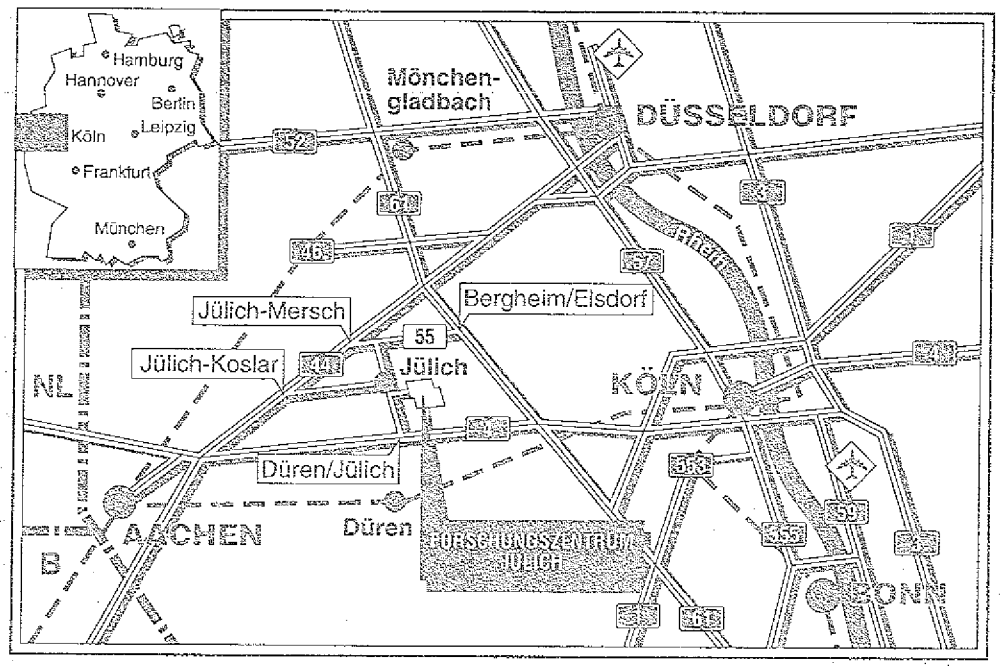
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Schicht- und Ionentechnik

Epitaktisches Wachstum des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf Silizium-einkristallen mit Pufferschichten

Andreas Lubig



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2524
ISSN 0366-0885
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2524
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Epitaktisches Wachstum des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf Silizium-einkristallen mit Pufferschichten

Andreas Lubig

Abstract

In this work the growth of thin films of the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ on Si(001) substrates has been investigated by Rutherford backscattering, channeling, X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, and electrical measurements. Epitaxial buffer layers of electrically insulating, pure and yttria-stabilized ZrO_2 ($[Y_2O_3]_{0.06}[ZrO_2]_{0.94}$ = YSZ) as well as of metallic $CoSi_2$ were employed to largely prevent the interdiffusion and chemical reaction between the superconductor film and the substrate in spite of the high deposition temperatures of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in the range of 600 to 800°C.

The electron beam evaporated ZrO_2 and YSZ films grew epitaxially on Si(001) with a high degree of crystalline perfection as indicated by channeling mimimum yield values of 7 and 6 % respectively. The YSZ exhibited a cubic structure, whereas in the case of the pure ZrO_2 the monoclinic baddeleyite structure was observed, resulting in films with an increased surface roughness. In both cases the in-plane axes of the films are essentially parallel to the corresponding directions of the substrate. With respect to the high degree of crystalline perfection of the films an unintentional removal of the native SiO_2 seems probable. It is possibly achieved by a chemical reaction of the SiO_2 with incoming Zr or ZrO originating from the partial decomposition of the pellet under the influence of the electron beam.

Laser ablated $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films on highly perfect YSZ buffers exhibited superb electrical and crystalline properties. Zero resistance was observed at temperatures between 86 and 89 K, the critical current density at 77 K was measured to be 10^6 A/cm^2. A minimum yield value of 12 % indicates a high degree of crystalline perfection of the as-grown films. The $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ c-axis is oriented perpendicular to the substrate, whereas the a and b-axes are rotated by 45° with respect to the [100] and [010]-directions of the YSZ. A buffer thickness of only 14 nm was shown to be sufficient. This is the lowest value reported for a diffusion barrier between silicon and $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ so far.

Even on a YSZ buffer layer with a minimum yield of 90 % the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film exhibited a high degree of crystalline perfection, as indicated by a minimum yield of 42 % and a complete orientation of the a and b-axes. A strongly preferred c-axis orientation with a minimum yield of 70 % was also observed on an amorphous YSZ layer, the a and b-axes, however, were randomly oriented in this case. On the other hand, pure ZrO_2 layers of high crystalline quality established the orientation of the in-plane axes like in the case of the YSZ layers, but the higher surface roughness hampered the alignment of the c-axis, resulting in a minimum yield of 60 %. In con-

clusion, both a smooth substrate surface and a reasonable amount of in-plane "information" are necessary to obtain high-quality $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films.

Although epitaxial $CoSi_2$ layers exhibited a lower chemical stability than YSZ and ZrO_2, a transition temperature of 65 K was achieved for an $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film deposited onto this material. Thus $CoSi_2$ is one of the most promising candidates for an electrically conducting buffer layer. Experiments with barrier layers of BaF_2 or a combination of TiN and a noble metal were unsuccessful due to pronounced chemical reaction or oxidation.

A more detailed investigation revealed a weak diffusion of Cu through the ZrO_2 and YSZ barriers into the Si substrate. This phenomenon is a serious threat to device applications and is even more pronounced in the case of a $CoSi_2$ buffer.

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung

Die Entdeckung der Supraleitung in keramischem Ba-La-Cu-O durch J. G. Bednorz und K. A. Müller im Jahre 1986 /1.1/ löste im Bereich der Festkörperphysik einen regelrechten Forschungsboom aus, der rasch zu neuen, sensationellen Ergebnissen führte. Lag die kritische Temperatur für den Übergang in die Supraleitung beim Ba-La-Cu-O noch bei etwa 30 K, so betrug sie beim $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, das Wu et al. kurze Zeit später entdeckten, bereits 92 K /1.2/. Damit wurde erstmalig die magische Grenze von 77 K, die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff, überschritten. In der Folgezeit fand man noch höhere Übergangstemperaturen von 105 K in Bi-Sr-Ca-Cu-O /1.3/ und den bisher höchsten Wert von 125 K in Tl-Ba-Ca-Cu-O /1.4, 1.5/. Damit stellte diese neue Materialklasse der sog. Hochtemperatursupraleiter nicht nur eine enorme wissenschaftliche Herausforderung dar. Vielmehr zeichnete sich nun auch die technisch äußerst interessante Möglichkeit ab, potentielle supraleitende Bauelemente, Meßgeräte, Kabel, Magnete etc. schon bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur betreiben zu können, was den Aufwand und die Kosten für die Kühlung wesentlich verringern würde.

Nach wie vor ist das $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, im folgenden kurz als YBaCuO bzw. YBCO bezeichnet, der am meisten untersuchte Hochtemperatursupraleiter. Seine Kristallstruktur, die sich von den Perowskiten ableitet, ist in Abb. 1.1 dargestellt. YBaCuO ist orthorhombisch mit Gitterkonstanten von a = 0.382 nm, b = 0.389 nm und c =1.167 nm /1.6/. Wie alle Hochtemperatursupraleiter hat es eine ausgeprägte Schichtstruktur, deren charakteristisches Element die CuO_2- Ebenen sind. Nach dem heutigen Kenntnisstand sind sie für den Stromtransport verantwortlich /1.7/. Beim YBaCuO schließen je zwei CuO_2-Ebenen eine Lage von Y-Atomen ein. Dieses Paket wird an seiner Ober- und Unterseite jeweils von einer Ba-Lage bedeckt. CuO-Ketten dienen quasi als Abstandshalter zum nächsten Schichtpaket.

Die elektrischen Eigenschaften des YBaCuO reagieren sehr empfindlich auf Stöchiometrieabweichungen, insbesondere auf den Verlust von Sauerstoff. So nimmt mit zunehmendem Sauerstoffverlust x die Sprungtemperatur, also die Temperatur für den Übergang in die Supraleitung, ab. Bei x = 0.5 verschwindet die Supraleitung in Verbindung mit einer Phasenumwandlung von orthorhombisch nach tetragonal /1.8/. Hingegen ändern sich die Struktur und die elektrischen Eigenschaften nur geringfügig, wenn man das Y durch andere Seltene Erden wie Er, Eu, Ho, Dy ersetzt /1.9/. $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ andererseits zeigt ein halbleitendes Verhalten auch bei sehr tiefen Temperaturen /1.10/.

Die oben beschriebene Kristallstruktur bedingt eine ausgeprägte Anisotropie der physikali-

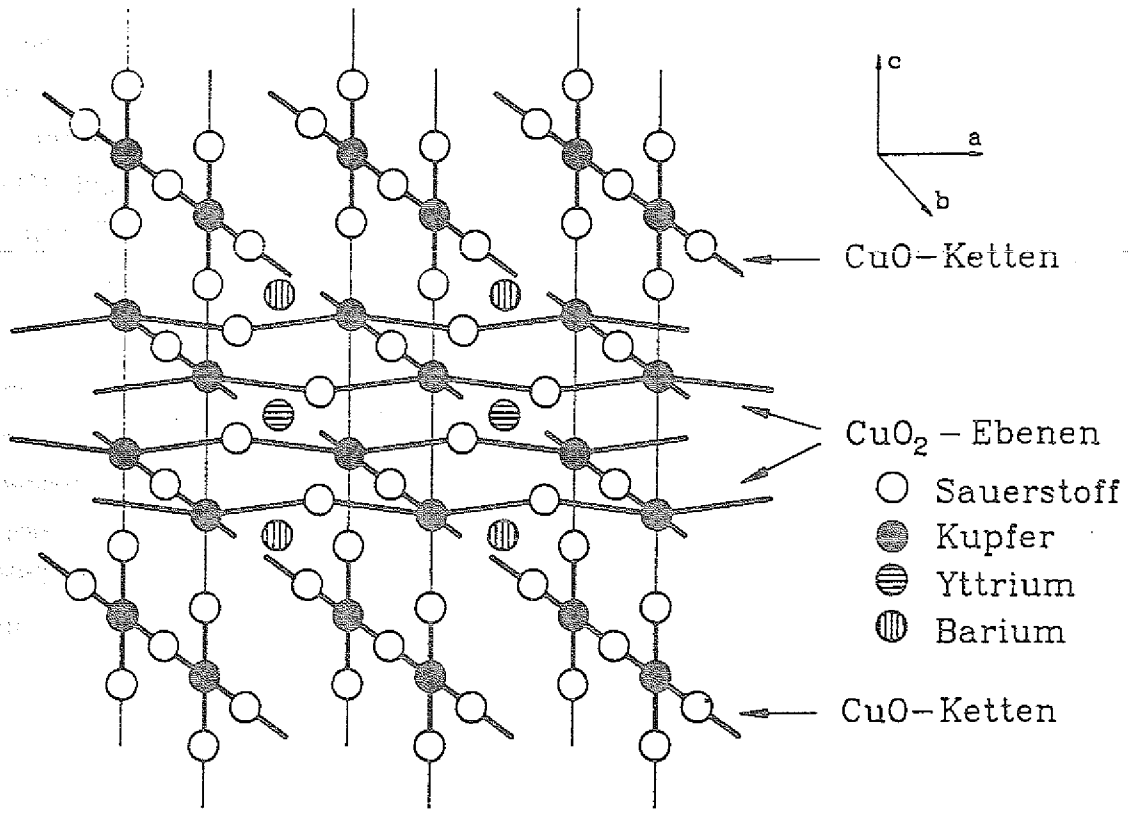


Abb. 1.1: Kristallstruktur des YBaCuO

schen, insbesondere der elektrischen Eigenschaften des YBaCuO. So ist beispielsweise die kritische Stromstärke, bei deren Überschreiten in dem Supraleiter normalleitende Bereiche auftreten, entlang der a- bzw. b-Richtung, also in den CuO_2-Ebenen, wesentlich größer als senkrecht dazu, also entlang der c-Richtung /1.11/. Für viele grundlegende Untersuchungen zum Verständnis der Hochtemperatursupraleitung werden daher einkristalline Proben hoher Perfektion benötigt. Das gilt ebenso für viele technische Anwendungen, da die erwünschte hohe Stromtragfähigkeit durch Korngrenzen erheblich herabgesetzt wird. So bildete die Herstellung dünner Hochtemperatursupraleiterfilme rasch einen Forschungsschwerpunkt, denn epitaktisch gewachsene Filme weisen im allgemeinen eine höhere Perfektion auf als makroskopische Einkristalle. Darüberhinaus ist die Dünnschichttechnologie eine unerläßliche Voraussetzung für alle Anwendungen, die eine Strukturierung mittels Lithographieverfahren erfordern.

Erfolgreiche Verfahren zur Herstellung epitaktischer supraleitender YBaCuO-Filme sind reaktives Aufdampfen /1.12, 1.13/, verschiedene Sputterverfahren /1.14, 1.15/ sowie die Laserablation /1.16 - 1.19/. Die Filmdeposition erfolgt bei allen Verfahren in einer Sauerstoffatmosphäre bei Prozeßtemperaturen von typisch 600 bis 800°C, was extreme Ansprüche an das Substratmaterial, insbesondere seine chemische Beständigkeit gegenüber

dem sehr reaktiven YBaCuO stellt. In der Regel wachsen die YBaCuO-Filme dabei mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Die besten Voraussetzungen für epitaktisches Wachstum bieten (001)-orientierte $SrTiO_3$- /1.12 - 1.19/ und $LaAlO_3$-Substrate /1.20/, deren perowskitische Kristallstruktur der des YBaCuO sehr ähnlich ist. Sehr gute Filme wurden jedoch auch auf kubischen Materialien wie MgO /1.21/ oder Yttria-stabilisiertem ZrO_2 ($[Y_2O_3]_x$ $[ZrO_2]_{1-x}$, x = 0.04 - 0.20) /1.22/ - jeweils (001)-orientiert - abgeschieden, obwohl die Gitterfehlanpassung mit 9 bzw. 7 % sehr groß ist.

Im Hinblick auf eine denkbare Integration von Halbleiter- und Supraleiterbauelementen auf einem Chip findet auch die Abscheidung auf Halbleitersubstraten wie Silizium großes Interesse. In diesem Fall führen die hohen Prozeßtemperaturen jedoch zu einer ausgeprägten Interdiffusion und chemischen Reaktion von Film- und Substratmaterial, die die supraleitenden Eigenschaften stark beeinträchtigen oder gar zerstören /1.23/. Geeignete Diffusionsbarrieren können hier für Abhilfe sorgen. Das bisher einfachste und beste Barrierenmaterial ist das bereits als Substrat erfolgreich verwendete ZrO_2. So konnten Fork et al. auf Si(001)-Substraten mit einer epitaktischen Pufferschicht aus Yttria-stabilisiertem ZrO_2 YBaCuO-Filme wachsen, die mit einer kritischen Stromstärke von 2.2×10^6 A/cm^2 bei 77 K den besten Filmen auf $SrTiO_3$ kaum nachstehen /1.24/.

ZrO_2 zeichnet sich durch seine Epitaxiefähigkeit sowohl gegenüber dem Silizium als auch gegenüber dem YBaCuO aus. Es wächst als reines ZrO_2 mit tetragonaler Kristallstruktur /1.25/ und auch als Yttria-stabilisiertes, kubisches Material /1.26/, im folgenden kurz YSZ genannt, epitaktisch auf Si(001)-Oberflächen auf und ermöglicht auf der anderen Seite das epitaktische Wachstum von YBaCuO /1.22, 1.24/. Das System YBaCuO/ZrO_2/Si(001) bzw. YBaCuO/YSZ/Si(001) ist damit in hervorragender Weise geeignet, um Fragen der "Informationsvermittlung" bei der Heteroepitaxie zu studieren.

Diesem Punkt gilt das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit. Sie richtet den Blick zunächst auf das Wachstum von YSZ und ZrO_2 auf Si(001)-Oberflächen. Sodann wird untersucht, wie das YBaCuO auf diesen Materialien aufwächst. Ein Vergleich des YBaCuO-Wachstums auf YSZ-Pufferschichten unterschiedlicher Kristallqualität sowie auf kubischem YSZ und nicht-kubischem ZrO_2 zeigt dabei, wie der Supraleiter auf Änderungen der Strukturinformation in der Pufferschicht reagiert und welche "Mindestinformation" er braucht, um noch epitaktisch zu wachsen. Angeregt wurden diese Experimente durch die Beobachtung, daß YBaCuO-Filme auch auf polykristalliner Unterlage eine Vorzugsorientierung mit der c-Achse senkrecht zum Substrat aufweisen /1.27/. Wäre ein Wachstum von YBaCuO-Filmen mit guter Kristallqualität auch auf Materialien mit völlig andersartiger Kristallstruktur oder auf polykristalliner bzw. amorpher Unterlage möglich, könnte dies den kleinen Kreis geeigneter Substrat- bzw. Pufferschichtmaterialien erheblich erweitern und auch im Bereich

der Anwendung ganz neue Möglichkeiten eröffnen. Außer diesen Wachstumsuntersuchungen werden die elektrischen Eigenschaften der YBaCuO-Filme sowie die sehr interessanten Fragen nach der notwendigen Mindestdicke und nach der Dichtigkeit der Diffusionsbarriere behandelt. Weitere Kapitel widmen sich der Untersuchung anderer möglicherweise geeigneter Diffusionsbarrieren für die Abscheidung von YBaCuO-Filmen auf Silizium. Insbesondere werden erste Erfolge mit metallischem $CoSi_2$ vorgestellt.

Vor diesem Hauptteil der Arbeit gibt das nun folgende Kapitel jedoch zunächst einen Einblick in bisherige Ergebnisse zum Wachstum dünner YBaCuO-Filme sowie die Problematik der Diffusionsbarrieren für Hochtemperatursupraleiterfilme auf Silizium. Anschließend werden die wichtigsten hier benutzten Herstellungsverfahren beschrieben, das Elektronenstrahlverdampfen für die Herstellung der YSZ- und ZrO_2-Filme, die Ionenimplantation für die $CoSi_2$-Schichten sowie die Laserablation zur Abscheidung der YBaCuO-Filme. Im vierten Kapitel werden dann kurz die wichtigsten Charakterisierungsmethoden wie Ionenrückstreuung, Röntgenbeugung, hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und elektrische Messungen vorgestellt.

2. Überblick über das Wachstum dünner $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme

Die vorliegende Arbeit verknüpft zwei hoch aktuelle und außerordentlich interessante, wissenschaftliche Fragestellungen miteinander, die zahlreiche Forschungsarbeiten angeregt haben. Auf der einen Seite stehen grundlegende Untersuchungen zum Wachstumsverhalten der Hochtemperatursupraleiter, auf der anderen Seite die Frage, ob sich diese relativ komplizierten und von den Herstellungsbedingungen anspruchsvollen Materialien grundsätzlich in die Siliziumtechnologie integrieren lassen. Es soll daher an dieser Stelle versucht werden, einen kurzen Einblick in den Stand der wissenschaftlichen Forschung auf diesen beiden Gebieten zu geben. Man beachte, daß es sich dabei um eine aktuelle Literaturübersicht handelt. Die dargestellten Arbeiten sind zu einem wesentlichen Teil parallel zu unseren eigenen Experimenten durchgeführt worden. Das große internationale Interesse bewirkt zwangsläufig derartige Parallelentwicklungen. Andererseits erlaubt der Abgleich der Ergebnisse schnell eine zuverlässige Bewertung der Beobachtungen und Resultate.

2.1 Epitaktisches Wachstum dünner $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme

Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten beschäftigt sich speziell mit dem Nukleations- und Wachstumsverhalten von YBaCuO- bzw. verwandten ReBaCuO-Filmen (Re = Er, Eu, Ho, Dy). Es zeigt sich, daß drei Faktoren dabei von entscheidender Bedeutung sind, die im folgenden näher dargestellt werden sollen: das Herstellungsverfahren, das Substrat, also die zum Wachstum angebotene Oberfläche, und die sozusagen intrinsische Tendenz des YBaCuO zu ausgeprägt zweidimensionalem Wachstum.

Die anfänglichen Verfahren zur Herstellung dünner YBaCuO-Filme umfaßten im wesentlichen zwei Schritte. Zunächst wurde das Filmmaterial bei niedriger Temperatur amorph abgeschieden. In diesem Zustand waren die Filme isolierend. Danach wurden sie für typisch einige Stunden bei Temperaturen von über 800°C in Luft oder einer Sauerstoffatmosphäre nachbehandelt und dadurch in die tetragonale Kristallstruktur überführt. Beim Abkühlen nahmen sie dann die orthorhombische Struktur an und wurden supraleitend /2.1, 2.2/. Nachteilig ist bei einem derartigen Vorgehen zum einen die sehr hohe maximale Prozeßtemperatur, die zu unerwünschten Reaktionen zwischen Substrat- und Filmmaterial führt. Weiterhin findet in diesem Fall die Bildung kristalliner Keime sowohl an der Grenzfläche zum Substrat als auch im Film selbst und an seiner Oberfläche statt. Dadurch wird das Wachstum eines großflächig einkristallinen Films erheblich erschwert /2.3/. Die Filme sind daher häufig polykristallin und sehr rauh /2.2/.

Einen wesentlichen Fortschritt stellen daher die sogenannten in-situ-Verfahren dar, die di-

rekt ohne Nachbehandlung supraleitende Filme liefern /1.12 -1.19/. Bei ihnen wird das YBaCuO bei Substrattemperaturen von typisch 600 bis 800°C in Sauerstoffatmosphäre direkt in seiner tetragonalen Struktur abgeschieden, um sich beim Abkühlen weiter mit Sauerstoff zu beladen und den Phasenübergang zu durchlaufen. Die Keimbildung findet in diesem Fall nur direkt auf dem Substrat statt. Dieses bestimmt daher mit seiner Strukturinformation das Filmwachstum, wodurch großflächig einkristalline Filme entstehen können /2.4/. Weiterhin liegt bei diesen Verfahren die maximale Prozeßtemperatur z. T. erheblich niedriger als bei der Hochtemperaturnachbehandlung, so daß unerwünschte chemische Reaktionen weitgehend ausbleiben /1.17/.

Von Seiten des Substrats sind gute chemische Stabilität, eine geeignete Kristallstruktur, gute Kristallqualität, präzise Orientierung und eine glatte Oberfläche häufig genannte Voraussetzungen für ein geordnetes Filmwachstum. Grundsätzlich muß man unterscheiden zwischen gitterangepaßten und nicht-gitterangepaßten Substraten. Zur ersten Gruppe gehören die Perowskite $SrTiO_3$ und $LaAlO_3$. Der Unterschied zwischen dem Gitterparameter a des YBaCuO und der Gitterkonstante von $SrTiO_3$ beträgt etwa 2 %, für b und c/3 weniger als 0.2 % /2.5/. Bei $LaAlO_3$ betragen die entsprechenden Werte 0.7 %, 2.3 % und 2.6 % /1.20/. Auf den (001)-Oberflächen dieser Materialien können Filme hoher kristalliner Perfektion abgeschieden werden. Ein Maß dafür sind Channeling-Minimum-Yield-Werte (s. Kap. 4.1) von 5 bzw. 3 % /2.6/ und kritische Stromdichten von 5×10^6 A/cm^2 bei 77 K /1.15/. Die Filme wachsen dabei in der Regel mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche, also parallel zur [001]-Richtung des Substrats, und den a- bzw. b-Achsen entlang der [100] und [010]-Substratrichtungen. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter a und b kommt es dabei zur Zwillingsbildung /2.7/. Sehr dünne Filme wachsen in der Regel kommensurabel auf $SrTiO_3$ auf /2.6/, während in dicken Filmen der Substrateinfluß nach 5 bis 10 nm nachläßt /2.8/. Das Wachstum mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche wird durch die Tatsache begünstigt, daß das YBaCuO entlang der a- und b-Richtungen etwa zehn mal schneller als entlang der c-Richtung, also ausgesprochen zweidimensional, wächst /2.9/. Schränkt man durch Erniedrigen der Substrattemperatur die Beweglichkeit der Atome ein, so wachsen auf (001)-$SrTiO_3$ und (001)-$LaAlO_3$ auch Filme mit der c-Achse in der Substratebene und der a-Achse senkrecht dazu. Diese Konfiguration ermöglicht eine bessere Gitteranpassung /2.10, 2.11/. Auf (011)-geschnittenem $SrTiO_3$ schließlich wird sowohl das Wachstum von (011)- als auch von (013)-orientierten YBaCuO-Filmen beobachtet /2.12/.

Die nicht-gitterangepaßten Substrate MgO und YSZ weisen in Bezug auf die Gitterparameter a und b des YBaCuO eine Fehlanpassung von 9 bzw. 7 % auf. Channeling-Minimum-Yield-Werte von 5 bzw. 7 % und kritische Stromdichten von typisch nur

1 bis 2 x 10^6 A/cm^2 bei 77 K deuten auf ein im Vergleich zu den gitterangepaßten Substraten stärker gestörtes Filmwachstum hin /1.21, 1.22/. In die gleiche Richtung weist die Beobachtung, daß Filme auf MgO eine Mindestdicke von 6 nm benötigen, um supraleitend zu werden, während auf $SrTiO_3$ schon 3 nm ausreichen /2.6/. Am Interface bilden sich aufgrund der großen Fehlanpassung Versetzungen aus /2.13/. Es zeigt sich, daß schon 1 bis 2 nm dicke Filme auf (001)-MgO vollständig relaxiert sind /2.7/. Das Wachstum erfolgt in der Regel mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche. Die a- und b-Achsen des YBaCuO liegen dabei entweder parallel oder um 45° verdreht zu den [100]- bzw. [010]-Achsen des MgO /2.13/. Die dabei auftretenden Korngrenzen beeinträchtigen den Stromtransport kaum, da sie den Zusammenhang der CuO_2-Ebenen nicht unterbrechen /2.14/. Uneinigkeit herrscht über den genauen Wachstumsmechanismus. Während Norton et al. im Anfangsstadium ein Inselwachstum beobachten /2.15/, stellen Bando et al. von Beginn an ein Lagenwachstum fest /2.7/. Möglicherweise ist dies auf Unterschiede im Depositionsverfahren und der Substratpräparation zurückzuführen.

Auch auf (001)-YSZ wachsen YBaCuO-Filme mit der c-Achse senkrecht zum Substrat. Die a- und b-Achsen sind dabei in der Regel um 45° gegen die entsprechenden Achsen des Substrats verdreht /1.22, 2.16/. Aber auch das unverdrehte Kubus-auf-Kubus-Wachstum wurde beobachtet /2.17/. Tietz et al. sahen an der Grenzfläche eine 6 nm dicke Reaktionsschicht, vermutlich $BaZrO_3$, die die Epitaxie jedoch nicht beeinträchtigte /2.16/.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß das YBaCuO aufgrund des ausgeprägt zweidimensionalen Wachstums in der Regel eine Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zum Substrat aufweist. Auf $SrTiO_3$ nimmt es dafür sogar eine nicht optimale Gitteranpassung in Kauf, und auch große Gitterfehlanpassungen wie bei MgO und YSZ können das Filmwachstum kaum beeinträchtigen. Sogar auf den verschiedensten polykristallinen Oberflächen wachsen die Filme bevorzugt mit der c-Achse senkrecht /1.27/. Diese Beobachtungen werfen die interessante Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem Ordnungsgrad der Unterlage und dem des Supraleiterfilms auf. Sie wird u. a. in der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

2.2 Wachstum von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filmen auf Siliziumsubstraten

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, besteht eine Hauptschwierigkeit bei der Herstellung dünner YBaCuO-Filme in den extrem hohen Prozeßtemperaturen von 600 bis 800^oC in Verbindung mit einer stark oxidierenden Atmosphäre. Eine weitere sehr starke Einschränkung stellt die Forderung nach epitaktischem Wachstum des Supraleiterfilms dar, dem wegen der starken Anisotropie der elektrischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu-

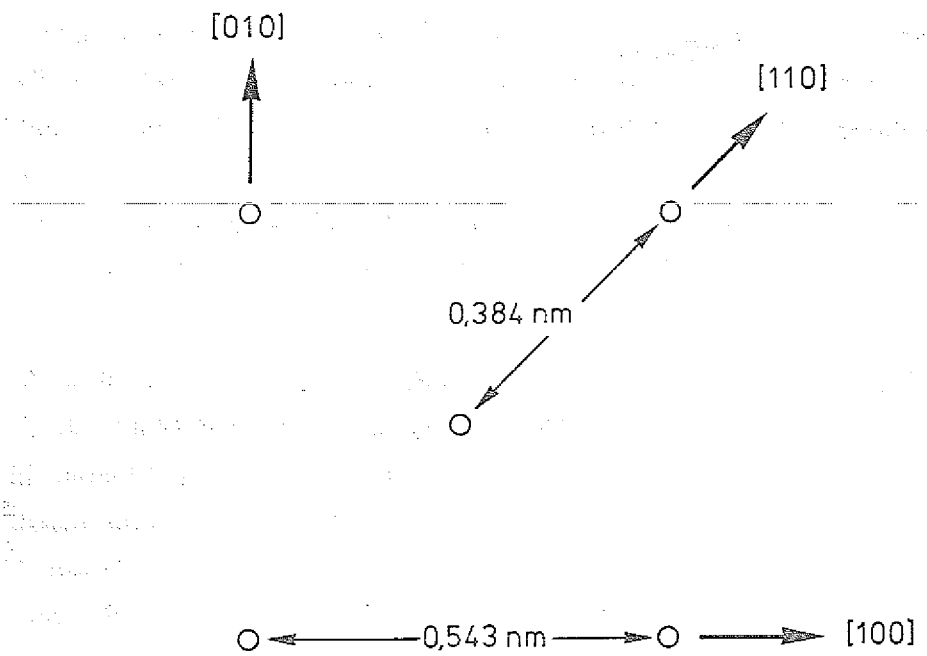


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Si(001)-Oberfläche

kommt. Zwar bietet die Si(001)-Oberfläche, wie in Abb. 2.1 dargestellt, theoretisch keine schlechten Voraussetzungen für die YBaCuO-Epitaxie. Die Gitterfehlanpassung der YBaCuO-a- bzw. -b-Achse entlang der Si[110]-Richtung beträgt weniger als 2 % (b_{YBaCuO}=0.389 nm, $1/\sqrt{2}\ a_{Si}$=0.384 nm). In der Praxis wird jedoch unter den oben beschriebenen Prozeßbedingungen nie eine oxidfreie Siliziumoberfläche vorliegen. Noch gravierender sind jedoch die starke Interdiffusion und chemische Reaktion von Silizium und YBaCuO, die ein geordnetes Filmwachstum unmöglich machen /1.23/. Im Falle der direkten Abscheidung auf Silizium werden daher nur recht dicke Filme supraleitend, da die Schichtdicke größer sein muß als die Diffusionslänge von Silizium in YBaCuO. Die mit 85 K bisher höchste Sprungtemperatur wurde an einem Film von 800 nm Schichtdicke gemessen. Wegen der polykristallinen Struktur des Films betrug die kritische Stromdichte allerdings nur 5×10^3 A/cm^2 bei 4.2 K /2.18/.

Wirklich hochwertige Filme auf Siliziumsubstraten konnten bisher nur mit Hilfe einer Diffusionsbarriere hergestellt werden. Die Anforderungen an eine derartige Zwischenschicht sind vielfältig und sehr hoch. Zum einen muß sie bei den sehr hohen Temperaturen chemisch stabil sein. Sie darf sich also weder zersetzen noch durch Oxidation verändern. Um ihrer Barrierenfunktion zu genügen, muß sie gegenüber Silizium und YBaCuO möglichst inert und in Bezug auf die Diffusion der verschiedenen Elemente hinreichend dicht sein. Darüber-

hinaus sollte sie die großen Unterschiede in der thermischen Ausdehnung zwischen Silizium (α_{Si} = 3 x 10^{-6}/K) und YBaCuO (α_{YBaCuO} = 13 x 10^{-6}/K) /2.19/ verkraften können und im Idealfall einen gewissen Ausgleich der thermischen Spannungen ermöglichen. Eine weitere starke Einschränkung stellt schließlich die Forderung nach Epitaxiefähigkeit in beide Richtungen dar. Vom Standpunkt einer möglichen technischen Anwendung sind darüberhinaus bestimmte elektrische Eigenschaften, eine einfache Herstellung sowie die Verträglichkeit und möglichst nahe Verwandtschaft mit der bisherigen Siliziumtechnologie wünschenswert.

Von ihrer chemischen Beständigkeit her sind zunächst oxidische Materialien für diese Aufgabe prädestiniert. Deshalb sind ja $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, kubisches ZrO_2 und MgO, die darüberhinaus gute Voraussetzungen für das epitaktische Wachstum von YBaCuO-Filmen bieten, die erfolgreichsten Substratmaterialien. Insbesondere das ZrO_2 erfüllt auch die meisten der anderen genannten Voraussetzungen. Es avancierte daher schnell zum populärsten Pufferschichtmaterial für das Wachstum von YBaCuO-Filmen auf Silizium. Während reines ZrO_2 in der tetragonalen /2.20/, der monoklinen /2.21/ und der orthorhombischen /2.22/ Kristallstruktur auftritt, stabilisieren Zusätze von Y_2O_3 im Bereich von 4 bis 30 mol % die kubische CaF_2-Struktur. Dieses Material wird dann im allgemeinen als Yttria-stabilisiertes ZrO_2 bezeichnet. Seine Gitterkonstante variiert je nach Y_2O_3-Gehalt zwischen 0.511 und 0.518 nm. Die thermische Ausdehnung liegt mit 11.4 x 10^{-6}/K zwischen der von YBaCuO und Si. Mit einer Bandlücke von 5 eV und einer Dielektrizitätskonstanten von 27 bei 10 GHz ist es ein Isolator, der auch als Kondensatordielektrikum in DRAM-Speichern von Interesse ist /1.26, 2.23/.

Seine Wirksamkeit als Diffusionsbarriere wurde von Mogro-Campero et al. nachgewiesen. 600 nm dicke YBaCuO-Filme, die mit einer polykristallinen Zwischenschicht aus 400 nm ZrO_2 auf reinem bzw. 800 nm dick oxidierten Siliziumsubstraten abgeschieden worden waren, zeigten eine Übergangstemperatur von 83 K, während direkt auf Silizium gewachsene Filme nicht supraleitend wurden /2.24/. Venkatesan et al. fanden, daß bereits eine amorphe Barriere von 50 nm Dicke ausreicht /2.25/. Erste Erfolge mit epitaktischen Pufferschichten aus tetragonalem ZrO_2 bzw. kubischem YSZ auf Si(001) erzielten Myoren et al. Sie wiesen nach, daß in diesem Fall auch das YBaCuO epitaktisch aufwächst. Die Schichtdicken betrugen dabei für die Zwischenschichten 100 bis 200 nm und für die Supraleiterfilme 250 bis 500 nm. Die Übergangstemperaturen lagen bei 82 bis 84 K /2.26/. Noch bessere Ergebnissen erzielten sie mit einer Kombination aus zunächst 10 nm epitaktisch gewachsenem YSZ und darauf 90 nm epitaktischem Y_2O_3. Der darauf abgeschiedene Supraleiterfilm zeigte mit einem Channeling-Minimum-Yield-Wert von 6 % die beste Kristallqualität aller auf Silizium abgeschiedenen YBaCuO-Filme überhaupt. Bei einer Schichtdicke

von nur 60 nm wurde eine Sprungtemperatur von 84 K und eine beachtliche kritische Stromdichte von 1 x 10^6 A/cm^2 bei 77 K gemessen /2.27/. Mit 86 K bzw. 2.2 x 10^6 A/cm^2 bei 77 K erzielten Fork et al. für einen 30 nm-Film auf einer 50 nm dicken, epitaktischen YSZ-Schicht noch höhere Werte /1.24/. Weiterhin zeigten sie, daß man 3 µm breite supraleitende Brücken mit hervorragenden elektrischen Eigenschaften herstellen kann, indem man statt des YBaCuO-Films die Pufferschicht strukturiert. Die Bereiche, in denen das YSZ entfernt worden ist, werden dann bei der Deposition des Supraleiterfilms aufgrund der Interdiffusion isolierend /2.28/.

MgO andererseits hat sich als Zwischenschicht auf Silizium nicht bewährt. Ein 500 nm dikker YBaCuO-Film auf einer 80 nm dicken, polykristallinen MgO-Schicht erreichte nur eine Sprungtemperatur von 70 K /2.29/. Ähnlich ist die Situation bei den perowskitischen Oxiden. Versuche, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ und $LaAlO_3$ epitaktisch auf Si(001) zu wachsen, waren erfolglos /2.30/. Auf einem mit $SrTiO_3$ beschichteten Silizium-Wafer wurde an einem 1 mm dicken YBaCuO-Film eine Übergangstemperatur von 83 K gemessen /2.31/. Wesentlich erfolgreicher waren Miura et al. und insbesondere Wu, Miura et al., in dem sie zunächst eine epitaktische Unterlage aus 75 nm $MgAl_2O_4$ aufbrachten, auf der sie anschließend 350 nm $BaTiO_3$ epitaktisch aufwuchsen. Der ebenfalls epitaktische, 100 nm dicke YBaCuO-Film wurde bei 86 K supraleitend und konnte bei 77 K einen Strom von 6 x 10^4 A/cm^2 tragen, was seinerzeit den Bestwert für Filme auf Silizium darstellte und auf die besondere Bedeutung des epitaktischen Wachstums von Zwischenschicht und Film hinwies /2.32, 2.33/. Das besondere an diesem System war der schrittweise Übergang in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Silizium zum YBaCuO, der einen gewissen Ausgleich der thermischen Spannungen ermöglichte /2.19/.

Unter den Oxiden nehmen das halbleitende Indium-Zinn-Oxid und das metallische RuO_2 eine im Hinblick auf elektrische Kontakte interessante Außenseiterrolle ein. Ein 280 nm dicker YBaCuO-Film auf einem 450 nm dicken In_2O_3-10% SnO_2-Buffer wurde aber erst bei 68 K supraleitend /2.34/. Nicht wesentlich besser war ein 900 nm dicker YBaCuO-Film, der auf einer Zwischenschicht aus 200 nm RuO_2 abgeschieden worden war. Er erreichte eine Übergangstemperatur von 79 K /2.35/.

Metalle selbst bieten wegen ihrer Neigung zur Oxidation und zur Silizidbildung einerseits sowie der häufig schädlichen Reaktion mit YBaCuO andererseits keine sehr aussichtsreiche Alternative. 100 bis 200 nm dicke Ag- bzw. Au-Zwischenschichten hatten einen begrenzten Erfolg, wenn die notwendigen Hochtemperaturschritte in einem Schnellheizofen durchgeführt und so die Temperaturbelastung der Proben außerordentlich kurz gehalten wurde. 430 nm dicke YBaCuO-Filme, die durch sequentielles Aufdampfen hergestellt worden waren, wurden bei 70 K supraleitend /2.36/. Aussichtsreicher ist das hochtemperaturstabile,

metallische $CoSi_2$, das für Metallisierungen und spezielle Bauelementanwendungen in der Halbleitertechnik intensiv untersucht wird /2.37, 2.38/. Wegen seiner kubischen Struktur mit der geringen Gitterfehlanpassung von nur 0.8 % wächst es epitaktisch auf Silizium. Theoretisch bietet es damit ähnlich wie die Si(001)-Oberfläche die Möglichkeit für ein epitaktisches Aufwachsen des YBaCuO-Films. Der 725 nm dicke Supraleiterfilm, den Luo et al. auf einer nur 36 nm dicken, epitaktischen $CoSi_2$- Barriere abschieden, war allerdings polykristallin. Der supraleitende Übergang lag aber immerhin bei 85 K /2.39/.

Zwei weitere für die Halbleitertechnik bedeutsame Materialklassen sind die Nitride und die z. T. epitaktisch auf Silizium wachsenden Fluoride /2.40/. Als Pufferschichten sind diese Materialien jedoch kaum geeignet. Die Sprungtemperaturen betrugen für einen 1 bis 2 µm dicken YBaCuO-Film auf einer 100 nm starken AlN-Zwischenschicht nur 70 K /2.41/ und gar nur 46 K für einen 500 nm dicken Film auf Si_3N_4 /2.42/. Ein YBaCuO-Film auf einem 200 nm dicken CaF_2-Buffer wurde bei 56 K supraleitend /2.43/, und eine 50 nm dicke BaF_2-Schicht ermöglichte eine Sprungtemperatur von 73 K in einem mit 2.5 µm allerdings recht dicken YBaCuO-Film /2.44/.

Die hier beschriebenen Ergebnisse bestätigen nachträglich die Richtigkeit der bereits in einem frühen Stadium dieser Arbeit getroffenen Entscheidung, die eigenen Experimente im wesentlichen mit Pufferschichten aus YSZ, ZrO_2 und $CoSi_2$ durchzuführen.

3. Filmherstellung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten dünnen Filme wurden hauptsächlich mit drei Verfahren abgeschieden, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen. Für die Herstellung der Zwischenschichten aus YSZ bzw. ZrO_2 bot sich das Elektronenstrahlverdampfen an /1.25, 1.26/, während die YBaCuO-Filme in der Regel mittels Laserablation abgeschieden wurden /1.17/. Weiterhin wurden $CoSi_2$-Zwischenschichten mittels Hochdosisionenimplantation hergestellt /2.37, 2.38/. In geringem Umfang wurde zur Deposition der Supraleiterfilme auch das Hochdrucksputtern eingesetzt, das in der Arbeit von Schubert im Detail beschrieben wird /1.14, 3.1/.

3.1 Elektronenstrahlaufdampfen

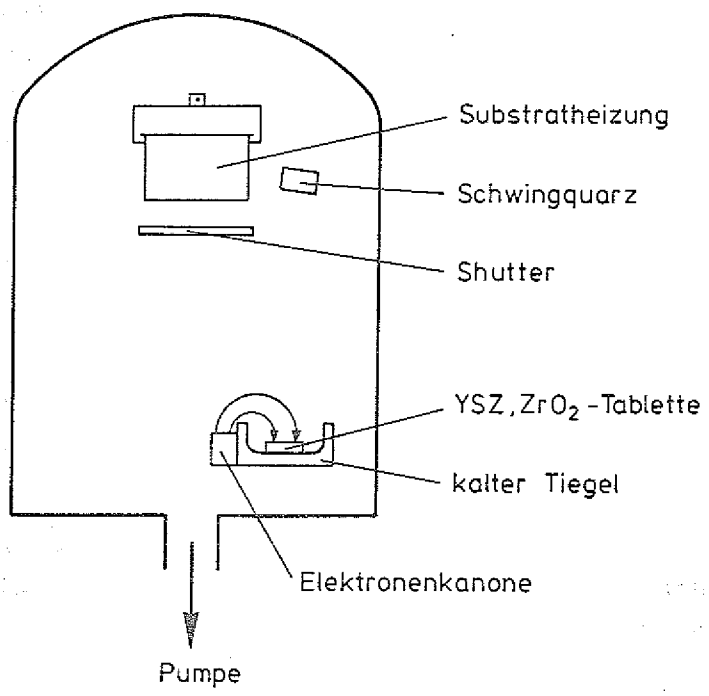


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlaufdampfanlage

Die Elektronenstrahlaufdampfanlage ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. In dem Vakuumgefäß aus Edelstahl, das bis zu einem Basisdruck von einigen 10^{-9} mbar evakuiert werden kann, befindet sich ein wassergekühlter Kupfertiegel, der das zu verdampfende Ma-

terial aufnimmt. Die aus einer Glühwendel austretenden Elektronen werden mittels einer Hochspannung von 8 kV beschleunigt und durch das Feld eines Elektromagneten in den Tiegel gelenkt. Sie schmelzen das dort liegende Material auf und verdampfen es, so daß es sich auf dem geheizten Substrat niederschlägt, das sich ca. 25 cm schräg oberhalb des Tiegels befindet. Die abgeschiedene Schichtdicke sowie die Aufdampfrate werden mit Hilfe eines Schwingquarzes gemessen.

Das Aufdampfmaterial liegt in Form gepreßter Tabletten vor. ZrO_2-Tabletten mit ca. 10 mm Durchmesser und einer Reinheit von 99 % können von der Firma BALZERS bezogen werden. Die YSZ-Tabletten werden aus hochreinem Y_2O_3-Pulver (99.999 %) und ZrO_2-Pulver (99.9975 %) gepreßt, das bei Johnson Matthey erhältlich ist. Dazu wird das Y_2O_3-Pulver zunächst bei 150 bis 170°C getrocknet und anschließend im Massenverhältnis 1:9 mit ZrO_2 gemischt. Dies entspricht einem Anteil von etwa 6 mol % Y_2O_3. Das Gemisch wird dann mit Aceton aufgeschlämmt, gemörsert und danach an Luft getrocknet. Anschließend wird aus dem Pulver unter einem Druck von etwa 100 MPa eine Tablette gepreßt. Ca. 11 g Pulver ergeben so eine Scheibe von typisch 24 mm Durchmesser und 7 mm Dikke. Diese wird dann 24 h lang bei 800°C ausgeheizt, um Acetonreste auszutreiben, oder alternativ bei 1200°C gesintert. In der Praxis zeigten sich keine Unterschiede im Aufdampfverhalten. Eine solche Tablette, die wegen der begrenzten Tiegelgröße gepalten wird, reicht bei einer Filmdicke von 70 bis 90 nm für etwa 30 Aufdampfvorgänge.

Der Elektronenstrahl schmilzt das Aufdampfmaterial nur sehr lokal auf und gräbt einen Krater in die Tablette. Die Verdampfung ist dadurch relativ stark gerichtet, so daß Probenflächen, die wesentlich größer als 10 mm x 10 mm sind, nicht homogen beschichtet werden können. Als Substrate dienen Bor-dotierte Siliziumwafer der Firma Wacker mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 2000 Ωcm. Die 3-Zoll-Scheiben sind einseitig poliert, haben eine Dicke von 381 ± 5 µm und sind auf 1° genau (001)-orientiert. Mit Hilfe eines Diamantritzers werden sie in rechteckige Bruchstücke von 16 mm x 10 mm zerlegt. Vor dem Einbau in die Vakuumanlage werden diese etwa 5 Minuten im Ultraschallbad mit Methanol von Staubpartikeln etc. gereinigt, anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und mit Argon trockengeblasen. Auf die ansonsten üblichen aufwendigen Reinigungsverfahren für Siliziumwafer wird verzichtet.

Die Substratheizung ist in Abb. 3.2 dargestellt. Sie ist als Strahlungsheizung ausgelegt und fast vollständig aus Tantal gefertigt. Das Substrat wird mit Hilfe von vier Schrauben zwischen einer Trägerplatte und einer Maske eingeklemmt, die eine Öffnung von 12 mm x 12 mm zum Bedampfen freigibt. Nach dem Aufdampfen werden die unbeschichteten Siliziumflächen mit einem Diamantritzer angeritzt und abgebrochen, so daß eine Probe von 10 mm x 10 mm entsteht.

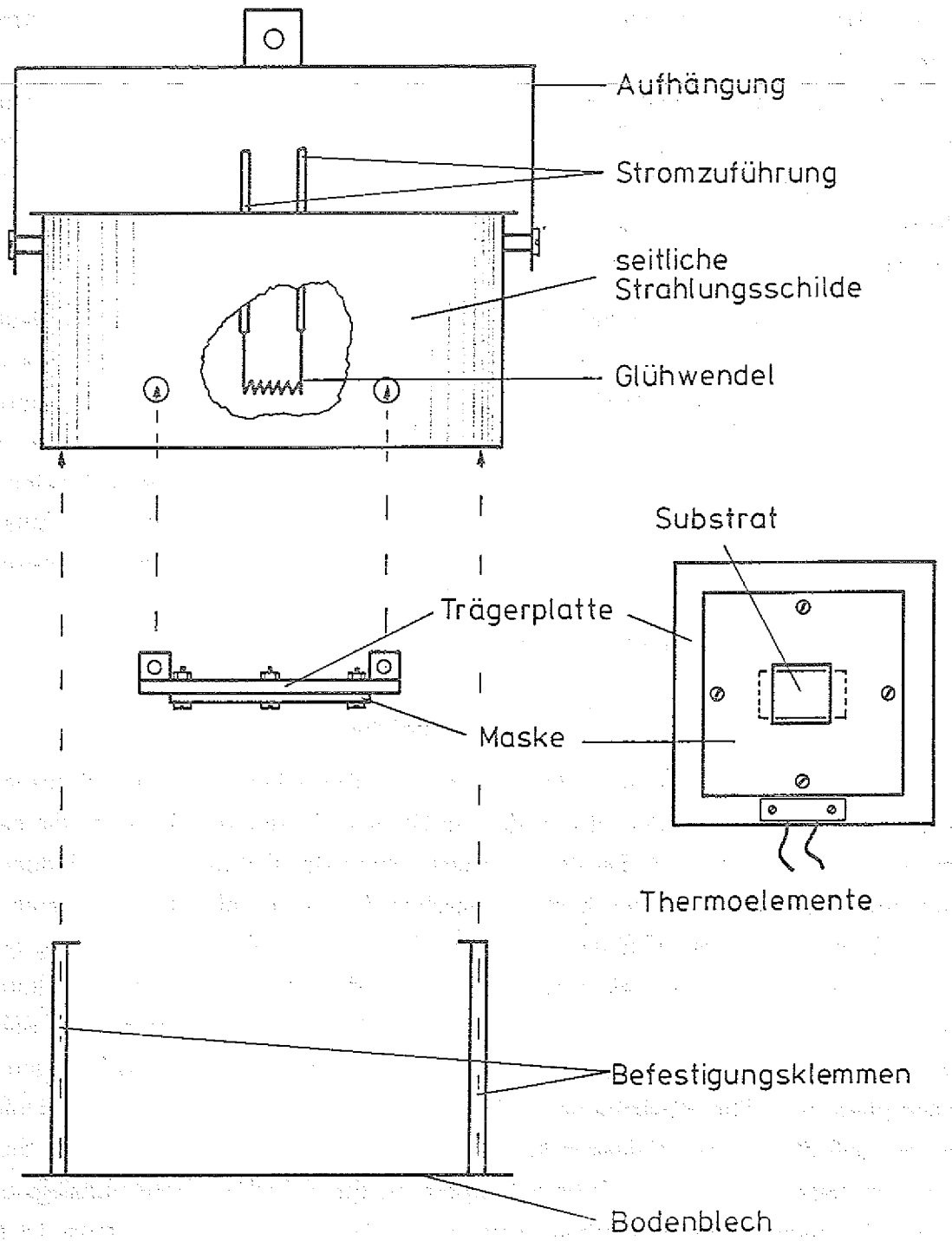


Abb. 3.2: Substratheizung

Am Rand der Trägerplatte, etwa 2 cm von der Probe entfernt, werden zwei NiCr-Ni-Thermoelemente zur Temperaturmessung angeklemmt. Diese Anordnung wird mit Hilfe zweier Keramikstangen horizontal im unteren Teil eines Zylinders aus drei konzentrischen Strahlungsschilden aufgehängt. Der Deckel dieses Zylinders besteht aus drei kreisförmigen Strahlungsschilden. Durch sie hindurch werden werden zwei Tantalstäbe geführt, an deren unteren Enden eine Wolframglühwendel durch Punktschweißen befestigt ist. Sie befindet sich etwa 2 mm oberhalb der Trägerplatte und heizt diese sowie das darunter angeklemmte Substrat mit ihrer Wärmestrahlung. Nach unten wird der Zylinder durch ein Bodenblech verschlossen, in dem eine Öffnung von ca. 3 cm Durchmesser angebracht ist, so daß das Aufdampfmaterial zum Substrat gelangen kann.

Für das Wachstum guter epitaktischer Filme sind drei Faktoren von besonderer Bedeutung: ein ausreichendes Angebot an Sauerstoff, eine relativ geringe Aufdampfrate und vor allem die richtige Substrattemperatur. Während der größte Teil des Y_2O_3 und des ZrO_2 molekular verdampft, wird ein geringer Anteil bei dem Beschuß der Tablette mit dem Elektronenstrahl in seine Bestandteile zerlegt. Metallisches Y bzw. Zr würden auf dem geheizten Substrat zu einer unerwünschten Silizidbildung führen /1.25/. Deswegen wird die Anlage in der Regel auf etwa 10^{-6} mbar evakuiert und bei Erreichen der gewünschten Substrattemperatur über ein Dosierventil ein Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 2 x 10^{-4} mbar eingelassen. Die Aufdampfrate sollte 0.2 nm/s nicht überschreiten, so daß die ankommenden Moleküle ausreichend Zeit haben, sich der richtigen Kristallstruktur entsprechend anzuordnen. Dazu wird ein Elektronenstrom von etwa 30 bis 50 mA benötigt.

Vergleichsweise kritisch ist die korrekte Messung und Einstellung der Substrattemperatur. Sie wird in erster Linie durch den Strom, der die Glühwendel durchfließt, sowie die geometrischen Verhältnisse bestimmt. Da die Wärmestrahlung der Glühwendel die Trägerplatte nur lokal aufheizt, sind sowohl der Abstand zwischen den beiden als auch die laterale Position des Substrats relativ zur Glühwendel von Bedeutung. Die Wärmeübertragung auf das Substrat hängt von seiner Lage relativ zur Maske sowie dem Anpreßdruck ab. Aus konstruktiven Gründen kann die Temperatur nicht direkt am Probenort oder gar auf der Substratoberfläche gemessen werden. Vielmehr werden ca. 2 cm vom Substrat entfernt am Rand der Trägerplatte zwei Thermoelemente durch eine Schraubverbindung angepreßt. Unter der Bedingung, daß die anderen Faktoren konstant sind, erhält man auf diese Weise aussagekräftige, nominelle Werte für die Substrattemperatur. Für Schichten hoher kristalliner Perfektion werden typisch 880°C benötigt, was einem Glühwendelstrom von etwa 14 A entspricht.

Im wesentlichen wurden drei Probenserien hergestellt. Die erste Serie beinhaltete YSZ-Filme möglichst guter Kristallqualität mit Dicken zwischen 7 und 90 nm. An ihnen wurde

das epitaktische Wachstum des YBaCuO-Films sowie die Abhängigkeit der Barrierenfunktion von der Dicke untersucht. In einer zweiten Reihe wurde die Kristallqualität von 70 bis 90 nm dicken YSZ-Filmen durch sukzessive Erniedrigung der Substrattemperatur gezielt verschlechtert, um die Auswirkungen zunehmender struktureller Unordnung der Unterlage auf das Wachstum des YBaCuO-Films zu studieren. Die dritte Serie umfaßte 50 bis 90 nm dicke Filme hoher Kristallqualität aus reinem ZrO_2, die eine monokline Kristallstruktur aufwiesen (s. Kap. 5.2), die der kubischen Struktur der YSZ-Filme sehr ähnlich ist. Es wurde untersucht, wie das YBaCuO auf diese Veränderung der Wachstumsoberfläche reagiert.

3.2 Ionenimplantation

Bei der Herstellung der $CoSi_2$-Pufferschichten werden ebenfalls die bereits beschriebenen, (001)-orientierten Siliziumwafer der Firma Wacker verwendet. An einem Ionenbeschleuniger des Typs Eaton NV 3204 werden $^{59}Co^+$-Ionen mit einer Energie von 200 keV und einer Dosis von $5 \times 10^{17}/cm^2$ implantiert. Um dabei Channeling-Effekte zu vermeiden, wird der Wafer um 7° gegen die Strahlrichtung verkippt. Eine erhöhte Wafertemperatur von 350° C ermöglicht ein teilweises Ausheilen der Strahlenschäden direkt bei der Implantation sowie die Bildung von $CoSi_2$-Ausscheidungen. Der implantierte Wafer wird anschließend mit Hilfe eines Diamantritzers in Proben von 5 mm x 10 mm zerlegt, die dann einer Temperaturnachbehandlung in einem Quarzrohrofen bei einem Vakuum von 10^{-7} mbar unterworfen werden. Diese Nachbehandlung umfaßt ein 60-minütiges Glühen bei 600^oC und ein anschließendes 30-minütiges Glühen bei 1000^oC. Bei diesem Glühvorgang entsteht durch Umlagerung der Co-Atome und das Wachsen der Ausscheidungen eine homogene $CoSi_2$-Schicht mit scharfen Grenzflächen und hervorragender Kristallqualität /2.37, 2.38/.

3.3 Laserablation

Neben den hohen Prozeßtemperaturen und der Sauerstoffatmosphäre bereitet die Bereitstellung der korrekten 1-2-3-Stöchiometrie der metallischen Komponenten besondere Probleme bei der Präparation hochwertiger YBaCuO-Filme. Beim Verdampfen einer YBaCuO-Tablette ergibt sich wegen der unterschiedlichen Dampfdrücke der einzelnen Komponenten kein korrekter Stöchiometrieübertrag, während das gleichzeitige Verdampfen aus drei Quellen eine aufwendige Regelung verlangt. Sehr populär sind deswegen diverse Sputterverfahren sowie die Laserablation, die es ermöglichen, die Stöchiometrie eines keramischen YBaCuO-Targets auf ein Substrat zu übertragen /1.14 - 1.19/.

Das in der vorliegenden Arbeit benutzte Laserablationsexperiment ist in Abb. 3.3 schema-

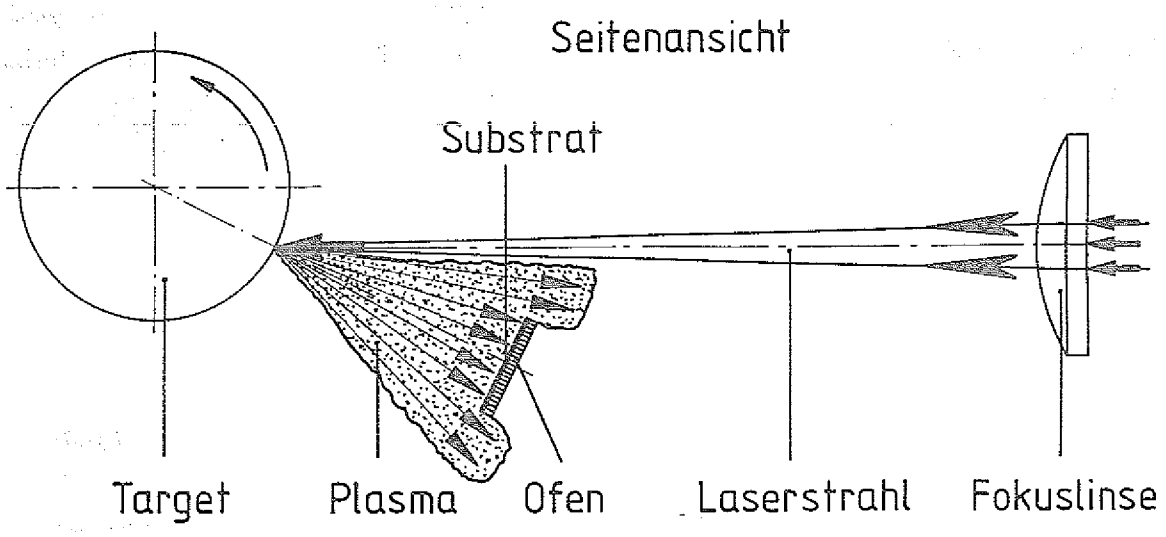


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Laserablationsanlage

tisch dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage sowie einen Überblick über theoretische Vorstellungen zur Laserablation gibt die Arbeit von Krüger /3.2/. Die wesentlichen Komponenten der Anlage sind ein KrF-Excimerlaser des Typs Lambda Physics LPX 300 und eine Präparationskammer. Die Laserpulse von 248 nm Wellenlänge haben bei einer Pulsdauer von 40 ns eine Energie von 1.0 bis 1.3 J. Die Repetitionsrate kann zwischen 1 und 10 Hz variiert werden. Das Laserlicht wird durch eine Zylinderlinse auf das walzenförmige YBaCuO-Target fokussiert, so daß sich dort eine Energiedichte von bis zu 4 J/cm^2 ergibt. Die Walze rotiert, um eine gleichmäßige Wärmebelastung zu gewährleisten und Kraterbildung zu vermeiden. In der Nähe des Targets wird durch einen Schnorchel Sauerstoff in die Kammer geleitet. Beim Auftreffen des Laserpulses wird Material von dem Target abgetragen. Es bildet sich eine Plasmakeule aus, die mit der Einfallsrichtung des Laserlichts einen Winkel von 45° einschließt. Unter diesem Winkel befindet sich in einem Abstand von ca. 5 cm das in der Regel 10 mm x 10 mm große Substrat, das auf einem bis zur Rotglut geheizten SiC-Steg liegt. Diese Anordnung ermöglicht eine homogene Beschichtung der gesamten Substratfläche. Pro Puls wird etwa 0.1 nm abgeschieden. Die Kammer ist mit einer Wasserkühlung umgeben, um ein Aufheizen zu vermeiden und so vor jedem Beschichtungsvorgang vergleichbare Ausgangsbedingungen zu gewährleisten.

Nach dem Einbau des Substrats wird die Kammer zunächst auf einige 10^{-3} mbar evakuiert und anschließend zur Reinigung mehrfach mit Sauerstoff gespült. Danach wird ein konstanter Sauerstofffluß eingestellt, so daß in der Kammer ein Druck von ca. 0.1 mbar herrscht. Das Substrat wird dann fünf Minuten vorgeheizt, damit sich bis zum Beginn des Ablationsvorganges konstante Druck- und Temperaturverhältnisse eingestellt haben. Eine aussagekräftige, reproduzierbare Messung der Substrattemperatur erweist sich unter den gegebenen Bedingungen als schwierig, da Thermoelemente, die gegen das Siliziumsubstrat gedrückt werden, durch Silizidbildung zerstört werden. In der Regel wird deshalb die Leistung, mit der der SiC-Steg geheizt wird, als Maß für die Substrattemperatur genommen. Sofort nach Beendigung des Ablationsprozesses wird die Heizung ausgeschaltet und 4 Sekunden später die Kammer mit reinem Sauerstoff geflutet. Nach weiteren 56 Sekunden wird das Substrat entnommen. Der gesamte Prozeß vom Einbau des Substrats bis zu dessen Entnahme dauert typisch 10 Minuten. Die Laserablation ist also ein sehr schnelles Verfahren, das es erlaubt, innerhalb kurzer Zeit große Probenserien herzustellen, um systematische Abhängigkeiten zu untersuchen.

Für die Qualität der abgeschiedenen YBaCuO-Filme entscheidend sind vor allem die Substrattemperatur, der Abstand zwischen Target und Substrat, der Sauerstoffdruck während der Ablation sowie die Führung des Belüftungsprozesses. Die Abscheiderate, im wesentlichen bestimmt durch die Leistung und die Repetitionsfrequenz des Lasers, ist hingegen nur von untergeordneter Bedeutung. Um eine reproduzierbare Einstellung der kritischen Größen zu gewährleisten, wird die gesamte Prozeßsteuerung von einem Kleinrechner (PC) übernommen.

Für die vorliegende Arbeit wurden Siliziumsubstrate, auf die Pufferschichten aus YSZ und ZrO_2 in verschiedener Dicke und Kristallqualität aufgewachsen worden waren, mit YBaCuO-Filmen von 30 bis 120 nm Dicke beschichtet. Typische Heizleistungen lagen dabei zwischen 34 und 38 % bei einem Sauerstoffdruck von 0.1 mbar und bei 33 % bei einem Druck von 0.2 mbar. In einem Blindversuch wurde mit einem Pyrometer die Oberflächentemperatur eines unbeschichteten Siliziumsubstrats unmittelbar vor Beginn des Ablationsvorganges zu etwa 730°C bestimmt. Bei Repetitionsfrequenzen zwischen 1 und 10 Hz variierten die reinen Ablationszeiten zwischen 50 und 200 Sekunden.

Eine weitere Probenserie bestand aus Siliziumsubstraten, auf denen mittels Ionenimplantation 150 nm dicke, einkristalline $CoSi_2$-Schichten aufgewachsen worden waren. Die relativ gesehen besten Ergebnisse ergaben sich in diesem Fall für eine Heizleistung von 25 % bei einem Sauerstoffdruck von 0.2 mbar. Bei einer Repetitionsfrequenz von 8 Hz wurden in 200 Sekunden ca. 280 nm abgeschieden.

4. *Charakterisierungsmethoden*

Da sich das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf Wachstums- und Diffusionsvorgänge richtet, wurden in erster Linie strukturelle Untersuchungsmethoden eingesetzt. Darüberhinaus wurden elektrische Messungen vorgenommen, um die supraleitenden Eigenschaften der YBaCuO-Filme zu charakterisieren.

4.1 *Rutherford-Rückstreu- und Channeling-Analyse*

Die im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten verwendete Charakterisierungsmethode ist die Rutherford-Rückstreuanalyse, kurz RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) /4.1/. Sie ist weitgehend zerstörungsfrei und liefert ein quantitativ auswertbares Tiefenprofil der Elemente in einer Probe bis zu Analysetiefen von einigen µm. Aufgrund der physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die im folgenden kurz erläutert werden, ist die Methode besonders geeignet, um Filme aus vergleichsweise schweren Elementen auf einem leichten Substrat zu untersuchen. Sie liefert dann ohne großen Interpretationsaufwand Aussagen über die Filmdicke- bzw. Stöchiometrie mit einer Genauigkeit von einigen Prozent sowie über die Schärfe der Grenzfläche bzw. eventuell aufgetretene Diffusionsvorgänge. Die spezielle Anwendung der Channeling-Analyse bei einkristallinen Proben erlaubt Aussagen über das epitaktische Wachstum von Filmen sowie ihre Kristallqualität /4.2/.

Zur Analyse wurden He^+-Ionen von einem Tandem-Beschleuniger ("Tandetron" des Herstellers General Ionex) mit Energien von 1.3, 1.4 und 2.8 MeV verwendet. Beim Auftreffen des Ionenstrahls auf die Probe, die mit Hilfe eines Drei-Achsen-Goniometers positioniert wird, wird ein geringer Bruchteil der Ionen elastisch gestreut. Da aufgrund der Stoßkinematik die Massentrennung mit zunehmendem Streuwinkel besser wird, werden die unter 170° zurückgestreuten Ionen analysiert. Ihre Energie wird mit Hilfe eines ionenimplantierten Siliziumdetektors gemessen, der eine Energieauflösung von ca. 12 bis 15 keV ermöglicht. Als Meßergebnis erhält man ein sog. Rückstreuspektrum, wie es in Abb. 4.1 dargstellt ist. Es gibt - auf die totale eingeschossene Ladung und die Geometrie des Experiments normiert - die Zahl der rückgestreuten Ionen als Funktion der gemessenen Rückstreuenergie an. Die Massenauflösung ergibt sich bei diesem Verfahren aus den Gesetzen für den elastischen Stoß. Ionen, die an schweren Atomen zurückgestreut werden, besitzen eine höhere Energie als solche, die mit leichteren Atomen kollidieren. Die Massentrennung verschlechtert sich mit zunehmender Atommasse, da der relative Massenunterschied zweier benachbarter Elemente und damit der Unterschied in den Rückstoßenergien abnimmt. Da die He-Ionen weiterhin beim Durchlaufen von Materie kontinuierlich Energie verlieren, besitzt ein in der Tie-

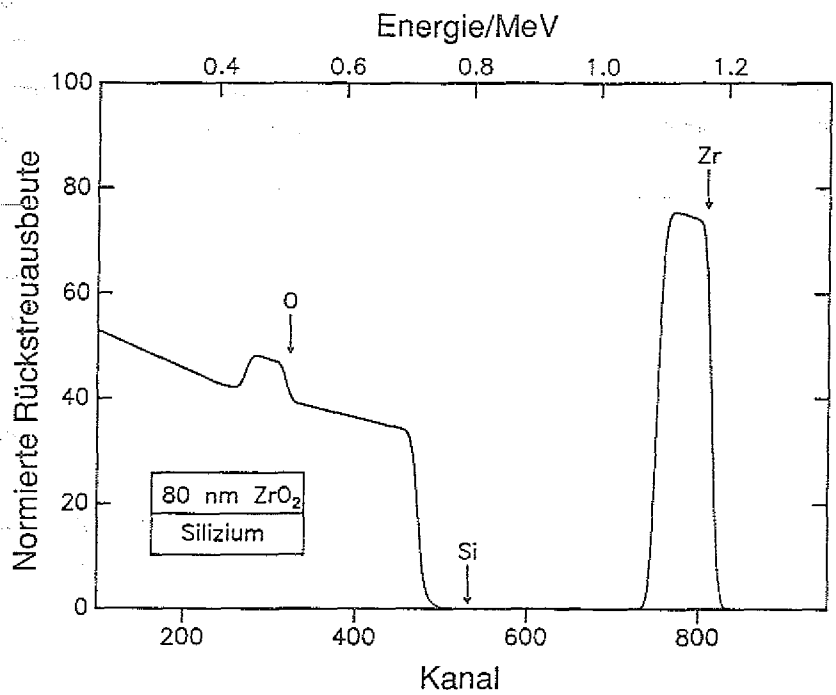


Abb. 4.1: Berechnetes Rückstreuspektrum eines 80 nm dicken ZrO_2-Films auf Silzium für senkrechten Einfall von 1.4 MeV He-Ionen. Die senkrechten Pfeile bezeichnen die Energie für Rückstreuung an Oberflächenatomen des angegebenen Typs.

fe zurückgestreutes Ion eine geringere Energie als ein nahe der Oberfläche zurückgestreutes. Die Breite eines bestimmten Elementsignals ist somit ein Maß für die Schichtdikke. Auf diesem Effekt beruht die Tiefenauflösung des Verfahrens. Schließlich läßt sich aus der Höhe des Signals bei bekannter Streugeometrie mit Hilfe des Rutherford-Streuquerschnittes die Konzentration berechnen. Da der Streuquerschnitt quadratisch mit der Ordnungszahl des Targetatoms zunimmt, gilt die Faustregel: Hohe Massen ergeben hohe Signale bei hohen Energien, und niedrige Massen ergeben niedrige Signale bei niedrigen Energien. So erkennt man in dem berechneten Rückstreuspektrum (s. u.) in Abb. 4.1 bei Kanal 800 das hohe Signal des schweren Zr, während das vergleichsweise schwache Signal des leichten Sauerstoffs bei Kanal 300 der deutlich stärkeren Rückstreuung des schwereren Siliziums überlagert ist. Die senkrechten Pfeile bezeichnen die Energie von He-Ionen, die an Oberflächenatomen des jeweiligen Typs zurückgestreut werden. Da Ionen, die am Siliziumsubstrat zurückgestreut werden, jeweils auf dem Hin- und Rückweg in dem ZrO_2-Film Energie verlieren, ist das Si-Signal gegenüber der "Oberflächenposition" zu niedrigeren Energien verschoben.

Die Interpretation von RBS-Spektren wird kompliziert, wenn die Probe eine größere Zahl von Elementen enthält, deren Massen nicht deutlich voneinander verschieden sind. Ab einer bestimmten Schichtdicke überlagern sich dann die Einzelbeiträge der Elemente zu einem mitunter recht komplexen Spektrum. Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Analyse der Spektren ist daher das Computerprogramm RUMP /4.3/. Auf der Grundlage tabellierter Energieverlustwerte und der Rutherford-Streutheorie simuliert es für vorgegebene Streugeometrie und Energie das Rückstreuspektrum einer aus mehreren Lagen beliebiger Zusammensetzung bestehenden Probe. Darüberhinaus bietet es die Möglichkeit, die Beiträge der einzelnen Elemente zum Gesamtspektrum getrennt darzustellen.

Wesentliche Voraussetzung für derartige theoretische Berechnungen ist eine regellose Verteilung der Atome in der Probe. Sie ist bei den in dieser Arbeit untersuchten, meist einkristallinen Proben nicht gegeben und muß daher quasi künstlich herbeigeführt werden. Dazu läßt man den Ionenstrahl nicht genau senkrecht also entlang der [001]-Richtung des Siliziumsubstrats einfallen, sondern verkippt die Probe um 5° und rotiert sie während der Messung in mehreren Schritten über einen Bereich von typisch 30°. Die auf diese Art gemessenen Spektren werden im folgenden als "Random" bezeichnet.

Bei der Channeling-Analyse hingegen wird die Probe so ausgerichtet, daß die Ionen entlang einer niedrig indizierten Kristallrichtung einfallen. Rückstreuung erfolgt dann hauptsächlich an den obersten zwei oder drei Atomlagen. Danach werden die Ionen durch Kleinwinkelstöße in dem Kristallkanal geführt, so daß sie ihn nur noch mit geringer Wahrscheinlichkeit verlassen können. Das sog. "Aligned"-Spektrum zeigt daher im wesentlichen eine im Vergleich zum Random-Spektrum drastisch reduzierte Rückstreuausbeute, die an der Oberfläche leicht erhöht ist. Das Verhältnis von Aligned- zu Random-Rückstreuausbeute ist ein Maß für die Kristallqualität. Es wird als "Minimum Yield" χ_{min} bezeichnet:

$$\chi_{min} = \frac{\text{Rückstreuausbeute (Aligned)}}{\text{Rückstreuausbeute (Random)}}$$

Bei guten Silizium-Einkristallen beträgt es typisch 3 %. Störungen der Kristallperfektion wie Punktdefekte, Stapelfehler, Versetzungen etc. führen zu einer Erhöhung der Rückstreurate beim Channeling. Eine detaillierte Analyse dieses Dechanneling läßt Rückschlüsse auf die Art der Störung zu. Darüberhinaus ermöglichen Channeling-Untersuchungen entlang einer Kristallrichtung, die nicht parallel zur Oberflächennormalen ist, Aussagen über die Orientierung der in der Oberfläche liegenden Kristallachsen sowie über Verzerrungen eines epitaktisch gewachsenen Films aufgrund innerer Spannungen.

4.2 Röntgenbeugung

Zur Kristallstrukturbestimmung und Identifizierung möglicher Fremdphasen, insbesondere in den YBaCuO-Filmen, wurden Röntgenbeugungsmessungen an einem automatischen Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine modifizierte Debye-Scherrer-Anordnung mit monochromatischer Co-K_α-Strahlung und einem ortsempfindlichen Detektor /4.4/.

Darüberhinaus wurden an einem PTS-Pulver-Vierkreisdiffraktometer der Firma Seiffert mit monochromatischer Cu-K_α-Strahlung sog. Polfiguren aufgenommen, um die Orientierung der parallel zur Oberfläche liegenden Kristallrichtungen epitaktisch gewachsener Filme zu bestimmen. Im allgemeinen ermöglicht dieses Verfahren die vollständige Bestimmung der Orientierung eines beliebig geschnittenen Kristalls. Dazu wird im Prinzip der gesamte reziproke Raum nach einem bestimmten Kristallreflex abgesucht. In der Praxis werden dazu zunächst die einfallende Röntgenstrahlung und der Detektor so zueinander positioniert, daß bei geeigneter Orientierung der Probe die Bragg-Bedingung /4.5/

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin\theta$$

für den gewünschten Reflex erfüllt wird. Dabei ist n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand der zu dem Reflex gehörenden Netzebenenschar und θ der Winkel, den der einfallende und der reflektierte Röntgenstrahl mit den Netzebenen einschließen. Während der Kristall in der Ausgangsposition mit seiner Oberfläche parallel zur Reflexionsebene liegt, wird er im Laufe der Messung, wie in Abb. 4.2 angedeutet, in kleinen Intervallen $\Delta\alpha$ gekippt und bei jedem Schritt eine volle Rotation um die Probennormale durchfahren. Die gemessene Intensität wird dabei in einem Polardiagramm so eingetragen, daß der Radius den Kippwinkel α und der Drehwinkel ϕ die Probenrotation beschreibt. Man beobachtet ein ausgeprägtes Intensitätsmaximum, sobald eine der zu dem eingestellten Reflex gehörenden Kristallebenen parallel zur Reflexionsebene liegt.

Der Meß- und Interpretationsaufwand wird erheblich reduziert, wenn wie in der vorliegenden Arbeit die Orientierung der Kristall- bzw. Filmoberfläche bekannt ist. Der Kippwinkel α kann dann bei bekannter Kristallstruktur im voraus berechnet werden. Es braucht dann im Prinzip nur eine Rotation gefahren zu werden, um den Drehwinkel ϕ und damit die Orientierung des Kristalls festzulegen. Um beispielsweise bei einem (001)-orientierten kubischen Kristall, wie er in Abb. 4.3 schematisch dargestellt ist, einen (111)-Reflex einzufangen, muß die Kippung $\alpha = 54.7^{\circ}$ betragen. Das ist gerade der Winkel, den die Normalen der (001)-

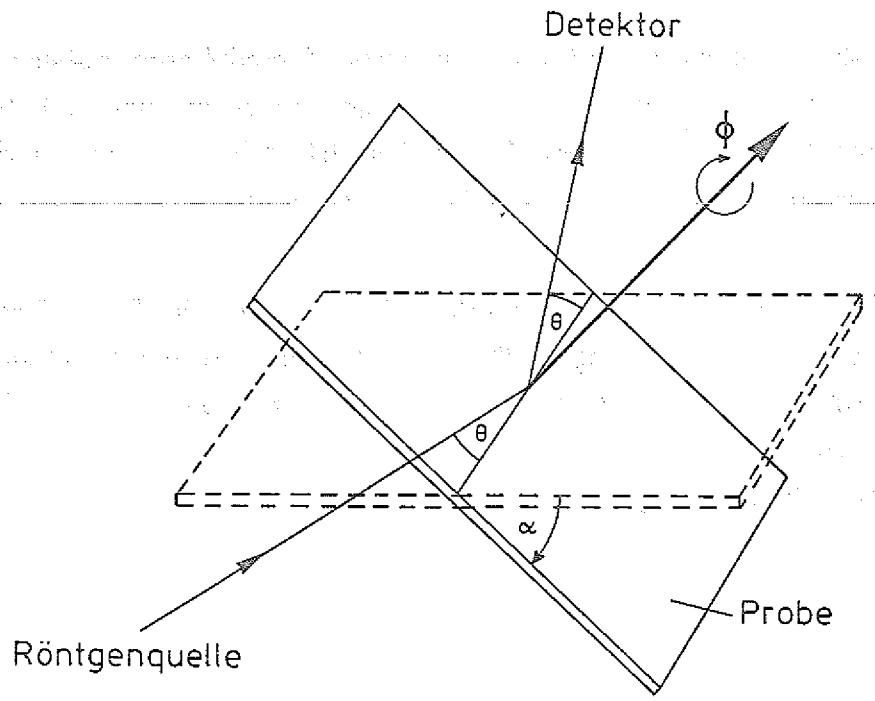


Abb. 4.2: Prinzipieller Aufbau des Diffraktometers zur Messung von Röntgenpolfiguren

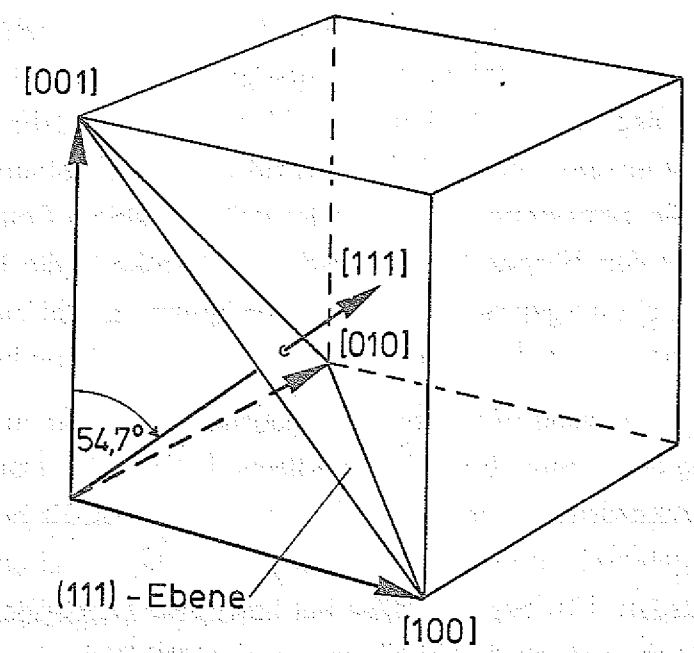


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der kubischen Kristallstruktur

und der (111)-Ebenen einschließen. Da es vier äquivalente (111)-Ebenen gibt, treten in der Polfigur vier Reflexe im Abstand von $\Delta\phi = 90^{\circ}$ auf. Die azimutale Position der Reflexe kann man sich anschaulich dadurch entstanden denken, daß man entlang der Substratnormalen von oben auf die Probe blickt und sozusagen die "Pfeilspitzen" der jeweiligen Netzebenennormalen in die Substratebene projeziert. Der Abstand vom Mittelpunkt ist bei der Polfigur allerdings direkt proportional zu dem Kippwinkel α und nicht, wie bei der normalen geometrischen Projektion, proportional zum Sinus des Winkels. Die [100]- bzw. [010]-Richtungen bilden dann die Winkelhalbierenden zwischen den (111)-Reflexen, da die Projektion der (111)-Ebenennormalen auf die Grundfläche des Kubus mit diesen Kristallrichtungen gerade einen Winkel von 45° einschließt.

4.3 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ermöglichte eine detaillierte Analyse der Kristallstruktur und insbesondere der Grenzflächen. Dazu war eine Präparation der Proben im Querschliff notwendig. Sie wurden zunächst in Streifen von 1 mm Breite und 3 mm Länge geschnitten. Mit einem Epoxy-Kleber wurden zwei dieser Streifen mit den Filmseiten aneinander geklebt. Anschließend wurde dieses Sandwich von der Seite zunächst mechanisch bis auf etwa 40 µm und dann mit 5 keV Ar-Ionen bis zur Perforation gedünnt. Die Analyse selbst wurde in einem Hochspannungselektronenmikroskop des Typs JEOL 4000 EX bei einer Elektronenenergie von 400 keV vorgenommen.

4.4 Elektrische Messungen

Um den spezifischen Widerstand ρ der YBaCuO-Filme bei Raumtemperatur zu bestimmen, wurde zunächst ihr Schichtwiderstand nach der van-der-Pauw-Methode /4.6/ an einem Vierspitzenmeßplatz des Typs BIORAD HL 5200 gemessen. Dabei ist der Schichtwiderstand ρ_S definiert als der Widerstand einer beliebig großen, quadratischen Probe (Länge L = Breite B) der Dicke d:

$$\rho_S = \rho \cdot L/(B \cdot d) = \rho/d$$

Wenn bei einer Vierpunktmessung die Kontakte jeweils an den Ecken der quadratischen Probe aufgesetzt werden, ergibt sich der Schichtwiderstand gemäß:

$$\rho_S = (\pi/\ln 2) \cdot (U_{23}/ I_{14})$$

Dabei wurde angenommen, daß der Meßstrom über die Kontakte 1 und 4 zugeführt wird und die Kontakte 2 und 3 zur Spannungsmessung dienen. Nach der Bestimmung der Filmdicke mittels RBS ergibt sich daraus direkt der spezifische Widerstand.

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes wurde ebenfalls in einer Vierpunktmessung bestimmt. Die Proben wurden dazu in einen Meßkopf aus Kupfer eingebaut und mit vier auf einer Linie liegenden Federkontakten kontaktiert. Ein in den Meßkopf eingebauter Pt-100-Widerstand diente zur Temperaturmessung. Nach dem Einbringen in eine Kanne mit flüssigem Helium wurden die Proben in der Gasatmosphäre über der Flüssigkeit mit einer Rate von 0.2 K/s abgekühlt. Dabei wurde über die beiden äußeren Federkontakte ein Meßstrom von 100 µA zugeführt und die zwischen den beiden inneren Kontakten abfallende Spannung gemessen. Ein vollständiges Verschwinden des Widerstandes wurde angenommen, sobald die Spannung unter die Auflösungsgrenze des Meßgerätes von 1 µV sank.

Die kritische Stromdichte bei 77 K wurde in Transportstrommessungen ermittelt. Dazu wurden die YSZ-Pufferschichten nach einem Kontaktlithographieprozeß mittels Ar-Ionenätzen vorstrukturiert. Dabei entstanden auf der Probe insgesamt sechs Brücken mit Breiten zwischen 2 und 100 µm und Längen zwischen 6 und 300 µm. Bei der anschließenden Abscheidung des Supraleiters werden die freigelegten Bereiche infolge der Reaktion zwischen YBaCuO und Silizium isolierend. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß das YBaCuO selbst keinem Lithographieprozeß unterworfen wird, so daß die damit einhergehende mögliche Schädigung durch chemische Reaktionen weitgehend vermieden wird. Zur Bestimmung der kritischen Stromdichte werden die Proben nach dem Aufdampfen von Goldkontakten in einen Meßkopf eingebaut und in flüssigen Stickstoff eingetaucht. Während der Messung wird der über die Brücken fließende Meßstrom schrittweise erhöht und jeweils die abfallende Spannung gemessen. Der kritische Strom ist erreicht, sobald das Spannungssignal die Auflösungsgrenze des Meßgerätes von 1 µV überschreitet. Bei bekannter Brückenbreite und Filmdicke läßt sich dann die kritische Stromdichte berechnen.

5. *Experimentelle Ergebnisse*

In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels wird zunächst das epitaktische Wachstum der YSZ- und ZrO_2-Pufferschichten auf Si(001)-Substraten untersucht. Anschließend wird das Wachstum des YBaCuO auf diesen Zwischenschichten beschrieben. Eine Untersuchung alternativer Pufferschichtsysteme auf der Basis von $CoSi_2$, BaF_2 und TiN bildet den Abschluß dieses Kapitels.

5.1 *Epitaktische Yttria-stabilisierte ZrO_2-Filme auf Si(001)*

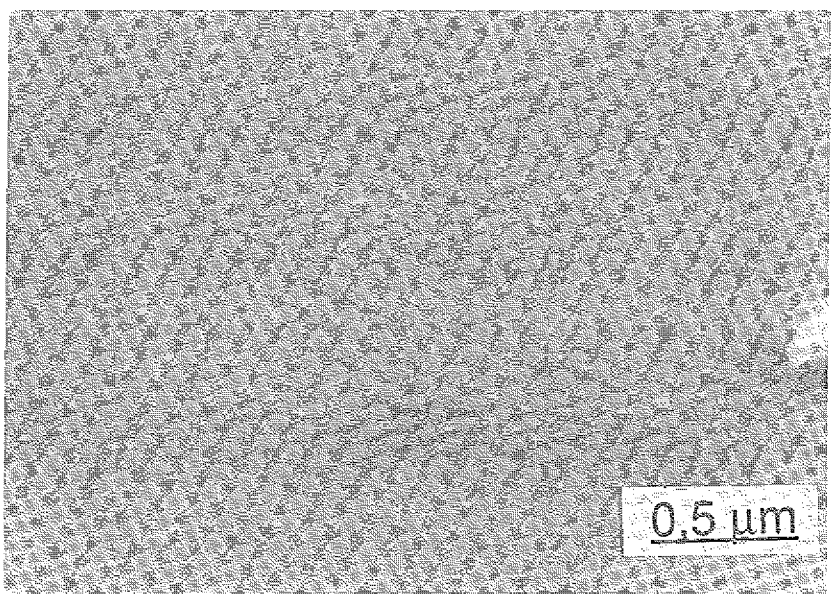


Abb. 5.1: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines epitaktischen YSZ-Films auf Si(001). Der Partikel rechts im Bild diente zur Fokussierung.

Mit dem in Kap. 3.1 beschriebenen Elektronenstrahlaufdampfen konnten YSZ-Filme mit hervorragender Kristallqualität und Oberflächenbeschaffenheit gewachsen werden. Die dazu notwendigen nominellen Substrattemperaturen lagen bei 880 bis 890°C. Mittels Elektronenstrahlmikroanalyse wurde der Y_2O_3-Gehalt der Filme zu 5 mol % bestimmt. Die Stöchiometrie der Tablette, die einen Y_2O_3-Anteil von knapp 6 % aufweist, bleibt also bei dem Aufdampfprozeß in etwa erhalten. Aufschluß über die Beschaffenheit der Filmoberfläche gibt die Rasterelektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.1. Bis auf den Partikel, der zur Fokussierung benutzt wurde, ist keinerlei Störung der Oberfläche zu erkennen.

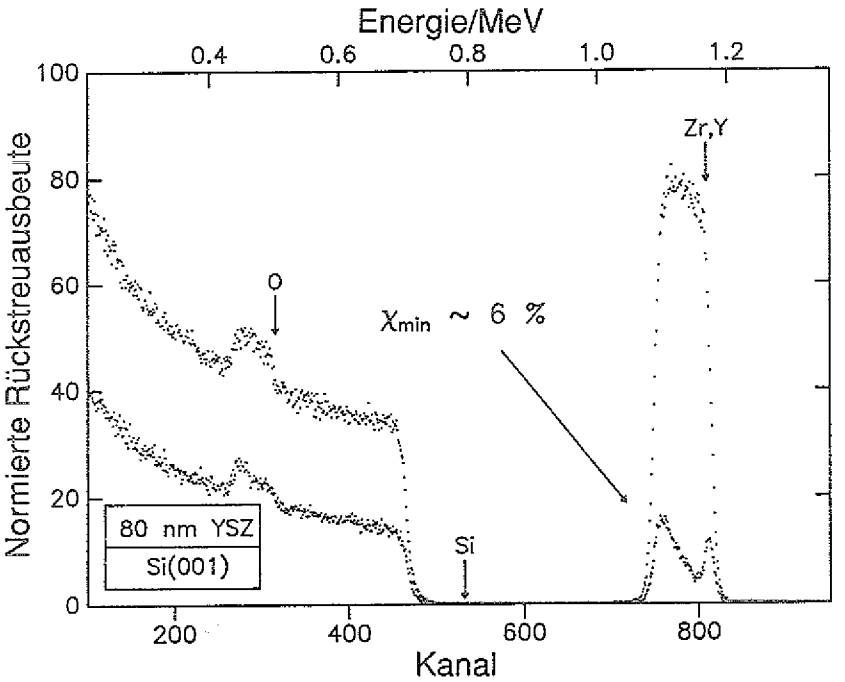


Abb. 5.2: RBS- und Channeling-Spektren des Films aus Abb. 5.1 bei senkrechtem Einfall von 1.4 MeV He-Ionen

Abb. 5.2 zeigt die Rutherford-Rückstreu- und Channeling-Spektren einer solchen Probe. Wegen des geringen Massenunterschiedes können das Y- und das Zr-Signal nicht getrennt werden. Der steile Abfall des Y,Zr-Signals sowie der abrupte Anstieg des Si-Signals im Random-Spektrum lassen auf eine scharfe Grenzfläche ohne Interdiffusion schließen. Mit Hilfe der Computersimulation wird die Dicke des Films zu 80 nm bestimmt. Die stark reduzierte Rückstreurate im Aligned-Spektrum deutet auf die hervorragende Kristallqualität des Films hin. Ein Minimum-Yield-Wert von 6 % ist vergleichbar mit den besten Ergebnissen anderer Autoren /2.23, 5.1/. Das starke Dechanneling im Y,Zr-Signal rührt vermutlich von Stapelfehlern im Y,Zr-Untergitter her /5.1/. Wesentlich schwächer ausgeprägt ist das Channeling im Sauerstoffsignal. Die Rückstreurate geht hier nur auf etwa ein Drittel bis die Hälfte des Random-Wertes zurück, was auf ein vergleichsweise hohes Maß an Unordnung im Sauerstoffuntergitter schließen läßt. Fukumoto et al. weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die CaF_2-Struktur des YSZ stöchiometrische Sauerstoffleerstellen enthält, die eine Relaxation der umgebenden Sauerstoffatome hervorrufen /5.1/.

Die Röntgenpolfiguren in Abb. 5.3 zeigen die (111)-Reflexe von Substrat und Film an derselben azimutalen Position. Das Wachstum des YSZ auf Si(001) erfolgt also Kubus auf

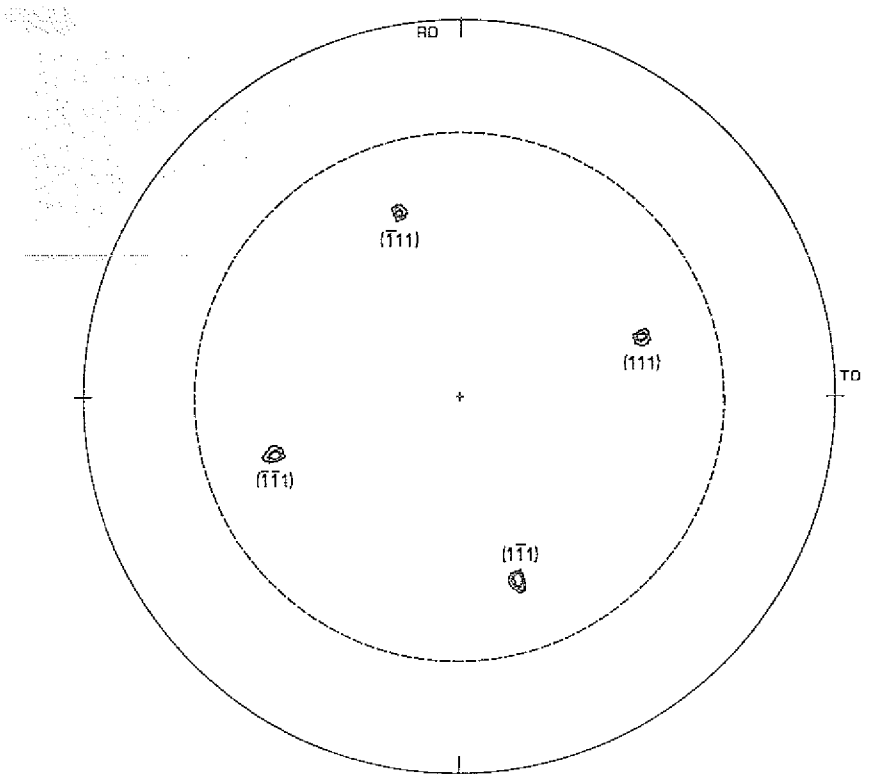


Abb. 5.3 a: Röntgenpolfigur mit (111)-Reflexen eines epitaktischen YSZ-Films auf Si(001)

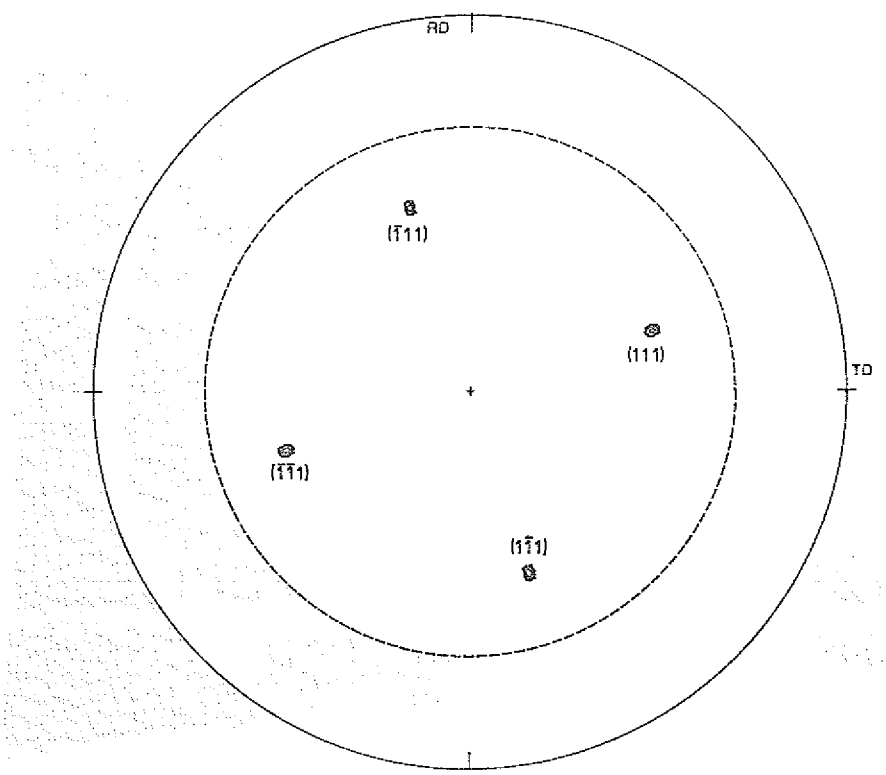


Abb. 5.3 b: Röntgenpolfigur mit (111)-Reflexen des zugehörigen Si-Substrats

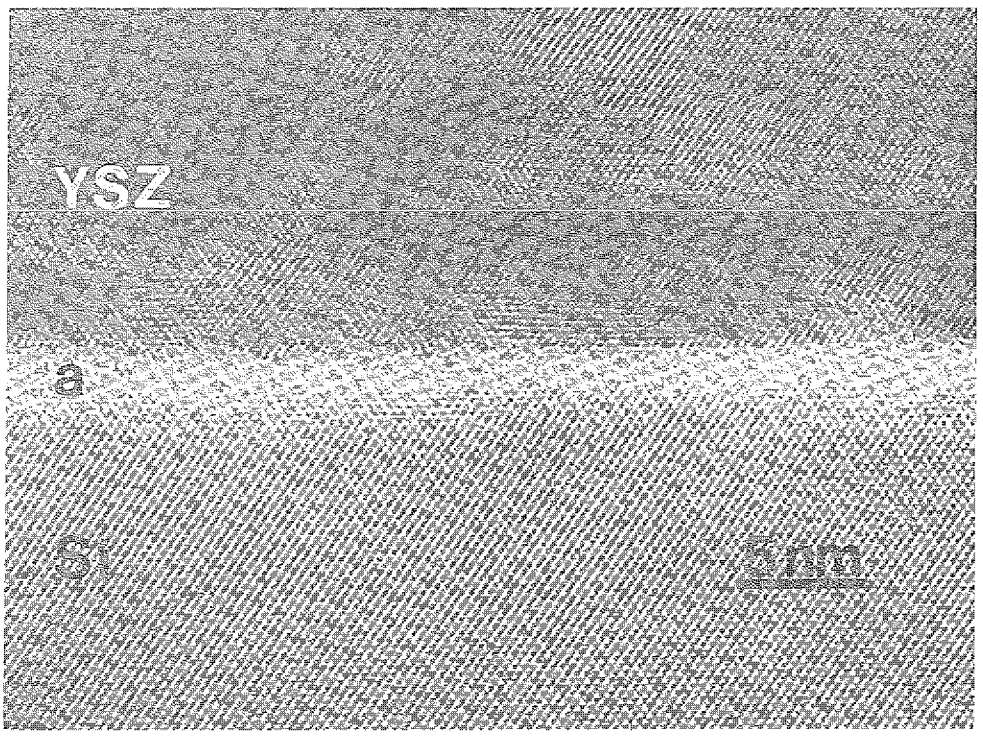


Abb. 5.4 a: HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen epitaktischem YSZ-Film und Si-Substrat. a bezeichnet die amorphe SiO_2-Zwischenschicht.

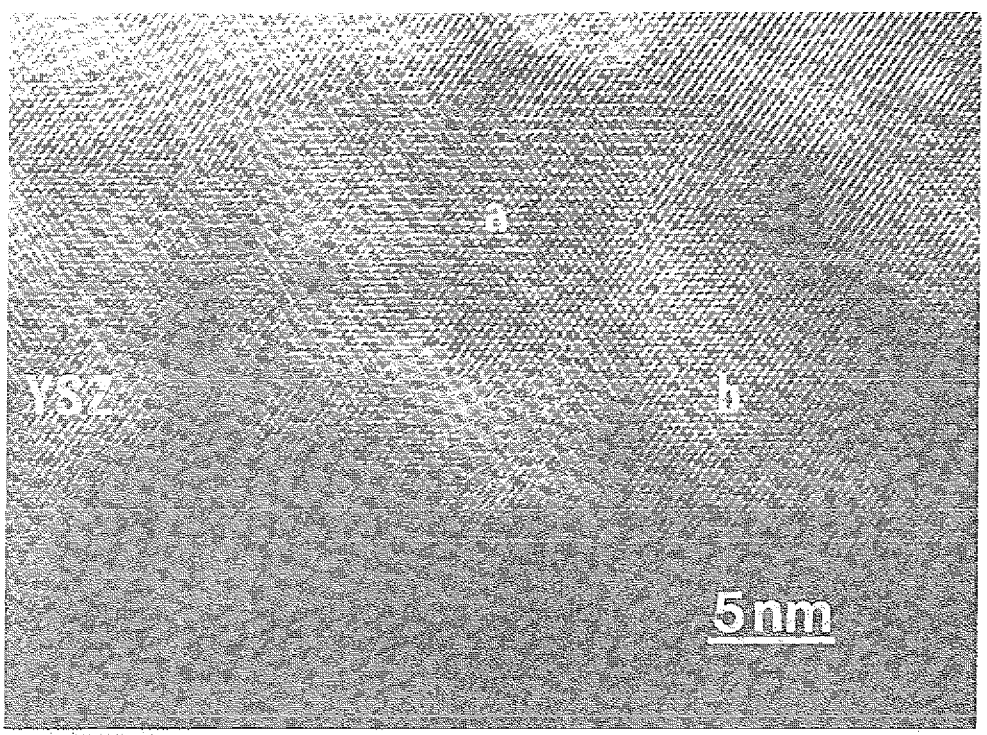


Abb. 5.4 b: HRTEM-Aufnahme des epitaktischen YSZ-Films mit Bereichen nicht-kubischer (a) und kubischer (b) Kristallstruktur

Kubus, d. h. die in der Oberfläche liegenden [100]- bzw. [010]-Achsen von Film und Substrat sind jeweils parallel zueinander. Dies überrascht insofern, als die Gitterfehlanpassung in dieser Konfiguration mit 6 % relativ groß ist, während sich bei einer Verdrehung der Kuben um 45 ^{o} gegeneinander eine nahezu perfekte Anpassung erreichen ließe. In diesem Fall würden drei Kantenlängen des YSZ-Kubus gerade auf zwei Flächendiagonalen des Siliziumkubus passen /1.26/. Noch unverständlicher wird die starre Ausrichtung an der Metrik des Substrats beim Anblick der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.4 a. Sie zeigt, daß das YSZ nicht direkt auf dem Silizium aufwächst sondern von diesem durch eine etwa 2 nm dicke, amorphe SiO_2-Schicht getrennt wird. Unklar ist zunächst, inwieweit es sich dabei um die natürliche Oxidschicht des Wafers und inwieweit um ein vor bzw. während des Aufdampfvorgangs gewachsenes Oxid handelt. Weiterhin illustriert dieses Bild, bei dem der Beobachter entlang der [110]-Richtung schaut, die scharfen Grenzflächen sowie die hohe Kristallperfektion des gewachsenen Films. Die weitgehend fehlerlosen, diagonal verlaufenden Atomreihen bilden die (111)-Ebenen. Abb. 5.4 b zeigt darüberhinaus, daß der Film auch vereinzelt Bereiche mit nicht-kubischer, monokliner oder orthorhombischer Kristallstruktur beinhaltet, erkennbar an den waagerecht verlaufenden Atomreihen. Vermutlich reicht der geringe Y_2O_3-Gehalt von ca. 5 % nicht aus, um den Film vollständig in seiner kubischen Struktur zu stabilisieren.

Um Aussagen über die notwendige Mindestdicke der Pufferschicht gewinnen zu können, wurden auch YSZ-Filme mit geringerer Schichtdicke hergestellt. Abb. 5.5 zeigt, daß mit abnehmender Dicke der Minimum-Yield-Wert monoton zunimmt, von 6 % bei 80 nm bis auf 50 % bei 14 nm. Dies rührt zum großen Teil daher, daß mit abnehmender Filmdicke der Oberflächen-Peak und das Dechanneling-Signal im Aligned-Spektrum - anders als in Abb. 5.2 - nicht mehr getrennt werden und sich stattdessen überlagern. Es ist also schwierig zu sagen, inwiefern sich die Struktur und die kristalline Perfektion der Oberfläche des YSZ-Films, die für das Wachstum des YBaCuO-Films maßgeblich sind, mit abnehmender Schichtdicke verändern.

Eine wesentliche Änderung des Wachstumsvorgangs läßt allerdings Abb. 5.6 erkennen. Sie zeigt einen Winkelscan, d. h. die Auftragung der Rückstreurate über dem Kippwinkel der Probe, um die [011]-Kristallrichtung für einen 20 nm dicken Film. Dabei werden im einen Fall nur Ionen gezählt, die von dem Film zurückgestreut werden, und im zweiten Fall nur diejenigen, die von einer freien Fläche auf dem Substrat zurückgestreut werden. Offensichtlich liegt der Kanal in dem dünnen Film bei einem um 0.3^{o} größeren Winkel, im Gegensatz zu dickeren Filmen, bei denen die Orientierung des Kanals in Film und Substrat identisch ist. Dies deutet daraufhin, daß der dünne Film unter Zugspannung steht. Aufgrund der Querkontraktion wird dabei der Gitterparameter senkrecht zur Schicht verkürzt, so daß die

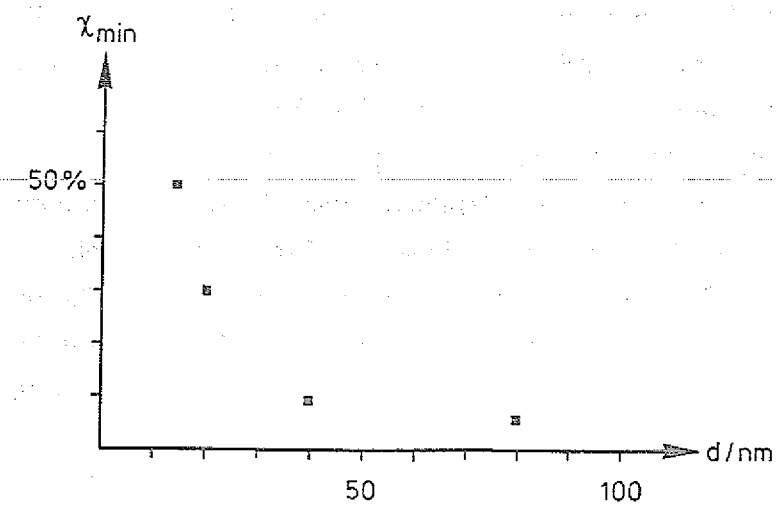


Abb. 5.5: Abhängigkeit des Minimum-Yields von der Dicke des YSZ-Films

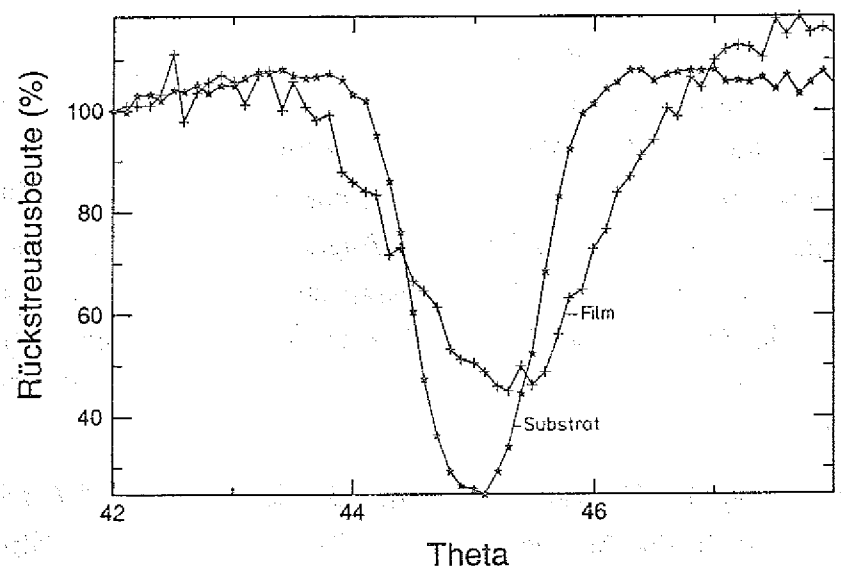


Abb. 5.6: Winkelscan um [011]-Richtung bei einem 20 nm dicken YSZ-Film

[011]-Kristallrichtung mit der Probennormalen einen größeren Winkel einschließt als im unverspannten Fall. Eine detaillierte Diskussion der Ursachen dieser Verspannung sowie des Epitaxiemechanismus allgemein erfolgt in Kap. 6.

5.2 Epitaktische nicht-stabilisierte ZrO_2-Filme auf Si(001)

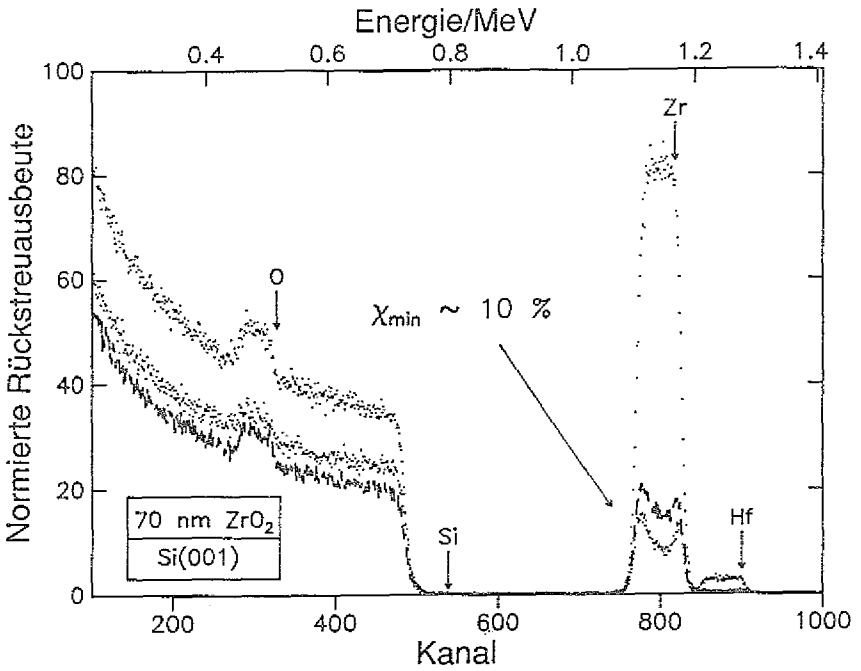


Abb. 5.7: RBS- und Channeling-Spektren eines epitaktischen nicht-stabilisierten ZrO_2-Films auf Si(001), aufgenommen mit 1.4 MeV He^+. Das Channeling-Spektrum für den Einfall der Ionen entlang des Substratkanals ist gestrichelt dargestellt.

Während das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf Pufferschichten aus kubischem, Y_2O_3-stabilisiertem ZrO_2 gerichtet ist, wurden für vergleichende Untersuchungen in geringerem Umfang auch Filme aus reinem, nicht-stabilisiertem ZrO_2 hergestellt. Die optimalen Wachstumstemperaturen lagen in diesem Fall etwa 10 K niedriger als bei den YSZ-Filmen, also zwischen nominell 870 und 880°C. Die RBS- und Channeling-Spektren eines solchen Films sind in Abb. 5.7 dargestellt. Man erkennt, in Übereinstimmung mit den Spezifikationen des Herstellers für das Aufdampfmaterial, eine geringe Verunreinigung des Films mit Hf, die etwa 0.8 % des Zr-Anteils ausmacht. Die Filmdicke beträgt 70 nm. Die steilen Zr- und Si-Flanken lassen auf eine scharfe Grenzfläche schließen. Auch dieser Film zeigt ein ausgeprägtes Channeling. Bemerkenswert ist allerdings, daß der [001]-Kanal im Substrat und die entsprechende Richtung im Film nicht exakt zusammenfallen, sondern etwa 0.3° voneinander abweichen. Beide Aligned-Spektren sind in Abb. 5.7 wiedergegeben. Ein Minimum-Yield-Wert von 10 % im Zr-Signal zeigt die hohe Kristallperfektion des Films an. Das weniger ausgeprägte Channeling im Sauerstoffsignal deutet auch in diesem Fall auf einen geringeren Ordnungsgrad im Sauerstoffuntergitter hin.

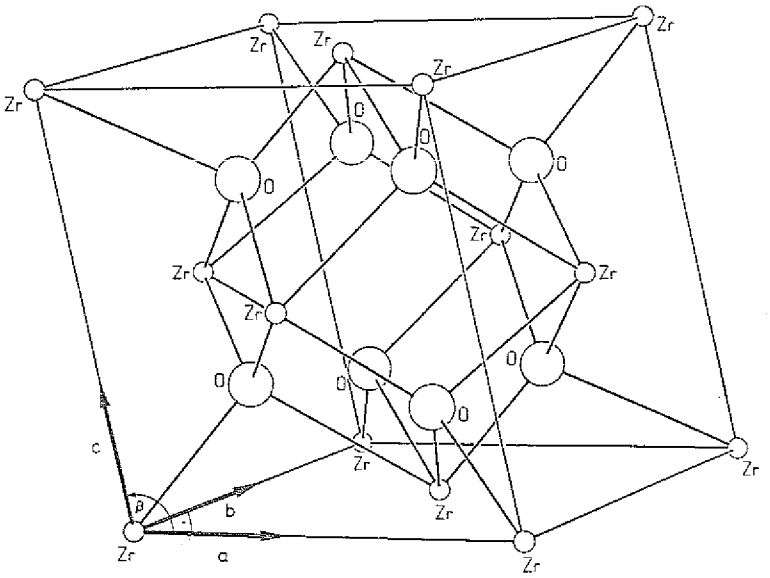


Abb. 5.8: Monokline Kristallstruktur des nicht-stabilisierten ZrO_2

Röntgenbeugungsmessungen zeigten, daß der Film in der monoklinen Baddeleyite-Struktur aufwächst, die in Abb. 5.8 dargestellt ist. Die Gitterkonstanten sind a = 0.51463 nm, b = 0.52135 nm und c = 0.53110 nm, der Winkel β beträgt 99.2° /2.21/. Etwas vereinfacht gesprochen, ergibt sich diese Struktur aus der kubischen CaF_2-Struktur des YSZ, indem man die Deckfläche des Würfels gegenüber seiner Grundfläche um 9.2° schert. Man beachte, daß dadurch die c-Achse bzw. [001]-Richtung mit der Normalen der (00l)-Ebenen einen Winkel von 9.2° einschließt. Unsere Ergebnisse unterscheiden sich von den Resultaten von Morita et al., deren epitaktische ZrO_2-Filme eine tetragonale Struktur aufwiesen. Diese Diskrepanz beruht wahrscheinlich auf unterschiedlichen Wachstumstemperaturen /1.25/.

Die Epitaxiebeziehungen wurden anhand der Röntgenpolfiguren in Abb. 5.9 entschlüsselt. Die vier in Abb. 5.9 a dargestellten (002)-Reflexe des Films schließen mit der Normalen einen Winkel α von ca. 10° ein. Ihre azimutale Position ist um 45° gegenüber den (111)-Reflexen des Substrats in Abb 5.9 b verdreht, d. h. sie liegen entlang der [100]- bzw. [010]-Richtungen des Siliziums. Die (00l)-Ebenen des Films sind folglich nicht parallel zur Si(001)-Oberfläche sondern um ca. 10° gegen diese geneigt. Die Projektion ihrer Ebenennormalen auf die Substratoberfläche fällt dabei mit den [100]- bzw. [010]-Richtungen des Siliziums zusammen. Offensichtlich ist also die monokline Elementarzelle um die b-Achse gedreht, so daß die c-Achse parallel zur Substratnormalen ausgerichtet und damit die a,b-Ebene um

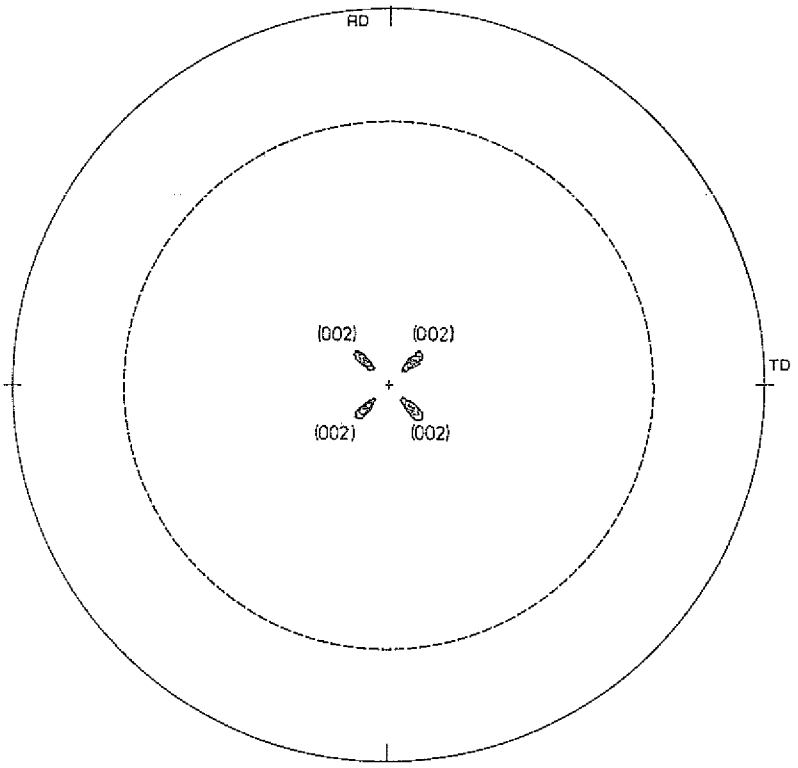


Abb. 5.9 a: Röntgenpolfigur mit (002)-Reflexen eines epitaktischen ZrO_2-Films

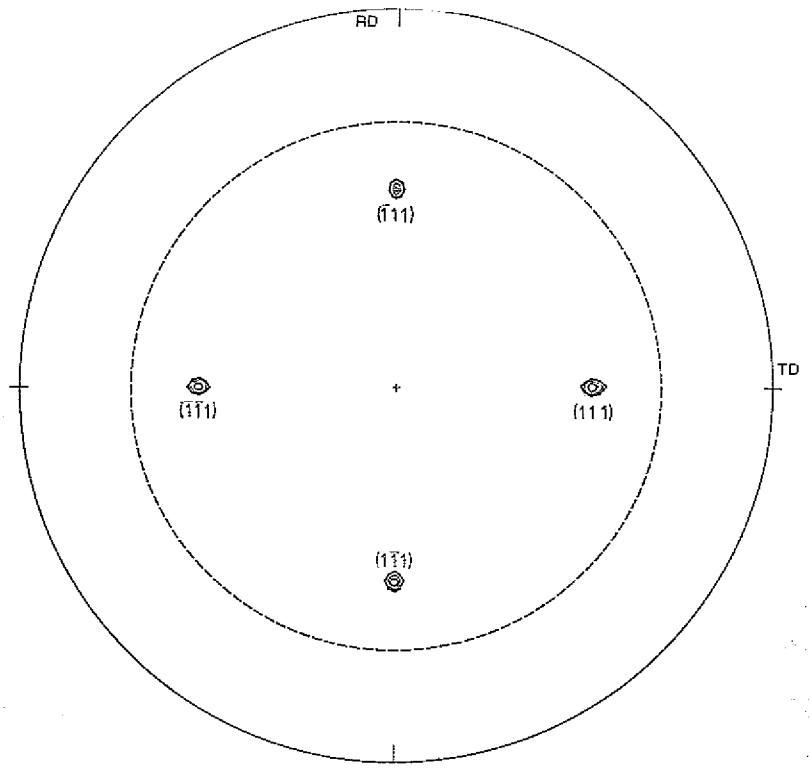


Abb. 5.9 b: Röntgenpolfigur mit (111)-Reflexen des zugehörigen Si-Substrats

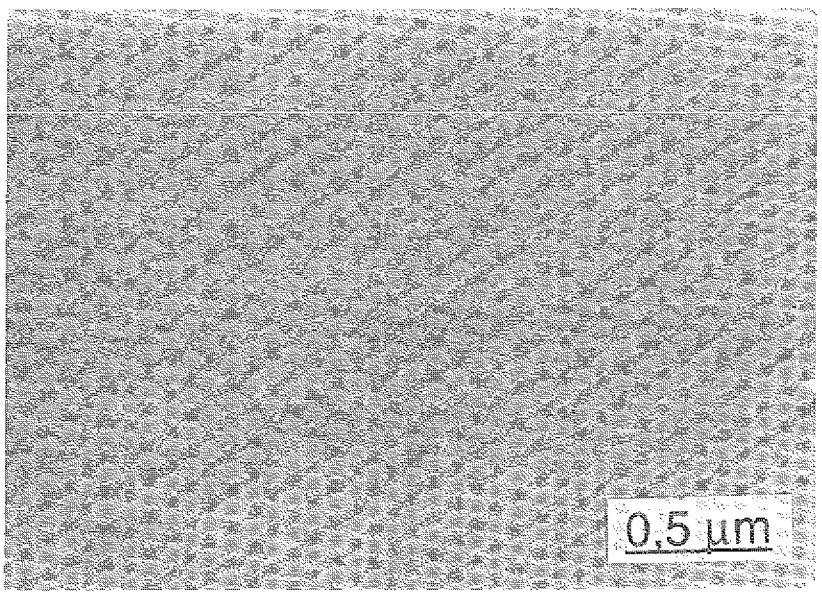


Abb. 5.10: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines epitaktischen ZrO_2-Films auf Si(001)

9.2° in das Substrat hinein geneigt wird. Die Projektion der a-Achse sowie die b-Achse bleiben dabei parallel zu den [100]- bzw. [010]-Richtungen des Siliziums orientiert. Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der Si(001)-Oberfläche gibt es vier äquivalente, jeweils um 90° gegeneinander verdrehte Konfigurationen, so daß man nicht nur einen sondern vier (002)-Reflexe beobachtet.

Da die a,b-Ebenen in diesem Fall, anders als bei dem kubischen YSZ, "nicht auf dem Substrat aufliegen", können sie die Orientierung der c-Achse senkrecht zur Oberfläche nicht stabilisieren. Die c-Richtung ist also möglicherweise durch äußere Randbedingungen, wie die Einfallsrichtung der auftreffenden Atome, zu beeinflussen /5.2/. Die in Abb. 5.7 beobachtete Abweichung zwischen Substrat- und Filmkanal ist vermutlich auf diesen Effekt zurückzuführen, denn in der Aufdampfanlage fallen die ankommenden Atome und Moleküle etwas von der Seite unter einem Winkel von etwa 10° zur Normalen auf das Substrat.

Die vier Wachstumsmoden mit jeweils unterschiedlich geneigten (00l)-Netzebenen lassen darüberhinaus eine rauhere Filmoberfläche als bei dem wesentlich unkomplizierteren, kubischen YSZ erwarten. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen dies.

In der Aufnahme in Abb. 5.10 ist eine schwache, aber doch deutlich sichtbare Struktur zu erkennen. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen der Grenzfläche liegen z. Zt. noch nicht vor. Da aber die Präparationsbedingungen praktisch identisch mit denen der YSZ-Filme sind, ist davon auszugehen, daß auch in diesem Fall eine SiO_2-Schicht Film und Substrat voneinander trennt.

Offensichtlich wachsen also sowohl kubisches YSZ als auch monoklines ZrO_2 auf (001)-orientierten Si-Wafern mit hoher kristalliner Perfektion. Sie orientieren sich dabei streng an der vorgegebenen Metrik des Substrats. Dessen Strukturinformation ist dabei so stark, daß sie auch gravierende Störfaktoren wie die schlechte Gitteranpassung und im Falle des monoklinen ZrO_2 sogar die "schiefe", unpassende Kristallstruktur bezwingt. Dies ist um so erstaunlicher, als die amorphe SiO_2-Schicht an der Grenzfläche die Weitergabe der Substratinformation an den Film erheblich erschweren, wenn nicht gar unterbinden sollte. Der genaue Mechanismus der "Informationsvermittlung" zwischen Substrat und Film wird in Kap. 6 diskutiert. Im folgenden soll zunächst untersucht werden, wie das YBaCuO die vorliegende Information verwertet.

5.3 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme auf Yttria-stabilisiertem ZrO_2/Si(001)

Im Rahmen der Experimente mit YSZ-Pufferschichten auf Si(001)-Substraten wurden im wesentlichen drei Parameter unabhängig voneinander variiert: die Kristallperfektion der YSZ-Filme, deren Dicke sowie die Dicke der YBaCuO-Schichten. Die Abscheidung des Supraleiters erfolgte dabei hauptsächlich mittels Laserablation und in Einzelfällen mittels Hochdrucksputtern. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden keine gravierenden Unterschiede zwischen beiden Verfahren beobachtet. Die im folgenden gemachten Angaben beziehen sich in der Regel auf laser-ablatierte Filme.

YSZ-Pufferschichten hoher Kristallqualität

Nach der YBaCuO-Abscheidung wiesen die Proben eine optisch glatte, spiegelnde Oberfläche auf. Die genauere Analyse im Rasterelektronenmikroskop zeigte jedoch, daß die Supraleiterfilme nicht völlig homogen sind, sondern punktuell Bereiche mit geringerer Schichtdikke aufweisen. Die Rutherford-Rückstreu- und Channeling-Spektren eines 110 nm dicken YBaCuO-Films auf einem 80 nm dicken YSZ-Buffer, der seinerseits einen sehr guten Minimum-Yield von 7 % aufweist, sind in Abb. 5.11 dargestellt. Bei den gewählten Schichtdicken überlagern sich die Streubeiträge verschiedener Elemente. Insbesondere fallen das Cu-Signal des YBaCuO und das Y,Zr-Signal des darunterliegenden YSZ praktisch in dasselbe Energieintervall, was zu einem hohen Peak im Random-Spektrum zwischen Kanal 630 und 780 führt. Es ist daher schwierig aus dieser Messung Aussagen über die Grenzfläche zwischen Supraleiter und Pufferschicht und über mögliche Diffusionsvorgänge zu machen. Auf der anderen Seite zeigt der steile Abfall des kombinierten Cu- und Y,Zr-Signals zu niedrigen Energien, daß an der Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Substrat keine Diffusion stattgefunden hat. Insgesamt liegen die Signale der schweren Elemente im Random-Spektrum etwa 5 % niedriger als die Computersimulation sie für einen geschlossenen YBaCuO-Film erwarten läßt. Außerdem fällt der schwache Ausläufer des Si-Signals hin zu hohen Energien auf. Beide Effekte sind auf die bereits angesprochenen Dickeninhomogenitäten in dem Supraleiterfilm zurückzuführen. Diese werden bei der in Abb. 5.11 eingezeichneten Simulation berücksichtigt, indem angenommen wird, daß der YBaCuO-Film auf 5 % der Gesamtfläche nur eine Dicke von 50 nm hat. Die insgesamt gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum unterstreicht die hohe Qualität des Schichtsystems. Insbesondere schließt sie auch eine gravierende Interdiffusion zwischen Supraleiterfilm und Pufferschicht aus.

Das ausgeprägte Channeling weist auf die hohe Kristallperfektion des epitaktisch gewachsenen Supraleiterfilms hin. Der Minimum-Yield-Wert von 12 % im Ba-Signal ist mit den

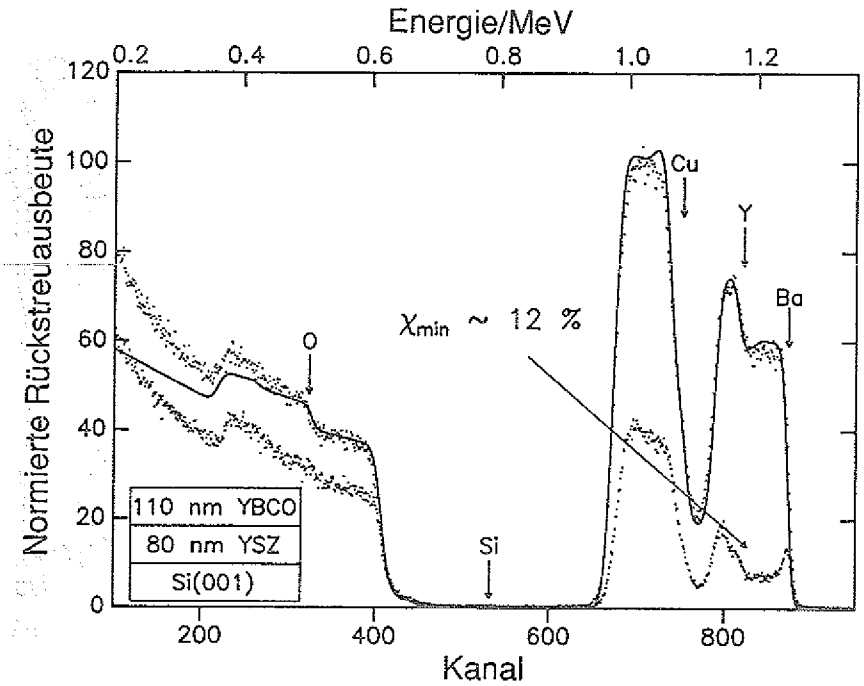


Abb. 5.11: RBS- und Channelingspektren eines YBaCuO-Films auf einer YSZ-Pufferschicht hoher Kristallqualität, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+. Die durchgezogene Linie stellt das berechnete Spektrum dar.

besten Ergebnissen anderer Autoren vergleichbar /1.24/. Wesentlich höher ist hingegen die Rückstreurate in dem kombinierten Cu- und Y,Zr-Signal, obwohl die Kanalrichtungen in dem Supraleiterfilm und der Pufferschicht übereinstimmen und der YSZ-Film seinerseits ebenfalls einen sehr niedrigen Minimum-Yield von 7 % aufweist. Offensichtlich treten also an der Grenzfläche starke Störungen auf, die einen kontinuierlichen Übergang der He-Ionen aus einem Kanal im YBaCuO in einen Kanal im YSZ erschweren. Als mögliche Ursache dieser Störungen enthüllt die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.12 eine etwa 5 nm starke Reaktionsschicht an der Grenzfläche. Abb. 5.12 a gibt einen Überblick. Der Beobachter schaut dabei entlang der Si(110)-Richtung. Die waagerecht verlaufenden Linien in dem YBaCuO stellen die CuO_2-Ebenen dar. Einen vergrößerten Ausschnitt zeigt Abb. 5.12 b. Die waagerechten Pfeile deuten dabei den Verlauf der z. T. ebenfalls epitaktischen Grenzschicht zwischen YSZ-Buffer und Supraleiterfilm an. Eine derartige Schicht wurde auch von Tietz et al. bei der Abscheidung von YBaCuO-Filmen auf massiven YSZ-Substraten beobachtet. Sie vermuten, daß es sich dabei um $BaZrO_3$ handelt /2.16/.

Im Röntgendiffraktogramm in Abb. 5.13 treten ausschließlich (00l)-Reflexe des YBaCuO auf, was auf eine Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche schließen läßt. Eine Rockingkurvenbreite des (003)-Reflexes von 0.7° zeigt dabei ebenso wie der

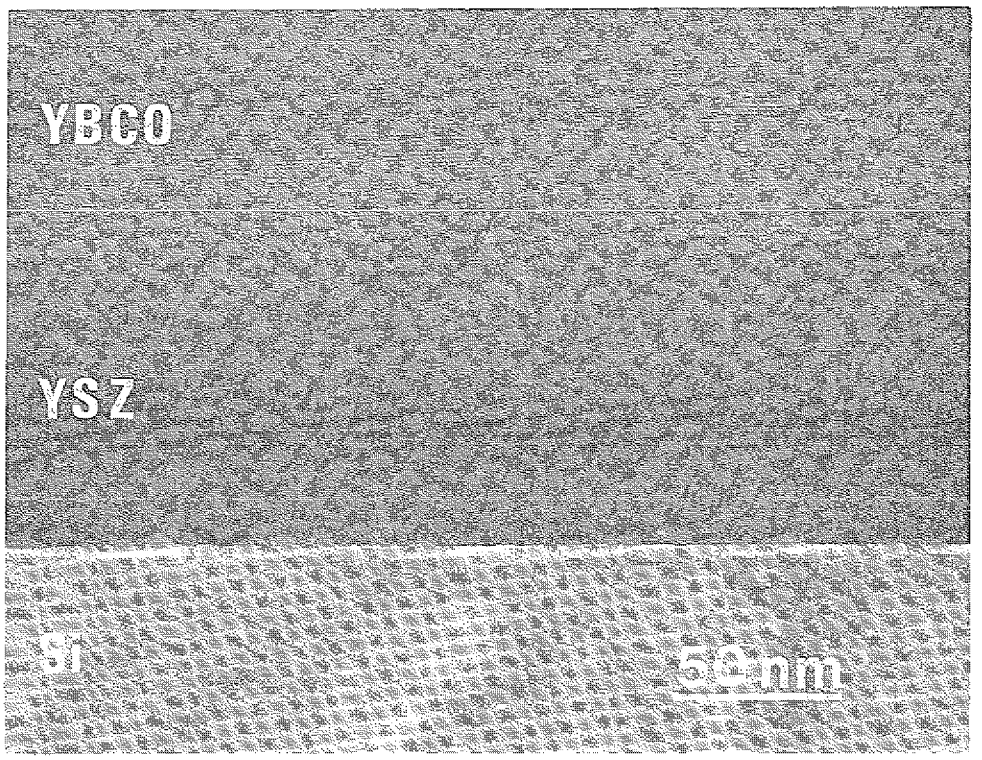


Abb. 5.12 a: HRTEM-Aufnahme eines YBaCuO-Films auf einem Si(001)-Substrat mit einer YSZ-Pufferschicht hoher Kristallqualität

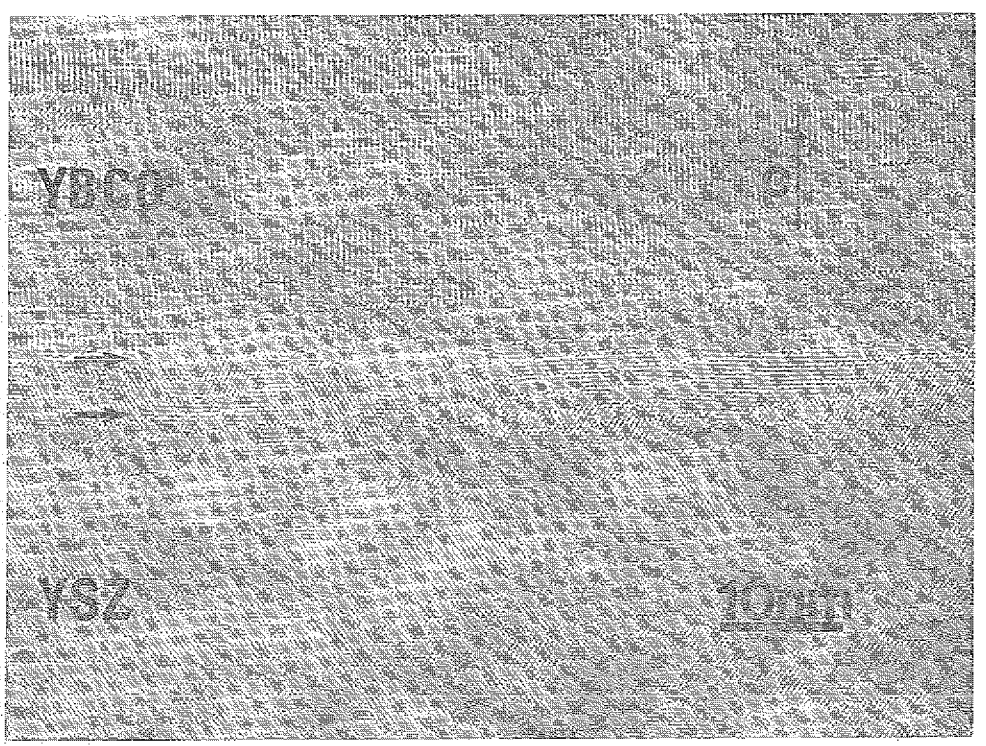


Abb. 5.12 b: Vergrößerte Aufnahme der Grenzfläche zwischen Pufferschicht und YBaCuO-Film. Die Grenzschicht ist durch waagerechte Pfeile markiert.

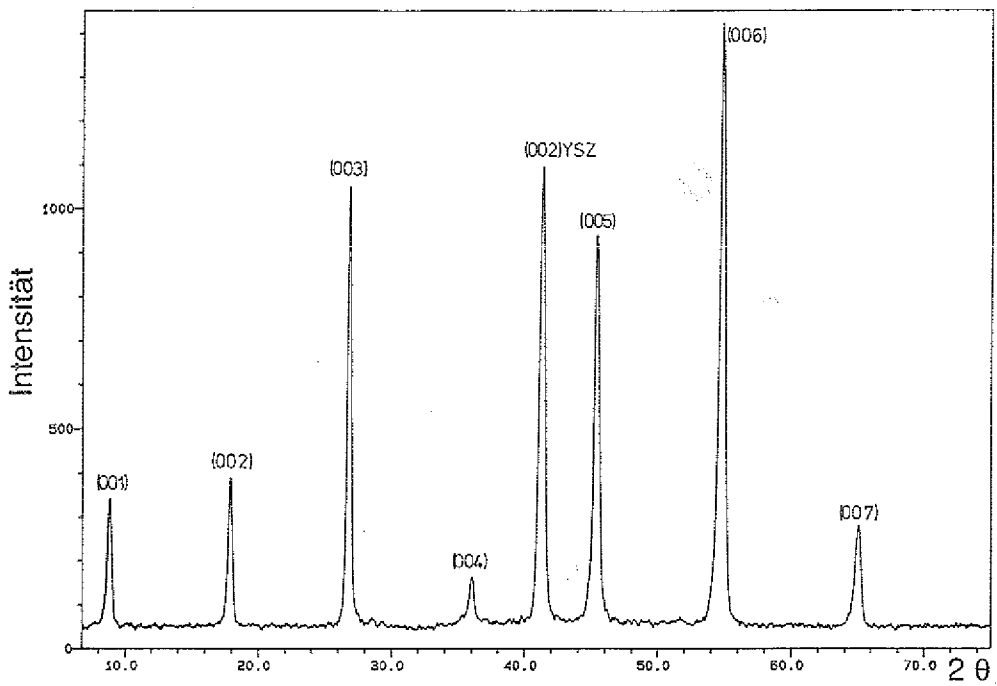


Abb. 5.13: Röntgendiffraktogramm eines epitaktischen YBaCuO-Films auf einer YSZ-Pufferschicht hoher Kristallqualität

bereits erwähnte, niedrige Minimum-Yield von 12 % die sehr gute Ausrichtung der c-Achse an. Fork et al. messen am (005)-Reflex vergleichbare Werte zwischen 0.6° und 1.0° /1.24/. Bei exzellenten Filmen auf $SrTiO_3$, die Channeling-Minimum-Yield-Werte von weniger als 3 % erreichen, beträgt die Rockingkurvenbreite des (005)-Reflexes 0.24° /5.3/.

Aussagen über die Orientierung der a,b-Achsen des YBaCuO macht die Polfigur in Abb. 5.14 a. Sie zeigt jeweils vier (123)-, (213)- und (116)-Reflexe, die bei im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichem Bragg-Winkel θ beobachtet werden. Da kein Reflex doppelt auftritt, liegt nur eine Wachstumsmode des YBaCuO vor. Die Epitaxiebeziehung zu der Pufferschicht erhält man am einfachsten, in dem man die azimutalen Lagen der (116)-Reflexe des YBaCuO mit denen der in Abb. 5.14 b gezeigten (111)-Reflexe des darunterliegenden YSZ vergleicht. Die (116)-Ebene wird durch die Achsenabschnitte 1 a, 1 b, 1/6 c festgelegt. Die Projektion ihrer Normalen auf die a,b-Ebene schließt folglich mit den a- bzw b-Achsen einen Winkel von ca. 45° ein. Umgekehrt bilden somit in Abb. 5.14 a die a- und b-Richtungen des YBaCuO gerade die Winkelhalbierenden zwischen den (116)-Reflexen. Analog ergeben sich die [100]- und [010]-Richtungen des YSZ gerade als die Winkelhalbierenden zwischen den (111)-Reflexen. Aus dem Vergleich der beiden Polfiguren erkennt man dann direkt eine Verdrehung des YBaCuO um 45° gegenüber dem YSZ, das seinerseits, wie bereits gezeigt, unverdreht auf dem Silizium aufwächst.

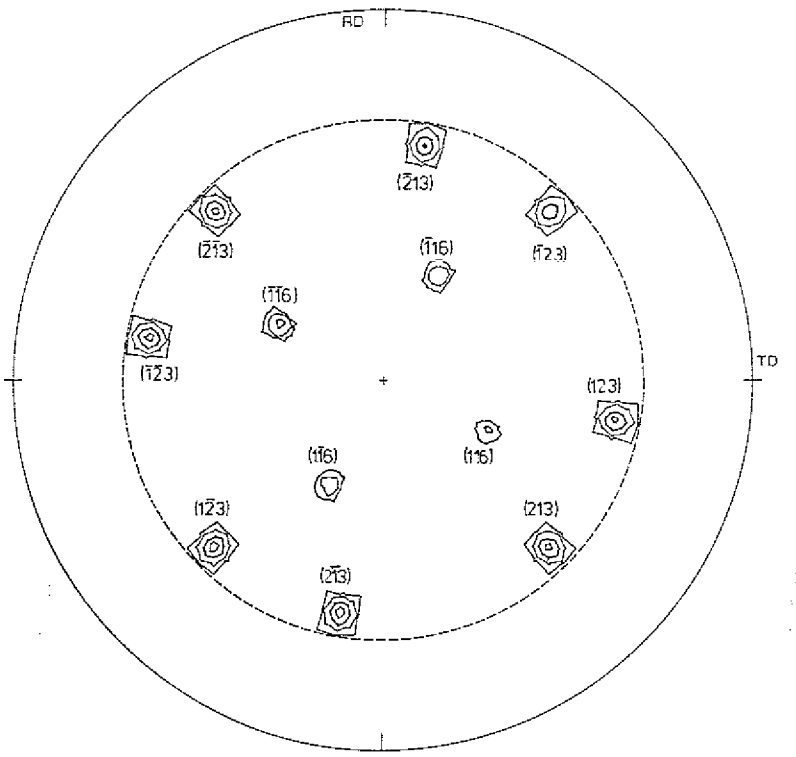


Abb. 5.14 a: Röntgenpolfigur mit (116)-, (123)- und (213)-Reflexen eines epitaktischen YBaCuO-Films auf einer YSZ-Pufferschicht hoher Kristallqualität

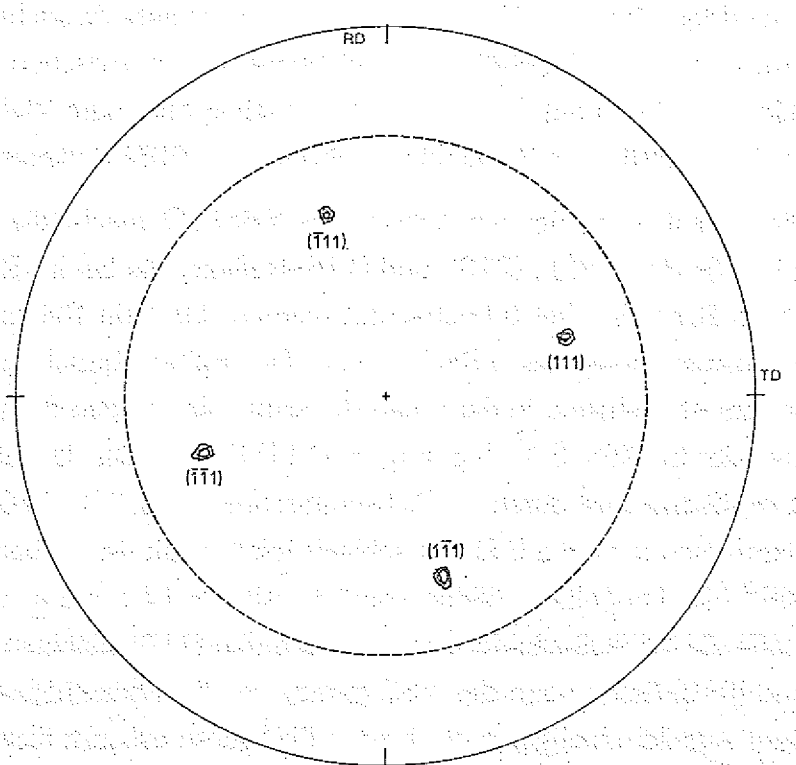


Abb. 5.14 b: Röntgenpolfigur mit (111)-Reflexen der zugehörigen YSZ-Schicht

Variation der Kristallqualität der YSZ-Pufferschicht

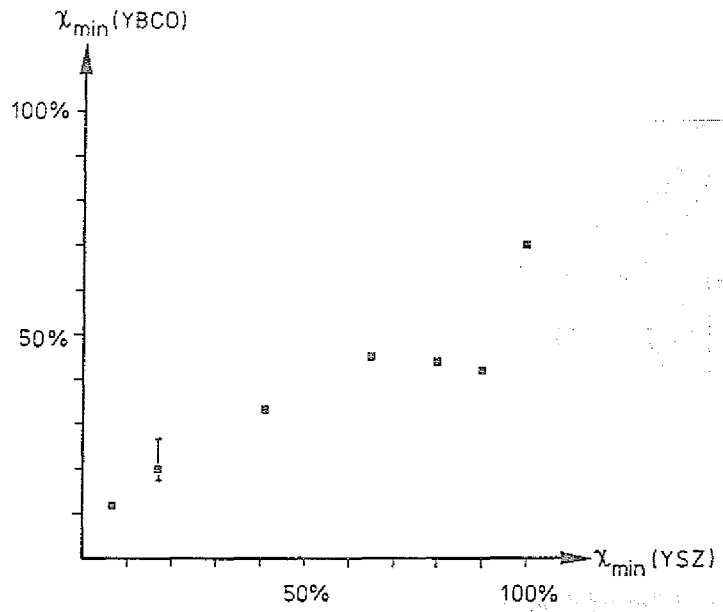


Abb. 5.15: Abhängigkeit des Minimum-Yields des YBaCuO-Films von dem Minimum-Yield der YSZ-Pufferschicht

Mit schlechter werdender Kristallqualität der Pufferschicht nimmt auch die Perfektion des YBaCuO-Films ab. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5.15 dargestellt. Der angegebene Fehlerbalken basiert auf Erfahrungswerten bezüglich der Reproduzierbarkeit des YBaCuO-Depositionsprozesses. Bis zu einem χ_{min}-Wert der YSZ-Schicht von 65 % ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang, dann folgen ein kurzes Plateau und anschließend ein weiteres Ansteigen. Bemerkenswert ist dabei, daß oberhalb eines χ_{min}-Wertes des YSZ von 30 % die YBaCuO-Filme einen niedrigeren χ_{min}-Wert aufweisen als die Pufferschicht, was auf eine ausgeprägte Selbstordnungstendenz des Supraleiters hinweist. Insbesondere wird Channeling auch bei einem YBaCuO-Film beobachtet, der auf einem kalt abgeschiedenen, amorphen YSZ-Buffer gewachsen wurde. Die zugehörigen RBS- und Channeling-Spektren sind in Abb. 5.16 wiedergegeben. Der Ausläufer an der niederenergetischen Seite der überlagerten Cu- und Y,Zr-Signale ist vermutlich auf kleine Tropfen, sog. Droplets, zurückzuführen, die sich bei der Laserablation von YBaCuO auf der Oberfläche des Films bilden /1.17, 5.4/. Sie wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit insbesondere bei erhöhten Sauerstoffdrücken beobachtet, die sich in diesem Fall möglicherweise durch unerwünschtes Aufheizen der Probenkammer im Laufe einer Probenserie eingestellt haben. Deutlich ist im Channeling-Spektrum ein Absinken des Ba-Signals auf etwa 70 % zu erkennen.

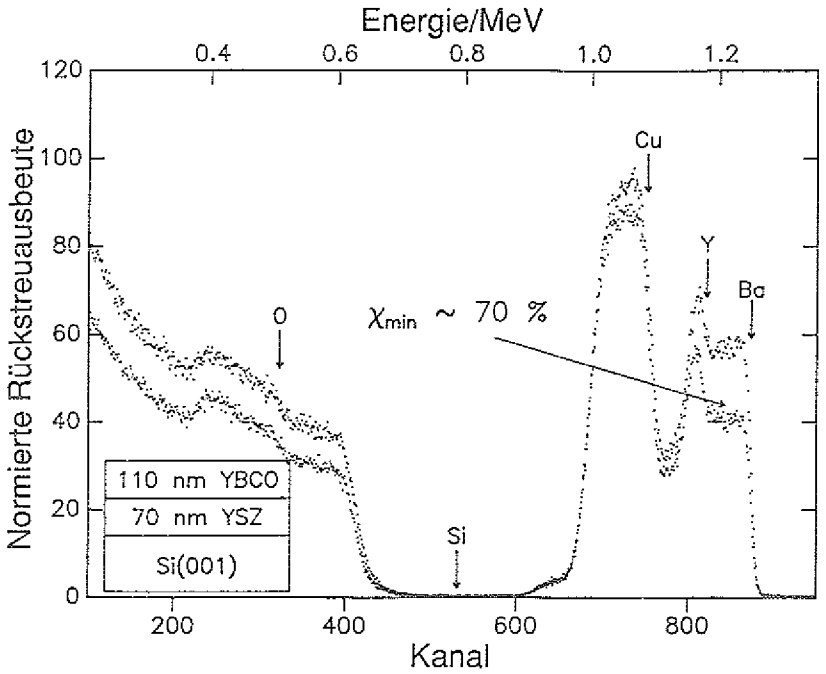


Abb. 5.16: RBS- und Channeling-Spektren eines YBaCuO-Films auf einer amorphen YSZ-Pufferschicht, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+. Die Ausläufer an den Signalen der schweren Elemente resultieren aus Droplets auf der Filmoberfläche.

Im Röntgendiffraktogramm in Abb. 5.17 treten auch in diesem Fall nur die (00l)-Reflexe des YBaCuO auf, die die Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche erkennen lassen. Die Rockingkurvenbreite des (003)-Reflexes ist mit 2.3^{o} drei bis viermal so groß wie bei dem zuvor beschriebenen, sehr gut einkristallinen YBaCuO-Film. Dies weist ebenso wie das deutlich schlechtere Channeling auf den wesentlich geringeren Ausrichtungsgrad der c-Achse hin. Weiterhin zeigt die zugehörige Polfigur in Abb. 5.18 keine isolierten (116)-, (123)- und (213)-Reflexe wie in Abb. 5.14 a sondern eine ringförmige Verteilung der Intensität. Auf der amorphen Pufferschicht haben die a,b-Achsen des YBaCuO infolge der mangelhaften "Epitaxieinformation" also keine Vorzugsorientierung in der Ebene mehr, sondern sie sind völlig regellos verteilt.

Dies ändert sich drastisch, sobald die Pufferschicht bei einem Minimum-Yield von 90 % erste Anzeichen von epitaktischem Wachstum zeigt. Die entsprechenden Röntgenpolfiguren in Abb. 5.19 lassen eine Fixierung der YBaCuO-a,b-Achsen ähnlich wie bei der gut epitaktischen Zwischenschicht in Abb. 5.14 erkennen. Dadurch verbessert sich auch die Ausrichtung der c-Achse, was sich in einer Rockingkurvenbreite von 1.3^{o} und einem Minimum-Yield von 42 % ausdrückt.

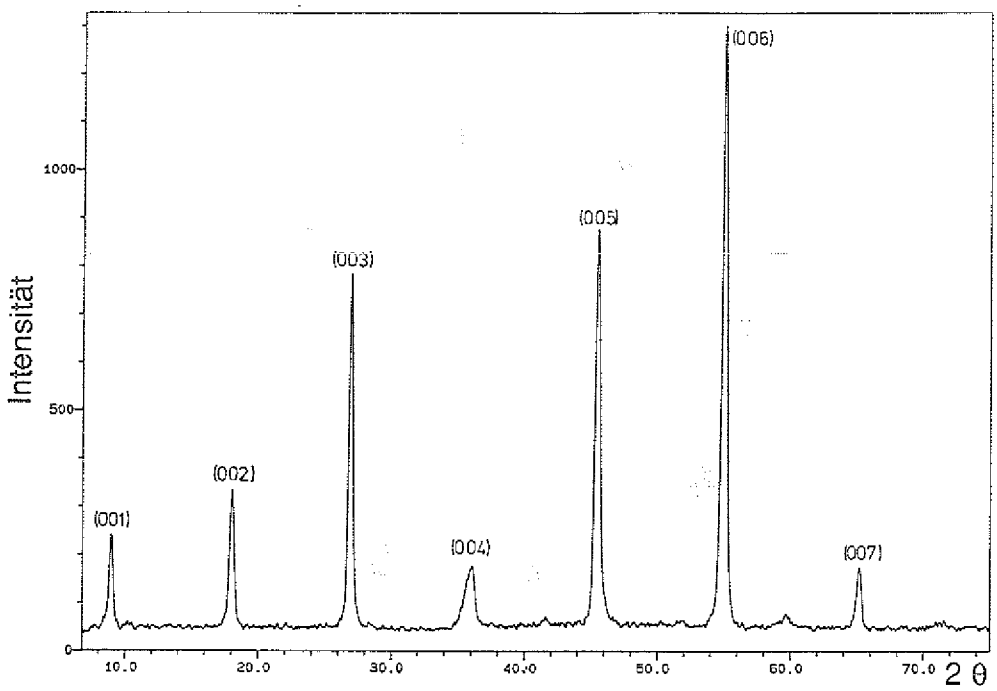


Abb. 5.17: Röntgendiffraktogramm eines YBaCuO-Films auf einer amorphen YSZ-Pufferschicht

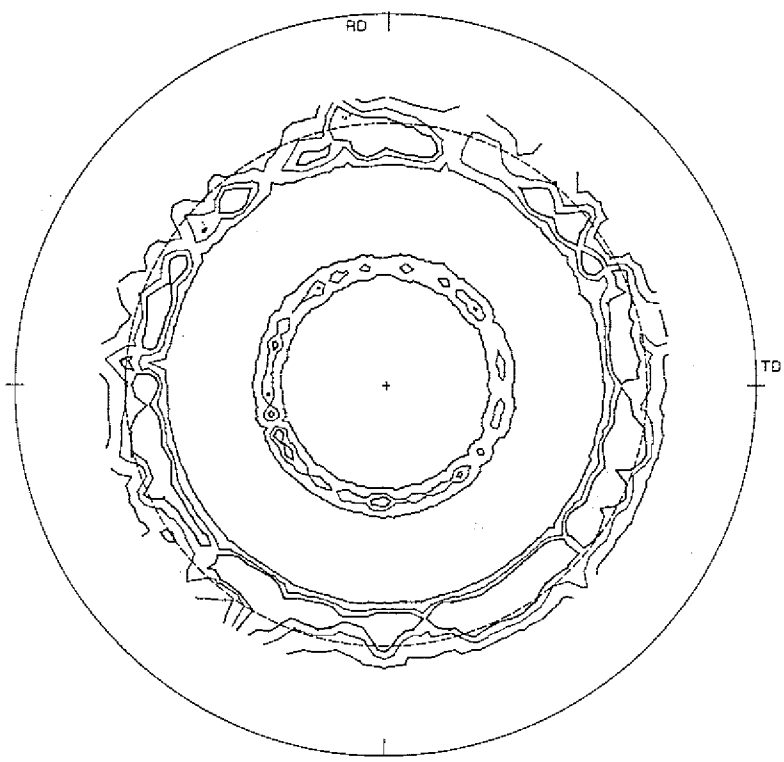


Abb. 5.18: Röntgenpolfigur eines YBaCuO-Films auf einer amorphen YSZ-Pufferschicht

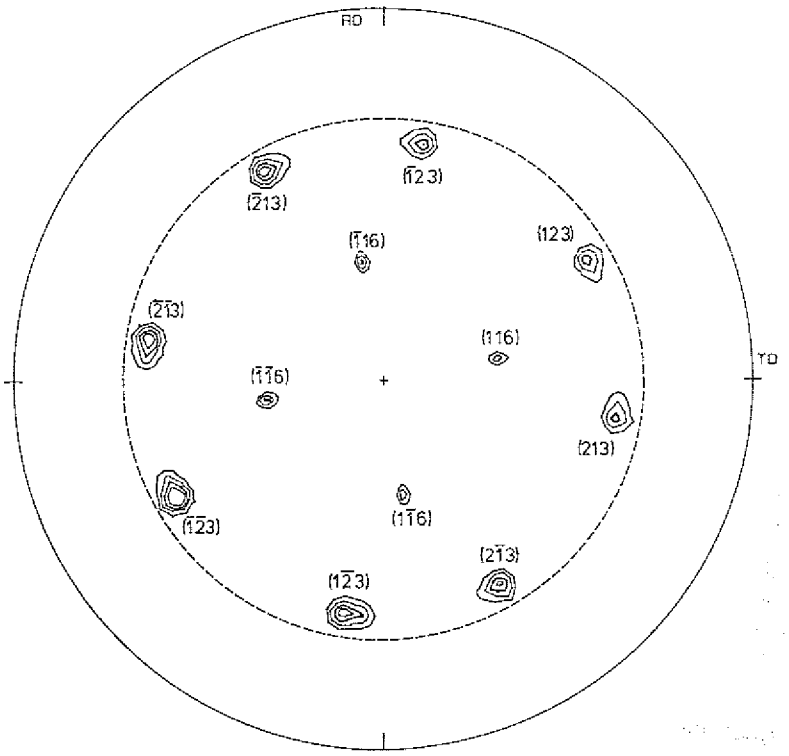


Abb. 5.19 a: Röntgenpolfigur mit (116)-, (123)- und (213)-Reflexen eines YBaCuO-Films auf einer YSZ-Pufferschicht mit einem Minimum-Yield von 90 %

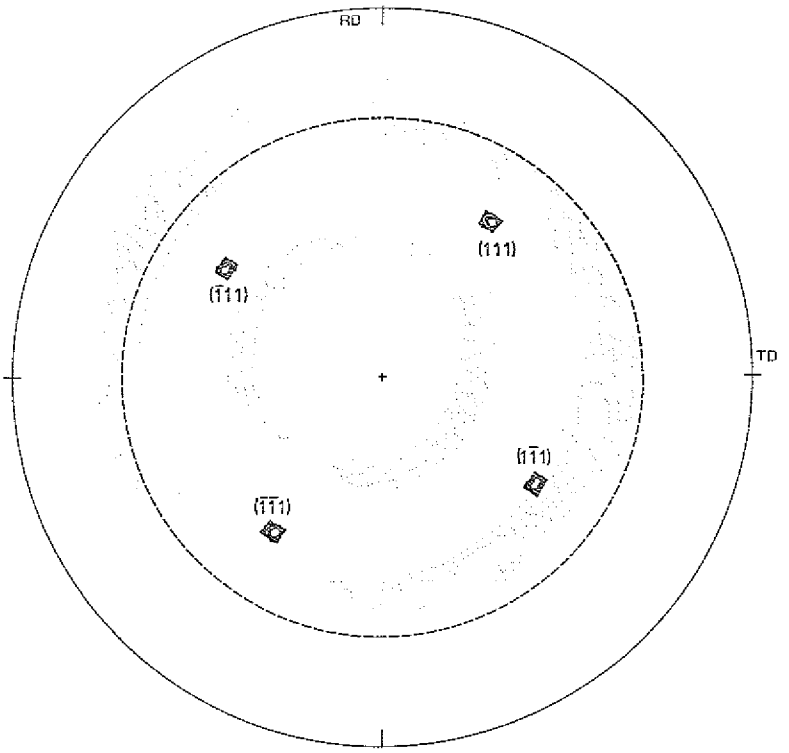


Abb. 5.19 b: Röntgenpolfigur mit (111)-Reflexen des zugehörigen Si-Substrats

Dünne YSZ-Pufferschichten

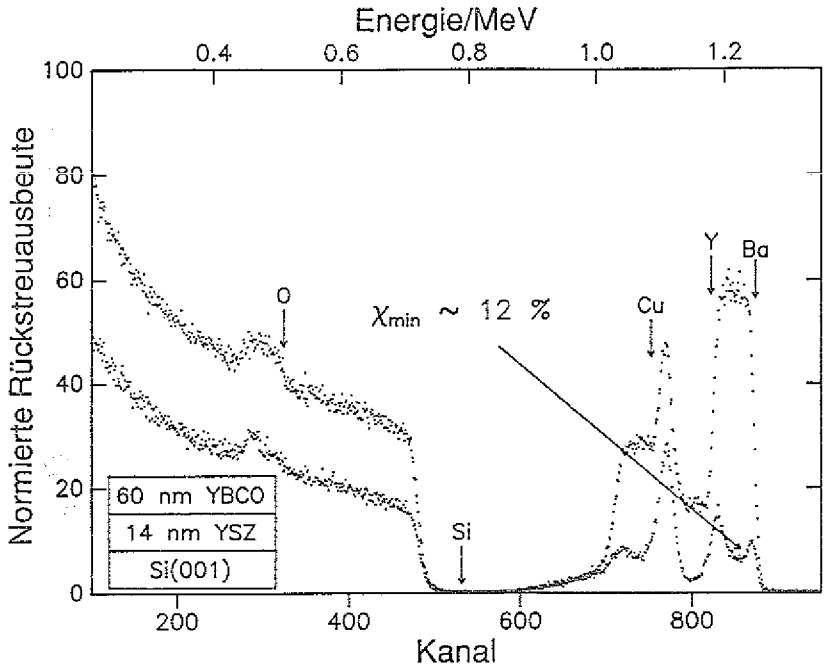


Abb. 5.20: RBS- und Channeling-Spektren eines YBaCuO-Films auf einer nur 14 nm dicken, epitaktischen YSZ-Pufferschicht, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+. Die Ausläufer an den Signalen der schweren Elemente resultieren aus Droplets auf der Filmoberfläche.

Eine drastische Verringerung der Dicke der YSZ-Schicht beeinträchtigt ihre Funktion als Diffusionsbarriere und Epitaxievermittler nicht. Abb. 5.20 zeigt die RBS- und Channeling-Spektren eines 60 nm dicken YBaCuO-Films auf einer nur 14 nm dicken YSZ-Barriere mit einem Minimum-Yield von 50 %. Der Supraleiter war in diesem Fall bewußt bei höherem Sauerstoffdruck abgeschieden worden als der Film in Abb. 5.11. Daher zeigt sich wieder der für Droplets typische Ausläufer in den Signalen der schweren Elemente. Eine Kontrolle mittels RBS nach Abätzen des YBaCuO-Films mit verdünnter HCl ergab keine Anzeichen für einen nennenswerte Diffusion. Bemerkenswert ist die hervorragende Kristallqualität des YBaCuO-Films. Mit einem Minimum-Yield von 12 % wird derselbe Wert erreicht wie bei dem Film in Abb. 5.11, obwohl die Pufferschichten nach den Untersuchungen in Kap. 5.1 im Minimum-Yield und insbesondere im Spannungszustand erhebliche Unterschiede aufweisen. Bei einer weiteren Reduzierung der YSZ-Dicke auf 7 nm setzten unerwünschte chemische Reaktionen während der YBaCuO-Abscheidung ein. Die Probenoberfläche war deutlich matter, und nach Ablösen des YBaCuO-Films in verdünnter HCl blieben Reaktionsprodukte auf der Oberfläche zurück.

Dichtigkeit der YSZ-Pufferschichten

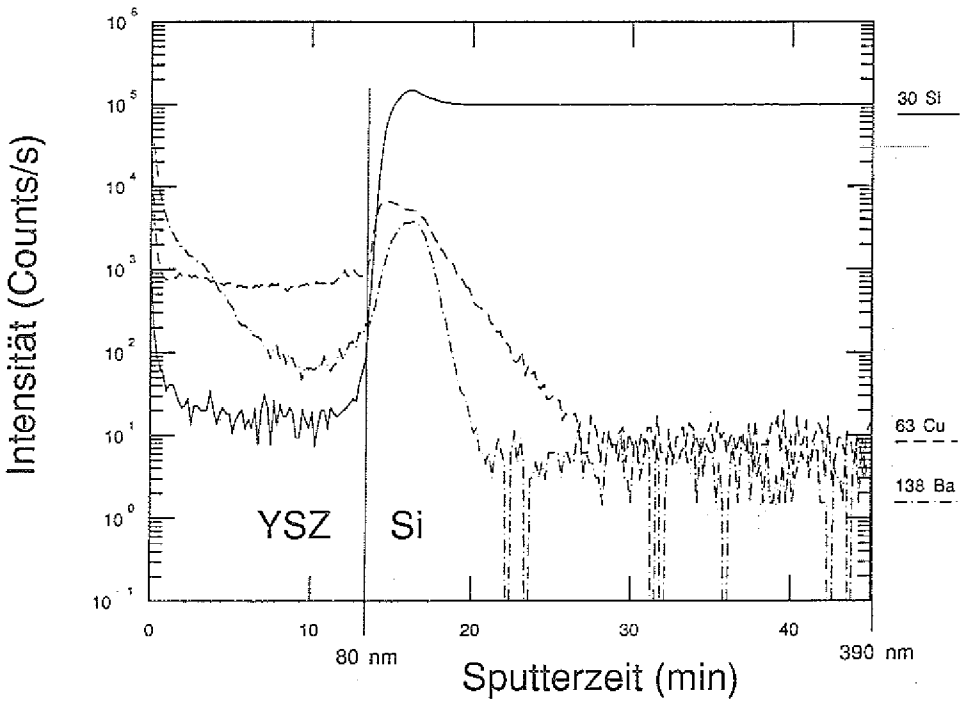


Abb. 5.21: SIMS-Tiefenprofile für Si, Ba, und Cu von einer YSZ-Pufferschicht auf Si(001) nach Abätzen des YBaCuO-Films

Um die Wirksamkeit der YSZ-Barriere im Detail zu untersuchen, ist es nötig, auch Diffusionsvorgänge geringen Ausmaßes sichtbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde bei einigen Proben der YBaCuO-Film in verdünnter HCl entfernt. Der Supraleiter löst sich dabei in wenigen Augenblicken ab, während das YSZ praktisch nicht angegriffen wird. Die anschließende Analyse mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) zeigt, wie in Abb. 5.21 dargestellt, insbesondere bei Proben, die während der YBaCuO-Abscheidung extrem hohen Temperaturen ausgesetzt waren, eine geringfügige Ansammlung von Cu und Ba an der Grenzfläche von der Pufferschicht zum Substrat. Die Konzentration beträgt wenige at % bezogen auf das Silizium. Abgesehen von der Häufung an der Grenzfläche weisen die Tiefenprofile der beiden Elemente deutliche Unterschiede auf. Das Ba-Signal hat einen Gradienten - man beachte die logarithmische Auftragung - über etwa zwei Drittel der Barrierendicke und einen vergleichsweise abrupten Abfall am Interface. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei der im Transmissionselektronenmikroskop sichtbaren Reaktionsschicht um einen Ba-Verbindung, möglicherweise $BaZrO_3$, handelt. Das Cu-Signal andererseits ist über die gesamte Dicke der Pufferschicht konstant, fällt aber jenseits der Grenzfläche vergleichsweise langsam über einen Bereich von etwa 100 nm in den Wafer hinein ab. Der Vergleich

mit einem implantierten Standard ergibt tief im Wafer eine Cu-Konzentration von nur 5×10^{16} Atomen/cm^3, was gleichzeitig die Nachweisgrenze der verwendeten SIMS für Cu-Ionen darstellt. Die YSZ-Schicht ist also zumindest bei extrem hohen Depositionstemperaturen keine absolut dichte Barriere gegen die Diffusion von Ba und Cu. Dafür übernimmt vermutlich die nur wenige nm starke, amorphe SiO_2-Schicht an der Grenzfläche die Funktion einer zweiten Barriere. Aber auch sie ist nicht in der Lage, die Cu-Diffusion vollständig zu unterdrücken. In Bezug auf die angestrebte Integration von Supraleiter- und Halbleiterbauelementen stellt dies ein schwerwiegendes Problem dar, da Cu in Silizium tiefe Störstellen bildet, die die Funktion von Bauelementen erheblich beeinträchtigen. Eine weitere genaue Untersuchung dieses Problems ist daher unerläßlich.

Elektrische Eigenschaften der YBaCuO-Filme

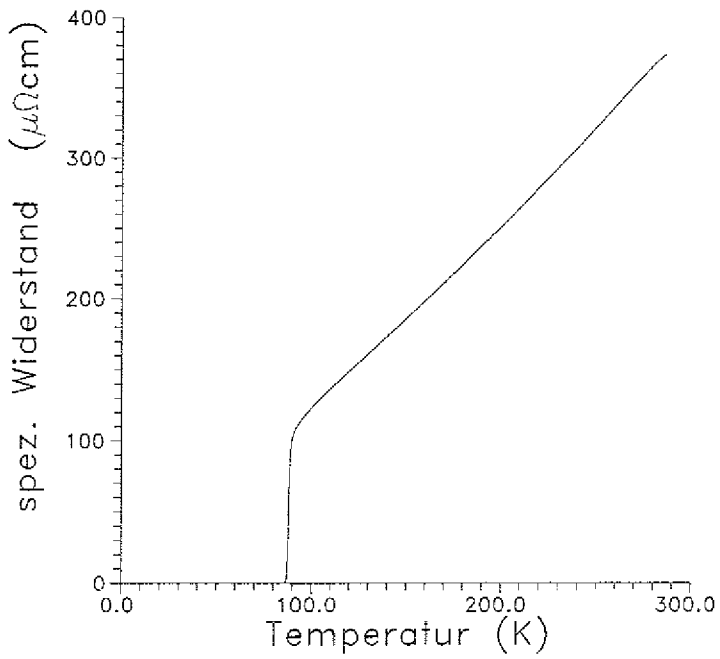


Abb. 5.22: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines epitaktischen YBaCuO-Films auf einer YSZ-Pufferschicht hoher Kristallqualität

Nach der strukturellen und chemischen Analyse sollen nun die elektrischen Eigenschaften der YBaCuO-Filme dargestellt werden. In Abb. 5.22 ist für einen gut epitaktischen YBaCuO-Film auf einer YSZ-Pufferschicht hoher Kristallqualität der elektrische Widerstand

über der Temperatur aufgetragen. Oberhalb von 100 K wird ein linearer Zusammenhang beobachtet, wie er für metallische Leitfähigkeit charakteristisch ist. Die Extrapolation der Geraden schneidet den Ursprung des Koordinatensystems. Das Verhältnis der Widerstände bei 300 und bei 100 K ist größer als 3. Die Temperaturen T_{co} für das vollständige Verschwinden des Widerstandes liegen je nach Probe zwischen 86 und 89 K. Für YBaCuO-Filme zwischen 30 und 120 nm wurde dabei keine systematische Abhängigkeit von der Dikke beobachtet. Ebenso war bis hinunter zu Werten von 14 nm kein systematischer Einfluß der Pufferschichtdicke auf T_{co} zu erkennen. Damit präsentieren wir in dieser Arbeit die geringste Barrierendicke, die bisher bei der Abscheidung von YBaCuO auf Silizium Erfolg hatte. Selbst ein Film auf einem nur 7 nm dicken Buffer zeigte noch einen supraleitenden Übergang bei 85 K, konnte allerdings, wie bereits dargestellt, unter dem Gesichtspunkt der Diffusionsbeständigkeit und der Homogenität nicht mehr befriedigen. Aus diesen Beobachtungen läßt sich eine kritische Mindestdicke der YSZ-Pufferschicht im Bereich von 10 nm ableiten.

Typische Werte für den spezifischen Widerstand liegen mit 400 µΩcm etwas höher als bei guten Filmen auf $SrTiO_3$, die 200 bis 300 µΩcm erreichen. Die kritische Stromdichte j_c bei 77 K wurde an 50 nm dicken YBaCuO-Filmen auf vorstrukturierten Pufferschichten zu 1×10^6 A/cm^2 bestimmt. Dieser Wert ist unabhängig von der Lage der jeweiligen Brücke auf der Probe sowie der Brückenbreite, was die gute Homogenität der Filme unterstreicht. Die kritische Stromdichte ist zwar um einen Faktor 2 bis 5 niedriger als bei den besten Filmen auf $SrTiO_3$, kann aber dennoch als hervorragend bezeichnet werden. Die Ursache für die geringere Stromtragfähigkeit, die auch von anderen Autoren beobachtet wurde /1.24/, ist vermutlich in der schlechteren Gitteranpassung zwischen YSZ und YBaCuO sowie der stark unterschiedlichen Wärmeausdehnung von Substrat und Film zu suchen.

5.4 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme auf nicht-stabilisiertem ZrO_2/Si(001)

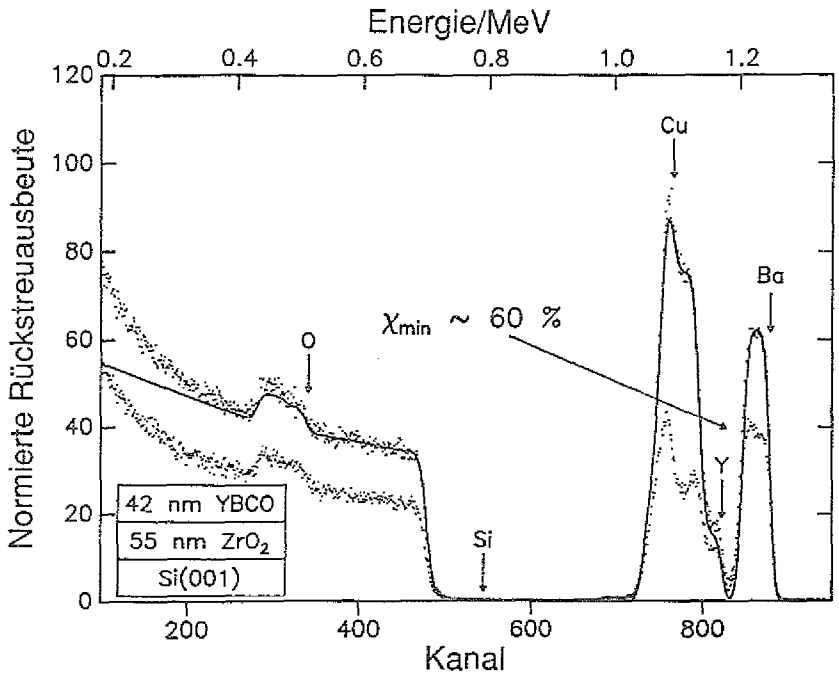


Abb. 5.23: RBS- und Channeling-Spektren eines YBaCuO-Films auf einer epitaktischen ZrO_2-Pufferschicht, aufgenommen mit 1.4 MeV He^+. Die durchgezogene Linie stellt das berechnete Spektrum dar.

In geringerem Umfang wurden für vergleichende Untersuchungen YBaCuO-Filme auf epitaktisch gewachsenen ZrO_2-Zwischenschichten mit monokliner Kristallstruktur abgeschieden. Die RBS- und Channeling-Spektren einer solchen Probe zeigt Abb. 5.23. Die scharfen Strukturen im Random-Spektrum sowie die gute Übereinstimmung mit der Computersimulation schließen auch in diesem Fall Diffusionsvorgänge größeren Ausmaßes aus. Die Schichtdicken ergeben sich aus dem Vergleich mit der Simulation zu 42 nm für den Supraleiter und zu 55 nm für die Pufferschicht. Mit einem Minimum-Yield von 60 % im Ba-Signal weist der YBaCuO-Film jedoch ein vergleichsweise schlechtes Channeling auf, obwohl die ZrO_2-Schicht ihrerseits mit einem Minimum-Yield von 7 % eine hervorragende Kristallqualität besitzt. Untersuchungen an weiteren Proben dieser Serie bestätigen diese Beobachtung. Ein Fehler im Depositionsverfahren kann dabei ausgeschlossen werden, da zum Vergleich hergestellte YBaCuO-Filme auf YSZ-Pufferschichten Minimum-Yield-Werte von 15 % aufwiesen.

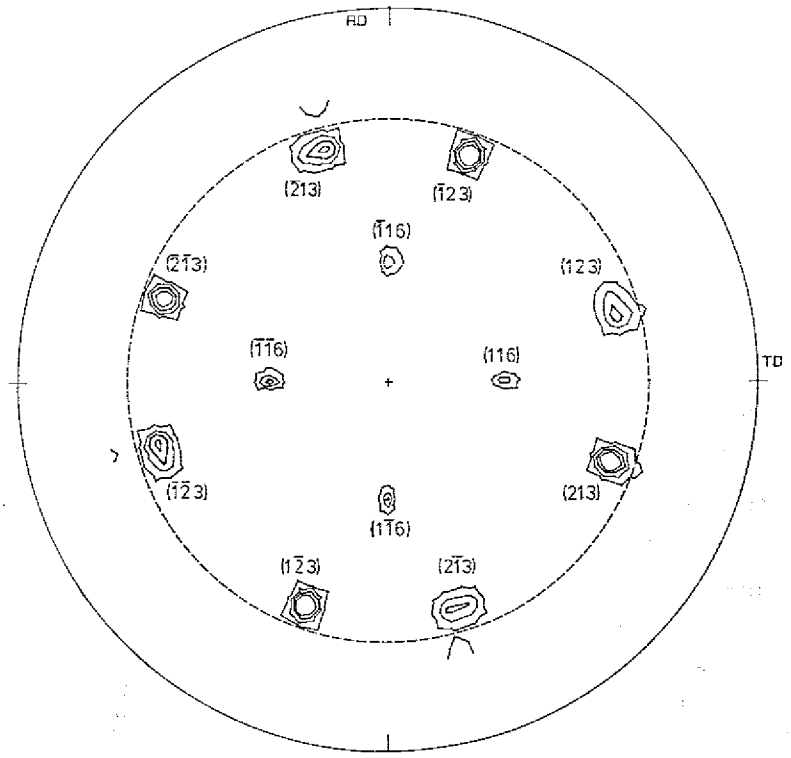


Abb. 5.24 a: Röntgenpolfigur mit (116)-, (123) und (213)-Reflexen eines YBaCuO-Films auf einer epitaktischen ZrO_2-Pufferschicht

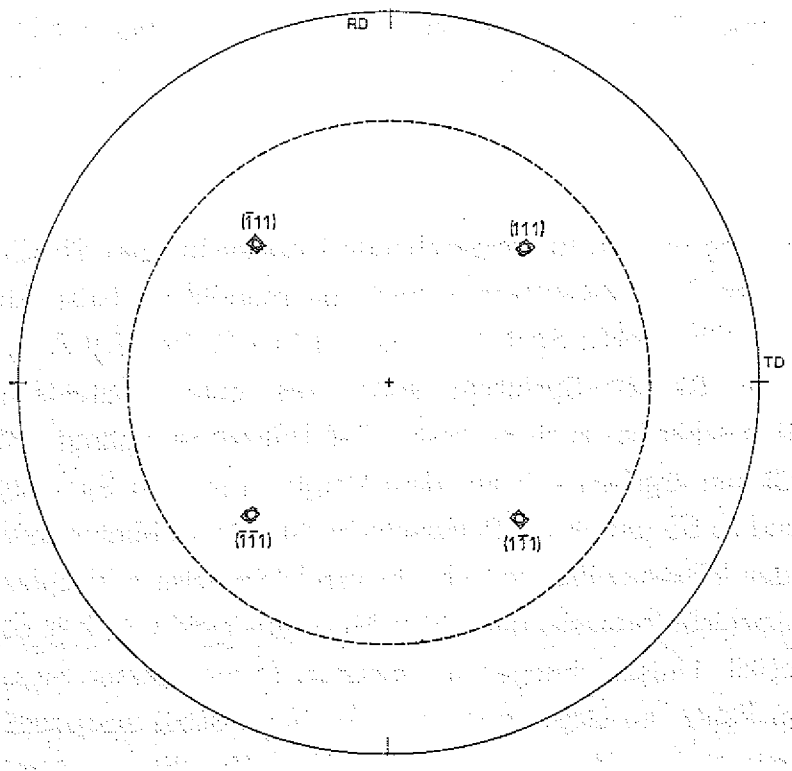


Abb. 5.24 b: Röntgenpolfigur mit (111)-Reflexen des zugehörigen Si-Substrats

Ebenso wie der hohe Minimum-Yield-Wert weist auch die große Rockingkurvenbreite von 2.4°, gemessen am (003)-Reflex, auf eine vergleichsweise schlechte Ausrichtung der c-Achse hin. Die a,b-Achsen des YBaCuO andererseits sind ähnlich wie bei den epitaktischen YSZ-Pufferschichten um 45° gegenüber den [100]- und [010]-Richtungen des ZrO_2 verdreht. Dies ergibt sich analog zu Abb. 5.14 aus dem Vergleich der Polfiguren von YBaCuO-Film und Siliziumsubstrat in Abb. 5.24. In Kap. 5.2 wurde bereits gezeigt, daß das ZrO_2 im wesentlichen unverdreht auf der Si(001)-Oberfläche aufwächst. Die monoklinen ZrO_2-Zwischenschichten bewirken also im Vergleich zu den kubischen YSZ-Filmen im wesentlichen eine Mißorientierung der YBaCuO-c-Achse.

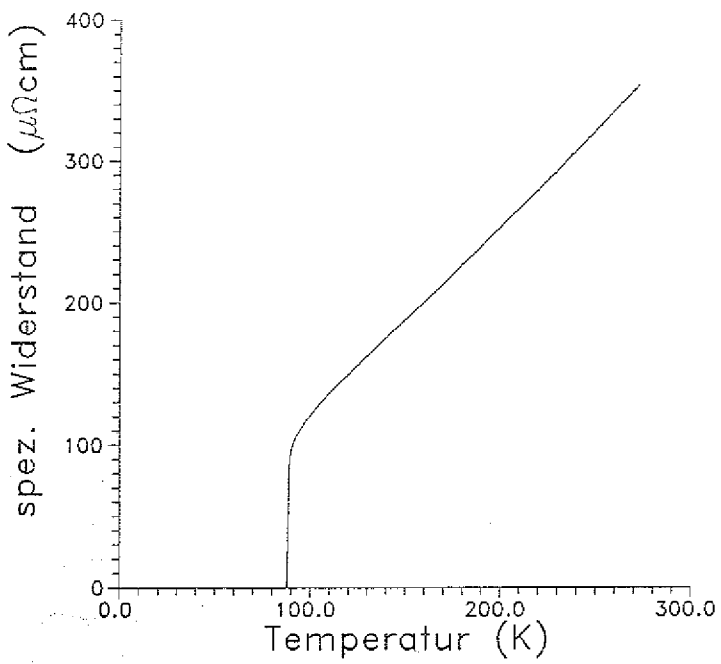


Abb. 5.25: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines YBaCuO-Films auf einer epitaktischen ZrO_2-Pufferschicht

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, dargestellt in Abb. 5.25 ist hingegen praktisch dieselbe wie bei YBaCuO-Filmen auf YSZ-Buffern. Insbesondere wird ein vollständiges Verschwinden des Widerstandes bei 88 K beobachtet. Auch der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur weist mit 400 μΩcm vergleichbare Werte auf wie bei Supraleiterfilmen auf YSZ-Zwischenschichten. Messungen der kritischen Stromdichte liegen z. Zt. noch nicht vor.

5.5 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme auf $CoSi_2$/Si(001)

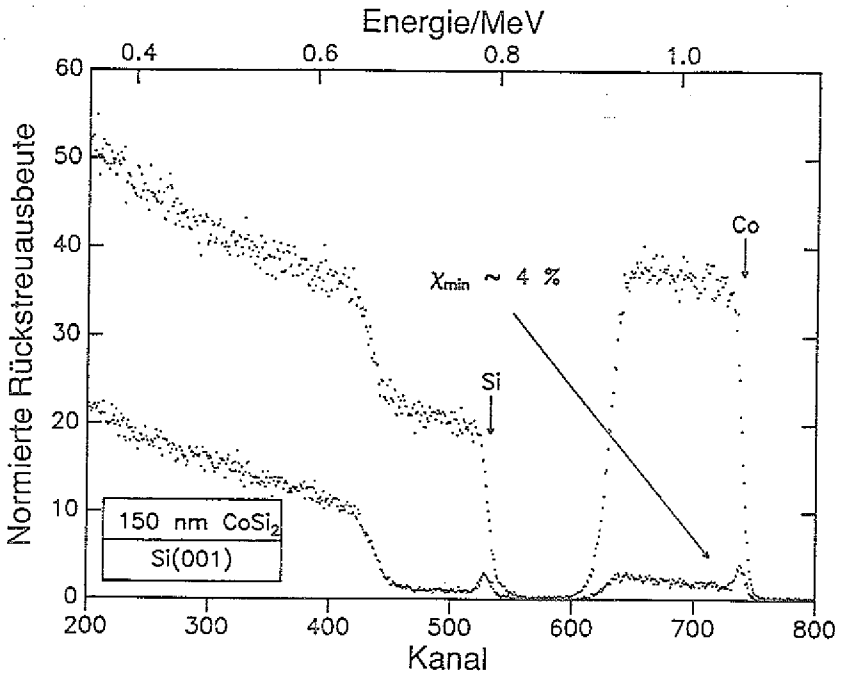


Abb. 5.26: RBS- und Channelingspektren eines epitaktischen $CoSi_2$-Films auf Si(001), aufgenommen mit 1.4 MeV He^+.

Wie bereits in Kap. 2.2 dargestellt, bietet das metallische, niederohmige $CoSi_2$ aufgrund seiner Kristallstruktur und seiner guten Temperaturbeständigkeit von der Theorie her gute Voraussetzungen für das epitaktische Wachstum von YBaCuO-Filmen. Es ist somit einer der aussichtsreichsten Kandidaten für eine metallisch leitfähige Barriere zwischen Siliziumsubstraten und Hochtemperatursupraleiterfilmen. Um die Möglichkeiten und Grenzen dieses Materials näher zu untersuchen, wurden mit dem bewährten Verfahren der Hochdosisionenimplantation epitaktische $CoSi_2$-Schichten hergestellt. Abb. 5.26 zeigt die RBS- und Channeling-Spektren einer solchen Probe. Aufgrund der hohen Implantationsdosis von $5 \times 10^{17}/cm^2$ ist die $CoSi_2$-Schicht nicht vergraben, sondern reicht bis zur Oberfläche. Der steile Abfall an der niederenergetischen Seite des Co-Signals ist ein Indiz für eine scharfe Grenzfläche zum Substrat. Die Filmdicke beträgt 150 nm. Die ausgezeichnete Kristallqualität der epitaktisch gewachsenen $CoSi_2$-Schicht spiegelt sich in dem ausgeprägten Channeling mit einem Minimum-Yield von 4 % wider.

Um Aussagen über die Oxidationsbeständigkeit dieser Pufferschicht zu gewinnen, wurde mit einer derartigen Probe in der Laserablationskammer ein Blindversuch durchgeführt, bei dem der übliche Druck- und Temperaturverlauf des Ablationsprozesses bei ausgeschaltetem

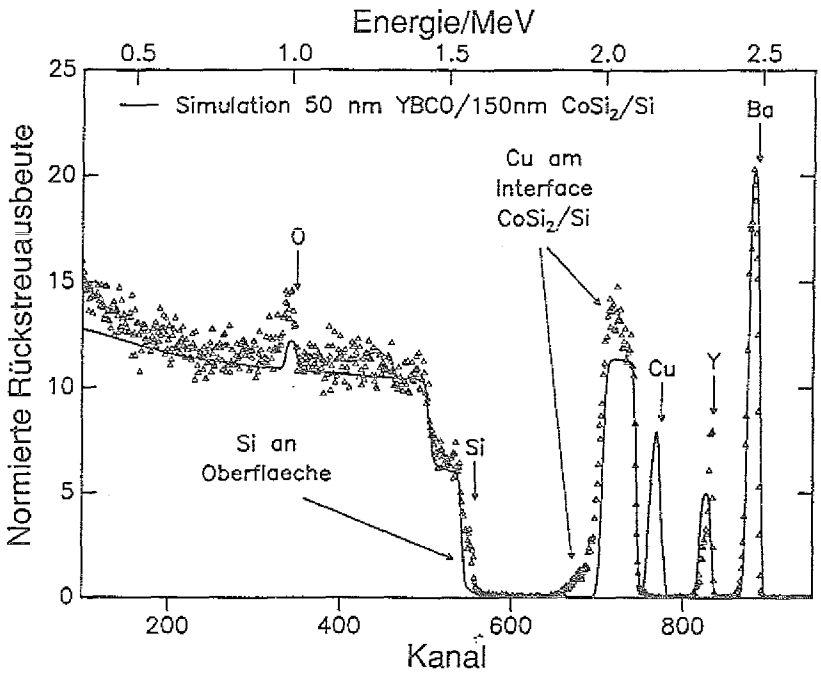


Abb. 5.27: RBS-Spektrum eines bei hoher Temperatur auf $CoSi_2$/Si(001) abgeschiedenen YBaCuO-Films, aufgenommen mit 2.8 MeV He^{++}. Die durchgezogene Linie stellt zum Vergleich das berechnete Spektrum für einen 50 nm dicken YBaCuO-Film auf $CoSi_2$/Si dar.

Laser durchfahren wurde. Die Probe war dabei der oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt, ohne daß eine YBaCuO-Abscheidung stattfand. Die anschließende RBS- und Channeling-Analyse ließ keinerlei Veränderung, insbesondere keine Oxidation erkennen. Man kann also davon ausgehen, daß die $CoSi_2$-Schicht beim Beginn des YBaCuO-Abscheidungsprozesses weitgehend unverändert ist und somit die "Epitaxieinformation" zur Verfügung stellt.

Die Abscheidung der YBaCuO-Filme bereitet dann allerdings Probleme. Wählt man dieselben Depositionstemperaturen wie bei den YSZ- und ZrO_2-Pufferschichten, für die Heizleistungen von 35 % typisch sind, so beobachtet man ein deutliches Aufrauhen der Probenoberfläche und ein elektrisch isolierendes Verhalten der entstandenen Filme. Die RBS-Analyse von sehr dünnen Filmen identifiziert die Cu-Diffusion als eines der gravierendsten Probleme. So fehlt in dem in Abb. 5.27 dargestellten Spektrum im Vergleich zu dem ebenfalls eingezeichneten, berechneten Spektrum für einen 50 nm dicken YBaCuO-Film das erwartete Cu-Signal völlig. Andererseits zeigt die genaue Analyse mittels Computersimulation, daß die Spitze auf dem Co-Signal sowie dessen Ausläufer zu niedrigen Energien durch eine

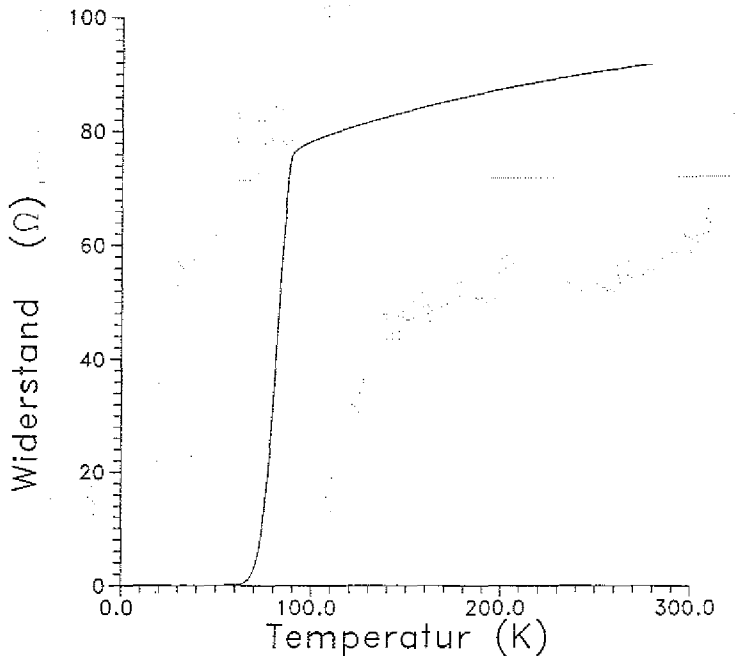


Abb. 5.28: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines bei niedriger Temperatur auf $CoSi_2$/Si(001) abgeschiedenen YBaCuO-Films

Anreicherung von Cu an der Grenzfläche zum Substrat hervorgerufen sein könnte. Das Vordringen von Si bis zur Oberfläche deutet darüberhinaus auf die Bildung von Bariumsilikat hin. Bei der Abscheidung des YBaCuO ist also das Cu durch das $CoSi_2$ hindurch diffundiert, während sich an der Oberfläche Y_2O_3 und Bariumsilikat gebildet haben.

Die Senkung der Substrattemperaturen bringt einen gewissen Erfolg. Ein bei 25 % Heizleistung abgeschiedener Film besitzt eine spiegelnde Oberfläche. Der elektrische Widerstand, in Abb. 5.28 über der Temperatur aufgetragen, zeigt oberhalb von 100 K ein metallisches Verhalten. Bei etwa 90 K setzt der Übergang in die Supraleitung ein. Er ist allerdings relativ breit, und erst bei etwa 65 K verschwindet der Widerstand vollständig. Im Röntgendiffraktogramm in Abb. 5.29 werden fast ausschließlich (00l)-Reflexe des YBaCuO beobachtet, die auf eine Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zum Substrat hinweisen. Bei der Ionenrückstreuanalyse wird jedoch kein Channeling des Supraleiters beobachtet. Durch Vergleich des RBS-Spektrums mit der Computersimulation, dargestellt in Abb. 5.30, ergibt sich die Dicke des YBaCuO-Films zu etwa 280 nm. Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum ist in diesem Fall jedoch nicht zufriedenstellend. Insbesondere fallen die vergleichsweise verwaschenen Flanken der Signale auf, die auf Diffusionsvorgänge,

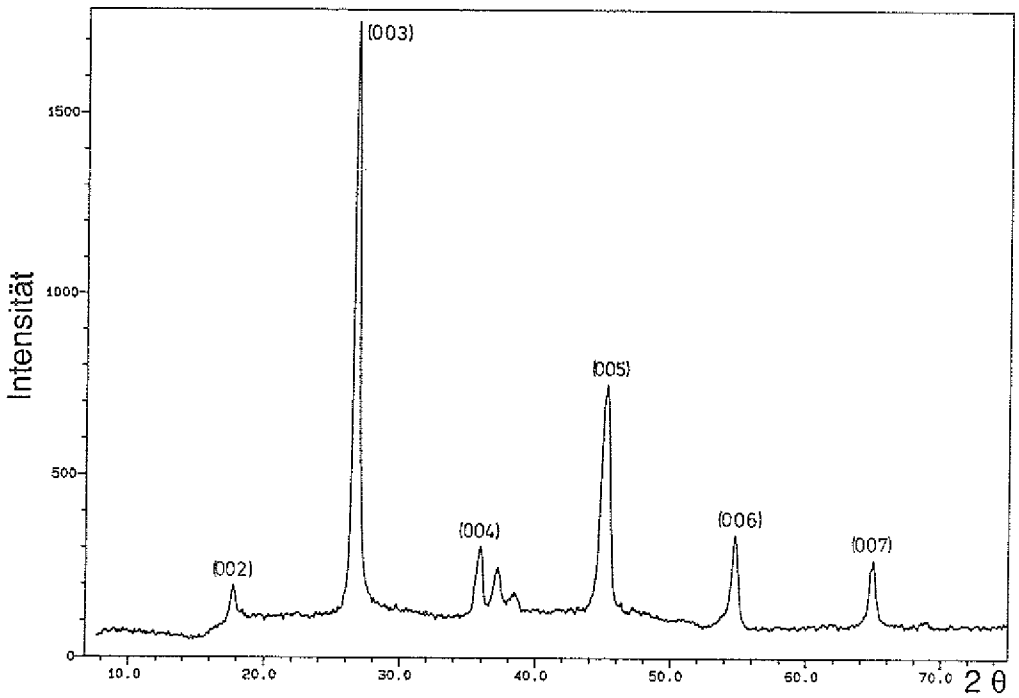


Abb. 5.29: Röntgendiffraktogramm eines bei niedriger Temperatur auf $CoSi_2$/Si(001) abgeschiedenen YBaCuO-Films

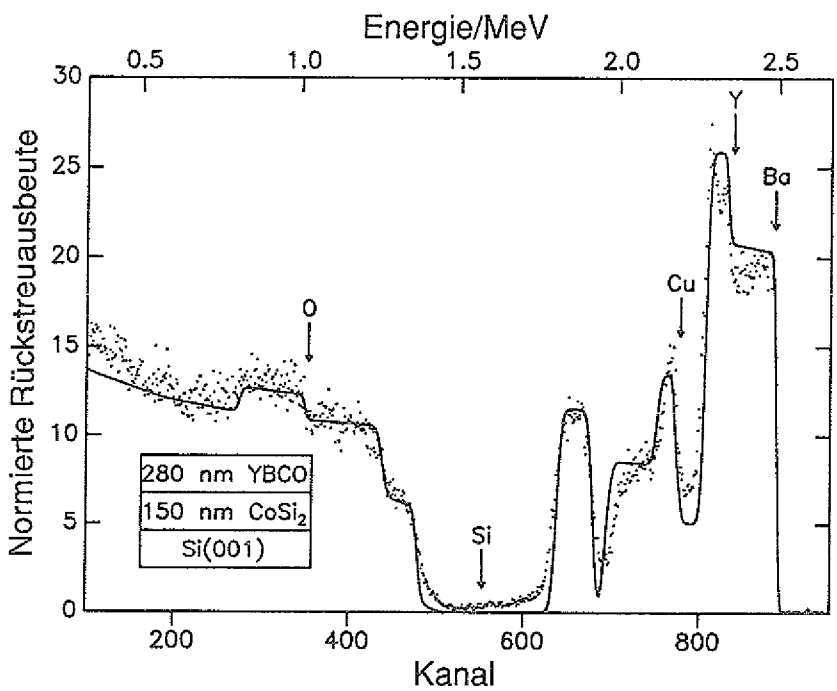


Abb. 5.30: RBS-Spektrum eines bei niedriger Temperatur auf $CoSi_2$/Si(001) abgeschiedenen YBaCuO-Films, aufgenommen mit 2.8 MeV He^{++}. Die durchgezogene Linie stellt das berechnete Spektrum dar.

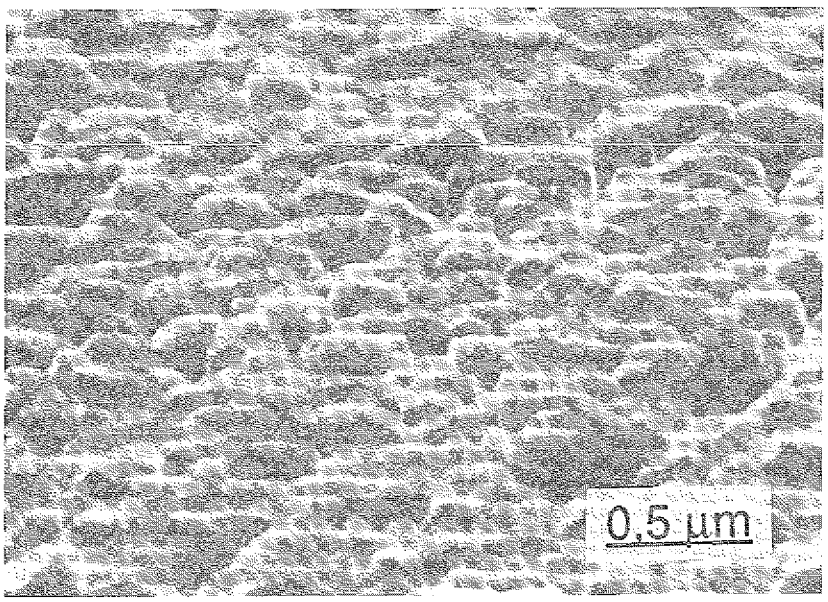


Abb. 5.31: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines bei niedriger Temperatur auf $CoSi_2$/Si(001) abgeschiedenen YBaCuO-Films

ein Aufrauhen der Probenoberfläche und einsetzende chemische Reaktionen schließen lassen. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme in Abb. 5.31 weist in dieselbe Richtung. Auch wenn also erste Erfolge zu verzeichnen sind, erweist sich das $CoSi_2$ insgesamt gegenüber dem YBaCuO als deutlich weniger stabil als die Pufferschichten aus YSZ und ZrO_2. Bezeichnenderweise erreichten Luo et al. eine Übergangstemperatur von 85 K auch erst bei einer Dicke des Supraleiters von mehr als 700 nm /2.39/. Ebenso ist die problematische Cu-Diffusion bei der Verwendung des Silizids deutlich stärker. Beide Probleme lassen sich nur durch eine weitere Senkung der Prozeßtemperaturen bekämpfen. Auf der anderen Seite verschwinden dann aber auch die Vorzugsorientierung des YBaCuO-Films und seine supraleitenden Eigenschaften. Die erfolgreiche Verwendung von $CoSi_2$-Zwischenschichten setzt also die Entwicklung von YBaCuO-Depositionsverfahren voraus, die schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, also unterhalb von 600°C, hochwertige Supraleiterfilme liefern.

5.6 Untersuchung weiterer potentieller Pufferschichtsysteme

Über die Experimente mit Zwischenschichten aus YSZ, ZrO_2 und $CoSi_2$ hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Schichtsysteme auf ihre Eignung als Diffusionsbarrieren zwischen YBaCuO und Silizium hin untersucht. Die Wahl fiel dabei auf die mit der Halbleitertechnik kompatiblen Materialien BaF_2 und TiN /5.5/.

Ausschlaggebend für die Wahl des BaF_2 war, daß ein Kontakt von YBaCuO mit fremden Metallatomen vermieden würde, deren Eindiffusion in der Regel die supraleitenden Eigenschaften verschlechtert /2.1/. Schädliche Reaktionen von Fluor mit YBaCuO sind ebenfalls nicht bekannt. Vielmehr weisen YBaCuO-Filme, die unter Verwendung von BaF_2 hergestellt werden, häufig sehr gute elektrische Eigenschaften auf /5.6/. Die Eignung von BaF_2 als Substratmaterial hatten Madakson et al. gezeigt, die auf BaF_2-Einkristallen einen 1 µm dicken YBaCuO-Film mit einer Übergangstemperatur von 88 K abschieden /2.1/.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten BaF_2-Filme wurden durch thermisches Verdampfen eines BaF_2-Klumpens aus einem Wolfram-Schiffchen bei einem Vakuum von 10^{-6} mbar hergestellt. Als Substrate dienten wiederum (001)-orientierte Siliziumwafer. Die Filmdicken variierten zwischen 100 und 600 nm. Beim Glühen der Proben an Luft bei 780°C, was in etwa der Depositionstemperatur des YBaCuO entspricht, erwies sich das BaF_2 jedoch als wenig oxidationsbeständig. Ein 110 nm dicker Film wandelte sich innerhalb von 10 Minuten vollständig in Ba_2SiO_4 um. Bei einem 520 nm dicken Film, mit dem ein Blindversuch in der Laserablationskammer durchgeführt worden war, wurde diese Reaktion nur an der Grenzfläche zum Substrat beobachtet, während die Oberfläche hinreichend stabil war. YBaCuO -Filme von etwa 200 nm Schichtdicke, die auf solchen dicken BaF_2-Schichten abgeschieden wurden, waren jedoch nicht supraleitend. Das RBS-Spektrum einer solchen Probe zeigt Abb. 5.32. Wegen der niedrigen Ionenenergie treten im Spektrum nur die Signale der schweren Elemente auf. Die verwaschenen Signalflanken und insbesondere das Fehlen der charakteristischen Struktur zwischen Kanal 600 und 700 im Vergleich zum berechneten Spektrum lassen auf eine ausgeprägte Reaktion zwischen YBaCuO und BaF_2 schließen. Die Zwischenschicht wird dabei vermutlich vollständig aufgebraucht, so daß sie ihre Barrierenfunktion nicht wahrnehmen kann. Wie gravierend dieses Problem ist, mag man daraus ermessen, daß Singh et al. selbst an einem 2,5 µm dicken YBaCuO-Film nur eine Übergangstemperatur von 75 K ermittelten /2.44/.

Das metallisch leitfähige TiN wird häufig als Diffusionsbarriere bei der Halbleitermetallisierung eingesetzt. Insbesondere ist die Struktur W/TiN/Si im Vakuum bis zu Temperaturen von 900°C stabil /5.7/. Dies läßt eine Kombination aus einem Edelmetallfilm und TiN als einen möglicherweise aussichtsreichen Kandidaten für eine elektrisch leitfähige Pufferschicht zwischen Silizium und YBaCuO erscheinen. Dem Edelmetall fiele dabei eine dreifa-

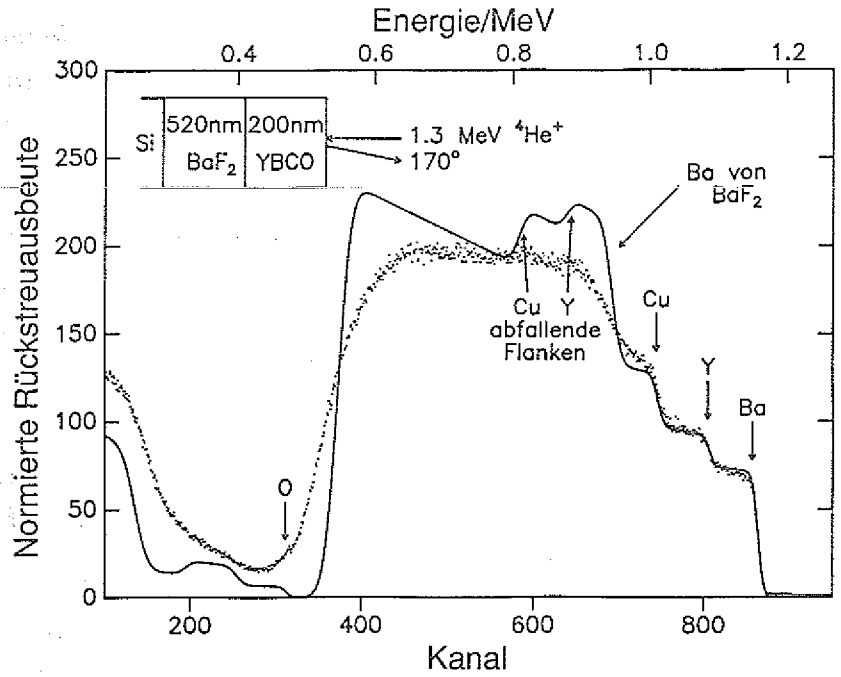


Abb. 5.32: RBS-Spektrum eines auf BaF_2/Si(001) abgeschiedenen YBaCuO-Films im Vergleich zum berechneten Spektrum (durchgezogene Linie)

che Aufgabe zu. Es müßte zunächst den stark oxidierenden Bedingungen während der YBaCuO-Abscheidung widerstehen und weiterhin das darunter liegende TiN vor Oxidation schützen. Darüberhinaus sollte es als nicht-reaktive Barriere gegenüber dem YBaCuO wirken. So wurde z. B. für Au und Ag nachgewiesen, daß sie keine schädlichen Reaktionen mit YBaCuO eingehen /5.9/.

Für die Untersuchungen wurden 150 nm dicke TiN-Filme auf Si(001)-Substraten verwendet, die durch reaktives Sputtern eines reinen Ti-Targets in einer Ar-5%N_2-Mischung bei einem Druck von 8 x 10^{-3} mbar hergestellt worden waren. Darauf wurden durch Elektronenstrahlverdampfen bei einem Druck von 10^{-7} mbar Metallfilme von etwa 100 nm Dicke aus Pt, Au, Ir oder W bzw. Doppelschichten aus Au/W oder Au/Ir abgeschieden. Anschließend wurden die Proben 10 Minuten lang bei 780°C an Luft geglüht, um ihre Oxidationsbeständigkeit zu testen. Danach ließ ein deutliches Aufrauhen der Oberfläche bereits auf ausgeprägte chemische Reaktionen schließen. Abb. 5.32 zeigt im Vergleich die RBS-Spektren einer Pt/TiN/Si-Struktur vor und nach dem Glühen. Auffallend ist die Absenkung und Verbreiterung des Ti-Signals nach dem Glühen, die auf eine Umwandlung von TiN in TiO_2 hinweist. Ähnliches wurde auch für die anderen untersuchten Metallschichten beob-

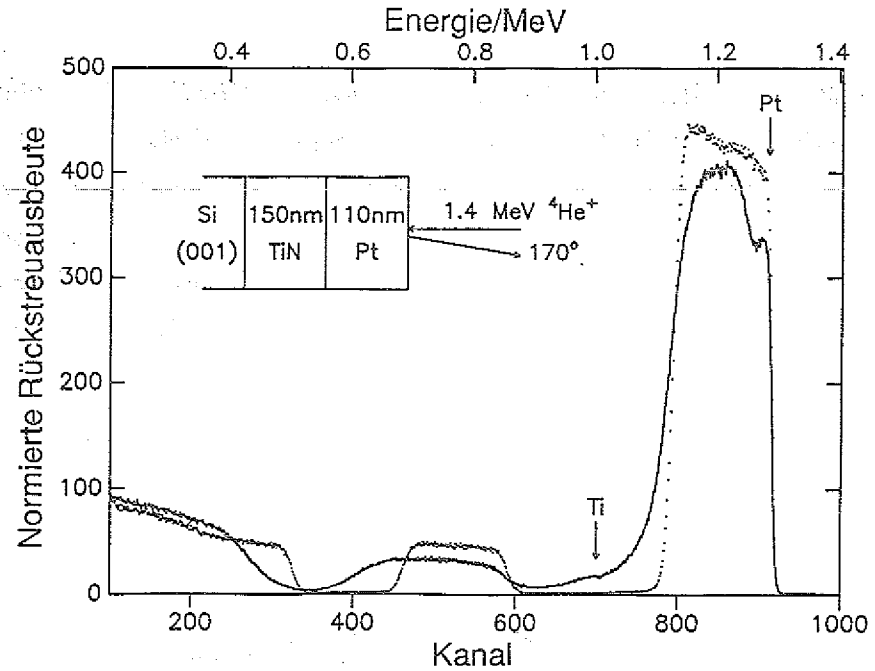


Abb. 5.33: RBS-Spektren einer Pt/TiN-Doppelschicht auf Si(001) vor (Punkte) und nach (durchgezogene Linie) dem Glühen an Luft

achtet. Offensichtlich ist die dünne Edelmetallschicht als Barriere gegen die Sauerstoffdiffusion nicht ausreichend. Die hohe Affinität des Titan gegenüber dem Sauerstoff bewirkt dann die sofortige Oxidation. Eine kombinierte Barriere aus Edelmetallfilm und TiN erwies sich somit als nicht hinreichend oxidationsbeständig.

6. Diskussion

In diesem Kapitel werden die in dem System YBaCuO/YSZ/Si(001) bzw. YBaCuO/ZrO_2/Si(001) beobachteten Epitaxiephänomene abschließend diskutiert. Bei dem Wachstum von YSZ und ZrO_2 auf Si(001) einerseits überrascht angesichts der natürlichen SiO_2-Schicht des Wafers die Präzision der "Informationsübertragung" zwischen Film und Substrat. Beim YBaCuO-Wachstum andererseits fällt - weitgehend unabhängig vom Substratmaterial - die Vorzugsorientierung der c-Achse senkrecht zur Oberfläche auf. Hier stellt sich die Frage nach dem genauen Zusammenhang zwischen der Strukturinformation der Unterlage und der Kristallqualität des YBaCuO-Films.

6.1 Heteroepitaktisches Wachstum von Yttria-stabilisierten und nicht-stabilisierten ZrO_2-Filmen auf Si(001)-Substraten

Eine der faszinierendsten Beobachtungen der vorliegenden Arbeit ist sicherlich das heteroepitaktische Wachstum von kubischen YSZ- und monoklinen ZrO_2-Filmen auf mit natürlichem Oxid belegten Si(001)-Substraten. Dies ist um so überraschender, als eine 2 nm dicke natürliche Oxidschicht auf einem Si(001)-Wafer die Rekristallisation einer aufgedampften, amorphen Siliziumschicht mittels Festkörperepitaxie verhindert /6.1/. Die Rekristallisation setzt erst ein, wenn der Sauerstoff durch Beschuß mit Kr-Ionen verlagert wird, so daß seine Konzentration an der Grenzfläche unter einen bestimmten kritischen Wert sinkt /6.2/. Das epitaktische Wachstum fremder Materialien sollte unter diesen Bedingungen aussichtslos erscheinen, da sie noch stärker auf eine präzise "Epitaxieinformation" des Substrats angewiesen sind, insbesondere dann, wenn sie wie das YSZ eine relativ große Gitterfehlanpassung oder wie das ZrO_2 als weiteres Handicap eine etwas unpassende Kristallstruktur mitbringen.

Somit liegt die Vermutung nahe, daß die natürliche Oxidschicht des Wafers vor oder bei Beginn des Filmwachstums unbeabsichtigt entfernt wird. Die gute Homogenität der aufgedampften Filme sowie die zumindest bei den YSZ-Filmen weitgehend perfekte Oberfläche lassen dabei eine großflächige Entfernung des natürlichen Oxids vermuten. Die im Transmissionselektronenmikroskop sichtbare SiO_2-Schicht an der Grenzfläche (s. Abb. 5.4 a) wäre dann während des Aufdampfens nachgewachsen. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Fenner, Fork et al. überein, die trotz aufwendiger Waferreinigung ebenfalls eine SiO_2-Schicht an der Grenzfläche nachwiesen /6.3/. In dieselbe Richtung weisen auch Ergebnisse von Fukumoto et al. Beim nachträglichen Glühen ihrer Proben in Sauerstoff bei 800°C wuchs innerhalb von 5 Stunden eine 10 nm dicke SiO_2-Schicht an der Grenzfläche

zwischen YSZ-Film und Substrat. Die Kristallinität des Films wurde dabei sogar verbessert /6.4/.

Bei der Suche nach dem unbeabsichtigten Reinigungsschritt erscheint die rein thermische Zersetzung von SiO_2 durch Reaktion mit Si zu leicht flüchtigem SiO unwahrscheinlich. Im vorliegenden Fall erfolgte das Aufheizen der Substrate bei einem Druck von typisch einigen 10^{-6} mbar. Beim Überschreiten einer Substrattemperatur von 800°C wurde ein Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 2 x 10^{-4} mbar eingelassen, der während der Deposition bei 880°C beibehalten wurde. Unter diesen Bedingungen ist der SiO_2-Film noch stabil. Die Zersetzung beginnt erst bei deutlich höheren Substrattemperaturen oder niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken /6.5/.

Das Entfernen der SiO_2-Schicht erfolgt also vermutlich erst beim Auftreffen des Aufdampfmaterials. So ergaben Untersuchungen von Liehr et al., daß die Zersetzung von SiO_2 durch geringe Mengen metallischer Fremdatome stark beschleunigt wird. Insbesondere erfolgt eine großflächige Entfernung des Oxids, wenn das Metall nicht nur katalytisch wirkt, sondern wie z. B. Al, Mg und Ti eine chemische Reaktion mit dem SiO_2 eingeht /6.6/. Pretorius et al. fanden heraus, daß dies im allgemeinen der Fall ist bei Metallen mit geringer Elektronegativität, beispielsweise Hf, Nb, Ti, V und Zr. Bei der Reaktion zwischen Zr und SiO_2 entstand ZrO_2 sowie eine dünne Silizidschicht /6.7/. Bei unseren Experimenten wurde eine derartige Silizidbildung in geringem Umfang beobachtet, als die Filme noch nicht unter einem Sauerstoffpartialdruck aufgedampft wurden. Wir erreichten unter diesen Bedingungen kein epitaktisches Wachstum. Vor diesem Hintergrund erscheint es wahrscheinlich, daß die SiO_2-Schicht durch Reaktion mit geringen Mengen von Zr oder ZrO zersetzt wird.

Für das Auftreten des nicht vollständig oxidierten Zr sehen wir zwei mögliche Erklärungen. Denkbar wäre, daß trotz des Sauerstoffpartialdrucks nicht alles Zr bzw. ZrO, das beim Aufschmelzen der Tablette entsteht, vor dem Auftreffen auf das Substrat oxidiert wird. Eine andere Möglichkeit ist die Zerlegung von ZrO_2-Molekülen beim Aufprall auf das Substrat. Nach der Entfernung des Oxids können dann die ersten Lagen des YSZ- bzw. ZrO_2-Films die "Epitaxieinformation" des Substrats übernehmen. Sobald kein reduzierendes Zr oder ZrO mehr zum Interface gelangt, setzt die Oxidation des Siliziums aufgrund von Sauerstoffdiffusion wieder ein. Für das weitere Wachstum des Films ist dies von untergeordneter Bedeutung, da die Information bereits übertragen wurde. Unter diesen Umständen wäre also der Erfolg unseres Verfahrens durch das günstige Zusammenspielen von vier Faktoren bedingt: die Zersetzungsrate des ZrO_2, den Sauerstoffpartialdruck, die Aufdampfrate und die Dicke des natürlichen Oxids.

Unsere Untersuchungen zeigen weiterhin, daß dünne YSZ-Filme verspannt aufwachsen. Dieses Phänomen wurde auch von Fukumoto et al. festgestellt und im Detail untersucht. Sie

beobachteten eine Winkelabweichung von 0.24° zwischen den [011]-Kanälen von Film und Substrat bei einem 30 nm dicken YSZ-Film, was recht gut mit dem von uns an einem 20 nm dicken Film gemessenen Wert von ca. 0.3° übereinstimmt. Pseudomorphes Wachstum des Films, bei dem das YSZ parallel zur Oberfläche den um 6 % größeren Gitterparameter des Siliziums annähme, kann ausgeschlossen werden. In diesem Fall wäre die Kontraktion des Gitterparameters senkrecht zur Oberfläche so groß, daß die Winkeldifferenz zwischen den [011]-Kanälen mehr als 2° betrüge. Der Spannungszustand des Films ist vielmehr durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung von YSZ (11.4×10^{-6} /K) und Si (3.8×10^{-6} /K) bedingt. Das YSZ wächst bei hohen Substrattemperaturen zunächst unverspannt auf und gerät dann beim Abkühlen unter Zugspannung, da es sich stärker zusammenzieht als das Substrat, das aufgrund seiner Dicke das Ausdehnungsverhalten der Probe dominiert /6.4/. Für das nachfolgende YBaCuO-Wachstum ist dieses Verhalten vermutlich nur von untergeordneter Bedeutung, da bei der Wachstumstemperatur des YBaCuO der YSZ-Film praktisch wieder spannungsfrei ist.

6.2 *Heteroepitaktisches Wachstum von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ auf Si(001) mit Pufferschichten aus Yttria-stabilisiertem und nicht-stabilisiertem ZrO_2*

Die vorliegende Arbeit zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fork et al. /1.24/, daß YBaCuO-Filme mit sehr guter Kristallqualität und sehr guten elektrischen Eigenschaften bei Verwendung von Diffusionsbarrieren aus YSZ auch auf Siliziumsubstraten abgeschieden werden können. Eine Barrierendicke von 14 nm erweist sich dabei als völlig ausreichend. Die Supraleiterfilme erreichen Minimum-Yield-Werte von 12 % und kritische Stromdichten im Bereich von 10^6 A/cm^2 bei 77 K auf gut kristallinen Pufferschichten. Aufgrund der großen Gitterfehlanpassung zwischen Pufferschicht und Supraleiter sowie aufgrund des großen Unterschiedes zwischen YBaCuO und Silizium in der thermischen Ausdehnung sind diese Werte geringfügig schlechter als auf gitterangepaßten Substraten wie $SrTiO_3$.

Die parallel zur Oberfläche liegenden a,b-Achsen des YBaCuO sind um 45° gegen die entsprechenden Achsen des YSZ verdreht. Tietz et al. zeigten, daß diese Konfiguration, wie in Abb. 6.1 dargestellt, die beste Anpassung der Sauerstoffuntergitter von YSZ und YBaCuO ermöglicht /2.16/. Diese Autoren untersuchten YBaCuO-Filme auf YSZ-Einkristallen. Genau wie wir beobachteten auch sie eine Reaktionsschicht am Interface, die vermutlich aus $BaZrO_3$ bestand. Die gute Kristallinität der Supraleiterfilme spricht unserer Meinung nach

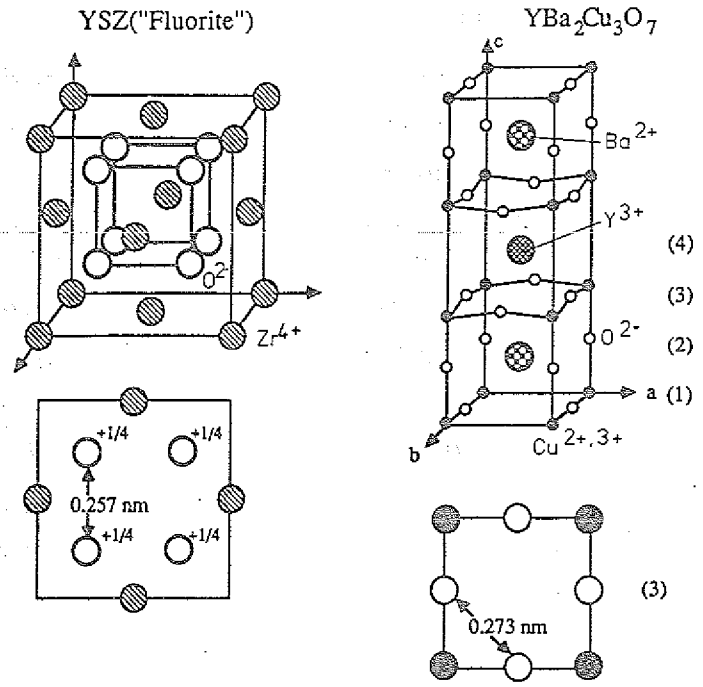


Abb. 6.1: Kristallstruktur von YSZ und YBaCuO und die Atomanordnung in den jeweiligen für die Epitaxie verantwortlichen (00l)-Ebenen /2.16/

dafür, daß diese Reaktionsschicht erst allmählich im Laufe der YBaCuO-Abscheidung entsteht. Die ersten Lagen des wachsenden Films haben dann bereits die "Epitaxieinformation" des YSZ übernommen, so daß die Grundlage für das weitere Filmwachstum sichergestellt ist.

Der Zusammenhang zwischen der Kristallqualität von YSZ- und YBaCuO-Film in Abb. 5.15 deutet auf eine ausgesprochene Selbstordnungstendenz des Supraleiters hin, denn oberhalb eines Minimum-Yields des YSZ von ca. 30 % weist das YBaCuO einen deutlich niedrigeren Minimum-Yield auf als die Pufferschicht. Dies steht in einem gewissen Gegensatz zu Messungen von Li et al. an Filmen auf $SrTiO_3$. Mit schlechter werdendem Minimum-Yield des Substrats von 2 % über 9 % bis zu 22 % beobachteten sie eine Zunahme des Minimum-Yields des YBaCuO von 15 % über 33 % auf 43 % /6.8/. In der vorliegenden Arbeit erreichen wir den Wert von 43 % bereits mit YBaCuO-Filmen auf einer YSZ-Pufferschicht mit nur 90 % Minimum-Yield! Die gute Gitteranpassung des $SrTiO_3$ ist also nur solange von Vorteil, wie das Substrat gut einkristallin, d. h. die "Epitaxieinformation" großflächig dieselbe ist. Andernfalls bewirkt die Fülle lokal sehr präziser, aber über große Entfernungen widersprüchlicher Information, daß "das YBaCuO aus dem Konzept kommt". Im Falle des YSZ hingegen ist die "Epitaxieinformation" von vornherein weniger präzis und zwingend,

dafür aber wirken sich Fehler weniger aus.

Den vergleichsweise geringen "Informationsbedarf" des YBaCuO zeigt der Vergleich des Wachstums auf einer amorphen und einer schlecht epitaktischen Pufferschicht mit einem Minimum-Yield von 90 %. Im ersten Fall ist zwar die c-Achse senkrecht zum Substrat ausgerichtet (χ_{min} = 70 %, Rockingkurvenbreite 2.3°), die parallel zur Oberfläche liegenden a,b-Achsen sind jedoch regellos verteilt. Die relativ unpräzise zusätzliche Information der schlecht epitaktischen Schicht verbessert das YBaCuO-Wachstum erheblich. Die a,b-Achsen werden eindeutig fixiert, wodurch sich auch die Ausrichtung der c-Achse verbessert (χ_{min} = 42 %, Rockingkurvenbreite 1.3°). Offensichtlich ist also die Orientierung des YBaCuO in der Ebene relativ leicht zu beeinflussen. Dies wurde auch von Moeckly et al. beobachtet. Durch Temperaturbehandlung erzeugten sie Oberflächenstufen auf MgO(001)-Substraten, was dazu führte, daß der YBaCuO-Film vollständig unverdreht aufwuchs, im Gegensatz zu einer Mischung aus unverdrehten und um 45° verdrehten Bereichen auf konventionellen MgO(001)-Substraten /6.9/.

Die Untersuchung des YBaCuO-Wachstums auf epitaktischen, monoklinen ZrO_2-Pufferschichten weist auf die Bedeutung der Oberflächenstruktur der Unterlage hin. Aufgrund der in Kap. 5.2 aufgezeigten Epitaxiebeziehungen ist die Oberfläche der ZrO_2-Filme deutlich rauher als die der YSZ-Filme, während die geometrischen Verhältnisse in der Ebene weitgehend dieselben sind. Die Rauhigkeit behindert das zweidimensionale Wachstum des YBaCuO und wirkt somit seiner Selbstordnungstendenz entgegen. Eine vergleichsweise schlechte Ausrichtung der c-Achse ist die Folge. Ein Minimum-Yield von 60 % und eine Rockingkurvenbreite von 2.4° sind vergleichbar mit Werten von Filmen auf amorphen YSZ-Zwischenschichten, obwohl im Falle des ZrO_2 die Ausrichtung der a,b-Achsen gewährleistet ist. Auch Basu et al. wiesen auf die besondere Bedeutung einer glatten Oberfläche für das Filmwachstum hin /6.10/.

Insgesamt erinnert das Wachstumsverhalten des YBaCuO damit an das Prinzip einer recht stabilen Mustererkennung. Schon rudimentäre geometrische Informationen reichen aus, um dem Supraleiterfilm ein erhebliches Maß an Ordnung aufzuprägen. Eine unerläßliche Vorbedingung ist dabei eine vollkommen glatte Substrat- bzw. Pufferschichtoberfläche. Sie läßt dem zweidimensionalen Wachstum des YBaCuO freie Bahn und ist die Grundvoraussetzung für die Ausrichtung der c-Achse senkrecht zum Substrat. Relativ wenig Information wird darüberhinaus benötigt, um die Lage der a,b-Achsen in der Oberfläche zu fixieren. Die volle Information der gitterangepaßten Substrate wird schließlich nur für das Wachstum von Filmen höchster Pefektion benötigt.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Wachstum des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBaCuO) auf Si(001)-Substraten untersucht. Epitaktische Zwischenschichten aus reinem und Yttria-stabilisiertem ZrO_2 ($[Y_2O_3]_{0.06}$ $[ZrO_2]_{0.94}$ = YSZ) sowie aus $CoSi_2$ verhinderten dabei weitgehend die Interdiffusion und chemische Reaktion von Supraleiterfilm und Substrat trotz der notwendigen hohen Depositionstemperaturen des YBaCuO von 600 bis 800°C.

Die ZrO_2- und YSZ-Filme wurden durch Elektronenstrahlverdampfen der entsprechenden Oxide unter einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 2 x 10^{-4} mbar hergestellt. Schichten, die bei nominellen Substrattemperaturen von 870 bis 890°C abgeschieden wurden, weisen mit Channeling-Minimum-Yield-Werten von 7 bzw. 6 % eine hervorragende Kristallqualität auf. Das YSZ ist dabei kubisch, während das reine ZrO_2 eine im Vergleich dazu leicht verzerrte, monokline Struktur annimmt, die eine größere Rauhigkeit der Filmoberfläche zur Folge hat. In beiden Fällen sind die in der Oberfläche liegenden Achsen des Films im wesentlichen parallel zu den [100]- bzw. [010]-Richtungen des Siliziums. Die gute Epitaxie überrascht angesichts der Tatsache, daß auf eine gezielte Reinigung der Wafer zur Entfernung der natürlichen amorphen SiO_2-Schicht verzichtet wurde. Die Zersetzung des Oxids erfolgte vermutlich zu Beginn des Beschichtungsvorgangs "automatisch" durch eine chemische Reaktion mit geringen Mengen von metallischem Zr oder unvollständig oxidiertem ZrO.

Die Abscheidung von YBaCuO auf diesen Zwischenschichten erfolgte in der Regel mittels Laserablation bei Temperaturen von etwa 730°C. Der Supraleiter weist dabei auf gut epitaktischen YSZ-Filmen eine sehr gute Kristallqualität und sehr gute elektrische Eigenschaften auf, die sich in Channeling-Minimum-Yield-Werten von 12 %, Temperaturen von 86 bis 89 K für das vollständige Verschwinden des elektrischen Widerstandes und kritischen Stromdichten von 10^6 A/cm^2 bei 77 K widerspiegeln. Eine Dicke der YSZ-Schicht von 14 nm erweist sich dabei als völlig ausreichend. Dies ist die bisher geringste Barrierendicke, die erfolgreich bei der Abscheidung von YBaCuO auf Silizium eingesetzt wurde. Im Hinblick auf spätere Bauelementanwendungen könnte sich eine geringfügige Cu-Diffusion durch die Barriere hindurch als problematisch erweisen. Sie wurde unabhängig von der Barrierendikke hauptsächlich bei Proben beobachtet, die während der YBaCuO-Abscheidung besonders hohen Temperaturen ausgesetzt waren.

Das YBaCuO wächst mit der c-Achse senkrecht zur Oberfläche. Die in der Ebene liegenden a,b-Achsen sind um 45° gegen die [100]- bzw. [010]-Richtungen des YSZ gedreht. Auch

auf Pufferschichten von schlechter Kristallqualität, die nur einen Minimum-Yield von 90 % zeigen, weisen die YBaCuO-Filme ein hohes Maß an Ordnung auf. Der Minimum-Yield des Supraleiters liegt in diesem Fall bei 42 %, die a,b-Achsen sind immer noch ausgerichtet. Selbst auf einer amorphen Zwischenschicht bleibt die Vorzugsorientierung der c-Achse erhalten, was sich in einem Minimum-Yield von 70 % widerspiegelt. Die Orientierung der a,b-Achsen ist in diesem Fall aber völlig regellos. Auf der anderen Seite gewährleisten gut epitaktische ZrO_2-Schichten zwar die Fixierung der a,b-Achsen ähnlich wie auf epitaktischen YSZ-Filmen. Die rauhere Oberfläche behindert aber die Ausrichtung der c-Achse, was sich in einem vergleichsweise schlechten Minimum-Yield von 60 % ausdrückt. Eine glatte Substratoberfläche ergibt "die senkrechte Komponente der Epitaxieinformation" und ist für das geordnete Wachstum von YBaCuO mindestens ebenso wichtig wie die Information über die Orientierung in der Ebene, die man analog als "die parallelen Komponenten" bezeichnen könnte.

Erste Versuche zur YBaCuO-Abscheidung auf epitaktischen, mittels Hochdosisionenimplantation hergestellten $CoSi_2$-Schichten zeigen erfolgversprechende Ansätze für eine elektrisch leitfähige Barriere zwischen YBaCuO und Silizium. So ist die Oxidationsbeständigkeit des $CoSi_2$ in der agressiven Sauerstoffatmosphäre während der YBaCuO-Deposition gewährleistet. Gegenüber dem Supraleiter selbst ist es chemisch jedoch deutlich weniger stabil als das YSZ bzw. ZrO_2. Auch ist die Cu-Diffusion wesentlich stärker ausgeprägt. An einem 280 nm dicken YBaCuO-Film wurde daher das vollständige Verschwinden des elektrischen Widerstandes erst bei 65 K beobachtet.

Zwischenschichten aus BaF_2 zeigten eine noch stärkere Reaktion mit dem Supraleitermaterial, so daß die abgeschiedenen YBaCuO-Filme isolierend waren. Eine kombinierte Barriere aus elektrisch leitfähigem TiN und einem Edelmetall als Deckschicht erwies sich als zu wenig oxidationsbeständig für die YBaCuO-Deposition.

Insgesamt zeigt die vorliegende Arbeit, daß die Abscheidung hochwertiger YBaCuO-Filme auf Silizium mittels Pufferschichten aus YSZ möglich ist. Sie unterstreicht aber gleichzeitig die herausragende Stellung, die dieses Barrierenmaterrial aufgrund seiner chemischen Stabilität bei hohen Temperaturen einnimmt. Weiterhin lassen die vorliegenden Untersuchungen eine ausgeprägte Selbstordnungstendenz des YBaCuO erkennen, die möglicherweise eine gewisse Lockerung der Epitaxieanforderungen an das Substrat zuläßt. Der Einsatz alternativer, unter technologischen Gesichtspunkten interessanter Barrierenmaterialien wie $CoSi_2$ erfordert YBaCuO-Depositionsverfahren, die hochwertige Filme bei deutlich niedrigeren Prozeßtemperaturen abscheiden. Dadurch ließe sich möglicherweise auch die im Hinblick auf Bauelementanwendungen problematische Cu-Diffusion unterdrücken. Neben der Verfahrensentwicklung erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt die systematische Untersuchung

dieses Diffusionsphänomens sowie des Zusammenhangs zwischen Kristallqualität und elektrischen Eigenschaften des Supraleiters wünschenswert.

Die Zeit der enormen Erfolge und des raschen Fortschritts auf dem Gebiet der Hochtemperatursupraleitung wird zur Zeit abgelöst von einer Phase der Konsolidierung und Vertiefung des Verständnisses. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß noch viele überraschende Details zu entdecken sind. Es sind diese Details, die die Brücke aus dem Forschungslabor hinüber zur technischen und kommerziellen Anwendung schlagen werden.

8. Literatur

/1.1/ J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986)

/1.2/ M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. T. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)

/1.3/ H. Maeda, Y. Tanaka, M . Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988)

/1.4/ P. Haldar, K. Chen, B. Maheswaran, A. Roig-Janicki, N. K. Jaggi, R. S. Markiewicz, B. C. Giessen, Science 241, 1198 (1988)

/1.5/ L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, P. H. Mor, J. Bechthold, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, Nature 332, 623 (1988)

/1.6/ R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, Nature 329, 423 (1987)

/1.7/ D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, Phys. Rev. B 41, 4038 (1990)

/1.8/ R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, Phys. Rev. B 36, 5731 (1987)

/1.9/ H. Itozaki, S. Tanaka, K. Harada, K. Higaki, N. Fujimori, S. Yazu, 5 th International Workshop on Future Electron Devices, High-Temperature Superconducting Electron Devices (FED Hi Tc Sc-ED WORKSHOP), June 2-4, 1988, Miyagi Zao, S. 149

/1.10/ U. Poppe, P. Prieto, J. Schubert, H. Soltner, K. Urban, Solid State Commun. 71, 569 (1989)

/1.11/ Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki, K. Moriwaki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1248 (1987)

/1.12/ T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L91 (1988)

/1.13/ F. Baudenbacher, H. Karl, P. Berberich, H. Kinder, J. Less-Common Metals 164 & 165, 269 (1990)

/1.14/ U. Poppe, J. Schubert, R. R. Arons, W. Evers, C. H. Freiburg, W. Reichert, K. Schmidt, W. Sybertz, K. Urban, Solid State Commun. 66, 661 (1988)

/1.15/ X. X. Xi, G. Linker, O. Meyer, E. Nold, B. Obst, F. Ratzel, R. Smithey, B. Strehlau, F. Weschenfelder, J. Geerk, Z. Phys. B 74, 13 (1989)

/1.16/ A. Inam, M. S. Hedge, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Taracson, J. B. Wachtman, Appl. Phys. Lett. 53, 908 (1988)

/1.17/ J. Fröhlingsdorf, W. Zander, B. Stritzker, Solid State Commun. 67, 965 (1988)

/1.18/ B. Roas, L. Schultz, G. Endres, Appl. Phys. Lett. 53, 1557 (1988)

/1.19/ G. Koren, A. Gupta, R. J. Baseman, Appl. Phys. Lett. 54, 1920 (1989)

/1.20/ Yong-Fen Hsieh, M. P. Siegal, R. Hull, J. M. Phillips, Appl. Phys. Lett. 57, 2268 (1990)

/1.21/ Q. Li, O. Meyer, X. X. Xi, J. Geerk, G. Linker, Appl. Phys. Lett. 55, 310 (1989)

/1.22/ Q. Li, O. Meyer, X. X. Xi, J. Geerk, G. Linker, Appl. Phys. Lett. 55, 1792 (1989)

/1.23/ A. Mogro-Campero, B. D. Hunt, L. G. Turner, M. C. Burrell, W. E. Balz, Appl. Phys. Lett. 52, 584 (1988)

/1.24/ D. K. Fork, D. B. Fenner, R. W. Barton, J. M. Phillips, G. A. N. Connell, J. B. Boyce, T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 57, 1161 (1990)

/1.25/ M. Morita, H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, M. Ichihara, J. Appl. Phys. 58, 2407 (1985)

/1.26/ H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1404 (1988)

/1.27/ D. P. Norton, D. H. Lowndes, J. D. Budai, D. K. Christen, E. C. Jones, J. W. McCamy, T. D. Ketcham, D. St. Julien, K. W. Lay, J. E. Tkaczyk, J. Appl. Phys. 68, 223 (1990)

/2.1/ P. Madakson, J. J. Cuomo, D. S. Yee, R. A. Roy, G. Scilla, J. Appl. Phys. 63, 2046 (1988)

/2.2/ T. Venkatesan, C. C. Chang, D. Dijkkamp, S. B. Ogale, E. W. Chase, L. A. Farrow, D. M. Hwang, P. F. Miceli, S. A. Schwarz, J. M. Taracson, J. Appl. Phys. 63, 4591 (1988)

/2.3/ Q. Li, F. Weschenfelder, O. Meyer, X. X. Xi, G. Linker, J. Geerk, J. Less-Common Metals 151, 295 (1989)

/2.4/ M. G. Norton, S. R. Summerfelt, C. B. Carter, Appl. Phys. Lett. 56, 2246 (1990)

/2.5/ C. H. Chen, J. Kwo, M. Hong, Appl. Phys. Lett. 52, 841 (1988)

/2.6/ O. Meyer, J. Geerk, Q. Li, G. Linker, X. X. Xi, Nucl. Instr. Meth. B45, 483 (1990)

/2.7/ Y. Bando, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, T. Takada, K. Kamigaki, H. Terauchi, Thin Solid Films 181, 147 (1989)

/2.8/ D. M. Hwang, T. Venkatesan, C. C. Chang, L. Nazar, X. D. Wu, A. Inam, M. S. Hedge, Appl. Phys. Lett. 54, 1702 (1989)

/2.9/ C. W. Nieh, L. Anthony, J. Y. Josefowicz, F. G. Krajenbrink, Appl. Phys. Lett. 56, 2138 (1990)

/2.10/ C. B. Eom, A. F. Marshall, S. S. Laderman, R. D. Jacowitz, T. H. Geballe, Science 249, 1549 (1990)

/2.11/ R. Ramesh, C. C. Chang, T. S. Ravi, D. M. Hwang, A. Inam, X. X. Xi, Q. Li, X. D. Wu, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 57, 1064 (1990)

/2.12/ T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, Appl. Phys. Lett. 53, 2232 (1988)

/2.13/ R. Ramesh, D. Hwang, T. S. Ravi, A. Inam, J. B. Barner, L. Nazar, S. W. Chan, C. Y. Chen, B. Dutta, T. Venkatesan, X. D. Wu, Appl. Phys. Lett. 56, 2243 (1990)

/2.14/ D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, S. W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, Appl. Phys. Lett. 57, 1690 (1990)

/2.15/ M. G. Norton, L. A. Tietz, S. R. Summerfelt, C. B. Carter, Appl. Phys. Lett. 55, 2348 (1989)

/2.16/ L. A. Tietz, C. B. Carter, D. K. Lathrop, S. E. Russek, R. A. Buhrman, J. R. Michael, J. Mater. Res. 4, 1072 (1989)

/2.17/ D. K. Fork, K. Char, F. Bridges, S. Tahara, B. Lairson, J. B. Boyce, G. A. N Connell, T. H. Geballe, Physica C 162 - 164, 121 (1989)

/2.18/ P. Berberich, J. Tate, W. Dietsche, H. Kinder, Appl. Phys. Lett. 53, 925 (1988)

/2.19/ A. Inam, X. D. Wu, T. Venkatesan, D. M. Hwang, C. C. Chang, R. Ramesh, S. Miura, S. Matsubara, Y. Miyasaka, N. Shohata, Solid State Technology 33, 113 (1990)

/2.20/ Smith et al., Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1973)

/2.21/ F. Larson, G. McCarthy, Joint Committee on Powder Diffraction Standards Grant-in-Aid Report (1985)

/2.22/ L. Lityagina et al., Sov. Phys. Solid State 20, 2009 (1978)

/2.23/ D. K. Fork, D. B. Fenner, G. A. N. Connell, J. M. Phillips, T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett. 57, 1137 (1990)

/2.24/ A. Mogro-Campero, L. G. Turner, Appl. Phys. Lett. 52, 1185 (1988)

/2.25/ T. Venkatesan, E. W. Chase, X. D. Wu, A. Inam, C. C. Chang, F. K. Shokoohi, Appl. Phys. Lett. 53, 243 (1988)

/2.26/ H. Myoren, Y. Nishiyama, H. Fukumoto, H. Nasu, Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 351 (1989)

/2.27/ H. Myoren, Y. Nishiyama, N. Miyamoto, Y. Kai, Y. Yamanaka, Y. Osaka, F. Nishiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 29, L955 (1990)

/2.28/ D. K. Fork, A. Barrera, T. H. Geballe, A. M. Viano, D. B. Fenner, Appl. Phys. Lett. 57, 2504 (1990)

/2.29/ S. Witanachchi, S. Patel, H. S. Kwok, D. T. Shaw, Appl. Phys. Lett. 54, 578 (1989)

/2.30/ D. K. Fork, D. B. Fenner, A. Barrera, J. M. Phillips, T. H. Geballe, G. A. N. Connell, J. B. Boyce, IEEE Transactions of Applied Superconductivity 1, 67 (1991)

/2.31/ S. Chromik, V. Strbík, S. Benacka, J. Levársky, J. Sith, A. Pleceník, S. Gazi, V. Smatko, J. Schilder, IEEE Transactions on Magnetics 25, 2484 (1989)

/2.32/ S. Miura, T. Yoshitake, S. Matsubara, Y. Miyasaka, N. Shohata, T. Satoh, Appl. Phys. Lett. 53, 1967 (1988)

/2.33/ X. D. Wu, A. Inam, M. S. Hedge, B. Wilkens, C. C. Chang, D. M. Hwang, L. Nazar, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 54, 754 (1989)

/2.34/ B. J. Kellett, J. H. James, A. Gauzzi, B. Dwir, D. Pavuna, F. K. Reinhart, Appl. Phys. Lett. 57, 1146 (1990)

/2.35/ Q. X. Jia, W. A. Anderson, Appl. Phys. Lett. 57, 304 (1990)

/2.36/ Q. Y. Ma, X. Wu, M. T. Schmidt, E. S. Yang, Chin-An Chang, Physica C 162 - 164, 637 (1989)

/2.37/ K. Kohlhof, Bericht Nr. 2299 des Forschungszentrums Jülich, August 1989 (Diss. Universität Köln)

/2.38/ K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker, Nucl. Instr. Meth. B 39, 276 (1989)

/2.39/ L. Luo, R. E. Muenchausen, C. J. Maggiore, J. R. Jimenez, L. J. Schowalter, Appl. Phys. Lett. 58, 419 (1991)

/2.40/ J. M. Phillips, J. M. Gibson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 25, 381 (1984)

/2.41/ G. Poullain, B. Mercey, H. Murray, B. Raveau, Modern Physics Lett. B 2, 523 (1988)

/2.42/ H. Schmidt, R. Bruchhaus, O. Eibl, W. Hoesler, L. Hofmann, W. Holubarsch, G. Zorn, J. Less-Common Metals 151, 287 (1989)

/2.43/ M. Miyauchi, K. Mizuno, T. Kamada, K. Setsune, T. Hirao, K. Wasa, Extended Abstracts of the 20th (1988 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1988, S. 427

/2.44/ R. Singh, S. Sinha, N. J. Hsu, P. Chou, J. Appl. Phys. 67, 3764 (1990)

/3.1/ J. Schubert, Bericht Nr. 2363 des Forschungszentrums Jülich, Juni 1990 (Diss. Universität Köln)

/3.2/ U. Krüger, Diplomarbeit Universität zu Köln, Juni 1990

/4.1/ W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet: "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York, 1978

/4.2/ L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux: "Materials Analysis by Ion Channeling", Academic Press, New York 1982

/4.3/ L. R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B 9, 344 (1985)

/4.4/ E. R. Wölfel, Nachr. Chem. Tech. Lab. 36, 506 (1988)

/4.5/ Ch. Kittel: "Einführung in die Festkörperphysik", 7. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, 1988, S. 47

/4.6/ L. J. van der Pauw, Philips Res. Reports 13, 1 (1958)

/5.1/ H. Fukumoto, T. Imura, Y. Osaka, F. Nishiyama, J. Appl. Phys. 66, 616 (1989)

/5.2/ A. G. Dirks, H. J. Leamy, Thin Solid Films 47, 219 (1977)

/5.3/ D. Guggi, U. Poppe, private Mitteilung

/5.4/ G. Koren, R. J. Baseman, A. Gupta, M. I. Lutwyche, R. B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. 56, 2144 (1990)

/5.5/ A. Lubig, Ch. Buchal, J. Fröhlingsdorf, W. Zander, B. Stritzker, Nucl. Instr. Meth. B 50, 114 (1990)

/5.6/ A. Mogro-Campero, L. G. Turner, Appl. Phys. Lett. 54, 2719 (1989)

/5.7/ K. Suguro, Y. Nakasaki, S. Shima, T. Yoshii, T. Moriya, H. Tango, J. Appl. Phys. 62, 1265 (1987)

/5.8/ M. Gurvitch, A. T. Fiory, Appl. Phys. Lett. 51, 1027 (1987)

/5.9/ D. M. Hill, H. M. Meyer, III, J. H. Weaver, D. L. Nelson, Appl. Phys. Lett. 53, 1657 (1988)

/6.1/ M. von Allmen, S. S. Lau, J. W. Mayer, Appl. Phys. Lett. 35, 280 (1979)

/6.2/ F. Priolo, A. La Ferla, C. Spinella, E. Rimini, G. Ferla, F. Baretto, A. Licciardello, Appl. Phys. Lett. 53, 2605 (1988)

/6.3/ D. B. Fenner, A. M. Viano, D. K. Fork, G. A. N. Connell, J. B. Boyce, F. A. Ponce, J.C. Tramontana, J. Appl. Phys. 69, 2176 (1991)

/6.4/ H. Fukumoto, M. Yamamoto, Y. Osaka, F. Nishiyama, J. Appl. Phys. 67, 2447 (1990)

/6.5/ J. J. Lander, J. Morrison, J. Appl. Phys. 33, 2089 (1962)

/6.6/ M. Liehr, H. Dallaporta, J. E. Lewis, Appl. Phys. Lett. 53, 589 (1988)

/6.7/ R. Pretorius, J. M. Harris, M.-A. Nicolet, Solid-State Electronics 21, 667 (1978)

/6.8/ Q. Li, F. Weschenfelder, O. Meyer, X. X. Xi, G. Linker, J. Geerk, J. Less-Common Metals 151, 295 (1989)

/6.9/ B. H. Moeckly, S. E. Russek, D. K. Lathrop, R. A. Buhrman, J. Li, J. W. Mayer, Appl. Phys. Lett. 57, 1687 (1990)

/6.10/ S. N. Basu, N. Bordes, A. Rollett, M. Cohen, M. Nastasi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 169, 1157 (1990)

9. Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen

1. A. Lubig, Ch. Buchal, J. Fröhlingsdorf, W. Zander, B. Stritzker
"RBS Investigations of Buffer Layers between $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and Silicon"
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 50, 114 (1990)

2. A. Lubig, Ch. Buchal, W. Zander, B. Stritzker
"Investigation of Potential Diffusion Barriers between $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and Silicon"
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 169, 1149 (1990)

3. B. Stritzker, J. Schubert, U. Poppe, W. Zander, U. Krüger, A. Lubig, Ch. Buchal
"Comparison of YBCO-Films Prepared by Laser Ablation and Sputtering"
J. Less-Common Metals, 164 & 165, 279 (1990)

4. M. Berkowski, A. Pajaczkowska, P. Gierlowski, S. J. Lewandowski, R. Sobolewski, B. P. Gorshunov, G. V. Kozlov, D. B. Lyudmirsky, O. I. Sirotinsky, P. A. Saltykov, H. Soltner, U. Poppe, Ch. Buchal, A. Lubig
"$CaNdAlO_4$ perovskite substrate for microwave and far-infrared applications of epitaxial high T_c superconducting thin films"
Appl. Phys. Lett. 57, 632 (1990)

5. H. Soltner, B. Kabius, C. L. Jia, P. Prieto, U. Poppe, Ch. Buchal, J. Schubert, A. Lubig
"Preparation and Analysis of $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ Heterostructures"
Proc. of the ICMC '90, May 9 - 11, 1990, Garmisch-Partenkirchen, Germany

6. H. Soltner, B. Kabius, C. L. Jia, P. Prieto, U. Poppe, J. Schubert, Ch. Buchal, A. Lubig
"Interface Properties of Epitaxial $PrBa_2Cu_3O_7/YBa_2Cu_3O_7$ Heterostructures Produced by Sputtering"
Proc. of the Second ISTEC Workshop on Superconductivity, May 28 - 30, 1990, Kogashima, Japan, S. 41

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Ch. Heiden sowie Herrn Prof. Dr. B. Stritzker danke ich für die Möglichkeit, dort zu arbeiten und Untersuchungen auf dem aktuellen und interessanten Gebiet der Hochtemperatursupraleitung durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. B. Stritzker danke ich darüberhinaus für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für anregende Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ch. Buchal, der mir half, mich in die Gebiete der Ionentechnik und der Hochtemperatursupraleitung einzuarbeiten. Als kompetenter Gesprächspartner begleitete er meine Arbeit mit beständigem Interesse und konstruktiven Vorschlägen.

Den Herren Dr. J. Fröhlingsdorf und Dr. J. Schubert sowie den Herren C. Copetti und W. Zander danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Herstellung der $YBa_2Cu_3O_{7-x}$-Filme mittels Laserablation und bei den elektrischen Messungen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Phys. H. Soltner für die gute Zusammenarbeit beim Hochdrucksputtern von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ und anderen Oxid-Keramiken sowie für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Herrn Dipl.-Phys. K. Radermacher und Herrn M. Gebauer danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Kobaltimplantationen. Bei Frau S. Mesters möchte ich mich für fachkundige Hilfe beim Umgang mit den verschiedenen Aufdampfanlagen bedanken.

Herrn Dipl.-Phys. F. Höhl vom Institut für Werkstofftechnik in Bremen danke ich für die Herstellung der TiN-Filme.

Bei den Herren Dr. F. Dworschak und Dipl.-Ing. S. Berger sowie den Herren D. Donimierski, W. Pieper, H. Scheeren und H. Schwalbach vom Tandetron-Beschleuniger bedanke ich mich für die zuverlässige Bereitstellung des He-Ionenstrahls für die Rückstreuanalyse. Insbesondere bedanke ich mich für ihre Bereitschaft, den Beschleuniger auch über die normale Dienstzeit hinaus zu bedienen, wenn dringende Analysen durchzuführen waren.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Ch. Freiburg und Herrn W. Reichert, an deren Diffraktometer die Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt wurden. Für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Messung und Analyse der Röntgenpolfiguren danke ich Herrn Dr. D. Guggi und Herrn G. Niehus.

Herrn Dipl.-Ing. C. L. Jia danke ich für die Untersuchung der Proben mittels hochauflösen-

der Transmissionselektronenmikroskopie und die anregende gemeinsame Diskussion der Ergebnisse.

Bei Herrn Dipl.-Ing. H.-P. Bochem bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Analyse der Proben im Rasterelektronenmikroskop.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Herrn Dr. W. Speier und Herrn H. Holzbrecher, an deren Anlage die SIMS-Analysen durchgeführt wurden.

Für die Bestimmung des Y_2O_3-Gehalts der Yttria-stabilisierten ZrO_2-Filme mittels Elektronenstrahlmikroanalyse danke ich Herrn Dipl.-Phys. N. Ammann vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen.

Herrn Dipl.-Ing. H. G. van Deel danke ich für seine Tips und seine Hilfe beim Anfertigen der Tuschezeichnungen.

Darüberhinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Ionentechnik für die erfreuliche und flexible Zusammenarbeit sowie das angenehme Arbeitsklima. Abschließend danke ich den Mitarbeitern der Werkstatt, des Fotolabors und der Graphischen Betriebe für ihre Unterstützung.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

JÜL-2524
September 1991
ISSN 0366-0885