



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5563

**Auswirkungen des  
Materialangebotes auf  
die Eigenschaften  
von gesputterten  
YBaCuO-Schichten**

**P. Schneider**

Institut für Nukleare Festkörperphysik

Mai 1995

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5563**

**Auswirkungen des Materialangebotes auf  
die Eigenschaften von gesputterten  
YBaCuO-Schichten\***

**Peter Schneider**

**Institut für Nukleare Festkörperphysik**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1995**

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Deposition des HTSL-YBaCuO bei möglichst niedrigen Substrattemperaturen sowie mit einer ausscheidungsarmen Probenoberfläche. Zur Realisierung wurde eine Drei-Kathoden-Zerstäubungsapparatur aufgebaut, die eine systematische Variation des Materialangebotes ermöglichte. Verwendet wurde ein YCu- und ein BaCu-Legierungstarget sowie ein rein metallisches Cu-Target. Die exemplarischen Temperaturbereiche, in denen die Deposition erfolgte, waren  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{sub}} \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Als Substratmaterial dienten (100)-orientierte  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{MgO}$  Einkristalle.

Bei der Untersuchung der Filme, die bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, ergab sich als wichtiges Ergebnis eine Unempfindlichkeit der Größen  $T_c$ ,  $j_c$  und  $c_o$  gegenüber Änderungen im Materialangebot. Hohe Übergangstemperaturen von 88-89 Kelvin wurden in dem Ba/Y-Materialbereich  $0.4 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.6$  beobachtet. Auch der c-Achsen Gitterparameter betrug in diesem Bereich unverändert 11.68 – 11.69 Å. Die bei  $T=4.2 \text{ K}$  gemessene kritische Stromstärke erreichte bei einem Materialangebot  $1.1 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$  Werte von bis zu einigen  $10^7 \text{ A/cm}^2$  und bei  $2.0 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 4.0$  Werte von einigen  $10^6 \text{ A/cm}^2$ . Messungen bei  $T=77 \text{ K}$  ergaben maximale  $j_c$ -Werte von einigen  $10^6 \text{ A/cm}^2$ .

Im Vergleich zu den Proben mit der Depositionstemperatur  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  weisen die Proben, die bei der niedrigen Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, nur in einem schmalen Fenster des Materialangebotes maximale Sprungtemperaturen auf. Ein in dieser Arbeit herausragendes Ergebnis ist, daß bei niedrigen Substrattemperaturen nur die Proben mit dem Materialangebot  $0.9 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 1.7$  durch maximale  $T_c$ -Werte von  $T_c = 83 \text{ K}$  gekennzeichnet sind. Unter einem stöchiometrischen Materialangebot deponierte Filme haben dagegen Sprungtemperaturen unter 77 K. Die hierbei beobachteten maximalen kritischen Stromstärken betragen  $j_c^{77 \text{ K}} = 5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  und  $j_c^{4.2 \text{ K}} = 1 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ .

Bezüglich der Oberflächenrauigkeit und damit der Strukturierbarkeit von bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{sub}} \approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Filmen konnte die wichtige Erkenntnis gewonnen werden, daß eine Schichtdeposition bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Ba/Y-Materialangebot von  $\text{Ba}/\text{Y} \approx 1.3$  zu deutlich glatteren Oberflächen führt, als es bei einem stöchiometrischen Materialangebot der Fall ist.

Wird die Deposition bei tiefen Temperaturen durchgeführt, so sind die ausscheidungsärmsten Schichtoberflächen im Materialbereich  $1.4 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$  erzielbar.

# Effects of material composition in the sputter plasma on the properties of YBaCuO-films

## Abstract

The object of this work was the fabrication of the HTSC YBaCuO at low deposition temperatures as well as smooth film surfaces. In order to realize these aims a Three-Cathode-Sputtersystem with the possibility of systematic variation of material composition was built up. YCu and BaCu alloy targets and a metallic Cu target were employed. The following two deposition temperatures were monitored:  $T_{\text{sub}} \approx 700$  °C and  $T_{\text{sub}} \approx 800$  °C. To attain epitaxial films (100)-oriented LaAlO<sub>3</sub> as well as MgO substrates were used.

One essential result was the observation of constant  $T_c$ ,  $j_c$  and  $c_o$  in a wide range of material composition at a deposition temperature of  $T_{\text{sub}} \approx 800$  °C. Maximal critical currents of 88-89 K were achieved in the Ba/Y range  $0.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.6$ . Furthermore the c-axis lattice parameter was constant with values of 11.68–11.69 Å. In the Ba/Y range  $1.1 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.0$  critical currents of  $j_c^{4.2 \text{ K}} = 10^7$  A/cm<sup>2</sup> and in the range  $2.0 \leq \text{Ba/Y} \leq 4.0$  critical currents of  $j_c^{4.2 \text{ K}} = 10^6$  A/cm<sup>2</sup> were obtained.

In contrast to  $T_{\text{sub}} \approx 800$  °C deposition samples fabricated at  $T_{\text{sub}} \approx 700$  °C show changes in  $T_c$  even at small deviations from the stoichiometric composition of the sputter plasma. The most striking result is, that at low deposition temperatures ( $T_{\text{sub}} \approx 700$  °C) only samples grown in the range  $0.9 \leq \text{Ba/Y} \leq 1.7$  achieve maximal values of  $T_c^0 = 83$  K. Stoichiometric deposited films (Ba/Y=2) do not show critical temperatures above 77 K. Maximal critical currents of  $j_c^{77 \text{ K}} = 5 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup> as well as  $j_c^{4.2 \text{ K}} = 1 \cdot 10^7$  A/cm<sup>2</sup> were observed.

Taking surface roughness into consideration the important result, that smooth surfaces without precipitations are just obtainable at a Ba/Y ratio of 1.3, was achieved. Samples grown with a stoichiometric plasma composition still have precipitations. In comparison to this, if deposition is carried out at a temperature of  $T_{\text{sub}} = 700$  °C small surfaces will be attained at Ba/Y ratios of  $1.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.0$ .

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.0.1	Die Perowskitstruktur . . . . .	5
2.0.2	Die Kristallstruktur der HTSL SEBaCuO . . . . .	5
2.0.3	Grundlagen des Schichtwachstums . . . . .	7
2.0.4	Ternäres Phasendiagramm . . . . .	10
2.0.5	Stabilitätsdiagramm von YBaCuO . . . . .	11
2.0.6	Elektrische Eigenschaften . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>15</b>
3.1	Analysenmethoden . . . . .	15
3.1.1	T <sub>c</sub> -Meßverfahren . . . . .	15
3.1.2	Die Rutherford-Rückstreupektroskopie . . . . .	17
3.1.3	Die Röntgendiffraktometrie . . . . .	23
3.1.4	Das AFM . . . . .	28
3.1.5	Das Rasterelektronenmikroskop . . . . .	30
3.2	Filmherstellung . . . . .	32
3.2.1	Die Kathodenzerstäubung . . . . .	32
3.2.2	Probleme bei der Zerstäubung von Oxiden . . . . .	34
3.2.3	Die Drei-Kathoden-Sputterapparatur . . . . .	37
3.2.4	Die Depositionsrate . . . . .	44
3.2.5	Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung und der Sticking- koeffizient . . . . .	45
3.2.6	Einstellung des Sauerstoffgehalts . . . . .	46
3.2.7	Kontrolle der Substratqualität . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
4.1	Experimente zur Auswirkung des Materialangebotes . . . . .	51
4.1.1	Die Sprungtemperatur . . . . .	51
4.1.2	Die kritische Stromdichte . . . . .	56
4.1.3	Der c-Achsen Gitterparameter . . . . .	57
4.1.4	Fremdphasen . . . . .	59
4.2	Oberflächenmorphologie . . . . .	64
4.2.1	Bei T <sub>sub</sub> = 800 °C deponierte Filme . . . . .	64

4.2.2	Bei $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ deponierte Filme . . . . .	71
4.3	Diskussion . . . . .	76
4.3.1	Die Sprungtemperatur in Abhängigkeit vom Materialzufluß . .	76
4.3.2	$j_c$ -Verlauf in Abhängigkeit vom Ba/Y- Materialzufluß . . . . .	80
4.3.3	Mögliche Ursachen der c-Achsen Vergrößerung . . . . .	82
4.3.4	Die Oberflächenmorphologie . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
	<b>Literatur</b>	<b>97</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur von $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	6
2.2	Sprungtemperatur über dem Sauerstoffgehalt. . . . .	7
2.3	Änderung der freien Energie $\Delta G$ . . . . .	8
2.4	Die Epitaxiemenen. . . . .	9
2.5	Pseudo-ternäres Phasendiagramm von YBCO bei 950 °C und 0.2 atm Sauerstoff. . . . .	10
2.6	Thermodynamisches Phasendiagramm von YBaCuO. . . . .	12
3.1	Induktiv gemessene Tc-Kurve. . . . .	17
3.2	Schemazeichnung der RBS-Anordnung. . . . .	18
3.3	RBS-Spektrum von YBaCuO. . . . .	22
3.4	Seemann-Bohlin-Beugungsgeometrie. . . . .	24
3.5	Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie. . . . .	25
3.6	Winkel am Zweikreisdiffraktometer. . . . .	26
3.7	Schema des Rasterkraftmikroskops. . . . .	28
3.8	Schema des Rasterelektronenmikroskops. . . . .	30
3.9	Kinetische Energie der emittierten Teilchen für verschiedene Depositionstechniken. . . . .	32
3.10	Richtungsverteilung der negativen Ionen. . . . .	35
3.11	Schematische Darstellung des invertierten Zylindermagnetrons. . . . .	36
3.12	Reflexion eines Ions an der Targetoberfläche. . . . .	38
3.13	Die Drei-Kathoden-Sputteranlage. . . . .	40
3.14	Neuentwickelte Sputterkathoden. . . . .	41
3.15	Sauerstoffbeladungsschritte. . . . .	47
3.16	Phasenübergang von YBaCuO. . . . .	48
4.1	Induktiv gemessene Sprungtemperatur in Abhängigkeit von dem Ba/Y-Materialangebot ( $T_{sub} \approx 800$ °C). . . . .	52
4.2	Sprungtemperaturen auf $LaAlO_3$ ( $T_{sub} = 700$ °C). . . . .	53
4.3	Sprungtemperaturen auf $MgO$ ( $T_{sub} = 700$ °C). . . . .	55
4.4	Die kritische Stromdichte . . . . .	56
4.5	Der c-Achsen Gitterparameter in Abhängigkeit vom Ba/Y- Materialzufluß ( $T_{sub} \approx 800$ °C). . . . .	58
4.6	Der c-Achsen Gitterparameter in Abhängigkeit vom Ba/Y- Materialzufluß ( $T_{sub} = 700$ °C). . . . .	58
4.7	$Y_2O_3$ -Ausscheidung im Röntgenspektrum. . . . .	60

4.8	Oxidische Ausscheidungen auf der Probenoberfläche. . . . .	64
4.9	REM-Aufnahme einer relativ glatten Schicht. . . . .	65
4.10	REM-Aufnahme einer Probe mit CuO-Ausscheidungen. . . . .	66
4.11	AFM-Aufnahme einer stöchiometrischen Probe. . . . .	67
4.12	AFM-Aufnahme einer Probe mit Y-Überschuß. . . . .	68
4.13	AFM-Aufnahme einer Probe mit einem starken Y-Überschuß. . . . .	68
4.14	Schicht mit $T_{\text{sub}} \approx 800$ °C mit starkem Y-Überschuß. . . . .	70
4.15	REM-Aufnahmen von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung. . . . .	71
4.16	AFM-Aufnahme einer bei $T_{\text{sub}} = 700$ °C hergestellten Schicht. . . . .	73
4.17	AFM- u. REM-Aufnahme einer Ba/Y=0.7 Schicht. . . . .	74
4.18	c-Achse über Sauerstoffgehalt. . . . .	83
4.19	Sprungtemperatur über c-Achsen Gitterparameter. . . . .	85
4.20	Ra über Ba/Y Darstellung. . . . .	89

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entdeckung der Hoch- $T_c$ -Supraleitung (HTSL) im keramischen  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  durch Müller und Bednorz [1] (1986) hat umfangreiche Untersuchungen sowohl in bezug auf die Grundlagen der Supraleitung als auch im Gebiet neuer Anwendungsmöglichkeiten eingeleitet. Durch die hohe Sprungtemperatur der Supraleiter war es nun möglich, die bisher notwendige Kühlung mit flüssigem Helium durch den wesentlich preiswerteren Stickstoff zu ersetzen.

Für die meisten Anwendungen ist es wichtig, daß die HTSL hohe kritische Stromdichten aufweisen. Hochtemperatursupraleiter mit kritischen Stromdichten über  $10^6 \text{ A/cm}^2$  bei  $T=77 \text{ K}$  können bis heute nur in Form epitaktischer, dünner Filme hergestellt werden. Das hohe Anwendungspotential der HTSL-Schichten liegt insbesondere in der Mikroelektronik und Mikrowellentechnik. Diesem stehen jedoch vor allem die bisher erforderlichen hohen Depositionstemperaturen sowie Strukturierungsschwierigkeiten bei Abmessungen kleiner als  $10 \mu\text{m}$  entgegen:

Zum einen hat die Industrie das Bestreben, supraleitende und halbleitende Materialien in einem Bauelement (Hybridbauelement) zu kombinieren. Da Halbleiter wie Silizium und Galliumarsenid bei den typischen Depositionstemperaturen der HTSL nicht chemisch stabil sind, ist eine Senkung der Herstellungstemperatur erforderlich. Zum anderen bilden sich bei der Deposition der Hochtemperatursupraleiter oft Poren und Ausscheidungen. Für die Entwicklung supraleitender Bauelemente der Kommunikations- und Informationstechnik (z.B. Filter, AD-Wandler, Verzögerungsschleifen, etc.) sind aber glatte und damit strukturierbare Filmoberflächen notwendig.

Um die Herstellungstemperatur niedrig zu halten, werden heute die dünnen Schichten nicht amorph deponiert, sondern direkt in der kristallinen Phase aufgewachsen. Damit YBaCuO-Filme c-Achsen orientiert aufwachsen, muß die Oberflächenbeweglichkeit der Atome hoch sein. Die Yttrium-, Barium-, Kupfer- und Sauerstoffatome ordnen sich einzig in dem Temperaturbereich von ca.  $600\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$  zu der gewünschten Phase.

Die von den meisten Gruppen angewendeten Depositionstemperaturen liegen bei  $T= 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gemäß dem  $T\text{-}p_{\text{O}_2}$ -Diagramm von YBaCuO (siehe Abbildung 2.6) sind

für diesen Temperaturbereich Sauerstoffpartialdrücke von  $10^{-2}$ – $10^0$  mbar zwingend notwendig. Für kleinere Sauerstoffpartialdrücke setzt die Bildung von Fremdphasen und damit die Zersetzung von YBaCuO ein.

Um die Bildung der Fremdphasen zu vermeiden, sind Untersuchungen des Filmwachstums bei unterschiedlichem Angebot der Elemente Y, Ba und Cu notwendig. Die Herstellung dünner YBaCuO-Schichten unter variablem Angebot wurde bisher mit dem Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung realisiert. Da der Druckbereich, in dem die Elektronenstrahlverdampfung üblicherweise eingesetzt wird,  $P \leq 10^{-4}$  mbar ist, sind hier jedoch besonders aufwendige Maßnahmen, wie z.B. der Einbau von Sauerstoffdruckstufen, notwendig.

Als besonders geeignetes Depositionsverfahren für YBaCuO-Filme bietet sich die Kathodenzerstäubung an. Das Prinzip der Kathodenzerstäubung wird vorwiegend in einem Druckbereich von  $10^{-2}$ – $10^0$  mbar eingesetzt und erweist sich daher als prädestiniert für die Deposition von YBaCuO-Schichten bei den durch das YBaCuO-Stabilitätsdiagramm vorgegebenen Sauerstoffdrücken.

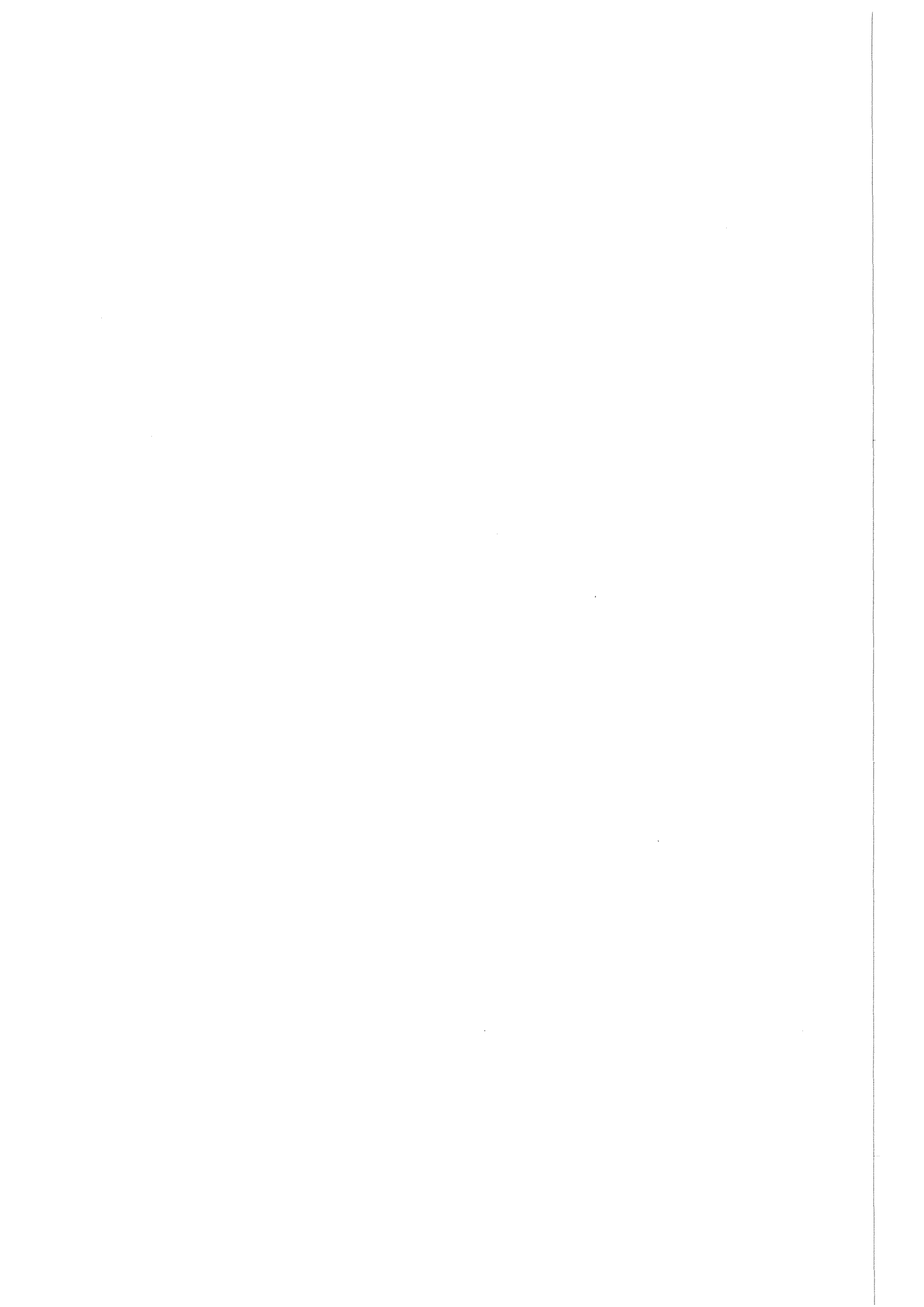
Ziel dieser Arbeit ist daher die Präparation sowie die Charakterisierung von YBaCuO-Dünnschichten mit dem Hauptziel der Herstellung strukturierbarer Filme bei möglichst niedrigen Depositionstemperaturen. Da die Oberflächenmorphologie wesentlich vom Materialangebot abhängt, wurden in dieser Arbeit die Untersuchungen in Abhängigkeit vom Materialangebot durchgeführt. Zunächst wurden Schichten bei der Depositionstemperatur  $T = 800$  °C hergestellt, um darauf zu der um 100 °C tiefer liegenden Temperatur von  $T = 700$  °C überzugehen. Um YBaCuO-Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen zu deponieren, muß auch der Sauerstoffpartialdruck erniedrigt werden. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen ist in Nähe der Stabilitätslinie von YBaCuO das Wachstum der Schichten fremdphasenfrei, und die Schichten haben optimale supraleitende Eigenschaften [12]. Zum anderen wird durch zu hohe Sauerstoffpartialdrücke die Oberflächenkinetik während des Filmwachstums gehemmt. Sauerstoffatome lagern sich an die Metallatome an, verändern die Masse, Symmetrie und das chemische Potential der auf der Oberfläche diffundierenden Teilchen und führen so zu unerwünschtem a-Achsen Wachstum [5].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Drei-Kathoden-Zerstäubungsanlage für die Herstellung von YBaCuO-Schichten aufgebaut. Die Apparatur ermöglicht die gezielte Einstellung des Materialangebotes und damit auch die der Schichtzusammensetzung. Hierdurch werden reproduzierbare Untersuchungen der Schichten in einem weiten Bereich des Materialangebotes ermöglicht. Als Targetmaterialien wurden zylindrische BaCu- und YCu-Legierungstargets sowie ein reines Cu-Target verwendet. Die Zerstäubung wurde in einigen Fällen durch den Einsatz von Magneten unterstützt (Magnetronspattern).

Die Zusammensetzung der Schichten wurde mit RBS bestimmt, die supraleitenden Eigenschaften in resistiven und induktiven  $T_c$ -Messungen sowie Messungen der kri-

tischen Stromstärke untersucht. Röntgenstrukturanalyse diente der Überprüfung der Kristallstruktur und der Detektion von Fremdphasen. Rasterelektronenmikroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie wurden zu Oberflächenuntersuchungen eingesetzt.

Von großem Interesse ist der Mechanismus, der bei tiefen Depositionstemperaturen die maximal erreichbare Sprungtemperatur in den Bereich nichtstöchiometrischer Materialangebote verschiebt. Zur Deutung der Verschiebung der Sprungtemperatur werden verschiedene Erklärungsversuche unternommen. Unter anderem wird das Kationen-Unordnung-Modell von Matijasevic et al. [62] diskutiert. Dieses empirische Modell basiert auf der Annahme einer Substitution von  $Y^{3+}$ - durch  $Ba^{2+}$ -Kationen.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.0.1 Die Perowskitstruktur

Das zuerst entdeckte supraleitende Oxid mit Perowskitstruktur war halbleitendes  $\text{SrTiO}_3$ <sup>1</sup>. Es wurde 1964 von Cohen et al. [6] entdeckt und hat eine Sprungtemperatur von  $T_c=0.3$  Kelvin. Mit der Entdeckung des  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  durch Sleight [7] 1975 ( $T_c=13$  K) weckten oxidische Verbindungen das Interesse der Supraleitungsforschung. Die oxidischen Hochtemperatursupraleiter haben eine Kristallstruktur, die eng verwandt mit der der Perowskite ist (siehe Abbildung 2.1).

Die Elementarzelle eines Perowskites ist kubisch. Die A- und B-Atome sind Metallkationen, wobei die A-Kationen einen größeren Durchmesser als die B-Kationen haben. Die A-Kationen bilden das Zentrum eines Würfels, die B-Kationen die Ecken und die X-Atome, welche Nichtmetall-Anionen sind, besetzen die Mitten der 12 Kanten und bilden somit Oktaeder um die B-Kationen.

### 2.0.2 Die Kristallstruktur der HTSL $\text{SEBaCuO}$

Der in dieser Arbeit untersuchte HTSL  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $T_c=92$  K) wurde 1987 von Chu [2] gefunden und gehört zum System  $\text{SE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , wobei SE stellvertretend für die Lanthanide steht.

Die Elementarzelle des  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  setzt sich aus drei aufeinandergesetzten Perowskiten zusammen, wobei Yttrium und Barium die A-Positionen und die Kupferkationen die B-Positionen einnehmen (siehe Abbildung 2.1). Die Anzahl der Sauerstoffatome beträgt jedoch nicht, wie man für die entsprechende Perowskitstruktur erwartet,  $O=9$ , sondern lediglich  $O=7$ . Der Sauerstoff in den Positionen  $(0,0,\frac{1}{2})$  sowie  $(\frac{1}{2},0,0)$  fehlt. Hieraus ergibt sich, daß die Kupferatome nicht wie in gewöhnlichen Perowskiten durch oktaedrische Sauerstoffkäfige umgeben sind. Stattdessen haben sie eine vierfach quadratisch planare (Cu(1)) bzw. eine fünffach quadratisch pyramidale (Cu(2)) Koordination. In beiden Anordnungen liegen die Kupferatome in der gleichen Ebene wie die Quadrate. Es liegt also eine markante Schichtstruktur aus  $\text{CuO}_2$ -Einheiten parallel zur ab-Ebene vor. Darüberhinaus gibt es eindimensionale

---

<sup>1</sup>Halbleitendes  $\text{SrTiO}_3$  erhält man entweder durch Reduktion des Materials oder Dotierung mit z.B. Nb.

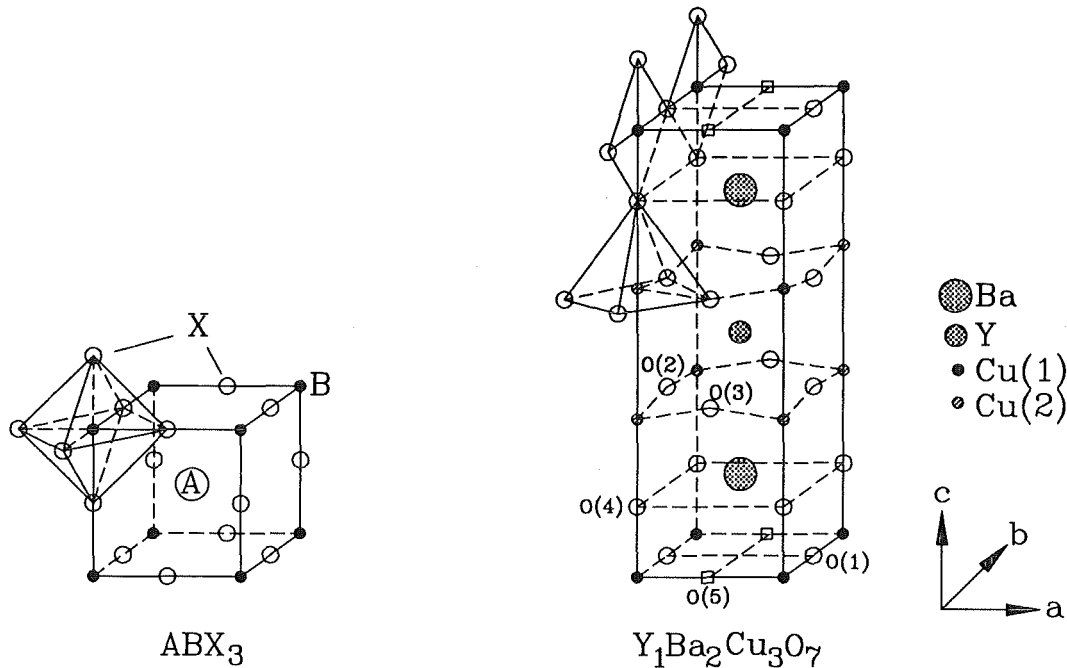


Abbildung 2.1: Struktur des HTSL  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Dargestellt sind die a-, b- und c-Gitterparameter der orthorombischen Einheitszelle. Die Cu(2)-, O(2)- und O(3)-Plätze bilden die  $Cu_2$ -Ebenen. Die CuO-Ketten werden durch die Cu(1) und O(1)-Plätze gebildet. Der Apex-Sauerstoff (O(4)-Plätze) verbindet die Ebenen und Ketten. Für  $\delta > 0$  kommt es zu Verarmungen der Sauerstoffbesetzung auf den O(1)-Plätzen. Die O(5)-Plätze sind nur in der nichtsupraleitenden tetragonalen Phase ( $\delta > 0.5$ ,  $a=b$ ) besetzt. Typische Gitterparameter für Bulk- $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  sind  $a=3.822 \text{ \AA}$ ,  $b=3.891 \text{ \AA}$  und  $c=11.687 \text{ \AA}$ . Diese Gitterparameter hängen sowohl von den Wachstumsbedingungen und den Nachbehandlungsprozessen als auch von der Zusammensetzung der Probe ab.

CuO-Ketten in b-Richtung. Im System  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ist der Sauerstoffgehalt kontinuierlich von  $\delta=0$  bis  $\delta=1$  über den Kettensauerstoff einstellbar. Für  $\delta=0$  liegt eine orthorombische Kristallstruktur vor und  $T_c$  beträgt 88 Kelvin. Die höchste Übergangstemperatur mit  $T_c=92 \text{ K}$  wird für  $\delta=0.1$  erreicht [14, 15] (siehe Abbildung 2.2). Vermutlich resultiert die Abnahme in  $T_c$  von  $\delta = 0.1$  zu  $\delta = 0$  aus einer Überdotierung der CuO-Ebenen mit Löchern [16]. Mit wachsendem  $\delta$  sinkt dann der Sauerstoffgehalt in den CuO-Ketten und auch die Sprungtemperatur.

Für  $\delta \approx 0.6$  findet ein Phasenübergang von der orthorombischen in die nichtsupraleitende tetragonale Phase statt. Es handelt sich hier um einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang, bei dem sich die O-Atome der Ketten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf die Plätze O(4) und O(5) verteilen.



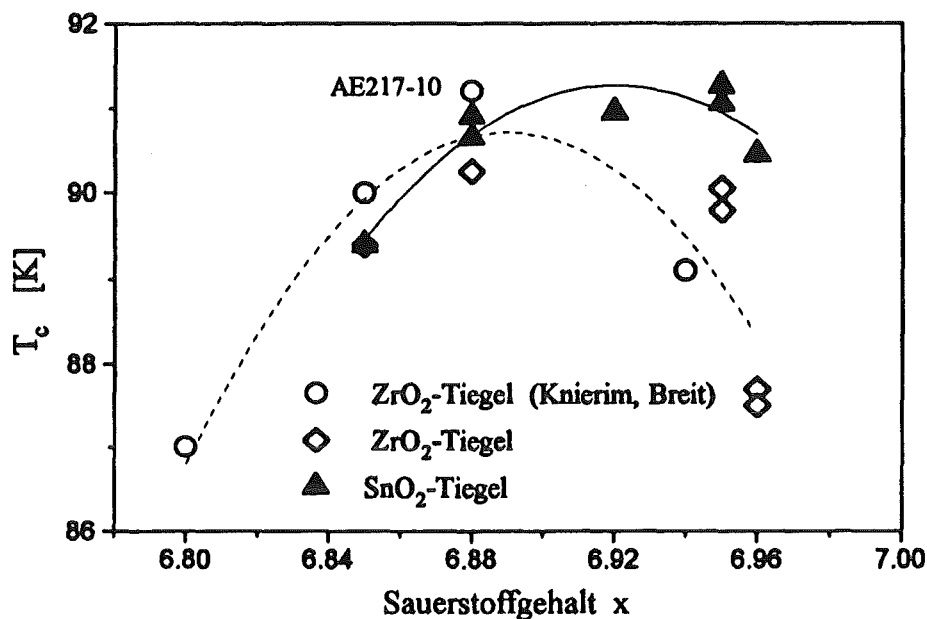


Abbildung 2.2: Darstellung der induktiv bestimmten Übergangstemperatur von einkristallinen  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  *bulk*-Proben [15]. Deutlich sichtbar ist, daß die maximale Sprungtemperatur nicht für  $x=7.0$ , sondern an Proben mit einem leichten Sauerstoffdefizit erzielt wird.

### 2.0.3 Grundlagen des Schichtwachstums

Ein Verständnis der Vorgänge des Schichtwachstums ist von großer Bedeutung, da die Beschaffenheit sowohl der Filmmatrix als auch der Filmoberfläche von deponierten Filmen meist in der Anfangsphase des Filmwachstums entschieden wird. Der grundlegende Begriff für das Wachstum dünner HTSL-Schichten ist die Epitaxie. Unter Epitaxie versteht man das gesetzmäßig orientierte Aufwachsen einer einkristallinen Schicht auf einer ebenfalls einkristallinen Unterlage, wobei dem Film die Struktur der Unterlage aufgeprägt wird. Man unterscheidet, je nach dem, ob sich das Wachstum der einkristallinen Schicht auf einer Unterlage aus dem gleichen Material oder einem anderen Material mit ähnlicher Gitterkonstanten vollzieht, zwischen Homo- und Heteroepitaxie. YBaCuO wird auf Substraten wie  $SrTiO_3$ ,  $MgO$ ,  $LaAlO_3$ , etc. heteroepitaktisch aufgebracht. Es gibt verschiedene Ansätze zur Erklärung des epitaktischen Wachstums. Die älteren Theorien beruhen auf einer rein geometrischen Anpassung zwischen den Gitterparametern von Schicht und Substrat. Die dabei existierende Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat ist definiert als:

$$f = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.1)$$

- $f$  : Gitterfehlpassung  
 $a_s$  : Gitterparameter des Substrates  
 $a_f$  : Gitterparameter des Films

Neben den Gitterkonstanten sind auch die Atompositionen des Substrates und der Elementarzelle von großer Bedeutung.

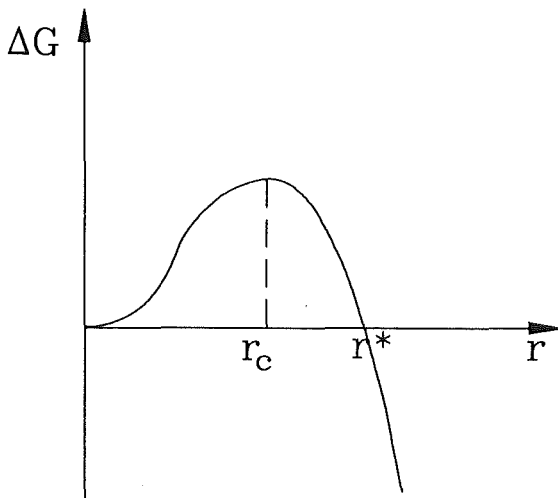


Abbildung 2.3: Änderung der freien Energie  $\Delta G$  eines Systems in Abhängigkeit vom Radius im Tröpfchenmodell. Für  $r > r^*$  wird die Änderung der freien Energie negativ.

Eine Beschreibung des Keimwachstums liefert das Tröpfchenmodell [8]. Das erste Stadium epitaktischen Wachstums ist die Keimbildung. Sie ist der erste Schritt einer makroskopischen Phasenumwandlung. Das Substrat ist einer übersättigten Dampfphase ausgesetzt und Adsorption von Atomen aus der Dampfphase, Wiederverdampfung von Atomen von der Substratoberfläche sowie die Bildung von winzigen Wachstumskeimen kennzeichnen dieses Stadium. Damit die Keime anwachsen, muß deren freie Energie

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 \Delta\mu}{3\Omega} + 4\alpha\pi r^2 \quad (2.2)$$

minimiert werden. Hierbei kennzeichnet  $r$  den Radius der Keime,  $\Delta\mu = \mu_r - \mu_c$  ist die Änderung des chemischen Potentials beim Übergang von der Dampfphase in die feste Phase,  $\Omega$  das atomare bzw. molekulare Volumen und  $\alpha$  die freie Energie der neu gebildeten Oberfläche.

Eine Minimierung der freien Energie von Wachstumskeimen erfolgt nach dem Tröpfchenmodell erst ab einer kritischen Keimgröße  $r_c$ . Abbildung 2.3 zeigt den Zusammenhang zwischen Änderung der freien Energie und der Keimgröße. Der kritische Radius  $r_c$  kennzeichnet die Potentialbarriere in  $\Delta G$ , die überwunden werden muß, damit die Phasentransformation sich fortsetzt und der Keim weiter anwächst. Keime der Größe  $r \leq r_c$  sind instabil, Keime der Größe  $r_c \leq r \leq r^*$  verhalten sich metastabil und Keime der Größe  $r \geq r_c$  sind thermodynamisch stabil. Diesen Phasen des Keimwachstums schließt sich die Phase der Koaleszenz, also des Zusammenwachsens der Keime, an, bis sich ein zusammenhängender Film ausgebildet hat.

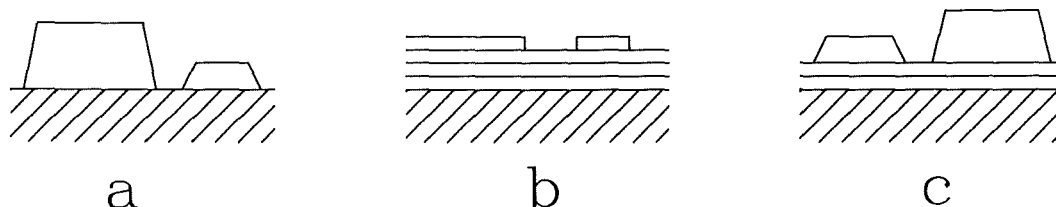


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der drei möglichen Epitaxiemoden. (a) Volmer-Weber- oder Insel Modus; (b) Frank-Van der Merwe- oder Schicht Modus; (c) Stranski-Krastanov- oder Schicht- plus-Insel Modus.

Epitaktisches Wachstum wird topologisch durch drei Moden klassifiziert: Volmer-Weber-, Frank-van der Merwe- und Stranski-Krastanow-Wachstum. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die drei Epitaxiemoden. Entscheidend für die Ausbildung der einzelnen Moden ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen des Kondensats und des Substrats:

- Volmer-Weber-Wachstum  
Die Teilchen nukleieren auf der Substratoberfläche und wachsen als Inseln, die ab einer bestimmten Filmdicke zusammenwachsen. Die Wechselwirkung zwischen Keim und Adsorbat ist hierbei größer als zwischen Substrat und Adsorbat. Ferner ist die Keimbildungsenergie besonders hoch.
- Frank-van der Merwe-Wachstum  
Dieser Wachstumsmodus ist von schichtartigem Wachstum geprägt. Im Gegensatz zum Volmer-Weber-Wachstum ist in diesem Wachstumsmodus die Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und Adsorbat größer als zwischen Keim und Adsorbat.

- Stranski-Krastanov-Wachstum

Topologisch nimmt der Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus eine Stellung zwischen inselförmigem und schichtartigem Wachstum ein. Da die Grenzflächenenergie zwischen Adsorbat und Substrat zunächst größer als zwischen Adsorbat und Keim ist, wächst die Schicht zu Beginn schichtartig; nach einer oder mehreren Lagen wird jedoch Inselwachstum favorisiert.

Die Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat sowie die Kinetik des Depositionsprozesses bestimmen, welcher Wachstumsmodus sich einstellt. So wurde z.B. auf MgO-Substraten, die mit  $f=-8.4$  eine relativ große Gitterfehlpassung zu YBaCuO aufweisen, inselförmiges Wachstum beobachtet [9].

#### 2.0.4 Ternäres Phasendiagramm

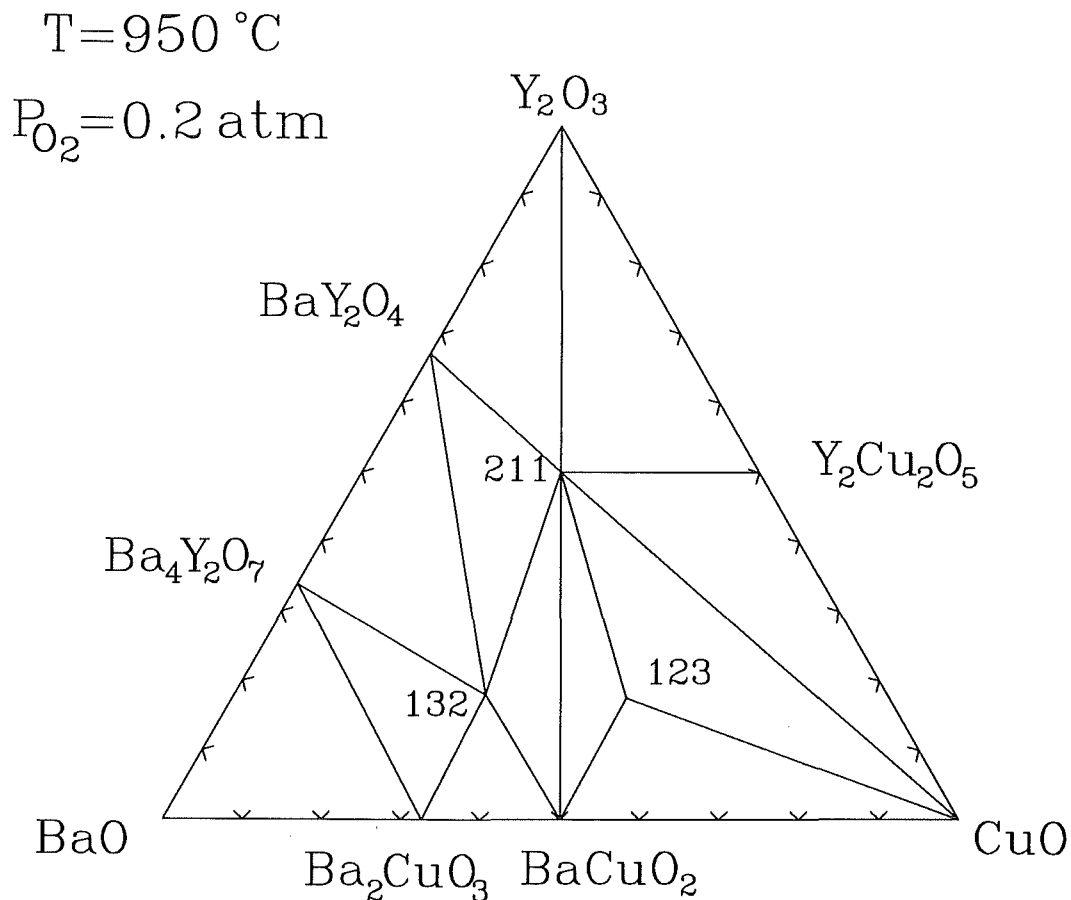


Abbildung 2.5: Pseudo-ternäres Phasendiagramm von YBCO bei  $950\text{ °C}$  und  $0.2\text{ atm}$  Sauerstoff.

Bei der Herstellung von  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  entstehen in Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoffdruck und Materialangebot auch andere Phasen. Ein pseudo-ternäres Phasendiagramm mit den Ausgangsmaterialien  $Y_2O_3$ , BaO und CuO ist von verschiedenen Gruppen [24] aufgestellt worden (siehe Abbildung 2.5). Die Mehrheit aller Fremdphasen ist isolierend, z.B.  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  (die grüne Phase) und  $Y_2Cu_2O_5$ . Ferner existieren zwei weitere supraleitende Phasen [22];  $Y_1Ba_2Cu_4O_8$  (124-Phase), welche in *bulk*-Proben und dünnen Filmen gefunden wurde, und  $Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$  (247-Phase), welche zu ihrer Synthese Sauerstoffdrücke im Bereich von 2 kbar benötigt. Sie haben Sprungtemperaturen von 80 K und 40 K sowie eine orthorombische Struktur.

Zusätzlich zu den Fremdphasen weist YBCO eine Vielzahl von Defekten, wie z.B. Sauerstoffleerstellen, Stapelfehler und Verzwilligung, auf. Das Auftreten von Zwillingsgrenzen ist das Ergebnis eines strukturellen Überganges von einem System hoher Symmetrie (tetragonal) zu einem System niedriger Symmetrie (orthorombisch).

## 2.0.5 Stabilitätsdiagramm von YBaCuO

Die supraleitenden Eigenschaften eines Materials sind u.a. durch die Herstellungs- und Wachstumsbedingungen bestimmt. Für das Wachstum dünner YBaCuO-Schichten sind der Sauerstoffpartialdruck sowie die Wachstumstemperatur wichtige Parameter. Bei der Herstellung von YBaCuO existiert ein kritischer Sauerstoffpartialdruck. Wird dieser unterschritten, so verhält sich die Perowskitstruktur aus thermodynamischen Gründen instabil. Es kommt zur Bildung von Fremdphasen. Der Wert dieses kritischen Sauerstoffpartialdruckes ist temperaturabhängig. Abbildung 2.6 zeigt das thermodynamische Phasendiagramm von YBaCuO in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur. Die Darstellung als van't Hoff Diagramm geht auf Bormann und Nölting zurück [11, 12]

Eingezeichnet sind die Schmelz- ( $m_1$ ) und die Zersetzungslinie (d). Wird die Schmelzlinie bei konstantem Sauerstoffdruck zu höheren Temperaturen hin überschritten, so schmilzt YBaCuO inkongruent über eine peritektische Reaktion, so daß festes  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  (grüne Phase) und eine flüssige Phase sich bilden. Für Sauerstoffpartialdrücke unterhalb von 1 mbar geht die Schmelzlinie in die Zersetzungslinie über. Wird die Zersetzungslinie überschritten, so entstehen die festen Phasen  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ ,  $Ba_1Cu_2O_2$  und  $Y_1Ba_3Cu_2O_{6+\delta}$ , jedoch keine flüssige Phase. Auch zu hohen Sauerstoffpartialdrücken und niedrigen Temperaturen hin wird der Stabilitätsbereich von YBaCuO durch eine Zersetzungslinie abgegrenzt. Wird diese Linie überschritten, so treten die Fremdphasen  $Y_2Ba_1Cu_1O_5$  und  $Ba_2Cu_3O_x$  auf. Ferner ist die Phasenübergangslinie von CuO und  $Cu_2O$  eingezeichnet. Die gestrichelten Linien geben den Sauerstoffgehalt des  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Materials an. Für Sauerstoffgehalte  $O \geq 6.5$  findet ein struktureller Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorombische Kristallstruktur statt. Die Einstellung des Sauerstoffgehaltes im thermodynamischen Gleichgewicht ist so zu verstehen, daß der in der Gasphase angebotene Sauerstoff so lange von der Perowskitstruktur absorbiert wird, bis der Sauerstoffgehalt im Perowskit das gleiche chemische Potential besitzt wie der Sauerstoff in der Gasphase.

Eine Anisotropie im Diffusionsverhalten des Sauerstoffs in der 123-Phase wurde von Rothmann et al. [13] beobachtet. Sauerstoffdiffusion in der ab-Ebene erwies sich als

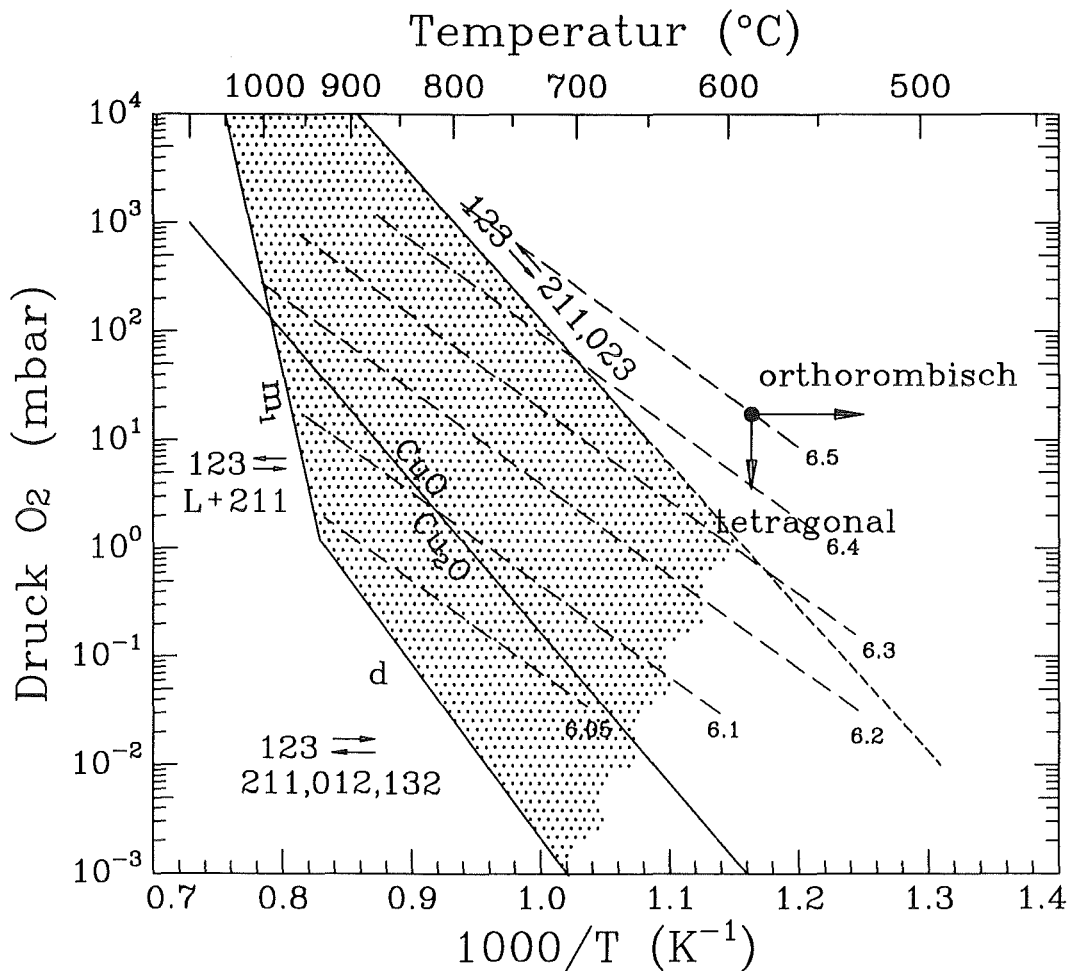


Abbildung 2.6: Thermodynamisches Stabilitätsdiagramm von  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Dieses Phasendiagramm ergibt sich aus Daten, die von Lindemer et al. [10] aus der Literatur und eigenen Experimenten zusammengetragen wurden.

$10^6$  mal schneller als Sauerstoffdiffusion entlang der  $c$ -Achse. Diese Anisotropie kann bei glatten  $c$ -achsenorientierten Filmen und kurzen Sauerstoffbeladungszeiten zu einem inhomogenen Sauerstoffgehalt der Schichten führen.

## 2.0.6 Elektrische Eigenschaften

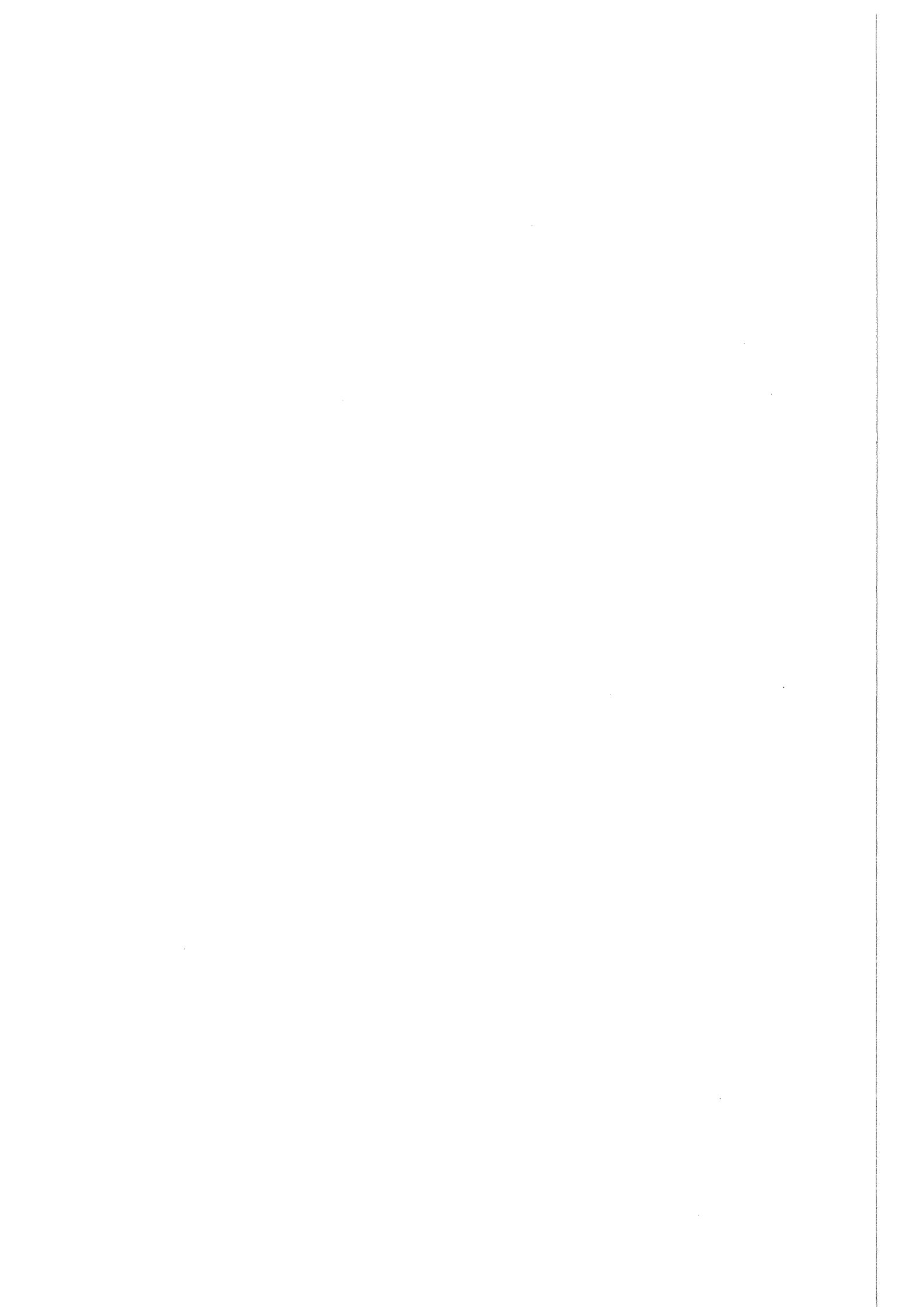
Tabelle 2.1 zeigt einige physikalische Größen des HTSL- $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Im normalleitenden Zustand hat  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  zwar einen hohen metallischen Widerstand, aber eine weitgehend lineare  $\rho(T)$ -Kennlinie bis hinauf zu einigen 100 °C. Beste Filme weisen einen spezifischen Widerstand von  $\rho \leq 100 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $T=100$  K und ein Widerstandsverhältnis von  $R(300\text{ K})/R(100\text{ K}) \approx 3$  auf. Dünne Filme, die unter optimalen Depositionsbedingungen hergestellt wurden, haben eine kritische Stromdichte von  $j_c^{77\text{ K}} \approx 4 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> und  $j_c^{4.2\text{ K}} \approx 4 \cdot 10^7$  A/cm<sup>2</sup>.

Ein wichtiger Punkt, in dem sich Supraleiter gegenüber Metallen auszeichnen, sind die Mikrowellenverluste. Es ist allgemein bekannt, daß in einem Supraleiter unter Gleich-

Physikalische Eigenschaft		Wert
Sprungtemperatur ( $T_c$ )	für dünne Filme	90 K
Kritische Stromdichte ( $j_c^{77\text{ K}}$ )	für dünne Filme	$4 \cdot 10^6$ A/cm <sup>2</sup>
Oberes kritisches Feld ( $B_{c2}$ )	$\vec{B} \parallel c$ -Achse	$75 \pm 10$ T
	$\vec{B} \perp c$ -Achse	$400 \pm 50$ T
Unteres kritisches Feld ( $B_{c1}$ )	$\vec{B} \parallel c$ -Achse	$60 \pm 20$ mT
	$\vec{B} \perp c$ -Achse	$14 \pm 5$ mT
Kohärenzlänge ( $\xi_{GL}$ )	$\parallel c$ -Achse	(3-5) Å
	$\perp c$ -Achse	(14-22) Å
Eindringtiefe ( $\lambda$ )	$\perp c$ -Achse	5000-7000 Å
	$\parallel c$ -Achse	1000-1400 Å
Ginzburg-Landau-Parameter ( $\kappa_{GL}$ )	$\kappa_{GL}^{ab}$	$50 \pm 7$
	$\kappa_{GL}^c$	$280 \pm 40$
Energielücke ( $\Delta$ )		10-30 eV
Thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ )		$13 \cdot 10^{-6}$ °C <sup>-1</sup>
Thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ )		$2.7 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$
Sprung in d. spez. Wärme $\frac{\Delta C_p}{T_c}$		$60 \pm 20 \frac{\text{mJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$
Schmelztemperatur	(an Luft)	1020 °C
Dichte		$6.38 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Tabelle 2.1: Tabelle der physikalischen Größen von  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Die Daten wurden entnommen aus [15, 17, 20, 21, 18].

strombedingungen ein Transportstrom dissipationslos fließt. Hat der Strom jedoch eine Wechselstromkomponente, so treten geringe Verluste, die von normalleitenden Elektronen herrühren, auf. Supraleiter haben noch kleinere Oberflächenwiderstände als sehr reine Metalle [19]) und bieten sich daher als Materialien für Mikrowellenbauelemente an. Ein weiterer Vorteil der Supraleiter in der Mikrowellentechnik ist die nichtdispersive (d.h. frequenzunabhängige) Eindringtiefe  $\lambda$  des Mikrowellenfeldes in den Supraleiter. Reine Metalle weisen im Vergleich hierzu eine frequenzabhängige Skin-Tiefe auf.





# Kapitel 3

## Experimentelles

### 3.1 Analysenmethoden

#### 3.1.1 $T_c$ -Meßverfahren

Für die Messung der Sprungtemperatur wurden sowohl resistive als auch induktive Meßverfahren eingesetzt. Sie werden im folgenden beschrieben.

##### Resistive $T_c$ -Messung

Die hier durchgeführten resistiven Messungen fanden in der üblichen Vierpunktgeometrie statt. Die Kontaktdrähte (Kupfer,  $50\mu m$ ) wurden im Abstand von ca. 1 mm parallel zueinander auf die Probe gepreßt. Häufig wurden die Zuleitungsdrähte auch mit Leitsilber direkt auf der YBCO-Schicht oder auf einer auf dem YBCO-Film aufgesputterten Ag-Schicht kontaktiert. Die Meßwertaufnahme erfolgte halbautomatisch beim Erwärmen der Probe (ca. 1.5 K/min im Übergang). Die aufgeprägten Ströme lagen im Bereich von 10 – 100  $\mu A$ . Die Schichten wurden auf einem Cu-Probenhalter montiert und für die Temperaturmessung ein in den Cu-Block eingelassener und geeichter PT-100 Temperaturfühler verwendet.

Für die Untersuchung auf Phasenreinheit stellt die Widerstandsmessung keine geeignete Methode dar. Selbst bei einem geringen Volumenanteil supraleitender Phase besteht die Möglichkeit, daß zwischen den Stromkontakten ein supraleitender Pfad ausgebildet wird und damit der Widerstand gegen Null geht (Perkolationsverhalten). Stufen, die im induktiven Meßsignal aufgrund der Koexistenz zweier oder mehrerer supraleitender Phasen oder Wachstumsorientierungen (a-,c-Achsen Wachstum) beobachtet werden, sind im Widerstandsverlauf nicht notwendigerweise zu erwarten.

##### Induktive $T_c$ -Messung

Die induktive Meßmethode erfordert im Gegensatz zur resistiven Methode keine Kontaktierung der Probe. Zur Messung wird die Probe derart zwischen einer Erreger- und einer Sensorspule positioniert, daß die Achsen der Spulen senkrecht auf der Probe stehen. Ein Wechselstrom in der Erreger- und Sensorspule ( $\omega=337$  Hz) erzeugt ein kleines, sich zeitlich änderndes Magnetfeld. Dieses induziert in der Probe Abschirmströme, die von

der Sensorspule detektiert werden. Die Abschirmströme der Probe werden in diesem Fall durch Induktion erzeugt (*Shielding*). Das gemessene Signal ist als Abschirmvermögen der Probe gegenüber dem sich ändernden Magnetfeld zu verstehen. Da die durch das Magnetfeld induzierten Abschirmströme deutlich größer sind als die in den resistiven Messungen verwendeten Ströme, ist die mit dem induktiven Verfahren gemessene Sprungtemperatur oft niedriger als die resistiv bestimmte Sprungtemperatur. Treten innerhalb des Meßsignals Stufen bei verschiedenen Temperaturen auf, so kann dies zwei Gründe haben:

1. Es existieren innerhalb der Probe supraleitende Bereiche mit verschiedener Sprungtemperatur, deren Shielding-Signale sich additiv überlagern (*intra-granularer Beitrag*).
2. Abschirmströme zwischen bereits supraleitenden Körnern fangen erst bei tiefer Temperatur an zu fließen (*intergranularer Beitrag; weak-link Verhalten*).

Diese Effekte können auch in Kombination auftreten, was zu einer komplexen Struktur der induktiv gemessenen Übergänge führt. Unterscheidbar sind diese Effekte in der Regel mit Hilfe ihrer verschieden stark ausgeprägten Feldabhängigkeit. Insbesondere die Abschirmströme über Korngrenzen hinweg können bereits durch kleinste Magnetfelder deutlich unterdrückt werden. Ähnliches gilt auch in bezug auf die Variation des Probenstromes bei resistiven  $T_c$ -Messungen. Es bleibt also festzuhalten:

- Das Spannungssignal in der Sensorspule ist ein relatives Maß des Abschirmvermögens der Proben.
- Es kann keine Aussage über den Volumenanteil an supraleitender Phase gemacht werden.
- Supraleitende Fremdphasen können – sofern ihr Signal von intergranularem Anteil unterschieden werden kann – detektiert werden.

Abbildung 3.1 zeigt einen typischen Verlauf der induzierten Sensorspulenspannung in Abhängigkeit von der Probentemperatur. Die Größen  $T_c^{\text{on}}$ ,  $T_c^{\text{mid}}$  und  $T_c^{\text{o}}$  kennzeichnen den supraleitenden Übergang. Die gemessene Sensorspannung im supraleitenden Zustand ist ungleich Null. Dies hat seine Ursache darin, daß die Probe die Erregerspule nicht vollständig umschließt, so daß ein Teil des Magnetfeldes der Erregerspule in der Sensorspule eine Spannung induzieren kann.

### Das $j_c$ -Meßverfahren

Die kritische Stromdichte  $j_c$  ist eine elektrische Größe, die in bezug auf die Qualität der Schichten aussagekräftiger ist als die induktiv gemessene Sprungtemperatur. Die kritische Stromdichte  $j_c$  wurde in 4-Punkt DC-Transportstrommessungen über schmale stromtragende Brücken bestimmt. Die Brücken wurden lithografisch strukturiert und naßchemisch geätzt oder mit amorphem Silizium schon vor der YBCO-Deposition

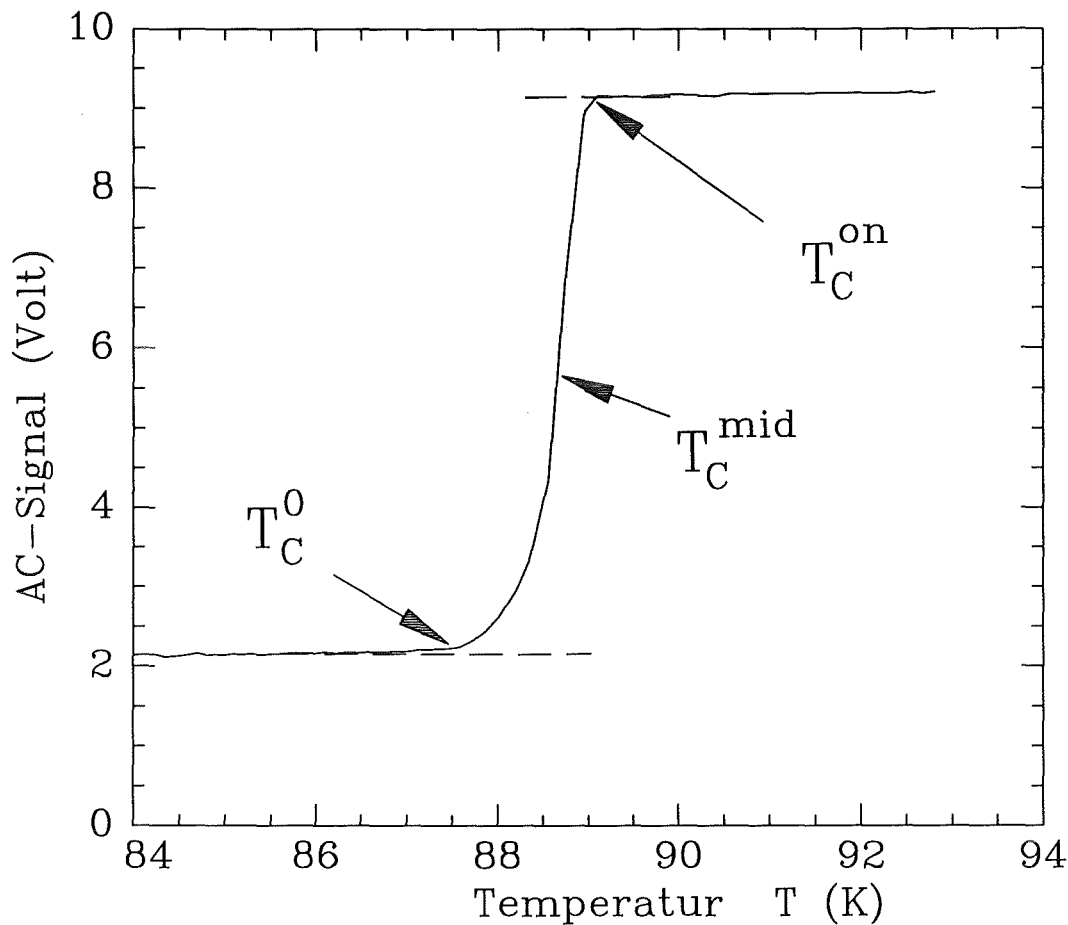


Abbildung 3.1: Meßkurve einer induktiv gemessenen YBaCuO-Probe. Aufgetragen ist die in der Sensorspule induzierte Spannung über der Temperatur.

vorstrukturiert. YBCO-Material, das bei  $T_{sub} \geq 800$  °C auf Si aufwächst, degradiert aufgrund der Si-Diffusion, sodaß nur die Si-freien Bereiche des Films zum Transportstrom beitragen. Die Dimension der naßchemisch strukturierten Brücken beträgt  $l=40$   $\mu\text{m}$  und  $b=20$   $\mu\text{m}$ ; die der Si-vorstrukturierten Brücken  $l=2$  mm und  $b=100$   $\mu\text{m}$ . Zur Festlegung des kritischen Stromes wurde ein Kriterium von  $0.8$   $\mu\text{V}/\text{mm}$  benutzt. Nach dem Strukturieren wurden nur geringfügige oder keine Degradationen der Filmeigenschaften beobachtet; so wurde z.B. die Sprungtemperatur durch den lithografischen Prozeß kaum merklich beeinflusst. Mit den besten Schichten wurden Werte von  $j_c^{77\text{K}} = 4 \cdot 10^6$  A/cm<sup>2</sup> erzielt.

### 3.1.2 Die Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie

Bei der Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung von aus mehreren Quellen gesputterten Filmen ist eine Kontrolle der Schichtzusammensetzung erforderlich. Ein qualitativ und quantitativ hochwertiges Analyseverfahren ist die Rutherford-

Rückstreu-spektroskopie (RBS)<sup>1</sup>. Sie ermöglicht eine zerstörungsarme Charakterisierung dünner Schichten bezüglich atomarer Zusammensetzung, Homogenität, Dicke und Rauigkeit [25]. Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau sowie die zur Bestimmung der Filmzusammensetzung und der Filmdicke notwendigen Grundlagen behandelt.

### Experimentelles

Ein von einem Van de Graaff Beschleuniger gelieferter Strahl von  ${}^4\text{He}^+$  Teilchen trifft mit einer Energie  $E_1$  von 2 MeV und einem Strahldurchmesser von 1 mm senkrecht auf den zu untersuchenden Film (Abbildung 3.2). Die an der Filmoberfläche oder im Inneren des Films unter einem Streuwinkel  $\theta=165^\circ$  zur Einfallsrichtung gestreuten  ${}^4\text{He}^+$  Teilchen werden in einem Si-Oberflächensperrschichtzähler<sup>2</sup> detektiert. Die Ladungspulse des Detektors, die proportional der Energie der erfaßten Teilchen sind, werden verstärkt und in einem Vielkanalanalysator gespeichert. Die Energieauflösung beträgt hier ca. 18 keV.

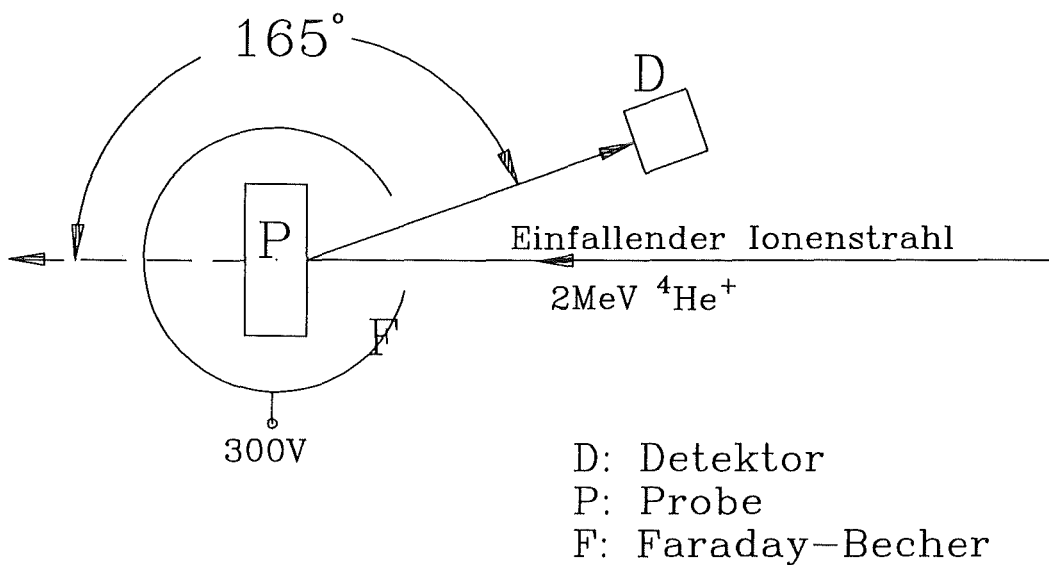


Abbildung 3.2: Darstellung des Strahlenganges bei den RBS-Untersuchungen.

### Grundlagen zur Rückstreuung

Die beiden wesentlichen Prozesse, die die  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen in der Probe (Target) abbremsen, sind elastische Stöße zwischen Ion und Targetatomkern und Stöße des Ions

<sup>1</sup>RBS=Rutherford backscattering spectrometry

<sup>2</sup>Detektiert werden sowohl Ionen als auch Neutralteilchen.

mit Targetelektronen. Die elastischen Energieverlustprozesse lassen sich durch den *kinematischen Faktor*  $K$  beschreiben und ermöglichen die Massentrennung. Die Schichtdicke dagegen wird aus den inelastischen Energieverlustprozessen ermittelt. Hier ist der *Bremsquerschnitt*  $\varepsilon$  von Bedeutung.

### Der kinematische Faktor und die Massentrennung

Die Massentrennung in Rutherford-Rückstreuexperimenten beruht auf einfachen physikalischen Prinzipien. Wenn  ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen elastisch mit Targetatomen stoßen, wird Energie auf das Targetatom übertragen.

Die Bedingung elastischer Stöße ist erfüllt, falls:

- die Energie  $E_1$  des einfallenden Teilchens viel größer als die Bindungsenergie<sup>3</sup> des Targetatoms ist und
- Kernanregungen<sup>4</sup> ausgeschlossen werden können.

Das Verhältnis der Energie des  ${}^4\text{He}^+$ -Teilchens nach dem Stoß  $E_2$  zu der Energie  $E_1$ , die es vor dem Stoß hatte, nennt man den *kinematischen Faktor*:

$$K = E_2/E_1 \quad (3.1)$$

Mit Energie und Impulssatz läßt sich der elastische Stoß analytisch lösen und man erhält:

$$K = \left( \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2\Theta} + M_1 \cdot \cos\Theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (3.2)$$

- $M_1$  : Masse des Projektils  
 $M_2$  : Masse des streuenden Targetatoms  
 $\Theta$  : Streuwinkel im Laborsystem

Bei festen Werten  $E_1$ ,  $M_1$  und  $\Theta$  ist die Energie  $E_1$  der rückgestreuten Teilchen nur von der Masse  $M_2$  des Stoßpartners abhängig. Dies wird zur Massentrennung ausgenutzt. Für  $\Theta=180^\circ$  erhält man die höchste Massenauflösung, denn eine kleine Änderung

<sup>3</sup>Bindungsenergien sind typischerweise ca. 10 eV.

<sup>4</sup>Mit einem  $\text{H}^+$ -Strahl treten Kernanregungen schon unter 1 MeV auf. Bei  ${}^4\text{He}^+$  beginnen Kerneffekte erst in einem Bereich von 2-3 MeV.

der Masse  $M_2$  bewirkt hier eine große Änderung des kinematischen Faktors. Durch Erhöhung der Strahlenergie  $E_1$  oder der Verwendung schwererer Projektile läßt sich die Auflösung weiter steigern. Bei fester Projektillmasse ist die Massentrennung um so deutlicher, je leichter das Targetatom ist. Die Targetmasse  $M_2$  darf aber nicht kleiner als  $M_1$  sein.

### Der Bremsquerschnitt und die Bestimmung der Schichtdicke

Die  ${}^4\text{He}^+$ -Teilchen erfahren auf dem Weg durch das Target einen Energieverlust. Dieser Energieverlust wird durch Wechselwirkungen mit gebundenen oder freien Targetelektronen oder bei kleinen Energien auch durch Wechselwirkungen mit den Targetkernen hervorgerufen. Der spezifische Energieverlust ist eine positive Größe und definiert als Energieverlust pro Einheitslänge  $dE/dx$ . Der Betrag von  $dE/dx$  hängt von der Ionenenergie, der Ionensorte, der Zusammensetzung sowie der Dichte des Targetmaterials ab. Bei den hier verwendeten Energien wird der Energieverlust durch die Bethe-Bloch-Formel beschrieben [25]. Zur Berechnung des Energieverlustes in dünnen Schichten wird die Oberflächennäherung benutzt, d.h. die Energieabhängigkeit des Energieverlustes eines Ions auf seinem Weg innerhalb der Probe wird vernachlässigt, also  $\frac{dE}{dx}(E) = \text{const.}$  Der Energieverlust in der Probe nach einer durchlaufenen Wegstrecke  $x$  beträgt somit:

$$\Delta E_{\text{ein}} = x \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (3.3)$$

Nach dem Stoß mit dem Targetatom erfährt das gestreute Teilchen ebenfalls einen Energieverlust. Für ein unter dem Winkel  $\phi = 180 - \Theta$  zurückgestreutes Teilchen ergibt sich näherungsweise:

$$\Delta E_{\text{aus}} = \frac{x}{\cos(\phi)} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K \cdot E_0} \quad (3.4)$$

wobei  $\frac{dE}{dx}$  an der Stelle  $K \cdot E_0$  genommen wird. Der Energieunterschied zwischen einfallendem und gestreutem Teilchen ergibt sich daher als:

$$\Delta E = \left[ K \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos(\phi)} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K \cdot E_0} \right] \cdot x \quad (3.5)$$

Durch Einführung des Rückstreuenergieverlustparameters  $S$  erhält man einen Umrechnungsfaktor von der Tiefenskala in die Energieskala:

$$\Delta E = S \cdot x \quad (3.6)$$

wobei:

$$S = K \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_o} + \frac{1}{\cos(\phi)} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{K \cdot E_o} \quad (3.7)$$

eine von der Energie und atomaren Targetdichte abhängige Größe ist. Die Einführung des Bremsquerschnittes  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (3.8)$$

führt zu einer physikalischen Größe, die im Gegensatz zu  $\frac{dE}{dx}$  von der atomaren Dichte des Targets  $N$  unabhängig ist. Einsetzen von 3.8 in 3.5 liefert:

$$\Delta E = \left[ K \cdot \varepsilon \Big|_{E_o} + \frac{1}{\cos(\phi)} \cdot \varepsilon \Big|_{K \cdot E_o} \right] \cdot N \cdot x \quad (3.9)$$

Bremsquerschnitte sind für verschiedene Ionen, Ionenenergien und Targetatome empirisch bestimmt worden und liegen tabellarisch vor [25]. Unter Verwendung von 3.9 ergibt sich bei bekanntem Energieverlust  $\Delta E$  und bekannter atomarer Dichte  $N$  die Schichtdicke<sup>5</sup>  $x$ .

Liegt eine mehrkomponentige Probe vor, so hängt der Bremsquerschnitt von ihrer Zusammensetzung ab<sup>6</sup>. Dagegen sind der kinematische Faktor  $K$  und der Streuquerschnitt durch die Atomsorte an der gestreut wird bestimmt.

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wird das Verhältnis der jeweiligen Rückstreausbeuten  $H_i$  betrachtet, wobei

$$H_i = \sigma(E_o) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot \frac{\delta E}{S} \quad (3.10)$$

Für die Ba und Y Rückstreausbeuten ergibt sich:

$$H_Y = \sigma_Y(E_o) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_Y \cdot \frac{\delta E}{S_{YBaCuO}} \quad (3.11)$$

<sup>5</sup>Senkrechter Ioneneinfall wurde hier angenommen.

<sup>6</sup>Der Bremsquerschnitt errechnet sich nach der Bragg'schen Regel aus den gewichteten Bremsquerschnitten der einzelnen Atome.

$$H_{Ba} = \sigma_{Ba}(E_o) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_{Ba} \cdot \frac{\delta E}{S_{Ba}^{YBaCuO}} \quad (3.12)$$

- $H_i$  : Rückstreuausbeute für das Element  $i$   
 $\sigma(E_o)$  : Rutherford-Streuquerschnitt  $\propto Z^2$   
 $\Omega$  : Öffnungswinkel des Detektors  
 $Q$  : Gesamtzahl der einfallenden Ionen  
 $N$  : atomare Dichte des Targets  
 $\delta E$  : Energieauflösung des Vielkanalanalysators (Energie/Kanal)  
 $S_B^A$  : Rückstreuenenergieverlustparameter. Der obere Index gibt die Verbindung, der untere Index die streuende Atomsorte in der Verbindung an.

Durch Quotientenbildung erhält man das gesuchte Kationenverhältnis:

$$\frac{N_{Ba}}{N_Y} = \frac{H_{Ba}}{H_Y} \cdot \frac{\sigma_Y}{\sigma_{Ba}} \cdot \frac{S_Y^{YBaCuO}}{S_{Ba}^{YBaCuO}} \quad (3.13)$$

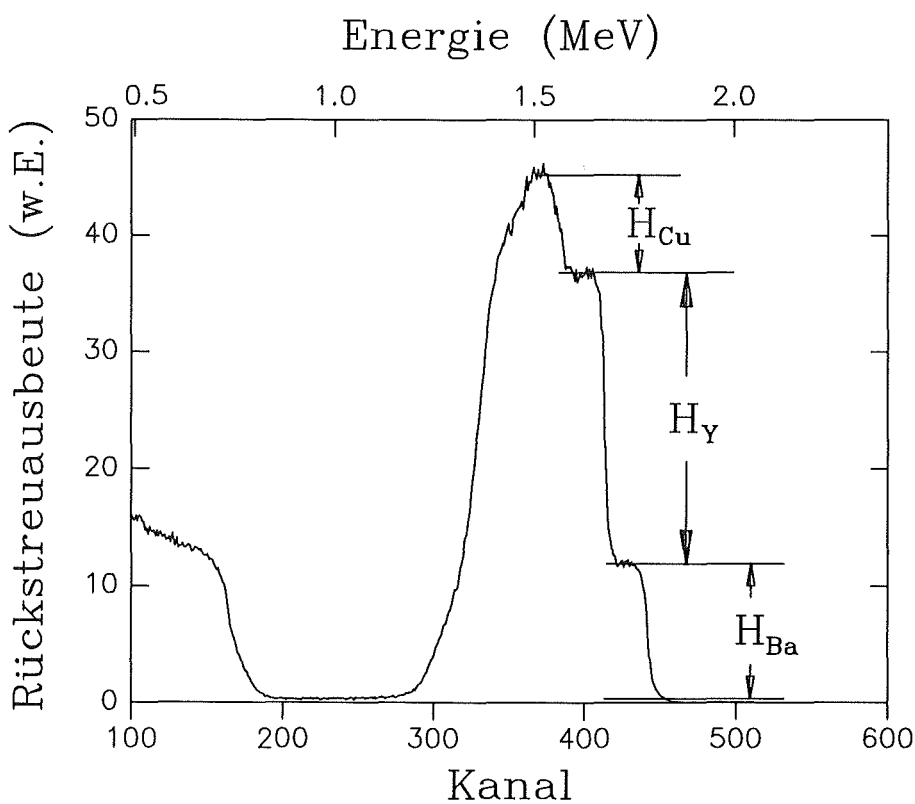


Abbildung 3.3: Dargestellt ist das RBS-Spektrum einer auf einem Mgo Substrat deponierten Schicht mit der integralen Zusammensetzung  $Y/Ba/Cu=5.6/1.3/3$ .



Die Rückstreuerausbeuten  $H_Y^{YBCO}$  und  $H_{Ba}^{YBCO}$  werden aus den Höhen der Massenkanten der Rückstreuenspektren bestimmt (siehe Abbildung 3.3). Die Streuquerschnitte  $\sigma$  sind proportional dem Quadrat des Ordnungsparameters, und der Rückstreuenergieverlustparameter  $S$  ist bei den YBaCuO-Kationen nahezu identisch. Für  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Material und 2 MeV  $^4He^+$ -Ionen ergeben die Rechnungen folgende Werte:

$$S_{Ba}^{YBCO} = 85.3 \text{ eV/\AA}$$

$$S_{Ba}^{YBCO} = 86.5 \text{ eV/\AA}$$

$$S_{Cu}^{YBCO} = 84.1 \text{ eV/\AA}$$

$$S_O^{YBCO} = 70.4 \text{ eV/\AA}$$

Zur Bestimmung der Filmzusammensetzungen wurde die Zusammensetzung simuliert und mit den experimentellen Spektren verglichen. Hierzu wurde das Programm RUMP [26] [27] [28] benutzt.

### 3.1.3 Die Röntgendiffraktometrie

In dieser Arbeit wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an Diffraktometern in Bragg-Brentano- und Seemann-Bohlin-Geometrie durchgeführt. Im folgenden werden der experimentelle Aufbau und die Möglichkeiten dieser beiden routinemäßig eingesetzten Verfahren beschrieben.

#### Das Seemann-Bohlin-Dünnschichtdiffraktometer

In dieser Arbeit wurden die polykristallinen Anteile der hergestellten Schichten mit einem Guinier-Dünnschichtdiffraktometer bestimmt. Dieses, wie auch alle fokussierenden Verfahren, beruht auf dem Gesetz, daß in allen Dreiecken, die über einer gemeinsamen Basis einem Kreis einbeschrieben sind, der Scheitelwinkel  $\alpha$  gleich groß ist. Deshalb werden die von verschiedenen Punkten des Filmes unter jeweils konstantem Winkel  $\alpha$  reflektierten Strahlen auf die Detektorblende einheitlich fokussiert. Fig. 3.4 zeigt die Reflexionen unterschiedlicher Ordnung.

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

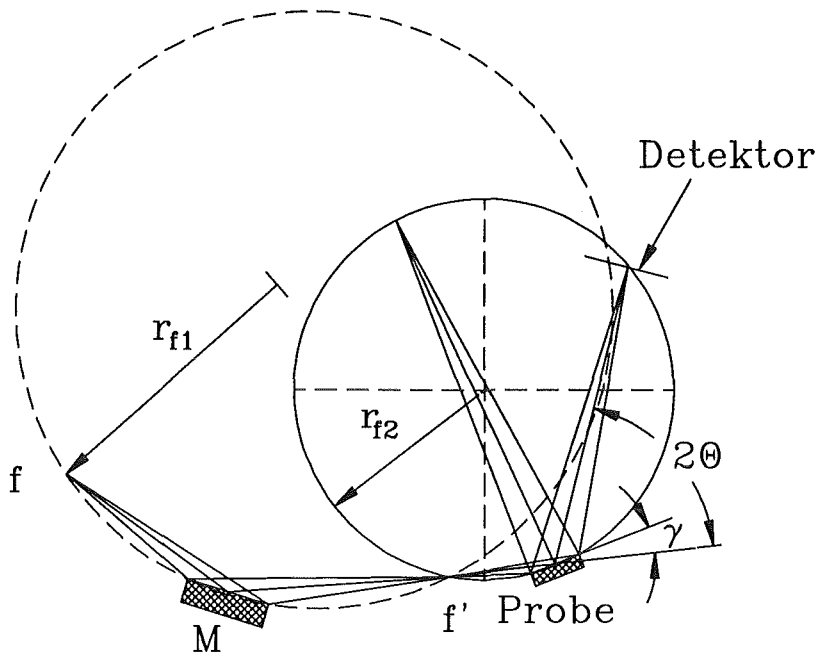


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Seemann-Bohlin-Diffraktometers unter Verwendung eines Monochromators.

Ein wesentlicher Vorteil der beschriebenen Anordnung besteht darin, daß durch die Wahl eines kleinen Einfallswinkels  $\gamma$  des Röntgenstrahls gegen die Probenoberfläche die effektive Schichtdicke um den Faktor  $1/\sin(\gamma)$  (unter Vernachlässigung der Absorption in der Probe) erhöht werden kann. Eine vergleichsweise kleine Probenmenge des Dünnschlages kann so optimal genutzt werden. Der Primärstrahl wurde nach Durchlaufen eines Sollerschlitzsystems durch eine Blende auf eine Höhe von ca. 5mm begrenzt. Als Strahlquelle diente eine Cu-Feinfolienröhre ( $8 \times 0.1 \text{ mm}^2$ ), als Monochromator wurde ein Germaniumkristall verwendet. Durch Feinjustierung wurde eine saubere Trennung der  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - und  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Linien erreicht. Als Primärstrahl wurde die  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Linie mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{K}_{\alpha 1}} = 1.54056 \text{ \AA}$  ausgewählt. Die Winkel-eichung der Apparatur wurde mit Hilfe eines Eichpräparates durchgeführt. Hierzu diente eine auf Quarz aufgedampfte Goldschicht mit einer Dicke von  $500 \text{ \AA}$  und einem Gitterparameter von  $a = 4.0783 \text{ \AA}$  (Tabellenwert).

### Bragg-Brentano-Geometrie

Will man die Vermessung der Netzebenenabstände und der Reflexintensitäten in einem einzigen Verfahren durchführen, so bietet sich das Bragg-Brentano-Verfahren an. Im folgenden Abschnitt wird das in dieser Arbeit vorwiegend verwendete Zweikreis-diffraktometer, welches wichtige Aussagen über die Epitaxie der hergestellten Filme

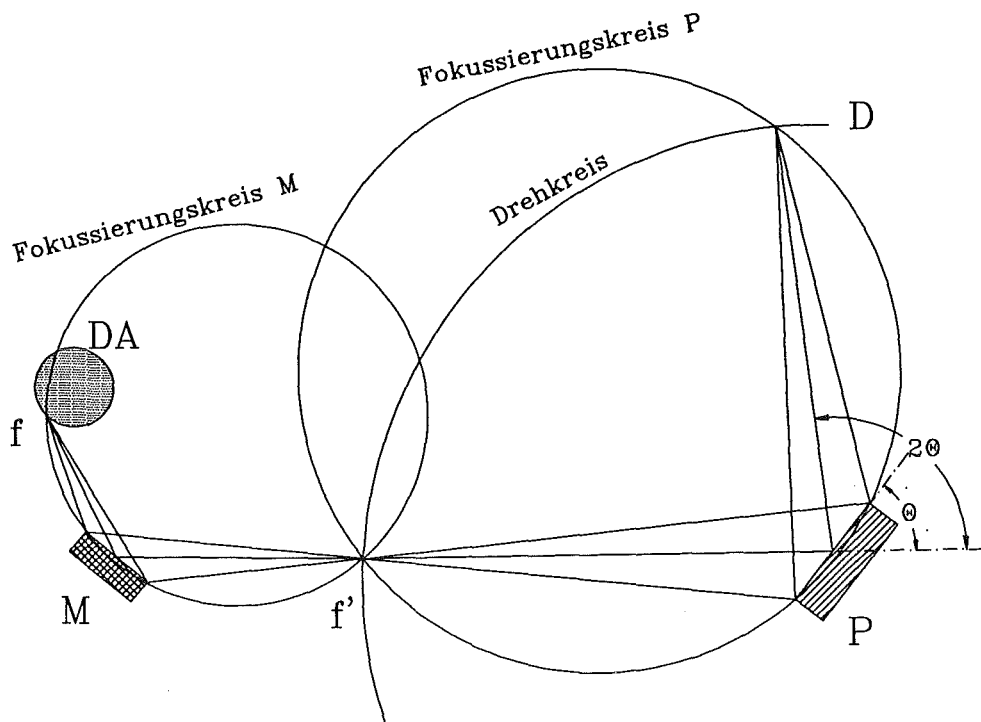


Abbildung 3.5: Geometrie des Zweikreisdiffraktometers nach Bragg-Brentano unter Verwendung eines Monochromators.

liefert, beschrieben.

Vom Strichfokus  $f$  eines Drehanodengenerators DAG geht ein divergenter Primärstrahl aus, trifft auf einen gebogenen Monochromatorkristall  $M$  (Quarzkristall) und wird von diesem als konvergenter, monochromatischer Strahl gebeugt. Der Strichfokus der Drehanode wird hierbei auf den Fokuspunkt  $f'$  abgebildet. Das von diesem Fokuspunkt ausgehende monochromatische, divergente Strahlenbündel wird an der Probe  $P$  gebeugt und auf den Eintrittsspalt des Detektors (Szintillationszählrohr)  $D$  fokussiert. Die Abstände vom Fokuspunkt  $f'$  zur Probe und von der Probe zum Detektor sind dabei immer gleich groß und konstant. Der Film ist auf der Drehachse des Diffraktometers so angebracht, daß seine Oberfläche genau auf dieser Achse liegt und den Fokussierungskreis tangiert. Die symmetrisch an den Netzebenen reflektierte Strahlung wird fokussiert (dies gilt streng jedoch nur bei gebogenem Film) und gelangt in den im Fokussierungspunkt angebrachten Strahlendetektor. Damit der Film bei allen Beugungswinkeln den Fokussierungskreis tangiert und die fokussierte Strahlung immer in den Detektor gelangt, müssen Film und Detektor mit Geschwindigkeiten gedreht werden, die sich im Verhältnis 1:2 verhalten. Der Radius des Fokussierungskreises ändert sich dabei ständig. Bei dieser Beugungsgeometrie sind im Gegensatz zum Seemann-Bohlin-Diffraktometer immer solche Körner in Reflexionsstellung, deren Netzebenen parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Die Fokussierungsbedingung nach Bragg und Brentano, daß Fokuspunkt  $f'$ , Film und Eintrittsblende des

Detektorsystems exakt auf dem Fokussierungskreis liegen, ist also erfüllt.

### $\omega$ -scan

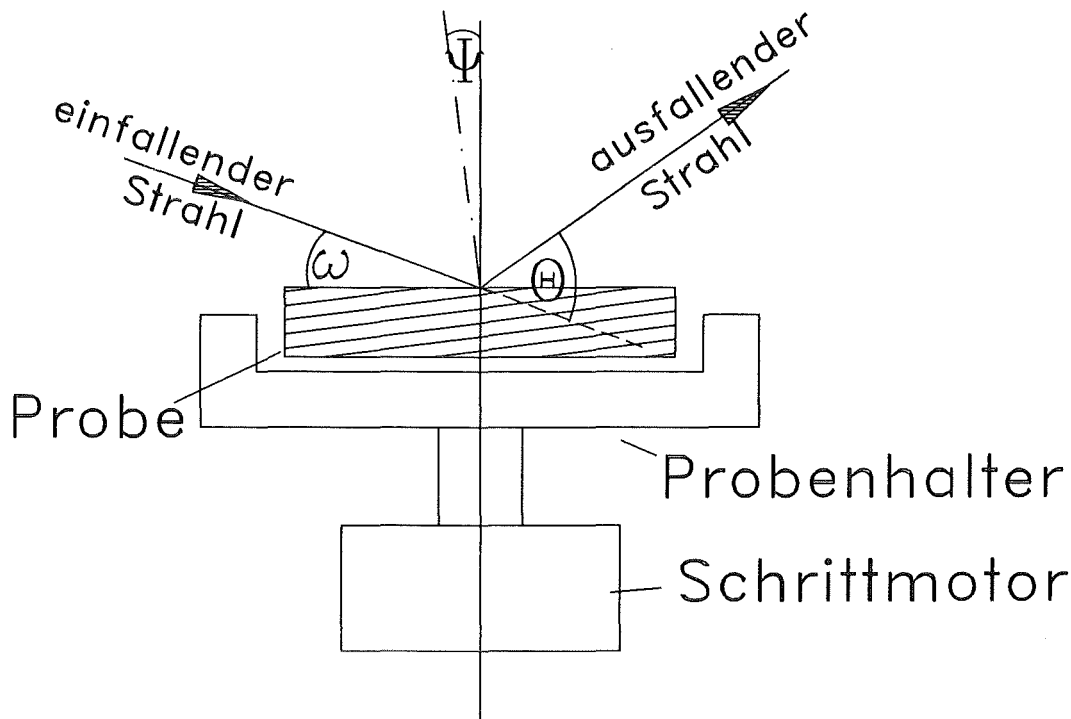


Abbildung 3.6: Skizze zu den Winkelbezeichnungen beim Zweikreisdiffraktometer.

Ein Maß für die Qualität von YBCO-Filmen ist die Halbwertsbreite der Reflexe im  $\omega$ - sowie im  $\theta/2\theta$ -Scan. Neben den apparativ bedingten Beiträgen zur Linienverbreiterung, wie z.B. die endliche Größe der Röntgenquelle, die endliche Ausdehnung der Probe, die Größe der Blenden sowie die spektrale Breite der Primärstrahlung, gibt es sogenannte intrinsische Anteile zur Linienverbreiterung. Aus diesen läßt sich je nach Meßmethode auf unterschiedliche Filmeigenschaften rückschließen. Gründe für intrinsische Linienverbreiterung im  $\theta/2\theta$ -Scan sind z.B. das Auftreten sehr kleiner Kristallite (kleiner als 100 nm), Spannungen im Film, Gitterfehler etc. Verkippungen der Kristallite gegeneinander spiegeln sich dagegen im  $\omega$ -Scan wider.

Beim  $\omega$ -Scan wird der Detektor fest auf einem bestimmten Reflexionswinkel  $2\theta$  gehalten und die Probe nur in  $\omega$  variiert (siehe Abbildung 3.6). Die kleinsten Halbwertsbreiten erhält man für epitaktisch gewachsene Filme. Proben, bei denen die c-Achse nicht streng orientiert ist, liefern eine entsprechend breitere Verteilung. Hervorzuheben ist, daß zwar die kristallographischen Achsen in den einzelnen Körnern parallel ausgerichtet sind, die einzelnen Körner des YBCO-Filmes jedoch leicht gegeneinander verkippt sind. Der Röntgenstrahl überstreift einen makroskopischen Bereich, der mehrere Körner enthält, und dadurch, daß beim  $\omega$ -Scan gegeneinander verkippte Körner nacheinander in Reflexionstellung gelangen, wird eine Linienverbreiterung registriert. Die Halbwertsbreite (FWHM) dieser sogenannten Rockingkurven ist also ein Maß für

den Grad der Orientierung (Textur) der c-Achse im Film bzw. der Orientierungsverteilung der Kristallbereiche (Mosaikstruktur des Kristalls).

### Bestimmung der Gitterparameter

Die Kontrolle des c-Achsen Gitterparameters der hergestellten Schichten ist von großer Bedeutung. Es gibt mehrere Veröffentlichungen, die einen Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten und der kritischen Temperatur herstellen. So werden als Ursache für die Veränderung des c-Achsen Gitterparameters eine Veränderung des Schichtsaurestoffgehaltes [53, 60], hydrostatischer sowie axialer Druck [61, 16], Kationensubstitution [62, 63], Verspannungen etc. angegeben. All diese möglichen Ursachen für eine Änderung des c-Achsen Gitterparameters der hergestellten Schichten sind bei einer Diskussion des Sprungtemperaturverhaltens zu berücksichtigen.

Aus der Lage der Schichtreflexe, die in einem  $\theta/2\theta$ -Scan in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen wurden, wird der Gitterparameter bestimmt. Um jedoch die  $\theta/2\theta$ -Bedingung bezüglich der Kristallebenen zu gewährleisten, muß bei der Messung die Verkippung der Substrate ausgeglichen werden. Dazu wird die Probe in den Probenhalter eingebaut und mit Hilfe eines  $\omega$ -Scans über einem Substratreflex dessen effektive Verkippung  $\Psi$  in der momentanen Einbaulage bestimmt. Dieser Wert wird dann bei dem  $\theta/2\theta$ -Scan als Offsetwert für die  $\omega$ -Winkel benutzt. Dadurch wird die  $\theta/2\theta$ -Bedingung bezüglich der wahren Lage der Kristallebenen erfüllt (siehe Abbildung 3.6).

Die Braggsche Gleichung liefert folgenden Zusammenhang:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda \quad (3.14)$$

- $d_{hkl}$  : Netzebenenabstand der reflektierenden Ebenen mit den Millerschen Indizes  $(hkl)$ .
- $\lambda$  : Wellenlänge des Röntgenstrahls.
- $\theta$  : Beugungswinkel.

Der Netzebenenabstand für tetragonale und orthorombische Elementarzellen ergibt sich zu:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (3.15)$$

- $h, k, l$  : Millerschen Indizes.
- $a, b, c$  : Gitterparameter.

Bei allen Methoden zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird die höchste Genauigkeit bei großen Reflexionswinkeln erzielt. Der Grund hierfür wird durch das Diffe-

renzieren der Bragg Gleichung ersichtlich:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot(\theta) \cdot \Delta\theta \quad (3.16)$$

Aufgrund des  $\cot(\theta)$  Terms wird für  $\theta \rightarrow 90^\circ$  der Fehler in der Bestimmung der Gitterabstände  $\Delta d$  sehr klein [29]. Die in den Experimenten benutzten Substrate stammten alle aus derselben Charge; die Gitterkonstanten der Substrate können daher als identisch angenommen werden. Die Lage der Peaks eines Referenzsubstrats wurde ausgemessen. Bei allen untersuchten YBCO-Schichten wurde die Lage der Substratpeaks ebenfalls ausgemessen und die Differenz  $\Delta$  aus der Lage dieser Substratpeaks mit der Lage der Peaks des Referenzsubstrates bestimmt. Die Lage der YBCO-Filmpeaks wurde, um die Einbau- und apparativen Fehler zu kompensieren, mit dieser Differenz  $\Delta$  korrigiert. Ferner wurde der Gitterparameter an mehreren Reflexen eines Filmes bestimmt und der Mittelwert als c-Achsen Gitterparameter der Filme gewählt. Hochindizierten Reflexen wurde hierbei ein stärkeres Gewicht gegeben.

### 3.1.4 Das AFM

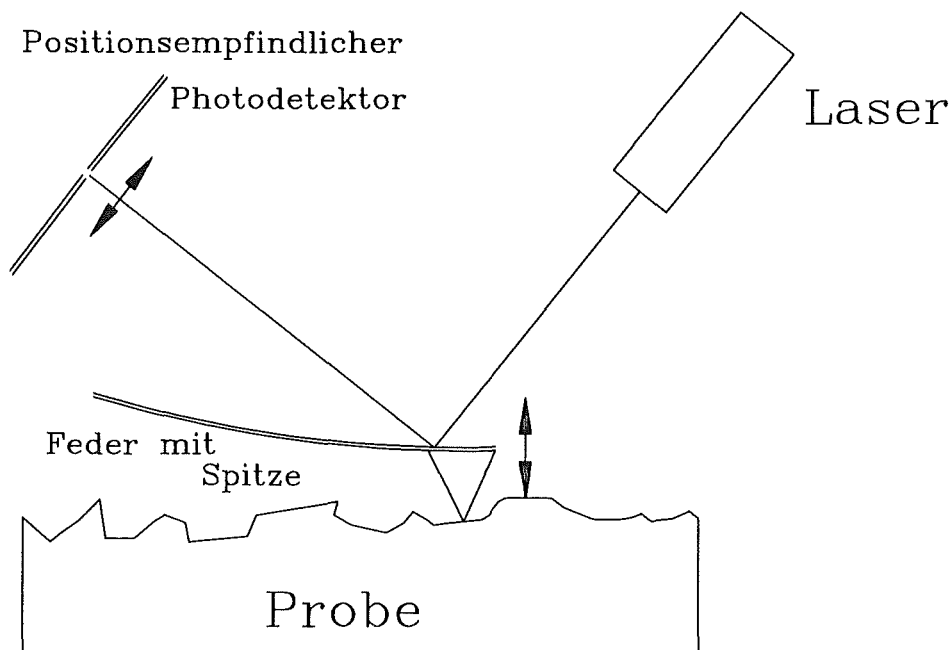


Abbildung 3.7: Schema eines AFM-Mikroskops. Die Spitze besteht aus einkristallinem Silizium.

Die Mikrostruktur der Probenoberfläche ist für die Anwendungsrelevanz der dünnen HTSL-Schichten von großer Bedeutung. Physikalische Größen, die von der Oberflächenmorphologie beeinflusst werden, wie der Oberflächenwiderstand und auch das Pinningverhalten, sind wichtige Kriterien für den späteren Einsatz in Bauelementen. Viele Gruppen untersuchen die Mikrostruktur dünner YBCO-Filme und wenden dabei verschiedenste Meßverfahren an: Rasterelektronenmikroskopie, Channeling, Röntgenografische Methoden, RHEED (in situ), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscope; AFM).

Aufnahmen sowohl der Film- als auch der Substratoberflächen wurden mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop angefertigt. Dieses Mikroskop erweitert den Auflösungsbereich über den des Rasterelektronenmikroskops hinaus und bietet die Möglichkeit, dreidimensionale Untersuchungen ohne langwierige und zerstörende Probenpräparationen durchzuführen. Das AFM ist das wichtigste Hilfsmittel bei der Bestimmung der Höhe von Ausscheidungen und bei der Untersuchung der Beschaffenheit der Substratoberfläche, wozu atomare Auflösung benötigt wird. Überdies bietet das AFM die Möglichkeit der Bestimmung der Oberflächenrauigkeit, deren Minimierung unter Beibehaltung guter supraleitender Eigenschaften ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit ist. Die Oberflächenrauigkeit ist definiert als:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |h_m - h_i| \quad (3.17)$$

- Ra : Oberflächenrauigkeit
- $h_m$  : Mittlere Höhe der Probe
- $h_i$  : Höhe eines Rasterpunktes

Das AFM hat gegenüber dem REM nicht nur den Vorteil der atomaren Auflösung, sondern es können auch isolierende Materialien, wie die in dieser Arbeit verwendeten Substrate  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{MgO}$ , untersucht werden.

Der laterale Rasterbereich beträgt  $0.1 \text{ nm} - 75 \mu\text{m}$ , und die Untersuchungen wurden mit direktem Zugang (d.h. an Luft) durchgeführt. Das AFM wurde im sogenannten Kontaktmodus betrieben. Eine sehr feine Spitze (meist pyramidal) wird über die Materialoberfläche geführt (siehe Abbildung 3.7). Dadurch, daß die Spitze atomardicht auf der Probenoberfläche aufliegt, ist eine sehr starke Wechselwirkung gegeben. Diese kann so stark sein, daß die AFM-Spitze die Oberfläche verändert. Wird die Spitze durch eine sich ändernde Wechselwirkungskraft ausgelenkt, so wird dies mittels eines Laserstrahl detektiert und bildlich dargestellt. Gemessen werden diese Kräfte über die vertikale Ausdehnung  $\Delta z$  einer sehr weichen Blattfeder, auf der die Meßspitze montiert ist. Unter der Annahme, daß die Federkonstante der Sonde unabhängig von den Einflüssen des Meßkontaktes, d.h. gleich der Federkonstanten  $k$  der freien, einseitig eingespannten Blattfeder ist, kann die lokale Kraft aus  $F=k \cdot \Delta z$  bestimmt werden.

### 3.1.5 Das Rasterelektronenmikroskop

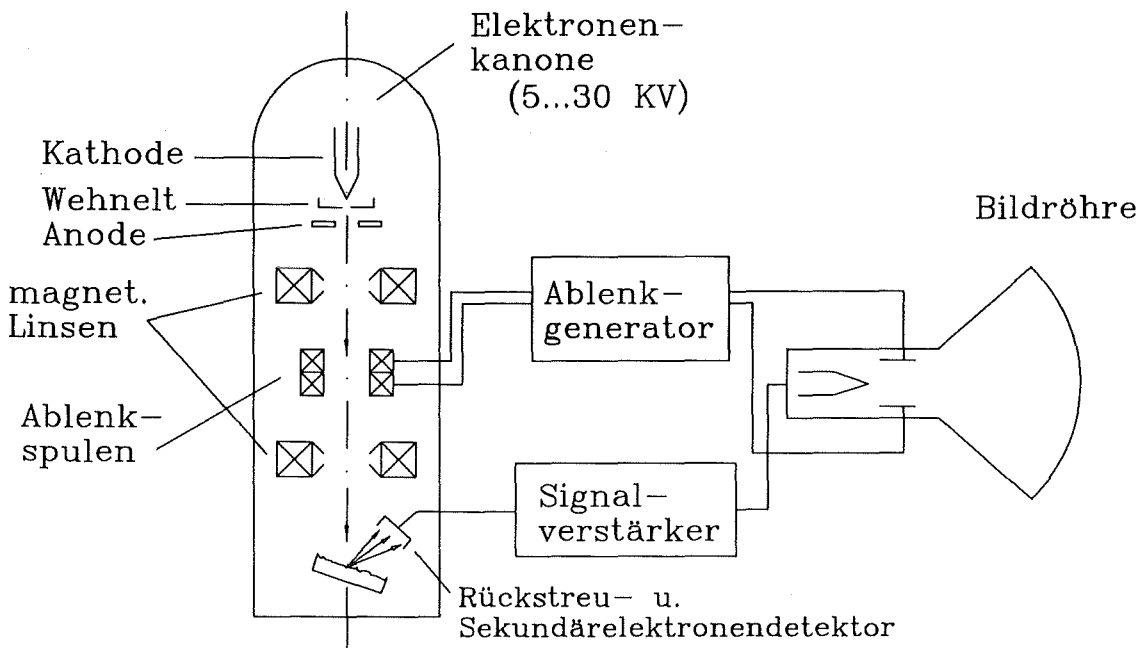


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Rasterelektronenmikroskops.

Für die Charakterisierung der Filmoberflächen wurde neben dem oben angeführten Kraftmikroskop (AFM) auch ein Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt. Das REM hat bei der Untersuchung von Oberflächenausscheidungen und Löchern gegenüber dem AFM den Vorteil, daß Artefakte, die z.B. durch die Form und Größe der AFM-Nadel bedingt sind, vermieden werden. Bei Aufnahmen mit einem REM handelt es sich nicht um Abbildungen im üblichen Sinne, sondern das Bild entsteht Punkt für Punkt. Ein sehr fein fokussierter Elektronenstrahl tastet die Probe zeilenweise ab, und die Sekundärelektronen der einzelnen Oberflächenpunkte werden registriert, das Signal verstärkt und zur Helligkeitssteuerung einer Fernsehbildröhre verwendet. Der Elektronenstrahl der Fernsehbildröhre wird synchron mit dem Abtaststrahl im Rasterelektronenmikroskop zeilenweise über den Leuchtschirm geführt (siehe Abbildung 3.8). Neben den Sekundärelektronen können auch der über die Probe abfließende Strom und die rückgestreuten Elektronen zum Bildaufbau genutzt werden. Das Rasterelektronenmikroskop zeichnet sich gegenüber der optischen Mikroskopie durch seine große Schärfentiefe aus, daher ist es besonders zur Untersuchung von rauen Oberflächen, wie sie bei HTSL-Filmen oft auftreten, geeignet. Strukturen, d.h. Helligkeitsunterschiede auf dem Fernsehbild, entstehen aber nicht nur aus topologischen Gründen (Sekundärelektronen von Oberflächenstellen, die zum Detektor hin geneigt sind, werden zu einem höheren Anteil detektiert als Sekundärelektronen, die von Oberflächenstellen emittiert werden, die vom Detektor weg geneigt sind). Auch Oberflächen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung weisen aufgrund verschiedener Se-



kundärelektronenoeffizienten Kontraste auf. Isolierende Stellen, z.B. Oxide, laden sich oft auf und erscheinen hell, weil sie negatives Potential (Potentialkontrast) haben. Oft entstehen Schwierigkeiten beim Unterscheiden zwischen Erhöhungen und Vertiefungen. Vergleiche mit AFM-Aufnahmen führen in solchen Fällen zur richtigen Interpretation.

## 3.2 Filmherstellung

Um der auf dem Gebiet der Deposition von HTSL üblichen Nomenklatur zu folgen, werden in dieser Arbeit die Begriffe *in situ* und *ex situ* für die Unterscheidung zwischen einerseits kristalliner Deposition und andererseits amorpher Deposition mit anschließender Nachkristallisation benutzt. Die in dieser Arbeit hergestellten Filme wurden ausschließlich *in situ* deponiert.

### 3.2.1 Die Kathodenzerstäubung

Es gibt verschiedenste Verfahren, wie z.B. Laserablation, Verdampfen, MOCVD und Sputtern, um dünne Filme herzustellen. Die Kathodenzerstäubung ist eines von ihnen. Zerstäubung<sup>7</sup> ist ein Prozeß, in dem ein festes Material durch einen Beschuß energetischer Teilchen abgetragen wird. Die Zerstäubung selbst kann entweder durch einen Teilchenbeschuß aus einer Ionenquelle oder durch einen Teilchenbeschuß, resultierend aus einer selbständigen Entladung, erfolgen. Diese von einem Materialblock (Target) abgetragenen Teilchen diffundieren, strömen oder bewegen sich ballistisch durch die Kammer, treffen teilweise auf einem Substrat auf und tragen so zu einem Filmwachstum bei. Die Art des Materialtransportes in der Kammer ist vom eingestellten Gesamtdruck abhängig.

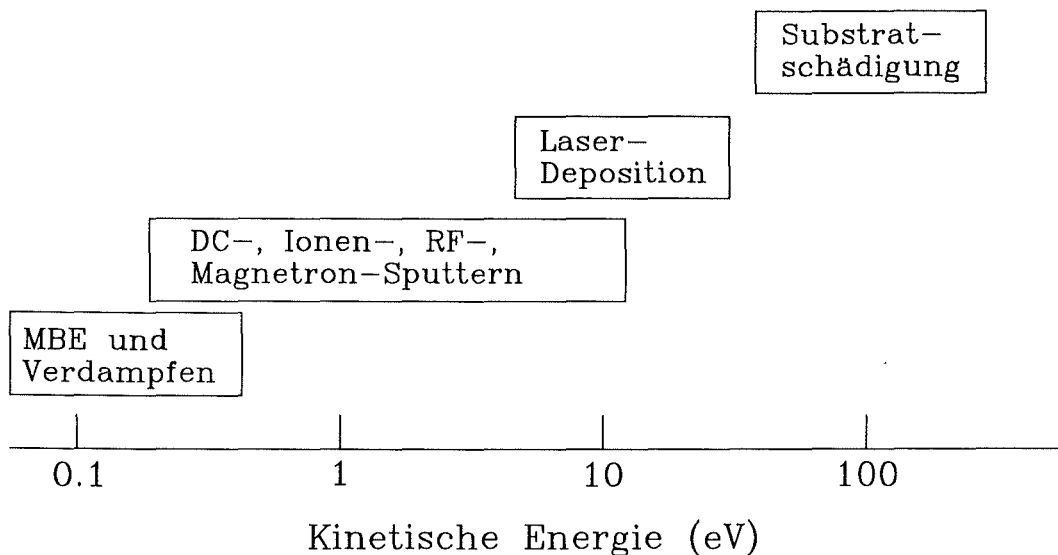


Abbildung 3.9: Die kinetische Energie der emittierten Teilchen für verschiedene Depositionstechniken.

Vor Beginn des Abscheideprozesses wird ein Kammerdruck von ( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{+1}$ ) mbar eingestellt. Zunächst befinden sich in dem Gas der Kammer neben neutralen Atomen oder Molekülen einige wenige positive und negative Ionen, die durch äußere

<sup>7</sup>Wird in der anglo-amerikanischen Literatur *sputtering* genannt.

Einflüsse, z.B. radioaktive Strahlen, erzeugt wurden. Die selbständige Gasentladung wird dann durch Anlegen einer Spannung zwischen Kathode (Target) und Anode (Kammerwände oder Substratheizung) gezündet. Damit sich ein Plasma ausbilden kann, muß der Abstand zwischen den Elektroden größer als die Dunkelraumausdehnung vor der Kathode sein. Infolge der hohen Raumladung positiver Ionen an der Grenzschicht zwischen Kathodendunkelraum und Plasma liegt nahezu die gesamte Spannung im Dunkelraumbereich an. Positive Ionen aus dem Plasma werden entlang dem Kathodenfall auf das Target zu beschleunigt und kurz vor dem Auftreffen neutralisiert, um je nach ihrer Primärenergie eine Stoßkaskade geringer Dichte oder eine Stoßkaskade hoher Dichte (Spike) auszulösen, in der stoßende Atome mehrfach an der Energieverteilung beteiligt sind.

Ein Teil der kinetischen Energie der einfallenden Ionen verteilt sich hierbei in einem begrenzten Volumen durch eine Folge quasielastischer Zweierstöße auf die Gitteratome. Ein Bruchteil der energetischen Rückstoßatome wird während der Entwicklung dieser Stoßkaskade zur Oberfläche zurückgestreut. Diese Atome können den Festkörper verlassen, wenn ihre Energie die Oberflächenbindungsenergie übersteigt. Die Anzahl der austretenden Atome stellt, auf das einfallende Ion bezogen, die Zerstäubungsausbeute dar. Die übrige Ionenenergie wird an die Targetelektronen abgegeben. Die herausgeschleuderten Teilchen haben eine mittlere Energie von 1-20 eV [39] und bestehen bis auf wichtige Ausnahmefälle, die im nächsten Abschnitt besprochen werden, zu mehr als 99.9% aus Neutralteilchen [40]. Wegen der geringen freien Weglänge von ca. 1 cm bei  $10^{-2}$  mbar [39] werden die energiereichen Teilchen, bevor sie auf das Substrat auftreffen, weitgehend thermalisiert.

Das abgesputterte Material besteht hauptsächlich aus Atomen [37], selten dagegen aus homo- oder heterogenen Clustern [38]. Meist werden bei der Kathodenzerstäubung Edelgase als Sputtergas verwendet. Bei der *reaktiven* Kathodenzerstäubung wird ein Reaktionsgas, z.B. Sauerstoff, dem Sputtergas beigemischt, falls dessen Einbau in den gewünschten Film erforderlich ist.

Durch den Ionenbeschub werden neben Atomen auch Sekundärelektronen aus dem Target herausgelöst. Die Anzahl der bei dem Einfall eines positiven Sputterions ( $O^+$  oder  $Ar^+$ ) aus dem Target herausgelösten Sekundärelektronen ist durch den Sekundärelektronenkoeffizienten  $\gamma$  definiert. Die Sekundärelektronen werden im Kathodenfall beschleunigt und erzeugen durch Stoßionisation Ion-Elektron Paare, die zur Erhaltung der Plasmasäule notwendig sind. Ist der Sekundärelektronenkoeffizient zu klein, so kann die Plasmaentladung nicht aufrechterhalten werden. Durch Erhöhung der Kathodenspannung und damit Erhöhung der Energie der einfallenden Ionen kann der Wert von  $\gamma$  so eingestellt werden, daß genügend Ion-Elektron Paare erzeugt werden.

Der Betrag von  $\gamma$  ist bei konstanter Kathodenspannung zum einen durch die Austrittsarbeit der verwendeten metallischen Sputtertargets gegeben. Eine Abnahme der Austrittsarbeit erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von der Fermikante in das Vakuum übergeht und erhöht somit auch den Sekundärelektronenkoeffizienten [31].

Zum anderen ist der Sekundärelektronenkoeffizient im allgemeinen stark abhängig von der Beschaffenheit der Targetoberfläche<sup>8</sup> sowie dem Grad der Oberflächenkontaminierung. Eine mit Sauerstoff bedeckte Metalloberfläche hat z.B. einen höheren Sekundärelektronenkoeffizienten als eine gereinigte Oberfläche [33]. Die *reaktive* Herstellung des HTSL-YBCO hat somit bei der Verwendung von Legierungstargets den Vorteil, daß der erhöhte Sekundärelektronenkoeffizient eine gewisse Reduzierung der Kathodenspannung bewirkt.

Plasmen, die für die Herstellung dünner Filme benutzt werden, sind oft *kalte Plasmen*. Die Glimmentladung findet bei Drücken im Bereich von  $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{+1}$  mbar statt, die Elektronenenergie beträgt 1-20 eV und die Elektronendichte  $n \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Der Ionisierungsgrad beträgt  $\alpha \approx 10^{-4}$  [45], wobei  $\alpha$  definiert ist durch:

$$\alpha = \frac{n_{A^+}}{n_A + n_{A^+}} \quad (3.18)$$

$n_{A^+}$  : Anzahl der ionisierten Atome  
 $n_A$  : Anzahl der neutralen Atome

Das Plasma besteht daher hauptsächlich aus neutralen, aber angeregten Atomen. Dennoch tritt bei der Herstellung von dünnen YBCO-Filmen durch Sputtern das Problem eines hochenergetischen Beschusses der Schicht von Ionen auf, der im folgenden Abschnitt behandelt wird.

### 3.2.2 Probleme bei der Zerstäubung von Oxiden

#### Wahl der Targetgeometrie

Bei der Zerstäubung oxidischer Oberflächen ist ein Großteil der abgesputterten Teilchen nicht mehr neutral, sondern negativ geladen. Während des Sputterprozesses mit planaren Targets ist das Substrat somit einem Bombardement hochenergetischer Teilchen ausgesetzt. Zu diesen zählen negative Ionen der Targetatome, aber auch negative Ionen der Sauerstoffatome ( $O^-$ ,  $O_2^-$ ) [30, 42]. Dies ist ein vom Sputtern von Oxiden bekanntes Phänomen [41]. Die negativen Ionen werden entlang des elektrischen Feldes, das senkrecht zur Targetoberfläche gerichtet ist, beschleunigt und fliegen dann mit konstanter Geschwindigkeit weiter, bis sie durch Stöße mit anderen Gasatomen abgebremst werden.

Negativer Ionenbeschuss kann in Apparaturen mit planaren Sputtertargets zu Abweichungen in der Filmzusammensetzung und zu Gitterdefekten während des Wachstums führen. Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Ionenbeschuss am Substratort herabzu-

<sup>8</sup>Falls das Targetmaterial aus einem Einkristall besteht, wirkt sich die Kristallorientierung [32] auf den Sekundärelektronenkoeffizienten aus.

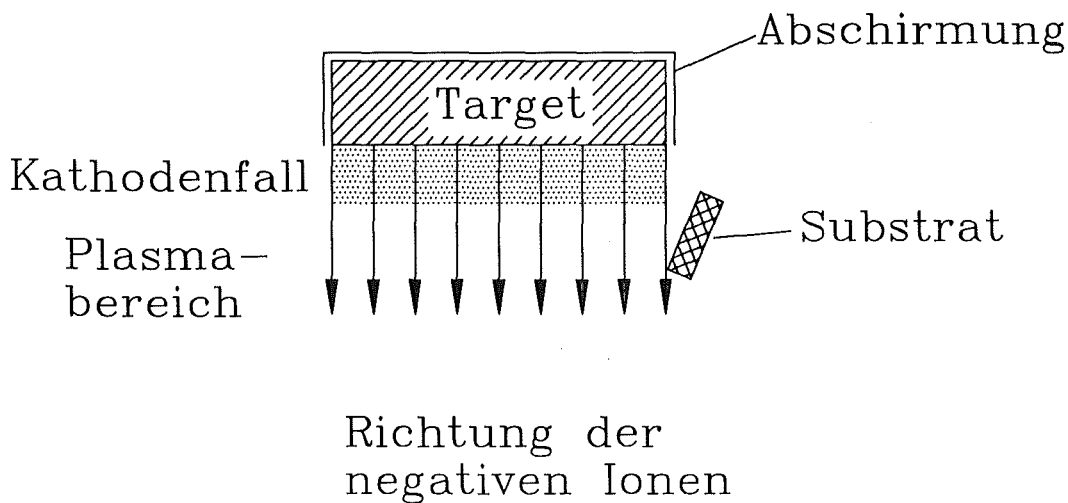


Abbildung 3.10: Schema der Richtungsverteilung negativer Ionen. Die Ionen werden im Kathodenfallraum beschleunigt und bewegen sich dann im Plasma weiter. Das Substrat ist außerhalb des Beschußbereiches positioniert und, um eine möglichst hohe Depositionsrates zu erzielen, ist es zur Targetoberfläche hin geneigt.

setzen. Ein Weg ist die Reduzierung der mittleren freien Weglänge der Sauerstoffionen durch eine Erhöhung des Gesamtdruckes, was jedoch zu einer starken Verringerung der Depositionsrates führt (beim Hochdruckputtern beträgt der Gesamtdruck  $P_{\text{tot}} = 2 - 4$  mbar und die Depositionsrates ca.  $0.2 \text{ \AA/s}$ ). Ein anderer Weg ist das Montieren der Substrate seitlich der planaren Sputtertargets, wo sie keinem negativen Ionenbeschuß ausgesetzt sind (siehe Abbildung 3.10). Auch hier kommt es zu einer Reduktion der Depositionsrates. Verwendet man jedoch ein zylindrisches Target, montiert das Substrat senkrecht zur Zylinderachse und erzeugt unter Zuhilfenahme eines Magnetfeldes einen Plasmaring in diesem Zylinder, so ist aufgrund der Geometrie die Bombardierungsrate bei gleichzeitig hoher Depositionsrates klein. Dieser Effekt wird durch die Geometrie des Invertierten Zylindermagnetrons (IZM), welches in der KfK entwickelt wurde, ausgenutzt.

### Kathodenspannung

Ein weiterer wichtiger Punkt zur Vermeidung des Substratbeschusses durch hochenergetische Teilchen ist das Sputtern mit möglichst kleinen Spannungen. Teilchen mit hoher kinetischer Energie wirken sich, falls sie auf die Probe treffen, schädlich auf das Filmwachstum aus. Aus diesem Grunde wird für den Zerstäubungsprozeß eine möglichst niedrige Kathodenspannung angestrebt.

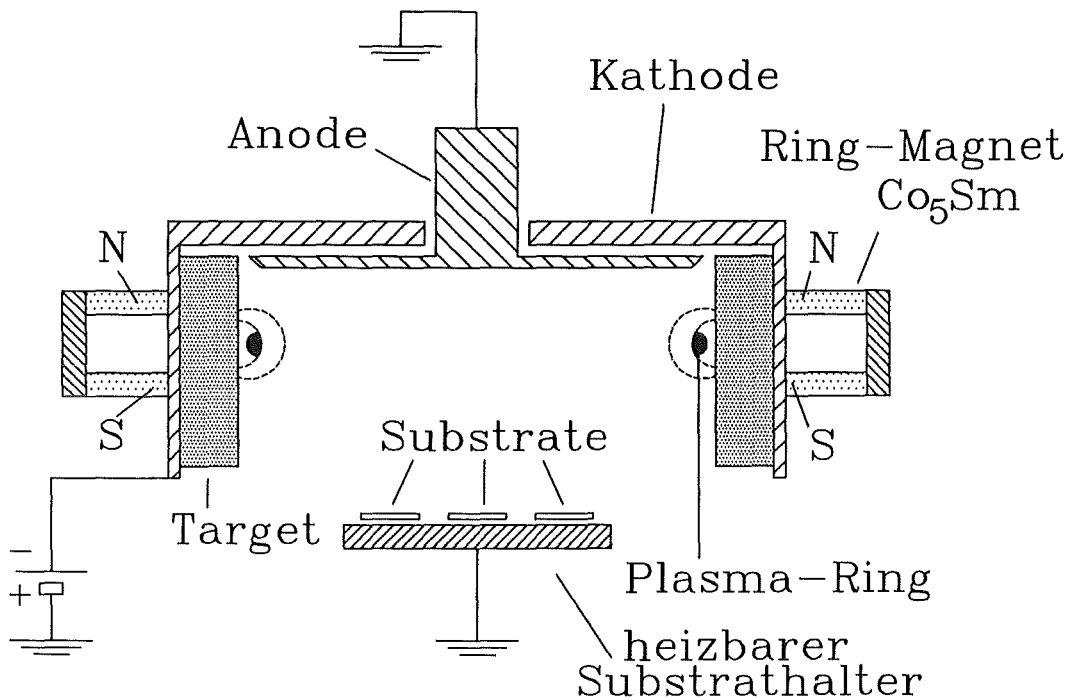


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Invertierten Zylindermagnetrons.

Drei Parameter bestimmen die Kathodenspannung:

- Gesamtdruck
- Sekundärelektronenkoeffizient
- Einsatz von Magnetfeldern

Zum einen ist die Kathodenspannung vom Gesamtdruck in der Kammer abhängig. Falls der Gasdruck in der Kammer klein ist, d.h. die mittlere freie Weglänge der Elektronen  $\lambda_e$  groß ist, erreichen die Elektronen die Anode, ohne vorher die für die Aufrechterhaltung der Entladung nötigen positiven Ionen durch Stöße erzeugt zu haben. In diesem Fall muß für die Aufrechterhaltung der Entladung die Spannung erhöht werden. Elektronen, die durch den Stoß mit Gasteilchen kinetische Energie verloren haben, werden so, bevor sie auf die Anode auftreffen, auf die Energie beschleunigt, die für die Ionisation eines Ar-Atoms notwendig ist. Hohe Drücke, d.h. kleine freie Weglängen der Elektronen im Vergleich zum Abstand Kathode-Anode führen daher zu einer Absenkung der Kathodenspannung. Ist der Kammerdruck jedoch zu hoch, können die Elektronen aufgrund der kleinen freien Weglänge nicht genug kinetische Energie aus dem elektrischen Feld gewinnen, um Gasmoleküle zu ionisieren; falls die Kathodenspannung nicht erhöht wird, erlischt auch in diesem Fall die Glimmentladung. In dieser Arbeit wurde Kathodenzerstäubung ohne den Einsatz

von Magneten in einem Druckbereich von  $P = (2 - 6) \cdot 10^{-1}$  mbar durchgeführt. Kathodenzerstäubung unter Einsatz von Magneten wurde vorwiegend in dem Druckbereich von  $P = (2 - 7) \cdot 10^{-2}$  mbar durchgeführt. Diese Druckparameter stellen einen Kompromiß zwischen möglichst starker Stoßthermalisierung der energiereichen Teilchen aufgrund eines hohen Kammerdruckes und einer möglichst hohen Depositionsrate, erzielt durch einen möglichst niedrigen Kammerdruck, dar.

Der Sekundärelektronenkoeffizient muß eine gewisse Größe haben, damit die Plasmasäule für einen gegebenen Strom erhalten bleibt. Ist der Sekundärelektronenkoeffizient des Targetmaterials sehr hoch, so werden während des Auftreffens von Sputterionen auf die Targetoberfläche viele Sekundärelektronen ausgelöst. Aufgrund des erhöhten Stromes geladener Teilchen bewirkt ein hoher Sekundärelektronenkoeffizient eine Senkung der Kathodenspannung bei konstanter Sputterleistung.

Der dritte Parameter, der die Kathodenspannung stark beeinflusst, ist das Magnetfeld. Durch Montieren von  $\text{Co}_5\text{Sm}$  Magneten an den Sputterkathodeneinheiten werden Magnetfelder mit einer Feldkomponente parallel zur Targetoberfläche erzeugt (siehe Abbildung 3.11). Gemäß der Lorentz Regel werden die aus dem Target austretenden Elektronen abgelenkt und auf Rosettenbahnen entlang der Targetoberfläche geführt. Der Einsatz von Magneten erhöht die Stoßfrequenz zwischen Elektronen und Gasatomen in unmittelbarer Nähe der Targetoberfläche, führt so zu einer besseren Ausnutzung der Sekundärelektronen und kann daher kleinere  $\gamma$  und somit kleinere Spannungen zulassen.

### Reflexion von energetischen Teilchen

Die Zerstäubung ist nicht der einzige physikalische Prozeß, der bei dem Einfall energiereicher Teilchen auf das Sputtertarget stattfindet. Auftreffenden Ionen können auch als Neutralteilchen reflektiert werden (siehe Abbildung 3.12).

Nur die Einstellung hoher Sputterdrücke oder niedriger Spannungen kann den Beschuß durch energetische Neutralteilchen reduzieren. Da reflektierte Argonatome neutral sind, werden sie nicht entlang der elektrischen Feldlinien senkrecht zur Targetoberfläche beschleunigt. Vielmehr werden die energetischen neutralen Ar-Atome aus dem Innenraum des zylindrischen Targets herausreflektiert. Der in einiger Entfernung vom Target wachsende YBaCuO-Film ist diesem Beschuß ausgesetzt.

### 3.2.3 Die Drei-Kathoden-Sputterapparatur

Oft wird festgestellt, daß die Filmzusammensetzung stark von der Targetzusammensetzung abweicht [43, 44]. Um aber u.a. die Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von YBCO-Filmen vom Angebot der Elemente Yttrium, Barium und Kupfer während des Depositionsprozesses systematisch zu untersuchen, wurde die Drei-Kathoden-Sputteranlage aufgebaut. Es gab schon früher Bestrebungen und Ansätze, YBCO-Schichten mit Multikathoden-Sputteranlagen herzustellen, so z.B. von K-Y. Yang [46],

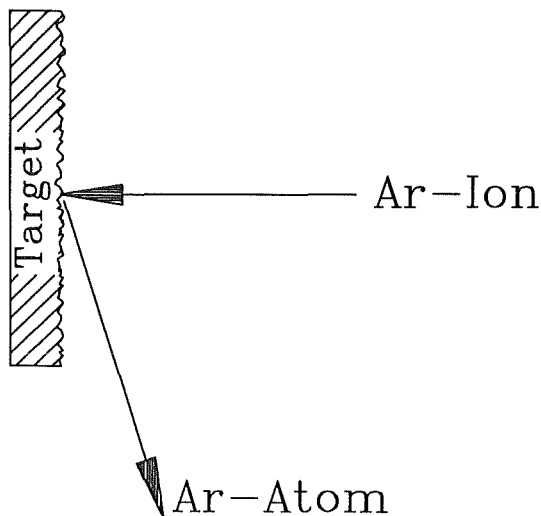


Abbildung 3.12: Reflexion eines positiv geladenen Ar-Atoms an der Targetoberfläche. Während des Reflexionsprozesses wird das Ion neutralisiert. Der Einfallswinkel des Ar-Ions ist senkrecht zur makroskopischen Targetoberfläche. Die mikroskopische Oberflächenbeschaffenheit des Target bestimmt den Ausfallswinkel des Neutralteilchens.

Kazuo Hirata [47], L.H. Allen [48], K. Kuroda [49], K.Char [50]. Die Schichten obiger Gruppen wiesen jedoch ein  $T_c$  nicht über 80 Kelvin auf. Damit waren sie nicht als Bauelemente im Bereich des flüssigen Stickstoffs einsetzbar. Ferner war bei der Verwendung von rein metallischen Targets entweder eine Sauerstoffdruckstufe zwischen Targets und Substrat oder eine Nachbehandlung der Proben bei hohen Temperaturen nötig. Andere Gruppen, die statt der Sputtertechnik eine Aufdampftechnik (Elektronenstrahlverdampfung oder MBE) anwenden, haben, da der Arbeitsbereich der Quellen in einem Druckbereich von  $P \leq 10^{-4}$  mbar liegt, der Film aber während des in situ Wachstums einen Mindestdruck von  $P_{O_2} = 10^{-2}$  mbar benötigt, das Problem der Konzeption einer Druckstufe sowie das einer präzisen Ratenkontrolle mit Feed-Back Elektronik. Der Vorteil der in dieser Arbeit aufgebauten Drei-Kathoden-Sputteranlage mit Legierungstargets ist, daß weder eine Sauerstoffdruckstufe noch eine komplizierte Ratenregelungselektronik notwendig ist. Im folgenden wird der Aufbau der Anlage detailliert beschrieben.

### Konzeptioneller Aufbau der Drei-Kathoden-Sputterapparatur

Die Sputterapparatur (Abbildung 3.13) besteht aus der Hauptkammer mit drei Sputterkathoden für die Deposition sowie der Vorkammer für die Sauerstoffbeladung der Schichten. Die Sputterkathodeneinheiten sind mit metallischen YCu-, BaCu- und Cu-Targets ausgestattet. Sie sind so fixiert, daß ihre Längsachsen auf einen gemeinsamen Punkt in der Mitte der Hauptkammer gerichtet sind. Mit Hilfe von Distanzringen können die Kathodeneinheiten entlang ihrer Längsachse verschoben und somit der Target-Substrat Abstand variiert werden. Der geringste Abstand ist durch



Berührung der Sputterköpfe gegeben. Speziell entwickelte Kathodeneinheiten<sup>9</sup> mit einem Außendurchmesser von nur  $D=62$  mm ermöglichen einen kleineren Target-Substrat-Abstand, als es mit herkömmlichen IZMs ( $D=93$  mm) in dieser zentrosymmetrischen Anordnung möglich ist. Der Winkel der Sputterkathoden zueinander ist mit den neuentwickelten Kathodeneinheiten zwar veränderbar, wurde aber, um die Anzahl der Parameter zu verringern, konstant gehalten.

Abbildung 3.14 zeigt eine Skizze der von J. Reiner entwickelten und in dieser Arbeit erstmals getesteten Sputterkathoden. Die Kathoden sind derart konzipiert, daß die bisher verwendeten zylindrischen Targets mit den Abmessungen  $h=25$  mm,  $D=50$  mm und  $d=5$  mm auch in dieser Sputterkathode einsetzbar sind. Von großem Vorteil ist, daß für einen Targetwechsel nicht wie bisher die Sputterkathode zerlegt werden muß, sondern lediglich das Kathodenblech entfernt und eine das Target fixierende Schraube gelöst werden muß. Auch Magnete können an der Außenwand der Kanone angebracht werden und ermöglichen somit einen Betrieb als Magnetron. Stützisolatoren dienen der Isolierung von Bereichen, die auf unterschiedlichem Potential liegen. Vitonringe in Verbindung mit keramischen Ringen haben sowohl isolierende als auch dichtende Funktionen. Aufgrund der großen Wärmeentwicklung während des Sputterprozesses ist eine Kühlung der Kathode und der Anode erforderlich.

Ein Plattenventil trennt Haupt- und Vorkammer voneinander. Die Substratheizung ist an einer magnetisch gelagerten Schiebedrehdurchführung angebracht und kann so zwischen Haupt- und Vorkammer verschoben werden. Die Substratheizung wird resistiv geheizt, hat einen Durchmesser von 30 mm und ermöglicht die Deposition auf mehreren Substraten gleichzeitig. Inconeldraht, der spiralförmig aufgewickelt und in BN-Pulver eingebettet ist, wird mit Hilfe eines Schraubverschlusses fest gegen die Unterseite der Heizplatte gepreßt. So können Substrattemperaturen von bis zu  $860$  °C erreicht werden. Durch die Wahl der Position der Substratheizung in bezug auf die Kathodeneinheiten läßt sich das Verhältnis des Ba/Y-Materialzufflusses regeln. Ein weiterer Parameter, der die Einstellung des Materialzufflusses gestattet, ist die Sputterleistung. Sie wird an den Hochspannungsversorgungen der Sputterquellen reproduzierbar und individuell eingestellt. Um eine homogene Kupferdeposition in einem räumlich weiten Bereich zu gewährleisten, befindet sich die Kathodeneinheit mit dem Kupfertarget in großer Distanz von der Substratheizung (siehe Bild 3.13).

---

<sup>9</sup>Von J. Reiner am INFP entwickelt.

# Depositionskammer

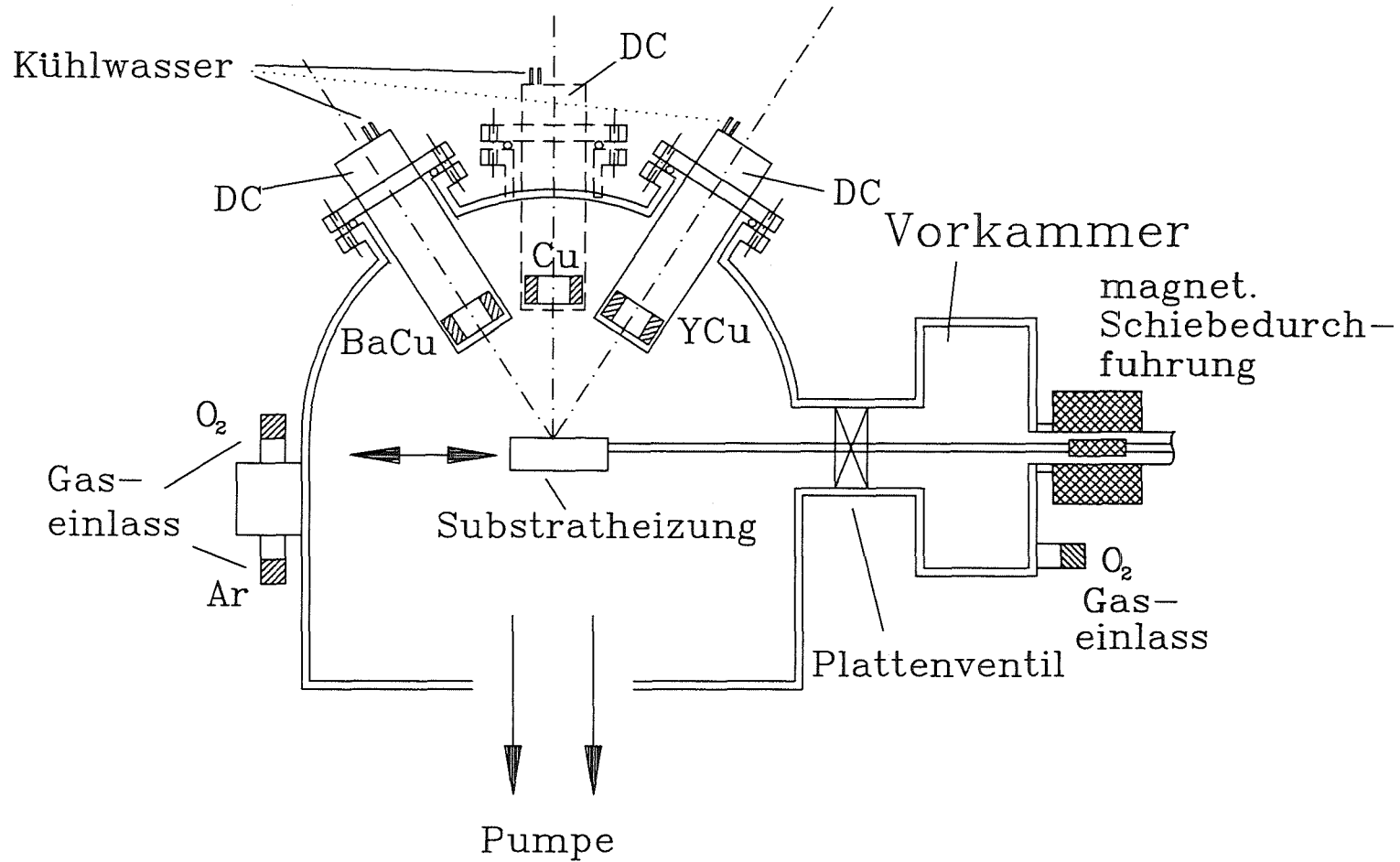


Abbildung 3.13: Skizze der Mehrkathoden-Sputteranlage.

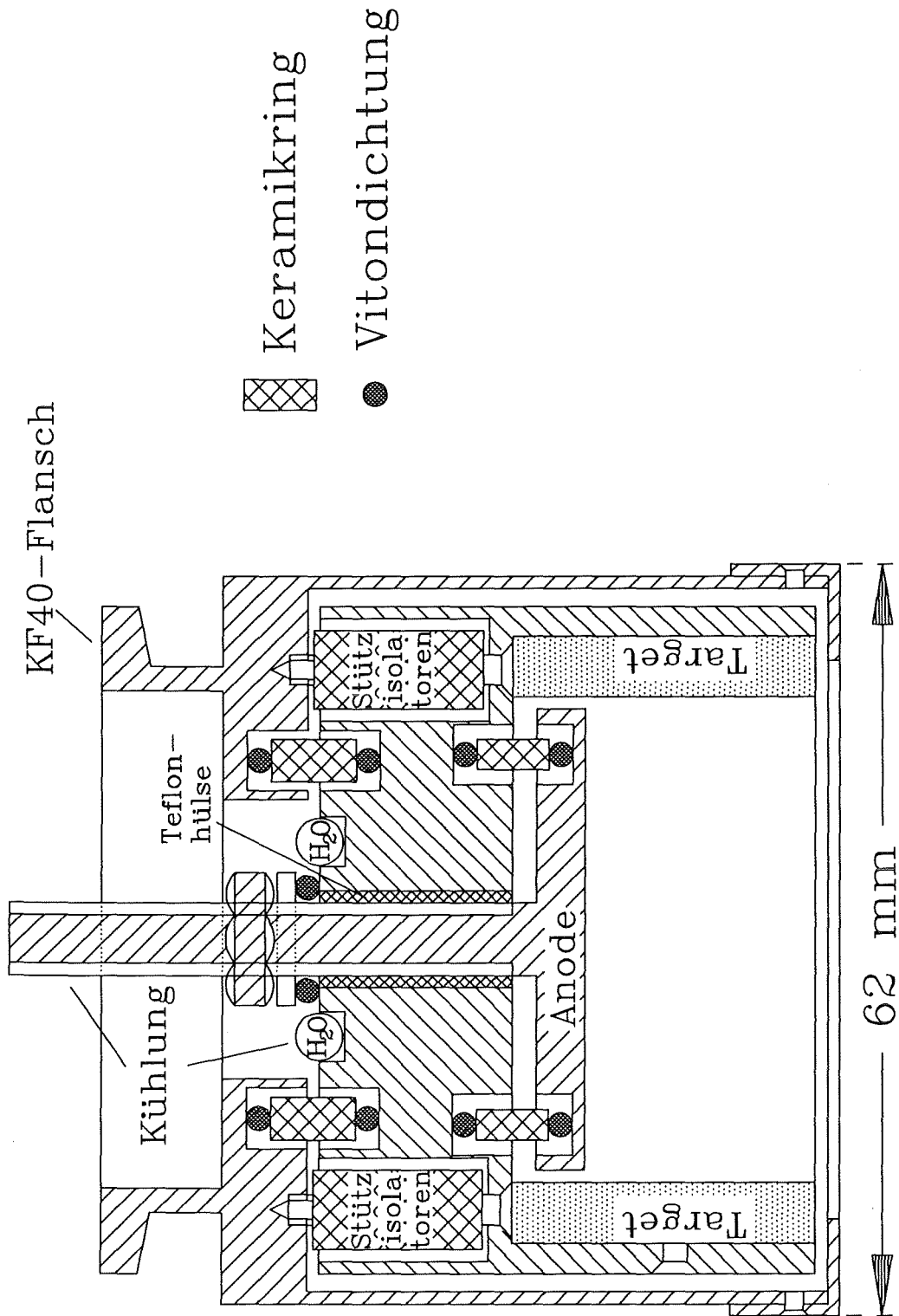


Abbildung 3.14: Skizze der neuentwickelten Sputterkathoden mit reduziertem Außendurchmesser.

Die Substrate wurden mit Leitsilber auf der Heizplatte aufgeklebt. Ein Abschirmblech bedeckte den übrigen Bereich der Heizeroberfläche. Damit das im Leitsilber enthaltene Lösungsmittel verdampft, wurde die Heizplatte bei offener Vorkammer auf 200 °C aufgeheizt und anschließend bei einem Enddruck von  $P = 10^{-4}$  mbar auf die Depositionstemperatur geregelt. Mit einem Ni/CrNi-Thermoelement, das in der Heizplatte fixiert war, wurde die Depositionstemperatur gemessen und über einen Eurotherm-Regler und eine Lambda Stromversorgung konstant gehalten. Kontrollmessungen der Temperatur in den Substraten selbst<sup>10</sup> ergaben eine Abweichung um  $\pm 10^\circ$  Celsius zwischen Substrat und gemessener Heizertemperatur. Überdies wurde die Depositionstemperatur mit einem Pyrometer überprüft.

Der Rezipient wird über eine Turbomolekularpumpe und eine zweistufige Drehschieberpumpe evakuiert und hat einen Enddruck von  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die Druckkontrolle geschieht über Pirani- und Penning-Meßröhren. Deponiert wurde in einem Druckbereich von  $4 \cdot 10^{-2}$  bis  $6 \cdot 10^{-1}$  mbar.

In dieser Arbeit kam es auf eine sehr genaue Bestimmung und Regelung der Materialzusammensetzung der Filme an. Nachdem die Schichtzusammensetzung auf den einzelnen Kammerpositionen an Saphir-Referenzproben bestimmt worden war, konnte man reproduzierbar Serien fahren, denn die Sputterrate ist zum einen durch die Partialdrücke in der Kammer und zum anderen, wie sich in dieser Arbeit zeigte, durch die Spannung, die an den einzelnen Kathodeneinheiten anliegt, und den Strom eindeutig bestimmt.

### Technische Probleme bei der Kathodenzerstäubung mit und ohne Magnete

Bei der Verwendung von Magneten an den Kathodeneinheiten kommt es zu Überlagerungen der einzelnen Magnetfelder der Sputterköpfe untereinander. Dies wirkt sich störend auf die Ausbildung des für IZMs typischen Plasmaringes auf der Targetoberfläche aus. Überdies brennt das Plasma nur auf einem ca. 10 mm breiten ringförmigen Bereich des Targets, so daß die gesamte Targethöhe von 25 mm nicht ausgenutzt wird und das Target daher bei hohen Sputterleistungen eine nur kurze Lebensdauer aufweist. Eine Möglichkeit, diese Probleme zu lösen, ist das Sputtern ohne Magnete. Folgende Punkte sind hierbei jedoch zu beachten:

- Hot Spots können aufgrund des fehlenden Magnetfeldes leichter auftreten. Unter einem Hot Spot versteht man hierbei das Zusammenziehen des Plasmaringes auf einen kleinen lokalen Targetpunkt. Die Ursache hierfür liegt in einer lokalen Temperaturerhöhung des Targets. Dies führt zu einer erhöhten Sekundärelektronenemission. Die zusätzlich emittierten Elektronen führen zu einer verstärkten Ionisation von Sputtergasatomen oberhalb des erwärmten Targetoberflächenpunktes. Die positiv geladenen Sputtergasatome treffen nun auf diesen Oberflächenpunkt, heizen ihn durch den Sputterprozeß weiter auf und erhöhen hierdurch wieder den Sekundärelektronenkoeffizienten. Dieser Effekt setzt sich fort,

<sup>10</sup>In 1 mm dicken Substraten wurden  $\varnothing=0.5$  mm weite und 3 mm tiefe Sacklöcher geätzt und Ni/CrNi-Thermoelemente dort eingesteckt.

bis das Targetmaterial so heiß wird, daß es lokal abdampft. Im Extremfall von Kathodenbrennflecken wirkt das Magnetfeld des Elektronen- und Ionenstroms fokussierend auf den Ladungsstrom zurück, sodaß die Plasmaerscheinung stark lokal konzentriert beobachtet werden kann. Hot Spots können zum einen durch Senkung des Gesamtdruckes vermieden werden. Sputtergasatome werden dann nicht mehr in unmittelbarer Nähe der Targetoberfläche ionisiert. Zum anderen kann man Hot Spots durch den Einsatz von Magneten verhindern. Beim Magnetronputtern zwingt ein Magnetfeld die Elektronen auf Rosettenbahnen entlang der Targetoberfläche und wirkt somit delokalisierend auf Stellen erhöhter Elektronenkonzentration.

Hot Spots treten vorwiegend bei den Ba-haltigen Legierungstargets auf. Sie können nur durch Senkung des Gesamtdruckes oder Sputtern mit sehr kleiner Leistung vermieden werden.

- Die Plasmaentladung der Kupferkathode brennt ohne Magnet nur bei Drücken oberhalb  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar. Reines Kupfer hat zwar einen hohen Sputterkoeffizienten, im Vergleich zu allen anderen verwendeten Targetmaterialien aber nur einen sehr kleinen Sekundärelektronenkoeffizienten; d.h. für die Zündung der Cu-Kathode sind hohe Drücke nötig. Um die Cu-Kathode trotz ihres kleinen Sekundärelektronenkoeffizienten mit einer niedrigen Kathodenspannung zu betreiben, wurden für den Druckbereich kleiner als  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar Magnete an die Cu-Kathodeneinheit montiert.

### Die Sputtertargets

Als Sputtertargets wurden sowohl die reinen Metalle Yttrium (Y), Barium (Ba) und Kupfer (Cu) als auch Yttrium-Kupfer und Barium-Kupfer-Legierungstargets verwendet. Geliefert wurden diese Targets als Sonderanfertigungen von der Firma SAES Getters. Der Sputterprozeß stellt, damit die Übereinstimmung in der Zusammensetzung von Targetmaterial und dem deponierten Film gewährleistet ist, Anforderungen an die Beschaffenheit des Targets. Falls das Target Körner unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist, kommt es zu Schwankungen des Materialangebotes während des Wachstums der Filme. Wichtig ist daher, daß es sich bei den Targets um homogene Legierungen und nicht um einfache Gemische der Ausgangsstoffe handelt. Nach Angaben von SAES Getters ist dies bei folgenden Zusammensetzungen möglich:  $Y_1Cu_1$ ,  $Y_2Cu_1$ ,  $Y_3Cu_1$ ,  $Y_1Cu_3$ ,  $Ba_1Cu_1$ ,  $Ba_2Cu_1$  und  $Ba_2Cu_3$ . Die Targets sind alle zylindergeometrisch, der Innendurchmesser beträgt 40 mm, der Außendurchmesser 50 mm und die Höhe 25 mm.

Die beiden Metalle Yttrium und Barium konnten trotz rascher Oxidation der Targetoberfläche DC-gesputtert werden. Mit einem Yttrium- und einem BaCu-Legierungstarget wurden resistiv gemessene Sprungtemperaturen von  $T_c=89$  K auf  $LaAlO_3$ -Substraten bei Depositionstemperaturen von  $825$  °C und einem Sauerstoffpartialdruck von  $3 \cdot 10^{-1}$  mbar erzielt. Als nachteilig für die Oberflächenbeschaffenheit der  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filme erwiesen sich jedoch kleine Oxidcluster auf dem Barium- und

dem Yttrium-Sputtertarget.

	Reinheit	Schmelzpunkt	Austrittsarbeit
$Y_1Cu_1$	99.9%	935 °C	–
$Ba_1Cu_1$	99.8%	570 °C	–
Yttrium	99.9%	1523 °C	3.1 eV
Barium	99.8%	725 °C	2.51 eV
Kupfer	99.99%	1083 °C	4.39 eV

Tabelle 3.1: Daten der Ausgangsmaterialien. Die Ba-haltigen Targets enthalten als Hauptverunreinigung ca. 1000 ppm Sr, ca. 1000 ppm Ca sowie Mg, Na, K und Fe in der Größenordnung einiger ppm. Das  $Y_1Ba_1$ -Target enthält Spuren von Er-, Dy-, Nd-, Gd-, Ho-, Al-, Ca-, Fe-, Pb- und Si-Verunreinigungen ( $\approx 10$  ppm).

Durch den Zusatz von  $O_2$  zum Ar-Sputtergas oxidierte die Targetoberflächen auch bei hohen Sputterleistungen. Winzige Bariumoxid-Cluster lösten sich mit einem weiß leuchtenden Funken vom Target. Die abgelösten Cluster wurden nicht nur aus der Kathodeneinheit herausgeschleudert, sondern einige trafen auch das zylindrische Target an einer weiteren Stelle, an der erneut Cluster herausgelöst wurden. Ein Teil dieser Cluster lagerte sich auf der Filmoberfläche an, was an diesen Stellen zu einer nicht stöchiometrischen Zusammensetzung und zu Strukturierungsschwierigkeiten führte. Um die Funkenbildung zu vermeiden, wurde dem Yttrium- und dem Barium-Target von der Firma SAES Getters Kupfer beilegiert. Das Kupfertarget selbst wurde nicht ausgetauscht, da dessen Plasma gleichmäßig und ohne spontane Funkenbildung brannte.

### 3.2.4 Die Depositionsrate

Um den Gradienten in der Schichtzusammensetzung über die Probe hinweg möglichst klein zu halten, ist ein Mindestabstand zwischen Target und Substrat notwendig. Eine weitere Bedingung, die den Target-Substrat-Abstand bestimmt, ist dadurch gegeben, daß das aus den Kathodeneinheiten austretende Sputterplasma nicht bis in die unmittelbare Nähe des Substrates reichen sollte. Die Depositionsrate der YBCO-Filme betrug je nach Gesamtdruck des Sputtergases und Substrat-Target-Abstand 0.08 – 0.5 Å/s. Um die Depositionszeit kurz zu halten, wurde mit der jeweils höchstmöglichen Leistung gesputtert. Die Depositionszeit betrug 45 – 180 min, so daß die Filme eine Dicke im Bereich von 50 – 200 nm aufwiesen.

### 3.2.5 Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung und der Stickingkoeffizient

Die direkte Bestimmung der integralen Schichtzusammensetzung<sup>11</sup> von YBCO-Filmen auf  $\text{LaAlO}_3$  Substraten ist diffizil und mit einem großen Fehler behaftet. Die Ursache hierfür ist die Überlappung des La-Substratpeaks mit dem Ba-, bzw. bei dicken Filmen mit dem Y-, Filmpeak im RBS-Spektrum. Eine genaue Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurde durch RBS-Messungen an Saphir- und MgO-Referenzproben durchgeführt. Die Referenzproben sind unter gleichen Depositionsbedingungen wie die Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$ , aber bei ausgeschalteter Substratheizung, nachträglich hergestellt worden. Der Al-RBS-Peak des Saphirs und der MgO-RBS-Peak liegen bei kleinen Energien, so daß ein Überlapp der Substratpeaks mit den Filmpeaks nur bei extrem dicken Schichten stattfindet. Auf den Referenzproben wurden bei ausgeschalteter Substratheizung ca. 80 Å dicke YBCO-Schichten deponiert und deren Zusammensetzung und genaue Dicke ermittelt. Für  $T_{\text{sub}} = 20 \text{ °C}$  wurde angenommen, sämtliches von den Kathoden ankommende Material bleibe auf den Proben haften, d.h. es wurde ein Stickingkoeffizient von eins angenommen. Falls der Stickingkoeffizient im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis  $\approx 800 \text{ °C}$  temperaturunabhängig ist, so darf die an Referenzproben unter Sputterbedingungen bestimmte Schichtzusammensetzung auch bei den bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ °C}$  auf  $\text{LaAlO}_3$  deponierten Schichten angenommen werden. Die Temperaturunabhängigkeit des Stickingkoeffizienten in einer Ar/O<sub>2</sub>-Sputteratmosphäre wurde überprüft, indem bei unterschiedlichen Materialzuflüssen YBCO auf MgO-Substrate bei  $T_{\text{sub}}=20 \text{ °C}$  und  $T_{\text{sub}}=830 \text{ °C}$  deponiert und die Schichtzusammensetzung bestimmt wurde. Im Rahmen der Genauigkeit des RBS-Verfahrens ergab sich keine Abhängigkeit des Stickingkoeffizienten der Elemente Y, Ba und Cu von der Substrattemperatur. Da der Stickingkoeffizient somit  $\gamma=1$  beträgt, entspricht der Ba/Y-Materialzufluß auch der integralen Schichtzusammensetzung. Einen Stickingkoeffizient von eins bei hohen Depositionstemperaturen fanden auch andere Gruppen, wie z.B. H. M. Appelboom et al. [51]. Im Gegensatz hierzu fanden E. S. Hellman et al. [52] eine deutliche Abhängigkeit des Stickingkoeffizienten von der Depositionstemperatur. Wir vermuten, daß dieser Unterschied dadurch bedingt ist, daß Hellman et al. bei einem Sauerstoffdruck von  $P(\text{O}_2) \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  arbeitete.

Im Gegensatz zu den Kationenstickingkoeffizienten ist der Stickingkoeffizient der Sauerstoffmoleküle viel kleiner als eins. Hätte Sauerstoff einen Stickingkoeffizienten von eins, so müßten für ein stöchiometrisches Filmwachstum sechs Sauerstoffatome zusammen mit einem Yttrium-, zwei Barium- und drei Kupferatomen auf der Filmoberfläche auftreffen. Im Experiment ist jedoch die Anzahl der auf den Film auftreffenden Sauerstoffmoleküle bei dem applizierten Druck von  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1} \text{ mbar}$  viel größer als die Anzahl der ankommenden Kationen. Unter Verwendung der Gleichungen der kinetischen Gastheorie erhält man:

---

<sup>11</sup>Die integrale Zusammensetzung ist eine über den gesamten Film gemittelte Zusammensetzung und beinhaltet eventuelle Fremdphasen und Löcher.

$$z = \frac{p}{6} \cdot \sqrt{\frac{3}{m_{O_2} \cdot k_B \cdot T}} \quad (3.19)$$

- z : Stoßzahl pro Flächen- und Zeiteinheit  
 p : Gasdruck  
 m<sub>O<sub>2</sub></sub> : Masse des Sauerstoffmoleküls  
 k<sub>B</sub> : Boltzmann-Konstante (1.38 · 10<sup>-23</sup>  $\frac{J}{K}$ )  
 T : Temperatur in Kelvin

Für einen Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar ergibt sich hieraus, daß  $\approx 4 \cdot 10^4$  Monolagen Sauerstoff pro Sekunde auf die Substratoberfläche auftreffen. Bei einer Depositionsrate von 0.1 Å/s folgt, daß auf ein Yttrium-, zwei Barium- und drei Kupferatome  $\approx 10^6$  Monolagen Sauerstoff auftreffen. Der geringe Stickingkoeffizient ist vermutlich durch die geringe Reaktivität des O<sub>2</sub>-Moleküls verursacht. Durch den Einsatz reaktiver Gase wie O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen, atomarer Sauerstoff und Ozon (O<sub>3</sub>) kann die Reaktionsfreudigkeit des Sauerstoffs und damit der Stickingkoeffizient erhöht werden. Viele Gruppen, wie z.B. Matijasevic et al. [62], setzten O<sub>3</sub> oder atomaren Sauerstoff ein und ermöglichten somit eine Absenkung des Sauerstoffpartialdruckes um ein bis zwei Größenordnungen. Auf diese Art wurden niedrige Sauerstoffpartialdrücke von bis zu 10<sup>-5</sup> mbar für die Herstellung von supraleitenden YBaCuO-Filmen erzielt.

### 3.2.6 Einstellung des Sauerstoffgehalts

Für die Herstellung dünner YBaCuO-Filme wird das Material tetragonal deponiert (*in situ*-Prozeß) und erst in einem späteren Sauerstoffbeladungsschritt bei ca. T<sub>sub</sub>=350-500 °C vollzieht sich die Phasenumwandlung in die orthorombische Struktur. Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdruck bestimmen hierbei den strukturellen Übergang (siehe Abbildung 3.16). Üblicherweise werden zwei unterschiedliche Methoden der Sauerstoffbeladung bevorzugt (siehe Abbildung 3.15); sie werden im folgenden näher diskutiert:

- Verfahren 1

- Nach der Deposition wird die Substrateheizung ausgeschaltet und noch bei hoher Temperatur 200-1000 mbar Sauerstoff in die Depositionskammer gelassen.

- Verfahren 2

- Die Probe wird nach der Deposition auf eine Temperatur von T<sub>sub</sub> = 400-500 °C in der Sputteratmosphäre abgekühlt, dann erst werden 200-1000 mbar Sauerstoff zugelassen. Die Probe wird ca. 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, bis die endgültige Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt.



Hält man die Probe 45 Minuten oder länger bei dieser Temperatur, so setzt aus thermodynamischen Gründen Zersetzung ein.

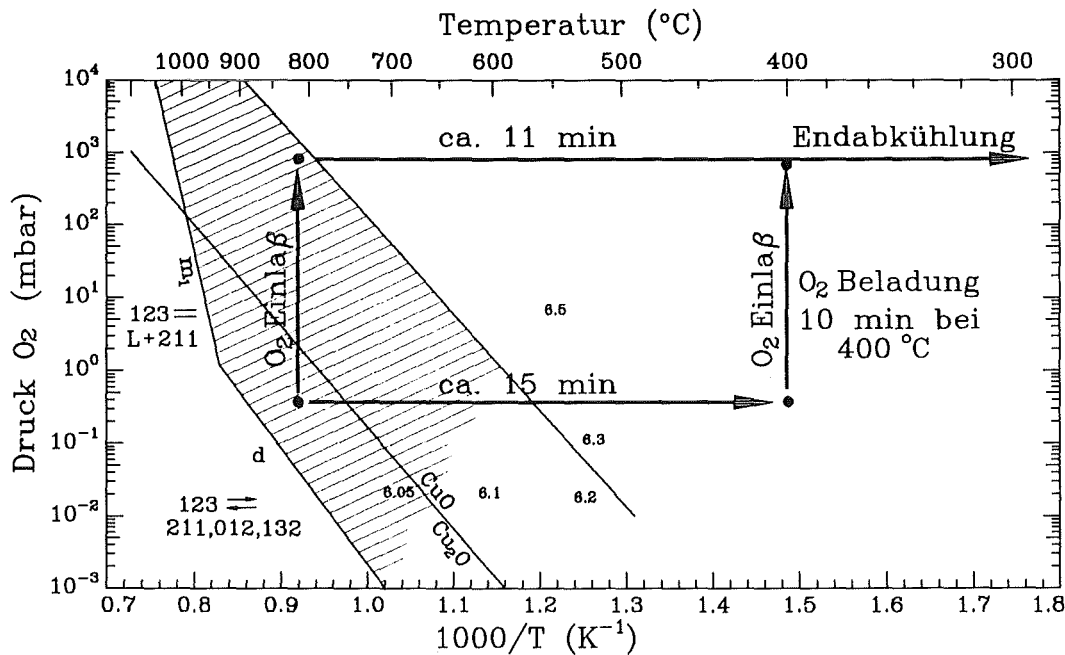


Abbildung 3.15: Darstellung der verschiedenen Wege der Sauerstoffbeladung anhand des thermodynamischen Phasendiagramms. Hierbei ist zu beachten, daß der Beladungsprozeß der YBaCuO-Proben reaktionskinetisch und nicht thermodynamisch bestimmt ist. Schraffiert dargestellt ist der Bereich, in dem YBaCuO sich thermodynamisch stabil verhält. Die verwendeten Daten für den Stabilitätsbereich stammen aus [10].

In dieser Arbeit wurden beide Verfahren angewandt. In Verfahren 1 wird die Probe bei hoher Temperatur im instabilen Bereich gehalten, dabei ist eine stärkere Zersetzung als bei Verfahren 2 zu erwarten. In bezug auf die induktiv gemessene Sprungtemperatur wurden jedoch keine Unterschiede festgestellt. Der Grund hierfür ist der relativ schnelle Abkühlprozeß (ca. 7-15 Minuten von  $T_{\text{sub}} \geq 700 \text{ °C}$  auf  $T_{\text{sub}} = 400 \text{ °C}$ ). Neben der Thermodynamik, welche darüber Auskunft geben kann, ob eine bestimmte Reaktion durchführbar ist oder nicht, ist die Reaktionskinetik, die sich mit dem zeitlichen Ablauf und dem Mechanismus chemischer Reaktionen befaßt, für die Sputterdeposition von großer Bedeutung. Aus thermodynamischen Gründen müßte sich bei  $T_{\text{sub}} = 700\text{--}800 \text{ °C}$  und 1000 mbar Sauerstoff YBaCuO zersetzen. Die Reaktionskinetik hemmt jedoch die thermodynamischen Prozesse und verhindert so die Zersetzung bei Anwendung des Verfahrens 1.

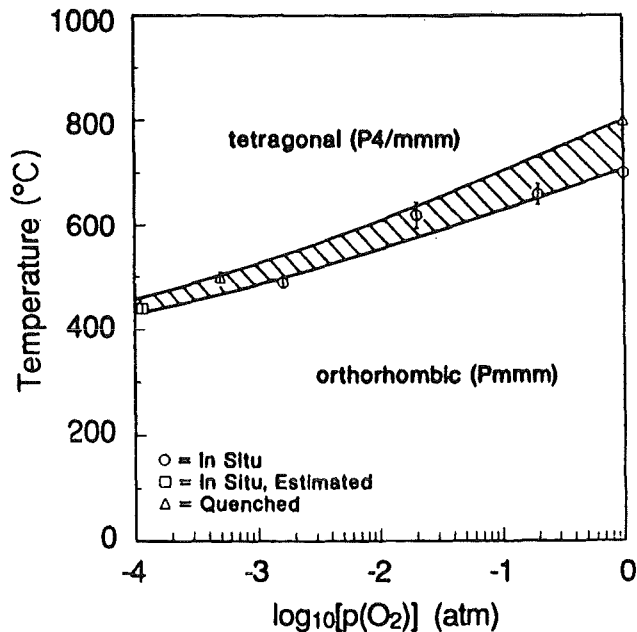


Abbildung 3.16: Darstellung der Temperatur über dem Sauerstoffpartialdruck für den tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang von YBaCuO. Die Daten stammen von Jorgensen et al. [53].

### 3.2.7 Kontrolle der Substratqualität

Das Substrat ist ein wichtiger Depositionsparameter, da in der Phase der Nukleation und Keimbildung die ersten Stufen des Schichtwachstums von dem Substrat mitbestimmt werden. Im Falle der Epitaxie existiert zwischen dem abgeschiedenen Film und dem Substratkristall eine räumlich wohldefinierte Zuordnung der Atompositionen. Ideal für ein epitaktisches Wachstum wäre die Deposition von  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Filmen auf  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen (Homoepitaxie), aber nicht zuletzt aus Kostengründen hat sich das heteroepitaktische Verfahren durchgesetzt. Es gibt eine Fülle von Faktoren, die man in Betracht ziehen muß, wenn ein Substratmaterial ausgewählt wird: die Gitterfehlpassung, thermische Ausdehnungskoeffizienten, mechanische und chemische Eigenschaften, Oberflächenmorphologie, Hochfrequenzeigenschaften, etc..

Von großer Bedeutung ist die chemische Stabilität der Substrate. Das Material muß sich bei der Depositionstemperatur gegenüber dem Supraleiter chemisch inert zeigen. Andernfalls können Grenzflächenreaktionen auftreten und damit die Epitaxie oder sogar die Supraleitung zerstören (dies ist z.B. bei den Halbleitern oder bei Saphir der Fall).

Historisch gesehen war  $\text{SrTiO}_3$  das erste Substrat, auf dem  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Filme mit einem hohen  $T_c$  deponiert wurden. Dieses Material ist zwar bei hohen Depositionstem-

peraturen chemisch stabil und weist auch eine sehr gute Gitteranpassung auf, jedoch ist es für Mikrowellenanwendungen wegen seiner hohen dielektrischen Verluste nicht einsetzbar. Aus dem Gebiet der Halbleiterelektronik bieten sich Substratmaterialien wie Saphir, Silizium oder GaAs an. Diese Materialien sind jedoch bei der erforderlichen Depositionstemperatur chemisch nicht mehr stabil und weisen mit Ausnahme des Siliziums und GaAs eine sehr große Gitterfehl-anpassung auf. Einige Fortschritte auf diesem diffizilen Gebiet sind von Fork et al. [54], Chang et al. [55] und Kinder et al. [56] mit Hilfe von Pufferschichten und speziellen Einkapselungsverfahren gemacht worden.

Substratmaterial	SrTiO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	MgO	Saphir	Si	GaAs
Kristallstruktur	kubisch	kubisch	kubisch	hexagonal	kubisch	kubisch
Raumgruppe	CaTiO <sub>3</sub> Pm3m	CaTiO <sub>3</sub> Pm3m	NaCl Fm3m	- R3c c=12.96	Diamant Fd3m	ZnS F43m
Gitterkonst. [Å]	a=3.905	a=3.811	a=4.212	a=4.758	a=5.431	a=5.654
Orientierung	(100)	(100)	(100)	r-plane	(100)	(100)
Gitterfehl- anpassung [%]	-0.9	+2.1	-8.4	+10.7	+1	-3
$\alpha$ [10 <sup>-6</sup> /K]	9.4	10	8	7.5	3.8	6.86
$\epsilon$ (300 K)	300	26	10-17	9	12	13
$\epsilon$ (77 K)	2000	-	9.6	-	-	-

Tabelle 3.2: Eigenschaften von Substratmaterialien. Die Gitterkonstanten sind für Raumtemperatur angegeben. Die Gitterfehl-anpassung ist bezüglich des a,b-Achsen Gitterparameters von Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  bei T=700 °C berechnet (a, b = 3.895 Å), der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  und die dielektrische Konstante  $\epsilon$  jeweils bei T=300 K und  $\epsilon$  bei 10 GHz. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von YBaCuO ist  $\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Für die Deposition von HTSL-Schichten wurden in dieser Arbeit LaAlO<sub>3</sub> und MgO Substrate verwendet. Einige charakteristische Daten von relevanten Substraten sind in Tabelle 3.2 angeführt.

Die Substrate wurden mit Röntgenstrahlanalyse sowie AFM untersucht. Mit Röntgenstrahlanalyse wurde die Halbwertsbreite der Rockingkurven über den Substratpeaks ausgemessen. Werte von FWHM  $\leq 0.1$  deuten auf eine sehr gute Wachstumsorientierung der Substrate hin. Im Gegensatz zu den kubischen MgO-Substraten wiesen die LaAlO<sub>3</sub>-Substrate eine schon mit bloßem Auge sichtbare Verzwilligung auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerziell vorbereitete Substrate benutzt. Die Substrate wiesen Verkippungen der Kristallorientierungen bezüglich ihrer Schnittfläche

zwischen 0.4 und 0.1 Grad auf. AFM-Untersuchungen zeigten Materialpartikel (vermutlich Schleifreste) auf der Substratoberfläche, die aber mechanisch, durch Reiben mit einem in Ethanol getränkten Reinraumentuch, entfernt werden konnten. Da MgO ein stark hygroskopisches Material ist, wurde es über Kieselgel in einer trockenen Atmosphäre aufbewahrt und nur unmittelbar vor der Beschichtung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Bei optimierten Depositionstemperaturen erhält man auf diesen Substraten  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Filme, die *c*-Achsen orientiert und, mit Ausnahme kaum vermeidbarer Zwillingsbildung, in großen Bereichen einkristallin aufwachsen.

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Experimente zur Auswirkung des Materialangebotes

Während dieser Arbeit wurden YBCO-Schichten sowohl im Temperaturbereich um  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ °C}$  als auch bei der um  $100 \text{ °C}$  niedriger liegenden Temperatur  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ °C}$  hergestellt. Im folgenden werde ich auf die Schichten eingehen, die bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ °C}$  deponiert wurden. Dies ist der Temperaturbereich, in dem auch Schichten mit einem keramischen Target sputterdeponiert werden. Zunächst wurde der Einfluß des Materialangebotes auf das Schichtwachstum untersucht.

Schichten mit dem Herstellungsparameter  $T_{\text{sub}} \geq 800 \text{ °C}$  wurden bei Argondrücken im Bereich von  $(1-2) \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ , Sauerstoffdrücken im Bereich von  $(2.8-3.9) \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$  und Gesamtdrücken im Bereich von  $(2.9-4.3) \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$  deponiert. Als Substratmaterial diente  $\text{LaAlO}_3$ , das eine Gitterfehlانpassung von  $f = +2.1$  gegenüber  $c$ -Achsen orientiertem YBCO aufweist. Die  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ - bzw.  $\text{Ba}_1\text{Cu}_1$ -Targets wurden mit einer Leistung im Bereich von  $P = 100-220 \text{ Watt}$  betrieben; die Yttrium bzw.  $\text{Y}_x\text{Cu}_y$ -Targets ( $x:y = 1:1, 1:3, 2:1, 3:1$ ) in einem Bereich von  $P = 100-300 \text{ Watt}$ . Die Kupferkanone wurde als einzige der drei Kanonen mit  $\text{Co}_5\text{Sm}$ -Magneten ausgestattet. Deponiert wurde sowohl unter Cu-Überschuß als auch ohne Cu-Überschuß ( $\text{Cu} = 50 \text{ at\%}$ ). Hierbei wurde der Ba/Y-Materialzufluß in den Grenzen von  $\text{Ba}/\text{Y} = 0.2-7$  variiert. Induktiv gemessene Übergänge der Sprungtemperatur von bis zu  $88.5 \pm 0.5 \text{ K}$  wurden erzielt (siehe Abbildung 3.1). Im folgenden wird eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse gezeigt.

#### 4.1.1 Die Sprungtemperatur

Bei  $T_{\text{sub}} = 805-830 \text{ °C}$  deponierte Filme

In Abbildung 4.1 ist die induktiv gemessene Sprungtemperatur über dem Ba/Y-Materialzufluß dargestellt. Da der Stickingkoeffizient  $\approx 1$  beträgt, entspricht der Ba/Y-Materialzufluß auch der integralen Schichtzusammensetzung. Die Ausdehnung der Balken spiegelt die Übergangsbreite von  $T_c^c$  bis  $T_c^m$  wider. Deponiert wurde bei Sub-

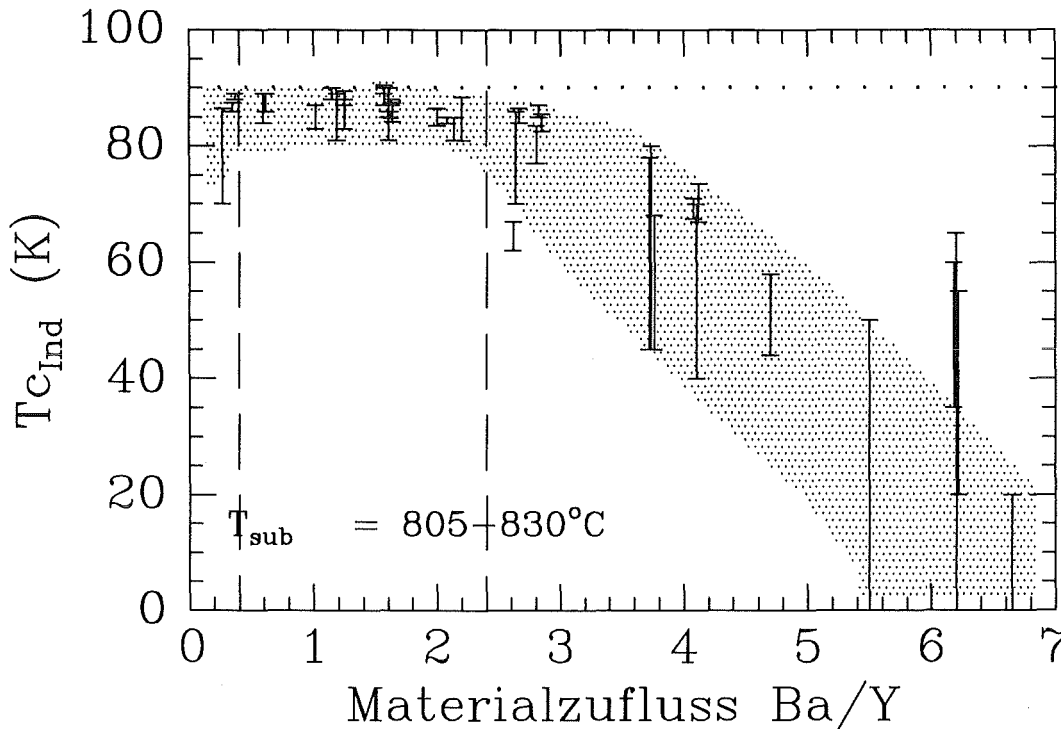


Abbildung 4.1: Induktiv gemessene Sprungtemperatur in Abhängigkeit von dem Ba/Y-Materialangebot. Das Substratmaterial ist  $\text{LaAlO}_3$ .

strattemperaturen von 805–830 °C. Die Kupferkanone wurde derart angesteuert, daß das Verhältnis Cu/Ba im Bereich von 1.5 bis 3 lag.

Abbildung 4.1 zeigt, daß für Proben mit  $T_{\text{sub}} \geq 800$  °C bei einer Variation des Ba/Y-Kationenverhältnisses im Bereich von 0.4 bis 2.5 die Sprungtemperatur weitgehend konstant bleibt und nahezu  $T_c = 89$  K beträgt. Erst bei großen Abweichungen des Materialangebotes von der stöchiometrischen Zusammensetzung kommt es zu einer Absenkung der Sprungtemperatur. Auffallend ist die noch hohe Sprungtemperatur, die bei Schichten mit einem sehr kleinen Ba/Y-Kationenverhältnis im Materialzufluß auftritt. Sogar für  $\text{Ba/Y}=0.4$  wachsen noch Schichten mit einer Sprungtemperatur von  $T_c \approx 89$  K, obwohl für  $\text{Ba/Y}=0.4$  die fünffache Menge an Yttrium, die für phasenreines  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  notwendig ist, deponiert wird. Im Gegensatz hierzu ist in Abbildung 4.1 zu erkennen, daß schon bei einem leichten Ba-Überschuß ( $\text{Ba/Y} \approx 2.5$ –3) die Ausbildung der supraleitenden  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase deutlich gestört wird und eine Absenkung der Sprungtemperatur erfolgt. Hierbei verschlechtert sich sowohl  $T_c^{\text{on}}$  als auch  $T_c^{\text{c}}$ , und die Übergangstemperatur wird deutlich breiter. Bei einem Ba/Y-Kationenverhältnis von  $\text{Ba/Y} \approx 6$ –7 verschwindet die Supraleitung schließlich auch bei Messungen in flüssigem Helium. Abbildung 4.1 zeigt, daß Schichten mit einem Ba-Überschuß in ihrer Sprungtemperatur stark streuen. Proben mit hohem  $T_c$  weisen dagegen in ihrer Sprungtemperatur lediglich eine Streuung um wenige Kelvin auf. Ursache hierfür ist möglicherweise der frühzeitige Zersetzungsprozeß der stark bari-

umhaltigen Proben.

Auch das Verhalten der Sprungtemperatur unter Erhöhung des Cu-Angebotes wurde untersucht. Hierbei zeigten sich nur geringe oder keine meßbaren Absenkungen der induktiv gemessenen Übergangstemperatur.

#### Bei $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ deponierte Filme

Um Substrat-Film-Reaktionen zu vermeiden, ist es von Vorteil, die Deposition bei niedrigen Substrattemperaturen durchzuführen. Der näheren Untersuchung der Vor- und Nachteile einer Deposition bei niedrigen Substrattemperaturen ( $T_{\text{sub}}=700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gelten die folgenden Experimente, dargestellt in den beiden Abbildungen 4.2 und 4.3. Deponiert wurde auf (100)-orientierten  $\text{LaAlO}_3$ - und (100)-orientierten  $\text{MgO}$ -Substraten.

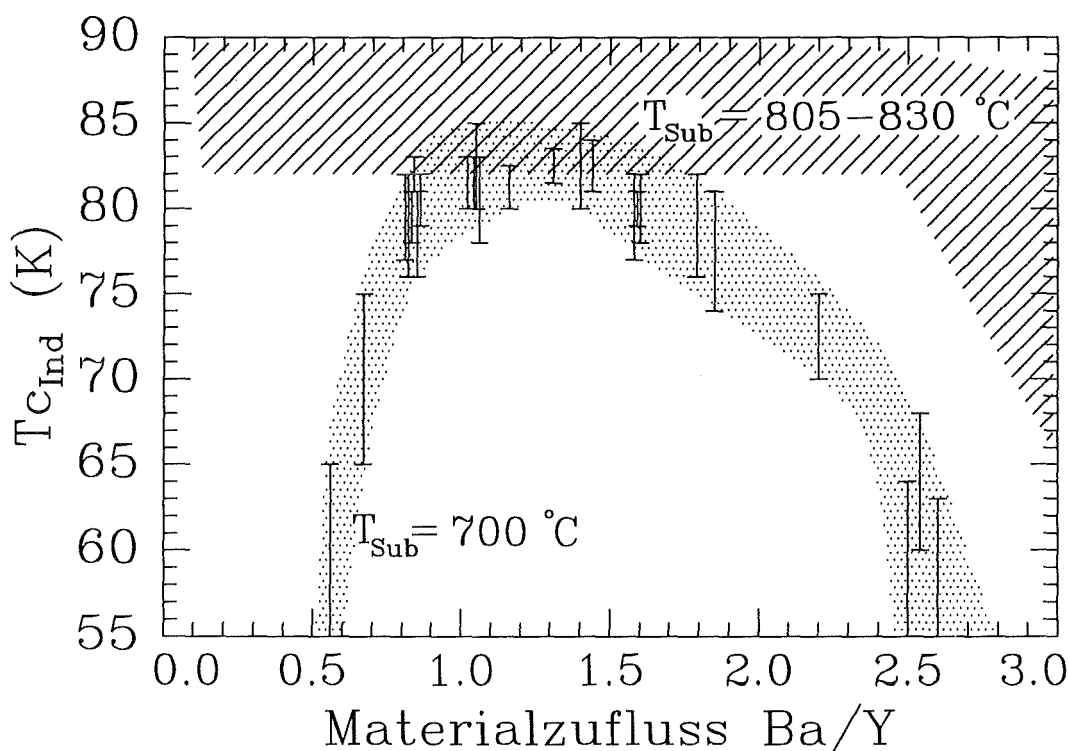


Abbildung 4.2: Bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellte YBaCuO-Schichten. Aufgetragen ist die induktiv gemessene Übergangstemperatur über dem Ba/Y-Materialangebot. Der Kupferanteil der Proben beträgt  $\text{Cu} \geq 50 \text{ at}\%$ , und als Substratmaterial diente  $\text{LaAlO}_3$ . Zum Vergleich sind als gestrichelter Bereich die Übergangstemperaturen aus Abbildung 4.1 angedeutet.

Um YBaCuO-Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen zu deponieren, muß aus den bereits erwähnten Gründen der Sauerstoffpartialdruck erniedrigt werden. Die

Schichten auf  $\text{LaAlO}_3$  wurden bei Sauerstoffdrücken im Bereich von  $5 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  mbar hergestellt. Der Argonpartialdruck lag im Bereich von  $6 \cdot 10^{-2}$ – $1.2 \cdot 10^{-1}$  mbar, so daß der Gesamtdruck während der Deposition  $(1.3\text{--}1.5) \cdot 10^{-1}$  mbar betrug. Die YCu und BaCu Sputterkanonen waren für die Deposition auf den  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten nicht mit Magneten ausgestattet. Deponiert wurde sowohl unter stöchiometrischen Verhältnissen (50 at% Cu) als auch unter Kupferüberschuß. Besonders hervorzuheben ist, daß nur die Schichten mit einem deutlichen Kupferüberschuß reproduzierbar hohe induktive Übergänge von über 80 Kelvin aufwiesen.

Filme mit einem Cu/Ba-Verhältnis von  $\approx 3/2$  schwankten in ihrer Schichtqualität stark, und nur einige wenige Proben wiesen Sprungtemperaturen größer als 80 Kelvin auf. Ein großer Teil der in Abbildung 4.2 gezeigten Daten stammt daher von Proben mit einem Kationenverhältnis  $\text{Cu/Ba} > 3/2$ .

Abbildung 4.2 stellt die induktiv gemessenen Sprungtemperaturen der auf  $\text{LaAlO}_3$  gewachsenen YBaCuO-Filme dar. Im Gegensatz zu den bei  $T_{\text{sub}} = 800$  °C gewachsenen Filmen (siehe Abbildung 4.1), die in einem sehr breiten Bereich des Ba/Y-Kationenverhältnisses gute supraleitende Eigenschaften aufweisen, zeigt Abbildung 4.2, daß bei einer Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700$  °C nur in einem sehr engen Materialfenster gute YBaCuO-Schichten hergestellt werden können. Für ein Kationenverhältnis  $\text{Ba/Y} \leq 0.5$  können bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C keine supraleitenden Filme hergestellt werden. Auffallend ist, daß ab einem Kationenverhältnis von  $\text{Ba/Y} > 0.5$  schon sehr rasch die Sprungtemperatur der Schichten ansteigt und für  $\text{Ba/Y} \approx 0.9$  bereits optimale Werte annimmt. Bis zu einem Ba/Y-Verhältnis von 1.5 weist die Sprungtemperatur Übergänge mit maximalen  $T_{\text{C}}^0$ - und  $T_{\text{C}}^{\text{on}}$ -Werten im Bereich von 80–85 Kelvin auf. Die Übergänge sind jedoch nicht scharf und haben eine Breite von 2–4 Kelvin. Noch bevor das Kationenverhältnis den Wert einer stöchiometrischen Probe erreicht, sinkt die Sprungtemperatur, d.h. Proben mit einem Ba/Y-Materialangebot von 2.0 haben eine geringere Übergangstemperatur als Proben, die unter einem Y-Überangebot aufgewachsen sind. Bei einem Verhältnis von  $\text{Ba/Y} \approx 3.0$  beträgt die Sprungtemperatur lediglich 55 Kelvin und verschwindet für größere Ba/Y-Werte schließlich.

Die Schichten auf MgO wurden bei Sauerstoffdrücken im Bereich von  $(1\text{--}6) \cdot 10^{-2}$  mbar hergestellt, der Argonpartialdruck lag im Bereich  $(1\text{--}5) \cdot 10^{-2}$  mbar, so daß  $P_{\text{tot}} = (5\text{--}6) \cdot 10^{-2}$  mbar betrug. Im Gegensatz zu den Experimenten auf  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten wurden bei der Deposition auf MgO-Substraten Magnete an allen drei Sputterkanonen eingesetzt. Um einen eventuellen Beschuß durch Ionen oder energetische Neutralteilchen zu reduzieren, wurden Gitter zwischen Target und Substrat angebracht. Ferner wurden die Anoden (siehe Abbildung 3.14) nicht wie üblich auf Masse gelegt, sondern auf ein positives Potential von ca. 50–80 Volt. Dies führte dazu, daß Elektronen, die normalerweise von den Zerstäubungskanonen in Richtung Substrat abflossen, verstärkt über die Anode abgesaugt wurden.

In Abbildung 4.3 ist wie gewohnt die induktiv bestimmte Sprungtemperatur über dem Ba/Y-Kationenverhältnis aufgetragen. Die Abhängigkeit der Übergangstempe-



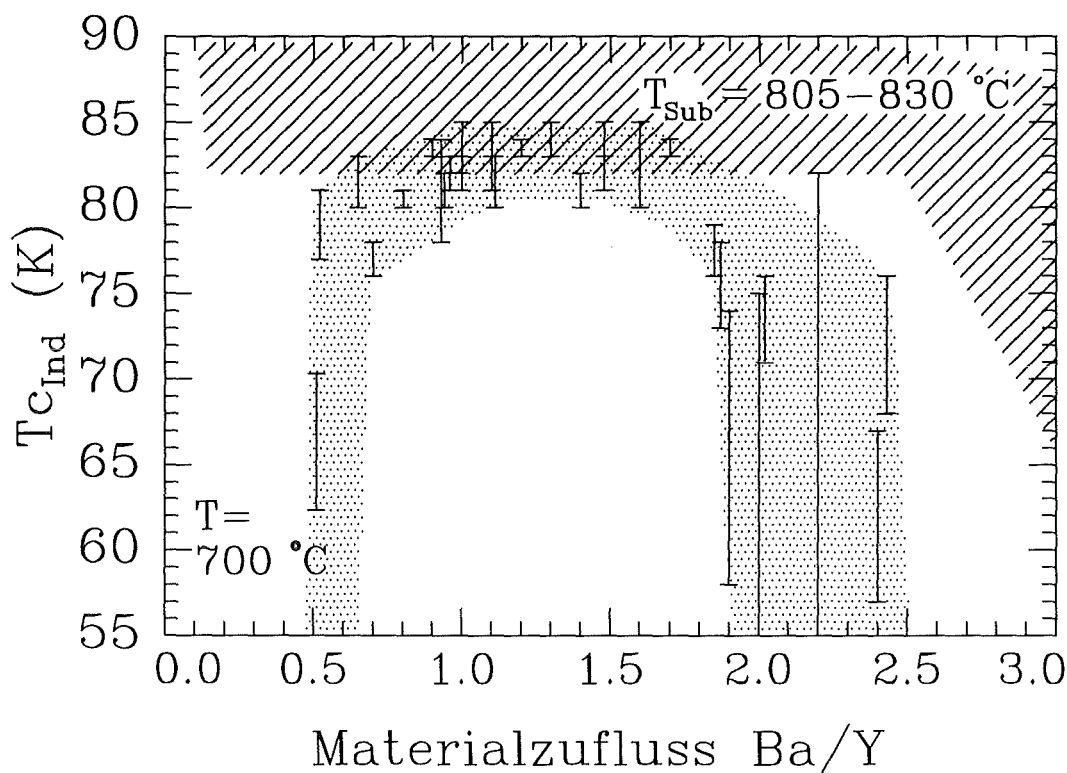


Abbildung 4.3: Darstellung der induktiv gemessenen Sprungtemperatur in Abhängigkeit vom Ba/Y-Kationenverhältnis. Der Kupferanteil der Proben beträgt 50 at.% oder mehr. Als Substratmaterial diente MgO.

ratur vom Ba/Y-Kationenverhältnis und die Höhe der einzelnen Sprungtemperaturen entspricht den auf  $\text{LaAlO}_3$  erzielten Ergebnissen. Der Bereich maximaler  $T_c$ -Werte erstreckt sich von  $\text{Ba/Y}=0.9$  bis  $\text{Ba/Y}=1.7$  und ist somit wieder deutlich in den Bereich eines Yttrium-Überangebotes verschoben. Mit bis zu einem Kelvin Übergangsbreite sind die auf MgO deponierten Filme jedoch homogener und daher von höherer Qualität. Ferner haben die auf MgO-Substraten deponierten Filme ein um 1–2 Kelvin höheres  $T_c$  ( $T_c = 83$  K) und sind somit besser für den Einsatz in flüssigem Stickstoff geeignet, als Schichten, die auf  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten deponiert wurden.

Im Gegensatz zu den auf  $\text{LaAlO}_3$  deponierten Schichten lieferten die auf MgO hergestellten YBaCuO-Filme, die ohne Cu-Überschuß hergestellt wurden, reproduzierbar gleiche Sprungtemperaturen wie dünne Filme, die unter Cu-Überschuß hergestellt wurden.

Aufgrund der besseren Gitteranpassung zwischen  $\text{LaAlO}_3$  und YBaCuO ( $f=+2.1$ ) im Vergleich zu MgO und YBaCuO ( $f=-8.4$ ) setzt bei der Deposition auf  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten a-Achsen Wachstum schon bei höheren Temperaturen, als es bei Filmen auf MgO der Fall ist, ein [58]. Bei der Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700$  °C und den verwendeten Sauerstoffpartialdrücken wurden in dieser Arbeit auf beiden Substratmaterialien ausschließlich c-Achsen Filme hergestellt. Eine weitere Absenkung der Substrattemperatur hätte insbesondere für die auf  $\text{LaAlO}_3$  hergestellten Schich-

ten das Einsetzen von a-Achsen Wachstum bedeutet.

#### 4.1.2 Die kritische Stromdichte

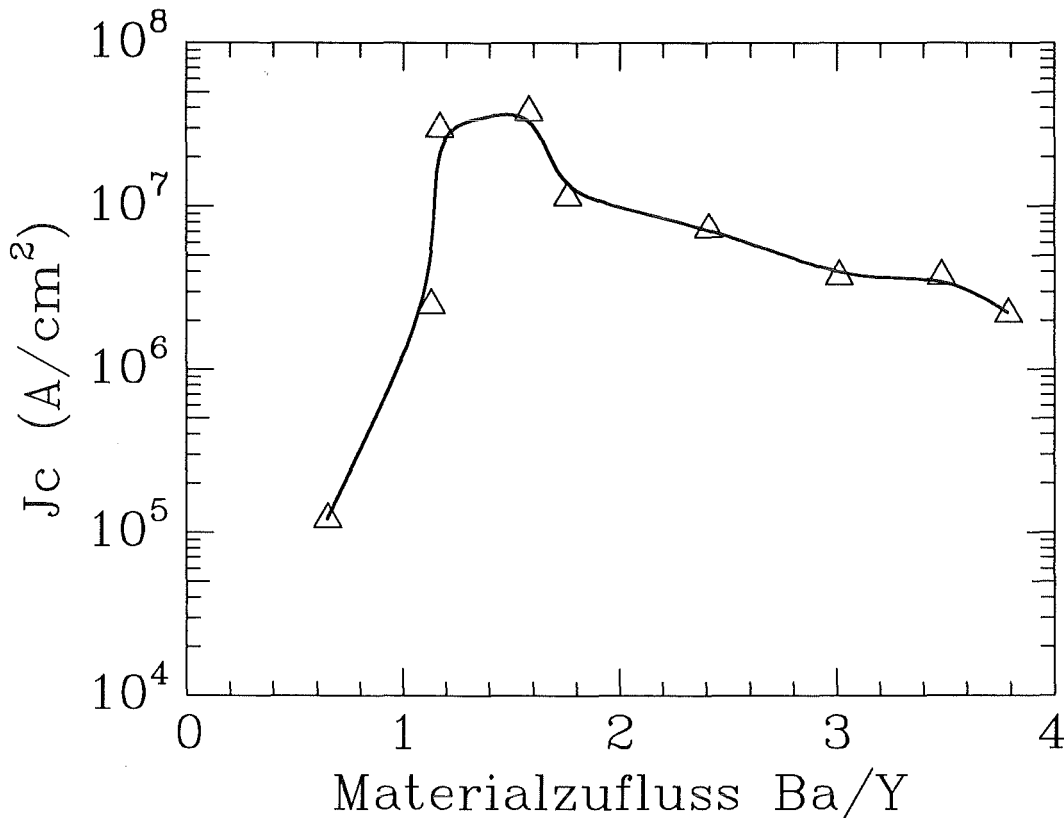


Abbildung 4.4: Die kritische Stromdichte aufgetragen über dem Ba/Y-Materialzufluß und gemessen bei  $T=4.2$  K. Die Substrattemperatur der Proben betrug  $T_{\text{sub}} \approx 800$  °C. Das Substratmaterial war  $\text{LaAlO}_3$ .

In Abbildung 4.1 ist zu erkennen, daß im Ba/Y-Bereich von 0–4.0 vor allem Proben mit einem hohen Ba-Gehalt ein  $T_c^\circ$  unter der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufweisen. Deshalb wurden die folgenden  $j_c$ -Messungen bei  $T=4.2$  Kelvin durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt die kritische Stromdichte gemessen bei  $T=4.2$  Kelvin in Abhängigkeit vom Ba/Y-Materialzufluß. Untersucht wurden 21 Proben, deren Depositionstemperatur  $T_{\text{sub}} \geq 800$  °C betrug. Die  $j_c$ -Messungen der Proben mit gleicher Zusammensetzung ergaben eine Schwankung im Betrag von  $j_c$  von ca. einer Größenordnung. Dies ist auf überschüssiges Material, das nicht zu einem phasenreinen Wachstum beiträgt, sich an Korngrenzen anlagert oder zur Filmoberfläche geschoben wird, zurückzuführen. Hierdurch wird sowohl die Strukturierung als auch der Transportstrom durch die supraleitenden Stege beeinträchtigt, was die Schwankungen in  $j_c$  verursacht.

Nur die Proben, die höchste  $j_c$ -Werte aufweisen, sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

In Abbildung 4.4 wie auch in Abbildung 4.1 ist zu erkennen, daß Filme mit guten supraleitenden Transporteigenschaften nicht nur bei dem stöchiometrischen Materialzufußverhältnis von Y:Ba:Cu=1:2:3, sondern in einem breiten Ba/Y-Materialzufußbereich aufwachsen. Im Vergleich zur induktiv gemessenen Sprungtemperatur, die im Bereich  $0.4 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.5$  maximale  $T_c$ -Werte aufweist, sind die  $j_c$ -Werte lediglich in dem Bereich  $1.0 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$  von der Größenordnung  $j_c \geq 1 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ <sup>1</sup>.

Für Kationenverhältnisse  $2.0 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 4.0$  beträgt die kritische Stromdichte beachtliche  $10^6 \text{ A/cm}^2$  und fällt nur schwach mit steigendem Ba-Kationenanteil. Im Gegensatz hierzu weist  $j_c$  für  $\text{Ba}/\text{Y} \leq 1.0$  einen steilen Abfall mit steigendem Y-Materialangebot auf.

An dieser Stelle möchte ich betonen, daß, wie man in Abbildung 4.1 und 4.4 sieht, Sprungtemperatur und kritische Stromdichte durch unterschiedliche Verläufe gekennzeichnet sind. Während die Sprungtemperatur mit steigendem Ba-Anteil steil abfällt, sinkt der Wert der kritischen Stromdichte bei hohen Yttriumanteilen deutlich. Eine Modellvorstellung, die das beobachtete Verhalten erklärt, wird später an Hand von AFM-Aufnahmen diskutiert.

Auch an Proben, die bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ °C}$  deponiert wurden, sind  $j_c$ -Messungen durchgeführt worden. Die kritischen Ströme der auf MgO-Substraten deponierten Filme wurden sowohl bei  $T=77 \text{ K}$  als auch bei  $T=4.2 \text{ K}$  gemessen. Hierbei wurden höchste  $j_c^{77 \text{ K}}$  von  $5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  und  $j_c^{4.2 \text{ K}}$  von  $2 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$  gemessen. Trotz der reduzierten Depositionstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ °C}$  wurden somit gleich hohe  $j_c^{4.2 \text{ K}}$ -Werte wie bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ °C}$  Proben erzielt.

### 4.1.3 Der c-Achsen Gitterparameter

Wir zeigen im folgenden das Verhalten des c-Achsen Gitterparameters als Funktion der Substrattemperatur und als Funktion des Ba/Y-Materialangebotes.

In Abbildung 4.5 ist der c-Achsen Gitterparameter über dem Ba/Y-Kationenverhältnis aufgetragen. Die Schichten wurden bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ °C}$  deponiert. Deutlich sichtbar ist ein Anstieg von  $c_o$  mit steigendem Ba/Y- Materialzufuß. Im Materialzufußbereich von 0.3 bis 2.6 schwankt der c-Achsen Gitterparameter um den Literaturwert von bulk-Proben ( $c_o = 11.68 \text{ Å}$ ). Übersteigt das Ba/Y-Kationenverhältnis den Wert 2.6, so steigt  $c_o$  an und erreicht Werte von  $c_o=(11.81-11.85) \text{ Å}$ . Bei diesen Proben verschwindet  $T_c$ .

<sup>1</sup>Proben, die bei 4.2 K ein  $j_c$  von  $10^7 \text{ A/cm}^2$  aufweisen, haben bei  $T=77 \text{ K}$  ein  $j_c$  von  $2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ .

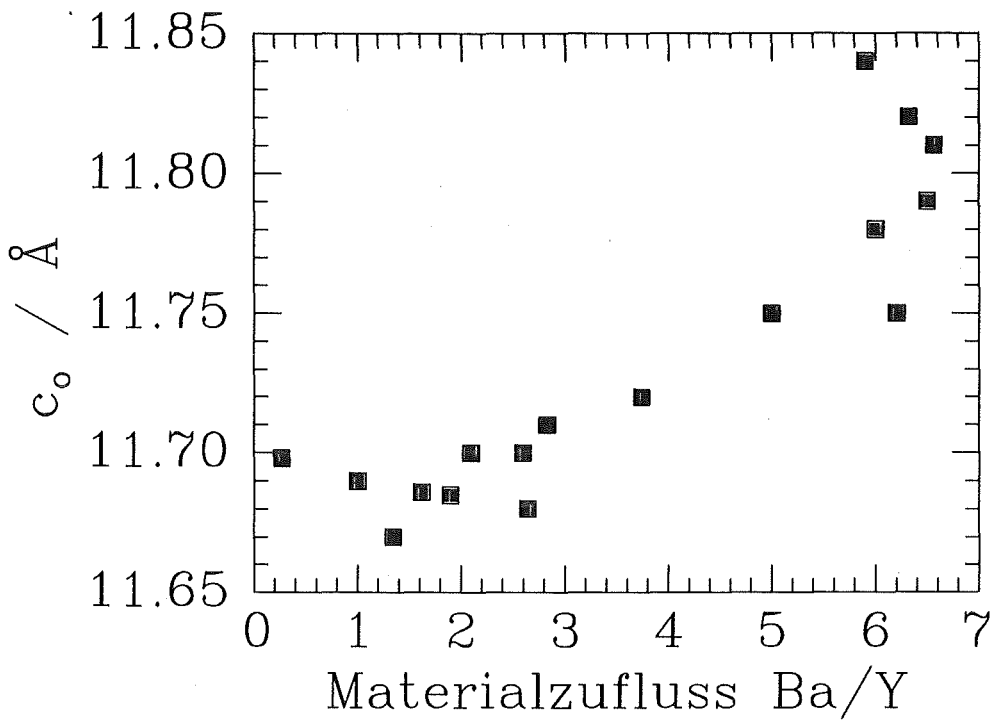


Abbildung 4.5: Der c-Achsen Gitterparameter in Abhängigkeit vom Ba/Y-Materialzufluß. Die Depositionstemperatur betrug  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ °C}$ .

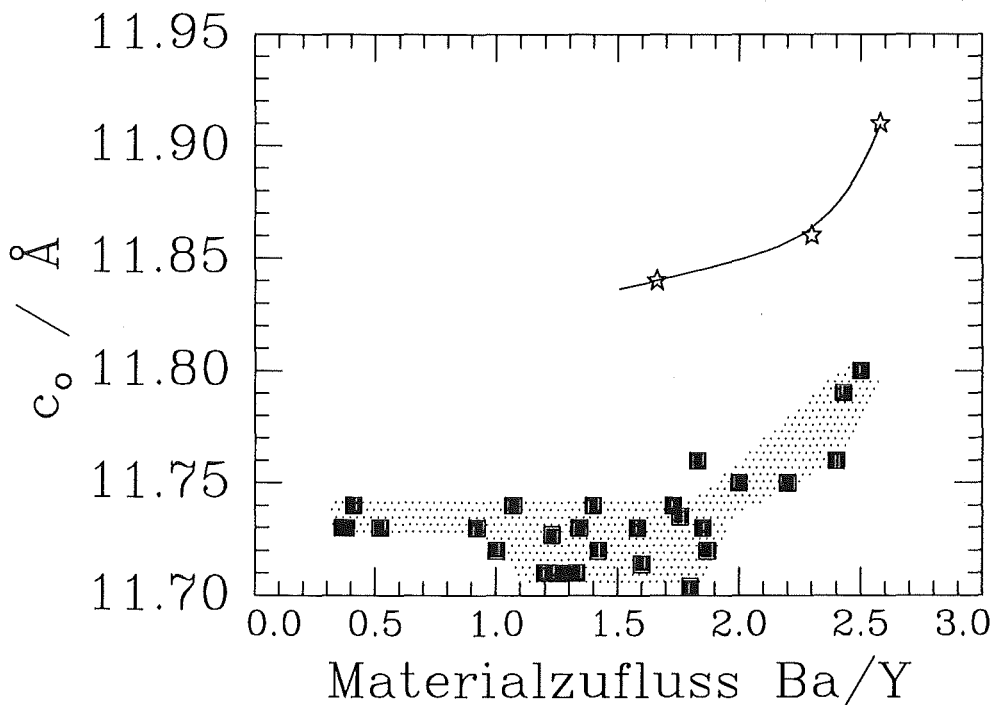


Abbildung 4.6: Der c-Achsen Gitterparameter in Abhängigkeit vom Ba/Y-Materialzufluß bei der reduzierten Depositionstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ °C}$ . Die durch Sterne gekennzeichneten Meßpunkte kennzeichnen Proben mit einem starken Cu-Defizit.

Abbildung 4.6 zeigt die Länge der *c*-Achse der bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierten Filmen in Abhängigkeit vom Ba/Y-Materialangebot. Für  $\text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$  ist deutlich sowohl eine Erhöhung als auch eine Streuung der Länge der *c*-Achse im Bereich von 11.70–11.74 Å zu erkennen. Filme mit einem Ba/Y-Verhältnis von  $\text{Ba}/\text{Y} \geq 1.9$  zeigen eine plötzliche Erhöhung des *c*-Achsen Gitterparameters auf Werte um 11.75 Å, der in Filmen mit  $\text{Ba}/\text{Y}=2.5$  bereits den Maximalwert von  $c_0 = 11.80 \text{ Å}$  annimmt. Die mit Sternen gekennzeichneten Meßwerte zeigen Proben, deren Cu/Ba-Verhältnis  $\leq 1.2$  beträgt, keine Supraleitung in flüssigem Helium zeigen, aber ebenfalls im Bereich eines Ba/Y-Verhältnisses stöchiometrischer Proben einen Anstieg von  $c_0$  aufweisen. Der *c*-Achsen Gitterparameter dieser Proben hat mit  $c_0=11.84\text{--}11.91 \text{ Å}$  deutlich höhere Werte als Proben mit 50 at% Cu oder einem Cu-Überschuß.

#### 4.1.4 Fremdphasen

Die Bildung von Fremdphasen in YBaCuO-Schichten kann unterschiedliche Ursachen haben. In Abhängigkeit vom Materialangebot, der Substrattemperatur, dem Sauerstoffpartialdruck und der Durchführung des Abkühlprozesses der Proben existieren neben der  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase noch verschiedene Fremdphasen. Zum einen zersetzt sich YBaCuO in Fremdphasen (siehe Abbildung 2.6), falls die Schicht außerhalb des Stabilitätsbereiches, der durch Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur vorgegeben ist, aufwächst. Zum anderen entstehen Fremdphasen aufgrund einer nichtstöchiometrischen Schichtzusammensetzung. Das überschüssige Material wird in diesem Fall als Fremdphase an den Korngrenzen oder auf der Schichtoberfläche angelagert. Fremdphasen können aber auch bei stöchiometrischen Proben, aufgrund mangelnder Kinetik, während des Schichtwachstums entstehen. Die mangelnde Kinetik hemmt in diesem Fall die thermodynamische Ausbildung der reinen 123-Phase. Wichtige Hilfsmittel, um kristalline Fremdphasen nachzuweisen, sind röntgenografische Untersuchungen in Bragg-Brentano- und Seemann-Bohlin-Geometrie. Die in dieser Arbeit beobachteten Fremdphasen, ihre Zusammensetzungen und Orientierungen werden im folgenden dargestellt.

Meist gibt eine RBS-Analyse der integralen Schichtzusammensetzung Hinweise auf die Art der Fremdphasen. So führt ein Y-Überschuß zu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen, die orientiert aufwachsen. Eine Erhöhung sowohl des Y- als auch des Cu-Anteils der Schichten forciert die Bildung der  $\text{Y}_1\text{Cu}_1\text{O}_2$ -Phase.  $\text{Y}_1\text{Cu}_1\text{O}_2$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen wurden oft zusammen in einer Probe beobachtet. Ein Ba-Überschuß führt leicht zu  $\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_2$ -Ausscheidungen und ein Cu-Überschuß zu  $\text{Cu}_1\text{O}_1$ -Ausscheidungen. Neben den typischen Fremdphasenreflexen [67] treten weitere Reflexe auf, die bisher noch nicht identifiziert werden konnten.

#### $\text{Y}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_1\text{Cu}_1\text{O}_2$

REM-Aufnahmen zeigen zwar bei Ba- und Cu-Überschuß Ausscheidungen auf der Filmoberfläche, eine Schicht mit einem Y-Überschuß von  $\text{Ba}/\text{Y}=1.4$  weist jedoch keine

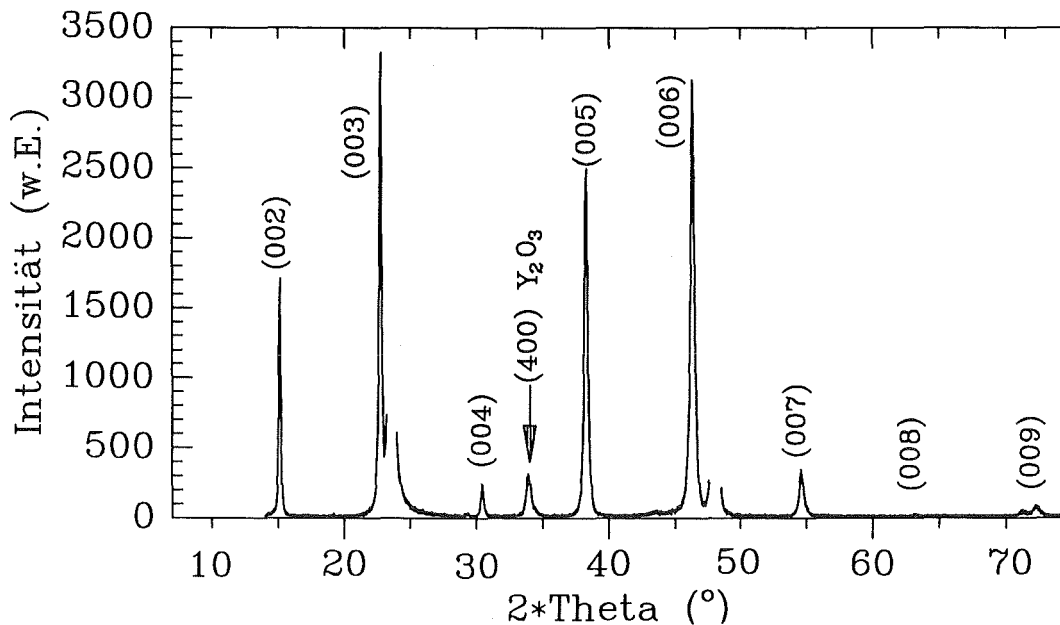


Abbildung 4.7: Dargestellt ist der  $\Theta/2\Theta$ -Scan eines  $Y_{1.8}Ba_{1.4}Cu_3O_{7-\delta}$ -Filmes. Bei  $2\Theta = 33.8^\circ$  ist der (400)-Reflex von  $Y_2O_3$  zu beobachten.

Ausscheidungen auf der Oberfläche auf. Um den Verbleib der Y-haltigen Ausscheidungen zu klären, wurden röntgenographische Untersuchungen in Bragg-Brentano und Seemann-Bohlin Geometrie durchgeführt. Die beobachteten intensitätsstärksten Reflexe sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Fremdphase	$\Theta/2\Theta$	Reflex
$Y_2O_3$	31.50	(321)
$Y_2O_3$	33.81	(400)
$Y_1Cu_1O_2$	15.59	(002)
$Y_1Cu_1O_2$	29.2	(100)
$Y_1Cu_1O_2$	31.49	(004)

Tabelle 4.1: Im Röntgenspektrum detektierte Fremdphasenreflexe.

In Abhängigkeit vom Cu- und Y-Angebot entstehen die Phasen  $Y_1Cu_1O_2$  und  $Y_2O_3$ . Weisen YBaCuO-Schichten nur einen Y-Überschuß, jedoch keinen Cu-Überschuß auf, so bildet sich die  $Y_2O_3$ -Phase bevorzugt aus. Wird überdies zusätzlich Kupfer angeboten, so entsteht die Phase  $Y_1Cu_1O_2$ .

$Y_2O_3$  ist kubisch ( $a=1.06$  nm) und gehört der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  an. Die Einheitszelle enthält 16 Moleküle mit Yttrium auf ähnlichen Plätzen wie Ca in  $CaF_2$ . Jedes Y-Kation hat hierbei vier Sauerstoffatome als nächste Nachbarn.

$Y_1Cu_1O_2$  wurde 1983 von Ishiguro et al. [84] bei  $T = 1100\text{ °C}$  und  $P(O_2) = 10^{-1}-10^{+1}$  mbar erstmals synthetisiert. Die  $Y_1Cu_1O_2$ -Verbindung hat eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterparametern  $a=3.5206$   $b=11.418$  und die Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . Ihre Struktur ist vom Typ Delafossit und isomorph zu Delafossit Strukturen, wie z.B.  $\delta$ - $AgFeO_2$ .

Abbildung 4.7 zeigt einen  $\Theta/2\Theta$ -scan eines Films mit Yttrium-Überschuß. Die integrale Filmzusammensetzung ergab sich mittels RBS zu  $Y_{1.8}Ba_{1.4}Cu_3O_{7-\delta}$ . Neben dem (005)- und (006)-Peak der  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Phase ist bei  $2\Theta \approx 34^\circ$  deutlich ein Fremdphasenpeak sichtbar. Dieser Reflex ist der (400)-Reflex des kubischen  $Y_2O_3$ -Kristalls. Untersucht man die Mosaikverteilung dieser kristallinen Fremdphase so ergibt sich eine Rockingkurve des (400)-Reflexes mit einer Halbwertsbreite von  $FWHM=1.2^\circ$ . Hieraus folgt, daß  $Y_2O_3$  orientiert in der YBaCuO-Matrix eingebaut wird. Aus einer Betrachtung der Gitterparameter folgt, daß für den  $Y_2O_3$ -Kristallit Orientierungen kleiner Gitterfehlpassung zu YBaCuO existieren. Mit den Gitterkonstanten von  $10.6\text{ Å}$  für  $Y_2O_3$  und  $3.87\text{ Å}$  für YBaCuO ergibt sich, daß für die Diagonale in der ab-Ebene von YBaCuO über zwei Einheitszellen hinweg eine Gitterfehlpassung zur  $Y_2O_3$ -Gitterkonstanten von nur  $f=3$  besteht. Tatsächlich wurde diese Orientierung von Catana et al. [81] in TEM-Untersuchungen gefunden.

Da diese Phasen bisher nicht mit dem REM als Oberflächenausscheidungen beobachtet werden konnten, müssen sich  $Y_2O_3$  und  $Y_1Cu_1O_2$  als Einschlüsse in der Filmmatrix befinden oder von Ausdehnungen sein, die unter dem Auflösungsvermögen des REM liegen. Die  $Y_2O_3$ - und  $Y_1Cu_1O_2$ -Fremdphasen Peaks konnten mit den röntgenographischen Verfahren nur in Schichten mit einem Ba/Y-Verhältnis von  $Ba/Y \leq 1.5$  beobachtet werden. Die Ursache hierfür ist, daß die oxidischen Einschlüsse sich sehr fein verteilt als winzige Kristallite in der Filmmatrix befinden. Für die Detektion eines Reflexes mit dem Röntgenstrahlverfahren, der sich von dem Untergrundsignal deutlich abheben soll, sind jedoch ausgedehnte kohärent streuende Bereiche notwendig. Daß yttriumhaltige Ausscheidungen auch in der Matrix stöchiometrisch aufgedampfter Filme und in mit einem stöchiometrischen Target aufgestäubten Filmen zu finden sind, beweisen die Arbeiten von Hou et al. [70] und Catana et al. [81, 82].

Selinder et al. [80] fanden 5–40 nm Große Einschlüsse innerhalb der YBaCuO-Matrix von gesputterten Filmen. Catana et al. [81] identifizierten ebenfalls  $Y_2O_3$ -Ausscheidungen von 20–50 nm<sup>2</sup> Größe. Die Filme waren ebenfalls sputterdeponiert und die  $Y_2O_3$ -Ausscheidungen wurden sowohl innerhalb der Filmmatrix als auch auf der Filmoberfläche selbst beobachtet. Auch in laserablatierten Filmen wurden  $Y_2O_3$ -Ausscheidungen beobachtet [83].

Da die Fremdphasen  $Y_2O_3$  und  $Y_1Cu_1O_2$  in laserablatierten, aufgedampften und aufgestäubten Filmen beobachtet wurden, scheint ihre Bildung von dem Depositionsverfahren unabhängig zu sein.

Legt man das thermodynamische Phasendiagramm von Beyers und Ahn [24] zugrunde, so wird das Auftreten von  $Y_2O_3$ -Phasen in YBaCuO-Proben nicht erwartet, da im ternären Phasendiagramm keine feste Linie diese beiden Phasen verbindet. Aus diesem Grund müssen kinetische Gründe für die Bildung dieser Fremdphase verantwortlich sein.

### Ba-haltige Ausscheidungen

$\Theta/2\Theta$	Reflex	$\Theta/2\Theta$	Reflex
19.33	(400)	28.78	–
29.15	(600)	38.60	–
39.18	(800)	59.37	–
60.38	(1200)	70.55	–
71.79	(1400)		

Tabelle 4.2: Im Röntgenspektrum detektierte Reflexe einer BaCuO-Schicht. Die indizierten Reflexe kennzeichnen die  $Ba_1Cu_1O_2$ -Phase, bei den nichtindizierten Reflexen ist die Phasenzugehörigkeit ungeklärt.

Filme, die einen Überschuss an Barium besitzen, haben im Gegensatz zu Filmen mit einem Y-Überschuss nur sehr schwach ausgeprägte oder keine Fremdphasenreflexe im Röntgenspektrum. Dies liegt zum einen daran, daß sich Filme mit einem Ba-Überschuss zersetzen, zum anderen daran, daß der Ba-Überschuss vermutlich in die YBaCuO-Elementarzelle eingebaut wird oder Fremdphasen bildet, deren Streuintensitäten unterhalb der Nachweisgrenze liegen oder amorph sind.

In unseren Untersuchungen haben wir einen Fremdphasenpeak bei  $2\theta = 34.56^\circ$  beobachtet. Die Lage dieses Reflexes entspricht sehr genau dem Literaturwert des (211)- $Ba_2Cu_1O_3$  Reflexes. Da keine weiteren Reflexe beobachtet wurden, ist die genaue Phasenzugehörigkeit ungeklärt.  $Ba_2Cu_1O_3$  hat eine orthorombische Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 12.9655 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.1007 \text{ \AA}$  und  $c = 3.9060 \text{ \AA}$ , die Raumgruppe ist Imm.

Um zu untersuchen, welche Phase unter Sputterbedingungen und BaCu-Überschuss thermodynamisch und kinetisch favorisiert wird, wurden Barium und Kupfer bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $P(O_2) = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  deponiert. Beobachtet wurden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Peaks. Da Ba und Cu im Verhältnis 1:1 deponiert wurden, vermutet man die Bildung der  $Ba_1Cu_1O_2$ -Phase. Die gemessenen Reflexlagen stimmen jedoch nicht genau mit den theoretischen Werten überein.  $Ba_1Cu_1O_2$  hat eine kubische Struktur ( $a = 18.27 \text{ \AA}$ ) und gehört der Raumgruppe I432 an.

### CuO-Ausscheidungen

Bei vielen Depositionsapparaturen mit einzelnen stöchiometrischen Targets [82, 83] und auch bei Depositionsverfahren mit mehreren Quellen treten oft CuO-Ausschei-



dungen auf. CuO hat eine monokline Struktur mit den Gitterparametern  $a = 4.6837 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4266 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1288 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99.54^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  und gehört der Raumgruppe C2/c an.

Röntgenaufnahmen zeigen, daß die Cu-haltigen Ausscheidungen in Form von CuO vorliegen. Mit dem Seemann-Bohlin und dem Bragg-Brentano Verfahren wurden sowohl polykristalline als auch orientierte CuO-Anteile beobachtet.

Um die Bildung der CuO-Ausscheidungen zu klären, wurden Proben in reiner Argonatmosphäre abgekühlt. Röntgenuntersuchungen dieser Filme zeigten deutliche Cu<sub>2</sub>O-Reflexe. Hieraus läßt sich folgern, daß sich während des Depositionsprozesses aufgrund des geringen Sauerstoffpartialdruckes CuO bildet, was sich während des folgenden Abkühlprozesses in einer Sauerstoffatmosphäre in das kubische CuO umwandelt.

CuO-Ausscheidungen führen zwar zu keiner Reduzierung von  $T_c$ , können aber, falls ihre Struktur bis in die YBaCuO-Matrix hineinreicht, eine Reduzierung der  $j_c$ -Werte bewirken. Darüber, ob die Cu-Ausscheidungen auf der Filmoberfläche liegen oder ob sie bis zum Substrat reichen und dadurch den Film auch in seinem Querschnitt beeinflussen, herrscht kein Konsens. Schmaderer et al. [85] berichten von TEM-Untersuchungen an YBaCuO-Schichten, in denen man erkennt, daß CuO-Ausscheidungen bis zum Substrat reichen. Im Gegensatz hierzu stehen Ergebnisse von Selinder et al. [80], die Cu-reiche Phasen auf den Filmoberflächen beobachteten.

## 4.2 Oberflächenmorphologie

### 4.2.1 Bei $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ deponierte Filme

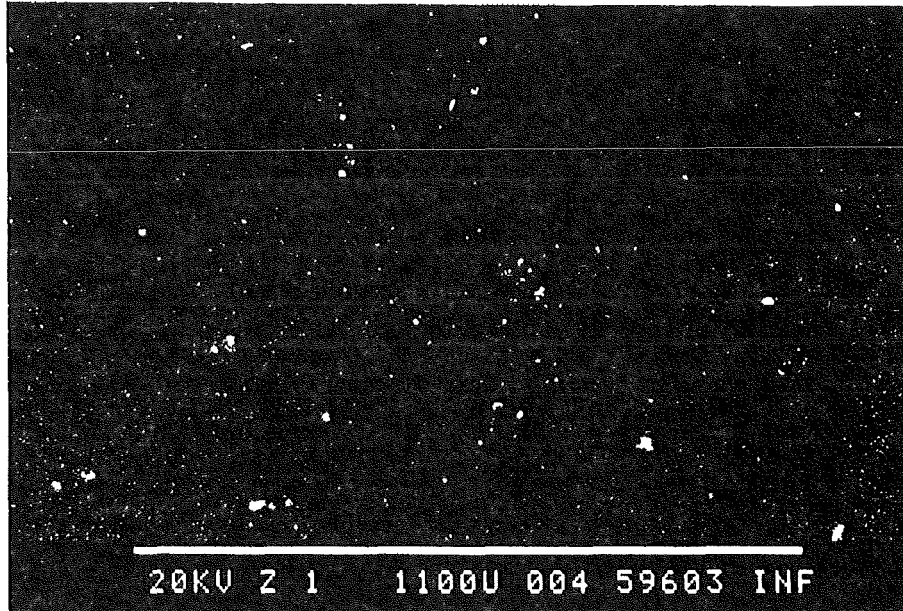


Abbildung 4.8: Oxidische nichtleitende Cluster auf einer Probenoberfläche. Der weiße Balken unter dem Bild markiert eine Strecke von 1.1 mm.

Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie wurden zunächst YBCO-Filme, die im Temperaturbereich von  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $\text{LaAlO}_3$  gewachsen waren, untersucht. Variiert wurden das Kationenverhältnis Ba/Y sowie der Cu-Kationenanteil. Untersuchungsmethoden waren Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM). Da bei einigen mit dem REM untersuchten Proben Unklarheit darüber bestand, ob ein Bildobjekt eine Vertiefung oder eine Erhebung darstellte oder durch einen Materialkontrast verursacht wurde, war das AFM von großem Vorteil. Auch um feinere Strukturen, wie z.B. in Abbildung 4.12, aufzulösen, wurde das AFM dem REM vorgezogen. Im folgenden wird zunächst eine für diese Mehrkathoden Sputterapparatur typische Probenoberfläche und deren Oberflächenpräparation dargestellt und diskutiert. Nach der Betrachtung einer unter starkem Cu-Überschuß hergestellten Schicht wird dann auf die Beschaffenheit der Schichtoberflächen in Abhängigkeit vom Ba/Y-Kationenverhältnis am Beispiel von drei AFM-Aufnahmen eingegangen.

Bild 4.8 zeigt eine unbehandelte Oberfläche eines YBCO-Filmes. Die Substrattemperatur betrug  $T_{\text{sub}}=805 \text{ }^\circ\text{C}$ , der Sauerstoffpartialdruck war  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ . Die induktiv gemessene Übergangstemperatur beträgt  $T_c^o=86 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}}=89 \text{ K}$ ) und das mit RBS ermittelte Ba/Y-Kationenverhältnis ist Ba/Y=1.7. Die Abbildung 4.8 erstreckt sich über einen  $0.9 \times 1.5 \text{ mm}$  großen Bereich der Probe. Zu sehen ist eine, abgese-

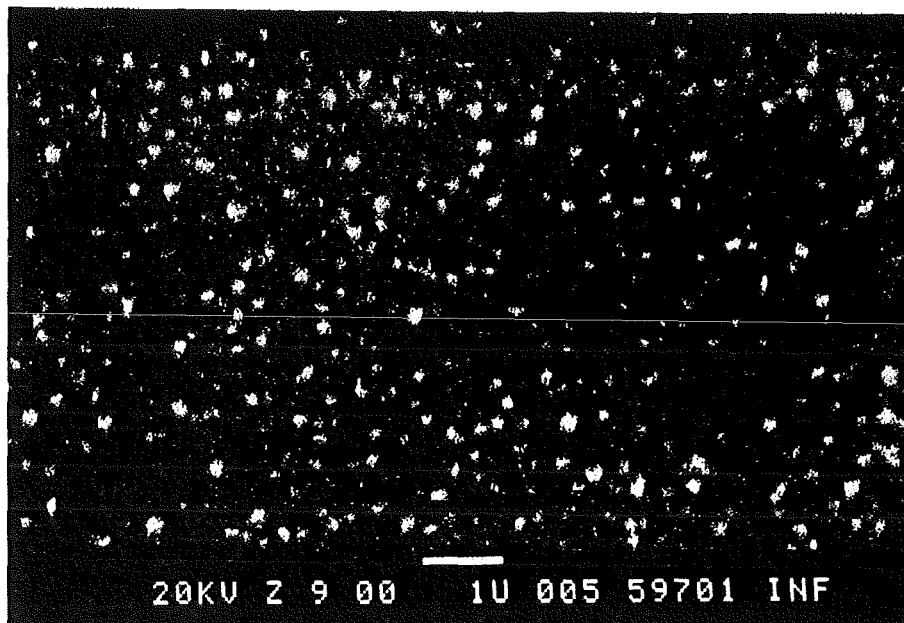


Abbildung 4.9: Dargestellt ist eine REM-Aufnahme einer gut strukturierbaren Schicht. Oxidische Ausscheidungen mit lateralen Abmessungen von wenigen 100 nm befinden sich auf der Substratoberfläche. Der weiße Balken unter dem Bild entspricht einer Strecke von 1  $\mu\text{m}$ .

hen von hell leuchtenden Objekten, glatte Oberfläche. Die hellen Objekte sind von der Größenordnung einiger  $\mu\text{m}$  oder kleiner und erscheinen in der Aufnahme weiß, da es sich um isolierende oxidische Cluster handelt. Durch eine Behandlung mit einem in Ethanol getränkten fusselfreien Tuch lassen sich die Cluster leicht von der Oberfläche entfernen. Aufgrund dieser Tatsache und der, daß nicht alle Filme solche Oberflächen aufweisen, nehmen wir an, daß diese Partikel sich während des Sputterns von der Targetoberfläche gelöst haben und auf die Filmoberfläche gefallen sind. Da nach der Reinigungsprozedur keine den Partikeln komplementäre Löcher in den Filmen beobachtet wurden, müssen die Partikel auf der Oberfläche gelegen haben, ohne das Schichtwachstum in nennenswertem Ausmaß gestört zu haben, oder nach der Deposition auf den Film gefallen sein. Die hier untersuchten Filme wurden alle dieser Reinigungsprozedur unterzogen.

Abbildung 4.9 zeigt eine 12000 fache Vergrößerung der gereinigten Filmoberfläche aus Abbildung 4.8. Die Filmoberfläche der Probe in Abbildung 4.9 ist relativ glatt. Die sichtbaren hellen Ausscheidungen lassen sich durch die oben angeführte Reinigungsprozedur nicht entfernen. Sie sind fest mit der Schicht verbunden. Dies läßt vermuten, daß diese winzigen Ausscheidungen natürlich gewachsen und nicht als oxidische Cluster vom Target auf die Probenoberfläche gefallen sind. Ihre lateralen Ausdehnungen sind kleiner als 0.3  $\mu\text{m}$  und wirken sich daher auf eine zukünftige Strukturierung der

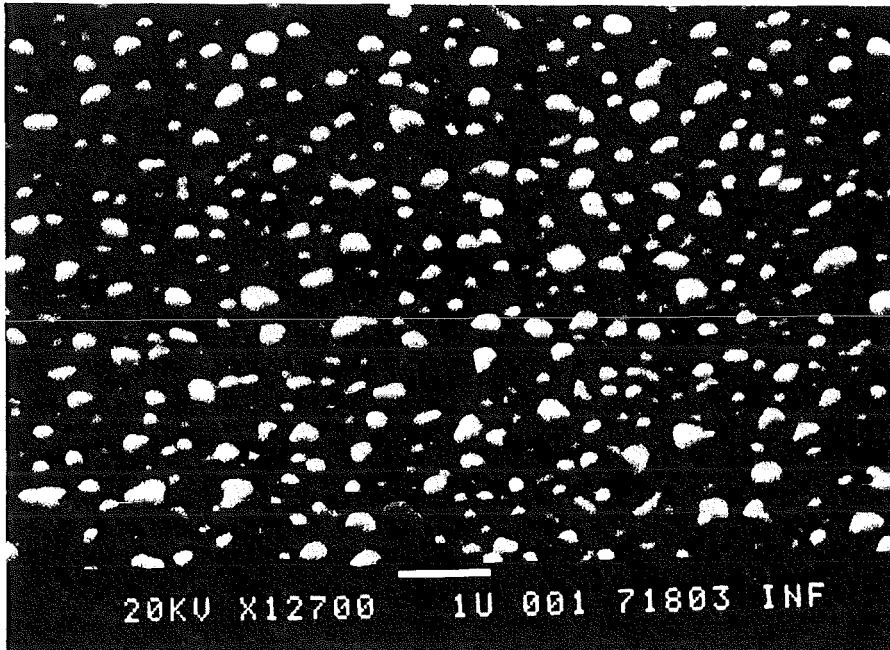


Abbildung 4.10:  $Y_{0.5}Ba_{0.5}Cu_3O_{7-\delta}$ -Probe mit vielen CuO- Ausscheidungen auf der Oberfläche. Trotz der für Sputterverhältnisse tiefen Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  und trotz des hohen Cu-Anteils ist die Sprungtemperatur solcher Proben höher als 80 K.

Proben nicht degradierend aus. Filme dieser Qualität erreichen auch die besten supraleitenden Eigenschaften. Ferner sind keine Risse, Löcher oder weitere Ausscheidungen beobachtet worden, die einen Strukturierungsprozeß in der realistischen Größenordnung von wenigen  $\mu\text{m}$  stören könnten. Die in Abbildung 4.9 beobachteten Ausscheidungen sind vermutlich CuO-Ausscheidungen, konnten jedoch aufgrund ihres kleinen Volumenanteils im Röntgenspektrum nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 4.10 zeigt eine unter starkem Cu-Überschuß gewachsene Schicht. Das Ba/Y-Kationenverhältnis war hierbei  $Ba/Y=1.1$  und das Kationenverhältnis  $Cu/Ba=6.0$ . Die auf  $LaAlO_3$  deponierte Schicht hatte eine induktiv gemessene Übergangstemperatur von  $T_c^0 = 80 \text{ K}$  und  $T_c^{\text{on}}=85 \text{ Kelvin}^2$ . Die Depositionstemperatur betrug  $T_{\text{sub}}=700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Proben mit einer Depositionstemperatur von  $T_{\text{sub}}=800 \text{ }^\circ\text{C}$  haben die gleiche Oberflächenbeschaffenheit. Dies steht in Einklang mit Erfahrungen anderer Gruppen, daß ein Cu-Überschuß keine Degradation der Sprungtemperatur verursacht. Aufgrund der Größe und Anzahl der CuO-Ausscheidungen sind solche Filme jedoch nur schwer strukturierbar und für Multilayerstrukturen nicht geeignet.

<sup>2</sup>Die besten bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierten Schichten hatten Sprungtemperaturen im Bereich von 80-85 Kelvin.

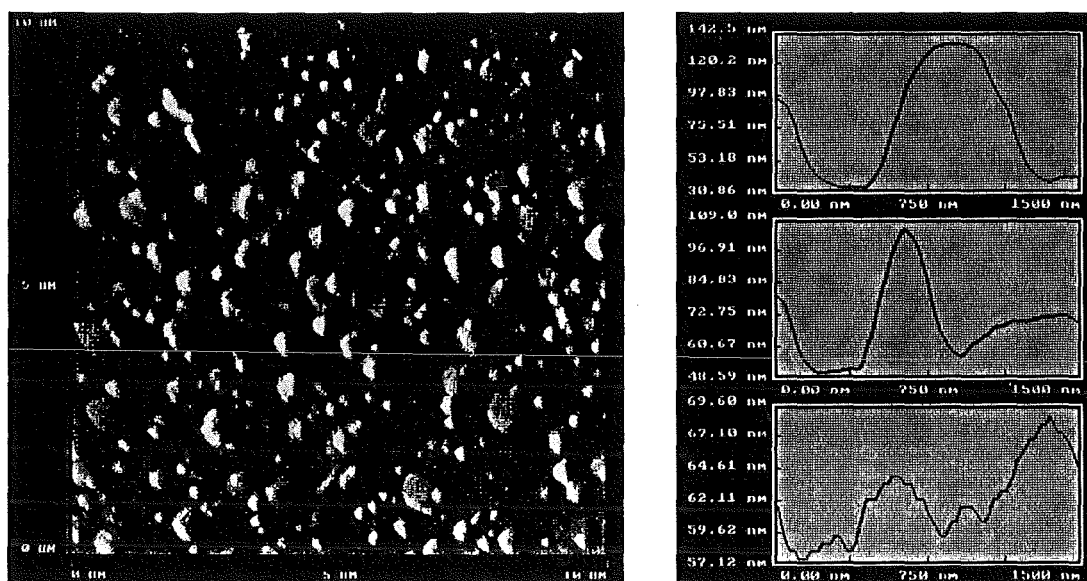


Abbildung 4.11: AFM-Aufnahme einer nahezu stöchiometrischen Probe und Höhenprofile eines Bereiches großer (oben), eines Bereiches kleiner (Mitte) und des Bereiches zwischen den Ausscheidungen (unten).

### Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom Ba/Y- Kationenverhältnis

Die Abbildungen 4.11, 4.12 und 4.13 zeigen drei AFM-Aufnahmen mit verschiedenen Ba/Y-Kationenanteilen. Die integralen Filmzusammensetzungen sind  $Y_{0.9}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-\delta}$  (Ba/Y=2.1),  $Y_{1.3}Ba_{1.8}Cu_3O_{7-\delta}$  (Ba/Y=1.4) und  $Y_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7-\delta}$  (Ba/Y=1.0), die Depositionstemperatur  $T_{sub}=805$  °C, der Sauerstoffpartialdruck  $2.5 \cdot 10^{-1}$  mbar und als Substratmaterial diente  $LaAlO_3$ . Der Kupferanteil wurde so eingestellt, daß das Cu/Ba-Kationenverhältnis  $Cu/Ba \geq 3/2$  beträgt. Die Schichten haben eine Dicke von ca. 950 Å und wurden mit einer Rate von 0.13 Å/s deponiert.

Abbildung 4.11 zeigt eine AFM-Aufnahme eines 10 μm x 10 μm großen, für die gesamte Probe repräsentativen Bereiches. Die Zusammensetzung ist nahezu stöchiometrisch. Deutlich sichtbar sind zwei Arten von Ausscheidungen: Zum einen ca. 1 μm breite, sphärische Ausscheidungen von ca. 700-1000 Å Höhe (Schichtdicke  $d=950$  Å) und zum anderen kleinere, ca. 300 nm breite, sphärische Ausscheidungen von ca. 100-500 Å Höhe. Abbildung 4.11 zeigt auch Oberflächenprofile der  $Y_{0.9}Ba_{1.9}Cu_3O_{7-\delta}$ -Probe. Die Oberflächenprofile kennzeichnen typische 1 μm breite Ausscheidungen, die bis zu 300 nm breiten Ausscheidungen und den Filmbereich zwischen den Ausscheidungen. Der Filmbereich zwischen den Ausscheidungen ist nicht atomar glatt. Höhenunterschiede von bis zu 100 Å sind hier zu beobachten. Die Oberflächenrauigkeit dieser Schicht beträgt  $Ra=20$  nm.

Abbildung 4.12 zeigt eine AFM-Aufnahme eines für die gesamte Probe charakteristischen Bereiches. Mit einem Ba/Y-Kationenverhältnis von 1.4 hat diese Schicht ei-

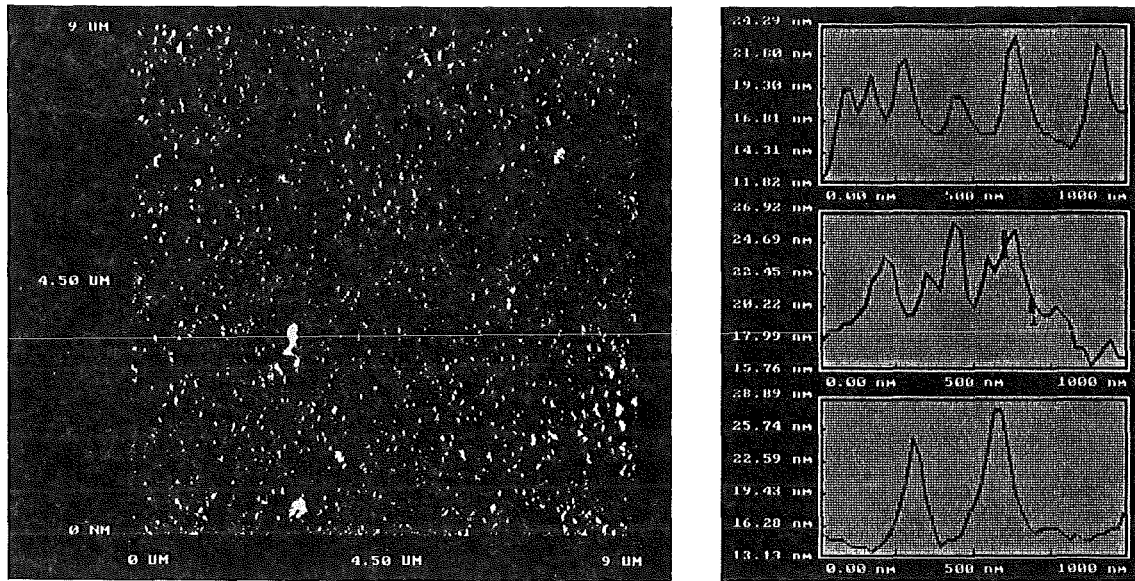


Abbildung 4.12: AFM-Aufnahme einer Probe mit Y-Überschuß. Im rechten Bild sind die Höhenprofile der Ausscheidungen dargestellt. Die beiden oberen Höhenprofile repräsentieren die Probenoberfläche. Das unterste Höhenprofil mit zwei einzelnen Ausscheidungen kennzeichnet die beiden höchsten Ausscheidungen dieser Probe.

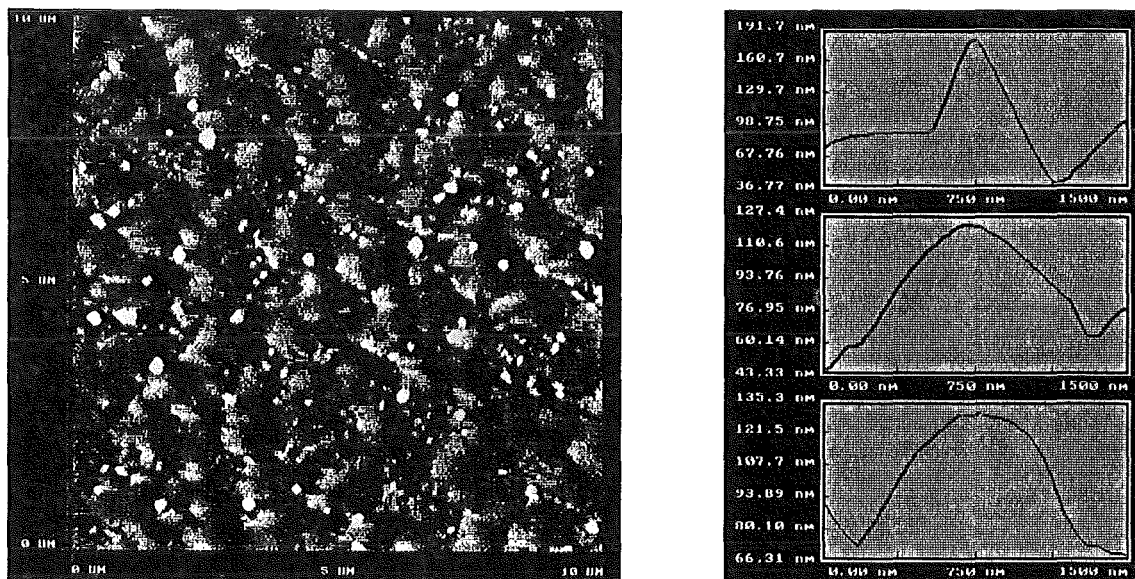


Abbildung 4.13: AFM-Aufnahme einer Probe mit starkem Y-Überschuß. Die Höhenprofile der Probe sind im rechten Bild dargestellt. Das oberste Höhenprofil kennzeichnet die hohen klumpenhaften Ausscheidungen, die beiden unteren Höhenprofile die wellenförmige Oberfläche.

nen deutlichen Y-Überschuß. Diese Probenoberfläche weist zwar eine hohe Anzahl von winzigen Ausscheidungen auf, diese sind aber nur 50-150 nm breit und 40-100 Å hoch. Ausscheidungen von der Größenordnung von  $\mu\text{m}$  wie in Abbildung 4.11 sind nicht zu erkennen. Ferner ist die Höhe der Ausscheidungen in Abbildung 4.12 viel kleiner als die kleinsten Ausscheidungen der Probe in Abbildung 4.11. Der  $\text{Y}_{1.3}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film in Abbildung 4.12 ist somit von der Oberflächenmorphologie her deutlich glatter als die nahezu stöchiometrische Probe  $\text{Y}_{0.9}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Die mit dem AFM ermittelte Oberflächenrauigkeit beträgt  $R_a=3$  nm.

Nachdem in den Abbildungen 4.11 und 4.12 Proben mit einem Ba/Y- Verhältnis von 2.1 und 1.4 gezeigt wurden, zeigt Abbildung 4.13 einen  $\text{Y}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Film mit dem Ba/Y-Kationenverhältnis von 1.0. Diese Probenoberfläche unterscheidet sich stark von den beiden vorherigen Probenoberflächen. Gebiete mit einem weitgehend glatten Untergrund zwischen den Ausscheidungen, wie es in Abbildung 4.11 und 4.12 beobachtbar ist, treten nicht mehr auf. Die Oberfläche besteht aus flachen und breiten Hügeln, die eine zerklüftete laterale Form besitzen, aber dennoch schwach miteinander verbunden sind. Die Höhe der Wachstumshügel beträgt bis zu 900 Å. Dieser Wert entspricht nahezu der Dicke der supraleitenden Schicht. Ferner treten vereinzelt bis zu 400 nm breite Ausscheidungen auf. Die Höhe dieser säulenhaften Ausscheidungen beträgt ca. 1600 Å (Vergleiche: Schichtdicke = 950 Å). Besonders auffallend an diesen Schichten mit hohem Yttriumgehalt sind ca. 200 nm lange und ca. 100 nm breite nadelförmige Ausscheidungen zwischen den Wachstumshügeln. Diese Nadeln sind senkrecht zueinander orientiert und werden in ähnlicher Form auch beim Übergang vom c-Achsen zum a-Achsen Wachstum beobachtet. Im Röntgenspektrum konnten jedoch keine a-Achsen Anteile festgestellt werden.

Im Falle eines sehr hohen Y-Angebotes zeigen AFM-Untersuchungen deutliche Änderungen in der Oberflächenmorphologie der Filme (siehe Abbildung 4.14). Für Ba/Y-Verhältnisse von  $\text{Ba}/\text{Y} \leq 1.1$  findet ein Übergang im Wachstum von einem zusammenhängenden Film zu nur noch schwach zusammenhängenden Wachstumshügeln hin statt. In Abbildung 4.14 ist die Filmstruktur einer solchen, bei  $T_{\text{sub}} = 805$  °C deponierten, Schicht zu sehen. Die extreme Oberflächenrauigkeit, die sich schon in den RBS-Spektren dieser Probe andeutete, ist in der AFM-Aufnahme deutlich zu sehen. Die Abbildung zeigt 1–2  $\mu\text{m}$  breite und ca. 70 nm hohe Wachstumshügel, die untereinander durch breite Zwischenräume getrennt sind. 400–500 nm große Ausscheidungen befinden sich sowohl auf den Wachstumshügeln als auch in den Zwischenbereichen. Aufgrund der Gesamtschichtdicke von 100 nm, die über RBS bestimmt wurde, und der mit einem geeichtem AFM gemessenen Höhe der Wachstumshügel, befindet sich in den Zwischenräumen eine Schicht der Dicke weniger nm. EDX-Messungen an ähnlichen Schichten ergaben ein deutliches Ba-Defizit in den Bereichen zwischen den Wachstumshügeln. Aus diesen Gründen kommen wir zu der Annahme, daß die 123-Phase vorwiegend im Bereich der Wachstumshügel vorliegt. Ein hinreichender Beweis hierfür wäre das Auftreten von Wachstumsstufen von der Höhe der YBaCuO-Elementarzelle. Weder im Bereich der Wachstumshügel noch im Zwischenbereich konnten jedoch Stufen, die der Höhe der YBaCuO-Elementarzelle entsprechen, beobachtet werden. Auch

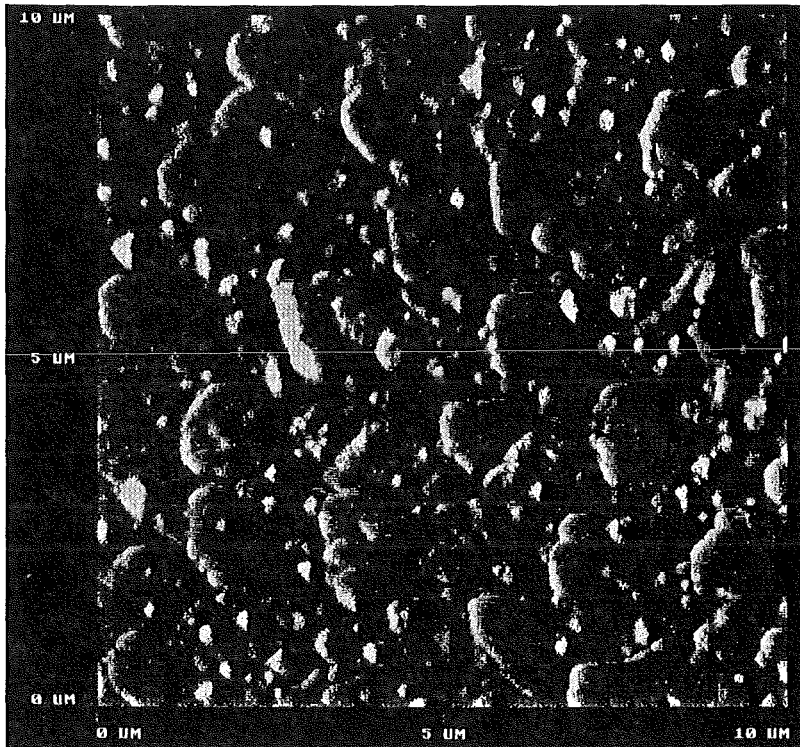


Abbildung 4.14: Bei  $T_{\text{sub}} = 805 \text{ } ^\circ\text{C}$  deponierter Film mit einem Ba/Y-Kationenverhältnis von 0.4. Die Schichtdicke beträgt  $d=100 \text{ nm}$ .

nach einem Anätzen der Probenoberfläche mit 1/8 %-Br-Methanol-Säure konnten keine Stufen von der Höhe der YBaCuO-Elementarzelle gefunden werden. Untersuchungen weiterer Proben im Ba/Y-Kationenbereich  $0.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.2$  zeigen einen kontinuierlichen Übergang zwischen den drei prägnanten Oberflächenmorphologien der Abbildungen 4.11–4.14.



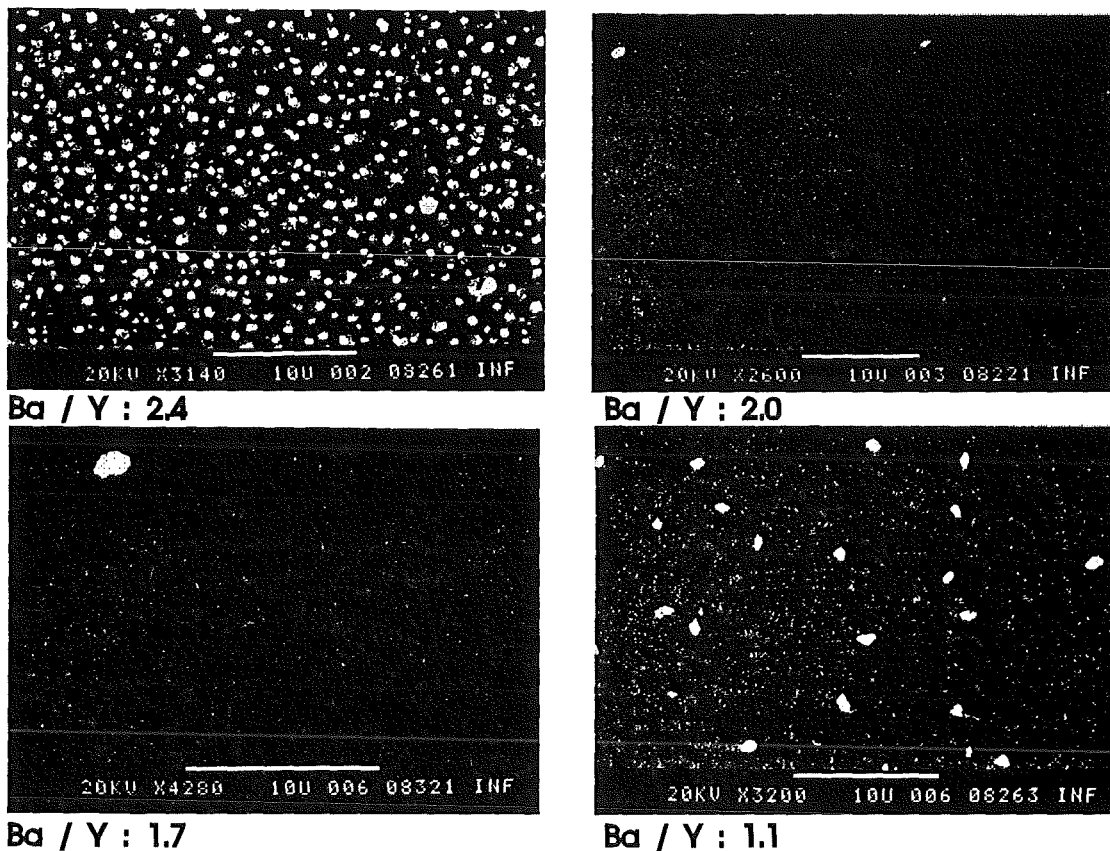
4.2.2 Bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierte Filme

Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen von vier im Materialbereich  $2.4 \geq \text{Ba}/\text{Y} \geq 1.1$  deponierten Schichten. Die Schichtdicke beträgt 100 nm.

Filme mit einer glatten Oberfläche sind eine wesentliche Vorbedingung sowohl für die Forschung als auch für die Anwendung von HTSL-Schichten. Beispiele hierfür sind Heterostrukturen, Übergitter (Multilayer) und Tunnel-Kontakte sowie die Deposition auf chemisch stabilen, hochfrequenztauglichen Substraten. Da die typischen Halbleiter (Si, GaAs) und auch Saphir bei hohen Substrattemperaturen chemisch nicht stabil sind, ist die Deposition von HTSL bei möglichst tiefen Substrattemperaturen und die Oberflächenbeschaffenheit der so gewachsenen YBaCuO-Filme von enormer Bedeutung. Bei Temperaturen von  $T_{\text{sub}}=700 \text{ }^\circ\text{C}$  sind zwar die Halbleiter Si und GaAs sowie Saphir noch nicht chemisch inert, aber für die supraleitenden Eigenschaften und die Oberflächenmorphologie sind, im direkten Vergleich zwischen bei  $T_{\text{sub}} \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierten Schichten, bereits deutliche Tendenzen zu beobachten.

Abbildung 4.15 zeigt REM-Aufnahmen von Proben, die bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponiert wurden. Als Substratmaterial diente MgO; der Sauerstoffpartialdruck betrug  $P(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ . Zunächst werden vier unter identischen Bedingungen aufgewachsene Schichten beschrieben. Lediglich das Ba/Y-Angebot variierte in dem Bereich

von  $2.4 \geq \text{Ba}/\text{Y} \geq 1.1$ . Die Proben haben die Zusammensetzungen  $\text{Y}_{0.8}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ba}/\text{Y}=2.4$ ),  $\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ba}/\text{Y}=2.0$ ),  $\text{Y}_{1.25}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ba}/\text{Y}=1.7$ ) sowie  $\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Ba}/\text{Y}=1.1$ ), so daß das  $\text{Cu}/\text{Ba}$ -Verhältnis in allen drei Fällen  $\approx 3/2$  ist. Die vier abgebildeten Oberflächen stellen repräsentativ drei Extremfälle der Oberflächenmorphologie dar. Später wird dann auf die Oberflächenbeschaffenheit und die Sprungtemperatur der Schichten, die für Anwendungen wesentlich sind, eingegangen.

### Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom Ba/Y-Kationenverhältnis

Bild A zeigt die Oberfläche einer Probe mit einem Ba/Y-Verhältnis von 2.4. Deutlich zu sehen ist eine große Anzahl von oxidischen, kleiner als  $1 \mu\text{m}$  große Ausscheidungen. Die mit dem AFM gemessene mittlere Höhe dieser Ausscheidungen beträgt 200 nm bei einer mittleren Breite von ca. 800 nm. Ferner sind als dunkle Bereiche erkennbare Vertiefungen auf der Probe zu erkennen. Die Oberflächenrauigkeit des gesamten Filmes beträgt ca.  $\text{Ra}=35 \text{ nm}$ . Zwischen den Ausscheidungen beträgt die Rauigkeit  $\text{Ra}=2.7 \text{ nm}$ ; dieser Wert entspricht dem von gut gewachsenen sogenannten glatten Schichten.

EDX Analysen wurden sowohl an den Ausscheidungen als auch an den Bereichen zwischen den Ausscheidungen durchgeführt. Im Bereich der Ausscheidungen wurde deutlich mehr Barium und auch geringfügig mehr Yttrium als zwischen den Ausscheidungen detektiert. Die Intensität der  $\text{Cu}k_{\alpha 1}$ -Linie im Röntgenspektrum hatte sowohl im Bereich der Ausscheidung als auch zwischen den Ausscheidungen den gleichen Betrag.

Die Flächendichte der Ausscheidungen beträgt  $0.75 \mu\text{m}^{-2}$ . Die induktiv gemessene Sprungtemperatur dieser Probe ist  $T_c^0=57 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}}=67 \text{ K}$ ). Röntgenuntersuchungen in Bragg-Brentano-Geometrie zeigen einen Reflex bei  $2\theta = 34.56^\circ$ , dessen Lage mit dem (211)- $\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_3$ -Reflex übereinstimmt. Polykristalline Anteile wurden nicht beobachtet. Aufgrund dieser niedrigen Sprungtemperatur und der rauhen Oberfläche eignen sich solche Schichten nicht für Strukturierungen oder Multilayeranwendungen.

Aufnahme B zeigt die Oberfläche einer Probe mit einem Ba/Y-Verhältnis von 2.0. Diese stöchiometrische Schicht, weist keine  $\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_3$ -Ausscheidungen auf der Oberfläche auf. Die zwei auf der Oberfläche zu beobachtenden Ausscheidungen sind typische  $\text{CuO}_2$ -Ausscheidungen. Ferner weist die Probe auf diesem Bild leider nur schwer erkennbare, schwarze Bereiche auf. AFM-Aufnahmen zeigen, daß es sich hier um Vertiefungen von bis zu 35 nm Tiefe handelt. Die Feststellung, daß die Löcher sich nicht durch den Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops aufladen, bestätigt, daß die Löcher nicht bis zur isolierenden Substratoberfläche reichen. Die laterale Ausdehnung der Löcher beträgt ca. 800 nm und die Oberflächenrauigkeit der gesamten Probe ist  $\text{Ra}=4.2 \text{ nm}$ . Diese Schicht ist, wie auch die Schicht in Aufnahme C, extrem glatt und eignet sich optimal für anwendungsrelevante Strukturierungen. Da die

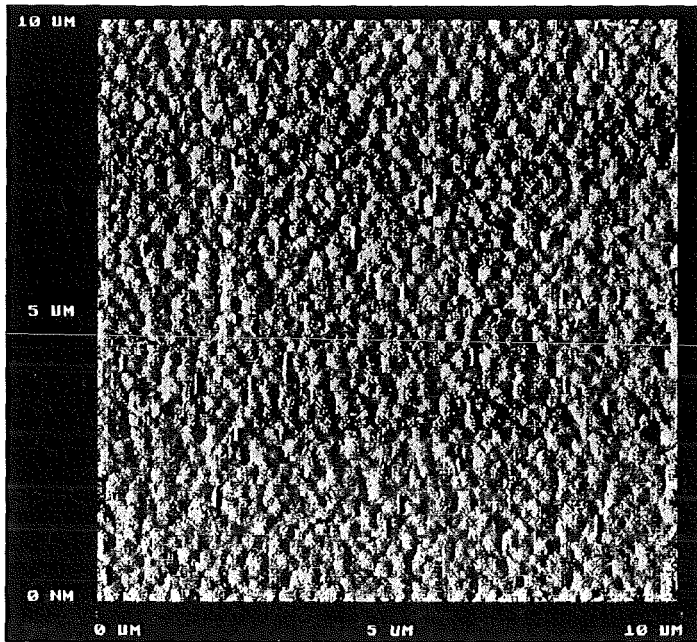


Abbildung 4.16: AFM-Aufnahme einer bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Schicht. Die entsprechende REM-Aufnahme ist Bild C.

Sprungtemperatur jedoch nur  $T_c^0 = 58 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}} = 74 \text{ K}$ ) beträgt, sind solche Proben nicht für den Einsatz in flüssigem Stickstoff geeignet.

Bild C ist die Aufnahme einer Probe mit dem Ba/Y-Verhältnis von 1.7. Eine große Ausscheidung (vermutlich  $\text{CuO}_2$ ), die keineswegs repräsentativ für die Oberflächenbeschaffenheit ist, verdeutlicht, wie glatt die Schicht ist. Diese Oberfläche weist keine Vertiefungen auf. Andere Schichten mit ähnlicher Zusammensetzung, die Vertiefungen aufweisen, beweisen, daß die Entstehung von Vertiefungen nicht von der Materialzusammensetzung abhängig ist. Diese Probe weist weder die für  $\text{Ba}/\text{Y} \leq 1.4$  typischen Furchen auf, die in Bild D zu erkennen sind, noch haben sich störende  $\text{CuO}_2$ -Ausscheidungen auf der Oberfläche gebildet. Da Kupfer weder in bezug auf den Y-Anteil noch in bezug auf den Ba-Anteil der Schicht in nennenswertem Überangebot vorhanden ist, ist die Ausbildung von  $\text{CuO}$ -Ausscheidungen während der Deposition gehemmt. Die thermodynamisch favorisierte 123-Phase wächst ohne Ausscheidungen oder Furchen. Die Sprungtemperatur dieser Probe beträgt  $T_c^0 = 83 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}} = 84 \text{ K}$ ). Proben vom Typ C beweisen, daß auch bei tiefen Substrattemperaturen unter Veränderung des Materialangebotes anwendungsrelevante Schichten hergestellt werden können.

Die REM-Aufnahme einer Schicht mit dem Ba/Y-Verhältnis von 1.1 zeigt Bild D. Die Sprungtemperatur ist mit  $T_c^0 = 81 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}} = 83 \text{ K}$ ) noch relativ hoch. Da diese Probe einen höheren Cu-Anteil wie die Probe mit dem Ba/Y-Verhältnis von 1.7 besitzt, ist in dieser Abbildung eine höhere Flächendichte an Fremdausscheidungen beobachtbar. Zu beachten ist hier, daß nicht die Größe der Fremdausscheidungen, sondern ihre An-

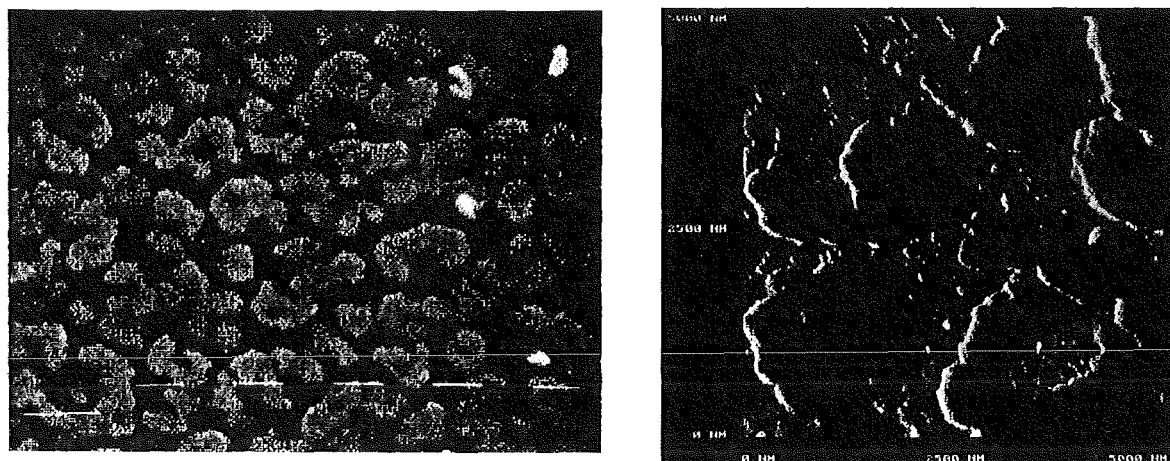


Abbildung 4.17: Dargestellt ist eine REM- sowie die AFM-Aufnahme einer Schicht mit der integralen Zusammensetzung  $Y_{1.8}Ba_{1.3}Cu_3O_{7-\delta}$ . Die Balken in der REM-Aufnahme kennzeichnen eine Strecke von jeweils  $1 \mu m$ ; die AFM-Aufnahme zeigt einen  $5 \times 5 \mu m$  großen Bereich.

zahl mit zunehmendem Cu- und Y-Angebot angestiegen ist. Die schwarzen Gebiete, die in Abbildung D zu beobachten sind, sind Vertiefungen oder Spalten. Mit AFM-Aufnahmen konnte dies bestätigt werden. Die Spalten teilen die Probe in einzelne Gebiete ein, die nur an wenigen Stellen miteinander Kontakt haben.

Die hellen Ausscheidungen haben eine Höhe von 280 nm und laterale Ausdehnungen im Bereich von 400-900 nm. Die Oberflächenrauigkeit der gesamten Probe beträgt  $Ra=12$  nm und  $Ra=3$  nm in kleinen Gebieten ohne Ausscheidungen und ohne Furchen.

EDX-Untersuchungen ergaben, daß im Vergleich zur integralen Schichtzusammensetzung in den Furchen ein deutliches Ba-Defizit vorliegt. Ein hoher Y- und Cu-Anteil wurde für die hellen oxidischen Ausscheidungen festgestellt. Ferner wurden polykristalline  $Y_1Cu_1O_2$ - und ausgerichtete  $Y_2O_3$ -Ausscheidungen im Röntgenspektrum beobachtet.

Untersuchungen mit dem AFM ergaben eine Oberflächenrauigkeit der Proben B und C von  $Ra \approx 3$  nm. Dieser Wert liegt in der Größenordnung, die auch von glatten, bei  $T_{sub} \approx 800$  °C hergestellten Schichten erreicht wird. In Abbildung 4.16 ist eine AFM-Aufnahme der Oberfläche der Probe C dargestellt. Als Wachstumsmodus ist hier eindeutig Inselwachstum zu erkennen. Die Inseln haben hierbei laterale Abmessungen von 200–500 nm.

Abbildung 4.17 zeigt sowohl eine REM- als auch die AFM-Aufnahme einer Probe mit der Zusammensetzung  $Y_{1.8}Ba_{1.3}Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ba/Y=0.7$ ). Diese Probe hat einen noch höheren Y-Gehalt als Probe D. Die Schichtdicke der Probe beträgt 100 nm. Man erkennt, daß die Furchen aus Bild D zu breiten Gräben ausgeweitet sind sowie plateauartige Bereiche mit steilem Anstieg an den Rändern, aber flachen Zwischenbereichen.

Abbildung 4.17 verdeutlicht, daß die in Bild D gezeigten Furchen keine Risse, sondern vielmehr durch den Y-Überschuß induzierte Wachstumsgrenzen darstellen, die in diesem Film besonders deutlich ausgeprägt sind.

## 4.3 Diskussion

### 4.3.1 Die Sprungtemperatur in Abhängigkeit vom Materialzufluß

Da die Höhe der Übergangstemperatur relativ unempfindlich gegenüber dem Ba/Y-Materialverhältnis ist, ergibt sich als erstes wichtiges Ergebnis, daß zur Erzielung von Filmen mit einer hohen Sprungtemperatur nicht notwendigerweise stöchiometrisch deponiert werden muß. Dies spiegelt die bekannten Erfahrungen vieler Gruppen, die mit keramischen Targets arbeiten, wider, daß bei hohen Substrattemperaturen ( $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ °C}$ ) immer Filme mit einer hohen Sprungtemperatur entstehen, auch wenn die Filmzusammensetzung von Apparatur zu Apparatur sich ändert. Ein hoher Yttriumüberschuß im Materialangebot wirkt sich in einem weiten Bereich der Ba/Y-Kationenverhältnisse (von 0.4 bis 2.0) nicht auf die Sprungtemperatur aus. Werden jedoch Ba-Kationen während des Filmwachstums im Überschuß angeboten, so kommt es ab  $\text{Ba/Y} = 2.8$  zu einer Senkung der Sprungtemperatur. Schichten mit einem Cu-Überschuß weisen dagegen keine Erniedrigung der Sprungtemperatur auf. Hierbei kann der Cu-Anteil in  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten bis zu 80 at% am Gesamtkationenanteil der Schicht betragen. Eine Abhängigkeit der hier gemachten Beobachtungen vom Depositionsverfahren kann weitgehend ausgeschlossen werden. Beobachtungen von Matijasevic et al. [62, 63] und Humphreys et al. [71, 72], die die Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Ba/Y-Kationenverhältnis an aufgedampften Schichten untersuchten, stehen mit den hier gefundenen Ergebnissen in Einklang.

Eine mögliche Ursache für die Unempfindlichkeit der Sprungtemperatur gegenüber eines nichtstöchiometrischen Materialangebotes während des Wachstums von YBaCuO-Filmen ist, daß YBaCuO stöchiometrisch, d.h. als 123-Phase, aufwächst und das überschüssige Material während des Depositionsprozesses zur Filmoberfläche oder an Korngrenzen diffundiert. Neben Fremdeinschlüssen besteht ein YBaCuO-Film daher aus einer homogenen 123-Matrix mit möglichen Ausscheidungen auf der Filmoberfläche. Die Größe der Fremdphaseneinschlüsse in der Filmmatrix kann nach Angaben von Eibl und Roas [83] hierbei bis zu 400 nm betragen. Da die Ausscheidungen an Korngrenzen oder auf der Filmoberfläche positioniert sind, werden die elektrischen Eigenschaften der YBaCuO-Elementarzellen nicht gestört und die supraleitenden Eigenschaften der zusammenhängenden 123-Matrix bleiben erhalten.

Ist die Abweichung im Materialangebot sehr groß, so kann ein Anstieg im Fremdphasenanteil einen Anstieg der Anzahl der Korngrenzen, d.h. eine Reduzierung der Korngrößen des 123-Materials, verursachen. Im Extremfall werden dann die supraleitenden Bereiche so klein, daß kein zusammenhängender YBaCuO-Film sich auf dem Substrat befindet, vielmehr die Probe nur noch aus supraleitenden Inseln besteht. Dieser Fall ist, wie später noch diskutiert wird, bei einem sehr starkem Y-Materialüberschuß gegeben (siehe Abbildung 4.14). Da die supraleitenden Gebiete in diesem Fall nur noch schwach oder gar nicht miteinander koppeln, zeigen weder resistive noch induktive Messungen der Sprungtemperatur das Vorliegen von Supraleitung.

Eine zweite mögliche Ursache für das Verschwinden von Supraleitung im Falle eines stark nichtstöchiometrischen Materialangebotes ist eine Veränderung im Aufbau der einzelnen YBaCuO-Elementarzellen. Röntgenografische Untersuchungen an Proben mit einem Ba/Y-Kationenverhältnis  $Ba/Y \geq 2.0$  zeigen eine deutliche Veränderung des c-Achsen Gitterparameters, was auf Unordnung innerhalb der YBaCuO-Elementarzellen zurückgeführt werden kann. Im folgenden wird diese Problematik eingehend diskutiert.

### Die Sprungtemperatur bei $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$

Um das beobachtete Verhalten der Sprungtemperatur in Abhängigkeit vom Ba/Y-Kationenverhältnis näher zu diskutieren, bietet sich eine Betrachtung der Ergebnisse der bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierten Filme an.

Ein besonders herausragendes Merkmal der bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Filme ist, daß ausschließlich Schichten, die unter einem Y-Überangebot hergestellt wurden, Sprungtemperaturen oberhalb von 77 K aufweisen. Diese Beobachtungen wurden sowohl auf MgO als auch auf  $\text{LaAlO}_3$  Substraten gemacht. Da  $\text{LaAlO}_3$  mit  $f=2.1$  eine sehr gute Gitteranpassung zu c-Achsen orientiertem YBaCuO besitzt und MgO Substrate mit  $f = -8.4$  eine relativ schlechte Gitteranpassung aufweisen, ist dieser Effekt vermutlich von der Wahl des Substratmaterials unabhängig.

Im folgenden werden die Arbeiten von V. Matijasevic et al. [62], K. Shinohara [75] et al. und Yong Ki Park et al. [76] mit den hier gewonnenen Ergebnissen verglichen. Diese Gruppen beobachteten ebenfalls eine Verschiebung des maximalen  $T_c$  zu Y-Überschuß Proben hin und diskutieren eine Kationenunordnung innerhalb der Elementarzelle als mögliche Ursache für diese Verschiebung.

Matijasevic deponierte YBaCuO-Filme mit Hilfe einer Aufdampftechnik bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken von  $P_{\text{O}_2} \leq 10 \text{ mTorr}$ . Die Substrattemperatur lag im Bereich  $T_{\text{sub}} = 600\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Filme mit einem Y-Überschuß wiesen höhere  $T_c$ -Werte als unter gleichen Bedingungen mit einem stöchiometrischen Materialangebot deponierte Filme auf. Matijasevic et al. beobachteten eine Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters mit steigenden Ba/Y-Verhältnissen. In einem Kationen-Unordnung-Modell erklärt Matijasevic die Vergrößerung der c-Achse mit der Substitution von  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen durch  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen. Aufgrund des größeren Radius der  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen ( $r = 1.42 \text{ \AA}$ ) gegenüber den  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen ( $r = 1.02 \text{ \AA}$ ) kommt es zu einer Vergrößerung der c-Achse. Aus Ergebnissen an *bulk*-Material ist bekannt, daß  $\text{Y}^{3+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  substituiert werden kann [64]. Dies ist analog zu der Substitution von  $\text{Y}^{3+}$  durch  $\text{Ba}^{2+}$  mit Ausnahme, daß  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen kleiner als  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen sind. Mittels eines einfachen Strukturmodells und der Vegardschen Regel wird eine c-Achsen Vergrößerung von  $\Delta c_0 = 9.1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  für eine Substitution von einem Prozent aller  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen erreicht. Für eine Vergrößerung der c-Achse auf  $c_0 = 11.80 \text{ \AA}$  ist somit eine Substitution von 13 % aller  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen nötig.

Einen Mechanismus für diese Substitutionen kann unter dem Gesichtspunkt der Ladungsneutralität diskutiert werden. Bei einem kleinen chemischen Potential des Sauerstoffs, d.h. bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, kann der Einbau von  $\text{Ba}^{2+}$  gegenüber  $\text{Y}^{3+}$  favorisiert werden, da im Falle der Substitution eine geringere Anzahl von Sauerstoff-Anionen gebunden werden müßte, um die Ladungsneutralität zu erhalten. Nach diesem Prinzip müßte umgekehrt für sehr hohe Sauerstoffpartialdrücke auch  $\text{Y}^{3+}$   $\text{Ba}^{2+}$  substituieren (Löslichkeitsmodell [62]).

Matijasevic vermutet, daß die von ihm bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck hergestellten 123-Proben aufgrund der Substitution überdotierte  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und damit ein schlechteres  $T_c$  besitzen, was durch eine geringere Sauerstoffbeladung vermieden werden könnte. Von ihm durchgeführte Experimente zur Reduzierung der Kettensauerstoffkonzentration führte jedoch zu keiner Erhöhung von  $T_c$ .

Shinohara et al. benutzten ebenfalls eine Aufdampfanlage, um bei der Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 650$  °C und im Druckbereich von 0.8–10 mTorr YBaCuO-Proben herzustellen. Beobachtet wurde eine systematische Verschiebung des maximalen  $T_c$  zu kleineren Ba/Y-Verhältnissen bei Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes. Stöchiometrische Proben wiesen hierbei ein geringeres  $T_c$  auf als Filme mit einem Y-Überschuß. Messungen des c-Achsen Gitterparameters wurden jedoch nicht durchgeführt. Auch Shinohara erklärt dieses Ergebnis mit Hilfe des Kationen-Unordnung-Modells. Mit sinkendem Sauerstoffdruck nimmt die Substitution der  $\text{Y}^{3+}$ -Kationen durch  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen zu. Hierdurch bedingt vergrößert sich die c-Achse und die Sprungtemperatur sinkt. Bietet man den Schichten während des Wachstums weniger Barium an, so sinkt die Wahrscheinlichkeit von  $\text{Ba}^{2+}$ - $\text{Y}^{3+}$  Substitutionen, das Gitter wird weniger verzerrt und die Sprungtemperatur bleibt erhalten.

Yong Ki Park et al. verwendeten für ihre Schichtherstellung ein 90 °-off-axis RF Sputtermagnetron. Deponiert wurde unter einem Sauerstoffpartialdruck von  $P_{\text{O}_2} = 5$  mTorr mit verschiedenen Targets unterschiedlichen Ba/Y-Verhältnisses. Die Depositionstemperatur betrug  $T_{\text{sub}} = 645$  °C. Auch in diesen Filmen wurde eine Abhängigkeit von  $T_c$  und  $c_o$  von dem Ba/Y-Verhältnis festgestellt. Für ein Ba/Y-Verhältnis von 1.0 wurden maximale  $T_c$ -Werte von 84 K und c-Achsen Werte von 11.71 Å erzielt. Als Erklärung für diese Beobachtung verweist auch Jong Ki Park auf das Kationen-Unordnung-Modell.

Die Ergebnisse dieser drei Gruppen stimmen mit der von uns bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C beobachteten Verschiebung der maximalen Sprungtemperatur zu einem Y-Überangebot hin qualitativ überein. Auch unsere  $T_{\text{sub}} = 700$  °C Schichten wurden im Gegensatz zu den  $T_{\text{sub}} = 800$  °C Schichten unter einem reduziertem Sauerstoffpartialdruck hergestellt und weisen für Ba/Y-Verhältnissen um Ba/Y=2.0 eine vergrößerte c-Achse und eine abgesenkte Sprungtemperatur auf. Experimentelle Unterschiede bestehen lediglich im Depositionsverfahren. Da aber unabhängig davon, ob die Filme durch Sputterdeposition oder Verdampfungsprozesse hergestellt wurden, qualitativ gleiche Beobachtungen in  $T_c$  und  $c_o$  gemacht wurden, ist der beobachtete Effekt vermutlich



vom Depositionsverfahren unabhängig.

Auch wir vermuten eine Defektstruktur als Ursache für die Reduzierung des  $T_c$  stöchiometrischer Proben. Bekannte Defektstrukturen sind Vertauschung von  $Y^{3+}$ - und  $Ba^{2+}$ -Kationen,  $Y^{3+}$ -Kationen auf Cu-Plätzen sowie unterschiedliche Sauerstoffdefekte [65, 66]. Die von uns beobachtete Defektstruktur äußert sich schon bei der hohen Substrattemperatur  $T_{\text{sub}} = 800$  °C durch eine Vergrößerung des c-Achsen Parameters für Ba/Y-Verhältnisse  $\geq 2.6$ . Bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C wirkt sich aufgrund der reduzierten Wachstumskinetik schon bei Verhältnissen von Ba/Y  $\geq 1.9$  die Defektstruktur auf den c-Achsen Gitterparameter aus. Fest steht, daß diese Defektstruktur im Bereich des Ba-Überschusses und nicht im Bereich eines Y-Überschusses ausgeprägt ist. Bis heute sind keine TEM-Aufnahmen bekannt, die eine Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ba^{2+}$  verifizieren. Aufgrund der Beobachtung der Substitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ca^{2+}$  bei einer Ca-Dotierung der Schichten halten auch wir eine  $Y^{3+}$ - $Ba^{2+}$  Substitution für möglich.

Als Mechanismus für diese Substitution schließen wir jedoch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck, der nach Matijasevic aus Gründen der Ladungsneutralität die Löslichkeit von  $Ba^{2+}$  erhöhen sollte, aus. Experimente von Jeschke et al. [58] und Jinhua Ye et al. [86] zeigen, daß die Erhöhung des c-Achsen Gitterparameters stöchiometrischer Schichten auch mit Senkung der Depositionstemperatur und nicht aufgrund einer Senkung des Sauerstoffpartialdruckes alleine erfolgt. Bei Substrattemperaturen im Bereich von  $T_{\text{sub}} = 600$ – $800$  °C und einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von  $P_{O_2} = 3.5 \cdot 10^{-1}$  mbar beobachteten Jeschke et al. mit abnehmender Temperatur eine Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters auf bis zu  $11.87$  Å. Auch Jinhua Ye et al. beobachteten bei einer Verminderung der Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 725$  °C auf  $T_{\text{sub}} = 575$  °C einen Anstieg des c-Achsen Gitterparameters von  $c_o = 11.74$  Å auf  $11.84$  Å. Auch bei diesen Experimenten wurde der Sauerstoffpartialdruck konstant gehalten ( $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  mbar).

Ein Erklärungsversuch für die  $T_c$ -Erniedrigung und Erhöhung des c-Achsen Gitterparameters von stöchiometrischen Proben wurden von Jinhua Ye gemacht. Auch Jinhua Ye vermutet eine Defektstruktur als Ursache für die  $T_c$ -Erniedrigung und c-Achsen Vergrößerung bei tiefen Depositionstemperaturen. Messungen der integrierten Intensitäten von (00 $l$ )-Reflexen in Bragg-Brentano Beugungsgeometrie an c-Achsen orientierten YBaCuO-Schichten gaben Anlaß zu einem Unordnungsmodell, in dem keine einseitige Substitution von  $Y^{3+}$ - durch  $Ba^{2+}$ -Kationen, sondern eine simple Vertauschung der beiden Kationen stattfindet. Als Ursache für diese Vertauschung wird das Einfrieren von  $Y^{3+}$ -Kationen auf Ba-Gitterplätzen und  $Ba^{2+}$ -Kationen auf Y-Gitterplätzen angegeben. Für den Einfriervorgang ist die Substrattemperatur der entscheidende Parameter. Der Sauerstoffpartialdruck während der Deposition hat in diesem Erklärungsversuch keinen nennenswerten Einfluß auf die Ausbildung der Unordnung.

Die Erklärungsversuche von Jinhua Ye gehen jedoch nicht auf das hohe  $T_c$  von Filmen

bei tiefen Depositionstemperaturen und gleichzeitigem Y-Überschuß ein. Auch kann Jinhua Ye keine plausible Erklärung für die deutliche Vergrößerung der c-Achse bei einer reinen Vertauschung von  $Ba^{2+}$ - und  $Y^{3+}$ -Kationen geben.

Wir vermuten, daß Ba-Atome während des Wachstums der Schicht aufgrund mangelnder Kinetik auf den Y-Gitterplätzen einfrieren, nicht aber umgekehrt  $Y^{3+}$ -Kationen Ba-Gitterplätze einnehmen. Nur so können wir die Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters verstehen. Ferner betrachten wir diese Substitution als unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Durch Variation des Ba/Y-Angebotes kann die Wahrscheinlichkeit der Besetzung von Y-Gitterplätzen durch  $Ba^{2+}$ -Kationen verändert werden. Für Ba/Y-Verhältnisse  $< 2.0$  frieren weniger Ba-Atome auf Y-Gitterplätzen ein. Da in diesem Fall der Anteil der Ba-Atome an den Kationen kleiner als in stöchiometrischen Proben ist, ist damit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ba-Atom während des Filmwachstums zufällig auf einen Y-Gitterplatz diffundiert, gesenkt. Die beobachteten schwachen Ausprägungen der Defektstruktur im Falle eines Ba-Defizits könnten so erklärt werden.

### 4.3.2 $j_c$ -Verlauf in Abhängigkeit vom Ba/Y- Materialzufluß

Abbildung 4.4 zeigt für  $1.0 \leq Ba/Y \leq 2.0$  die höchsten kritischen Ströme. Für Kationenverhältnisse  $2.0 \leq Ba/Y \leq 4.0$  beträgt die kritische Stromdichte beachtliche  $10^6$  A/cm<sup>2</sup> und fällt nur schwach mit steigendem Ba-Kationenanteil. Im Gegensatz hierzu weist  $j_c$  für  $Ba/Y \leq 1.0$  einen steilen Abfall mit steigendem Y-Materialangebot auf. Für Schichten mit einer nichtstöchiometrischen, integralen Zusammensetzung ist es daher bezüglich der kritischen Stromdichte von entscheidender Bedeutung, ob Barium oder Yttrium während des Depositionsprozesses im Überschuß angeboten wird. Überangebote von Barium oder Yttrium haben unterschiedliche Einflüsse auf das Wachstum dünner YBaCuO-Filme und daher auch auf die kritische Stromdichte.

#### $j_c$ im Bereich $Ba/Y \leq 1.1$

Die empfindliche Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Ba/Y-Kationenverhältnis für  $Ba/Y \leq 1.1$  führen wir auf einen Übergang zu einer granularen Morphologie zurück [59]. Da sich die Wachstumshügel mit steigendem Y-Gehalt stärker voneinander separieren (siehe Abbildung 4.14), wird der supraleitende Steg, über den die Messung der kritischen Stromdichte erfolgt, hierdurch entweder soweit in seiner elektrisch, effektiven Breite reduziert, bis es schließlich bei sehr hohen Y-Kationenanteilen zu einer Isolierung des Steges kommt, oder die Korngrenzen sind derart beschaffen, daß der kritische Strom durch dieses *weak-link* stark abgesenkt wird.

Ferner wurde in Abhängigkeit von zunehmendem Y-Kationenanteil auch eine Reduzierung der Epitaxie festgestellt. Proben mit einem Ba/Y-Kationenverhältnis von  $Ba/Y=1.0$  weisen so z.B. in ihren Rockingkurven nur noch eine Halbwertsbreite von  $FWHM=0.6$  Grad auf, während Proben mit  $Ba/Y=2.0$   $FWHM=0.3$  Grad zeigen. Die breite Verteilung der 123-Phasen-Körner impliziert eine Zunahme der Anzahl der

Korngrenzen, was sich wiederum  $j_c$ -reduzierend auswirkt.

### $j_c$ im Bereich $1.1 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$

An das Gebiet  $\text{Ba}/\text{Y} \leq 1.1$  schließt sich in Abbildung 4.4 ein Bereich sehr hoher kritischer Stromdichten ( $1.1 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$ ) an. Vermutlich wirkt sich eine, durch ein nichtstöchiometrisches Materialangebot bedingte, Fremdphase hier besonders günstig für eine hohe kritische Stromdichte aus. Tatsächlich kann eine hohe kritische Stromdichte in dem Materialzuflußgebiet  $1.0 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 2.0$  durch ein Modell, in dem geringe Mengen feiner  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen als Pinningzentren wirken, erklärt werden.

Y. Q. Li et al. [73], Schulte et al. [78], Catana et al. [81, 82] und Selinder et al. [80] stellten mit verschiedenen Verfahren YBaCuO-Schichten her und fanden kristalline, orientierte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in der Filmmatrix. Die Anzahldichte der Ausscheidungen war von der Größenordnung  $10^{16}$ – $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Li untersuchte die kritische Stromdichte in Abhängigkeit vom Y-Gehalt der Schichten und beobachtete einen Anstieg von  $j_c$  mit der Anzahl der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen. Er vermutet daher, daß  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen als Pinningzentren wirken und erklärt so die hohen  $j_c$ -Werte. Auch Selinder et al. beobachtete in seinen durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Ausscheidungen. In Magnetisierungsmessungen zeigte er, daß in Abhängigkeit von der Anzahl der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse Flußpinning verstärkt wird da auch der kritische Strom in dünnen Filmen mit der Anzahl der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Fremdphaseneinschlüsse ansteigt.

Aus eigenen Beobachtungen einer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Phase im Röntgenspektrum sowie der Detektion fein verteilter  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse in TEM-Untersuchungen unterschiedlicher Gruppen, schließen wir daher, daß die von uns gemessenen hohen  $j_c$ -Werte durch Pinning der magnetischen Flußschläuche an  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Phasen bedingt sind.

### $j_c$ im Bereich $\text{Ba}/\text{Y} \geq 2.0$

Nach den beiden Bereichen starken und schwachen Yttriumüberschusses wird im folgenden der Bereich des Bariumüberschusses behandelt. Erklärungsversuche oder Untersuchungen der kritischen Stromdichte im Kationengebiet  $2.0 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 4.0$  sind bisher nicht bekannt. Für physikalische Erklärungsversuche ist zu berücksichtigen, daß sich Schichten mit einem großen Ba-Kationenüberschuß in ihrem c-Achsen Gitterparameter, der induktiv gemessenen Sprungtemperatur und ihrem chemischen Verhalten an Luft stark von dem Verhalten stöchiometrischer Proben unterscheiden. Proben mit einem hohen Ba-Anteil weisen zwar eine deutliche Reduktion der Sprungtemperatur auf, die Stromtragfähigkeit ist jedoch mit einer kritischen Stromdichte von  $j_c^{77\text{K}} \geq 1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  relativ hoch. Proben mit einem Y-Überschuß ( $\text{Ba}/\text{Y} \leq 1$ ) zeigen dagegen keine oder nur eine sehr schwache Reduktion der Sprungtemperatur, sie verlieren jedoch ihre Stromtragfähigkeit. Vermutlich liegt den Ba-Überschußschichten eine Defektstruktur der oben diskutierten Art zugrunde, die  $T_c$  absenkt, jedoch keinen gravierenden Einfluß auf  $j_c^{4.2\text{K}}$  hat. Eine Wachstumsanomalie von der Art, wie sie in

Abbildung 4.14 zu beobachten ist, kann daher als Ursache für das Verhalten von  $j_c$  in diesem Materialbereich ausgeschlossen werden. Das überschüssige Ba-Material lagert sich wahrscheinlich nicht intergranular, d.h. zwischen den supraleitenden Körnern, sondern eher an der Filmoberfläche an. Hierfür spricht auch das bei hohen Depositionstemperaturen festgestellte Segregationsverhalten der Ba-Kationen an die Filmoberfläche [57]. Auch S.Y. Hou et al. [70] fanden bariumhaltige Ausscheidungen auf der Filmoberfläche. Schon bei stöchiometrischen Proben beobachteten Hou et al. BaCuO<sub>2</sub>-Ausscheidungen auf den Filmoberflächen, deren Größe und Anzahl mit zunehmendem Ba-Gehalt der Schichten anstieg. Dies könnte die noch hohen Transportströme der Ba-Überschuß-Proben erklären. Der Transportstrom über die Korngrenzen hinweg bleibt relativ ungestört, da diese vermutlich nur schwach ausgebildet sind. Trotz allem stellen wir ein gestörtes Wachstum der Körner, d.h. innerhalb der Matrix, fest. Zum einen steigt mit zunehmendem Ba-Gehalt die Breite der Rocking-Kurven über die (005)-Film-Peaks an. Die Form der Rocking-Kurven war hierbei zu einem starken Untergrundsignal hin verbreitert, dies könnte auf eventuelle Verspannungen im Film hindeuten. Zum anderen ist  $T_c$  erniedrigt, und eine unbekannte Defektstruktur spiegelt sich in einem Anstieg des c-Achsen Gitterparameters wider. Röntgenuntersuchungen ergaben eine Abhängigkeit des c-Achsen Gitterparameters vom Ba/Y-Kationenverhältnis für  $Ba/Y \geq 2$ . Eine Abhängigkeit des c-Achsen Gitterparameters vom Cu-Kationenanteil konnte nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß im Bereich eines Ba-Überschusses das oben diskutierte Unordnungsphänomen sich nur schwach auf  $j_c^{4.2K}$  auswirkt. Ferner wird die elektrisch effektive Breite der für die  $j_c$ -Messung relevanten Strukturen nicht beeinflusst, da sich die bariumhaltige Fremdphase auf der Filmoberfläche und nicht innerhalb der Filmmatrix anlagert. Auf diesen beiden Effekten beruht die beobachtete schwache Abhängigkeit der kritischen Stromdichte im Ba/Y-Bereich von  $2.0 \leq Ba/Y \leq 4.0$ .

### 4.3.3 Mögliche Ursachen der c-Achsen Vergrößerung

Während die bei  $T_{sub} = 800$  °C deponierten Filme nur im Kationengebiet  $Ba/Y \geq 2.6$  einen Anstieg des c-Achsen Gitterparameters zeigen, haben die bei  $T_{sub} = 700$  °C deponierten Filme im gesamten Ba/Y-Kationenbereich eine leicht vergrößerte c-Achse, und der Anstieg des Gitterparameters auf seinen Maximalwert setzt bereits bei Ba/Y-Verhältnissen, die kleiner als das stöchiometrische sind, ein. Dies weist auf einen Defekt, der entweder durch die geringe Kinetik bei tiefen Depositionstemperaturen oder durch den abgesenkten Sauerstoffpartialdruck der  $T_{sub} = 700$  °C Filme bedingt sein kann, hin.

Der für diese Defektstruktur verantwortliche Mechanismus ist nicht bekannt. Für die beobachtete Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters gibt es mehrere Erklärungsmodelle.

1. Ein Defizit im Sauerstoffgehalt der Proben.
2. Die Kationen-Unordnungs-Theorie.

## 3. Spannungen im Film, die durch Fremdphasen verursacht sind.

Detaillierte Untersuchungen des  $c$ -Achsen Gitterparameters in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt sind von Jorgensen et al. [53] an  $\text{YBaCuO}$ -Einkristallen durchgeführt worden. Legt man diese Experimente zugrunde, so kann die hier beobachtete Vergrößerung des  $c$ -Achsen Gitterparameters nicht mit einem Sauerstoffdefizit erklärt werden. Nach Jorgensen et al. haben zwar  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Proben für  $\delta = 1$  einen  $c$ -Achsen Gitterparameter in der Größenordnung, wie er auch von uns gefunden wurde ( $c_0 = 11.82 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 4.18), jedoch weisen die Proben von Jorgensen mit  $\delta = 1$  keine Supraleitung mehr auf. Unsere bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Proben dagegen haben bis zu einem  $c$ -Achsen Gitterparameter von  $11.84 \text{ \AA}$  noch supraleitende Eigenschaften. Jorgensen untersuchte auch die Sprungtemperatur in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Schichten. Unsere bei  $T_{\text{sub}} \approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{Ba}/\text{Y}=6.0$  hergestellten Proben deuten, falls man einen reinen Sauerstoffdefizit als Ursache für die  $T_c$ -Degradation annimmt, auf  $\delta \approx 0.4$  hin. Der aufgrund eines Sauerstoffdefizits von 0.4 vergrößerte  $c$ -Achsen Gitterparameter beträgt in defektfreien  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Einkristallen  $11.72 \text{ \AA}$ . Die hier beobachteten  $c$ -Achsen Gitterparameter von bis zu  $11.85 \text{ \AA}$  müssen daher einen anderen Mechanismus als Ursache haben.

Daß nur kleine supraleitende Bereiche und nicht das gesamte Probenvolumen für

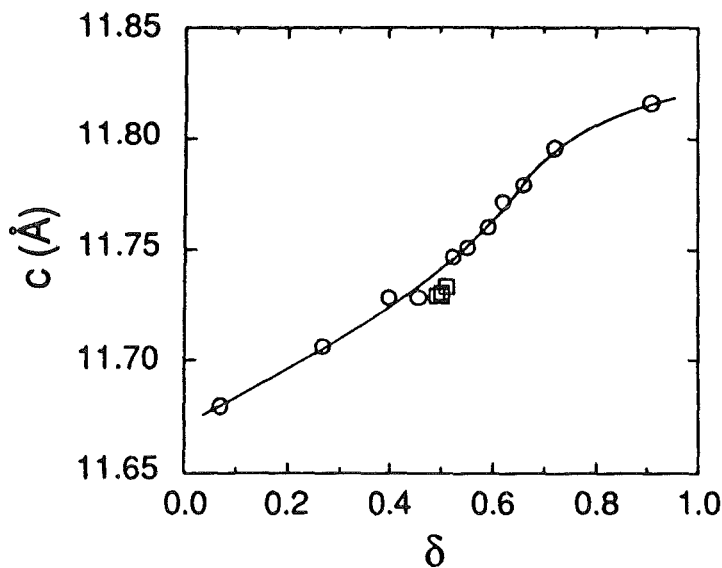


Abbildung 4.18: Auftragung des  $c$ -Achsen Gitterparameters in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach Jorgensen et al. [53].

das hohe  $T_c$  der Ba-Überschuß-Proben verantwortlich sind, kann weitgehend ausgeschlossen werden, da die Sprungtemperatur der dünnen Schichten mit großen Probenströmen gemessen wurde. Vor allem die geringe Halbwertsbreite der Reflexe in Bragg-Brentano-Geometrie deutet auf eine globale Vergrößerung des  $c$ -Achsen Gitterparameters in der gesamten Probe hin.

Ein weiterer Punkt, der gegen eine unzureichende Sauerstoffbeschickung der Proben spricht, ist, daß auf alle hergestellten Proben die gleiche Sauerstoffbehandlung angewandt wurde. Proben mit einem Ba-Überschuß wurden sogar nachträglich bei  $T_{\text{sub}}=400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  für ca. 30 min in einer Sauerstoffatmosphäre nachbehandelt, ohne daß eine Verbesserung von  $T_c$  oder eine Änderung des c-Achsen Gitterparameters erzielt wurde.

Ferner wurden Proben mit einem Ba/Y-Verhältnis von  $\approx 6.5$ , einer Sprungtemperatur von  $T_c = 28\text{ K}$  ( $\Delta T_c = 7\text{ K}$ ) und einem Gitterparameter von  $c_o = 11.81\text{ \AA}$  für 10 min bei einem Enddruck von  $P=1\cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  auf  $400\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Stöchiometrische Proben mit einem Sauerstoffdefizit von  $\delta = 1$  zeigen bei dieser Behandlung keine Veränderung des c-Achsen Gitterparameters, da der Kettensauerstoff O(1) (siehe Abbildung 2.1) bereits fehlt. Im Gegensatz hierzu zeigen jedoch die Ba-Überschuß-Proben eine weitere Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters von  $11.81\text{ \AA}$  auf  $11.90\text{ \AA}$ . Dies ist bei der gewählten Temperatur nur mit einer Diffusion von Kettensauerstoff aus den Schichten erklärbar. Die Gitterplätze des Kettensauerstoffes müssen daher trotz eines hohen Gitterparameters von  $c_o = 11.81\text{ \AA}$  nahezu voll besetzt gewesen sein.

Für die bei  $T_{\text{sub}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Schichten kann ebenfalls ein reines Sauerstoffdefizit als Ursache für die Vergrößerung der c-Achse ausgeschlossen werden. Der c-Achsen Gitterparameter ist hierbei im Ba/Y-Materialzuflußbereich von  $0.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 1.9$  auf Werte von  $c_o = 11.71 - 11.74\text{ \AA}$  erhöht, gefolgt von einem Anstieg in  $c_o$  im Bereich  $\text{Ba/Y}=1.9\text{--}2.5$  auf Werte bis zu  $11.81\text{ \AA}$ . Eine Sauerstoffnachbehandlung auch dieser Proben bei  $T_{\text{sub}} = 400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$  für ca. 30 min konnte weder eine Erhöhung der Sprungtemperatur noch eine Reduzierung des c-Achsen Gitterparameters bewirken. Hieraus läßt sich rückschließen, daß die beobachtete Vergrößerung der c-Achse auf Defekte im Kationenuntergitter zurückgeht. Die Kationen benötigen nämlich höhere Temperaturen für eine *bulk*-Diffusion, wogegen die Sauerstoffanionen schon bei tieferen Temperaturen eine hohe Beweglichkeit aufweisen.

Zwar kann eine Besetzungsänderung der Kettensauerstoffplätze in Abhängigkeit vom Ba-Überschuß ausgeschlossen werden, da aber eine  $T_c$ -Absenkung beobachtet wird, muß die Defektstruktur Einfluß auf die  $\text{CuO}_2$ -Ebenen haben.

Spannungen, die durch das Substrat induziert werden, können für die beobachtete c-Achsen Vergrößerung ausgeschlossen werden. Stöchiometrische Proben auf unterschiedlichen Substraten haben unabhängig von der Gitterfehlpassung ein konstantes  $c_o$  von  $11.68\text{ \AA}$ . Auch Einschlüsse in der Filmmatrix können über Spannungen verzerrend auf die Elementarzelle wirken. Da  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Einschlüsse keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß auf  $c_o$  haben, bariumhaltige Fremdphasen jedoch an die Filmoberfläche segregieren und daher nicht zu Verspannungen innerhalb der Matrix beitragen, schließen wir Spannungen als Ursache für die beobachtete c-Achsen Vergrößerung aus.

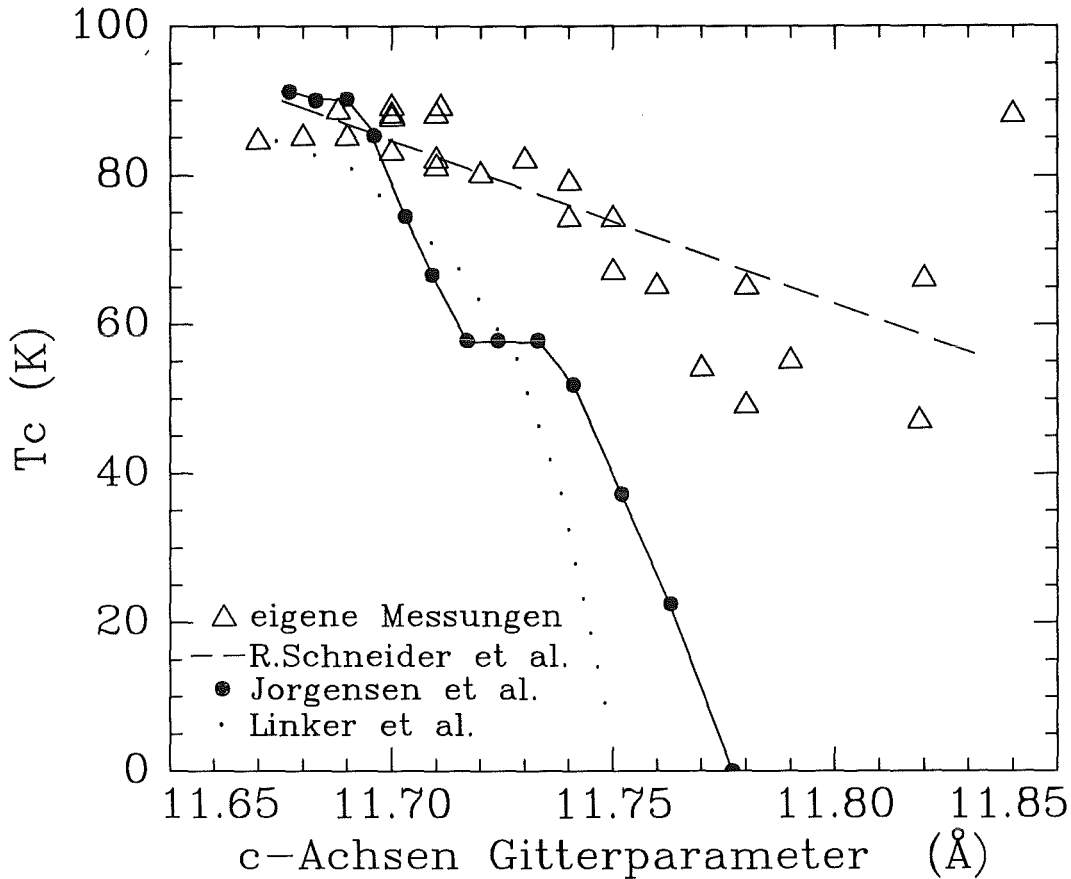


Abbildung 4.19: Sprungtemperatur über  $c$ -Achsen Gitterparameter. Dargestellt sind eigene Messungen sowie von Jorgensen et al. untersuchte, sauerstoffdefizitäre *bulk*-Proben und mit Bias-Spannung hergestellte Filme von Schneider et al..

Sowohl die Erniedrigung von  $T_c$  als auch die Vergrößerung des  $c$ -Achsen Gitterparameters kann durch eine  $\text{Ba}^{2+}$ - $\text{Y}^{3+}$ -Substitution erklärt werden. Die kritische Temperatur hängt aber keineswegs eindeutig von der Länge des  $c$ -Achsen Gitterparameters ab. Abbildung 4.19 zeigt die in dieser Arbeit gemessenen  $T_c$ -Werte in Abhängigkeit vom  $c$ -Achsen Gitterparameter. Zum Vergleich ist der  $T_c$ -Verlauf der von Jorgensen untersuchten *bulk*-Proben, der von R. Schneider [87] bias-gesputterten Filme und der von 300 keV Protonen beschossenen Filmen [88] dargestellt. Allen vier Verläufen gemeinsam ist eine Abnahme von  $T_c$  mit steigendem  $c$ -Achsen Gitterparameter. Deutlich erkennbar ist, daß *bulk*-Proben, deren  $c$ -Achsen Gitterparameter lediglich durch eine Variation im Sauerstoffgehalt eingestellt wurde, eine viel größere Abnahme von  $T_c$  mit  $c_0$  aufweisen als dünne Ba-Überschuß-Filme. Die Kurve der mit Protonen beschossenen Filme zeigt einen ähnlich steilen Verlauf wie die von Jorgensen stammenden Ergebnisse. Die Veränderungen in der Elementarzelle sind aber vermutlich anderer Natur. Die von R. Schneider sowie die in dieser Arbeit beobachteten  $T_c/c$ -Achsen Verläufe sind viel flacher. Hieraus schließen wir, daß dem flachen  $T_c/c$ -Achsen Verlauf ein anderer Mechanismus zugrunde liegt als ein Sauerstoffdefizit. R. Schneider et al.

vermuten Punktdefekte, die durch den Teilchenbeschuß während des Filmwachstums entstanden sind, als Ursache für die beobachtete Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters. Wir können zwar in dieser Arbeit einen Teilchenbeschuß nicht ausschließen, führen aber die beobachtete c-Achsen Vergrößerung auf einen anderen Mechanismus als durch energetische Teilchen erzeugte Punktdefekte zurück. Ein möglicher Mechanismus ist hier die Kationen-Unordnung.

Zusammenfassend kann erklärt werden, daß weder der Kettensauerstoff noch Verspannungen innerhalb des Filmes für die beobachtete c-Achsen Vergrößerung ursächlich sind. Vermutlich führt die schon oben diskutierte Kationensubstitution von  $Y^{3+}$  durch  $Ba^{2+}$  zu den beobachteten Effekten in  $c_0$  und  $T_c$ . Das Kationen-Unordnung-Modell ist jedoch ein empirisches Modell und noch durch keine Kristallstrukturanalyse bestätigt.



#### 4.3.4 Die Oberflächenmorphologie

Verschiedene Gruppen haben das Wachstum und die Oberflächenmorphologie dünner YBaCuO-Filme in Abhängigkeit vom Materialangebot systematisch untersucht. Die hierbei benutzten Depositionsverfahren waren die BaF<sub>2</sub>-Methode<sup>3</sup> [68, 69], Elektronenstrahl- sowie thermische Verdampfung [71, 72] und das MOCVD-Verfahren [74, 77]. Im allgemeinen wurde keine auf das jeweilige Depositionsverfahren zurückzuführende Wachstumsanomalie beobachtet<sup>4</sup>.

Um die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse im Rahmen des aktuellen Stands der Forschung zu diskutieren, werden im folgenden die Oberflächenuntersuchungen verschiedener Gruppen, die unterschiedliche Depositionsverfahren und Kristallisationsprozesse benutzen, angeführt.

Hou et al. untersuchten mit der BaF-Methode hergestellte YBaCuO-Filme. Als Substratmaterial diente LaAlO<sub>3</sub>. Sie variierten das Ba/Y-Kationenverhältnis im Bereich von 2.0 (Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>) bis 1.0 (Y<sub>1.5</sub>Ba<sub>1.5</sub>Cu<sub>3.0</sub>); der Kupferanteil wurde auf 50 at.% festgehalten. REM-Untersuchungen ergaben, daß stöchiometrische Filme keine glatte Oberfläche, sondern Ausscheidungen aufweisen. Die Ausscheidungen hatten typische Durchmesser von 0.5 µm und bedeckten ca. 12 % der Filmoberfläche. In TEM-Untersuchungen wurden diese Ausscheidungen als BaCuO<sub>2</sub> (bcc; a=18.29Å) identifiziert. Mit fallendem Ba/Y-Kationenverhältnis beobachteten Hou et al. eine Abnahme der Größe und Anzahl der BaCuO<sub>2</sub>-Ausscheidungen, bis schließlich bei einem Ba/Y-Kationenverhältnis von Ba/Y=1.5 keine Ausscheidungen auf der Filmoberfläche zu erkennen waren. Da mit abnehmendem Ba/Y-Kationenverhältnis dem Wachstum auch weniger Ba-Kationen zur Verfügung standen, nahm die Bildung von BaCuO<sub>2</sub>-Ausscheidungen ab. Ferner wurden TEM-Bilder der YBaCuO-Matrix aufgenommen und Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ausscheidungen in der Matrix festgestellt. Mit abnehmendem Ba/Y-Anteil nahm die Größe der Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ausscheidungen von 400-800 Å bei Ba/Y=1.7 bis 600-1000 Å bei Ba/Y=1.0 zu. Schon in Ba/Y=2.0 Filmen wurden Y<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Matrixausscheidungen von ca. 500 Å Größe beobachtet. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Y<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>O<sub>2</sub>-Ausscheidungen wurden dagegen nicht beobachtet.

Jan Hudner et al. deponierten YBaCuO-Filme mit Hilfe des MOCVD-Verfahrens. Der Ba/Y-Kationenbereich von  $1.1 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.3$  wurde auf orientierten MgO-Schichten genau untersucht. Die Substrattemperatur betrug  $T_{\text{sub}} = 820$  °C, und der Gesamtdruck während der Deposition war 5 Torr. Hudner et al. beobachteten eine extrem empfindliche Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie vom Materialangebot. Die Segregationsdichte stöchiometrischer Filme war am geringsten. Mit steigender Abweichung der Filmzusammensetzung von der stöchiometrischen nahm die Dichte der Segregationen zu. Ein Überschuß an Kupfer führte zu CuO-Ausscheidungen, die in der YBaCuO-Matrix zum Teil eingebettet waren. Ferner wurden yttriumhaltige Aus-

<sup>3</sup>Die BaF<sub>2</sub>-Methode zählt zu den Verdampfungsmethoden, wurde hier aber separat aufgeführt, da Schichten mit dieser Methode meist *ex situ* hergestellt werden.

<sup>4</sup>Lediglich bei der Laserablation treten unter bestimmten Umständen ca. 1 µm große Partikel (sogenannte *boulders*) auf dem deponierten Film auf. Diese *boulders* können jedoch mit unterschiedlichen Maßnahmen vermieden werden.

scheidungen auf der Filmoberfläche beobachtet.

Auch Schulte et al. synthetisierten YBaCuO-Filme mit dem MOCVD-Verfahren. Als Substratmaterial verwendeten sie (100)-SrTiO<sub>3</sub> bei  $T_{\text{sub}}=800$  °C und einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar. Schulte et al. beobachteten bei stöchiometrischen Filmen die glattesten Oberflächen. Geringe Cu-Überschüsse führten regelmäßig zu Ausscheidungen (vermutlich CuO-Ausscheidungen). Dünne Filme mit einem Kationenverhältnis von  $\text{Ba}/\text{Y} \geq 2/3$  waren ausscheidungsfrei, hatten jedoch eine rauhe Oberfläche. Schichten mit einem Y-Überschuß zeigten eine Aufrauhung zwischen den CuO-Ausscheidungen.

Neben der MOCVD-Methode wurden mit dem Verfahren der thermischen- und Elektronenstrahl-Verdampfung auch PVD-Verfahren zur Untersuchung des Einflusses des Materialangebotes auf das Schichtwachstum eingesetzt [71, 72]. Humphreys et al. deponierten das supraleitende Material auf polierten (001)-orientierten MgO-Substraten. Die Depositionstemperatur betrug  $T_{\text{sub}}=690$  °C. Eingesetzt wurden sowohl atomarer als auch molekularer Sauerstoff (O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>). Der Sauerstoffpartialdruck betrug  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar, wobei 10% des Sauerstoffs atomar angeboten wurden. Untersucht wurden Schichten mit einem Ba/Y-Kationenverhältnis im Bereich von 1.2-2.4, wobei der Cu-Anteil konstant gehalten wurde, sowie die Filmeigenschaften bei einem konstanten Ba/Y-Verhältnis von 2.0 unter systematischer Variation des Cu-Anteils. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß schon geringe Mengen an Cu-Überschuß zu CuO-Ausscheidungen führen. Glatteste Filme wurden bei einem Ba/Y-Kationenverhältnis von  $\text{Ba}/\text{Y} \leq 1.8$  beobachtet. Ein Ba/Y-Verhältnis von  $\text{Ba}/\text{Y} \geq 2.0$  führte zu Einschluß von a-Achsen orientiertem Material und einer Aufrauhung der Oberfläche.

Andere Gruppen, wie z.B. Maul et al. [79] berichten über morphologisch glatte Oberflächen für Schichten mit einem geringen Yttrium-Überschuß ( $\text{Y}_1\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_{7-\delta}$ ).

All diese Gruppen wenden unterschiedliche Verfahren, Sauerstoffpartialdrücke und Depositionstemperaturen für die Synthese von YBaCuO-Schichten an. Bei der Herstellung von YBaCuO-Schichten mit unterschiedlichen Verfahren sind verschiedenste Gesichtspunkte des Wachstums dünner Filme zu berücksichtigen, wie z.B. Phasendiagrammbeziehungen (Thermodynamik), Wachstumskinetik der verschiedenen Phasen, das Materialangebot, die Depositionstemperatur, etc.. Voneinander abweichende Depositionstemperaturbereiche, die durch die verschiedenen Depositionsverfahren bedingt sind, verursachen Unterschiede in der Kinetik und geben daher Anlaß, daß auch Unterschiede im Wachstum dünner Filme zu vermuten sind. Trotz dieser Differenzen beobachteten alle Autoren schon für geringe Cu-Überschüsse im Materialangebot CuO<sub>2</sub>-Ausscheidungen, die teilweise in der YBaCuO-Matrix eingebettet waren. Im Gegensatz zu den Experimentatoren, die Filme mit dem MOCVD-Verfahren herstellten, weisen die Autoren, welche die BaF<sub>2</sub>-Methode oder andere Verdampfungsverfahren einsetzten, darauf hin, daß morphologisch glatte Oberflächen nur unter einem Yttrium-Überschuß hergestellt werden können. Die Stärke des hierfür nötigen Yttrium-Überschusses schwankt jedoch zwischen  $1.5 \leq \text{Ba}/\text{Y} \leq 1.9$ .

Die in dieser Arbeit sputterdeponierten Proben haben wie oben beschrieben eine morphologisch glatte Filmoberfläche bei einem Ba/Y-Verhältnis von 1.4 und bestätigen damit eindeutig die Tendenz, daß Yttrium in einem Überschuß angeboten werden muß, damit Schichten eine möglichst glatte und damit strukturierbare Oberfläche aufweisen.

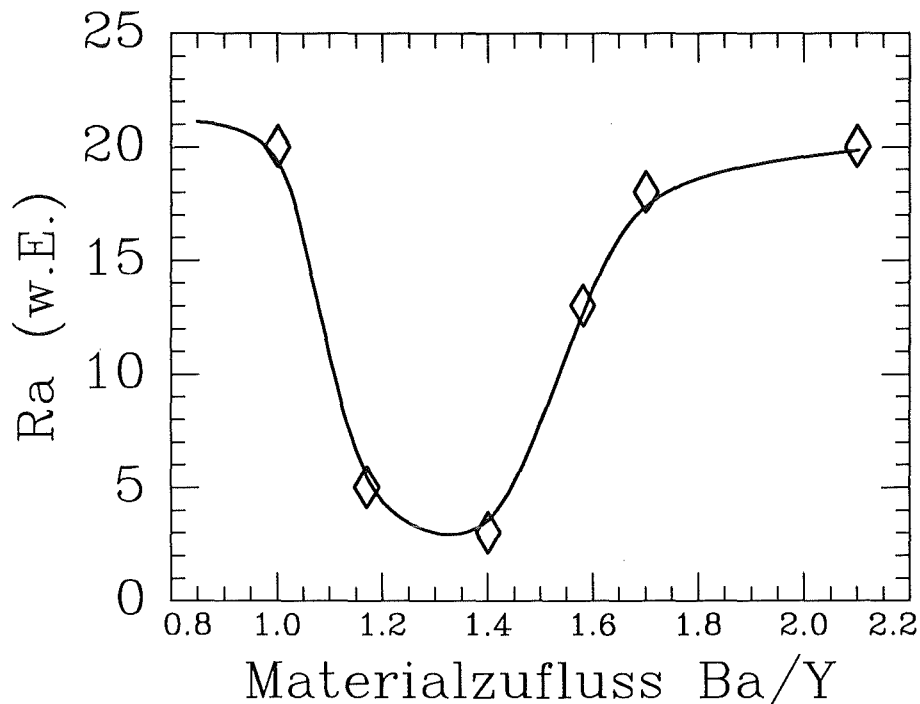


Abbildung 4.20: Darstellung der mit dem AFM bestimmten Oberflächenrauigkeit  $R_a$  über dem Ba/Y-Materialangebot. Die Proben wurden bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt.

In Abbildung 4.20 ist der Verlauf der Oberflächenrauigkeit der bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Schichten in Abhängigkeit vom Ba/Y-Materialzufluß dargestellt. Deutlich zu sehen ist, daß es einen schmalen Bereich gibt, in dem die Oberflächenrauigkeit kleine Werte besitzt. Dieser Bereich beinhaltet nicht die unter einem stöchiometrischen Angebot gewachsenen Schichten, sondern liegt im Bereich eines Y-Überschusses.

Würde YBaCuO phasenrein aufwachsen, so dürften keine Ausscheidungen auf stöchiometrischen Filmen beobachtbar sein. Die auftretenden Fremdphasen können aber nicht mit dem Stabilitätsdiagramm von YBaCuO (siehe Abbildung 2.6) erklärt werden. Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur der Experimente waren derart gewählt, daß die Deposition im thermodynamischen Stabilitätsbereich von YBaCuO erfolgte. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten von Ausscheidungen und Fremdphasen in stöchiometrischen YBaCuO-Filmen ist, daß aufgrund mangelnder Kinetik die thermodynamische Ausbildung der reinen Phase gehemmt wird. Das Wachstum von phasenreinem YBaCuO könnte in diesem Fall nur unter Überwindung einer Po-

tentialbarriere erfolgen. Da YBaCuO in dieser Arbeit heteroepitaktisch auf Substraten deponiert wurde, dem Stabilitätsdiagramm jedoch homoepitaktisch gewachsene YBaCuO-Einkristalle oder polykristallines YBaCuO zugrunde liegt, wäre es durchaus möglich, daß das Substratmaterial einen Einfluß auf das Wachstum hat. Bindungszustände auf der Substratoberfläche könnten sich auf die Phasenausbildung auswirken.

Da die Oberflächen von Proben mit einem geringen Y-Überschuß glatt sind, müssen sich die yttriumhaltigen Verbindungen notwendigerweise als Einschlüsse in der 123-Matrix selbst befinden. Dies wurde von mehreren Gruppen nachgewiesen [80, 81, 82, 83]. TEM-Untersuchungen dieser Gruppen zeigen ausgerichtete  $Y_2O_3$ ,  $Y_1Cu_1O_2$  und  $Y_2Cu_2O_5$  Ausscheidungen. Aufgrund der von Hou et al. [70] beobachteten Nukleation und des Wachstums Y-reicher Ausscheidungen in Schichten, deren integrale Zusammensetzung eine stöchiometrische ist, müssen sich weitere Ba- und eventuell auch Cu-haltige Ausscheidungsphasen bilden. Diese lagern sich im Gegensatz zu Y-haltigen Ausscheidungen nicht innerhalb der Filmmatrix an, sondern segregieren zur Filmoberfläche (siehe z.B. Abbildung 4.11). In SAD-Untersuchungen wurden diese von Hou et al. nachgewiesen. Die Beobachtungen von Hou könnten die in dieser Arbeit beobachtete große Oberflächenrauigkeit der bei  $T_{\text{sub}} = 800$  °C und unter einem stöchiometrischen Materialangebot gewachsenen Schicht erklären. In dieser Arbeit wurde als Y-reiche Fremdphase die  $Y_2O_3$ -Struktur nachgewiesen. Röntgenmessungen in Bragg-Brentano-Geometrie zeigen einen deutlichen Peak bei  $2\theta = 33.8$  °. Ferner bilden sich unter leichtem Cu-Überschuß bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C Ausscheidungen der Phase  $Y_1Cu_1O_2$  (siehe Kapitel 4.1.4).

Ein Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit von Filmen, die bei  $T_{\text{sub}} = 800$  °C deponiert wurden, mit Filmen, die bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C deponiert wurden, zeigt deutliche Unterschiede. Zum einen haben nahezu stöchiometrische Proben, die bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C deponiert wurden, eine ausscheidungsfreie glatte Oberfläche. Stöchiometrische Proben, die bei  $T_{\text{sub}} = 800$  °C aufwuchsen, sind dagegen rau und man beobachtet Ausscheidungen auf der Filmoberfläche. Da die unter einem stöchiometrischem Materialangebot gewachsenen Proben im thermodynamischen Stabilitätsbereich von YBaCuO hergestellt wurden, könnten kinetische Gründe für das Auftreten von Fremdphasen verantwortlich sein. Hierbei ist es besonders verwunderlich, daß gerade diejenigen Filme, deren Wachstum bei hoher Teilchenenergie erfolgte, Fremdphasen auf ihrer Oberfläche ausbilden und Filme, die bei geringer Kinetik, d.h. bei  $T_{\text{sub}} = 700$  °C deponiert wurden, eine glatte Oberfläche ohne Fremdausscheidungen aufweisen.

Wachstumsvorgänge, die unter hoher Kinetik stattfinden, ähneln einer thermodynamischen Phasenausbildung. Eventuelle Potentialbarrieren, die durch chemische Potentiale auf der Substratoberfläche oder metastabile Verbindungen bedingt sind, können mit einer hohen Substrattemperatur und damit gesteigerter thermischer Energie überwunden werden. Dabei bestimmt die Thermodynamik das Wachstum, womit sich nach dem YBaCuO-Phasendiagramm (siehe Abbildung 2.6) eine phasenreine 123-Schicht ausbilden sollte. Hieraus folgt, daß der vermutlich aufgrund mangelnder Kinetik ver-

ursachte Fremdphasenanteil, der bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierten Schichten beobachtet wird, auch in bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponierten Schichten auftreten muß. Da entsprechende Ausscheidungen nicht auf den  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  Schichten beobachtet wurden, sind sie wahrscheinlich aufgrund der geringen Diffusion bei tiefen Substrattemperaturen in der Filmmatrix eingebettet.

Während Schichten, die bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  deponiert wurden, eine Abweichung vom stöchiometrischen Materialangebot aus Gründen der Oberflächenbeschaffenheit fordern, ist bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  der Grund für die Abweichung von einem stöchiometrischen Materialangebot die Höhe der Sprungtemperatur. Glatte Oberflächen und gute supraleitende Eigenschaften scheinen sich bei Substrattemperaturen von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  zunächst auszuschließen. Proben mit dem Ba/Y-Verhältnis von 1.2 haben zwar mit einem  $T_c^0$  von 83 Kelvin eine hohe Sprungtemperatur, die zerfurchte Oberflächenmorphologie führt jedoch zu einer drastischen Absenkung der kritischen Stromdichte. Dagegen haben Proben mit einem Ba/Y-Verhältnis von 2.0 zwar eine weitgehend ausscheidungsfreie Oberfläche, jedoch auch ein abgesenktes  $T_c$ . Im Kationenbereich von  $1.7 \geq \text{Ba/Y} \geq 1.4$  können dagegen Schichten hergestellt werden, die sowohl eine glatte Oberfläche als auch ein hohes  $T_c$  aufweisen.

Bei der Strukturierung von Leiterbahnen in der Größenordnung einiger  $10 \text{ } \mu\text{m}$  oder der Herstellung von Filterbauelementen sind die beobachteten Löcher oder Vertiefungen nicht relevant. Geht man jedoch zu feineren Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich oder zu Josephson-Kontakten über, so können diese Fehlstellen zur Untauglichkeit des Bauelementes führen. Ein noch zu lösendes Problem ist die Ursache für das Auftreten der Löcher. Eine Ausbildung von kreisförmigen Löchern, die in Abbildung 4.15 B besonders deutlich beobachtet werden kann, ist vom Materialangebot unabhängig. Auch die Aufnahmen A und D weisen ähnliche Löcher auf, die jedoch entweder von den  $\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_2$ -Ausscheidungen oder von den Furchen überdeckt werden.

Ein Sauerstoffdefizit oder -überschuß während der Beschichtung kann als mögliche Ursache für diese Löcher ausgeschlossen werden; eine Variation des Sauerstoffgehaltes veränderte weder Form noch Anzahl der Löcher.

Überdies ist das Auftreten von Löchern vom Depositionsprozeß und von der Substratwahl unabhängig. Hierzu wurden auf  $\text{LaAlO}_3$ -Substraten aufgedampfte Schichten untersucht und auch in diesem Fall Wachstumslöcher festgestellt. Da  $\text{LaAlO}_3$  eine sehr geringe Gitterfehlanpassung ( $f=2.1$ ) zu c-Achsen orientiertem  $\text{YBaCuO}$  aufweist, kann die Lochbildung aufgrund von Spannungen zwischen Substrat und Film weitgehend ausgeschlossen werden.

Da die Lochbildung, wie oben gezeigt, vom Substratmaterial und vom Depositionsprozeß weitgehend unabhängig ist, muß die Ursache anderer Natur sein. Außer Acht gelassen wurde bisher, daß die Substrate nicht unter Reinraumbedingungen in die Depositionsapparatur eingeschleust werden. Schmutz und Staubpartikel, die sich unvermeidbar auf der Substratoberfläche anlagern, könnten eine Ursache für Wach-

tumsstörungen und die Ausbildung von Löchern sein. Eine Durchführung des Depositionsverfahrens unter Reinraumbedingungen könnte den Einfluß von Staubpartikeln auf das Filmwachstum klären.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl Filme, die bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , als auch Filme, die bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  deponiert wurden, vermutlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht aufgewachsen sind. Hieraus läßt sich eine Fremdphasenbildung ableiten, die auch in Oberflächenuntersuchungen bestätigt wurde. Unter einem Ba/Y-Materialangebot von 2.0 und bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  gewachsene Filme haben vermutlich Fremdphasen, die aufgrund der reduzierten Wachstumskinetik nicht zur Filmoberfläche segregieren, sondern vielmehr als Einschlüsse in die Filmmatrix eingebettet werden.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war zunächst der Aufbau einer Drei-Kathoden-Zerstäubungsapparatur zur Deposition des HTSL YBaCuO. Da sich während des Zerstäubungsvorganges oxidische Cluster von metallischen Yttrium- und Barium-Targets lösten und den auf dem Substrat wachsenden Film degradierten, wurden YCu- und BaCu-Legierungstargets sowie ein rein metallisches Cu-Target eingesetzt. Damit konnte die Herstellung von dünnen, supraleitenden Schichten bei unterschiedlichem Angebot der Materialien Yttrium, Barium und Kupfer ermöglicht werden.

Die Zerstäubungsraten und damit auch die Depositionsraten der einzelnen Kathoden hängen direkt von der angelegten Kathodenspannung ab, so daß keine komplizierte Rückkopplungselektronik zur Ansteuerung der Quellen, wie es bei Verdampfungsanlagen der Fall ist, benötigt wird. Mit Hilfe des Kathodenzerstäubungsverfahrens konnte so die Herstellung unter Erhaltung einer hohen Reproduzierbarkeit entscheidend technisch vereinfacht werden.

Deponiert wurde vorwiegend in den zwei Temperaturbereichen um  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gemäß dem thermodynamischen Stabilitätsdiagramm von YBaCuO entsprach der Sauerstoffpartialdruck während des Filmwachstums  $P(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$  bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $P(\text{O}_2) = (5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}) \text{ mbar}$  bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Durch Variation des Kationenangebotes und geeignete Wahl der Präparationsbedingungen wurde der Versuch unternommen, YBaCuO zunächst bei hohen Depositionstemperaturen und danach bei Depositionstemperaturen von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  mit möglichst guten supraleitenden Eigenschaften zu synthetisieren. Dieses Ziel wurde sowohl bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Sprungtemperatur von  $T_c^0 = 88 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}} = 89 \text{ K}$ ) und einer kritischen Stromdichte im Bereich von  $j_c^{77 \text{ K}} = 2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$  als auch bei der abgesenkten Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  mit  $T_c^0 = 83 \text{ K}$  ( $T_c^{\text{on}} = 84 \text{ K}$ ) und  $j_c^{77 \text{ K}} = 5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  ( $j_c^{4.2 \text{ K}} = 1 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$ ) erreicht.

Hierbei zeigt sich, daß ein Überangebot an Cu-Material während des Filmwachstums keinen Einfluß auf die Sprungtemperatur hat. Die kritische Stromdichte wird lediglich insofern beeinträchtigt, als der effektive Querschnitt supraleitender Schichten durch nichtsupraleitende  $\text{CuO}_2$ -Ausscheidungen reduziert wird.

Ein Ba-Überangebot während des Filmwachstums führt zu einer Defektstruktur, die sich degradierend auf die Sprungtemperatur auswirkt. In Röntgenuntersuchungen zeigt sich diese Defektstruktur durch eine deutliche Vergrößerung des c-Achsen Gitterparameters der YBaCuO-Elementarzelle.

Schichten, die bei hohen Temperaturen ( $T_{\text{sub}} = 800 \text{ °C}$ ) deponiert wurden, sind bezüglich  $T_c$ ,  $j_c$  und  $c_o$  unempfindlich gegenüber Schwankungen im Materialangebot. Für Ba/Y-Materialangebote im Bereich 0.2–2.6 entspricht der c-Achsen Gitterparameter mit Werten im Bereich von 11.68–11.69 Å den Werten von bulk-Proben. Die durch den Ba-Überschuß induzierte Defektstruktur setzt erst bei  $\text{Ba/Y} \geq 2.6$  ein und äußert sich in einem Anstieg des c-Achsen Gitterparameters auf Werte bis zu 11.84 Å bei einem Ba/Y-Angebot von  $\approx 6.0$ .

Die Sprungtemperatur beträgt in dem Bereich  $0.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.6$ , vom Materialangebot unbeeinflusst, 88–89 Kelvin. Erst für Materialangebote  $\text{Ba/Y} \geq 2.6$  fällt die Sprungtemperatur, bis sie schließlich für  $\text{Ba/Y}=7.0$  auch in flüssigem Helium nicht mehr meßbar ist.

Die bei  $T=4.2$  Kelvin gemessene kritische Stromdichte erreicht bei einem Materialangebot  $1.1 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.0$  höchste Werte von  $j_c = 10^7 \text{ A/cm}^2$ . Erstaunlich sind die noch hohen kritischen Stromdichten von einigen  $10^6 \text{ A/cm}^2$  bei einem Ba-Überschuß im Bereich von  $2.0 \leq \text{Ba/Y} \leq 4.0$ .

Im Gegensatz hierzu weisen die Proben, die bei der niedrigen Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ °C}$  deponiert wurden, nur in einem schmalen Fenster des Materialangebotes hohe Sprungtemperaturen auf. Ein in dieser Arbeit herausragendes Ergebnis ist, daß bei der tiefen Substrattemperatur nur Proben mit einem deutlichen Y-Überangebot maximale  $T_c$ -Werte aufweisen. Für Materialangebote  $0.9 \leq \text{Ba/Y} \leq 1.7$  beträgt die Sprungtemperatur  $T_c^0 = 83$  Kelvin. Ursache für die Verschiebung der maximalen Sprungtemperatur ist, daß bei der Herstellungstemperatur von  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ °C}$  die  $T_c$ -degradierende Defektstruktur schon bei stöchiometrischen Ba/Y-Materialangeboten einsetzt.

Proben, die unter einem Ba/Y-Materialangebot  $\leq 1.9$  deponiert wurden, haben eine leicht vergrößerte c-Achse mit Werten im Bereich  $11.70 \text{ Å} \leq c_o \leq 11.74 \text{ Å}$ . Bereits bei stöchiometrischen Proben setzt jedoch ein starker Anstieg der c-Achsenlänge ein und sie erreicht schon bei einem Ba/Y-Kationenverhältnis von  $\text{Ba/Y}=2.6$  einen Wert von  $c_o = 11.80 \text{ Å}$ .

Die besonders bei reduzierten Herstellungstemperaturen starke Ausprägung der Defektstruktur kann durch das Kationen-Unordnung-Modell von Matijasevic et al. erklärt werden. Wir vermuten jedoch nicht Ladungserhaltung als einen der Substitution zugrundeliegenden Mechanismus, sondern vielmehr ein Einfrieren der  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen auf den Y-Gitterplätzen. Die geringe Teilchenbeweglichkeit bei abgesenkten Substrattemperaturen sowie die größere Wahrscheinlichkeit, daß bei Ba-Überschuß ein  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation auf einen Y-Gitterplatz diffundiert und dort gebunden wird, könnten als mögliche Ursache für Kationenunordnung herangezogen werden.



Bezüglich der Oberflächenrauigkeit und damit der Strukturierbarkeit von bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Filmen konnten folgende wichtige Erkenntnisse gewonnen werden:

Eine Deposition des HTSL YBaCuO bei  $T_{\text{sub}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Ba/Y-Materialangebot von  $\text{Ba/Y} \approx 1.3$  führt zu deutlich glatteren Oberflächen bei nicht degradiertem  $j_c$  und  $T_c$ , als es bei einem stöchiometrischen Materialangebot der Fall ist.

Wird die Deposition bei tiefen Temperaturen durchgeführt, so sind die Schichtoberflächen zwar im Materialbereich  $1.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 2.0$  glatt, hohe Sprungtemperaturen werden jedoch einzig unter einem Y-Überschuß im Gebiet  $0.9 \leq \text{Ba/Y} \leq 1.7$  erzielt. Der für eine zukünftige Strukturierung oder Anwendung relevante Bereich des Materialangebotes ist bei  $T_{\text{sub}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$  somit  $1.4 \leq \text{Ba/Y} \leq 1.7$ .

Auf dem Wege zu einer weiteren Senkung der Substrattemperatur anwendungsrelevanter Schichten sind diese Gesichtspunkte zu berücksichtigen.



# Literaturverzeichnis

- [1] **J.G. Bednorz and K.A. Müller**  
Z.Phys.B **64** 189 (1986)
- [2] **M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu**  
Phys.Rev.Lett. **58** 908 (1987)
- [3] **H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano**  
Jpn.J.Appl.Phys. **27** L209 (1988)
- [4] **S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Bayers**  
Phys.Rev.Lett. **60** 2539 (1988)
- [5] **Thorsten Burmann**  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1993)
- [6] **J.F. Schooley, W.R. Hosler and M.L. Cohen**  
Phys.Rev.Lett. **12** 474 (1964)
- [7] **A.W. Sleight, J.L. Gillson and P.E.Bierstedt**  
Solid State Commun. **17** 27 (1975)
- [8] **L. I. Maissel and R. Glang**  
*Handbook of Thin Film Technologie* Mc Graw Hill Book Company (1970)
- [9] **D. Hüttner, U. Günther, O. Meyer, J. Reiner and G. Linker**  
Appl. Phys. Lett. **65** S. 2863-65 (1994)
- [10] **T. B. Lindemer, F. A. Washburn, C. S. MacDougall, R. Feenstra, and O. B. Cavin**  
Physica C **178** 93 (1991)
- [11] **R. Bormann and J. Nölting**  
Appl. Phys. Lett. **54** 2148 (1989)
- [12] **R. H. Hammond and R. Bormann**  
Physica C **162-164** 703 (1989)

- [13] **S. J. Rothman, J. L. Routbort, J.-Z. Liu and J. E. Baker**  
Bull. Am. Phys. Soc. **35** 787 (1990)
- [14] **H. Claus, S. Yang, H. K. Viswanathan, G. W. Crabtree, J. W. Downey and B. W. Veal**  
Physica C **213** 185 (1993)
- [15] **Robert Hauff**  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1993)
- [16] **O. Kraut, C. Meingast, G. Bräuchle, H. Claus, A. Erb, G. Müller-Vogt and H. Wühl**  
Physica C **205** 139 (1993)
- [17] **Andreas Knierim**  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1992)
- [18] **N. Klein**  
Phys. Bl. **50** 552 (1994)
- [19] **H. Piel, H. Chaloupka and G. Mueller**  
*Advances in Superconductivity IV*  
Springer, Tokyo, pp. 925-930 (1992)
- [20] **T. Tsang**  
Solid State Commun. **84** 789 (1992)
- [21] **D. R. Harshman and A. P. Mills**  
Phys. Rev B **45** 10684 (1992)
- [22] **Klaus Yvon and Michel François**  
Z.Phys. B Condensed Matter **76** 413 (1989)
- [23] **M. Guillaume, P. Allenspach, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, A. Furrer**  
Z.Phys. B **90** pp.13-17 (1993)
- [24] **R. Beyers and B. T. Ahn**  
Annu.Rev. Mater.Sci **21** pp. 335-372 (1991)
- [25] **W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet**  
*Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1978)
- [26] **RUMP Software Package**
- [27] **L.R. Doolittle**  
Nucl.Instr.Meth. **B9** 334 (1985)
- [28] **L.R. Doolittle**  
Nucl.Instr.Meth. **B15** 227 (1986)

- [29] **H. S. Peiser, H. P. Rooksby, A. J. C. Wilson**  
*X – Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, The Institute of Physics,  
London, p.84 (1960)
- [30] **J. Geerk, G. Linker and O. Meyer**  
Mat.Science Reports **4** 193 (1989)
- [31] **M.Kaminsky**  
*Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*  
Springer, Berlin, p. 269 (1965)
- [32] **S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood**  
*Handbook of Plasma Processing Technologie*  
Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, p. 53 (1990)
- [33] **M.Kaminsky**  
*Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces*  
Springer, Berlin, p. 321 (1965)
- [34] **D. K. Lathrop, S. E. Russek, and R. A. Buhrmann**  
Appl. Phys. Lett. **51** 1554 (1987)
- [35] **J. Betz, A. Piehler, E. V. Pechen, and K. F. Renk**  
J. Appl. Phys. **71** 2478 (1992)
- [36] **H. C. Li, G. Linker, F. Ratzel, R. Smithey, and J. Geerk**  
Appl. Phys. Lett. **52** 1098 (1988)
- [37] **R. Behrisch and K. Wittmaack**  
*Sputtering by Particle Bombardment III*  
Topics in Applied Physics **64**, Springer, Berlin, p. 7 (1991)
- [38] **A.J. Blair, G. Metzger and C.B. Fleddermann**  
J.Appl.Phys. **72** 4792 (1992)
- [39] **H. Wenzl**  
*Dünne Schichten und Schichtsysteme*  
17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, p.94 (1986)
- [40] **H. Wenzl**  
*Dünne Schichten und Schichtsysteme*  
17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, p.87 (1986)
- [41] **J.J. Cuomo, R.J. Gambino, J.M.E. Harper, J.D. Kuptsis**  
IBM J.Res.Develop. **17** 580 (1977)
- [42] **K.Ishibashi, K. Hirata and N. Hosokawa**  
*Proc. 1st Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes, Febr. 25 –*  
*26, 1991, Tokyo.*

- The Study Committee of Sputtering & Plasma Processes, Japan Technologie Transfer Association, Tokyo, 1991, p.19.
- [43] **N. Terada, H. Ihara, M. Jo, M. Hirabayashi, Y. Kimura, K. Matsutani, K. Hirata, E. Ohno and R. Sugise**  
Jpn.J.Appl.Phys. **27** 4 L639 (1988)
- [44] **M. Leskelä, J.K. Truman, C.H. Mueller and P.H. Holloway**  
J.Vac.Sci.Technol. A **7** (6) 3147 (1989)
- [45] **Mitsuharu Konuma**  
*Film Deposition by Plasma Techniques*  
Springer, Heidelberg, pp. 4-5,133 (1992)
- [46] **K-Y. Yang, M.S. Dilorio, S. Yoshizumi, M.A. Maung and J. Zhang**  
Appl.Phys.Lett. **61** (23) 2826 (1992)
- [47] **Kazuo Hirata, Keiji Ishibashi and Naokichi Hosokawa**  
Thin Solid Films, 206 132-136 (1991)
- [48] **L.H. Allen, E.J. Cukauskas and P.K. Van Damme**  
*Science and Technology of Thin Film Superconductors 2*  
Plenum Press, New York, pp. 67-74 (1990)
- [49] **K. Kurado, K. Kojima, M. Tanioku, K. Yokoyama and K. Hamanaka**  
Jap.J.Appl.Phys. **28** 10 1797 (1989)
- [50] **K. Char, M.R. Hahn, T.L. Hilton, M.R. Beasley, T.H. Geballe and A. Kapitulnik**  
IEEE Transactions on Magnetism, **25** 2 2422 (1989)
- [51] **H.M. Appelboom, V.C. Matijasevic, F. Mathu, G. Rietveld, B. Anczykowski, W.J.A.M. Peterse, F. Tuinstra und J.E. Mooij**  
Physica C **214** 323 (1993)
- [52] **E.S. Hellman, E.H. Hartford und E.A. Fitzgerald**  
J.Mater.Res. **7** 795 (1992)
- [53] **J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok**  
Phys.Rev. B **41** 1863 (1990)
- [54] **D.K. Fork, D.B. Fenner, R.W. Barton, J.M. Phillips, G.A.N. Connel, J.B. Joyce und T.H. Geballe**  
Appl.Phys.Lett. **57** 1161 (1990)
- [55] **L.D. Chang, M.Z. Tseng, L.A. Samoska, J.J. O`Shea, Y.J. Li, E.J. Chaine, E.L. Hu, P.M. Petroff und H. Kroemer**  
J.Appl.Phys. **70** 5108 (1991)

- [56] **O. Eibl, W. Prusseit, B. Utz, S. Corsépius, P. Berberich und H. Kinder**  
Physica C **203** 445 (1992)
- [57] **E.W. Seibt**  
private Mitteilungen
- [58] **Uwe Jeschke**  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [59] **J. Kwo, M. Hong, D. J. Trevor, R. M. Fleming, A. E. White, J. P. Mannaerts, R. C. Farrow, A. R. Kortan and K. T. Short**  
Physica C **162-164** pp. 623-624 (1989)
- [60] **R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr.**  
Physica C **165** 419 (1990)
- [61] **R. Benischke, T. Weber, W. H. Fietz, J. Metzger, K. Grube, T. Wolf and H. Wühl**  
Physica C **203** 293 (1992)
- [62] **V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, A. F. Marshall R. H. Hammond and M. R. Beasley**  
J. Mater. Res. **6** 682 (1991)
- [63] **K. Shinohara, V. Matijasevic, P. Rosenthal, A. F. Marshall R. H. Hammond and M. R. Beasley**  
Appl. Phys. Lett. **58** 756 (1991)
- [64] **Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzal** Phys. Rev. B **38** 7156 (1988)
- [65] **A. P. Shapovalov, Y. M. Boguslavskij, A. I. Ruban, G. G. Gridneva, V. S. Melnikov, and N. P. Pshentsova**  
Supercond. Sci. Technol. **5** 283 (1992)
- [66] **C.B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther, and T. H. Geballe**  
Appl. Phys. Lett. **55** 595 (1989)
- [67] **A M T Bell**  
Supercond. Sci. Technol. **3** 55 (1990)
- [68] **Michael P. Siegal, Julia M. Phillips, R. B. van Dover, T. H. Tiefel and J. H. Marshall**  
J. Appl. Phys. **68** 6353 (1990)

- [69] **Michael P. Siegal, S. Y. Hou, Julia M. Phillips, T. H. Tiefel and J. H. Marshall**  
J. Mater. Res. **7** 2658 (1992)
- [70] **S. Y. Hou, Julia M. Phillips, D. J. Werder, T. H. Tiefel, R. M. Fleming and J. H. Marshall**  
Appl. Phys. Lett. **62** 3201 (1993)
- [71] **N. G. Chew, S. W. Goodyear, J. A. Edwards, J. S. Satchel, S. E. Blenkinsop and R. G. Humphreys**  
Appl. Phys. Lett. **57** 2016 (1990)
- [72] **R. G. Humphreys, N. G. Chew, J. S. Satchel, S. W. Goodyear, J. A. Edwards and S. E. Blenkinsop**  
IEEE Transactions on Magnetics **27** 1357 (1991)
- [73] **Y. Q. Li, J. Zhao, C. S. Chern, P. Lu, T. R. Chien, B. Gallois, P. Norris, B. Kear, and F. Cosandey**  
Appl. Phys. Lett. **60** 2430 (1992)
- [74] **J. Hudner, O. Thomas, E. Mossang, P. Chaudouet, F. Weiss, D. Bourcier and J. P. Senateur**  
J. Appl. Phys. **74** 4631 (1993)
- [75] **Kazuhiko Shinohara, Fumio Munakata, Mitsugu Yamanaka, Vladimir Matijasevic, Peter Rosenthal, Robert Hammond and Malcom R. Beasley**  
Jpn. J. Appl. Phys **31** 160 (1992)
- [76] **Yong Ki Park, Keunseop Park, Soon-Gul Lee, Dong Chan Shin and Jong-Chul Park**  
Jpn. J. Appl. Phys **33** L718 (1994)
- [77] **B. Schulte and M. Maul**  
Appl. Phys. Lett. **62** 633 (1993)
- [78] **Bernd Schulte**  
Dissertation, Darmstadt (1993)
- [79] **Matthias Maul**  
Dissertation, Darmstadt (1993)
- [80] **T. I. Selinder, U. Helmersson, Z. Han, J.-E. Sundgren and H. Sjöström**  
Physica C **202** 69 (1992)
- [81] **A. Catana, R. F. Broom, J. G. Bednorz, J. Mannhart and D. G. Schlom**  
Appl. Phys. Lett. **60** 1016 (1992)



- [82] **A. Catana, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, J. Mannhart and D. G. Schlom**  
Appl. Phys. Lett. **63** 553 (1993)
- [83] **O. Eibl and B. Roas**  
J. Mater. Res. **5** 2620 (1990)
- [84] **T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani and M. Kato**  
J. Solid State Chem. **41** 232 (1983)
- [85] **F. Schmaderer, R. Huber, H. Oetzmann and G. Wahl**  
J. de Physique **1** C2-539 (1991)
- [86] **Jinhua Ye and Keikichi Nakamura**  
Phys. Rev. B **50** 7099 (1994)
- [87] **R. Schneider, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer and R. Smithey**  
Physica C **220** 165 (1994)
- [88] **G. Linker, J. Geerk, T. Kroener, O. Meyer, J. Rimmel, R. Smithey,  
B. Strehlau and X. X. Xi**  
Nucl. Instr. and Meth. B **59/60** 1458 (1991)