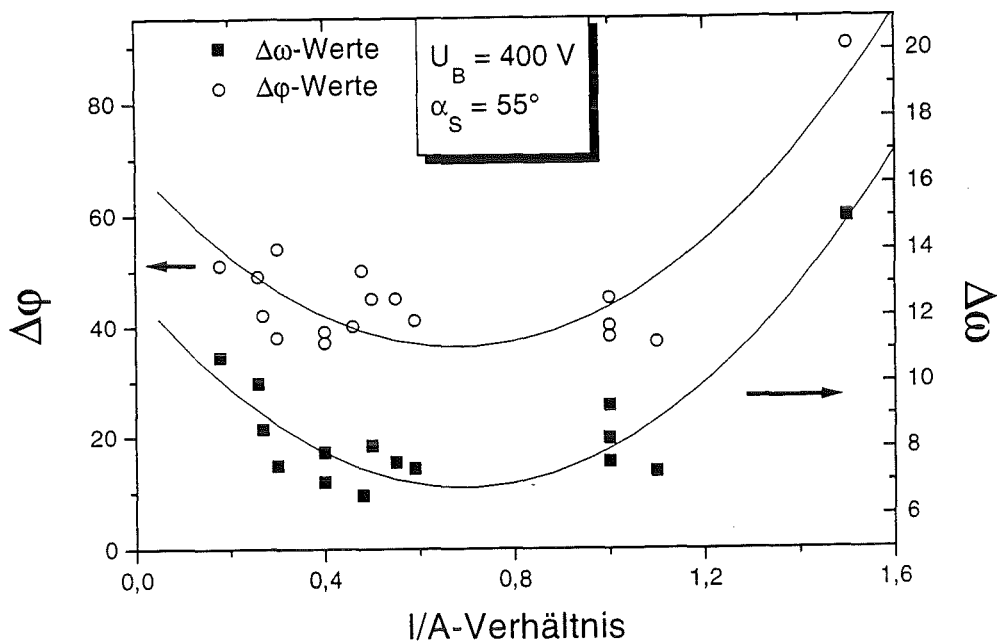


Abb. 6.15:

Mosaikbreiten $\Delta\phi$ (linke Ordinate) und $\Delta\omega$ (rechts) der YSZ-Schichten, die bei $U_B=400 \text{ V}$ und einem Beschußwinkel von 55° als Funktion des I/A-Verhältnisses hergestellt wurden.

Mit dem Ergebnis, daß zwischen $I/A=1,1$ und $I/A=0,3$ keine deutlichen Veränderungen in den Mosaikbreiten zu beobachten ist, scheint zumindest der winkelabhängige Vergleich der verschiedenen YSZ-Proben in Abbildung 6.14 gerechtfertigt, da sich dort das I/A-Verhältnis lediglich von 1,1 bei $\alpha_S = 0^\circ$ bis auf $I/A=0,4$ bei den Beschichtungen unter einem Beschußwinkel von $\alpha_S = 55^\circ$ veränderte.

Da die Veränderung des I/A-Verhältnisses bei sonst konstanten Depositionsbedingungen zu keiner Verbesserung der In-plane Textur führte, wurde nun die Beschleunigungsenergie der Beschußionen verändert. Aus diesem Grund erfolgten die nächsten Beschichtungen bei einer Beschleunigungsspannung von 300 V. Dabei wurde wiederum das I/A-Verhältnis variiert. Die in Abbildung 6.16 dargestellten Ergebnisse belegen, daß die unter diesen Bedingungen hergestellten Schichten in der Tat eine verbesserte In-plane Orientierung aufweisen. Die Mosaikbreiten liegen im Bereich von $0,6 \leq I/A \leq 1$ alle unter 40° und erreichen für I/A ungefähr 0,75 einen minimalen Wert von $\Delta\phi = 28^\circ$. Die Texturgüte dieser Schichten spiegelt sich auch in den kleinen Mosaikbreiten der (100)-Orientierung ($\Delta\omega=6^\circ$) wider, die sehr gut mit den minimal erzielten Werten bei senkrechtem Beschuß übereinstimmen.

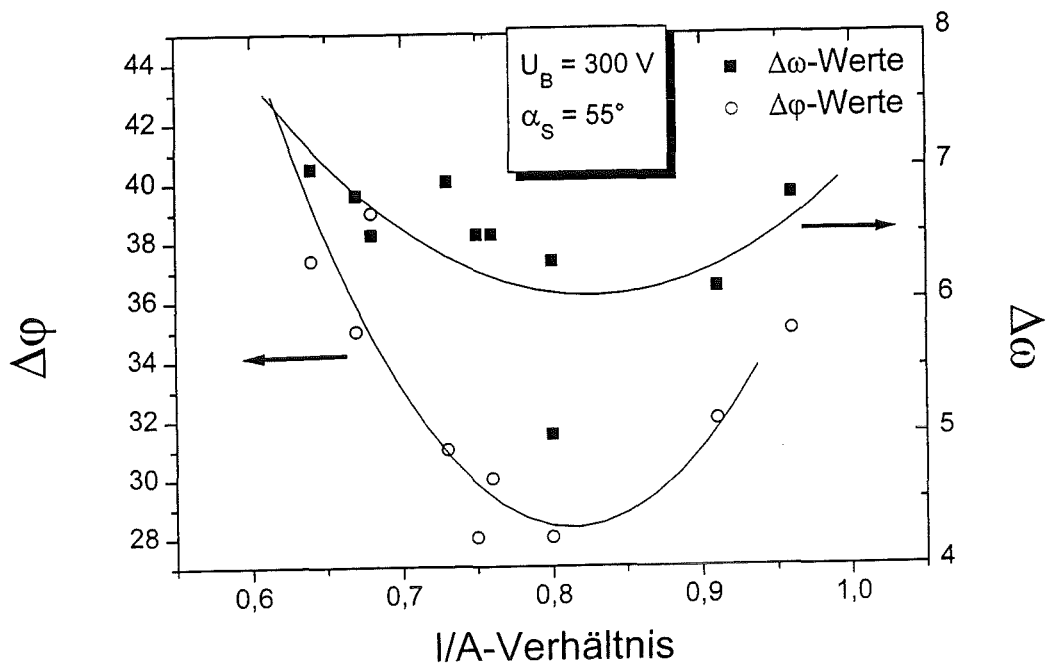


Abb. 6.16:

Mosaikbreiten $\Delta\phi$ (linke Ordinate) und $\Delta\omega$ (rechts) der YSZ-Schichten, die bei $U_B=300\text{ V}$ und einem Beschußwinkel von 55° als Funktion des I/A -Verhältnisses hergestellt wurden.

Da durch die Reduktion der Beschleunigungsspannung auf 300 V eine erhebliche Verbesserung der biaxialen Textur gegenüber der Beschichtungsserie bei 400 V eingetreten ist, liegt die Vermutung nahe, daß eine weitere Reduktion der Beschleunigungsspannung zu einer nochmaligen Verbesserung der Textur führen könnte.

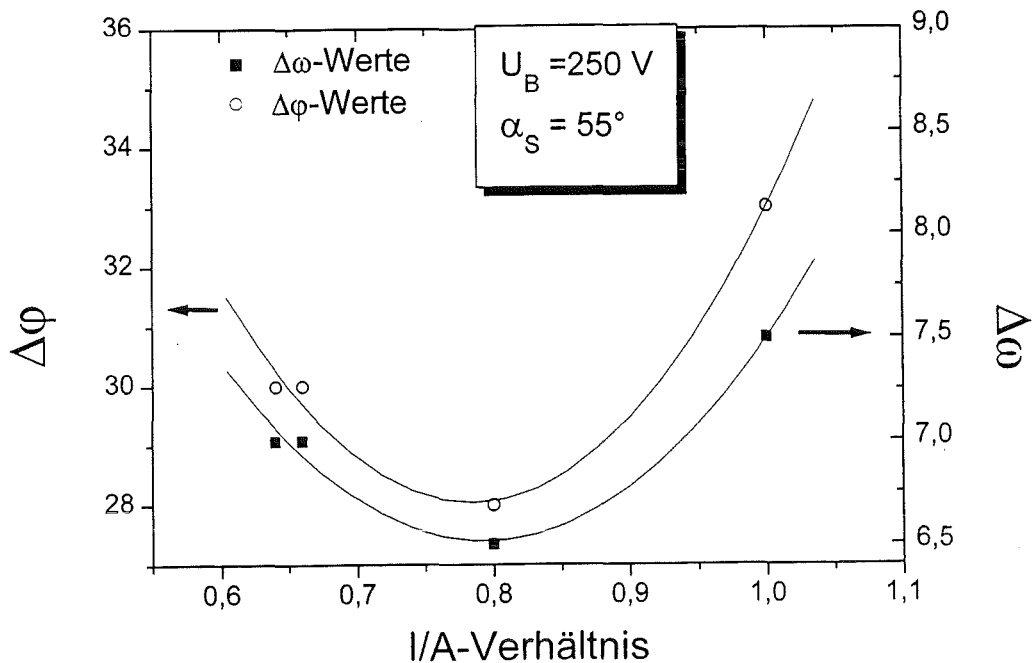


Abb. 6.17:

Mosaikbreiten $\Delta\phi$ (linke Ordinate) und $\Delta\omega$ (rechts) der YSZ-Schichten, die bei $U_B=250\text{ V}$ und einem Beschußwinkel von 55° als Funktion des I/A -Verhältnisses hergestellt wurden.

In Abbildung 6.17 sind die Ergebnisse der I/A-Variation bei einer Beschleunigungsspannung von 250 V dargestellt. Auch hier ist die beste Textur bei einem I/A-Verhältnis um 0,8 zu beobachten in Übereinstimmung mit den Untersuchungen bei höherer Beschleunigungsspannung. Die minimal erreichten $\Delta\phi$ -Werte um 28° zeigen jedoch, daß die erwartete Verbesserung der Kristallstruktur durch eine erneute Absenkung der Beschleunigungsspannung der Beschüßionen nicht eingetreten ist. Die gegenüber den Beschichtungen bei $U_B = 300$ V leicht erhöhten $\Delta\omega$ -Werte deuten an, daß eher eine Verschlechterung des Texturierungsprozesses eintritt. Offensichtlich ist durch eine weitere Absenkung der Beschleunigungsspannung keine weitere Verbesserung der Mosaikbreiten zu erreichen.

Mit Hilfe von kraftmikroskopischen Aufnahmen wurde überprüft, ob sich die gute In-plane Orientierung der YSZ-Schichten auch auf die Oberflächenmorphologie auswirkt. In Abbildung 6.18 ist eine AFM-Aufnahme einer YSZ-Schicht dargestellt, die bei nahezu idealen Bedingungen ($U_B=300$ V, $I/A=0,7$) auf Suprasil hergestellt wurde. Deutlich sind die Umrisse einzelner Körner zu erkennen, deren Kanten annähernd in die gleiche Richtung zeigen. Damit ist sehr deutlich die In-plane Ausrichtung der einzelnen Kristallite an der Oberfläche zu erkennen. Sowohl die Kantenlänge eines Kristallites von ungefähr 300-400 nm als auch die resultierende mittlere Oberflächenrauigkeit (R_a) von 1 - 4 nm entspricht dabei exakt den Beobachtungen bei uniaxial texturierten YSZ-Schichten, die unter senkrechtem Ionenbeschüß hergestellt wurden (Abb. 6.10).

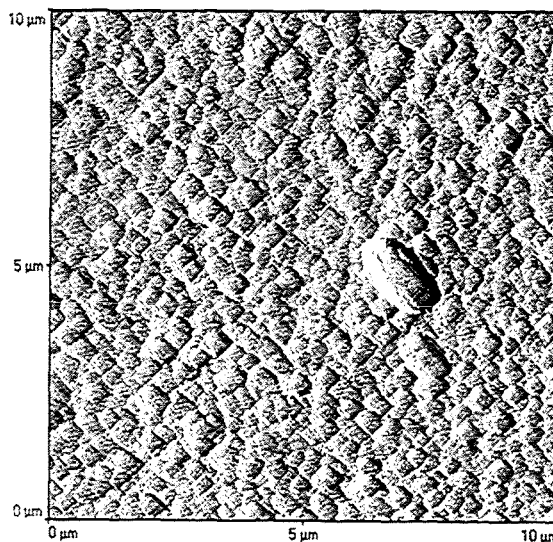


Abb. 6.18:

AFM-Aufnahme einer YSZ-Schicht auf Suprasil, die während des Wachstums unter 55° mit $U_B = 300$ V, $I/A = 0,7$ beschossen wurde.

Im folgenden Kapitel werden nun die Ergebnisse der Untersuchungen des YSZ-Filmwachstums unter schrägem Beschüß mit niederenergetischen Ionen diskutiert. Dabei wird vor allem auf die verschiedenen Modelle für den Entstehungsmechanismus zur Ausbildung der In-plane Textur näher eingegangen.

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse unter schrägem Beschuß

Die durchgeführten Depositionsexperimente ergaben, daß allein durch die Veränderung des Beschußwinkels auf Werte zwischen 30° und 70° eine biaxiale Textur in (100) orientierten YSZ-Filmen erreicht werden konnte. Die beste In-plane Textur resultierte aus Beschichtungen unter einem Beschußwinkel von $\alpha_s = 55^\circ$ und konnte durch Variation des I/A-Verhältnisses und der Beschleunigungsspannung der Beschußionen auf $\Delta\varphi \approx 28^\circ$ optimiert werden. Da diese Filme vergleichbare Mosaikbreiten ($\Delta\omega = 6^\circ$) der (100)-Wachstumsorientierung aufweisen, wie die lediglich uniaxial texturierten YSZ-Schichten, die unter senkrechtem Beschuß bei gleichen Depositionsbedingungen hergestellt wurden, liegt der Schluß nahe, daß die Ausbildung der Wachstumsorientierung durch die Depositionsparameter bestimmt wird, wogegen die In-plane Orientierung der (100)-orientierten Körner von der Richtung des auftreffenden niederenergetischen Ionenstrahls bestimmt wird.

Die Beobachtung der besten In-plane Orientierung unter einem Beschußwinkel von 55° entspricht den Ergebnissen von Iijima [Iij93] und anderen [Son93], [Rea92]. Diese Autoren haben vorgeschlagen, daß die In-plane Texturierung infolge einer durch Channeling der Beschußionen hervorgerufenen anisotropen Zerstäubung der YSZ-Kristallite entsteht (Kap. 2.2.3). Diese Vorstellung beruht auf der Tatsache, daß die Zerstäubung von Einkristallen von der Kristallorientierung abhängt und besonders für die niedrig indizierten Richtungen ([110], [100] und [111]) stark reduziert ist (s. Kap. 2.3). Zur Erklärung der Texturierung von YSZ-Schichten durch IBAD unter schrägem Beschußwinkel gehen die Autoren davon aus, daß anfänglich eine (100)-orientierte Schicht mit willkürlicher Orientierung der Körner in der Substratebene (uniaxiale Textur) gebildet wird. Durch den Beschuß unter schrägem Winkel werden jedoch all jene Kristallite bevorzugt zerstäubt oder zumindest im Wachstum behindert, die nicht mit einer niedrig indizierten Kristallrichtung zum Ionenstrahl orientiert sind. Die Folge ist, daß bevorzugt solche Körner wachsen, die mit einer Kristallrichtung zum Ionenstrahl ausgerichtet sind, bei der infolge des Channeling-Effektes die niedrigste Zerstäubung resultiert.

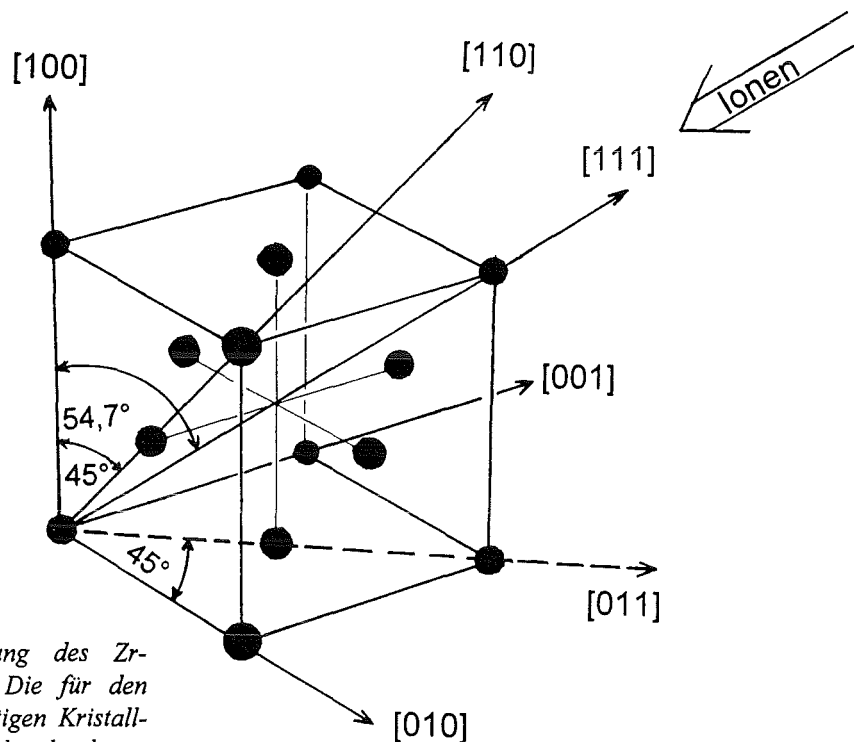


Abb. 6.19:
Schematische Darstellung des Zr-Untergitters von YSZ. Die für den Channeling Effekt wichtigen Kristallrichtungen sind entsprechend gekennzeichnet.

Besonders wirksam wird dieser Effekt, wenn die Beschußgeometrie mit den geometrischen Verhältnissen der Kristallstruktur übereinstimmt. Unter Voraussetzung des durch die Depositionsbedingungen festgelegten (100)-orientierten Wachstums, folgt aus der Tatsache, daß bei der kubischen Struktur die [111]-Richtung mit der [100]-Richtung einen Winkel von $54,7^\circ$ einschließt (Abb. 6.19), daß bei Beschuß unter $\alpha_s = 55^\circ$ die resultierende Schicht aus Kristalliten gebildet wird, deren [111]-Richtung parallel zum einfallenden Ionenstrahl ausgerichtet sind.

In der Tat haben Röntgenbeugungsuntersuchungen unter Berücksichtigung der geometrischen Verhältnisse bei der Deposition gezeigt, daß die [111]-Richtung der Schichten jeweils parallel zur Richtung des einfallenden Ionenstrahles ausgerichtet ist.

Wie in Kapitel 2.3.3 bereits festgestellt wurde, steht diese Beobachtung im Widerspruch zu der aus Berechnungen der kritischen Channeling-Winkel abgeleiteten Reihenfolge der Zerstäubungsraten für die niedrig indizierten Kristallrichtungen von YSZ. Unter Berücksichtigung der kubischen Fluoridstruktur favorisieren diese Berechnungen sowohl für hohe Energien (MeV) und leichte Beschußionen (H, D, He) als auch für niedrige Energien (KeV) und schwere Ionen (Ar), daß die Zerstäubungsrate beim Ioneneinfall entlang der [110]- oder der [100]-Richtung kleiner sein sollte als in [111]-Richtung (Kap. 2.3.3). Für die In-plane Orientierung von YSZ durch den niederenergetischen Ionenbeschuß während des Filmwachstums bedeutet dies, daß die Effektivität der Texturierung gesteigert werden könnte, wenn das Substrat derart angeordnet wird, daß die (100)-orientiert aufwachsenden Kristallite mit ihrer [110]-Richtung parallel zum einfallenden Ionenstrahl aufwachsen können. Bei rein geometrischer Betrachtung wäre für diesen Fall ein Beschußwinkel von $\alpha_s = 45^\circ$ günstig, da der Winkel zwischen [110]- und [100]-Richtung 45° beträgt (Abb. 6.19). Das Beschichtungsexperiment bei dieser Konstellation zeigt jedoch nur eine schwach ausgeprägte In-plane Orientierung. In Abbildung 6.20a ist der entsprechende φ -Scan gemessen am YSZ (113)-Reflex dargestellt. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, daß der φ -Scan acht Maxima aufweist, obwohl aus Symmetriegründen bei vollständiger biaxialer Ausrichtung aller Kristallite nur vier Maxima zu erwarten gewesen wären. Dieser scheinbare Widerspruch kann durch Berücksichtigung der geometrischen Orientierung bei der Deposition geklärt werden. Demnach besteht die unter einem Beschußwinkel von $\alpha_s = 45^\circ$ hergestellte Probe aus Körnern deren [110]-Richtung parallel zum Ionenstrahl ausgerichtet ist, gleichzeitig aber auch aus Körnern deren [111]-Richtung zum Strahl ausgerichtet ist. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Maxima um 45° voneinander getrennt sind, was exakt dem Winkel zwischen den Projektionen von [111] und [110]-Richtungen auf die (110)-Ebene der YSZ-Elementarzelle entspricht (s. Abb. 6.19).

Unter Berücksichtigung, daß der Beschußwinkel von 45° um 10° kleiner ist als der Winkel zwischen der [100] und der [111]-Richtung, ist die Beobachtung von Körnern, die mit ihrer [111]-Richtung zum einfallenden Ionenstrahl orientiert sind, bemerkenswert. Für die Anordnung der Körner, deren [111]-Richtung zum Ionenstrahl ausgerichtet ist, sind zwei verschiedene Fälle denkbar. Entweder ist die [111]-Richtung der Körner annähernd parallel zur Einfallrichtung der Ionen ausgerichtet, was eine Verkippung der [100]-Wachstumsrichtung um bis zu 10° implizieren würde, oder die Erniedrigung der Zerstäubungsrate durch Channeling der Beschußionen in [111]-Richtung der aufwachsenden Kristallite wirkt auch dann noch, wenn die Einfallrichtung und die [111]-Kristallrichtung einen Winkel von 10° bilden.

Eine mögliche Verkippung der [100]-Wachstumsorientierung um 10° der in Abbildung 6.20a gezeigten Probe kann durch Messung der Mosaikverteilung bestimmt werden (Abb. 6.20b). Idealerweise (perfekt orientierte Domänen) würde man in diesem Fall im ω -Scan zwei scharfe Mosaikverteilungen beobachten. Die Verteilung, die durch Beugung an Netzebenen hervorge-

rufen wird, die nahezu parallel zur Substratoberfläche liegen, sollte unter dem Winkel θ zu beobachten sein; dagegen wird jene Verteilung mit einer Verkippung der (100)-Netzebenen von 10° zur Substratoberfläche auch im ω -Scan unter $\theta \pm 10^\circ$ zu beobachten sein. In Abbildung 6.20b ist die Mosaikverteilung jener Probe dargestellt, an der auch der φ -Scan aus Abbildung 6.20a bestimmt wurde. Zum Vergleich ist auch die Mosaikverteilung einer bei $\alpha_s=55^\circ$ beschossenen Probe gezeigt. Deutlich ist in beiden Fällen nur ein Maximum mit gaußförmiger Verteilung zu beobachten, wobei allerdings die Mosaikverteilung für die Probe, die bei einem Beschußwinkel von 45° hergestellt wurde, viel breiter ist als die der Vergleichsprobe ($\alpha_s=55^\circ$). Da aber die Lage des Maximums der unter 45° beschossenen Probe lediglich um ungefähr 1 Grad von der erwarteten Lage (θ) bei (100)-orientiertem Wachstum abweicht, ist davon auszugehen, daß auch bei jenen Körnern, die mit ihrer [111]-Richtung zum einfallenden Ionenstrahl orientiert sind, die (100)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind. Die größere Mosaikbreite ($\Delta\omega$) dieser Schicht könnte alternativ auch auf eine erhöhte Unordnung infolge der konkurrierenden In-plane Orientierungen zurückgeführt werden.

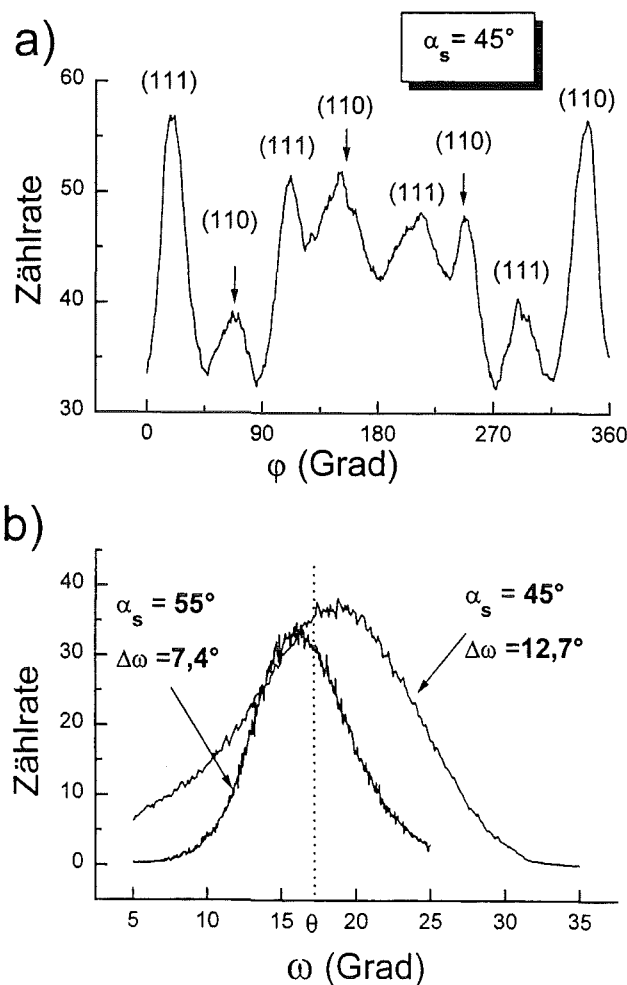


Abb. 6.20:

Abb. a) zeigt den φ -Scan einer YSZ-Schicht auf Suprasil, die unter $\alpha_s 45^\circ$ beschossen wurde. Abb. b) zeigt die Mosaikbreiten der (100)-Orientierung einer unter 45° beschossenen Probe im Vergleich zu einer unter 55° hergestellten YSZ-Schicht. Der Winkel θ kennzeichnet das erwartete Maximum, wenn die Netzebenen der (100)-Textur parallel zur Substratoberfläche aufgewachsen sind.

Mit der Feststellung, daß keine systematische Verkippung der Wachstumsorientierung der einzelnen Körner vorliegt, stellt sich die Frage, ob durch die richtungsabhängige Zerstäubung

auch dann noch eine makroskopische Texturierung erfolgen kann, wenn die Einfallrichtung der Ionen von der [111]-Richtung des Kristallgitters um 10° abweicht. Zur Beantwortung dieser Frage kann die Berechnung der kritischen Channeling-Winkel ψ_c für die verschiedenen Kristallrichtungen der YSZ-Struktur herangezogen werden. Die in Kapitel 2.3.3 für 300 eV Ar-Ionen berechneten Winkel liegen für alle drei der dichtest gepackten Kristallrichtungen in YSZ zwischen 15 und 20° , so daß ein Channeling der auftreffenden Ionen und damit eine Reduktion der Zerstäubungsrate gegenüber nicht orientierten Körnern auch noch bei einer Richtungsabweichung von 10° möglich ist. Demgegenüber ist jedoch nicht zu verstehen, warum bei Beschuß unter 55° lediglich eine einzige In-plane Orientierung zu beobachten ist. Wie bereits erwähnt, sind nämlich den Berechnungen zufolge die kritischen Winkel für ein Channeling in [110]-Richtung noch größer als in [111]-Richtung, so daß beim Beschuß unter $\alpha_s = 55^\circ$ auch Körner zu beobachten sein sollten, deren [110]-Richtung zum einfallenden Ionenstrahl hin ausgerichtet sind. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente belegen jedoch, daß dieser Fall unter keinen Bedingungen beobachtet werden konnte.

Die bisher vorgestellten Ausführungen legen nahe, daß mit der in der Literatur diskutierten reduzierten Zerstäubungsrate infolge von Ionen-Channeling als Ursache für die biaxiale Texturierung von YSZ-Schichten nicht alle der beobachteten Orientierungsphänomene zweifelsfrei erklärt werden können. Einerseits spricht die Dominanz von Körnern, deren Kristallrichtungen mit dichtest gepackter Atomfolge in Richtung des einfallenden Ionenstrahles ausgerichtet sind ([110] und [111]), für das auf Channeling basierende Modell einer anisotropen Zerstäubung der in Substratebene anfänglich willkürlich orientierten Schichtkristallite. Andererseits bedeutet die Beobachtung der besten In-plane Orientierung von YSZ-Schichten durch IBAD bei einem Beschußwinkel von 55° , daß die niedrigste Zerstäubungsrate bei Ioneneinfall parallel zur [111]-Richtung auftreten sollte; dies steht aber im Widerspruch zu den aus der Berechnung der kritischen Channeling-Winkel abgeleiteten Reihenfolge der richtungsabhängigen Zerstäubungsrate (s. Kap. 2.3.3). Nach diesen Berechnungen sollte sowohl die Zerstäubung beim Ioneneinfall parallel zu [110] als auch zu [100] kleiner sein als parallel zu [111], in Übereinstimmung zu gemessenen Zerstäubungsraten an kubisch flächenzentrierten Metallen [Rob81].

Ein Ansatz zur Erklärung der geschilderten Diskrepanzen ergibt sich bei Betrachtung der besonderen Struktur von YSZ. In Neutronenbeugungsexperimenten wurde eine erhöhte Sauerstoffleerstellenkonzentration ($\approx 5\%$) in YSZ (Y-Gehalt $\leq 19\text{ mol}\%$) beobachtet [Ste74]. Wie in früheren Arbeiten bereits festgestellt wurde (z. B. [Hun51]), entstehen die Sauerstoffleerstellen durch die Stabilisierung mit Yttrium, wobei vierwertige Zr-Atome durch lediglich dreiwertige Y-Atome ersetzt werden. Die unterschiedlichen Valenzen bewirken, daß ein Sauerstoffplatz in der Umgebung eines Y-Atoms nicht besetzt wird. Als Folge der damit verbundenen Potentialänderung rücken die sechs nächsten Nachbar-O-Atome um bis zu $0,4 \text{ \AA}$ aus ihren Gitterplätzen [Fab78]. Aus diesem Grund führen Berti und Mitarbeiter [Ber82], die bei Channeling-Untersuchungen entlang der [110]-Richtung von YSZ-Einkristallen gefundenen starken Abweichungen der kritischen Winkel von theoretisch berechneten Werten und vergleichbaren Ergebnissen am ungestörten Urandioxid gleicher Kristallstruktur, auf ein erhöhtes Dechanneling infolge der Sauerstoffverschiebung in der Umgebung von Leerstellen zurück. Auch die Channeling-Untersuchungen in [100]-Richtung von YSZ-Einkristallen einer anderen Arbeitsgruppe [Gee89] zeigen gegenüber berechneten Werten eine große Diskrepanz der kritischen Winkel, die ebenfalls auf Störungen des Kristallgitters zurückgeführt wurde. Den Ausführungen von Berti et al. [Ber82] zufolge weichen vor allem die Parameter für das Channeling in [100] und [110]-Richtung von YSZ stark von den theoretischen berechneten Werten

ab. Dahingegen zeigen die Messungen der kritischen Winkel für das Channeling entlang der [111]-Richtung eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Daten. Daraus kann nun gefolgert werden, daß durch die veränderten Sauerstoffpositionen in stabilisiertem Zirkonoxid gegenüber der ungestörten Struktur vor allem die [110] und [100]-Kanäle für ein Channeling der Beschüßionen blockiert werden, wogegen der [111]-Kanal weitgehend unberührt bleibt. Da die verlagerten Sauerstoffatome einen besonders hohen Streuquerschnitt für Ionen bieten, die sich in einem Kristallkanal infolge von Channeling fortbewegen, könnte dies auch dazu führen, daß die Verhältnisse der Zerstäubungsraten für die dichtest gepackten Kristallrichtungen von YSZ eine andere Reihenfolge zeigen, als für die ungestörte YSZ-Struktur berechnet wurde (Kap. 2.3.3). In der Tat deuten die von [Ber82] gemessenen kritischen Winkel darauf hin, daß ein Channeling entlang der [111]-Richtung von YSZ gegenüber den anderen dichtest gepackten Kristallorientierungen begünstigt ist.

Gemäß der in Kapitel 2.3.2 veranschaulichten Korrelation von kritischem Winkel und der Zerstäubungsrate einer Kristallrichtung bedeutet dieses Ergebnis, daß die Ausbildung von In-plane orientierten YSZ-Schichten durch IBAD unter einem Beschüßwinkel von 55° kompatibel ist mit der Vorstellung, daß sich dabei jene Körner ausbilden, die mit der Kristallrichtung niedrigster Zerstäubungsrate (der [111]-Richtung) zum einfallenden Ionenstrahl orientiert sind.

6.3 YBaCuO-Filme

Nachdem in den letzten beiden Kapiteln die Ermittlung der optimalen Parameter zur Herstellung von biaxial texturierten YSZ-Schichten auf untexturierten Substraten geschildert wurde, wird im verbleibenden Teil dieser Arbeit auf die Optimierung der YBaCuO-Filme eingegangen, die auf biaxial texturierten Pufferschichten deponiert wurden. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten YSZ-Schichten, die alle auf amorphen Quarzsubstraten deponiert waren, erfolgte die Deposition der YSZ-Pufferschichten für die YBaCuO-Filme auf polierten Metallsubstraten. Neben der Charakterisierung der Supraleitungseigenschaften von YBaCuO-Filmen auf untexturierten Substraten als Funktion der Güte der biaxialen YSZ-Textur, wurde auch der Einfluß der Oberflächenbehandlung der verwendeten Metallsubstrate untersucht.

Vor der Deposition von YBaCuO-Filmen auf YSZ-Pufferschichten wurden jedoch zunächst die optimalen Beschichtungparameter für YBaCuO mit Hilfe der epitaktischen Deposition auf YSZ-Einkristallsubstraten ermittelt. Darüber hinaus dienten die YBaCuO-Beschichtungen auf einkristallinen, (100)-orientierten Substraten auch zur Ermittlung der maximal möglichen kritischen Stromdichten, die mit dem verwendeten Verfahren zu erreichen sind.

6.3.1 YBaCuO-Filme auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallsubstraten

Die YBaCuO-Filme, die bei Depositionstemperaturen (T_S) zwischen 740°C und 800°C durch Laserablation hergestellt wurden, zeigen ein c-Achsen orientiertes Wachstum mit Mosaikbreiten $\Delta\omega$ um $0,5^\circ$ für $760^\circ\text{C} \leq T_S \leq 800^\circ\text{C}$ in Übereinstimmung mit Literaturdaten [Li89]. Das in Abbildung 6.21a dargestellte θ - 2θ Röntgenbeugungsdiagramm eines YBaCuO-Filmes, der bei 800°C auf einem YSZ-Einkristall hergestellt wurde, zeigt ausschließlich (00l)-Reflexe hoher Intensität. Für niedrigere Depositionstemperaturen ist eine Verschlechterung der Mosaikbreite auf $\Delta\omega = 1^\circ$ und eine Vergrößerung des Gitterparameters zu beobachten (Abb. 6.21b). Die Filme für $T_S < 760^\circ\text{C}$ zeigen außerdem eine verringerte Intensität und eine Verbreiterung der θ - 2θ -Reflexe, was vor allem für Beugungsreflexe höherer Indizierung ((008), (0012), (0013)) zu beobachten ist. Für das Auftreten dieser Effekte kommen zwei Mechanis-

men in Frage [Lin81], die beide auf die erniedrigte Depositionstemperatur zurückgeführt werden können. Zum einen fördert die niedrige Depositionstemperatur die Bildung von Nukleationskeimen (Kap. 2.1), was bei gleichem Schichtvolumen zu einer erhöhten Kornanzahl mit verringerter Korngröße führt. Ein Hinweis auf eine erhöhte Körnigkeit der Filme, die bei $T_S < 760^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, liefert die vergrößerte Mosaikbreite $\Delta\omega$. Diese führt gleichzeitig zu einer Abnahme der beobachteten Linienintensität im θ - 2θ -Scan. Zum anderen fördert eine niedrigere Depositionstemperatur den Einbau von Defekten, was ebenfalls zu einer Verringerung der Streuintensität führt und im allgemeinen mit Hilfe eines statischen Debye-Waller-Faktors beschrieben werden kann. Die beobachtete Verbreiterung der einzelnen Linien bei niedrigerer Substrattemperatur während der Deposition, läßt sich bei erhöhter Körnigkeit auf leicht abweichende Gitterparameter infolge einer leicht unterschiedlichen Defektstruktur der einzelnen Kristallite zurückführen, wobei die integrale Intensität des Reflexes bei gleichem Streuvolumen erhalten bleibt.

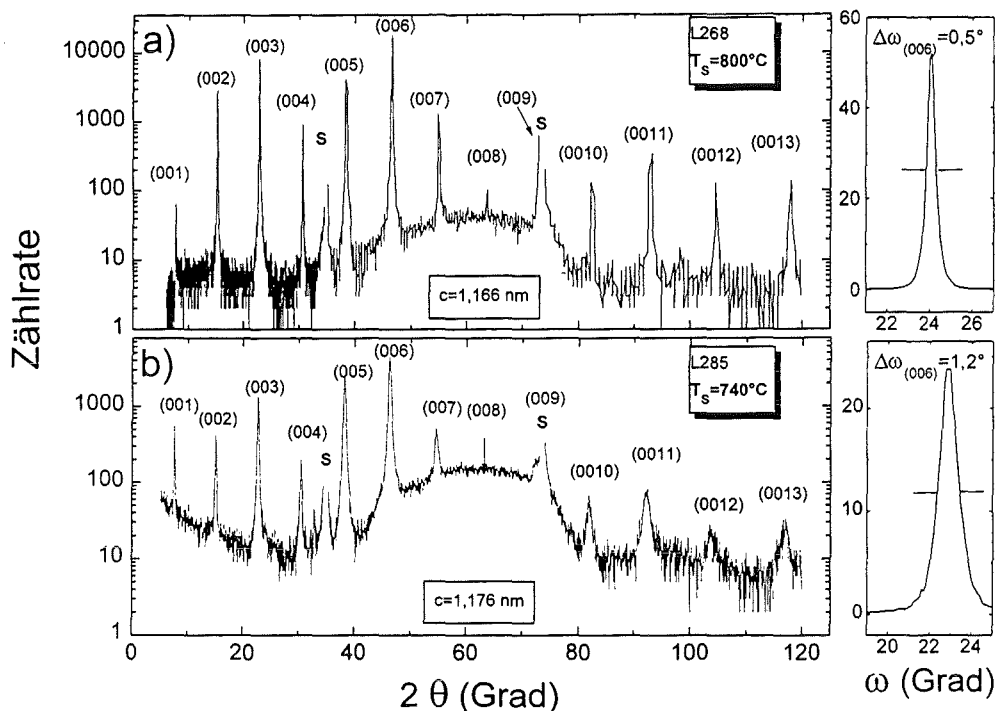


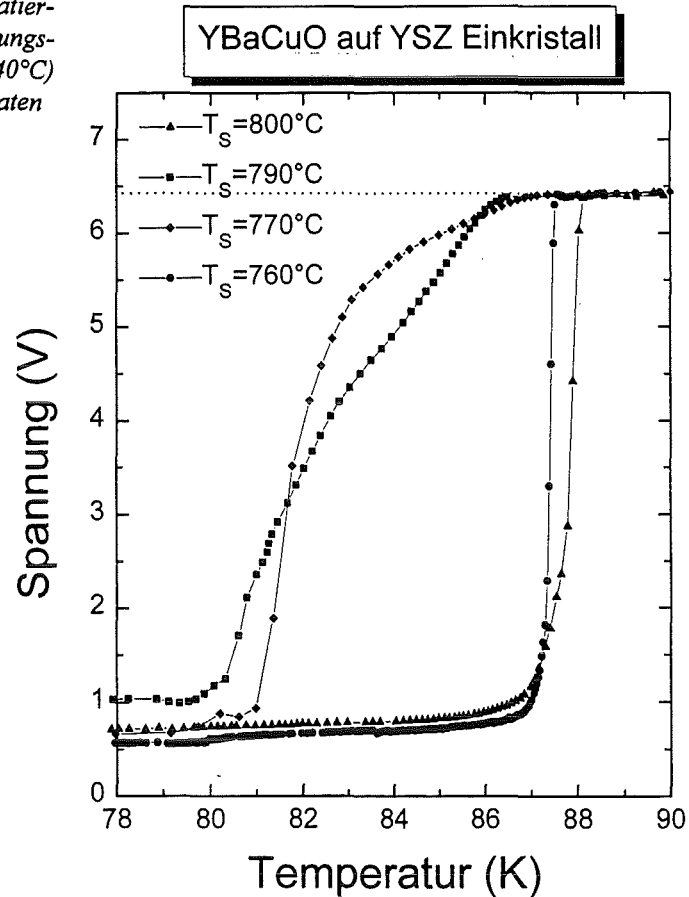
Abb. 6.21:

θ - 2θ -Beugungsdiagramme und die entsprechenden ω -Scans zweier YBaCuO-Filme auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallsubstraten. Der Film in a) wurde bei $T_S = 800^\circ\text{C}$ hergestellt, wogegen jener in b) bei 740°C deponiert wurde.

Die Abbildung 6.22 zeigt die Meßkurven der induktiven T_c -Bestimmung an den YBaCuO-Proben auf einkristallinen YSZ-Substraten. Scharfe Übergänge zur Supraleitung (ΔT_c), ein Zeichen der Homogenität der Proben in Bezug auf die Supraleitungseigenschaften, sind nur für Depositionstemperaturen von 790°C und 800°C zu beobachten. Dabei zeigt die bei 800°C hergestellte Probe ein höheres T_c mit einem etwas breiteren Übergang ΔT_c , als dies bei der anderen Probe mit scharfem ΔT_c zu beobachten ist. Bei tieferen Depositionstemperaturen sind sowohl die resultierenden T_c -Werte als auch die Übergangsbreiten wesentlich schlechter als bei den Proben, die bei höheren Temperaturen hergestellt wurden. Die in dieser Probenserie maximal beobachteten T_c -Werte um 88 K entsprechen den Literaturwerten von YBaCuO auf YSZ-Substraten (z. B. [For92]).

Abb. 6.22:

Induktiv gemessene T_c -Kurven von laserablatierten YBaCuO-Filmen verschiedener Herstellungstemperatur (800°C, 790°C, 770°C und 740°C) auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallsubstraten



Zur Ermittlung der In-plane Orientierung wurden φ -Scans an den YBaCuO {103}-Netzebenen gemessen. In der Abbildung 6.23 sind die Messungen an zwei charakteristischen YBaCuO-Proben zusammen mit den φ -Scans an den jeweiligen Substraten dargestellt. Die YBaCuO-Meßkurve in Abbildung 6.23a repräsentiert die Messungen an jenen Proben, die bei Substrattemperaturen zwischen 760°C und 800°C hergestellt wurden, während die Abbildung 6.23b die Messung an der bei 740°C hergestellten YBaCuO-Probe zeigt. Erstaunlich ist die Ausbildung von acht scharfen Maxima (Abb. 6.23a), da für einen einkristallinen Film bei Berücksichtigung der Zähligkeit der Drehachse vier Maxima zu erwarten wären. Zudem ergaben die Überlegungen zum epitaktischen Wachstum mit kleinster Gitterfehlpassung von YBaCuO auf (100)-orientiertem YSZ (Kap. 5.3), daß die YBaCuO-Elementarzelle um 45° zu der YSZ-Elementarzelle verdreht angeordnet sein sollte. Der Vergleich mit den φ -Scans der jeweiligen YSZ-Substrate zeigt jedoch, daß die YBaCuO-Filme aus zwei in der Substratebene unterschiedlich orientierten Domänen bestehen, die zueinander um 45° verdreht angeordnet sind. Die eine Domäne mit einer Mosaikbreite $\Delta\varphi \approx 1,3^\circ$ ist mit der für ein epitaktisches Wachstum erwarteten Anordnung zu identifizieren ($[100]_{\text{YBaCuO}} // [110]_{\text{YSZ}}$); dagegen haben bei der anderen Domäne ($\Delta\varphi \approx 3,6^\circ$) die YBaCuO-Elementarzellen die gleiche Ausrichtung wie die Elementarzellen des YSZ-Substrates ($[100]_{\text{YBaCuO}} // [100]_{\text{YSZ}}$), obwohl dieser Anordnung eine Gitterfehlpassung von ungefähr 30% entspricht.

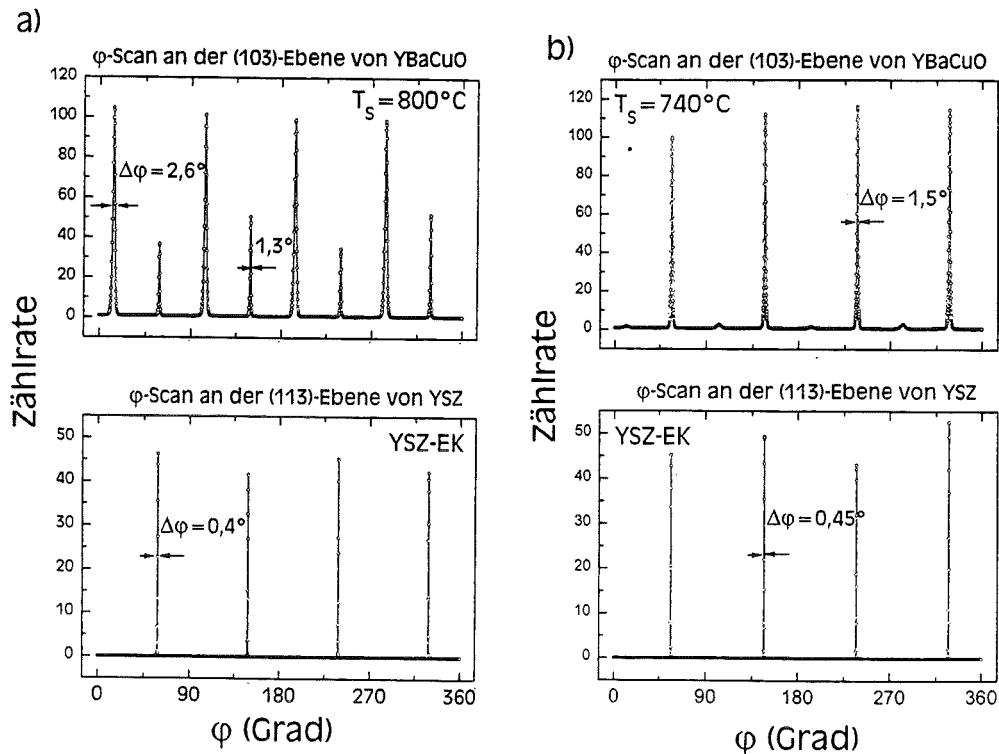


Abb. 6.23:

ϕ -Scans zweier laserablatierter YBaCuO-Proben, die bei $T_s=800^\circ\text{C}$ (Abb. 6.23a) und $T_s=740^\circ\text{C}$ (Abb. 6.23b) auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallsubstraten hergestellt wurden. Jeweils unter den YBaCuO- ϕ -Scans sind die YSZ- ϕ -Scans zur Charakterisierung der In-plane Textur der Substrate abgebildet.

Dieses Phänomen wurde von Fork et al. [For89] bereits 1989 bei der Deposition von YBaCuO auf Al_2O_3 -Substraten unter Verwendung einer YSZ-Pufferschicht beobachtet und tritt vor allem dann auf, wenn die Gitterfehlanpassung (m_1) zweier Materialien besonders hoch ist. So ist der Effekt seither auch bei der epitaktischen Deposition von YBaCuO auf (100)-MgO Substraten ($m_1 \approx 9\%$) [Che92] und von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Filmen ebenfalls auf (100)-MgO ($m_1 \approx 14\%$) beobachtet worden [Ran95], [Kat92]. Daneben konnte dieses Phänomen auch für andere Materialkombinationen (Metalle, Halbleiter, Isolatoren) [Iev78] bemerkt werden und wird im allgemeinen mit einem Modell übereinstimmender Gitterstrukturen („Near Coincidence Size Lattice“; NCSL) erklärt [Hwa80]. Das Modell besagt, daß die unter bestimmten Depositionsbedingungen erscheinenden, zusätzlichen In-plane Orientierungen bevorzugt entlang Kristallrichtungen zu beobachten sind, bei welchen ganzzahlige Vielfache der Atomabstände (des Gitterparameters) der Schichtstruktur mit ganzzahligen Vielfachen der Atomabstände (des Gitterparameters) der Substratstruktur zusammenfallen. Bei der hier beobachteten parallelen Ausrichtung von YBaCuO auf YSZ ($[100]_{\text{YBaCuO}} // [100]_{\text{YSZ}}$) passen vier Elementarzellen YBaCuO exakt auf drei Elementarzellen YSZ ($m_1 \approx 1\%$). Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, daß noch eine dritte In-plane orientierte Anordnung der YBaCuO Elementarzelle auf (100) orientiertem YSZ gefunden wurde, bei der die YBaCuO-Zelle um 9° verdreht gegenüber der YSZ-Elementarzelle aufwächst [For92].

Die Existenz dieser konkurrierenden Domänen, die durch 45° -Korngrenzen voneinander separiert sind, stellt gerade für die beabsichtigte Erzielung hoher kritischer Stromdichten (j_c) in YBaCuO-Filmen auf YSZ-Substraten oder Pufferschichten ein großes Hindernis dar. So wurde bei Untersuchungen der kritischen Stromdichte von YBaCuO-Filmen auf SrTiO_3 -Bikristallsubstraten festgestellt, daß für 45° -Korngrenzen mit einer drastischen Reduzierung der

kritischen Stromdichte um bis zu zwei Größenordnungen gegenüber einkristallinen Filmen zu rechnen ist [Dim90]. Ferner haben systematische Untersuchungen der Auswirkungen verschiedener In-plane orientierter Domänen von YBaCuO-Filmen auf YSZ-Einkristallen sogar gezeigt, daß bei einem Intensitätsverhältnis von 1:1 der beiden konkurrierenden In-plane Orientierungen (mit 45°-Korngrenzen), die kritische Stromdichte $j_c(77K)$ gegenüber nahezu einkristallinen Filmen um annähernd vier Größenordnungen kleiner ist [For92]. Dabei konnten die einkristallinen YBaCuO-Filme nur durch den Einsatz von zusätzlichen Pufferschichten (CeO_2 , CuO , Y_2O_3 , $BaZrO_3$ und YSZ) zur Reduktion der Gitterfehlpassung hergestellt werden.

Zur Bestimmung der maximalen j_c -Werte von YBaCuO-Filmen, die auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallen mit dem hier eingesetzten Depositionsverfahren zu erreichen sind, wurde den obigen Ausführungen zufolge versucht, durch Variation der Depositionsparameter YBaCuO-Filme herzustellen, die möglichst nur eine In-plane Orientierung zeigen. Dies konnte jedoch nur durch ein erhebliches Absenken der Depositionstemperatur auf $T_S = 740^\circ C$ während der Laserablation erreicht werden (Abb. 6.23b). Wie anhand der Abbildung 6.21b bereits diskutiert wurde, war bei dieser Depositionstemperatur bereits eine Verschlechterung des c-Achsen orientierten Wachstums zu beobachten, was sich vor allem in der Verbreiterung der Mosaikverteilung äußerte. Dementsprechend war bei diesen YBaCuO-Filmen lediglich unterhalb 69 K Supraleitung zu beobachten, weshalb eine weitere Optimierung der In-plane Orientierung in dieser Richtung nicht fortgesetzt wurde.

Die j_c -Bestimmung bei 77 K und ohne externes Magnetfeld ($j_c(77K, 0T)$) an den YBaCuO-Filmen, die bei höherer Substrattemperatur hergestellt wurden, ergab kritische Stromdichten von maximal $9,6 \times 10^5 A/cm^2$ ($T_S=790^\circ C$). Auf Grund der Existenz von 45° Korngrenzen zwischen den beiden beschriebenen In-plane Orientierungen ist dieser Wert etwas niedriger als die höchsten j_c -Werte ($2 \times 10^6 A/cm^2$), die in der Literatur angegeben werden [Li89].

Die bisher geschilderten Depositionsexperimente von YBaCuO-Filmen auf (100)-orientierten YSZ-Einkristallsubstraten legen den Schluß nahe, daß ohne den Einsatz einer zusätzlichen Pufferschicht auf den durch IBAD texturierten YSZ-Filmen keine höheren $j_c(77K, 0T)$ -Werte für YBaCuO-Filme auf Metallsubstraten zu erwarten sind als die auf den Einkristallen annähernd erreichten $1 \times 10^6 A/cm^2$. Vielmehr ist mit wesentlich niedrigeren Stromdichten zu rechnen, da allein die viel größeren Mosaikbreiten ($\Delta\phi \geq 28^\circ$) der biaxial texturierten YSZ-Schichten bei epitaktischem YBaCuO-Wachstum zu einer erhöhten Anzahl von j_c -beschränkenden Großwinkelkorngrenzen führen werden.

6.3.2 YBaCuO-Filme auf biaxial texturierten YSZ-Pufferschichten

Den Ergebnissen der oben beschriebenen Einkristallbeschichtung entsprechend, wurden auf den mit YSZ-Pufferschichten bedeckten Metallsubstraten YBaCuO-Filme bei Substrattemperaturen um $790^\circ C$ deponiert. Dabei interessierte vor allem die Auswirkung der Texturgüte von YSZ-Pufferschichten auf die Struktur und die Supraleitungseigenschaften (T_c und j_c), der darauf epitaktisch deponierten YBaCuO-Filme. Daneben wurde auch der Einfluß der mittleren Oberflächenrauigkeit (R_a) der verwendeten Metallsubstrate auf YSZ- und YBaCuO-Filme untersucht.

Dazu wurden einerseits Metallsubstrate eingesetzt, die lediglich elektrolytisch poliert waren ($R_a > 1 \mu m$) und andererseits Substrate, die nach der elektrolytischen Politur noch mechanisch geschliffen und poliert wurden, so daß mittlere Oberflächenrauigkeiten um 10 nm resultierten. Dennoch waren auf den Oberflächen dieser Substrate als Folge der Politur ver-

haltmaig tiefe Kratzer und Schleifspuren (um 50 nm tief) zu erkennen (Abb. 5.1), im Gegensatz zu den Oberflächen der einkristallinen YSZ-Substrate ($R_a \leq 0,2$ nm) oder der amorphen Quarzsubstrate ($R_a \leq 1$ nm). Bei einer nominellen YBaCuO-Schichtdicke von ungefähr 300 nm ist zu erwarten, daß gerade dort Korngrenzen gebildet werden, wo sich die mikroskopische Oberflächennormale extrem von benachbarten Bereichen unterscheidet, was gegenüber atomar glatten Filmen zu einer zusätzlichen j_c -Reduktion und einer Verbreiterung der Mosaikverteilung führen könnte.

Strukturelle Eigenschaften der Filme auf den Metallsubstraten

Die Beschichtung der rauhen Metallsubstrate mit den YSZ-Pufferschichten durch IBAD ergab jedoch keine Verschlechterung der biaxialen Textur gegenüber YSZ-Schichten, die unter gleichen Bedingungen auf glatten Glassubstraten ($R_a \leq 1$ nm) deponiert wurden. Bei optimalen Depositionsbedingungen ($U_B = 300$ V, $I/A = 0,8$; Kap. 6.1) konnten auch auf den Metallsubstraten $\Delta\phi$ -Werte im Bereich von 28° - 32° und $\Delta\omega$ -Werte zwischen 5° und 8° erreicht werden.

Die anschließend mit Hilfe der Laserablation bei einer Substrattemperatur von 790°C deponierten YBaCuO-Filme zeigen im Röntgenbeugungsdiagramm ein c-Achsen orientiertes Wachstum (Abb. 6.24). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den YBaCuO-Depositionen unter identischen Bedingungen auf YSZ-Einkristallsubstraten. Allerdings signalisieren die relativ großen Mosaikbreiten ($3,5^\circ < \Delta\omega < 5^\circ$), daß die YBaCuO-Filme auf YSZ-Pufferschichten eine erhöhte Körnigkeit besitzen. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen für die epitaktische Filmdeposition auf biaxial texturierter (polykristalliner) Unterlage. In Abbildung 6.24 ist das θ - 2θ -Beugungsbild und die Mosaikverteilung eines YBaCuO-Filmes auf YSZ/Metallsubstrat dargestellt. Neben den (00l)-Reflexen des YBaCuO-Filmes und der YSZ-Pufferschicht sowie der mit M gekennzeichneten Metallreflexe, sind auch einige schwache Linien zu bemerken, die auf Ausscheidungen im YBaCuO-Film zurückgeführt werden müssen, da diese Linien bei der Messung der unbeschichteten Metallsubstrate nicht auftraten. Der Anstieg des Untergrundes für kleine Winkel ist nicht auf Röntgenbeugung an den Schichten, sondern auf eine Streuung am Probenhalter (Plexiglas) zurückzuführen.

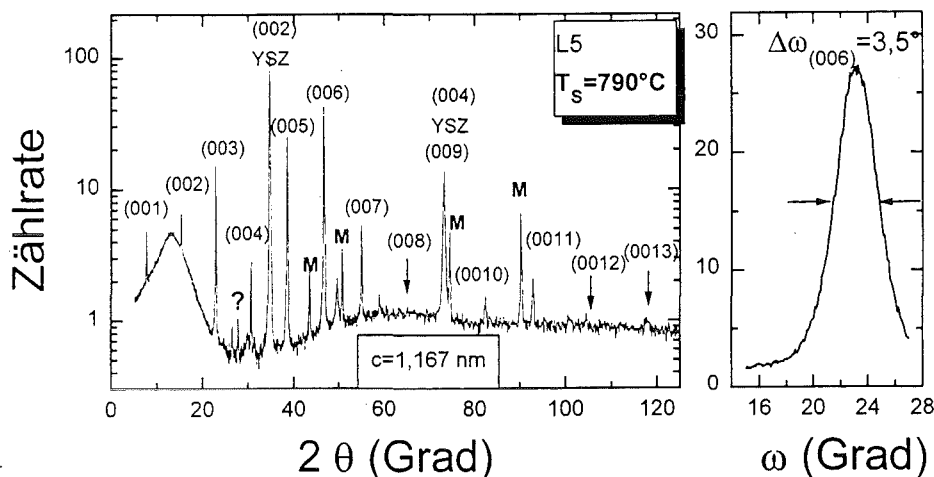


Abb. 6.24:

θ - 2θ -Beugungsdiagramm und die Mosaikverteilung der Wachstumsorientierung eines laserablatierten YBaCuO-Filmes auf biaxial orientierter YSZ-Pufferschicht.

Im Vergleich zur Deposition auf einkristallinem YSZ bei gleicher Substrattemperatur (Abb.6.21a) fällt die kleinere Intensität der (00l)-Reflexe und das Fehlen höher indizierter Beugungsreflexe auf. Die geringere Intensität ist dabei im wesentlichen auf die größere Mosaikbreite ($\Delta\omega = 3,5^\circ$) des biaxial texturierten YBaCuO-Filmes zurückzuführen. Bei gleichem Volumen der Probe, das heißt bei der gleichen integralen Gesamtintensität der gebeugten Strahlung, tragen um so weniger Körner zur Intensität einer Beugungslinie bei, desto größer die Mosaikbreite wird. Auch das Fehlen der höheren Beugungsreflexe ist analog zur Diskussion in Kapitel 6.3.1 als Folge der körnigen Struktur des biaxial texturierten YBaCuO-Films zu erklären.

In Abbildung 6.25 sind exemplarisch die ϕ -Scans von zwei YBaCuO-Filmen und den jeweiligen YSZ-Pufferschichten dargestellt, die auf untexturierten Metallsubstraten deponiert wurden. Diese Röntgenbeugungsmessungen dokumentieren, daß durch die biaxiale Texturierung von YSZ-Pufferschichten mit Hilfe des IBAD-Prozesses und die anschließende epitaktische Deposition von YBaCuO, biaxial texturierte YBaCuO-Filme mit Mosaikbreiten bis zu $\Delta\phi=15^\circ$ auf untexturierten Metallsubstraten erzeugt werden können. Erstaunlicherweise ist bei näherer Betrachtung der ϕ -Scans zu erkennen, daß die Mosaikverteilungen der beiden YBaCuO-Filme jeweils wesentlich schmaler sind als die Mosaikverteilungen der YSZ-Pufferschichten. Diese Beobachtung, die charakteristisch ist für alle YBaCuO-Beschichtungen auf IBAD-Pufferschichten in dieser Arbeit, bedeutet, daß die biaxiale Textur der YBaCuO-Filme von wesentlich höherer Güte ist als die zugrunde liegende Textur der YSZ-Pufferschichten.

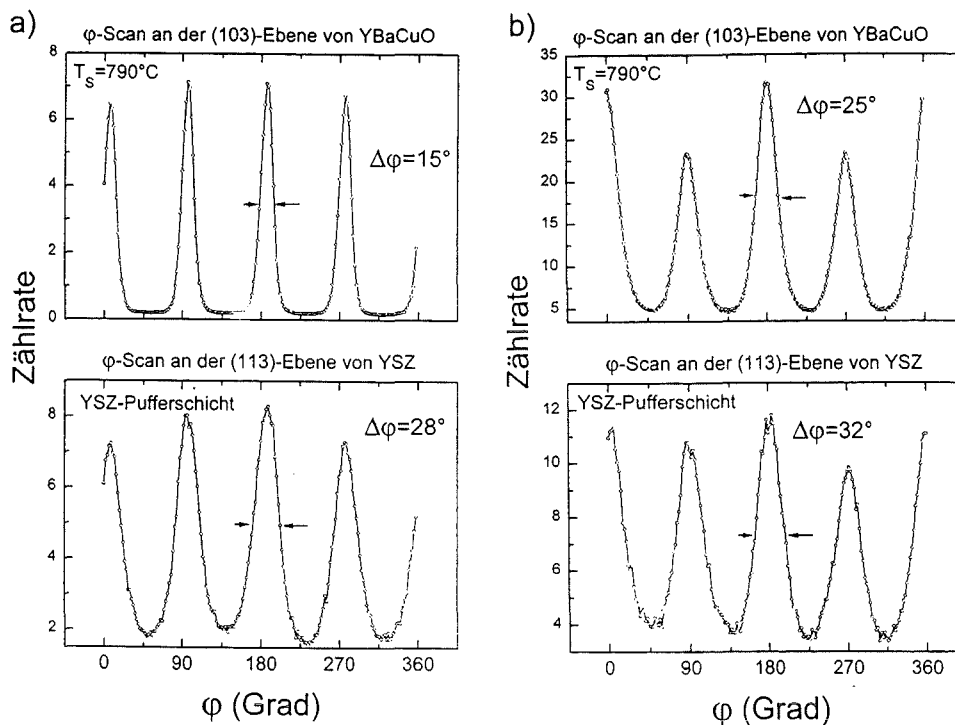


Abb. 6.25:

ϕ -Scans zweier laserablatierter YBaCuO-Proben, die bei $T_s=790^\circ\text{C}$ auf (100)-orientierten YSZ-Pufferschichten hergestellt wurden. Jeweils unter den YBaCuO- ϕ -Scans sind die YSZ- ϕ -Scans zur Charakterisierung der In-plane Textur der Pufferschichten abgebildet.

Bei Betrachtung der φ -Scans an den YBaCuO-Filmen fällt weiterhin auf, daß hier im Gegensatz zu der YBaCuO-Deposition auf einkristallinen Substraten (Abb. 6.23) keine Anzeichen zu bemerken sind, die Rückschlüsse auf die Existenz einer zweiten In-plane orientierten Domäne und den dadurch bedingten 45° -Korngrenzen zulassen. Da die YBaCuO-Filme auf einkristallinem YSZ bei identischen Bedingungen und dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, liegt der Schluß nahe, daß das Auftreten dieser Domäne nicht nur von den Depositionsbedingungen abhängt, sondern auch von den unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Substrate. Zur Erklärung dieses Phänomens wurden Ergebnisse von Brorsson und Mitarbeitern [Bro94] herangezogen. Die Autoren haben festgestellt, daß die 45° -Korngrenzen von YBaCuO auf YSZ vor allem dann nicht zu beobachten sind, wenn die Substrate eine raue Oberfläche haben. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den hier gezeigten Beschichtungen auf einkristallinen Substraten ($R_a \leq 0,2$ nm) und auf Metallsubstraten ($R_a > 10$ nm). In einem einfachen Modell kann der Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Ausbildung der „ 0° -Domäne“ ($[100]_{\text{YBaCuO}} // [100]_{\text{YSZ}}$) damit begründet werden, daß bei rauher Substratoberfläche eine Bewegung von Nukleationskeimen so stark behindert wird, daß die Anordnung in einer günstigen Konstellation über eine Distanz von vier Elementarzellen, die zur Ausbildung der „ 0° -Domäne“ notwendig ist, nicht mehr erfolgen kann. Anhand dieses Modells einer eingeschränkten Beweglichkeit von Nukleationskeimen auf der YSZ-Substratoberfläche ist auch zu verstehen, weshalb ein Absenken der Depositionstemperatur von YBaCuO-Filmen auf einkristallinem YSZ dazu führte, daß die „ 0° -Domäne“ auch dort nicht mehr zu beobachten war (Abb. 6.23b).

Supraleitungseigenschaften der YBaCuO-Filme auf YSZ/Metallsubstraten

Induktiv gemessene T_c -Werte bis zu 88 K belegen (Abb. 6.26a), daß zumindest innerhalb der einzelnen YBaCuO-Körner gute Supraleitungseigenschaften der Filme auf Metallsubstraten vorhanden sind. Die dabei erzielten Übergangsbreiten um 1 K sind ferner ein Hinweis auf eine homogene Zusammensetzung der Proben. Dies wird vor allem beim Vergleich mit jenem YBaCuO-Film deutlich, der das höchste T_c der Filme auf einkristallinem YSZ-Substrat zeigte. In Abbildung 6.26a ist zu erkennen, daß die Übergangskurve der YBaCuO-Probe mit einer Mosaikbreite von 15° nahezu parallel zu jener verläuft, die an dem YBaCuO-Film mit höchstem T_c (88 K) auf einkristallinem YSZ gemessen wurde. Dabei liegt das T_c (87,7 K) nur geringfügig (0,3K) niedriger als bei dem Film auf einkristallinem Substrat. Daneben ist auch noch die Übergangskurve des YBaCuO-Filmes eingezeichnet, dessen In-plane Orientierung ($\Delta\varphi=25^\circ$) in Abbildung 6.25b dargestellt wurde. Dieser zeigt einen geringfügig breiteren Übergang mit einem T_c von 86,5 K.

Die Abbildung 6.26b zeigt die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei dem YBaCuO-Film mit der kleinsten Mosaikbreite der In-plane Orientierung ($\Delta\varphi=15^\circ$). Das daraus bestimmte $T_c(R=0)$ von 87,3 K stimmt sehr gut mit dem T_c aus der induktiven Messung (Abb. 6.26a) überein. Im Gegensatz zu YBaCuO-Filmen auf einkristallinen YSZ-Substraten [For90] ist der spezifische Widerstand bei 300 K um etwa einen Faktor zwei höher ($\rho_{300\text{K}} = 420 \mu\Omega\text{cm}$), was auf die hohe Anzahl von Korngrenzen der biaxial texturierten Probe zurückzuführen ist. Dennoch zeigt der temperaturabhängige Widerstandsverlauf (Abb. 6.26b) das für gute supraleitende Filme typische metallische Verhalten des Widerstandes als Funktion der Temperatur und die extrapolierte Gerade den für gute Filme charakteristischen Schnittpunkt für $T=0$ in der Nähe des Koordinatenurprungs [Lad91].

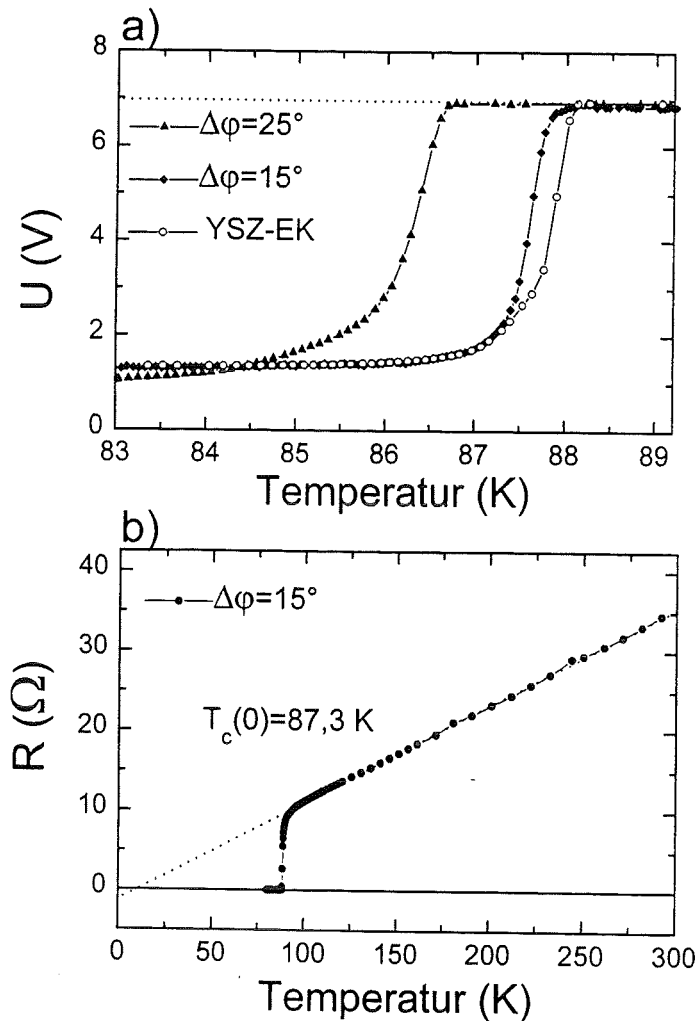


Abb. 6.26:

T_c -Kurven von laserablatierten YBaCuO-Filmen auf Metallsubstraten. Abb. a) zeigt die induktiv gemessenen Übergangskurven, der in Abb. 6.25 strukturell charakterisierten Proben und des YBaCuO-Filmes auf YSZ-Einkristallsubstrat mit dem höchsten T_c . Abb. b) zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Widerstandes einer in a) gezeigten Probe auf YSZ-Pufferschicht ($\Delta\phi=15^\circ$).

Durch Anlegen höherer Ströme wird jedoch sehr schnell der granulare Charakter der YBaCuO-Filme auf den Metallsubstraten deutlich. Bereits bei relativ niedrigen Transportströmen ist bei den durchgeführten j_c -Bestimmungen ein Spannungsabfall an den strukturierten Mikrobrücken zu beobachten. In Abbildung 6.27 sind die bei 77 K im Nullfeld aufgenommenen U-I-Kennlinien der Proben, die in Abbildung 6.25 strukturell charakterisiert wurden, dargestellt. Dabei ist zu beobachten, daß jene Probe mit größerer Mosaikbreite ($\Delta\phi=25^\circ$) die kleinere kritische Stromdichte aufweist (Abb. 6.27a). Dementsprechend konnte die höchste kritische Stromdichte aller YBaCuO-Filme auf Metallsubstraten bedeckt mit biaxial texturierten Pufferschichten an jener Probe gemessen werden, die die kleinste Mosaikbreite der In-plane Orientierung ($\Delta\phi=15^\circ$) zeigte. Der mit einem Spannungskriterium von $10\mu\text{V}/\text{cm}$ bestimmte j_c -Wert lag bei $2 \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ (Abb. 6.27).

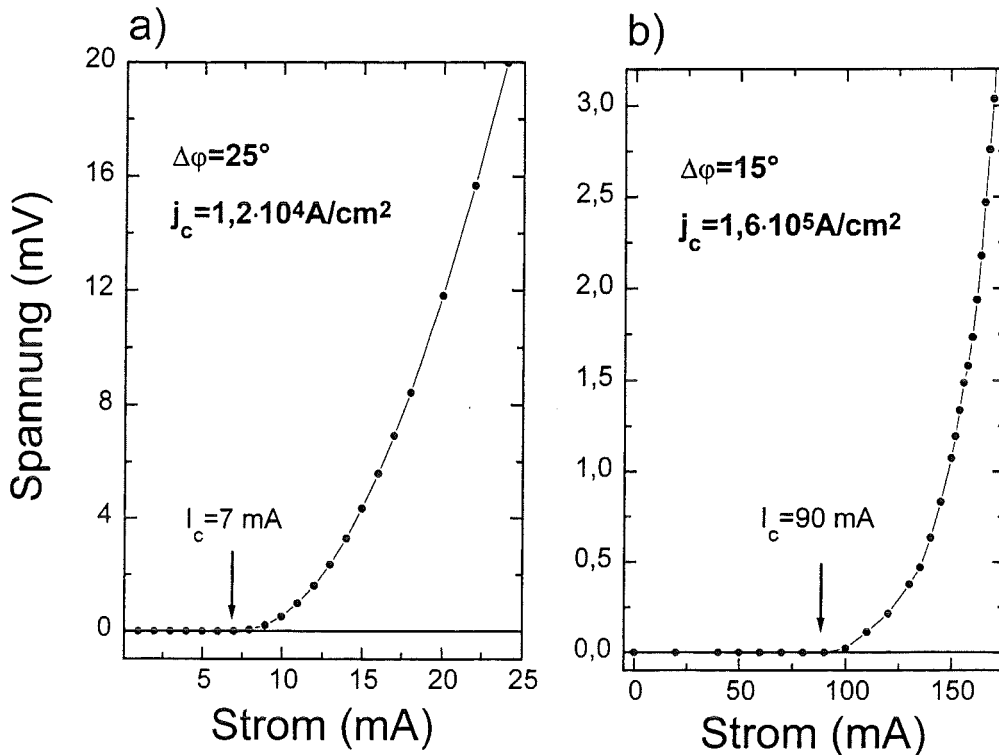


Abb. 6.27:

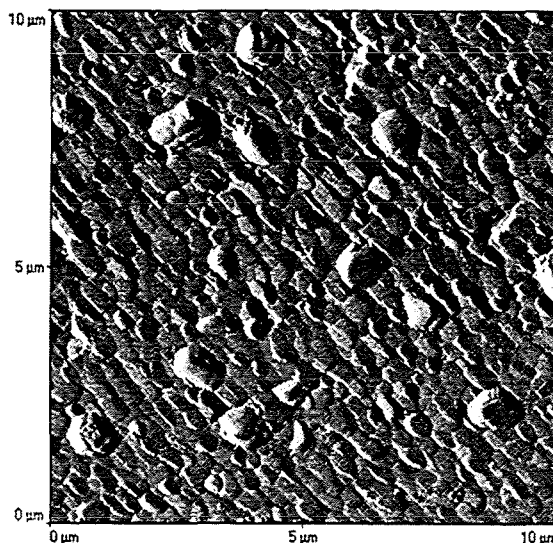
Messung der kritischen Stromdichte $j_c(77\text{K}, 0\text{T})$ an zwei laserablatierten YBaCuO-Proben auf YSZ-Pufferschichten. Die in a) gezeigte Messung ($j_c = 1,2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$) charakterisiert eine Probe mit größerer Mosaikverteilung ($\Delta\phi = 25^\circ$), während Abb. 6.27b) die Messung an einem Film mit $\Delta\phi = 15^\circ$ darstellt ($j_c = 1,6 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$). Das verwendete Spannungskriterium beträgt $10 \mu\text{V/cm}$.

Bei Vergleich der induktiv gemessenen T_c -Werte und der kritischen Stromdichten von allen Proben auf Metallsubstraten fällt auf, daß bei gleichen Depositionsbedingungen der YBaCuO-Filme annähernd die gleichen T_c - und j_c -Werte beobachtet werden konnten. Dieses Ergebnis war unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben. Selbst auf den extrem rauhen, elektrolytisch polierten Metallsubstraten ($R_a \geq \mu\text{m}$) konnten T_c -Werte bis zu 87 K ($\Delta T_c \approx 3\text{K}$) erreicht werden, wobei die resultierenden j_c -Werte den Werten auf mechanisch polierten Substraten mit vergleichbarer In-plane Orientierung entsprachen.

Damit ergab sich aus der Rauigkeit der Metallsubstrate offensichtlich keine bemerkbare Beeinträchtigung der Supraleitungseigenschaften der Filme. Wie die AFM-Aufnahme der Oberfläche eines YBaCuO-Filmes auf mechanisch poliertem Metallsubstrat (Abb. 6.28) zeigt, sind Unebenheiten, die auf die Existenz von Schleifpuren zurückzuführen sind (Abb. 5.1), nicht mehr zu erkennen. Deutlich sind die Konturen der einzelnen YBaCuO-Körner zu unterscheiden. Die Korngröße variiert von etwa 300nm bis 800nm und ist damit etwa doppelt so hoch wie bei der darunter liegenden YSZ-Pufferschicht (Abb. 6.18). Die mittlere Rauigkeit der Oberfläche liegt mit R_a -Werten um 20nm im Bereich der Werte des unbeschichteten Metallsubstrates.

Abb. 6.28:

AFM-Aufnahme eines YBaCuO-Filmes auf mechanisch behandeltem Metallsubstrat. Die Korngröße der einzelnen YBaCuO-Körner variiert von etwa 300nm bis 800nm, wobei die mittlere Rauigkeit der Oberfläche ungefähr 20 nm beträgt.



Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse von YBaCuO-Filmen auf YSZ/Metallsubstraten

Durch die Verwendung von YSZ-Pufferschichten, die durch das IBAD-Verfahren biaxial texturiert auf untexturierten Substraten abgeschieden werden konnten, ist es gelungen, supraleitende YBaCuO-Filme mit T_c -Werten um 88 K und j_c -Werten um $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ auf Metallsubstraten zu deponieren. Weiterhin haben die Untersuchungen gezeigt, daß die Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Metallsubstrate bis zu mittleren Oberflächenrauigkeiten (R_a) von 1 μm keinen Einfluß auf die Supraleitungseigenschaften der YBaCuO-Filme haben.

Die unterschiedlichen j_c -Werte der einzelnen YBaCuO-Filme waren eindeutig mit der jeweiligen In-plane Textur der Filme verknüpft. So konnte die höchste kritische Stromdichte für einen YBaCuO-Film mit der kleinsten Mosaikbreite der In-plane Orientierung ($\Delta\phi=15^\circ$; $\Delta\omega=4,2^\circ$) erreicht werden, wogegen sich die niedrigste Stromdichte von $9 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ für den Film mit breiter Mosaikverteilung der In-plane Textur ($\Delta\phi = 28^\circ$, $\Delta\omega = 3,6^\circ$) ergab. Der offensichtlich geringere Einfluß der c-Achsen Verkippung ($\Delta\omega$) auf j_c deutet an, daß für den lateralen Stromtransport in einem c-Achsen orientierten Film die Korngrenzen in der ab-Ebene der YBaCuO-Struktur eine bedeutendere Rolle spielen. Die gefundene Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der In-plane Orientierung der YBaCuO-Filme stimmt qualitativ mit den bereits erwähnten Analysen der kritischen Stromdichte von YBaCuO-Filmen auf SrTiO_3 -Bikristallsubstraten überein [Dim90]. Die Autoren hatten festgestellt, daß die j_c -Beschränkung direkt mit dem Winkel einer Korngrenze verknüpft ist. Je größer der Winkel zwischen zwei benachbarten Körnern war, um so kleiner war der gemessene kritische Strom. Auch die in Abbildung 6.25 präsentierten Ergebnisse spiegeln diese Abhängigkeit wider. Eine weitere Verbesserung der kritischen Stromdichte ist demnach nur bei einer weiteren Verringerung der $\Delta\phi$ -Werte zu erreichen. Dies kann aber nur dann gelingen, wenn die In-plane Texturierung der YSZ-Pufferschichten durch IBAD selbst verbessert werden kann, da die YBaCuO-Filme epitaktisch auf den In-plane orientierten YSZ-Pufferschichten aufwachsen und somit lediglich die Textur der Unterlage kopieren. Den Ergebnissen zur Optimierung der IBAD-Texturierung in den Kapiteln 6.1 und 6.2 zufolge scheint dies jedoch mit der hier verwendeten Beschichtungsanlage nicht möglich zu sein.

Im Zusammenhang mit der epitaktischen Deposition ist es jedoch erstaunlich, daß bei allen YBaCuO-Filmen dieser Arbeit die Mosaikbreite der In-plane Orientierung kleiner ist als die zugrunde liegende Mosaikbreite der biaxial texturierten YSZ-Pufferschicht. Aus diesem Grund wird nachfolgend auf diese Beobachtung näher eingegangen.

6.3.3 Einfluß der YSZ-Schichtdicke auf die biaxiale Textur von YBaCuO-Filmen

Die ϕ -Scans, die in Abbildung 6.25 dargestellt sind, zeigen, daß die Mosaikbreiten $\Delta\phi$ der YBaCuO-Filme wesentlich kleiner sind als die $\Delta\phi$ -Werte der darunter liegenden YSZ-Pufferschichten. Setzt man jedoch voraus, daß die YBaCuO-Filme bei den verwendeten Depositionsparametern epitaktisch auf den YSZ-Pufferschichten aufgewachsen sind, so ist diese Beobachtung nicht mit dem erwarteten Wachstum kompatibel, da bei der epitaktischen Deposition der aufwachsende Film die Texturvorgabe der Unterlage kopiert und deshalb keine bessere Textur aufweisen kann als die der Unterlage (Kap. 2.2.3). Diese Vorstellung wird durch das beobachtete Wachstum von YBaCuO-Filmen auf einkristallinen Substraten bestätigt (Abb. 6.23), die bei identischen Depositionsbedingungen hergestellt wurden, wie die in Abb. 6.25 gezeigten Filme. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Beobachtung und den Erwartungen beim epitaktischen Wachstum läßt sich durch Argumentation auflösen.

Dazu muß angenommen werden, daß die In-plane Textur infolge der speziellen Texturierung durch IBAD an der Oberfläche der YSZ-Pufferschichten wesentlich besser ist als in der Tiefe. Das hätte zur Folge, daß die in konventionell durchgeführten ϕ -Scans ermittelten Mosaikbreiten lediglich einen Mittelwert der YSZ-Textur darstellen, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei diesen Messungen wesentlich größer ist als die Schichtdicke (Kap. 4.1.3). Bei der Deposition des YBaCuO-Filmes auf eine derartige Pufferschicht kopiert dann der aufwachsende Film gemäß den Gesetzmäßigkeiten des epitaktischen Wachstums die bessere Textur an der Oberfläche der Pufferschichten und behält dieses Muster bis zum Ende der Deposition bei. Dementsprechend charakterisiert die resultierende Mosaikbreite des YBaCuO-Filmes gleichzeitig auch die Orientierung der YSZ-Körner an der Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Supraleiter.

Diese Interpretation der kleineren Mosaikbreiten von YBaCuO-Filmen auf YSZ-Pufferschichten hat eine weitreichende Bedeutung für die angestrebte Verbesserung der kritischen Stromdichten von YBaCuO-Filmen auf Metallsubstraten. Trifft die Hypothese einer besseren In-plane Textur an der Oberfläche der YSZ-Pufferschichten zu, so ist zu vermuten, daß die Güte der In-plane Orientierung infolge des IBAD-Prozesses kontinuierlich mit steigender YSZ-Schichtdicke zunimmt. Die Konsequenz aus dieser Vermutung ist, daß eine Verkleinerung der $\Delta\phi$ -Werte von YBaCuO-Filmen auf texturierten Pufferschichten und damit eventuell auch eine Steigerung der kritischen Stromdichte, relativ einfach durch eine Verlängerung des IBAD-Prozesses zur Herstellung der YSZ-Schichten zu realisieren wäre.

Da die bisher präsentierten Ergebnisse auf YSZ-Schichten mit Dicken um $0,6\ \mu\text{m}$ basieren, wurde nun unter Beibehaltung der Depositionsparameter die YSZ-Schichtdicke um das drei- bis fünffache des bisherigen Wertes gesteigert. Die an diesen Proben gemessenen ϕ -Scans sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Die $2,5\ \mu\text{m}$ dicke YSZ-Pufferschicht zeigt eine deutlich kleinere Mosaikbreite der In-plane Orientierung ($\Delta\phi=16^\circ$), als bei den dünneren Schichten zu beobachten war ($\Delta\phi=25^\circ$). Wie erwartet konnten damit auch die $\Delta\phi$ -Werte der darauf deponierten YBaCuO-Filme verbessert werden, wobei Halbwertsbreiten bis herunter zu $\Delta\phi=7^\circ$ zu erzielen waren. Gleichzeitig ist auch eine Reduzierung der $\Delta\omega$ -Werte auf 4° bis 5° für YSZ- und auf $1,2^\circ$ bis $2,5^\circ$ für die YBaCuO-Filme zu beobachten.

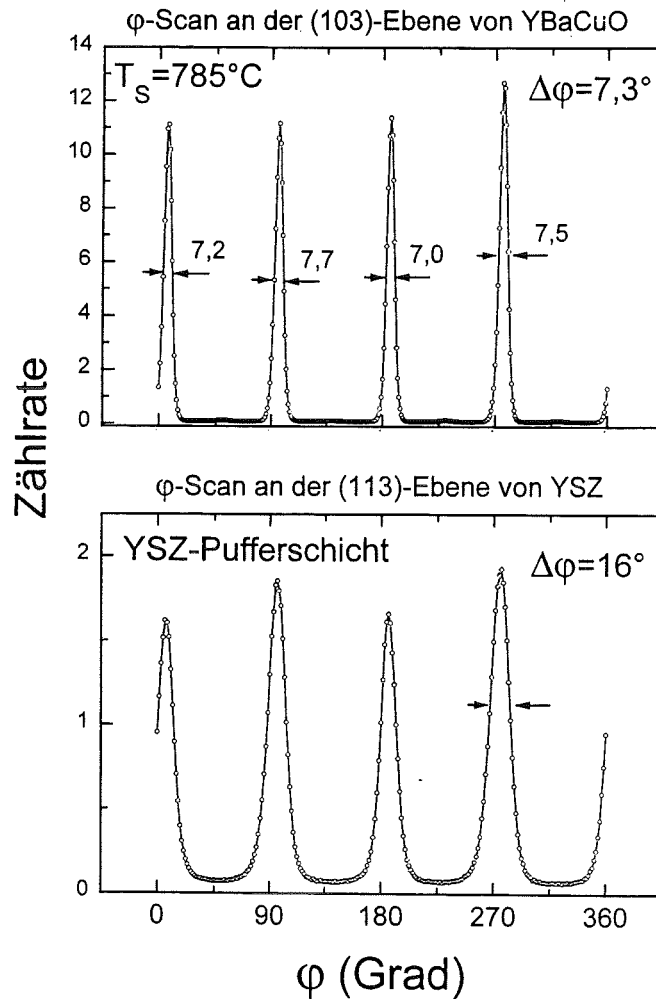


Abb. 6.29:

φ-Scans einer (100)-orientierten YSZ-Pufferschicht mit einer Dicke von 2,5 μm und des darauf bei 785°C laserablatierten YBaCuO-Filmes.

Die tatsächlich gelungene Verbesserung der In-plane Texturen, allein durch eine länger andauernde YSZ-Deposition unter gleichzeitigem Ionenbeschuss, ist zwar ein direkter Hinweis auf die Existenz einer besseren Textur an der Oberfläche der YSZ-Schichten als in deren Tiefe, aber kein zwingender Beweis. Um diesen Effekt einwandfrei nachweisen zu können, ist es notwendig, die In-plane Textur in einer oberflächennahen Region der YSZ-Schicht separat von der Gesamtschicht zu messen. Dazu wurde das Verfahren der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall des Röntgenstrahles angewendet (Kap 4.1.3).

Im unteren Teil der Abbildung 6.30 ist der in konventioneller Röntgenbeugung (symmetrische Bragg-Beugung) an der (113)-Netzebene von YSZ gemessene φ-Scan dargestellt. Die daraus ermittelte Mosaikbreite beträgt ungefähr 17-19°, wogegen bei dem unter streifendem Einfall an der (220)-Netzebene der gleichen Schicht aufgenommenen φ-Scan (in der Mitte der Graphik), eine wesentlich bessere Mosaikbreite von 9,5° bestimmt werden konnte. Unter Berücksichtigung der Abfragetiefe des Röntgenstrahles in dieser Geometrie von maximal 0,5 μm (s. auch Kap. 4.1.3) bestätigt dieses Ergebnis die bisherige Vermutung einer sukzessiven Verbesserung der durch IBAD erzeugten YSZ-Textur mit steigender Schichtdicke. Die Abnahme der Reflexintensität mit steigendem φ-Winkel ist dabei eine Folge der geometrischen Anord-

nung der Probe im Diffraktometer, die auf die Messung eines Reflexes optimiert wurde. Der in Abbildung 6.30 ganz oben angeordnete ϕ -Scan wurde in konventioneller Braggreflexion an dem YBaCuO-Film aufgenommen, der auf der darunter charakterisierten YSZ-Schicht deponiert wurde. Die gute Übereinstimmung der Mosaikbreiten des YBaCuO-Filmes ($\Delta\phi=10^\circ$) mit den $\Delta\phi$ -Werten aus der oberflächensensitiven YSZ-Messung unter streifendem Einfall ($\Delta\phi=9,5^\circ$) bestätigt die Annahme, daß die um 790°C laserablatierten YBaCuO-Filme epitaktisch auf der Oberfläche der YSZ-Pufferschichten aufwachsen.

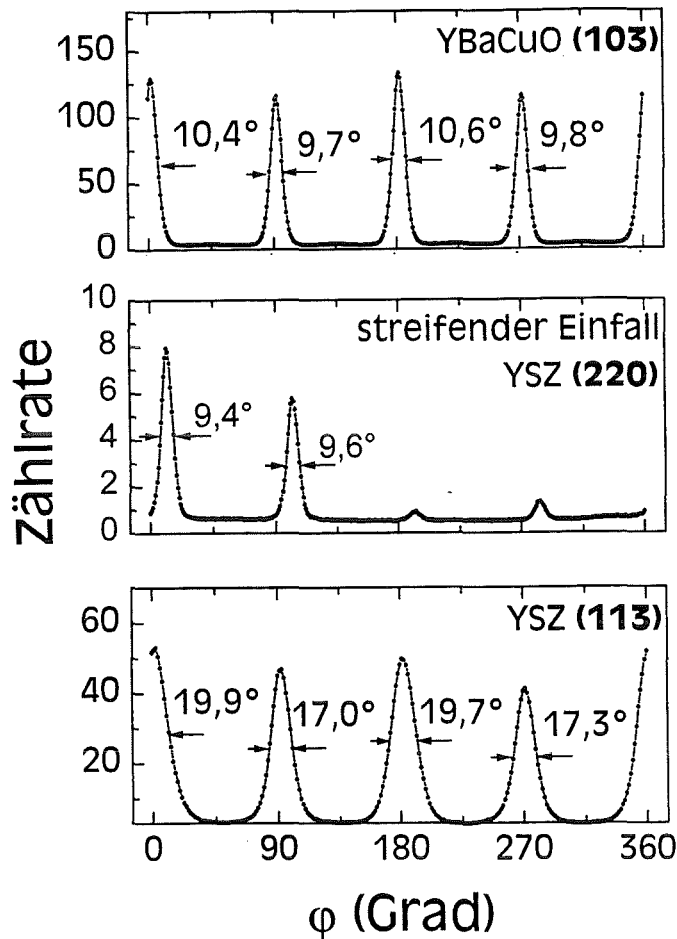


Abb. 6.30:

ϕ -Scans an einer Probe bestehend aus YBaCuO-Film, YSZ-Pufferschicht und dem Metallsubstrat zur Untersuchung der Dickenabhängigkeit der YSZ-Textur. Der untere Scan wurde im konventionellen Verfahren durch Beugung an der (113)-Netzebene der YSZ-Pufferschicht aufgenommen. Der Scan darüber jedoch durch Beugung an der (220)-Netzebene unter streifendem Einfall des Röntgenstrahles, zur Vermeidung einer vollständigen Durchleuchtung der Probe. Im oberen Teil der Graphik ist der konventionelle ϕ -Scan am bedeckenden YBaCuO-Film dargestellt.

Supraleitungseigenschaften der YBaCuO-Filme auf dicken YSZ-Pufferschichten

Im Gegensatz zu der signifikanten Verbesserung der Filmtexturen ergab die induktive Bestimmung der Sprungtemperaturen T_c erwartungsgemäß keine Veränderung gegenüber den YBaCuO-Filmen auf dünneren YSZ-Pufferschichten. Die Übergangskurven sind jedoch wesentlich schmaler und erreichen mit ΔT_c bis zu 0,4 K die typischen Werte für gute YBaCuO-Proben auf einkristallinen Substraten. Diese Beobachtung deutet an, daß die Qualität dieser

Proben auf Grund der kleineren Mosaikbreiten der In-plane Textur auch in Bezug auf den Stromtransport wesentlich verbessert werden konnte.

Zur Aufnahme der U-I-Kennlinien wurden die YBaCuO-Filme in der bereits beschriebenen Weise strukturiert (Kap. 4.5.2). Nach dem Strukturierungsprozeß erfolgte eine optische Überprüfung der Meßbrücken mit dem Lichtmikroskop und einer anschließenden Fotografie, die der eindeutigen Kennzeichnung der Brücken diene. Die Abbildung 6.31 zeigt eine strukturierte YBaCuO-Probe vor der Messung. Die weißen Streifen, die die Probe parallel zur unteren Kante des Substrates kreuzen, sind auf die Schleifkratzer bei der mechanischen Politur zurückzuführen, die infolge einer unterschiedlichen Lichtreflexion im Bereich der Kratzer hervortreten. Durch Vergleich der U-I-Kennlinien, die an den beiden senkrecht zueinander strukturierten Meßbrücken einer Probe aufgenommen wurden, konnte der Einfluß von Kratzern oder makroskopischen Ausscheidungen auf die resultierenden kritischen Ströme untersucht werden.

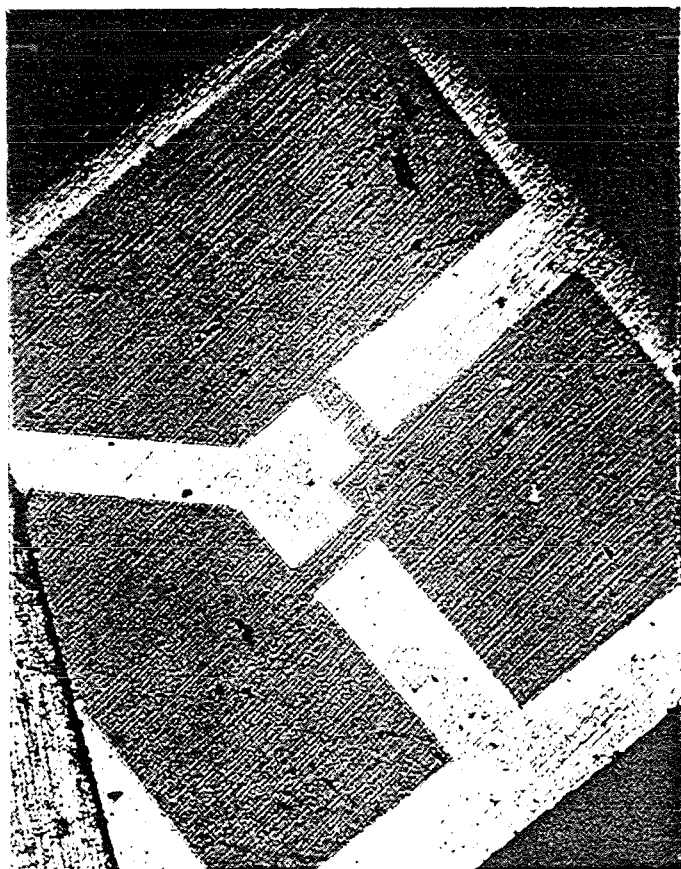


Abb. 6.31:

Lichtmikroskopische Aufnahme eines strukturierten YBaCuO-Filmes auf IBAD-YSZ-Pufferschicht/Metallsubstrat. Deutlich sind erhebliche Schleifspuren zu erkennen, die die obere Brücke senkrecht durchqueren, während sie zu der unteren Brücke parallel verlaufen.

Wie bereits erwähnt, war bei der Aufnahme der U-I-Kennlinien infolge der hohen Übergangswiderstände an den Stromkontakten eine Aufheizung der Proben zu beobachten, die dazu führte, daß das Meßsignal von einem hohen Rauschpegel überlagert wurde (s. Kap. 4.5.2). Aus diesem Grund konnte auch hier lediglich ein $10 \mu\text{V}/\text{cm}$ Kriterium zur Bestimmung des kritischen Stromes verwendet werden.

Die Abbildung 6.32 zeigt die bei 77 K ohne externes Magnetfeld aufgenommenen U-I-Kennlinien der beiden Meßbrücken jener Probe, deren In-plane Textur in Abbildung 6.29 dargestellt wurde. In Abbildung 6.32a ist die Messung an dem Meßsteg zu sehen, der parallel zu den Schleifspuren liegt (links in Abb. 6.31) und Abbildung 6.32b zeigt die U-I-Kennlinie der

anderen Meßbrücke, die nahezu senkrecht zu den Schleifspuren angeordnet ist. Bei Betrachtung der beiden Meßkurven wird deutlich, daß die verbesserte In-plane Textur der YBaCuO-Filme auf dicken YSZ-Pufferschichten zu einer beträchtlichen Steigerung der kritischen Stromdichten führte. Die ermittelten $j_c(77\text{ K}, 0\text{ T})$ Werte von $1,2$ bzw. $1,3 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ sind um einen Faktor 10 höher als bei den YBaCuO-Filmen auf dünnen YSZ-Schichten. Der steile Spannungsanstieg am Ende der Messung in Abbildung 6.32a ist darauf zurückzuführen, daß der Meßsteg in seiner vollen Breite normalleitend geworden ist, was infolge des hohen Normalleitungswiderstandes der polykristallinen YBaCuO-Filme zu einem Verdampfen der Brücke führte. Der Inset in Abbildung 6.32a zeigt den gleichen Kurvenverlauf jedoch mit einer gespreizten Ordinate, um das verwendete Spannungskriterium von $10\text{ }\mu\text{V/cm}$ zur Bestimmung der kritischen Stromdichte zu verdeutlichen. In Abbildung 6.32b wurde nur der gespreizte Bereich zur Bestimmung des kritischen Stromes abgebildet. Die bei dieser Messung ermittelte kritische Stromdichte von $1,3 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ ist der höchste Wert, der bisher für YBaCuO-Proben auf untexturierten Substraten erreicht wurde [Kni97].

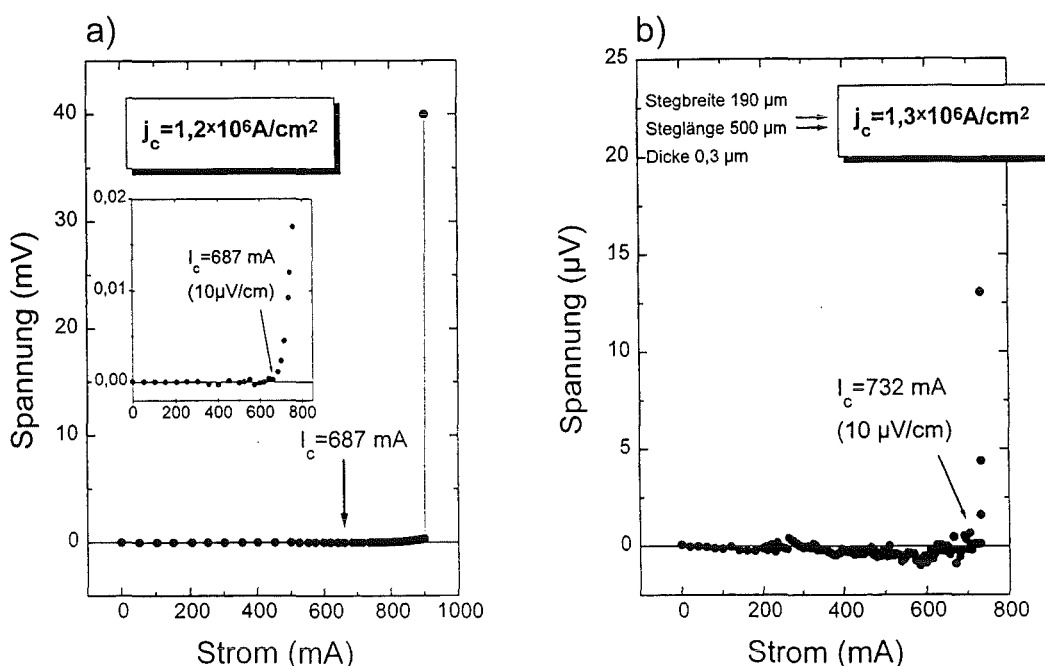


Abb. 6.32:

Strom- Spannungskennlinien der in Abb. 6.31 gezeigten YBaCuO-Probe auf einer dicken YSZ-Pufferschicht ($d \approx 2,5\text{ }\mu\text{m}$), aufgenommen bei 77 K im Nullfeld. Der Inset in a) zeigt die gleiche Messung jedoch mit einem gespreizten Spannungsmaßstab. In b) ist nur der gespreizte Bereich dargestellt. Zur Bestimmung von I_c wurde ein Kriterium von $10\text{ }\mu\text{V/cm}$ verwendet.

Obwohl die beiden Meßbrücken der untersuchten Proben unterschiedlich zu den Schleifkratzern angeordnet waren (Abb. 6.31), ergab sich aus diesem prinzipiellen Unterschied keine deutliche Diskrepanz der kritischen Ströme. Die beobachtete Abweichung zwischen den kritischen Stromwerten betrug für alle Proben dieser Arbeit maximal 10%. Dabei ist zu beachten, daß keine eindeutige Korrelation zwischen der Lage der Meßbrücke in Bezug auf die Richtung der Kratzer und den gemessenen kritischen Strömen festgestellt werden konnte. Da zudem die kritischen Stromdichten dieser Proben schon sehr nahe an den besten Werten von YBaCuO-Filmen auf einkristallinen YSZ-Substraten ($2 \times 10^6\text{ A/cm}^2$ [Li89]) liegen, kann daraus geschlossen werden, daß die verhältnismäßig rauhe Oberfläche der mechanisch polierten Me-

tallsubstrate auch bei YBaCuO-Filmen höherer Qualität ($\Delta\varphi < 10^\circ$) zu keiner merklichen Beeinträchtigung der resultierenden kritischen Stromdichten führt.

Trägt man die kritischen Stromdichten von allen YBaCuO-Filmen auf YSZ-Pufferschichten als Funktion ihrer Mosaikbreiten $\Delta\varphi$ auf, so erhält man einen exponentiellen Kurvenverlauf, wie die halblogarithmische Darstellung in Abbildung 6.33 zeigt. Obwohl dabei verschiedene Proben verwendet wurden, repräsentiert die exponentielle Abhängigkeit den Einfluß der In-plane Orientierung auf j_c , da sowohl die IBAD-YSZ-Schichten als auch die darauf deponierten YBaCuO-Filme bei identischen Depositionsparametern hergestellt wurden. Daher ist auszuschließen, daß diese Abhängigkeit auch auf den Einfluß eines Depositionsparameters zurückgeführt werden könnte.

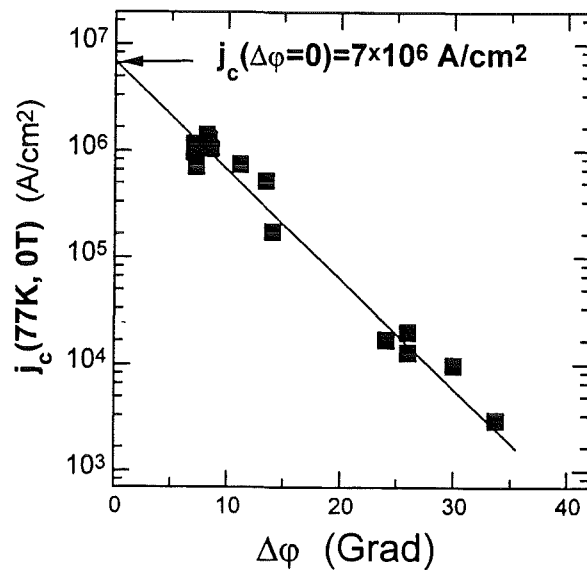


Abb. 6.33:

Exponentielle Abhängigkeit der resultierenden kritischen Stromdichten ($j_c(77K, 0T)$) von der In-plane Orientierung der polykristallinen YBaCuO-Filme auf untexturierten Metallsubstraten. Der extrapolierte Achsenabschnitt kennzeichnet das maximal mögliche j_c in YBaCuO-Filmen perfekter Orientierung.

Dieser Darstellung zufolge sind kritische Stromdichten von über 10^6 A/cm² nur dann auch auf biaxial texturierten Pufferschichten zu erreichen, wenn die In-plane Orientierung der YBaCuO-Filme Mosaikbreiten unter 10° aufweist. Die exponentielle Abhängigkeit kann hierbei durch die Funktion

$$j_c(\Delta\varphi) = j_c(0) \exp\left[\frac{-\Delta\varphi}{4,2}\right] \quad (16)$$

beschrieben werden. Der daraus ermittelte Achsenabschnitt $j_c(\Delta\varphi=0^\circ) = 7 \times 10^6$ A/cm² repräsentiert eine intrinsische kritische Stromdichte bei 77 K, die maximal von dünnen YBaCuO-Filmen mit perfektem Wachstum erreicht werden kann [Hah95]. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit ähnlichen Extrapolationen aus früheren Messungen der kritischen Stromdichte an c-Achsen orientierten YBaCuO-Filmen auf YSZ-Bikristallsubstraten als Funktion des Verkippungswinkels in der Substratebene [Iva91] und mit der Analyse der j_c -Abhängigkeit von der Mosaikbreite $\Delta\omega$ bei c-Achsen orientierten YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃-Substraten [Str92].

6.3.4 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse zeigen, daß durch die Texturierung von YSZ-Pufferschichten mit Hilfe des IBAD-Verfahrens YBaCuO-Filme mit qualitativ hochwertigen Supraleitungseigenschaften auf untexturierten Metallsubstraten hergestellt werden können. Obwohl die Filme eine hohe Körnigkeit infolge des epitaktischen Wachstums auf biaxial texturierter Unterlage besitzen, konnten zum Teil sogar höhere kritische Stromdichten als von vergleichbaren YBaCuO-Schichten (gleiche Depositionsbedingungen) auf einkristallinen YSZ-Substraten erzielt werden (Kap. 6.3.1). Der Grund hierfür ist das Auftreten einer In-plane orientierten Konkurrenzphase mit 45°-Korngrenzen auf den einkristallinen Substraten, deren Existenz auch von anderen Gruppen beobachtet und mit dem Modell übereinstimmender Gitterstrukturen (NCSL) erklärt wurde. Das Fehlen dieser Orientierung bei YBaCuO-Filmen auf Metallsubstraten konnte mit einer eingeschränkten Beweglichkeit von Nukleationskeimen durch die hohe Oberflächenrauigkeit der Substrate begründet werden.

Die durch Röntgenbeugung unter streifendem Einfall nachgewiesene Abhängigkeit der YSZ-Textur von der Schichtdicke beim IBAD-Prozeß ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wachstumsmodell von IBAD-Filmen, das von Sonnenberg vorgeschlagen wurde (Kap. 2.2.3). Demnach ist die Ausbildung einer biaxial orientierten Oberfläche abhängig von dem Selektionsprozeß günstig orientierter Körner durch den während des Wachstums der Schichten auftreffenden Ionenstrahl. Das sukzessive Überwachsen von ungünstig orientierten Körnern führt dann mit steigender Schichtdicke zur Ausbildung einer In-plane Textur durch die dominierenden Kristallite, die alle mit ihrer [111]-Richtung zum Ionenstrahl orientiert sind. Durch Veränderung der Schichtdicke konnte festgestellt werden, daß eine minimale YSZ-Pufferdicke von 1,5 µm benötigt wird, damit eine für kritische Stromdichten um 10⁶ A/cm² notwendige Mosaikbreite um 8° erreicht werden kann. Bei noch größerer Schichtdicke war keine weitere Verbesserung der In-plane Textur zu beobachten. Ausführlichen Untersuchungen der Depositionsparameter zufolge (s. Kap. 3.1.2) ist dieser Effekt nicht auf eine prozeßbedingte Grenze der In-plane Texturierung durch IBAD zurückzuführen, sondern vielmehr auf die Strahldivergenz des Beschußionenstrahles, einem entscheidenden Parameter für die minimal zu erzielende Mosaikbreite und die Effektivität des Selektionsprozesses [Iij96]. Unter Voraussetzung eines auf Channeling basierenden Selektionsprozesses ist zwar der kritische Channeling-Winkel bei den verwendeten niedrigen Ionenenergien so groß, daß die Selektion auch bei einer Strahldivergenz von z. B. 15° noch zu beobachten wäre (Kap. 2.3.3), aber die resultierenden Mosaikbreiten könnten auch bei ausreichend dicken Filmen nicht kleiner werden als die Strahldivergenz selbst. Da die minimal erreichte Mosaikbreite von $\Delta\phi \approx 7,3^\circ$ (Abb. 6.29) schon sehr nahe an der gemessenen Halbwertsbreite der Divergenz des Ionenstrahles (6,8°) liegt (Abb. 3.10), wird unter diesem Aspekt verständlich, weshalb bei weiterer Steigerung der YSZ-Schichtdicken keine weitere Verbesserung der YSZ-Mosaikbreiten zu beobachten ist. Der Einfluß der Strahldivergenz bei der Texturierung durch IBAD ist auch daran zu erkennen, daß bei Erhöhung der Divergenz unter sonst optimalen Depositionsbedingungen lediglich Filme hergestellt werden konnten, die eine sehr schwach ausgeprägte In-plane Textur zeigten, gegenüber Mosaikbreiten kleiner als 10° bei minimaler Divergenz.

Diese Ausführungen legen nahe, daß eine weitere Verbesserung der kritischen Stromdichte von YBaCuO-Filmen auf YSZ-Pufferschichten zu erzielen sein könnte, wenn es gelingt, durch eine Modifikation von Ionenquelle und Gitteroptik die Winkeldivergenz des beschießenden Ionenstrahles im IBAD-Prozeß zu reduzieren. Als obere Grenze für die maximal erreichbare kritische Stromdichte von YBaCuO-Filmen auf texturierten YSZ-Pufferschichten ist dabei der aus der exponentiellen Auftragung von j_c als Funktion der Mosaikbreite resultie-

rende j_c -Wert anzunehmen, der allerdings nur für nahezu ideale Filme (ohne Korngrenzen) erreicht werden könnte. Für realistische Abschätzungen kann der auf YSZ-Substraten erzielte maximale j_c -Wert von $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ [Li89] herangezogen werden.

Obwohl die hier untersuchten YBaCuO-Proben auf biaxial texturierten YSZ-Pufferschichten aus einem Netzwerk von vielen Korngrenzen bestehen, konnte nahezu die gleiche exponentielle Abhängigkeit gefunden werden wie bei den Untersuchungen einzelner Korngrenzen von YBaCuO-Filmen auf SrTiO₃- [Dim88] und auf YSZ Bikristallsubstraten [Iva91]. Die Gleichartigkeit des Einflusses einzelner Korngrenzen gegenüber einer Verteilung von vielen Korngrenzen auf die kritische Stromdichte von YBaCuO-Filmen läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß der kritische Strom in einer polykristallinen Probe dann erreicht wird, wenn die bezüglich der Supraleitung schwächste Stelle normalleitend wird. Wie Chaudhari und Mitarbeiter zeigen konnten [Cha88], ist die schwächste Stelle in einem polykristallinen Film die Korngrenze mit größtem Korngrenzenwinkel. Das bedeutet, der kritische Strom eines polykristallinen Filmes wird von den Korngrenzen mit größtem Korngrenzenwinkel bestimmt, die in dem Film vorhanden sind.

Die Ursache für die exponentielle Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Korngrenzenwinkel, die mittlerweile auch in anderen HTSL-Filmen basierend auf Wismuth-, Thallium- oder Neodymverbindungen gefunden wurde [Gro93], ist bislang nicht eindeutig geklärt und stellt nach wie vor ein aktuelles Forschungsgebiet dar (z. B. [Hil96]). Im wesentlichen unterscheiden sich die einzelnen Erklärungsansätze in der Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit der Korngrenzen. Da in dem Bereich der Korngrenzen eine erhöhte Sauerstoffverarmung [Bab95] und eine hohe Konzentration von Versetzungen [Jag91] festgestellt wurde, wird davon ausgegangen, daß die Korngrenzen entweder eine isolierende oder eine normalleitende Barriere für den Suprastrom darstellen. Bei Annahme einer isolierenden Zwischenschicht erfolgt der Stromtransport über die Korngrenze durch Tunneln der Ladungsträger (z. B. [Gro91]). Unter Voraussetzung einer Proportionalität zwischen der Ausdehnung einer Korngrenze (des isolierenden Bereiches) und ihrem Korngrenzenwinkel ist die beobachtete exponentielle Abhängigkeit der kritischen Stromdichte auf die mit steigender Barrierenbreite erniedrigte Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger zurückzuführen.

Das andere Modell basiert auf einer normalleitenden Barriere für die Supraleitung im Bereich der Korngrenzen (z.B. [Kup91]). Unter der Annahme des Proximity-Effektes, das heißt eines Ladungsaustausches zwischen Supraleiter und Normalleiter an der Grenzfläche, ergibt sich ebenfalls eine Unterdrückung der Ladungsträgerdichte, die im Normalleiter exponentiell mit steigendem Abstand zur Grenzfläche abnimmt [Deu69]. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im Gegensatz zum isolierenden Fall, bei dem ein Ladungstransport (durch Tunneln) bis zu einer Ausdehnung der Barriere in der Größenordnung der ab-Kohärenzlänge ($\xi_{GL} \approx 2 \text{ nm}$; z. B. [Kni92]) möglich ist, die normalleitende Barriere viel größer sein kann, bevor eine ähnliche Reduktion des Stromes über die Korngrenze beobachtet werden könnte. Da Großwinkelkorngrenzen eine Ausdehnung von maximal 1,5 nm haben [Dim90] und bei der Deposition von YBaCuO auf YSZ j_c -Reduktionen von bis zu 4 Größenordnungen zu beobachten sind [For92], ist dieser Effekt eher auf eine isolierende Zwischenschicht oder aber auf eine normalleitende Zwischenschicht mit zusätzlichen Streuzentren, z. B. paarbrechenden, unabgesättigten CuO-Bindungen, zurückzuführen. Es ist jedoch festzuhalten, daß beide Modelle lediglich Ansätze zur Beschreibung des elektrischen Transportverhaltens von Korngrenzen darstellen. Eine umfassende Erklärung, bei der auch andere Größen, wie zum Beispiel der normalleitende Widerstand oder die Feld- und Temperaturabhängigkeit des kritischen Stromes korrekt wiedergegeben werden, existiert bisher noch nicht.

6.4 Ausblick und Bewertung des IBAD-Verfahrens zur Erzeugung von YBaCuO-Filmen im Hinblick auf eine technische Anwendung

Vergleich mit Literaturdaten

Die im Rahmen dieser Arbeit maximal erreichte kritische Stromdichte von $1,3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ für YBaCuO auf Metallsubstraten ist um 10 bzw. 30 Prozent höher, als die bisher von anderen Arbeitsgruppen veröffentlichten Höchstwerte [Iij96], [Fre96]. Ähnlich gute Ergebnisse waren bislang lediglich durch die zusätzliche epitaktische Deposition einer CeO_2 -Schicht auf die durch IBAD texturierte YSZ-Pufferschicht zur Reduktion der Gitterfehlpassung zu erreichen [Wu95]. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen jedoch, daß auf diesen zusätzlichen Beschichtungsprozeß verzichtet werden kann, was vor allem in Anbetracht eines möglichst einfachen Herstellungsprozesses von YBaCuO-Bändern auf der Basis von biaxial texturierten YSZ-Pufferschichten von Bedeutung ist.

Verbesserungsmöglichkeiten beim IBAD-Verfahren

Reproduzierbare $j_c(77\text{K}, 0\text{T})$ -Werte über 10^6 A/cm^2 von YBaCuO-Filmen auf untexturierten Metallsubstraten belegen, daß durch IBAD von YSZ-Pufferschichten und die anschließende epitaktische YBaCuO-Deposition annähernd gleich gute Transporteigenschaften wie bei der Deposition auf YSZ-Einkristallsubstraten erzielt werden können. Dabei ergaben die Untersuchungen der Depositionsparameter in dieser Arbeit, daß weitere Steigerungen durch eine Optimierung des IBAD-Prozesses erwartet werden können. Vor allem die Verwendung von Ionenquellen mit möglichst geringer Winkeldivergenz - $3-4^\circ$ sind bei einer Optimierung der Gitteroptik und der Neutralisation realistisch - könnte zu einer weiteren Verbesserung der kritischen Stromdichte um einen Faktor zwei bis drei gemäß der gefundenen $j_c(\Delta\phi)$ -Abhängigkeit führen. Durch die Deposition der Pufferschichten bei tieferer Substrattemperatur könnte zudem die Effektivität des Texturierungsprozesses infolge einer reduzierten thermischen Bewegung der Atome auf der Substratoberfläche gesteigert werden, wodurch die Erzielung der optimalen Oberflächentextur bereits bei geringeren Schichtdicken erreicht werden könnte. Analog zu der Deposition auf verschiedenen einkristallinen Materialien ist eine weitere Steigerung der j_c -Werte bei Verwendung von anderen IBAD-texturierbaren Pufferschichten mit niedrigerer Gitterfehlpassung zu erwarten. Als Kandidaten gelten vor allem CeO_2 , und SrTiO_3 , aber auch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, das als Pufferschicht mit möglichst kleiner Gitterfehlpassung für die epitaktische $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Deposition verwendet werden könnte.

Bewertung des Verfahrens im Hinblick auf eine YBaCuO-Bänderentwicklung

Die Experimente auf rauen Metallsubstraten, deren Oberflächen mit relativ einfachen Mitteln (Elektropolitur, Schmirgeln) bearbeitet wurden, zeigen, daß dieses Verfahren nur geringe Ansprüche an die Oberfläche der Substrate (Bänder) stellt. Das erleichtert zumindest die Vorbehandlungen der Metalloberflächen im Hinblick auf einen technischen Einsatz des Verfahrens.

Ein Nachteil bei der Herstellung von YBaCuO-Bändern ist jedoch die geringe Depositionsrate sowohl für die YSZ-Deposition als auch für die YBaCuO-Beschichtung. Geht man davon aus, daß unter optimalen Bedingungen beim IBAD-Verfahren eine YSZ-Schichtdicke von ungefähr $1,5 \mu\text{m}$ zum Erreichen einer Oberflächenorientierung mit Mosaikbreiten kleiner als 10° benötigt wird, so dauert die Beschichtung zwei Stunden (Depositionsrate: $0,2 \text{ nm/s}$). Würde man ausnutzen, daß beim IBAD-Verfahren der Homogenitätsbereich der Beschichtung den Dimensionen der Strahlaustrittsöffnung der Ionenquelle entspricht und eine Quelle verwenden, deren Austrittsöffnung auf die Beschichtung eines Bandes optimiert wurde (z. B.

100×20mm²), so würde die Beschichtung eines 100 m langen Bandes dennoch etwa 2000 Stunden dauern, was für technische Anwendungen ungenügend erscheint.

In diesem Zusammenhang ist jedoch zu beachten, daß in Vorversuchen bei maximaler HF-Leistung und hohem Gasfluß Depositionsraten bis zu 1nm/s mit dem IBAD-Verfahren zu realisieren waren. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß durch eine Optimierung des Verfahrens die Depositionszeiten auf ein Fünftel des oben angegebenen Wertes verkürzt werden könnten. Darüber hinaus ist diese Verfahren seriell einsetzbar, wodurch eine weitere Verkürzung der Depositionsdauer durch den Einsatz mehrerer IBAD-Prozeßschritte erreicht werden könnte.

Nachdem es gelungen ist, sehr hohe kritische Stromdichten von YBaCuO-Filmen auf Metallsubstraten zu erzeugen, sollten den obigen Ausführungen zufolge die nächsten Arbeiten darauf ausgerichtet sein, die Effizienz des Verfahrens zu verbessern und mit Kurzproben in der Größenordnung Meter zu demonstrieren, daß durch die sukzessive Beschichtung von kurzen Abschnitten die Herstellung größerer Probenlängen mit hohen kritischen Strömen möglich ist. Kürzlich vorgestellte Versuche von [Iij96] belegen, daß es bereits gelungen ist, Bänder mit einer Länge von 0,8 m und Stromdichten von $1,7 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ durch etappenweise Beschichtung eines Metallstreifens zu erzeugen. Die für eine technische Anwendung von supraleitenden Bändern wichtige Frage des Einflusses der Verformung der Bänder auf die Supraleitung wurde ebenfalls schon sporadisch untersucht [Fre96]. Dabei hat man an kurzen Proben (cm) festgestellt, daß Verformungen unter Zugspannung des Supraleiters relativ schnell (maximaler Biegeradius zur Gewährleistung von $j_c/j_c(0) > 0,8$; $r \approx 12 \text{ mm}$) zu einer Degradation von j_c führen, wogegen Druckspannungen in diesem Bereich sogar zu einer Erhöhung von j_c um bis zu einem Faktor 2 führen können.

Andere Einsatzbereiche von YBaCuO-Filmen auf IBAD-texturierten Pufferschichten

Neben der Herstellung von supraleitenden Metallbändern gibt es auch andere Anwendungsmöglichkeiten von YBaCuO-Filmen auf IBAD-texturierten Pufferschichten.

- Durch Beschichtung polykristalliner Keramiken niedriger Wärmeleitung sind besonders effektive Hochstromzuführungen mit niedrigen Kälteverlusten für den Einsatz als Zwischenstufe zur Stromübertragung für He-gekühlte, supraleitende Hochfeldmagnete (NbTi, Nb₃Sn) realisierbar.
- Mit YBaCuO-Filmen auf Pufferschichten, die durch IBAD biaxial texturiert wurden, lassen sich auch relativ einfach maßgeschneiderte Strombegrenzungen verwirklichen. Dazu ist lediglich die In-plane Orientierung der YSZ-Substrate so abzustimmen, daß der Supraleiter gemäß der $j_c(\Delta\phi)$ -Abhängigkeit bei der vorher bestimmten Stromamplitude normalleitend wird.
- Mikrowellenuntersuchungen an YBaCuO-Filmen auf polykristallinem Al₂O₃ unter Verwendung einer durch IBAD texturierten YSZ-Zwischenschicht zufolge, sind Oberflächenwiderstände von 1,9 mΩ bei 10 Ghz und 77 K erreichbar [Fin96]. Das ist nur 5 mal höher als für beste Filme auf einkristallinem Material. Der Einsatz von polykristallinem Al₂O₃ hätte für die Auslegung von Mikrowellenbauelementen große Vorteile, da gegenüber den üblicherweise verwendeten Saphirsubstraten mit einer mittleren Dielektrizitätskonstante des optisch extrem anisotropen Materials gerechnet werden könnte.

Vereinfachungen des Verfahrens

Ein für die technische Anwendung des IBAD-Verfahrens weitreichendes Ergebnis dieser Arbeit ist die beobachtete Unabhängigkeit der Wachstumsorientierung (senkrecht zur Substratoberfläche) von der In-plane Orientierung durch den Ionenbeschuß. Den Ergebnissen dieser Arbeit zufolge ist prinzipiell mit jedem Beschichtungsverfahren bei Einstellung der entsprechenden Temperatur und des Gesamtdruckes eine (100)-orientierte YSZ-Schicht auf untexturierten Substraten zu erreichen. Gelingt es ferner, einen Beschuß mit niederenergetischen Ionen zu realisieren, bei dem die beschleunigten Teilchen unter 55° auf die Substratoberfläche treffen, so sollten auch mit anderen Beschichtungsmethoden biaxial texturierte YSZ-Schichten zu erzeugen sein. In Frage kommen dabei vor allem Zerstäubungsverfahren wie das „Bias Sputtern“, bei dem durch geschickte Anordnung von zusätzlichen Elektroden ein Teil der Ionen der Gasatmosphäre derart auf das Substrat hin beschleunigt wird, daß die Ionen unter 55° auf die Substratoberfläche treffen. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in einer wesentlich einfacheren Steuerung, einem einfacheren Aufbau (sowohl elektrisch als auch mechanisch) und geringeren Anforderungen an das Vakuum. Eine derartige Formation wird bereits getestet, wie die Arbeiten von Fukutomi et al. [Fuk94] belegen. Mit dem von den Autoren verwendeten modifizierten Bias-Sputter-Verfahren konnten bislang In-plane orientierte YSZ-Filme mit Mosaikbreiten um 20° erreicht werden.

Daneben ist auch denkbar, eine biaxial texturierte YSZ-Schicht mit nur einer Ionenquelle herzustellen. Dazu ist das Substrat so anzuordnen, daß neben den zerstäubten Targetatomen auch die vom Target reflektierten Ar-Ionen das Substrat treffen. Zur Erzeugung der biaxialen Texturierung ist dann nur dafür zu sorgen, daß die auftreffenden Ionen unter 55° die Oberfläche erreichen. Allerdings ist zu beachten, daß die reflektierten Teilchen eine höhere Divergenz aufweisen werden wie der direkt treffende Strahl, weshalb mit einer etwas schlechteren In-plane Textur gerechnet werden muß.

Eine kürzlich präsentierte Arbeit der Firma Sumitomo zeigt, daß allein durch geschickte Anordnung des Substrates bei der Laserablation biaxial texturierte YSZ-Schichten ($\Delta\phi \approx 12^\circ$) auf untexturierten Metallsubstraten zu erzeugen sind [Sum96]. Dabei wird offensichtlich ausgenutzt, daß bei der Laserablation auch sehr hochenergetische Teilchen erzeugt werden. Diese fungieren als Beschußkomponente, während die thermalisierten Teilchen für das Schichtwachstum verantwortlich sind. Besonders interessant ist dieses Verfahren unter Berücksichtigung, daß dabei Depositionsraten um $0,5 \mu\text{m}$ pro Minute erreicht werden konnten.

Fazit

Die Texturierung von Pufferschichten durch IBAD erlaubt die Deposition von hochwertigen YBaCuO-Filmen auf untexturierten Substraten. Durch eine mögliche Verbesserung des Verfahrens sind YBaCuO-Filme mit nahezu gleicher Qualität wie bei der Deposition auf einkristallinen Materialien zu erreichen. Zur Realisierung bieten sich vielfältige Möglichkeiten, angefangen von der Variation der Puffermaterialien über die Optimierung der Ionenstrahlcharakteristiken bis hin zur Entwicklung neuer Verfahren zur biaxialen Texturierung.

Wie die präsentierten Ergebnisse belegen, gibt es auch vielversprechende Ansätze zur Lösung der technischen Probleme, weshalb davon ausgegangen werden kann, daß die Entwicklung von supraleitenden YBaCuO-Bändern auf der Basis von biaxial texturierten Pufferschichten eine realistische Alternative für den technischen Einsatz von HTSL-Bandleitern darstellt.

7. Zusammenfassung

Durch systematische Untersuchungen des IBAD-Prozesses und dessen Anwendung zur Herstellung von biaxial texturierten Pufferschichten auf untexturierten Materialien ist es gelungen, die kritische Stromdichte bei 77 K von YBaCuO-Filmen auf Metallsubstraten auf Werte über 10^6 A/cm^2 zu verbessern. Dies ist von besonderer Relevanz, weil damit prinzipiell die Möglichkeit besteht, supraleitende Bänder auf der Basis eines YBaCuO/Pufferschicht/Metallband-Systems zu entwickeln, ohne die Qualität des Supraleiters entscheidend zu schmälern. Nachfolgend werden die wichtigsten experimentellen Erkenntnisse, die zu diesem Resultat führten, zusammengefaßt.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in der Konstruktion und dem Aufbau einer IBAD-Anlage, die es erlaubt, die wichtigsten Depositionsparameter des IBAD-Prozesses (Ionenstrom und Ionenenergie, I/A-Verhältnis, Strahldivergenz, Beschußwinkel, Druck und Substrattemperatur) unabhängig voneinander zu regeln, um über ein Verständnis der Texturierung durch IBAD eine Optimierung der resultierenden Pufferschichttexturen erreichen zu können. Damit ein Vergleich mit den Arbeiten anderer Gruppen gewährleistet werden konnte, wurde als Puffermaterial hauptsächlich Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) verwendet.

Wachstum von YSZ-Schichten

Zur Untersuchung des Wachstums von YSZ wurden neben IBAD-Filmen unter senkrechtem und schrägen Beschuß, auch YSZ-Filme durch Ionenzerstäubung ohne zusätzlichen Beschuß der aufwachsenden Filme und durch HF-Sputtern im IZM hergestellt. Die Schichten zeigen, daß sich die für die epitaktische YBaCuO-Deposition notwendige (100)-Textur der YSZ-Filme allein bei ausreichender Beweglichkeit der Beschichtungsatome auf der Substratoberfläche unabhängig vom Substratmaterial und dem Depositionsverfahren einstellt. Die zur Kondensation in bevorzugter Wachstumsorientierung erforderliche Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche ist entweder thermisch durch entsprechend hohe Depositionstemperaturen und niedrige Depositionsraten (niedrige Übersättigung der Gasphase) zu aktivieren oder, wie bei IBAD, kinetisch durch ausreichenden Impulsübertrag der Beschüßionen. Die unter diesen Bedingungen beobachtete (100)-Orientierung der Filme ist in Übereinstimmung mit dem erwarteten Wachstum von YSZ-Einkristallen nahe der Schmelztemperatur des Materials. Im Gegensatz zu epitaktisch hergestellten Schichten auf einkristallinen Substratmaterialien (z. B. [Wan92]) waren die (100)-orientierten Schichten auf untexturierten Substraten unabhängig vom Herstellungsverfahren uniaxial texturiert.

Strukturelle Eigenschaften von YSZ-Schichten und der darauf deponierten YBaCuO-Filme

Die kleinsten Mosaikbreiten der uniaxial texturierten YSZ-Filme konnten mit dem IBAD-Verfahren ($\Delta\omega \approx 6^\circ$) erreicht werden. Es gelang jedoch nicht, die Mosaikverteilung durch eine Variation der Beschußparameter entscheidend zu verbessern. Lediglich eine ex-situ Temperbehandlung reduzierte die Mosaikbreiten auf $\Delta\omega$ -Werte um 4° . Allerdings wurde dabei das Auftreten von Rissen in den Schichten beobachtet, was die Anwendung eines Temperprozesses im Hinblick auf die epitaktische YBaCuO-Deposition auf diesen Pufferschichten stark einschränkt. Das Auftreten der Risse ist vermutlich auf die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen YSZ-Schicht und dem Substrat zurückzuführen.

Biaxial texturierte YSZ-Filme mit (100)-Wachstumsorientierung konnten bei schrägem Beschuß in einem Winkelbereich zwischen 30° und 70° beobachtet werden. Röntgenbeugungsuntersuchungen an diesen Schichten haben gezeigt, daß die beste biaxiale Textur in Übereinstimmung mit anderen Autoren [Iij93], [Rea92] bei einem Beschußwinkel von 55° zu erreichen war. Dabei wurde festgestellt, daß die Körner dieser Schichten mit ihrer [111]-Richtung parallel zum einfallenden Ionenstrahl orientiert sind, was im allgemeinen mit einer durch Channeling der auftreffenden Ionen reduzierten Zerstäubungsrate entlang dieser Richtung begründet wird. Da Berechnungen zufolge das Channeling entlang der [110]-Richtung der CaF_2 -Struktur von YSZ wesentlich günstiger sein sollte als entlang [111], wurden in dieser Arbeit Beschichtungsversuche durchgeführt, um eine In-plane Textur der YSZ-Schichten auch unter Ausnutzung des Channeling entlang [110] zu erzeugen. Diese Experimente bestätigten jedoch, daß die Reduktion der Zerstäubungsrate entlang [111] für die Texturierung wesentlich effektiver ist.

Dieser scheinbare Widerspruch, der sich aus der beobachteten Orientierung der Filme durch IBAD und den Berechnungen zum Channeling der Beschußionen entlang bestimmter Kristallrichtungen für die CaF_2 -Struktur ergab, ließ sich mit Hilfe von Ergebnissen aus Neutronenbeugungsexperimenten klären [Ste74]. Dabei wurde festgestellt, daß die CaF_2 -Struktur von YSZ stark gestört ist. Der Einbau von dreiwertigem Yttrium zur Stabilisierung der CaF_2 -Struktur von Zirkonoxid anstelle des vierwertigen Zirkon hat zur Folge, daß eine erhöhte Zahl von Sauerstoffleerstellen entsteht, wodurch die Atome im Spannungsfeld einer Leerstelle in Richtung der Leerstelle verschoben werden. Daraus resultiert ein erhöhtes Dechanneling entlang der [110] und der [100]-Richtung, wogegen die [111]-Richtung nicht oder nur wenig betroffen ist, wie Channeling-Untersuchungen gezeigt haben [Ber82]. Dies führt entgegen den Berechnungen für die CaF_2 -Struktur dazu, daß das Channeling in [111] günstiger ist als in [110] in Übereinstimmung mit der bei IBAD beobachteten Dominanz von Körnern, deren [111]-Richtung zum einfallenden Ionenstrahl ausgerichtet ist.

Durch Optimierung der Depositionsparameter zur IBAD-Texturierung von YSZ-Pufferschichten konnten unter einem Beschußwinkel von 55° biaxial texturierte YSZ-Schichten auf rauhen Metallsubstraten erzeugt werden. Die besten Mosaikbreiten lagen bei $\Delta\phi=28^\circ$ für die In-plane Orientierung und $\Delta\omega=6^\circ$ für die Wachstumsorientierung. Die unerwartete Beobachtung, daß die YBaCuO-Filme Mosaikbreiten zeigten, die generell bis zu einem Faktor 2 kleiner waren als die der zugrunde liegenden YSZ-Schichten, ist unter Berücksichtigung eines epitaktischen YBaCuO-Wachstums nur so zu interpretieren, daß die Textur der durch IBAD hergestellten YSZ-Schichten mit steigender Schichtdicke immer besser wird. Durch oberflächensensitive Röntgenbeugung unter streifendem Einfall des Röntgenstrahls konnte nachgewiesen werden, daß die Oberfläche der YSZ-Schichten eine wesentlich bessere Textur aufweist, als integral, d. h. wie sie in konventioneller Bragg-Beugung gemessen wird.

Das Auftreten einer mit steigender Schichtdicke zunehmenden Güte der YSZ-Textur läßt sich anhand des IBAD-Prozesses erklären. Dabei wird davon ausgegangen, daß anfänglich auf dem untexturierten Substrat alle möglichen Kornorientierungen entstehen. Durch den Ionenbeschuß werden all jene Körner im Wachstum behindert, die nicht mit ihrer [111]-Richtung parallel zum Ionenstrahl orientiert sind. Das sukzessive Überwachsen der ungünstig orientierten Körner führt mit steigender Schichtdicke zur Ausbildung einer In-plane orientierten Oberfläche. Dieses Modell ist konform mit mikroskopischen Untersuchungen zum Wachstum von IBAD Filmen nach Sonnenberg et al. [Son93].

Die Konsequenz aus dieser Beobachtung ist, daß zur Erzielung besserer In-plane Texturen der YSZ-Filme und damit auch der darauf deponierten YBaCuO-Filme die Dauer des IBAD-Prozesses entsprechend zu verlängern ist, um die nötige YSZ-Schichtdicke, bei der der Texturierungsprozeß abgeschlossen ist, zu erreichen.

Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit haben ergeben, daß mit der in dieser Arbeit verwendeten Anlage minimale Mosaikbreiten der In-plane Orientierung von YBaCuO-Filmen um 7° ab einer kritischen Dicke von $1,5 \mu\text{m}$ der YSZ-Pufferschichten zu erzielen sind. Derartige Filme besaßen auch eine entsprechend kleinere Mosaikverteilung der c-Achsen Orientierung ($1,2^\circ \leq \Delta\omega \leq 1,8^\circ$). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Winkeldivergenz ($\text{FWHM} = 6,8^\circ$) des Beschußionenstrahles bei den verwendeten Depositionsparametern. Eine weitere Verbesserung der In-plane Textur ist den Ergebnissen zufolge nur bei einer kleineren Strahldivergenz des Beschußionenstrahles möglich.

Supraleitungseigenschaften der YBaCuO-Filme auf untexturierten Metallsubstraten

Entsprechend der hohen strukturellen Güte der YBaCuO-Filme auf dicken YSZ-Pufferschichten konnten kritische Stromdichten über 10^6A/cm^2 bei 77 K und ohne externes Magnetfeld erreicht werden. Die T_c -Werte lagen alle um 88 K, die Übergangsbreiten bei 0,4 K. Daneben hat sich im Rahmen dieser Untersuchungen herausgestellt, daß die extrem rauhen Oberflächen der verwendeten Metallsubstrate zu keiner merklichen Beeinträchtigung der kritischen Stromdichten geführt haben, was vor allem für eine technische Anwendung des Verfahrens von besonderer Bedeutung ist. Aus der Auftragung der kritischen Stromdichten als Funktion der In-plane Mosaikbreiten $\Delta\phi$ ergab sich eine exponentielle Abhängigkeit, woraus ein intrinsisches $j_c(77\text{K}, 0\text{T})$ für strukturell perfekte YBaCuO-Filme von $7 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ durch Extrapolation abgeschätzt werden konnte. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit maximal erreichten kritischen Stromdichten von YBaCuO auf SrTiO_3 -Substraten [Hah95]. Die beobachtete exponentielle Abhängigkeit stimmt sehr gut mit Untersuchungen der kritischen Stromdichte von YBaCuO-Filmen auf Bikristallsubstraten als Funktion des Korngrenzenwinkels überein [Iva91]. Die Frage nach dem Ursprung der beobachteten exponentiellen Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Korngrenzenwinkel konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und ist Gegenstand von aktuellen Forschungsarbeiten [Hil96]. Neue Aufschlüsse über den Stromtransport an Korngrenzen könnten z. B. durch mikroskopische Untersuchungen der Korngrenzen unter Belastung durch einen Transportstrom mit einem Tieftemperatur-STM gewonnen werden.

Durch die systematische Untersuchung des IBAD-Verfahrens und die konsequente Anwendung der daraus gewonnenen Ergebnisse ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, die kritischen Stromdichten von YBaCuO-Filmen auf untexturierten Metallsubstraten entscheidend zu verbessern. Wesentlich in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung, daß die Güte der biaxialen Textur von IBAD-Filmen eine Dickenabhängigkeit aufweist. Die Abschätzung einer für kritische Stromdichten über 10^6A/cm^2 notwendigen Dicke ist nur für das hier verwendete IBAD-System gültig, da sich durch Deduktion herausgestellt hat, daß die Texturgüte direkt mit der Winkeldivergenz des Beschußionenstrahles im IBAD-Prozeß verknüpft ist. Aus diesem Grund ist eine weitere Verbesserung der Textur von IBAD-Filmen durch eine apparative Verkleinerung der Winkeldivergenz des Ionenstrahles zu erwarten. Daneben könnte durch eine Erniedrigung der Depositionstemperatur infolge geringerer, thermisch aktivierter Bewegung eine Verbesserung des Texturierungsprozesses und damit eine Verkleinerung der kritischen Schichtdicke erreicht werden. Darüber hinaus wäre auch der Einsatz anderer Materialien mit niedrigerer Gitterfehlpassung, gerade im Hinblick auf die

Herstellung längerer Bänder vorteilhaft. Nicht zuletzt ist zu erwähnen, daß durch die Untersuchungen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, daß die Erzeugung der uniaxialen (100)-Wachstumstextur nicht an den IBAD-Prozeß gekoppelt ist, weshalb es möglich sein sollte auch mit anderen (einfacheren, ökonomischeren) Depositionsverfahren eine biaxiale Texturierung vor allem unter dem Aspekt einer höheren Effizienz des Texturierungsprozesses (hohe Texturgüte bei niedriger Depositionszeit) zu erreichen.

Literaturverzeichnis

- [And89] Y. Andoh, K. Ogata, H. Yamaki, S. Sakai, Nucl. Instr. and Meth. B **39**, 158 (1989)
- [App77] B. R. Appleton, G. Foti in *Ion Beam Handbook of Material Analysis*, J. W. Mayer, E. Rimini, Academic Press, New York (1977)
- [Bab95] S. E. Babcock, J. L. Vargas Annu. Rev. Mater. Sci. **25**, 193 (1995)
- [Bau64] E. Bauer in *Single-Crystal films*, Ed. M. H. Francombe, H. Sato, Macmillan New York (1964)
- [Beh64] R. Behrisch in *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* **35**, 295 (1964)
Herausg.: S. Flügge, F. Trendelenburg, Springer Verlag, Berlin (1964)
- [Ber82] M. Berti, A. V. Drigo, C. Cohen, J. Siejka, M. M. Tomic, Nucl. Instr. Meth. B **199**, 605 (1982)
- [Bra86] R.M. Bradley, J.M.E. Harper, D.A. Smith, J. Appl. Phys. **60**, 4160 (1986)
- [Bro94] G. Brorsson, E. Olsson, Z. G. Ivanov, E. A. Stepantsov, J. A. Alarco, Yu. Boikov, P. Berastegui, V. Langer, M. Löfgren, J. Appl. Phys. **75**, 7958 (1994)
- [Bun94] R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2. Auflage, noyes publications, New Jersey (1994)
- [Cha88] P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C. C. Tsuei, J. Chi, M.M. Oprysko, M. Scheuermann, Phys. Rev. Lett. **60**, 1653 (1988)
- [Cha89] E. Chason, K. M. Horn, J. Y. Tsao, S. T. Picraux, *Processing and characterization of materials used in ion beams*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **128**, 35 (1989)
- [Che92] N. G. Chew, S. W. Goodyear, R. G. Humphreys, J. S. Satchell, J. A. Edwards, M. N. Keene, Appl. Phys. Lett. **60**, 1516 (1992)
- [Chu78] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A Nicolet *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [Cuo82] J.J. Cuomo, , J.M. E. Harper, C. R. Guarnieri, D. S. Yee, L. J. Attanasio, J. Angilello, C. T. Wu, R. H. Hammond, J. Vac. Sci Technol. **20**, 349 (1982)
- [Deu69] G. Deutscher, P. G. De Gennes, in *Superconductivity*, Herausg.: R. D. Parks, Marcel Dekker Verlag, New York (1969)
- [Dim88] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. Legoues, Phys. Rev. Lett. **61**, 219 (1988)
- [Dim90] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, Phys. Rev. B **41**, 4038 (1990)
- [Dob82] D. Dobrev, Thin Solid Films **92**, 41 (1982)
- [Eli72] J. J. P. Elich, H. E. Roosendaal, D. Onderdelinden, Radiat. Eff. **14**, 93 (1972)
- [Elw75] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth From High Temperature Solutions*, Academic Press, New York (1975)
- [Ens94] W. Ensinger, Surf. Coat. Technol. **65**, 90 (1994)
- [Esc95] S. Esch, M. Bott, T. Michely, G. Comsa, Appl. Phys. Lett. **67**, 3209 (1995)
- [Fab78] J. Faber, M. H. Müller, B. R. Cooper, Phys. Rev. B **17**, 4884 (1978)
- [Fel82] L. C. Feldmann, J. W. Mayer, S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York (1982)

- [Fin96] A. T. Findikoglu, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, J. R. Groves, Q. X. Jia, E. J. Peterseon, X. D. Wu, D. W. Reagor, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1626 (1996)
- [Fir57] O. B. Firsov, *Soviet Phys. JETP* **6**, 534 (1957)
- [Fis78] G. Fischer, A. E. Hill, J. S. Colligon, *Vacuum* **28**, 277 (1978)
- [Flü96] R. Flükiger, G. Grasso, J. C. Grivel, B. Hensel, F. Marti, Y. Huang, A. Perin, *Proceedings of the 8th International Workshop on Critical Currents in Superconductors*, in Kitakyushu (Japan), Herausg.: T. Matsushita, K. Yamafuji, S. 69 (1996)
- [For89] D. K. Fork, K. Char, F. Bridges, S. Tahara, B. Lairson, J. B. Boyce, G. A. N. Connell, T. H. Geballe, *Physica C* **162-164**, 121 (1989)
- [For90] D. K. Fork, D. B. Fenner, R. W. Barton, J. M. Phillips, G. A. N. Connell, J. B. Boyce, T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1161 (1990)
- [For92] D. K. Fork, S. M. Garrison, M. Hawley, T. H. Geballe, *J. Mater. Res.* **7**, 1641 (1992)
- [Fre96] H. C. Freyhardt, J. Hoffmann, J. Wiesmann, J. Dzick, K. Heinemann, A. Isaev, F. Garcia-Moreno, S. Sievers, A. Usoskin, *Proc. of ASC 96 in Pittsburgh* (1996)
- [Fuk94] M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee, H. Maeda, *Physica C* **219**, 333 (1994)
- [Gar91] S. M. Garrison, N. Newman, B. F. Cole, K. Char, R. W. Barton, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2168 (1991)
- [Gee89] J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, *Mat. Sci. Rep.* **4**, 193 (1989)
- [Giv91] E. I. Givargizew, *Oriented Crystallization on Amorphous Substrates*, Plenum Press, New York (1991)
- [Gra67] C. F. Grain, *ibid.*, **50**, 288 (1967)
- [Gro84] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, *Acta Metallica* **32**, 773 (1984)
- [Gro91] R. Gross, B. Mayer, *Physica C* **180**, 235 (1991)
- [Gro93] R. Gross, *Proc. of the Int. Conf. on Polycrystalline Semiconductors*, Saint Malo (1993)
- [Hah95] R. Hahn, G. Fotheringham, J. Klockau, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 1440 (1995)
- [Har55] P. Hartmann, W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* **8**, 46-52, 521-529 (1955)
- [Har83] J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, H. T. G. Hentzell, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 547 (1983)
- [Hen85] H. T. G. Hentzell, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* **58**, 556 (1985)
- [Hil96] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, B. Mayer *Phys. Rev. B* **53**, 14586 (1996)
- [Hir91] J. K. Hirvonen, *Materials Science Reports* **6**, 215 (1991)
- [Hof91] W. O. Hofer, *Topics in Applied Physics* **64**, "Sputtering by Particle Bombardment", 15 (1991), Herausg.: R. Behrisch, K. Wittmaack, Springer Verlag, Berlin (1991)
- [Hon58] B. Honigmann, *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*, Steinkopff Darmstadt (1958)
- [Hue94] D. Hüttner, U. Günther, O. Meyer, J. Reiner, G. Linker, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2863 (1994)
- [Hun51] F. Hund, *Z. f. Elektrochemie* **55**, 363 (1951)
- [Hwa80] M. Hwang, D. E. Laughlin, I. M. Bernstein, *Acta Metall.* **28**, 621 (1980)
- [IBH77] G. Foti, J. W. Mayer, E. Rimini, *Ion Beam Handbook of Material Analysis*, Academic Press, New York (1977)

- [Iev78] V. M. Ievlev, A. V. Bugakov, V. A. Ammer, *phys. stat. sol. (a)* **49**, 413 (1978)
- [Iij92] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 769 (1992)
- [Iij93] Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno, Y. Ikeno, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* **3**, 1510 (1993)
- [Iij96] Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno, J. Yoshimoto, *Proceedings of the 8th International Workshop on Critical Currents in Superconductors*, in Kitakyushu (Japan), Herausg.: T. Matsushita, K. Yamafuji, S. 99 (1996)
- [Iva91] Z. G. Ivanov, P. Å. Nilsson, D. Winkler, J. A. Alarco, T. Claeson, E. A. Stepansov, A. Y. Tzalenchuk, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3030 (1991)
- [ITC68] *International Tables of Crystallography III*, Physical and Chemical Tables, The Kynoch Press, Birmingham (1968)
- [Jam54] R. W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, Herausg.: L. Bragg, G. Bell and Sons, London (1954)
- [Jag91] K. Jagannadham, *J. Narayan Mat. Science and Eng.* **B8**, 5 (1991)
- [Kat92] M. Kataoka, O. Wada, J. Tanimura, T. Ogama, K. Kuroda, T. Takami, K. Kojima, *Physica C* **201**, 131 (1992)
- [Kiu92] M. Kiuchi, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii, M. Satou, W. Ensinger *Appl. Surf. Sci.* **60-61**, 760 (1992)
- [Kle63] W. Kleber, *Kristallographie*, 7. Auflage, VEB Berlin (1963)
- [Kni92] A. Knierim, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1992)
- [Kni97] A. Knierim, R. Auer, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, H. Reiner, R. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* (Februar 1997)
- [Kup91] M. Y. Kupriyanov, K. K. Likharev, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-27**, N2 (1991)
- [Lad91] S.S. Ladermann, R. C. Taber, R. D. Jacowitz, J. L. Moll, C. B. Eom, T. L. Hylton, A. F. Marshall, T. H. Geballe, M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **43**, 2922 (1991)
- [LBD76] Pies Weis *Landolt Börnstein Data III/7b1* (1976)
- [Li89] Q. Li, O. Meyer, X. X. Xi, J. Geerk, G. Linker *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1792 (1989)
- [Lin65] J. Lindhard, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Seldk* **34**, 1 (1965)
- [Lin81] G. Linker, Dissertation Universität Karlsruhe, KFK-Bericht Nr.3146 (1981)
- [Lin95] G. Linker, „Thick-C“; Computerprogramm zur Bestimmung des Energieverlustes in RBS-Analysen von dicken Proben, pers. Mitteilung
- [Mar77] M. Marinov, *Thin Solid Films*, **46**, 267 (1977)
- [Mar79] W. C. Marra, P. Eisenberger, A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979)
- [Mar84] P.J. Martin, R. P. Netterfield, W. G. Sainty, *J. Appl. Phys.* **55**, 235 (1984)
- [Mei91] C. Meingast, O. Kraut, T. Wolf, H. Wühl, A. Erb, G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991)
- [Mel52] N. J. Melnikov, V. D. Shchukov, M. M. Umanski, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **22**, 775 (1952)
- [Mes84] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, *J. Vac. Sci., Technol.* **A2**, 500 (1984)

- [MG70] L. I. Maissel, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill (1970)
- [Mue86] K. H. Müller, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 184 (1986)
- [Nag70] H. M. Naguib, R. Kelly *J. Nucl. Mat.* **35**, 293 (1970)
- [Nag87] Y. Nagai, A. Tago, T. Toshima, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 61 (1987)
- [Nak93] H. Nakagawa, N. Tsuchiya, M. Kiuchi, A. Chayahara, K. Fujii, M. Satou, *Nucl. Instr. Meth. B* **80-81**, 1380 (1993)
- [Nar90] E. Narumi, L. W. Song, F. Yang, S. Patel, Y. H. Kao, D. T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2684 (1990)
- [Nef62] H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstrukturanalyse*, R. Oldenbourg, München (1962)
- [Nie66] J.M.Nieuwenhuizen, H. B. Haanstra, *Philips Tech Rev.* **27**, 87 (1966)
- [Ran95] L. Ranno, J. Perrière, J. Schneck, *Physica C* **245**, 295 (1995)
- [Rea91] R. P. Reade, X. L. Mao, R. E. Russo, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 739 (1991)
- [Rea92] R. P. Reade, X. L. Mao, R. E. Russo, S. M. Garrison, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2231 (1992)
- [Rie96] H. Rietschel, *Proceedings of the NATO ASI on „Material Aspects of High Tc-Superconductors: 10 Years after the Discovery“*, Delphi, Greece, im Druck (1996)
- [Rob81] M. T. Robinson, *Topics in Applied Physics* **47**, *Sputtering by Particle Bombardment I*, Herausg.: R. Behrisch, Springer Verlag Berlin (1981)
- [Roo81] H. E. Roosendaal, *Topics in Applied Physics* **47**, *Sputtering by Particle Bombardment I*, Herausg.: R. Behrisch, Springer Verlag Berlin (1981)
- [Rot83] J. Roth, J. Bohdansky, W. Eckstein, *Nucl. Instr. Meth.* **218**, 751 (1983)
- [Roy89] R. A. Roy, R. Petkie, D. S. Yee, J. Karasinski, A. Boulding, *Processing and characterization of materials used in ion beams*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **128**, 17 (1989)
- [Roy91] R. A. Roy, R. Petkie, A. Boulding, *J. Mater. Res.* **6**, 80 (1991)
- [Rus90] R. E. Russo, R. P. Raede, J. M. McMillan, B. L. Ohlsen, *J. Appl. Phys.* **68**, 1354 (1990)
- [Sat89] M. Satou, K. Fujii, M. Kiuchi, F. Fujimoto, *Nucl. Instr. Meth. B* **39**, 166 (1989)
- [Seg87] A. Segmüller, *Thin Solid Films* **154**, 33 (1987)
- [She94] W. P. Shen, C. Lehane, J. P. Zheng, H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3175 (1994)
- [Slo65] B. W. Sloope, C. O. Tiller, *J. Appl. Phys.* **36**, 3174 (1965)
- [Son93] N. Sonnenberg, A. S. Longo, M. J. Cima, K. G. Ressler, P. C. McIntyre, Y. P. Liu, *J. Appl. Phys.* **74**, 1027 (1993)
- [Ste74] D. Steele, B. E. Fender, *J. Phys. C* **7**, 1 (1974)
- [Str92] M. Strikowski, G. Linker, S. Gaponov, L. Mazo, O. Meyer, *Phys. Rev. B* **45**, 12522 (1992)
- [Sum96] Sumitomo Electric Ind. Co., Patentschrift EP 669411-A2
- [Stu78] V. S. Stubican, R. C. Hink, S. P. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 18 (1978)
- [Tho82] J. A. Thornton, *Deposition Technologies for Films and Coatings* Herausg.: R. F. Bunshah, Noyes Publication New Jersey (1982)
- [Vas91] F. Vassenden, G. Linker, J. Geerk, *Physica C* **175**, 566 (1991)

- [Wac62] J. B. Wachtmann JR., T. G. Scuderi, G. W. Cleek, J. Amer. Cer. Soc. **45**, 319 (1962)
- [Wan92] F. Wang, M. Siegel, R. Smithey, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, *High Tc Superconductor. Thin Films*, 611, Elsevier Science Publishers (1992)
- [WAW82] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* 2. Auflage (Vieweg, Braunschweig 1982)
- [Weh57] G. K. Wehner, Phys. Rev. **108**, 35 (1957)
- [Weh60] G. K. Wehner, Phys. Rev. **114**, 1270 (1960)
- [Wei76] C. Weißmantel, Thin Solid films, **32**, 11 (1976)
- [Wol90] G. K. Wolf, Nucl. Instr. and Meth. B **46**, 369 (1990)
- [Wol91] G. K. Wolf, W. Ensinger, Nucl. Instr. and Meth. B **59**, 173 (1991)
- [Woo70] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Press (1970)
- [Wu95] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, W. R. Blumenthal, I. H. Campbell, J. D. Cotton, J. Y. Coulter, W. L. Hulst, M. P. Maley, H. F. Safar, J. L. Smith, Appl. Phys. Lett. **67**, 2397 (1995)
- [Yam89] T. Yamaguchi, S. Aoki, N. Sadakata, O. Kohno, H. Osanai, Appl. Phys. Lett. **55**, 1581 (1989)
- [Yan93] J. Yang, C. Wang, X. Yan, K. Tao, Y. Fan, Nucl. Instr. Meth. B **83**, 153 (1993)
- [Yu85] L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, D. A. Smith, Appl. Phys. Lett. **47**, 932 (1985)
- [Yu86] L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, D. A. Smith, J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 443 (1986)
- [Yvo89] K. Yvon, M. Francois, Z. Phys. B **76**, 413 (1989)
- [Zda65] E. J. Zdanuk, S. P. Wolsky, J. Appl. Phys. **36**, 1683 (1965)
- [Zhu94] S. Zhu, D. H. Lowndes, J. D. Budai, D. P. Norton, Appl. Phys. Lett. **65**, 2012 (1994)
- [Zie73] J. F. Ziegler, W. K. Chu, *Energy Loss and Backscattering of He Ions in Matter*, IBM Research, RC 4288, Yorktown Heights (1973)
- [Zie74] J. F. Ziegler, W. K. Chu, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **13**, 463 (1974)
- [Zie77] J. F. Ziegler, *Helium Stopping Powers and Ranges in all Elements*, Pergamon Press, New York (1977)