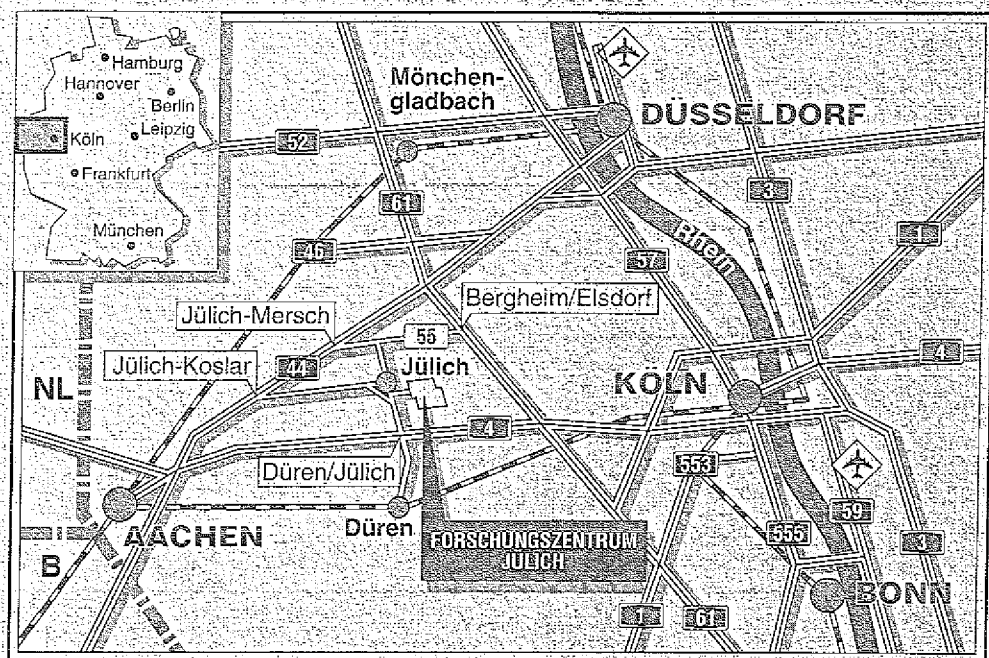


Institut für Schicht- und Ionentechnik

Epitaktisches Wachstum von Lithiumniobat auf Saphir

Stephanie Bauer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3056

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3056

D38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Epitaktisches Wachstum von Lithiumniobat auf Saphir

Stephanie Bauer

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Grundlagen der Dünnschichttechnologie von Lithiumniobat	6
2.1 Planartechnologie von Lithiumniobat	6
2.1.1 Konventionelle Planartechnologie	6
2.1.2 Eine neue Planartechnologie: Dünnschichtherstellung von Lithiumniobat	8
2.2 Das Schichtsystem Lithiumniobat auf Saphir	11
2.2.1 Wichtige Eigenschaften von Lithiumniobat	11
2.2.2 Kristallstruktur von Saphir	15
2.2.3 Zusammenstellung und Vergleich wichtiger Eigenschaften von Lithiumniobat und Saphir	17
3. Experimentelle Methoden	22
3.1 Schichtherstellung	22
3.1.1 Schichtdeposition mittels Laserablation	22
3.1.2 Tempervverfahren	25
3.2 Charakterisierungsmethoden	27
3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie/Channeling	27
3.2.2 Kernreaktionsanalyse	29
3.2.3 Röntgenmethoden	31
4. Homoepitaxie von Lithiumniobat	35
4.1 Schichtdeposition	35
4.1.1 Deposition bei niedrigem Sauerstoff-Partialdruck ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar)	36
4.1.2 Deposition bei hohem Sauerstoff-Partialdruck (0.15 mbar)	42
4.2 Ausheilen der Schichten	44

5. Heteroepitaxie von Lithiumniobat auf Saphir	49
5.1 Schichtdeposition	51
5.1.1 Stöchiometrie der Schichten	51
5.1.2 Kristalline Qualität der Schichten	54
5.2 In-Situ-Temperung in reiner Sauerstoff-Atmosphäre	60
5.3 Temperung in Li_2O -Atmosphäre	68
5.4 Temperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre	71
5.4.1 Experimentelles Vorgehen	72
5.4.2 Optimierung der Temperbedingungen	76
5.5 Technologisches Potential des Schichtsystems $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	84
6. Zusammenfassung	88
7. Literaturverzeichnis	91
8. Veröffentlichungen	94
9. Danksagung	95

1. Einleitung

Der wachsende Einsatz von Glasfaserkabeln bei der Übertragung von Daten zeigt das technologische und wirtschaftliche Potential, das die Nutzung von Licht für die Informationstechnologie in sich birgt. Die Glasfasertechnologie ist weitgehend optimiert, und kommerziell erhältliche Glasfasern erreichen bei einer Lichtwellenlänge $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ ihr Verlustminimum von 0.2 dB/km. Im Umfeld der Glasfasertechnologie hat sich ein eigenes Gebiet anwendungsorientierter Forschung entwickelt: die Optoelektronik. Die Datenübertragung erfolgt auf rein optischem Weg. Zur Datenverarbeitung müssen elektronische Bauelemente, z.B. auf Silizium-Basis, eingesetzt werden. Abzusehen ist, daß zur Bewältigung des ansteigenden Informationsflusses in naher Zukunft eine umfassende Verästelung der Übertragungswege nötig werden wird. Wünschenswert ist daher die Entwicklung kompletter Systemlösungen, in denen die Schaltstellen nicht aus elektronischen, sondern aus kompakten photonischen Bauelementen bestehen.

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist ein geeignetes Material für den Einsatz in solchen Schaltstellen. Seine exzellenten nichtlinearen, elektro-optischen und akusto-optischen Eigenschaften sind bestens erforscht und haben es zu dem wichtigsten Material für die Integrierte Optik gemacht. So läßt sich der Brechungsindex von LiNbO_3 durch Anlegen elektrischer Felder modulieren, sodaß die Ausbreitung von Licht in Lichtwellenleitern steuerbar wird. Damit lassen sich optische Schalter herstellen. Als weitere Bauelemente auf der Basis von LiNbO_3 sind Polarisationskonverter, Multiplexer und Demultiplexer zu nennen [1-4]. Verstärkt wird in den letzten Jahren die optische Dotierung des Materials mit Erbium untersucht: Erbium emittiert Licht im absoluten Verlustminimum der Glasfaser bei $1.5 \mu\text{m}$. In technologischer Hinsicht ist Er-dotiertes LiNbO_3 deshalb interessant als optischer Verstärker oder Laser [5,6].

Die Herstellung aller Bauelemente erfolgt derzeit auf teuren, einkristallinen LiNbO_3 -Substraten. Gleiches gilt für verwandte Materialien wie LiTaO_3 oder KNbO_3 . Der Wunsch nach Kostenminimierung allein spricht für eine Abkehr vom Konzept der Bauelementherstellung in Volumenkristallen hin zum Einsatz dünner Schichten dieser Materialien. Dazu kommen die folgenden Argumente: Erstens könnten mittels geeigneter Dünnschichtverfahren unterschiedliche Komponenten auf einem Chip integriert werden. Zweitens gestattet die Kombination einer optisch nutzbaren dünnen Schicht mit den elektrischen Eigenschaften beispielsweise eines halbleitenden Substrates auch die Entwicklung neuartiger und schneller Bauelemente. Anders als bei halbleitenden Materialien, für die ausgereifte Verfahren zur Schichtherstellung existieren, steht die Entwicklung einer geeigneten Technologie zur Deposition oxidischer Materialien für optische Anwendungen am Anfang. Einen starken Impuls erhält diese Entwicklung von der Dünnschichttechnologie der oxidischen

Hochtemperatursupraleiter. Die Herstellungsverfahren für optisch nutzbare dünne Schichten umfassen Techniken wie rf-Sputtern [7,8], metallorganische Gasphasenepitaxie [9] und Sol-Gel-Deposition [10]. Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Verfahren ist erst in jüngster Zeit zur Herstellung optischer Schichten vorgeschlagen worden: die Laserablation. Ursprünglich wurde diese Technik fast ausschließlich zur Deposition von Hochtemperatursupraleitern eingesetzt. Bei der Schichtherstellung des Perovskits $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ hat sie sich fest etabliert. Erste Arbeiten dazu stammen aus dem Jahr 1988 [11,12,13]. Die Eignung der Laserablation für die Deposition anderer, optisch einsetzbarer Perovskite ist dagegen noch kaum erforscht. Die relativ einfache, schnelle Probenpräparation und die Möglichkeit einer flexiblen Wahl des Substrates lassen das große Potential dieses Verfahrens erkennen.

Die Auswahl eines geeigneten Substrates für das Schichtwachstum von LiNbO_3 fällt wegen der komplizierten, trigonalen Symmetrie des Materials schwer, da die meisten technisch verwendeten Substrate kubische Symmetrie zeigen. Einige Arbeiten betreffen die Schichtherstellung auf $\text{MgO}(111)$ [14]; auch der Einsatz von Substraten wie Silizium oder Galliumarsenid wird untersucht [15-18]. Die überwiegende Anzahl von Veröffentlichungen beinhaltet Ergebnisse zur Schichtabscheidung auf Saphir [19-25]. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls Saphir (Al_2O_3) als Substrat für heteroepitaktisches Schichtwachstum gewählt, denn seine trigonale Kristallstruktur läßt ein definiertes, epitaktisches Wachstum von Lithiumniobat erwarten. Das Modellsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist deshalb zur Erarbeitung der Grundlagen epitaktischen Wachstums geeignet. Zudem liegt der Brechungsindex von Saphir ($n \approx 1.7$) deutlich niedriger als der von Lithiumniobat ($n \approx 2.2$), sodaß schon für moderate Schichtdicken von Lithiumniobat Lichtwellenleitung möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Wachstum von epitaktischem, mit Laserablation hergestelltem LiNbO_3 untersucht. Zur strukturellen Charakterisierung der Proben wurden dabei hauptsächlich die Rutherford-Rückstreuung (RBS) in Verbindung mit Channeling-Experimenten sowie röntgenographische Methoden eingesetzt. Zusätzlich wurden transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) an ausgewählten Proben durchgeführt. Der Li-Gehalt der Schichten wurde mittels Kernreaktionsanalyse (NRA) bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse umfassen im ersten Teil die Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums, also des Wachstums von LiNbO_3 auf LiNbO_3 . Dieser einfachste Fall der Epitaxie bildet die Basis für zwei unterschiedliche Zielsetzungen: Zum einen lassen sich die Ergebnisse dazu nutzen, Erbium-dotierte, homoepitaktische Schichten in exzellenter Kristallqualität mittels Laserablation herzustellen. Eine Beschreibung des Herstellungsverfahrens und der zu diesem Thema im Institut durchgeführten Arbeiten findet sich in [26,27,28]. Zum anderen dient die Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums als

Vorexperiment für die bei der Heteroepitaxie ablaufenden Prozesse. Auf der Untersuchung des heteroepitaktischen Wachstums von LiNbO_3 auf Saphir liegt der Schwerpunkt der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Zunächst werden die optimalen Depositionsparameter für solche Schichten ermittelt; neben der Abhängigkeit der Schichtqualität von den Herstellungsbedingungen wird deren Einfluß auf die Schichtstöchiometrie eingehend untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein kompletter Prozeß, bestehend aus Schichtdeposition und Nachtemperung, vorgestellt, der zur Herstellung defektarmer heteroepitaktischer Schichten eingesetzt werden kann.

In Kapitel 2 wird zunächst ein kurzer Überblick über den gegenwärtigen Stand der Dünnschichttechnologie für LiNbO_3 gegeben. Anschließend werden die im Zusammenhang mit dem heteroepitaktischen Wachstum wichtigen Eigenschaften von Lithiumniobat und Saphir vorgestellt. Kapitel 3 befaßt sich mit den experimentellen Methoden der Schichtherstellung und der -charakterisierung. Die experimentellen Ergebnisse zur homoepitaktischen Abscheidung von Lithiumniobat auf Lithiumniobat finden sich in Kapitel 4. Das zentrale Kapitel ist Kapitel 5: dort werden die Herstellung heteroepitaktischer Schichten von Lithiumniobat auf Saphir sowie deren charakteristische Eigenschaften detailliert besprochen. In Kapitel 6 schließlich werden die Ergebnisse zusammengefaßt und die grundlegenden Unterschiede zwischen homoepitaktischem und heteroepitaktischem Wachstum dünner Lithiumniobat-Schichten abschließend gegenübergestellt.

2. Grundlagen der Dünnschichttechnologie von Lithiumniobat

Die Herstellung von Bauelementen, die auf halbleitenden oder supraleitenden Materialien basieren, erfolgt in fast allen Fällen mit Hilfe der Dünnschichttechnik. Anders ist der Stand der Technik für die optisch nutzbaren Oxidkeramiken: Für die Anwendung müssen einkristalline Substrate eingesetzt werden, denn die Entwicklung einer vergleichbaren Dünnschichttechnologie steht am Anfang.

Im folgenden Kapitel wird in Abschnitt 2.1 zunächst ein Einblick in die Verfahren gegeben, mit denen derzeit optische Bauelemente in LiNbO_3 -Einkristallen hergestellt werden. Ein Überblick über die in der Literatur vorgestellten Ergebnisse zur Schichtdeposition von Lithiumniobat auf Fremdsubstraten schließt sich an. Abschnitt 2.2 widmet sich dem Schichtsystem Lithiumniobat auf Saphir. Dort werden die im Zusammenhang mit den durchgeführten Experimenten wichtigen Kristalleigenschaften von Lithiumniobat und Saphir vorgestellt.

2.1 Planartechnologie von Lithiumniobat

2.1.1 Konventionelle Planartechnologie

Bei der Herstellung optischer Bauelemente verwendet man zur Zeit große Einkristalle aus Lithiumniobat oder verwandten Materialien: In der Regel wird nur der oberflächennahe Bereich von typisch einigen Mikrometern Tiefe zur Nutzung der optischen Eigenschaften eingesetzt. Dies geschieht, indem in diesem Bereich Lichtwellenleiter definiert werden. Je nach Herstellungsverfahren wird dazu entweder lokal der Brechungsindex des Materials gegenüber der Umgebung nachträglich erhöht (dies gilt für Titan-eindiffundierte [29] und für protonenausgetauschte [30] Wellenleiter) oder es wird der Brechungsindex in der unmittelbaren Umgebung des späteren Wellenleiters erniedrigt (in He-implantierten Wellenleitern [31]); diese Behandlung führt dazu, daß sich Licht durch Totalreflexion in diesem Bereich führen läßt. Verlustarme Wellenleiter stellen die Basis für die Realisierung integriert-optischer Bauelemente dar. Ein komplettes Bauelement enthält neben Wellenleitern weitere optische Komponenten.

Die optischen und strukturellen Eigenschaften der nach den unterschiedlichen Verfahren hergestellten Wellenleiter in Lithiumniobat sind ausführlich untersucht worden. Dabei ergeben sich je nach Herstellungsverfahren ausgeprägte Unterschiede. Aus den bekannten Möglichkeiten werden im folgenden zwei Verfahren mit ihren Stärken und Schwächen vorgestellt.

a) MeV-He-Implantation

Lichtwellenleiter lassen sich in elektro-optischen Materialien durch MeV-He-Implantation herstellen [31-34]. Die Tiefe eines planaren Wellenleiters wird durch die Energie der Helium-Ionen bestimmt. Typisch sind Energien von 2 MeV. Die Indexbarriere entsteht am Ende der Flugbahn des Helium-Ions. Dort wird das Kristallgitter durch Kernstöße gestört, dadurch erniedrigt sich der Brechungsindex. Die Höhe der Barriere, der Indexsprung, hängt von der eingestrahlten Dosis ab. Sie liegt in LiNbO_3 für eine Dosis von $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ und eine Energie von 2 MeV in einer Tiefe von $5 \mu\text{m}$ bei $\Delta n_o = 0.08$ und $\Delta n_e = 0.12$ [35]. Für KNbO_3 , ein Material mit interessanten nichtlinearen Eigenschaften, ist die He-Implantation derzeit die einzige Möglichkeit zur Wellenleiterherstellung: ein struktureller Phasenübergang des Kristalls bei 214°C macht den Einsatz von thermischen Verfahren (z.B. Eindiffusion), die höhere Temperaturen erfordern, unmöglich. Der Vorteil der He-Implantation gegenüber den Eindiffusionstechniken liegt darin, daß der eigentliche Lichtwellenleiter nur wenig modifiziert wird.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in den vergleichsweise hohen Verlusten der Helium-implantierten Wellenleiter: für planar implantierte, zweidimensionale Wellenleiter betragen die Verluste in LiNbO_3 1 dB/cm [32], im Fall der technologisch interessanteren, aber aufwendiger herzustellenden Streifenwellenleiter 5 dB/cm [33].

b) Titandotierung

Verlustärmere Wellenleiter lassen sich erzielen, wenn der Kristall mit Titan lokal dotiert wird. Hier ist neben der keV-Titan-Implantation [36] in erster Linie die Titan-Eindiffusion [29,37,38] zu nennen. Dazu wird der Streifenwellenleiter zuerst photolithographisch definiert, anschließend wird ein Titan-Film von typisch 95 nm Dicke aufgedampft und mehrere Stunden (typisch 9 h bei Temperaturen von 1030°C) in das Substrat eindiffundiert. Durch die Titan-Eindiffusion erhöhen sich beide Indizes n_o und n_e . Bei diesem Verfahren werden nur geringe Indexsprünge mit $\Delta n_o < 0.012$ und $\Delta n_e < 0.028$ für die beiden Polarisierungen erzeugt, so daß die Wellenleiterquerschnitte sehr groß sein müssen [38]. Da die Monomode-Wellenleiter ausgesprochen geringe Verluste (0.1-0.2 dB/cm bei einer Wellenlänge von $1.5 \mu\text{m}$, [5]) aufweisen, hat sich die Titaneindiffusion zur Herstellung von Wellenleitern in Lithiumniobat-Einkristallen als wichtigste Methode etabliert.

Obwohl die Planartechnologie in Volumenkristallen erfolgreich ist, legen die folgenden Argumente nahe, eine Dünnschichttechnologie für optische Bauelemente zu entwickeln:

1. Das primäre Argument ist die größere Vielseitigkeit. Man möchte "maßgeschneiderte Schichten" an bestimmten Orten auf einem Substrat deponieren, um deren Funktion zu nutzen. An anderen Oberflächenbereichen können andere Funktionen von anderen Schichtabfolgen realisiert werden. Schon heute lassen sich auf Volumenkristallen von Lithiumniobat Bauelemente wie elektro-optische Modulatoren oder Frequenzverdoppler herstellen [4]. Die Einbindung in Systeme, die noch weitere Funktionen erfüllen sollen, ist schwierig, denn das Substrat muß als komplette Einheit übernommen werden. Erst eine funktionierende Dünnschichttechnik macht die Entwicklung einer "Integrierten Optik" möglich. Sie würde die Integration mehrerer Bauelemente auf einem Chip mit Hilfe der aus der Halbleitertechnologie bekannten Verfahren erlauben: Deposition, Modifikation, UV-Photolithographie, Maskentechnik, Naß- und Trockenätzverfahren usw.. Sie würde die Kombination der Eigenschaften unterschiedlichster Materialklassen ermöglichen - man denke nur an die Kombination der optischen Eigenschaften von Lithiumniobat mit den elektrischen von Silizium durch gemeinsame Schichtdeposition auf einem geeigneten Substrat.
2. Das zweite, wichtige Argument kann der Preis werden. Alle optischen und elektrischen Funktionen laufen nur in einer μm -dicken Oberflächenschicht ab. Die für die Herstellung von Bauelementen in Volumenkristallen benötigten Substrate von Lithiumniobat und von allen anderen elektro-optischen Materialien sind in exzellenter Qualität erhältlich, die hohen Anschaffungskosten verhindern aber eine preisgünstige Herstellung. Bei Wahl eines geeigneten, billigen Substrates könnten die Materialkosten und die Herstellungskosten des Bauelements niedrig gehalten werden.

2.1.2. Eine neue Planartechnologie: Dünnschichtherstellung von Lithiumniobat

Die Argumente des vorhergehenden Abschnittes sind der Anlaß dafür, daß in den letzten Jahren das Interesse an der Erarbeitung der Grundlagen für eine Dünnschichttechnik der elektro-optischen Materialien, speziell Lithiumniobat, weltweit stark angestiegen ist. Neben der Laserablation, die auch in der vorliegenden Arbeit zur Schichtherstellung eingesetzt wurde, finden sich Sol-Gel-Techniken [10], Flüssigphasenepitaxie [22], die metallorganische (Gasphasen-) Epitaxie [9,39] und rf-Sputtern [7,8]. Im Hinblick auf eine spätere Anwendung in optischen Bauelementen müssen diese Anforderungen erfüllt werden:

1. Die Brechungsindizes des Substrates sollten niedriger sein als die der Schicht (siehe auch die Abschnitte 2.1.1 und 2.2.3), damit in der Schicht Lichtwellenleitung auftritt.
2. Die Schichten müssen in einer gewissen Mindestdicke defektfrei abgeschieden werden können, um sie optisch nutzen zu können.
3. Falls einkristalline Schichten aufwachsen sollen, muß eine geeignete Epitaxiebeziehung zwischen Substrat und Film gefunden werden.

Die untersuchten Substratmaterialien erstrecken sich auf so unterschiedliche Materialien wie Silizium, Saphir oder - für polykristalline Schichten - amorphes (Quarz-) Glas. Der Stand der Technik sei an dieser Stelle vorgestellt:

Die Wahl von Quarzglas als Substratmaterial ist die kostengünstigste Alternative. Das amorphe Substrat verhindert das Wachstum einkristalliner Schichten. Übereinstimmend ist aber von mehreren Gruppen berichtet worden, daß Lithiumniobat unter geeigneten Bedingungen c-Achsen-orientiert aufwächst [40-44]. Texturiertes Aufwachsen ist für die Herstellung elektro-optischer Modulatoren interessant: die elektro-optischen Koeffizienten hängen von der Kristallorientierung ab und können im Fall einer Vorzugsorientierung durch eine geeignete Elektrodenanordnung angesprochen werden. Die Veröffentlichungen zeigen, daß die effektiven Werte dieser Koeffizienten in den polykristallinen Filmen unterhalb der korrespondierenden Werte für LiNbO_3 -Einkristalle liegen. Der größte elektro-optische Koeffizient, r_{33} , beträgt in LiNbO_3 -Einkristallen etwa $30.8 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ [45]; für die Filme wurde dagegen lediglich ein Wert von $r_{33} = 1.33 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ gefunden [41]. Die besten Wellenleiter zeigen Verluste von etwas weniger als 2 dB/cm (bei 633 nm); sie sind ebenfalls noch optimierungsbedürftig.

Ein Problem bei der Wahl von reinem Quarzglas besteht darin, daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lithiumniobat und Quarzglas sehr weit voneinander abweichen. Der bei c-Orientierung für LiNbO_3 wirksame Koeffizient ist $\alpha(\text{LiNbO}_3) = 15 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ gegenüber $\alpha(\text{Quarzglas}) = 0.52 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ [46]. Reißfreie Schichten ausreichender Dicke lassen sich nur bei niedrigen Temperaturen herstellen, während eine Verbesserung der Schichtkristallinität höhere Temperaturen wünschenswert macht.

Alkali-dotierte Gläser würden zwar eine bessere Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten zeigen, so daß sich prinzipiell dickere Schichten abscheiden ließen: bei diesen Substraten setzen jedoch Erweichungs- bzw. Schmelztemperaturen von typisch 700 °C eine Obergrenze für die thermische Behandlung zur Optimierung der Schicht. Diese Tatsache dürfte auch den Grund dafür darstellen, daß sich keine Veröffentlichungen über die Schichtherstellung auf Alkali-dotierten Gläsern finden.

Wesentlich mehr Aktivitäten sind derzeit bei der Schichtabscheidung von Lithiumniobat auf kristallinen Substraten zu verzeichnen. Die Deposition hochwertiger, einkristalliner Schichten erweist sich aber als schwierig.

Die Abscheidung von LiNbO_3 direkt auf Silizium in der für Halbleiterbauelemente bevorzugten (100)-Orientierung führt zu polykristallinen Filmen, auf $\text{Si}(111)$ -Substraten resultiert ein c-Achsen-orientiertes Wachstum [15,16,17]. Zusätzlich verhindert der hohe Index des Si-Substrates Lichtwellenleitung in der LiNbO_3 -Schicht, sodaß bei diesem Schichtsystem allenfalls die ferro-elektrischen Eigenschaften von Lithiumniobat genutzt werden können. Zur Nutzung der optischen Eigenschaften von LiNbO_3 in Kombination mit halbleitenden Substraten ist die Deposition einer Zwischenschicht mit niedrigerem Index erforderlich.

Fork und Anderson haben bei der Deposition von Lithiumniobat auf Galliumarsenid (GaAs) eine MgO -Zwischenschicht ($n_{\text{MgO}} = 1.71496$ bei $\lambda = 1.52952 \mu\text{m}$ [46]) eingebaut, die gleichzeitig auch als Diffusionsbarriere zwischen Schicht und Substrat dient [47]. Die LiNbO_3 -Schichten wachsen epitaktisch auf dem Substrat auf. Daten zur optischen Charakterisierung (Wellenleiterverluste etc.) sind jedoch nicht veröffentlicht. Bei der Deposition von LiTaO_3 , ein dem LiNbO_3 nahe verwandter Perovskit mit nur geringfügig kleineren Gitterparametern, auf MgO/GaAs sind Rockingkurvenbreiten von $\Delta\omega = 1.7^\circ$ berichtet worden [18]. Ein Vergleich mit der Rockingkurvenbreite von LiNbO_3 -Einkristallen ($\Delta\omega < 0.1^\circ$) zeigt deutlich, daß diese Schichten noch nicht optimiert sind.

Die mit Abstand meisten Veröffentlichungen beziehen sich auf die Deposition von LiNbO_3 auf Al_2O_3 [z.B. 9,19-25]; in diesem Schichtsystem haben Schicht und Substrat die gleiche Kristallstruktur, sodaß ein epitaktisches Wachstum erleichtert wird. Auch hier sind keine befriedigenden Resultate zur kristallinen Qualität dieser Schichten und zu den Wellenleitereigenschaften bekannt. Dem Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist die vorliegende Arbeit gewidmet; es wird in Kapitel 2.2 besprochen.

2.2 Das Schichtsystem Lithiumniobat auf Saphir

2.2.1 Wichtige Eigenschaften von Lithiumniobat

Lithiumniobat ist ein Ferroelektrikum, das synthetisch hergestellt wird. Das Interesse an Lithiumniobat beruht auf seinen ausgezeichneten nichtlinear-optischen, elektro-optischen und akusto-optischen Eigenschaften, die man sich in Bauelementen unterschiedlichster Art zunutze macht. LiNbO_3 lässt sich in großen Einkristallen von hervorragender Qualität herstellen. Die Materialeigenschaften sind bestens erforscht und in mehreren Übersichtsartikeln zusammengestellt [45,48].

a) Kristallstruktur

Bei Lithiumniobat handelt es sich um einen Verwandten der Perowskitfamilie mit trigonaler Symmetrie. Die Kristallstruktur lässt sich beschreiben als hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoff-Ionen, die in äquidistanten Ebenen angeordnet sind (Abbildung 2.1). Senkrecht auf den Sauerstoff-Ebenen steht definitionsgemäß die c-Achse. Die in der Struktur auftretenden Oktaeder-Plätze werden durch die Kationen Li^+ und Nb^{5+} zu je einem Drittel besetzt. Jeder dritte Oktaeder-Platz bleibt unbesetzt. Der freie Oktaeder-Platz wird als intrinsische Leerstelle bezeichnet. Die Stapelfolge der Kationen in den Oktaedern längs der c-Achse ist fest vorgegeben: Nb, Leerstelle, Li, Nb, Leerstelle, Li....

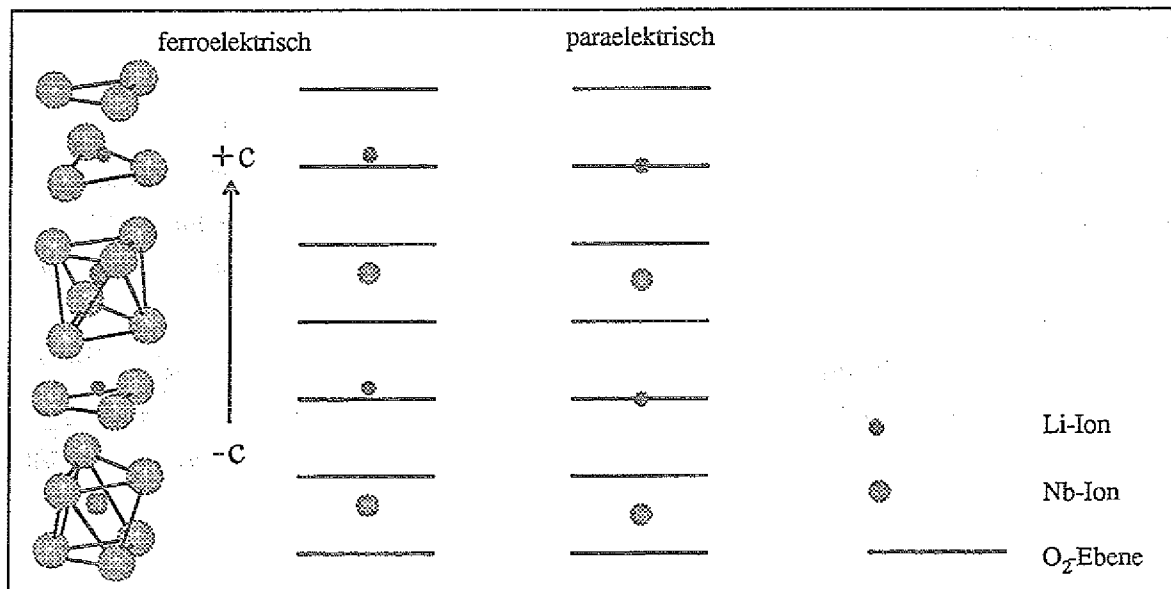


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von LiNbO_3 in der ferroelektrischen (Mitte) und paraelektrischen Phase (rechts). Für die Raumtemperaturphase ist zusätzlich die Position der Kationen in den Sauerstoffoktaedern dargestellt (links).

In der paraelektrischen Phase, oberhalb der Curie-Temperatur von 1142 °C [49], können die Li^+ -Ionen durch die benachbarten Sauerstoff-Ebenen schwingen. Sie befinden sich im zeitlichen Mittel genau in einer Sauerstoff-Ebene, gleichzeitig liegen die Nb^{5+} -Ionen genau zwischen zwei Sauerstoff-Ebenen [50]. Beim Unterschreiten der Curie-Temperatur wandern die Kationen aus dem jeweiligen Oktaeder-Zentrum. Das Nb^{5+} -Ion wird um 0.27 Å, das Li^+ -Ion in die gleiche Richtung um 0.67 Å verschoben [51]. In der Folge tritt eine Verzerrung der Sauerstoff-Koordinationsoktaeder ein. Gegenüber der Hochtemperatur-Modifikation erniedrigt sich durch die Kationenverschiebung die Kristallsymmetrie (Raumgruppe $R\bar{3}c$ für die Raumtemperaturphase anstatt $R3c$ für die Hochtemperaturphase). Zusätzlich wird durch die Ladungsverschiebung längs der c-Achse ein permanentes elektrisches Dipolmoment erzeugt, d.h. in der Raumtemperaturphase hat die c-Achse polaren Charakter und Lithiumniobat wird ein Ferroelektrikum.

Zur Beschreibung des Kristalls lassen sich drei unterschiedliche Elementarzellen und Achsenrichtungen verwenden [45].

Die geringste Verbreitung hat die rhomboedrische Aufstellung erlangt, bei der die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält. Die Elementarzelle wird so gewählt, daß alle drei Achsen gleich lang sind (5.49 Å). Der zugehörige Rhomboeder-Winkel beträgt ca. 55.87 °.

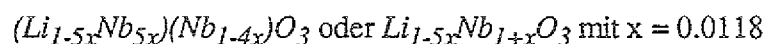
Bei kristallographischer Betrachtung wird die hexagonale Aufstellung bevorzugt. In dieser Aufstellung verläuft die c-Achse parallel zur polaren Achse; sie hat eine Länge von 13.865 Å. Senkrecht dazu, in den Sauerstoff-Ebenen, liegen die a_1 - und die a_2 -Achse. Die beiden Achsen schließen einen Winkel von 120 ° ein und haben eine Länge von 5.151 Å. Die Elementarzelle ist in Richtung der c-Achse verdoppelt und enthält 6 Sauerstoffebenen, obwohl sich die Kationen-Abfolge in Richtung der c-Achse nach drei Sauerstoffebenen wiederholt. Der Grund für die Vergrößerung der Elementarzelle besteht darin, daß längs der polaren c-Achse die Sauerstoff-Anordnung in zwei benachbarten Ebenen jeweils um 180 ° gedreht ist (Abbildung 2.1, links). Dies führt dazu, daß eine identische Sauerstoff-Umgebung nicht beim nächsten Kation der gleichen Sorte, sondern erst beim übernächsten gleichartigen Kation erreicht wird.

Die sogenannte orthohexagonale Aufstellung beschreibt den Kristall mittels senkrecht zueinander stehender Achsen ($x = 5.151 \text{ Å}$, $y = 4.46 \text{ Å}$, $z = 13.865 \text{ Å}$, $x \perp y \perp z$). Die kartesischen Einheitsvektoren in dieser Richtung lassen sich vorteilhaft zur tensoriellen Darstellung der physikalischen Eigenschaften von Lithiumniobat (vgl. die nichtlinear-optischen oder die piezo-elektrischen Koeffizienten) einsetzen.

b) Phasendiagramm

Viele physikalische Eigenschaften von Lithiumniobat, beispielsweise die Gitterkonstanten und die optischen Konstanten, hängen von der Stöchiometrie ab. Das gesamte Phasendiagramm von $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ ist in der Literatur gründlich untersucht worden [51,52,53]. Abbildung 2.2 zeigt das Phasendiagramm des Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$. Dem Phasendiagramm ist zu entnehmen, daß neben LiNbO_3 noch weitere drei Phasen existieren, die Lithium-unterschüssigen Phasen $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$, LiNb_3O_8 und eine Lithium-reiche Phase Li_3NbO_4 . In Abbildung 2.3 ist der Bereich vergrößert wiedergegeben, in dem sich LiNbO_3 bildet. Bei Temperaturen oberhalb von 900°C ist LiNbO_3 über einen weiten Konzentrationsbereich (fast 5 mol-% Li_2O) thermodynamisch stabil. Der Stabilitätsbereich wird zu niedrigen Temperaturen hin schnell schmaler. Die in der Praxis verwendeten LiNbO_3 -Einkristalle werden nahezu ausschließlich nach dem Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogen. Das Verfahren gewährleistet die Einhaltung der Stöchiometrie eines Kristalles innerhalb der engen Grenzen, die erforderlich sind, um später ein definiertes Verhalten zu sichern. Man arbeitet bei derjenigen Zusammensetzung, die den höchsten Schmelzpunkt (1253°C) zeigt, weil dort Kristall und Schmelze bei derselben Stöchiometrie im Gleichgewicht sind. Diese sogenannte kongruente Schmelze weist mit einem Li_2O -Gehalt von 48.6 mol-% (anstelle der zu erwartenden 50 mol-%) einen "natürlichen" Lithium-Unterschuß auf. Kongruentes LiNbO_3 ist bei Raumtemperatur metastabil (Abbildung 2.3). Eine Entmischung der kongruenten Kristalle in stöchiometrisches LiNbO_3 und LiNb_3O_8 läßt sich bei Temperaturen oberhalb 750°C nachweisen. Bei Raumtemperatur läuft dieser Prozeß praktisch unendlich langsam ab, ist also kinetisch gehemmt [53].

Ein kongruenter Kristall wird wegen des Li_2O -Defizites durch die Formel LiNbO_3 nicht korrekt beschrieben. Die exakte Formel nach Abrahams und Marsh lautet [51]:



Bei dieser Schreibweise ist berücksichtigt, daß die Fehlstöchiometrie zu einer komplizierten Defektstruktur führt. Als gesichert gilt, daß 5.9 % der Li-Plätze von Nb-Ionen eingenommen werden (sogenannte "Antisite"-Defekte $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [51]). Die Ladungsneutralisation dieser Defekte erfolgt durch eine entsprechende Anzahl (4.7 %) von 5-fach negativ geladenen Nb-Leerstellen ("Vacancies" $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$). Computersimulationen lassen darauf schließen, daß die Bildung von $(\text{Nb}_{\text{Li}}\text{V}_{\text{Nb}})$ -Defektkomplexen gegenüber der Bildung isolierter Nb_{Li} - und V_{Nb} -Defekte energetisch vorteilhafter ist [54]. Ein Nb-Ion wird direkt von seinem Oktaeder-Platz auf einen benachbarten, leeren Li-Platz wandern.

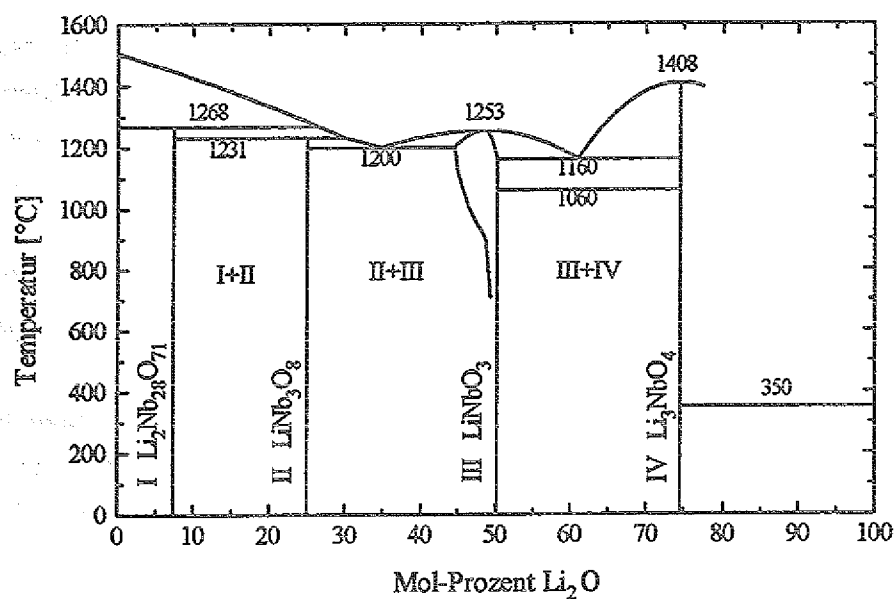


Abb. 2.2: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [52].

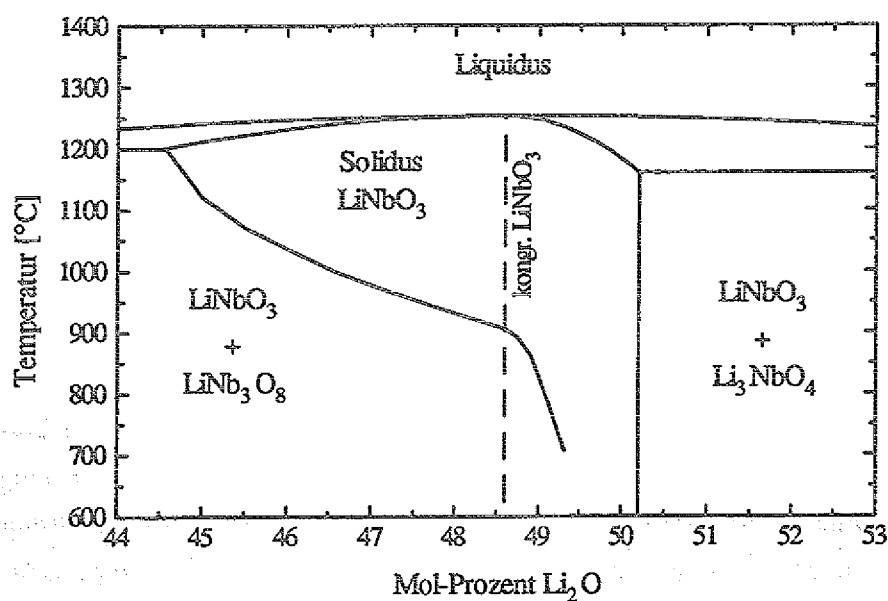


Abb. 2.3: Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ im Stabilitätsbereich von LiNbO_3 [53].

Bereits an dieser Stelle sei ausgeführt, daß sich bei der Deposition von LiNbO_3 in dünnen Schichten grundsätzliche Probleme abzeichnen. Die Einhaltung der Schichtstöchiometrie bereitet Schwierigkeiten: die Dampfdrücke der Komponenten sind sehr verschieden, und das kongruente Schmelzen, das beim Ziehen für die konstante Stöchiometrie sorgt, kann bei Dünnschichtdepositionsverfahren nicht ausgenutzt werden. Bei nahezu allen Herstellungsverfahren ist das Auftreten der Li-armen Phase LiNb_3O_8 zusätzlich zu LiNbO_3 beobachtet worden. Das Auffinden von Herstellungsbedingungen, unter denen einphasiges LiNbO_3 entsteht, ist daher eine zentrale Aufgabe bei der Herstellung heteroepitaktischer, dünner Schichten von Lithiumniobat. Die in der Literatur vorgestellten Lösungswege werden in der Einführung zu Kapitel 5 besprochen. In Kapitel 5 wird auf das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept zur Kompensation des Lithium-Defizites eingegangen.

2.2.2 Kristallstruktur von Saphir

Die Entwicklung einer Dünnschichttechnologie für LiNbO_3 setzt das Verständnis für die beim epitaktischen Wachstum dünner Schichten ablaufenden Prozesse voraus. Soll das heteroepitaktische Wachstum von LiNbO_3 untersucht werden, ist es sinnvoll, ein Substrat zu wählen, das aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Schichtmaterial eine eindeutige Epitaxiebeziehung zwischen Substrat und Schicht erwarten läßt. Dadurch wird vermieden, daß LiNbO_3 in unterschiedlicher Orientierung auf dem Substrat aufwächst. Saphir (Al_2O_3) bietet sich als geeignetes Substrat für LiNbO_3 an: beide Materialien weisen eine trigonale Kristallsymmetrie auf. Abbildung 2.4 zeigt die Kristallstruktur von Saphir.

Das Sauerstoff-Untergitter des Saphirs kann wie im Fall von LiNbO_3 als eine hexagonal-dichteste Kugelpackung betrachtet werden. Wegen der unterschiedlichen Ionenradien von Al^{3+} und O^{2-} ergibt sich eine Verzerrung des Sauerstoff-Untergitters und eine exzentrische Position der Al^{3+} -Ionen in ihrer O^{2-} -Umgebung. Die Al-Ionen besetzen zwei Drittel der Oktaeder-Plätze. Die restlichen Oktader bleiben frei, und die entsprechende Kationen-Stapelfolge entlang der c-Achse lautet: Al^{3+} , Leerstelle, Al^{3+} , Al^{3+} , Leerstelle, Al^{3+} , ..., Die Abstände der Al^{3+} -Ionen zur nächsten Sauerstoff-Ebene betragen in einer Richtung $0.797 \text{ \AA}$, in der entgegengesetzten Richtung $1.358 \text{ \AA}$ [55,56].

2. Grundlagen der Dünnschichttechnologie von Lithiumniobat

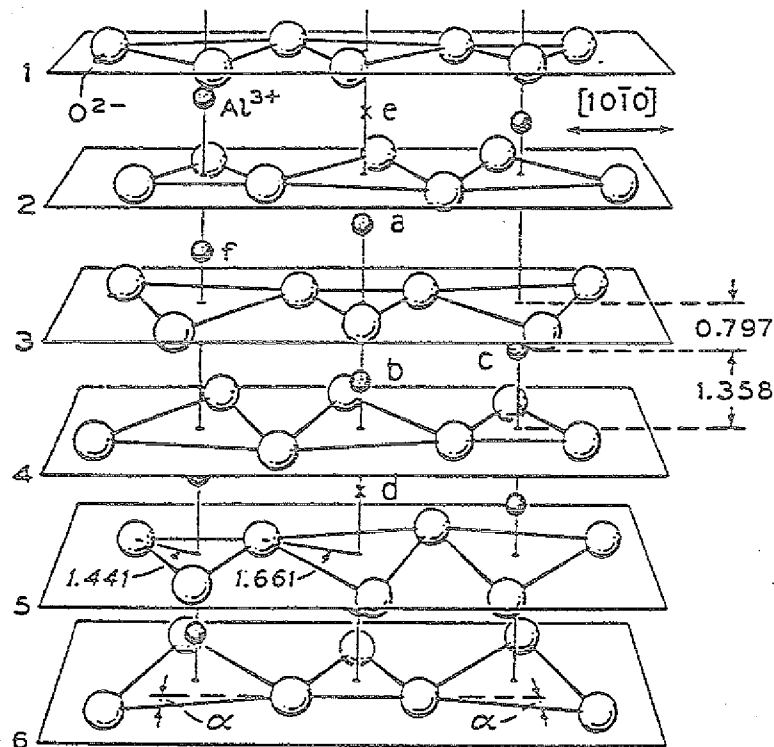


Abb. 2.4: Kristallstruktur von Saphir [55].

2.2.3 Zusammenstellung und Vergleich wichtiger Eigenschaften von Lithiumniobat und Saphir

In diesem Unterkapitel werden die Eigenschaften von LiNbO_3 und Al_2O_3 besprochen, die im Zusammenhang mit den in Kapitel 5 vorgestellten Untersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum von LiNbO_3 auf Al_2O_3 wichtig sind.

a) Kristallsystem und Orientierung

Bereits im vorhergehenden Kapitel wurde die Ähnlichkeit von LiNbO_3 und Al_2O_3 angesprochen. Aus Abbildung 2.5 läßt sich die strukturelle Ähnlichkeit der beiden Materialien noch klarer erkennen.

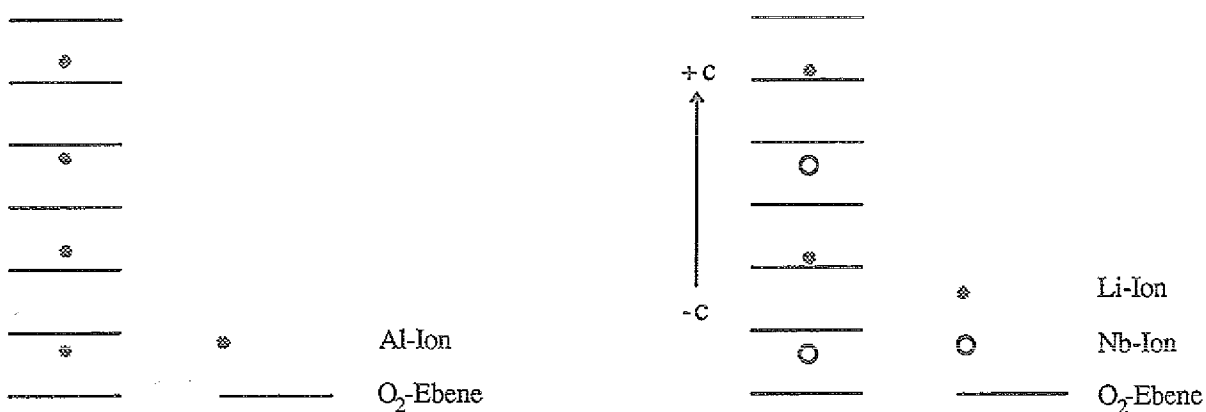


Abb. 2.5: Projektionen von Al_2O_3 und LiNbO_3 senkrecht zur c -Achse.

Die gleichartige Kationenabfolge ist offensichtlich. In der vorliegenden Arbeit wurden bei der Abscheidung von LiNbO_3 auf Saphir ausschließlich sog. "z-cut"-Substrate verwendet. Bei diesen Substraten steht die z -Achse (bzw. die c -Achse) senkrecht auf der Substratoberfläche, die a_1 - und die a_2 -Achse liegen in der Ebene. In Abbildung 2.6 ist links die Lage der Achsen für diese Orientierung angegeben. Die beiden Abbildungen rechts zeigen die Projektionen der Atome in der a_1a_2 -Ebene für LiNbO_3 und für Saphir.

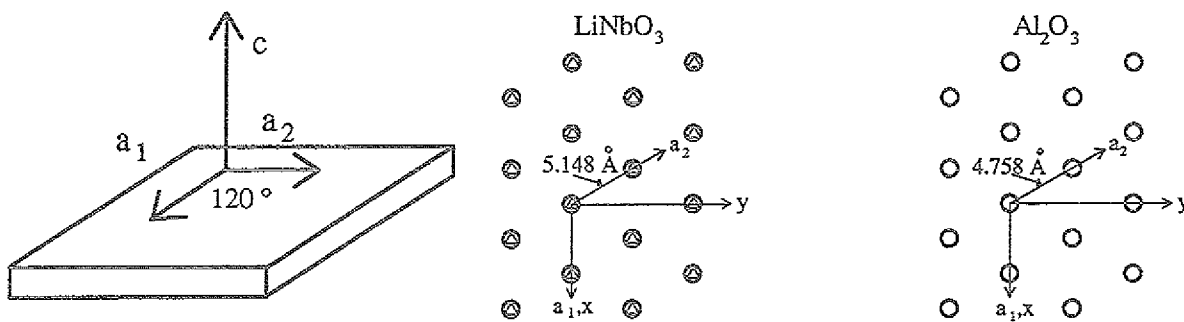


Abb. 2.6: Lage der Achsen bei z-Orientierung (links) und Projektionen der Kationen auf die a_1a_2 -Ebene für Lithiumniobat und Saphir. Für LiNbO_3 liegen die Atompositionen von Lithium (Δ) und Niob ($\circ$) übereinander; in Saphir überdecken sich die Aluminium-Ionen.

In den Projektionen in die Waferebene ist die charakteristische Symmetrie zu erkennen, die typisch für das trigonale System von Lithiumniobat und Saphir ist.

b) Gitterkonstanten von Lithiumniobat und Saphir und Gitterfehlانpassung

Die Gitterkonstanten von kongruentem Lithiumniobat betragen in hexagonaler Aufstellung $a_1 = a_2 = 5.151 \text{ \AA}$ sowie $c = 13.865 \text{ \AA}$ [45]. Die Einheitszelle von Lithiumniobat ist größer als die des Saphirs, der für die a_1 - und die a_2 -Achse eine Gitterkonstante von $4.758 \text{ \AA}$ und für die c -Achse von $12.99 \text{ \AA}$ hat [57]. Für z-orientierte Substrate beträgt die Gitterfehlانpassung (der sogenannte "mismatch") zwischen Substrat und Schicht etwa 8 %, ein Wert, der im Vergleich zu anderen epitaktischen Systemen (z.B. $\text{YBaCuO}/\text{SrTiO}_3$ mit einem mismatch von ca. 2 %) - relativ groß ist. Eine erhöhte Versetzungsdichte an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht ist zu erwarten.

c) Thermische Ausdehnungskoeffizienten

Während des Schichtherstellungsprozesses und der Tempurnachbehandlung werden Substrat und Schicht hohen Temperaturen ausgesetzt. Die auftretenden, thermisch induzierten mechanischen Verspannungen zwischen Schicht und Substrat sind eine wichtige Größe, von der der Erfolg der Schichtherstellung kritisch abhängt. Im Idealfall sollten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht im interessierenden Temperaturbereich gleich sein. Dann verhalten sich Schicht und Substrat beim Aufheizen und Abkühlen gleichartig. Für Lithiumniobat sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten stark

$\alpha_{\parallel} = 4.1 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, senkrecht dazu, in der a_1a_2 -Ebene (hier die Substratebene), beträgt er $\alpha_{\perp} = 15 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ [46]. Die Ausdehnungskoeffizienten von Saphir bei 293 K liegen bei $\alpha_{\parallel} = 5.6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ und $\alpha_{\perp} = 5.0 \cdot 10^{-6} / \text{K}$. Abbildung 2.7 zeigt die thermische Ausdehnung parallel und senkrecht zur c-Achse für Lithiumniobat und für Saphir.

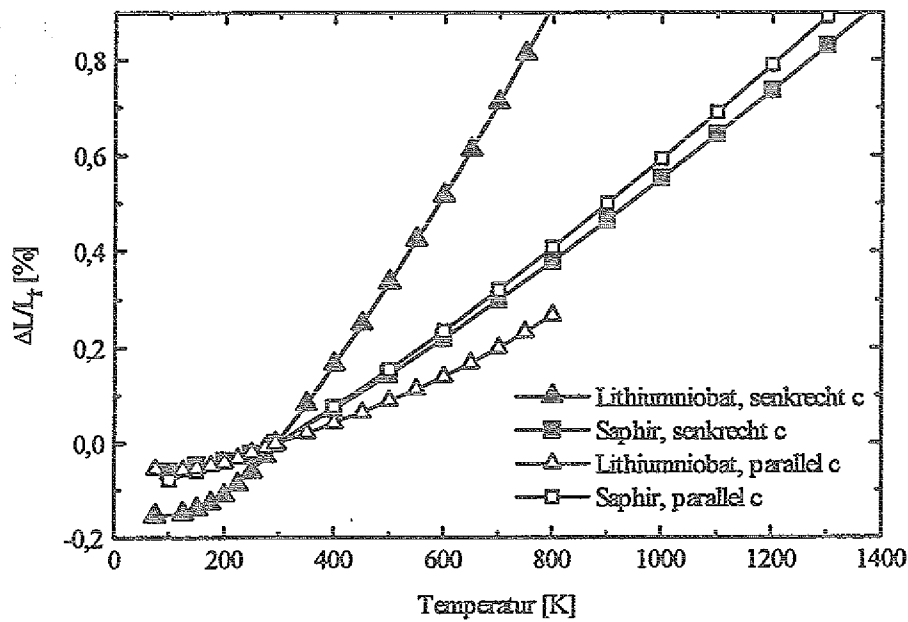


Abb. 2.7: Thermische Ausdehnung von Lithiumniobat und von Saphir parallel und senkrecht zur c-Achse [58].

Bei der Untersuchung der Epitaxie interessiert primär die Längenänderung in der Substratebene. Die ausgefüllten Symbole in Abbildung 2.7 bezeichnen die thermische Längenänderung für Lithiumniobat (Dreiecke) und für Saphir (Quadrate) in dieser Ebene.

In der Praxis erfolgt die Schichtdeposition bei mindestens 700 °C (s.u.), anschließend wird die Schicht auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß sich Lithiumniobat beim Abkühlen stärker kontrahiert als Saphir. Ein derart unterschiedliches Ausdehnungsverhalten führt beim Abkühlen zu Verspannungen in der Schicht. Diese Verspannungen können prinzipiell durch Abgleiten an der Grenzfläche abgebaut werden, bei starker Beanspruchung wird die Schicht durch Rißbildung relaxieren.

d) Optische Eigenschaften

Die Deposition von Lithiumniobat auf anderen Substraten ist im Hinblick auf optische Anwendungen nur interessant, wenn die Lithiumniobat-Schicht als Lichtwellenleiter genutzt werden kann. Dies ist der Fall, wenn der Brechungsindex der Schicht höher als der Substratindex liegt. Dann läßt sich Licht in der Schicht durch Totalreflexion führen [3,46]. Im Fall von Lithiumniobat und Saphir ist diese Anforderung über den gesamten interessierenden Spektralbereich erfüllt. Abbildung 2.8 zeigt die Werte für den ordentlichen und den außerordentlichen Index von LiNbO_3 zusammen mit den Werten für den ordentlichen Index von Saphir. Saphir ist optisch einachsigt negativ mit einer Doppelbrechung $n_o - n_e = -0.008$.

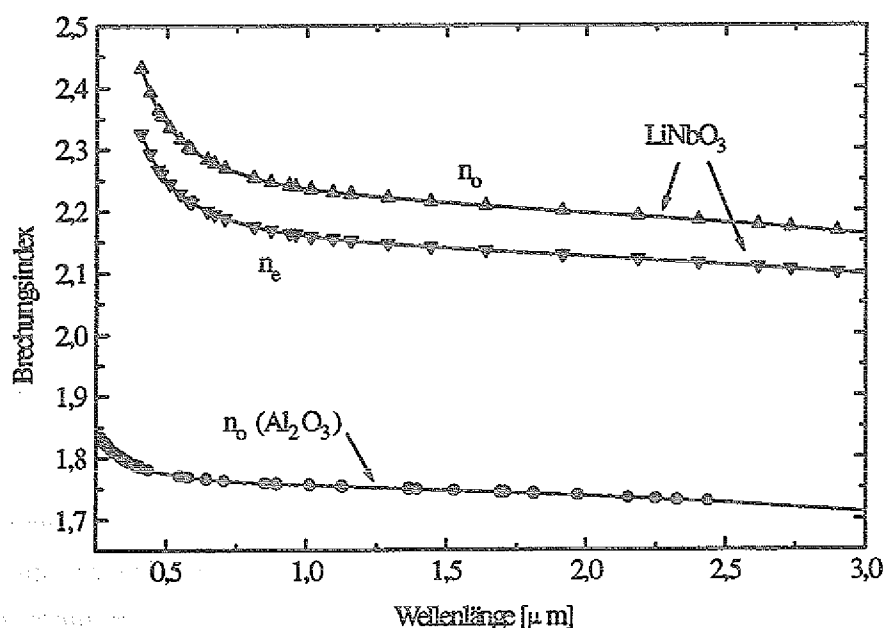


Abb. 2.8: Ordentlicher (n_o) und außerordentlicher (n_e) Brechungsindex von kongruentem Lithiumniobat [45] und ordentlicher Index n_o von Saphir [46] bei Raumtemperatur.

Die für Lichtwellenleitung erforderliche Mindestschichtdicke t ist beim asymmetrischen Wellenleiter nach Hunsperger gegeben durch [3]:

$$t > \sqrt{\frac{(2m+1)^2 \lambda_0^2}{32 \Delta n n_s}}$$

m ist die Modenzahl, λ_0 die Wellenlänge im Vakuum, Δn der Indexsprung zwischen Schicht und Substrat, n_s der Brechungsindex der Schicht. Unter einem asymmetrischen Wellenleiter

versteht man einen Wellenleiter, der an zwei Materialien mit unterschiedlichen Indizes grenzt; hier findet der Indexsprung zwischen Schicht und Substrat sowie zwischen Schicht und Luft statt. Da der Indexsprung Δn im Fall von Lithiumniobat und Saphir bei allen Wellenlängen groß ist ($\Delta n = 0.4 - 0.5$), genügen geringe Schichtdicken, um Wellenleitung zuzulassen. Für $\lambda = 1500 \text{ nm}$ errechnet sich eine Schichtdicke $t \approx 300 \text{ nm}$.

Die wichtigsten Eigenschaften für das Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sind damit besprochen. In Tabelle 2.1 sind die betreffenden Eigenschaften summarisch gegenübergestellt.

	LiNbO_3	Al_2O_3
Kristallstruktur	trigonal	trigonal
Gitterkonstanten	$a_1 = a_2 = 5.151 \text{ \AA}$ $c = 13.865 \text{ \AA}$	$a_1 = a_2 = 4.758 \text{ \AA}$ $c = 12.99 \text{ \AA}$
Thermische Ausdehnungskoeffizienten	$\alpha_{ } = 4.1 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ $\alpha_{\perp} = 15 \cdot 10^{-6} / \text{K}$	$\alpha_{ } = 5.6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ $\alpha_{\perp} = 5.0 \cdot 10^{-6} / \text{K}$
Brechungsindizes ($\lambda = 1.014$)	$n_o = 2.2351, n_e = 2.1584$	$n_o = 1.75547, n_e \approx 1.74747$

Tab. 2.1: Wichtige physikalische Eigenschaften von LiNbO_3 und Al_2O_3 .

Im folgenden Kapitel 3 werden die experimentellen Methoden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Schichtherstellung und -charakterisierung eingesetzt wurden, vorgestellt.

3. Experimentelle Methoden

Das Ziel der Arbeit besteht in der Herstellung epitaktischer Schichten von Lithiumniobat mittels Laserablation. Die Herstellung erfolgt in einem Zwei-Schritt-Prozeß, Schichtdeposition und Temperung. Diese beiden Teilschritte werden in Abschnitt 3.1 erläutert. In Abschnitt 3.2 werden die eingesetzten Analysemethoden vorgestellt. Bei Ionenstreuung und Röntgenanalyse handelt es sich um Charakterisierungsmethoden, mittels derer die strukturellen Eigenschaften des Schichtsystems untersucht werden können. Mit Hilfe der Kernreaktions-Analyse (${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$) lassen sich Aussagen über den Li-Gehalt der Schicht machen.

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 Schichtdeposition mittels Laserablation

Die Laserablation (PLD, Pulsed Laser Deposition) ist ein technisch etabliertes Verfahren bei der Dünnschichtherstellung von Hochtemperatursupraleitern, während ihr Potential für die Deposition anderer oxidischer Materialien, hier Lithiumniobat, wenig erforscht ist [11,12,13]. Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau der Laserablationsanlage, in der die Schichtdeposition vorgenommen wurde.

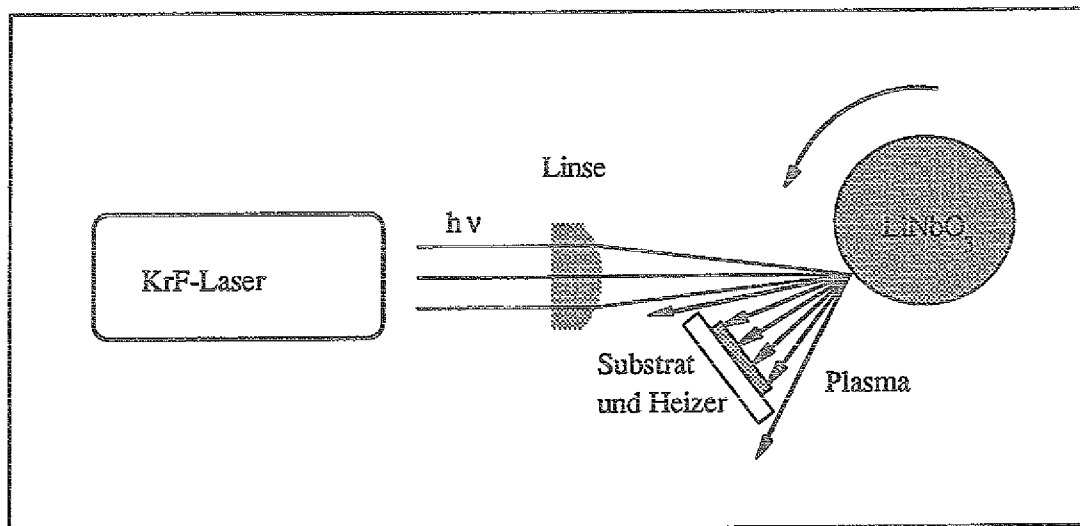


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Laserablation.

Gepulstes Licht eines KrF-Excimer-Lasers (248 nm) wird durch eine Zylinderlinse auf das Target fokussiert. Als Target wird ein zylinderförmiger Lithiumniobat-Einkristall von kongruenter Zusammensetzung verwendet. Die Rotation des Targets gewährleistet einen gleichmäßigen Abtrag. Weitere Details zum experimentellen Aufbau sind in den Arbeiten von Fröhlingdorf und Stritzker zu finden [11,59]. Durch die hochenergetischen Lichtpulse (10 Hz, 40 ns, 1-1.3 J/Puls) wird von der Targetoberfläche Material abgetragen; ein Plasma, bestehend aus den Targetkomponenten, bildet sich. Als Substrate wurden in dieser Arbeit 1 mm-dicke LiNbO_3 und Al_2O_3 -Einkristalle einer Fläche von $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$ verwendet. Während der Ablation liegt ein Substrat auf einem SiC-Widerstandsheizer lose auf. Auf dem Substrat scheidet sich ein Film in der Zusammensetzung des Plasmas ab. Das Substrat wird primär durch die vom SiC-Heizer abgegebene Wärmestrahlung geheizt; die Temperatur des Heizers wird mit Hilfe des Heizstromes variiert. Ein prinzipielles Problem besteht darin, daß sich die Oberflächentemperatur des Substrates, die ausschlaggebend für das Schichtwachstum ist, nicht exakt messen läßt. Da Lithiumniobat und Saphir transparent sind, kann mit Hilfe eines Pyrometers nur die Temperatur des Heizers ermittelt werden. Abbildung 3.2 zeigt die Heizertemperatur als Funktion des Heizstromes bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken. Bei allen Experimenten wurde die Schichtdeposition bei Partialdrücken im Bereich von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ bis 0.4 mbar durchgeführt.

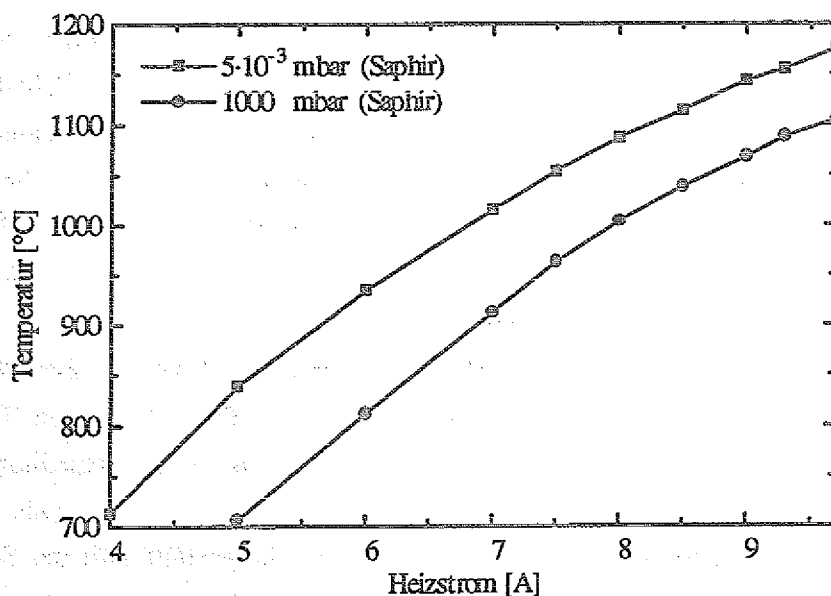


Abb. 3.2: Heizertemperatur als Funktion des Heizstromes.

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Temperatur bei steigendem Sauerstoff-Partialdruck sinkt. Die Ursache für dieses Verhalten besteht darin, daß bei niedrigem Druck überwiegend Strahlungsankoppelung zwischen Heizer und Substratrückseite besteht, während die

umgebende O₂-Atmosphäre thermisch bedeutungslos ist. Bei hohem Druck besteht eine verbesserte Wärmeankopplung an die Umgebung. Da diese in der Folge ebenfalls mitgeheizt wird, ergeben sich bei gleicher Heizleistung niedrigere Temperaturen an der Substratoberfläche. Bei hohem Druck (1000 mbar) dürfte die Temperatur an der Probenoberfläche etwa der Heizertemperatur entsprechen; bei niedrigerem Druck liegt die Temperatur der Oberfläche wegen der fehlenden Wärmeankopplung an die Umgebung wahrscheinlich niedriger.

Die Übertragungsrate, also die pro Laserpuls auf dem Substrat abgeschiedene Menge von Lithiumniobat, hängt zum einem von der Höhe des Sauerstoff-Partialdruckes und vom Abstand zwischen Target und Substrat ab, zum anderen von der Energie der am Target auftreffenden Laserpulse.

Ein *niedriger Sauerstoff-Partialdruck* (beispielsweise $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) führt zur Bildung eines ausgedehnten Plasmas. Wenn der Abstand zwischen Substrat und Target groß gewählt wird, bei den beschriebenen Experimenten etwa 6 cm, resultieren homogene Filme mit gleichbleibender Schichtdicke über das gesamte Substrat. Die Übertragungsraten liegen bei ca. 1-2 nm/s. Noch höhere Depositionsraten lassen sich erzielen, wenn ein geringerer Abstand gewählt wird. In diesem Fall scheiden sich aber größere Partikel, die während der Ablation vom Target ablatiert wurden, auf der Schicht ab, so daß die Rauigkeit des Films zunimmt.

Bei *hohem Sauerstoff-Partialdruck* (z.B. 0.4 mbar) entsteht ein kleines Plasmavolumen vor dem Target. Der Substrat-Target-Abstand muß deshalb auf etwa 2 cm verringert werden, um nennenswerte Depositionsraten zu erzielen (ca. 1 nm/s). Ein Nachteil der Schichtabscheidung unter hohem Druck besteht darin, daß das Substrat nicht vollständig in das Plasma eintaucht. Dies führt dazu, daß die Schichtdicke auf dem Substrat variiert. Bei Filmen, die bei einem Druck von 0.4 mbar hergestellt wurden, wurden Dickenschwankungen von $\pm 20\%$ beobachtet. Für die Praxis sind solche Abweichungen ungünstig, da die Schichtdicke in Lichtwellenleitern konstant sein muß, um Streuverluste zu vermeiden.

Unter sonst gleichen Bedingungen hängt die Dicke der Schicht auch von der *Laserleistung* ab, d.h. von der pro Puls auf das Target übertragenen Energie. Diese kann von Tag zu Tag schwanken (hier: 1-1.3 J/Puls). Auch mit zunehmender Alterung des Lasermediums, also des KrF-Gasgemisches, nehmen die Laserleistung und folglich die Depositionsraten ab. Vor Beginn einer Probenserie wurde daher grundsätzlich eine Eichprobe hergestellt. Aus der Schichtdicke ließ sich die aktuelle Depositionsrate bestimmen. Innerhalb einer Probenserie nehmen die Raten ebenfalls ab, denn bei der Ablation wird die Innenseite des Laserstrahleintrittsfensters mit Material beschichtet. Mit zunehmender Beschichtung sinkt die effektive Pulsenergie des Lasers. Dadurch wird weniger Material pro Puls abgeschieden. Dieser Effekt wurde durch sukzessive Anpassung der Depositionszeiten kompensiert.

3.1.2 Temperverfahren

Die Experimente zeigen, daß die Qualität der Schichten nach der Deposition nicht ausreicht. Ein Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die Schichtqualität durch eine Temperbehandlung zu verbessern. Der Erfolg der Temperung hängt von der Art der umgebenden Atmosphäre ab. Im folgenden werden die Temperverfahren beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

I. Temperung in reiner Sauerstoff-Atmosphäre

a) *In-situ-Temperung in der Laserablationskammer*

Nach einer Verzögerungszeit von 4 Sekunden nach Ablationsende wird Sauerstoff in die Laserablationskammer eingelassen. Nach Abbildung 3.2 sinkt die Temperatur der Probenoberfläche bei gleichem Heizstrom. Durch eine Anpassung des Heizstromes kann dieser Effekt kompensiert und die ursprüngliche Temperatur wieder erreicht oder überschritten werden. Die Dauer des In-situ-Temperschlittes war auf 3 Minuten festgelegt.

b) *Externe Temperung*

- *im Rohrofen*

Bei diesem Verfahren werden die Proben innerhalb etwa einer Minute in ein Quarzrohr eingeschoben; anschließend beginnt die nominelle Temperzeit. Die Proben werden bei Endtemperaturen zwischen 400 und 1060 °C getempert und während des gesamten Prozesses einem konstanten Sauerstoff-Fluß ausgesetzt. In einigen Experimenten wird der Sauerstoff zusätzlich mit Wasserdampf gesättigt, indem der Sauerstoff vor Eintritt in das Quarzrohr durch eine Wasserflasche geführt wird. Diese Maßnahme verhindert eine Ausdiffusion von Li_2O aus der Probe. Der Grund dafür besteht nach Jackel wahrscheinlich darin, daß Wasserstoff-Ionen die für die Lithium-Diffusion wichtigen Lithium-Leerstellen besetzen [60].

- *im Quarzlampeofen*

Im Unterschied zu den Temperungen im Rohrofen erfolgt die Heizung der Proben im Quarzlampeofen (RTA, "Rapid Thermal Annealer") über die Abgabe der Wärmestrahlung von Quarzlampen. Die Aufheizzeiten sind kurz, und die Aufheizraten können genau eingestellt werden. Heteroepitaktische $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben werden innerhalb von 15 Sekunden auf die Endtemperatur aufgeheizt und dann bei dieser

Temperatur einige Minuten (siehe Kapitel 5) getempert. Anschließend läßt man die Probe innerhalb weniger Sekunden auf Raumtemperatur abkühlen. Die Temperung erfolgt in Sauerstoff-Atmosphäre, allerdings ist im RTA keine Temperung in mit Wasserdampf gesättigtem Sauerstoff möglich.

Der Unterschied zwischen Rohrofen und Quarzlampenofen besteht in der Dauer der Aufheizphase, die beim Rohrofen wegen der Aufheizraten von typisch $9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ länger als im Quarzlampenofen ist. Aus diesem Grund wird die gewählte Endtemperatur im Rohrofen später (erst nach ca. 15 Minuten) erreicht als im Quarzlampenofen. Als Konsequenz aus dem unterschiedlichen Aufheizverhalten wurde der Rohrofen nur für Langzeittemperungen (mindestens 30 Minuten) eingesetzt.

II. Temperung in Lithium-Atmosphäre

Bei den heteroepitaktischen Schichten erwies sich ein zusätzliches Angebot von Lithium während des Temperns als nötig. Die Erzeugung einer geeigneten Li-Atmosphäre stellte sich als ein wichtiger Prozessschritt heraus. Darauf wird in den Abschnitten 5.2 bis 5.4 detailliert eingegangen. Die prinzipielle Vorgehensweise der eingesetzten Tempervverfahren wird daher an dieser Stelle nur kurz skizziert.

a) Tempern in Li_2O -Atmosphäre

Bei diesem Verfahren werden die Proben vor der Temperung im Rohrofen in einer Quarzampulle zusammen mit einigen Milligramm von reinem Li_2O -Pulver eingeschmolzen. Die Quarzampulle wird zuvor auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Anschließend erfolgt die Temperung im Rohrofen.

b) Tempern in selbstregulierender Li-Atmosphäre

Das Schichtpaket $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ wird zusammen mit kristallinem LiNbO_3 getempert. Die Temperung erfolgt im Rohrofen oder im Quarzlampenofen.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie/Channeling

Bei der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry) handelt es sich um ein vielseitiges Analyseverfahren. Mittels dieser Technik sind Rückschlüsse auf die Elementverteilung und die Stöchiometrie der untersuchten Probe bis in einige Mikrometer Tiefe möglich. Zusätzlich erlaubt diese Methode zusammen mit dem Ionengitterführungseffekt (im folgenden mit dem gebräuchlicheren englischen Namen "Channeling" bezeichnet) eine Analyse der Kristallqualität.

Im folgenden werden RBS und Channeling in ihren Grundzügen kurz vorgestellt. Ausführliche Erläuterungen finden sich bei Chu und Feldman [61,62].

Bei der Rutherford-Rückstreuung steht das Interesse an einer tiefen aufgelösten Elementanalyse des Targets im Vordergrund. Angestrebt wird, daß die He-Ionen an möglichst vielen Targetatomen rückgestreut werden. Experimentell wird dies erreicht, indem die Probe während der Messung in eine "schiefe" Einstrahlrichtung gedreht wird. Mit Hilfe von "Random"-Messungen lassen sich mehrere Aussagen machen:

1. Die Energie der He-Ionen unmittelbar nach dem Streueignis hängt von der Masse des jeweiligen Targetatoms ab. Dadurch wird in Mehrkomponenten-Systemen eine qualitative Analyse möglich.
2. Die Rückstreuwahrscheinlichkeit ist wegen des elementspezifischen differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma/d\Omega$ proportional zum Quadrat der Kernladungszahl des Targetatoms. Deshalb lassen sich quantitative Aussagen zur Stöchiometrie machen. Schwere Elemente werden besser als leichte Elemente detektiert.
3. Die He-Teilchen verlieren beim Durchgang durch die Probe Energie. Der Energieverlust macht eine tiefenabhängige Analyse der Elementverteilung möglich.

Der Channeling-Effekt beruht auf dem folgenden Prinzip: Werden He-Ionen parallel zu einer kristallographischen Richtung in den Kristall eingeschossen ("gechannelt"), so sinkt die Anzahl der rückgestreuten, detektierbaren Teilchen im Vergleich zu der Rückstreuung bei Beschuß der Probe in einer zufälligen Richtung (Random-Richtung) ab. Der Grund dafür liegt darin, daß ein He-Ion bei Einstrahlung längs der ausgezeichneten Richtung nur an den obersten Atomlagen gestreut wird, während für die tiefer liegenden Targetatome wegen Abschirmungseffekten kaum noch Rückstreuung stattfindet. Das Verhältnis der rückgestreuten Teilchen im Channeling-Fall und im Random-Fall wird als sogenannter "Minimum-Yield-Wert" bezeichnet. Es ist ein Maß für die Kristallqualität. Allgemein gilt: je perfekter ein Kristall ist, desto niedriger ist der Minimum-Yield-Wert. Typische Minimum-Yield-Werte einkristalliner

LiNbO_3 -Substrate liegen bei 2 %. Zur Messung des Channelings wurde grundsätzlich der Kristallkanal gewählt, der senkrecht zur Oberfläche des Substrates steht (d.h. bei z-cut-Substraten wurde längs der kristallographischen c-Achse "gechannelt").

Abbildung 3.3 zeigt die RBS/Channeling-Spektren für einen LiNbO_3 -Einkristall und für eine auf Saphir abgeschiedene Schicht von Lithiumniobat.

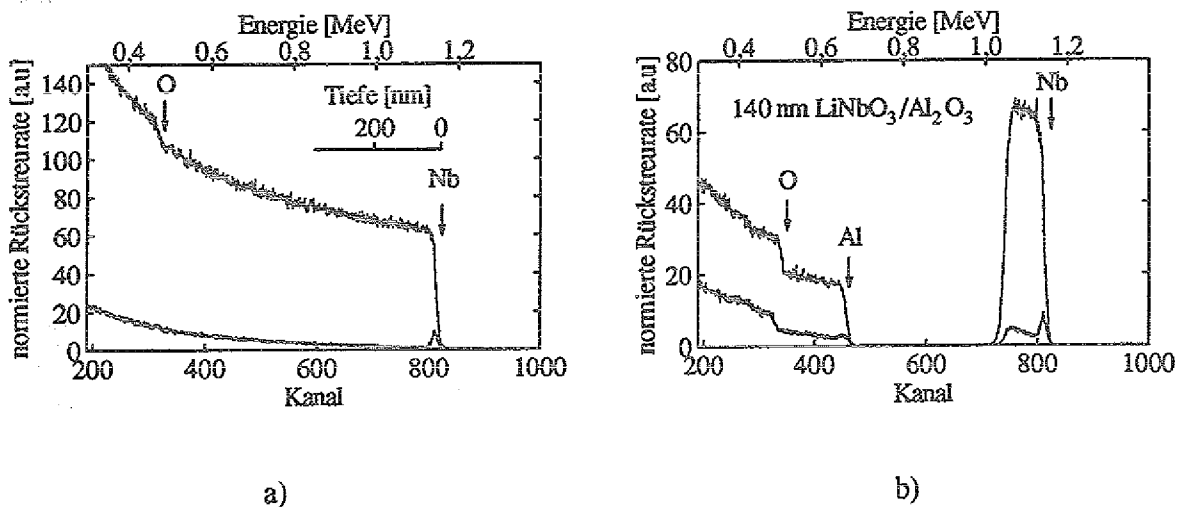


Abb. 3.3: RBS/Channeling-Spektren für a) einen LiNbO_3 -Einkristall und b) $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Im Fall a), im LiNbO_3 -Einkristall, sind nur das Niob- und das Sauerstoffsignal zu erkennen; Nb- und O-Kante erscheinen jeweils bei der Energie, die einer Streuung der He-Ionen an der Oberfläche entspricht (durch die Pfeile markiert). Bei dem Schichtsystem in Abbildung 3.3 b) kommt der Aluminium-Peak aus dem Saphirsubstrat hinzu. Da das Saphirsubstrat von der LiNbO_3 -Schicht bedeckt ist, muß der Energieverlust des He-Teilchens bei Durchgang durch die Schicht berücksichtigt werden. Das Al-Signal ist nach links zu niedrigeren Energien hin verschoben und erscheint bei etwa 702 keV anstatt bei 773.78 keV, wie im Fall einer Streuung an der Oberfläche zu erwarten wäre. Im O-Signal finden sich bei dem Schichtsystem sowohl Elementbeiträge aus der Schicht als auch aus dem Substrat. Abbildung 3.3 zeigt, daß sich Lithium mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung nicht detektieren läßt. Für dieses extrem leichte Element ist die Energie des He-Ions nach dem Stoß zum einen niedrig (der Oberflächenpeak liegt bei einer Energie von etwa 100 keV), zum anderen ist auch der Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt klein. Beides führt dazu, daß das Li-Signal nicht vom Untergrund getrennt werden kann.

Die RBS-Messungen wurden am Tandem-Beschleuniger ("Tandatron", General Ionex) des Instituts für Festkörperforschung/KFA Jülich vorgenommen. Die Untersuchung der Proben wurde bei He^+ -Energien von 1.4 MeV und typischen Strahlströmen von 20-25 nA durchgeführt. Die Energie und die Rate der unter 170° rückgestreuten Helium-Ionen wurde

mit einem Silizium-Detektor in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator vorgenommen. An der gleichen Apparatur wurden die Kernreaktionsmessungen zur Bestimmung des Lithiumgehaltes der Schichten vorgenommen, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

3.2.2 Kernreaktionsanalyse

Aussagen zur Li-Stöchiometrie lassen sich mittels der Kernreaktion ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ machen. Bei diesem als NRA (Nuclear Reaction Analysis) bezeichneten Verfahren wird ein Proton einer Energie von typisch 1-1.77 MeV (hier: 1.5 MeV) auf das Target geschossen. Zwischen dem H^+ -Projektil und dem Lithium im Target findet die Kernreaktion statt, bei der zwei Helium-Teilchen entstehen. Bei der Kernreaktion wird eine Energie von 17.346 MeV frei, die sich mit der kinetischen Energie des Protons unter Berücksichtigung von Energie- und Impulserhaltung auf die beiden He^+ -Teilchen aufteilt. Die resultierende hohe kinetische Energie der He^+ -Teilchen sorgt dafür, daß die Methode frei von Untergrund ist. Der Nachweis der He^+ -Teilchen erfolgt im RBS-Detektor. Berücksichtigt man den Energieverlust des Protons beim Weg in die Probe und den der He^+ -Ionen beim Verlassen der Probe, so läßt sich analog zur Ermittlung der Tiefenskalen bei RBS aus der Energie des detektierten He^+ -Teilchens berechnen, in welcher Tiefe die Kernreaktion stattgefunden hat (Tabelle 3.1, Abbildung 3.4). Die Herleitung der dazu nötigen Größen und das zur Berechnung entwickelte Computerprogramm sind in der Arbeit von Fleuster beschrieben [27].

Tiefe (μm)	Energie (keV)	Tiefe (μm)	Energie (keV)	Tiefe(μm)	Energie (keV)
0	7569.3	1.05	7371.7	2.10	7171.5
0.15	7541.3	1.20	7343.3	2.25	7142.7
0.30	7513.0	1.35	7314.7	2.40	7113.7
0.45	7484.9	1.50	7286.2	2.55	7084.9
0.60	7456.7	1.65	7257.6	2.70	7055.9
0.75	7428.5	1.80	7229.0	2.85	7026.8
0.90	7400.0	1.95	7200.2	3.00	6997.7

Tab. 3.1: Energie der Helium-Ionen beim Verlassen des Lithiumniobat-Kristalls als Funktion der Tiefe, in der die Kernreaktion ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ stattgefunden hat ($E_0 = 1.5 \text{ MeV}$, Detektorstellung $\vartheta = 170^\circ$).

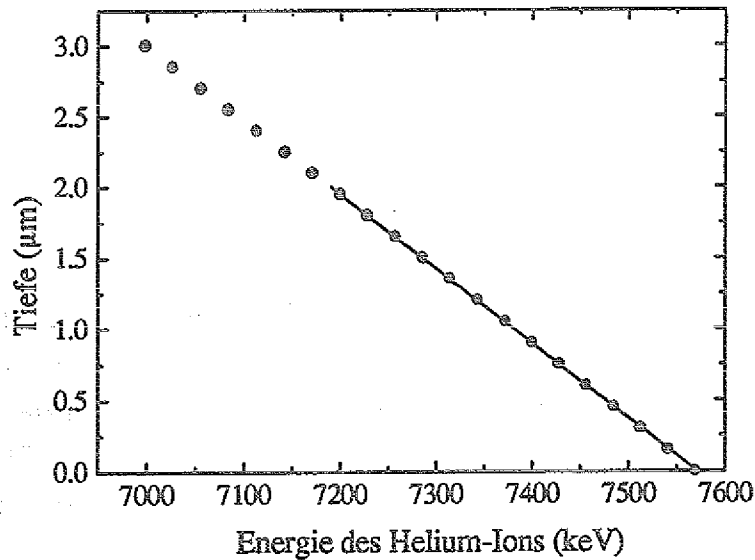


Abb. 3.4: Beziehung zwischen der Energie des nachgewiesenen Helium-Ions und der Tiefe, in der die Reaktion stattgefunden hat ($E_0 = 1.5 \text{ MeV}$, $\vartheta = 170^\circ$).

Abbildung 3.5 zeigt ein NRA-Spektrum für einen LiNbO_3 -Einkristall. Die Form des Li-Signals ist dadurch erklären, daß der Reaktionsquerschnitt für die Kernreaktion mit wachsender Protonen-Energie zunimmt [63].

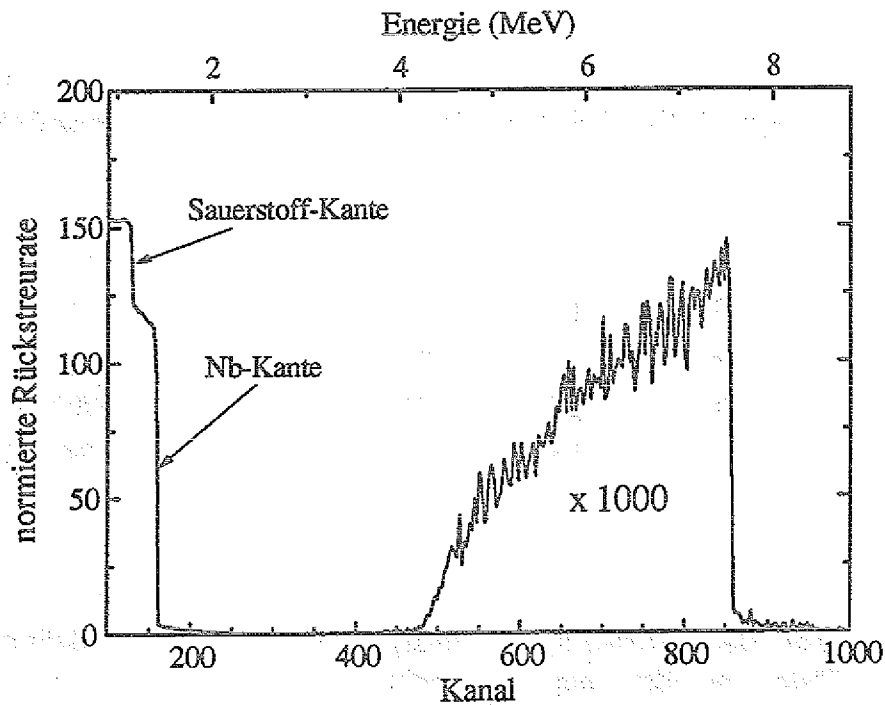


Abb. 3.5: NRA-Spektrum eines LiNbO_3 -Einkristalls. Niob- und Sauerstoff-Signal werden durch Rutherford-Streuung der Protonen erzeugt.

Die Kernreaktionsanalyse wurde insbesondere zur Untersuchung des Li-Gehaltes hetero-epitaktischer LiNbO_3 -Schichten eingesetzt. Die Schichtdicke dieser Proben betrug maximal 500 nm. Dies entspricht einem Energieverlust des detektierten He^+ -Ions von 100 keV oder noch weniger. Bei einer Messung dieser Proben unter der gleichen Einstellung des Vielkanalanalysators (mit einer Energie-Kanal-Konversion von typisch 7.8 keV/Kanal) wie bei dem Einkristall aus Abbildung 3.5 würde sich die Energie der registrierten He^+ -Ionen über einen Bereich von etwa 12 Kanälen erstrecken. Eine genauere Untersuchung wäre unmöglich. Um eine bessere Tiefenauflösung für das Li-Signal auch in den dünnen Schichten zu erzielen, wurde der niederenergetische Bereich, in dem die normale Rutherford-Streuung des Protons am Sauerstoff und am Niob-Signal auftritt, ausgeblendet. Die Energie-Kanal-Konversion wurde dadurch auf etwa 0.95 keV/Kanal aufgeweitet.

Die He-Ausbeuten sind bei NRA-Experimenten gering. Dies führt zu langen Meßzeiten, um eine befriedigende Statistik zu erzielen. Um quantitative Aussagen über den Li-Gehalt der Schichten machen zu können, wurde für jede Meßreihe als Referenz das Spektrum eines LiNbO_3 -Einkristalls aufgenommen.

3.2.3 Röntgenmethoden

Wichtig für die Probencharakterisierung erwiesen sich Röntgenuntersuchungen. Die verwendete Röntgen-Anlage (Firma Seifert) arbeitet mit einer Cu-Röhre, die bei 40kV/40mA betrieben wird. Der Aufbau des Zwei-Kreis-Diffraktometers ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt.

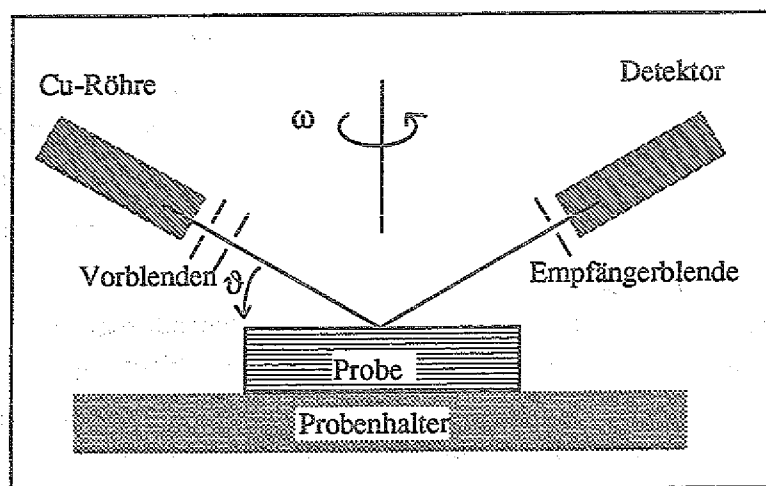


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau des Zwei-Kreis-Röntgen-Diffraktometers.

Die Probe wird auf dem Probenhalter mit Knetgummi befestigt. Der Probenhalter ist zum einen in der Ebene um den Winkel ω drehbar, zum anderen läßt sich der Winkel ϑ zwischen Probe und einfallendem Röntgenstrahl variieren. Die Cu-Strahlung tritt zuerst durch ein Ni-Filter, um das polychromatische Röntgenspektrum zu unterdrücken. Danach ist der Strahl noch divergent. Er wird durch zwei Strichblenden von 3 bzw. 1 mm Schlitzbreite parallelisiert und trifft dann auf die Probe. Röntgenreflexe aus dem Substrat werden durch eine letzte Empfängerblende (Breite: 0.8 mm) geführt, die dazu dient, unerwünschte Streustrahlung auszuschalten. Der Detektor enthält ein Szintillationszählrohr. Die Anlage ist computer-gesteuert.

a) ϑ - 2ϑ -Geometrie zur Phasenidentifizierung

Bei dieser Meßanordnung wird die Position des Primärstrahls beibehalten. Die Probe wird um eine feste Achse um den Winkel ϑ gedreht, gleichzeitig bewegt sich der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit 2ϑ mit. Bei Erfüllung der Bragg-Bedingung $n\lambda = 2d \sin\vartheta$ ist gewährleistet, daß die an den jeweiligen Netzebenen reflektierte Strahlung auch tatsächlich vom Zählrohr registriert wird. Bei der ϑ - 2ϑ -Meßkonfiguration werden Reflexe von denjenigen Netzebenen aufgenommen, für die Ein- und Ausfallwinkel gleich sind. Daher lassen sich nur Netzebenen auffinden, die parallel zur Oberfläche stehen. Im Fall eines Einkristalls trägt eine einzige Netzebenenschar zur Reflexentstehung bei. Ein Spektrum zeigt nur diesen Reflex und dessen höhere Ordnungen. Bei einem Schichtsystem kann an den Netzebenen sowohl der Schicht als auch des Substrates Reflexion stattfinden. Abbildung 3.7 zeigt einen ϑ - 2ϑ -Scan für das Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Für das Saphir-Substrat sind in dieser Schnittlage (z-cut) ausschließlich Reflexe vom Typ (00l) zu erwarten. Der Reflex bei $2\vartheta = 41.68^\circ$ ist der (00.6)-Reflex des Saphir-Substrats, bei $2\vartheta = 83.36^\circ$ erscheint die zugehörige nächsthöhere Ordnung (00.12). Zusätzliche Reflexe finden sich bei $2\vartheta = 38.94^\circ$ und bei $2\vartheta = 77.88^\circ$. Daraus lassen sich folgende Aussagen gewinnen:

1. Die Berechnung der Netzebenenabstände (die sogenannten "d-Werte") mit Hilfe der Bragg-Bedingung ermöglicht eine Identifizierung der Phase. In diesem Fall betragen die d-Werte für die Zusatzpeaks $2.311 \text{ \AA}$ und $1.155 \text{ \AA}$. Es handelt es sich um den (00.6)- und den (00.12)-Reflex von LiNbO_3 . Weitere Peaks liegen nicht vor. Die Schicht ist einphasig.
2. Die Tatsache, daß Reflexe von nennenswerter Intensität registriert werden, bedeutet, daß die Schicht entweder texturiert (mit Vorzugsorientierung in z-Richtung) oder epitaktisch aufgewachsen ist. Polykristalline Schichten würden breite Reflexe von schwacher Intensität liefern, während in amorphen Filmen keine Reflexe entstehen.

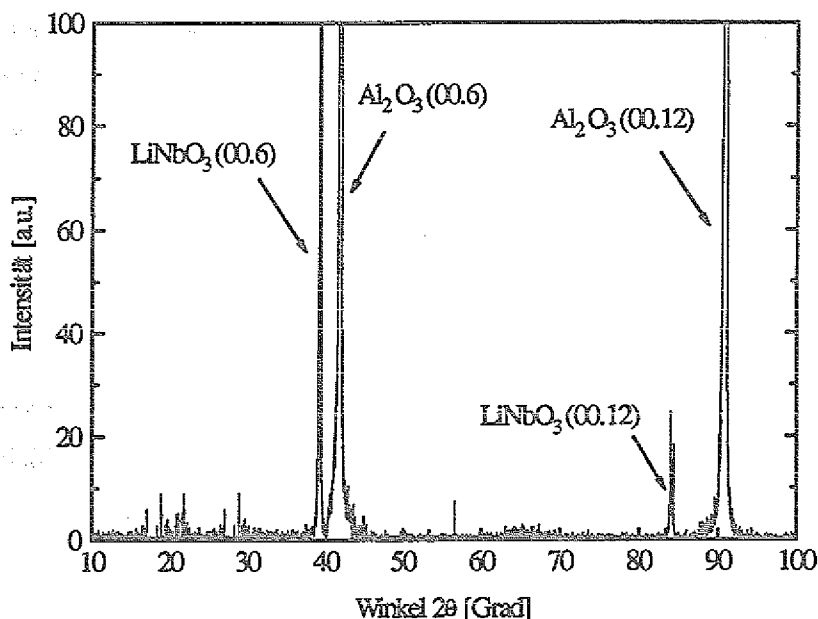


Abb. 3.7: θ - 2θ -Scan von $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (z-cut) im Bereich zwischen 10° und 100° .

Die Peakhöhen der Reflexe aus Substrat und Schicht unterscheiden sich stark. In der Regel liegt der Substrat-Reflex etwa um den Faktor 100 höher; daher wurde in der obigen Abbildung nur der Sockel des Substrat-Reflexes abgebildet. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde in der Regel für den Winkel 2θ nicht das gesamte Spektrum wie in Abbildung 3.7, sondern nur der Bereich zwischen 37° und 43° in Schrittweiten von 0.01° gemessen. Neben den Beugungsreflexen für LiNbO_3 (006) bei $2\theta = 38.94^\circ$ und für Al_2O_3 (006) bei $2\theta = 41.68^\circ$ findet sich bei einigen Proben noch ein zusätzlicher Reflex bei einer Winkelposition von $2\theta = 38.10^\circ$, der sich als der $(\bar{6}02)$ -Reflex von LiNb_3O_8 identifizieren läßt.

b) ω -Scans zur Bestimmung der Rocking-Kurven-Breite

Bei der Schichtcharakterisierung interessiert neben der Phasenidentifizierung besonders die Qualität der Schicht, genauer: die Mosaikstruktur der Schicht. Sie wird dadurch bestimmt, wie "gut" die Orientierung der Schicht bzw. der Kristallite der Schicht relativ zum Substrat ist. Apparativ wird die Position von Röntgenröhre und Detektor für einen bestimmten Reflex vorgegeben, hier der (00.6)-Reflex von LiNbO_3 . Während der Messung wird die Probe langsam durch diese Reflexposition gedreht. Sind weit außerhalb der "optimalen" Position nennenswerte Intensitäten von reflektierter Strahlung zu beobachten, so beruht dies entweder darauf, daß einige Kristallite verkippt auf dem Substrat aufgewachsen sind und

dementsprechend "früher" bzw. "später" als die restlichen Kristallite in Reflexionsstellung stehen, oder darauf, daß die Schicht verspannt ist. Die zugehörige Halbwertsbreite der registrierten Intensitäten wird als Rockingkurvenbreite $\Delta\omega$ bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Kristallqualität. Die Rockingkurvenbreite von perfekten Einkristallen ist klein, da diese Einkristalle nur über einen sehr schmalen Winkelbereich in Reflexionsstellung stehen. Die Rockingkurvenbreite $\Delta\omega$ für einen LiNbO_3 -Einkristall beträgt bei Messung in dieser Anlage weniger als 0.1° .

c) Φ -Scans zur Untersuchung der Orientierung in der Ebene

Zur vollständigen Probencharakterisierung ist auch die Bestimmung der Orientierung der Schicht in der Ebene nötig, also eine Aussage darüber, ob eine Schicht epitaktisch aufgewachsen ist oder lediglich Texturierung zeigt. Diese Aussage ist mit Hilfe von sogenannten Φ -Scans möglich. Bei diesen Messungen wird die 2θ -Position eines Reflexes fest eingestellt, und das Substrat wird um 360° gedreht. Epitaktisches Wachstum von LiNbO_3 auf z-cut-Saphir äußert sich darin, daß wegen der trigonalen Symmetrie in dieser Orientierung der Reflex genau dreimal erscheint. Im Fall nicht optimierter Proben (s.u.) erwiesen sich solche Messungen als schwierig, da in diesen Fällen die Intensität der Schichtreflexe sehr schwach war und kaum vom Untergrund getrennt werden konnte. Lediglich an einigen Proben guter Kristallinität wurden Φ -Scan-Messungen durch Dr. D. Guggi (Institut für Schicht- und Ionentechnik, KFA Jülich) an einer anderen Röntgenapparatur durchgeführt.

Zur Klärung des Wachstumsmechanismus lassen sich transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen heranziehen, die an einigen ausgewählten Proben durchgeführt wurden. Mit diesen Ausführungen ist die Vorstellung der im Verlauf der Experimente eingesetzten Methoden abgeschlossen. Die folgenden Kapitel stellen die zur Homo- und Heteroepitaxie von LiNbO_3 gewonnenen experimentellen Ergebnisse vor.

4. Homoepitaxie von Lithiumniobat

Um ein Verständnis für die bei der Schichtdeposition von Lithiumniobat ablaufenden Prozesse zu erhalten, bietet es sich an, das homoepitaktische Wachstum von Lithiumniobat, also das Wachstum einer LiNbO_3 -Schicht auf einem LiNbO_3 -Substrat, zu untersuchen. Die Untersuchung dieses "Schichtsystems" ist in doppelter Hinsicht von Interesse: Einmal dienen die Ergebnisse für dieses System als Grundlage für die Schichtherstellung von heteroepitaktischem Lithiumniobat (Kapitel 5). Da bei der homoepitaktischen Abscheidung Schicht und Substrat aus dem gleichen Material bestehen, können die bei der Heteroepitaxie auftretenden Probleme wie unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten und Fehlanpassung der Gitterkonstanten ausgeschlossen werden. Des weiteren ist gezeigt worden, daß sich die Laserablation erfolgreich zur Dotierung von Lithiumniobat-Schichten mit Erbium und Titan einsetzen läßt. Auch für diese Zielsetzung stellt die Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums die Basis dar. Erläuterungen zu diesem Thema finden sich in der Arbeit von Beckers [26]. Das resultierende Erbium-Dotierprofil hängt empfindlich von den gewählten Parametern ab. Erst die Kenntnis des Aufwuchsprozesses gestattet die Herstellung von wohl definierten Dotierprofilen.

Im Verlauf der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente zeigte sich, daß sich einkristalline Schichten herstellen lassen, wenn die Proben nach der Schichtdeposition einer Temperung unterzogen werden. Dementsprechend ist dieses Kapitel in zwei Unterabschnitte geteilt. In Kapitel 4.1 werden die Ergebnisse zur Temperatur- und Druckabhängigkeit der Schichtdeposition vorgestellt. Kapitel 4.2 befaßt sich mit dem Ausheilverhalten der Proben. Abschließend wird ein Modell der bei der Schichtherstellung ablaufenden Prozesse vorgestellt.

4.1 Schichtdeposition

Die Eigenschaften der Lithiumniobat-Schichten nach der Deposition werden durch die beiden Prozeßparameter O_2 -Druck und Temperatur bestimmt. Die Untersuchung solcher in systematischen Serien hergestellter Proben läßt wichtige Aussagen zum Aufwuchsprozeß erwarten; zusätzlich dürfte erst bei ausreichender Schichtqualität nach der Deposition der folgende Ausheilschritt erfolgreich verlaufen.

Im Gegensatz zur Heteroepitaxie erfolgten die Untersuchungen zur Homoepitaxie ausnahmslos auf x-cut-Substraten. Diese Schnittlage ist für bestimmte optische Bauelemente (z.B. Modulatoren) vorteilhaft.

4.1.1 Deposition bei niedrigem Sauerstoff-Partialdruck ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar)

Abbildung 4.1 zeigt die Channeling-Spektren von Lithiumniobat-Schichten, die bei gleichbleibendem Druck ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) und unterschiedlichen Heizströmen (5, 6, 7, 8 und 9 A, entsprechend einer Oberflächentemperatur von ca. 700, 800, 900, 1000 und 1060 °C, vgl. Abbildung 3.2) hergestellt wurden. Der Übersichtlichkeit halber werden die zugehörigen Random-Spektren nicht gezeigt (vgl. hierzu Abbildung 4.5). Als Referenz ist das Random-Spektrum eines LiNbO_3 -Einkristalls abgebildet. Die Schichtdicken der Proben betragen 250 nm, die "5 A-Probe" ist mit 300 nm etwas dicker.

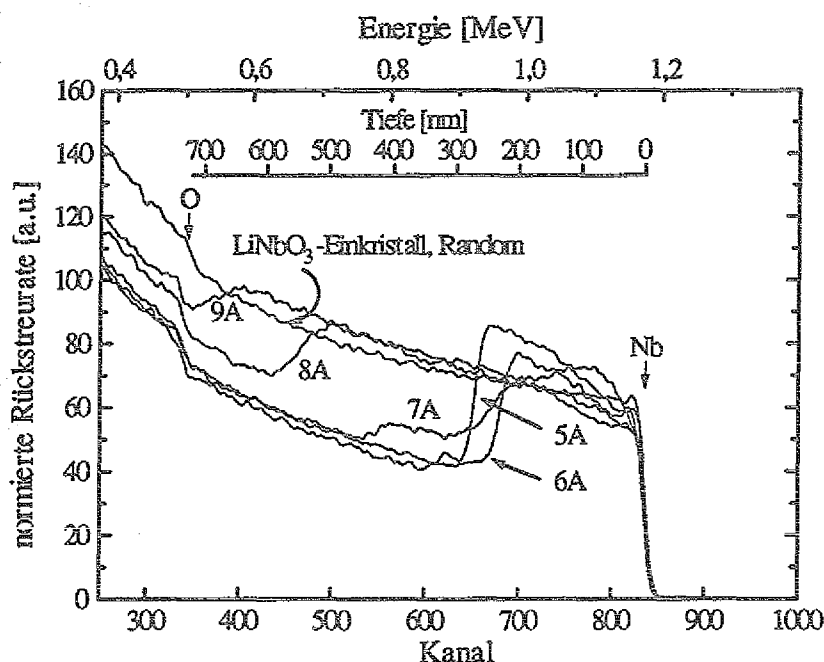


Abb. 4.1: Channeling-Spektren homoepitaktischer, bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschiedener Lithiumniobatschichten. Die Schichtdicke beträgt jeweils 250 nm, im Fall der bei 5 A (ca. 700 °C) abgeschiedenen Schicht 300 nm. Der Sauerstoff-Partialdruck während der Deposition ist konstant bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Das Random-Spektrum stammt von einem LiNbO_3 -Einkristall.

Der Abbildung können mehrere Aussagen entnommen werden:

1. Im Bereich der Schicht ist die Channelingausbeute stark erhöht, d.h. die "as grown"-Schichten sind stark gestört. Bei allen Prozeßtemperaturen kann ein amorphes Aufwachsen ausgeschlossen werden. Zumindest bei hohen Heizströmen ist auch ein rein polykristallines Wachstum wegen der Gleichheit von Schicht und Substrat unwahrscheinlich. Denkbar ist ein teilweise epitaktisches Wachstum einer Schicht, in der zahlreiche Kristallite eine

Fehlorientierung zum Substrat aufweisen. Die Deposition bei höheren Temperaturen, bei der die erhöhte Oberflächenbeweglichkeit der Atome prinzipiell ein epitaktisches Aufwachsen erleichtern sollte, verbessert die Kristallqualität nicht. Möglicherweise ist das schlechte Channeling durch die Existenz mehrerer Phasen zu erklären (vgl. Punkt 2).

2. Die *Stöchiometrie* der Filme ist nach der Ablation *nicht korrekt*, denn selbst die Channeling-Signale der Proben liegen in Abbildung 4.1 höher als die Random-Rückstreuerausbeute eines unbehandelten LiNbO_3 -Einkristalls. Obwohl für Aussagen zur Stöchiometrie die jeweiligen Random-Spektren besser geeignet sind (vgl. Abbildung 4.5), läßt sich bereits den Channeling-Spektren entnehmen, daß die Schichten im Vergleich zur angestrebten, kongruenten Stöchiometrie einen relativen Nb-Überschuß bzw. ein Li- und/oder O-Defizit aufweisen.
3. Mit steigender Temperatur wird das *Substrat geschädigt*. Die bei 5 A (ca. 700 °C) hergestellte Probe zeigt keine Schädigung des Substrates; das Absinken der Channeling-Ausbeute im Bereich von Kanal 660 und 630 (entsprechend einer Tiefe von 300 nm) entsteht durch den Übergang von ablatierter, gestörter Schicht zum einkristallinen, "channelnden" Substrat. Bei 6 A (ca. 800 °C) deutet sich eine Schädigung des darunterliegenden Einkristalls an: die deponierte Schicht ist 250 nm dick (das Channeling-Spektrum fällt im Bereich zwischen Kanal 700 und 600 stark ab), das Channeling-Spektrum zeigt zusätzlich eine Störung des Substrates bis zu Kanal 600. Dies entspricht einer Schädigungstiefe des Substrates von ca. 100 nm (ab der Grenzfläche Substrat/Schicht gemessen). Diese Tendenz verstärkt sich bei Proben, die bei noch höheren Temperaturen hergestellt wurden. Für die bei 7 A (ca. 900 °C) hergestellte Probe ist das Substrat in einer Tiefe von ca. 200 nm gestört, bei 8 A (ca. 1000 °C) bis in eine Tiefe von 300 nm. Bei 9 A (ca. 1060 °C) fehlt das Channeling völlig, d.h. das Substrat wird durch die Schichtdeposition unter diesen Bedingungen bis in eine Tiefe von über 400 nm geschädigt. In Abbildung 4.2 ist die Schädigungstiefe in Abhängigkeit vom Heizstrom aufgetragen.

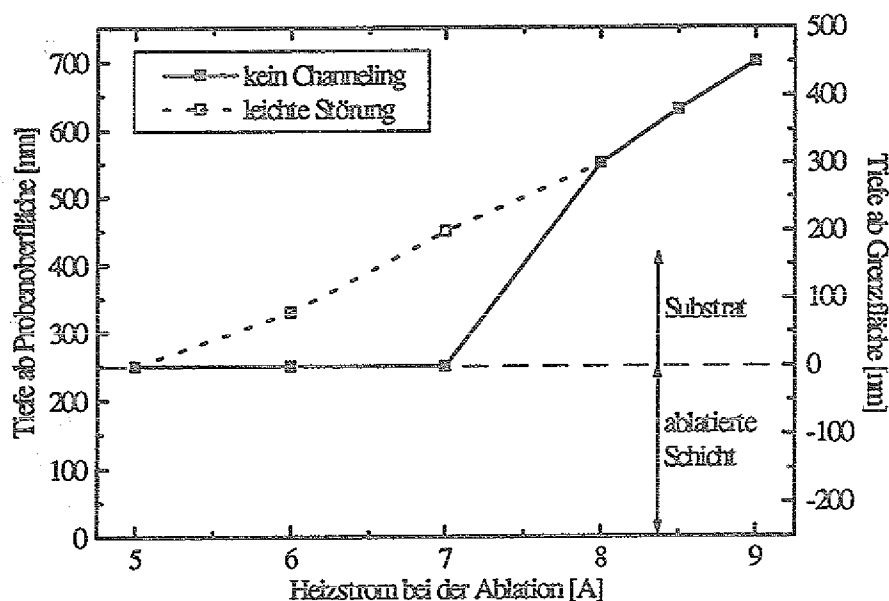


Abb. 4.2: Schädigungstiefe als Funktion des Heizstroms des SiC-Probenheizers. Die Schichtdeposition erfolgte bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. (5 A $\approx$ 700 °C, 6 A $\approx$ 800 °C, 7 A $\approx$ 900 °C, 8 A $\approx$ 1000 °C, 9 A $\approx$ 1060 °C).

Für die Entwicklung eines Verständnisses des Schichtwachstums und zur Optimierung der Herstellungsparameter stellt sich die Frage:

Besteht ein Zusammenhang zwischen der Stöchiometrie und den strukturellen Eigenschaften der Proben nach der Deposition?

Der Lithiumgehalt einer Schicht, die bei 5 A (ca. 700 °C) und $5 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden wurde, wurde mittels Kernreaktionsanalyse gemessen. Abbildung 4.3 zeigt das Spektrum einer ablatierten Schicht zusammen mit dem Referenzspektrum eines LiNbO_3 -Einkristalls. Die Schicht enthält im Vergleich zu einem unbehandelten Substrat ein Lithium-Defizit, nämlich nur 25 % des Sollwertes. In einer Tiefe von ca. 400 nm beginnt das Substrat. Dort steigt das Li-Signal an und erreicht die Höhe des Referenzspektrums. Das Referenzspektrum ist über die ersten 300 nm erniedrigt. Dies ist möglicherweise auf einen Li-Verlust des Einkristalls aufgrund längerer Lagerung an Luft zurückzuführen, wahrscheinlicher erscheint eine Meßungenauigkeit aufgrund des ungünstigen Rausch-Verhältnisses bei der Kernreaktionsanalyse.

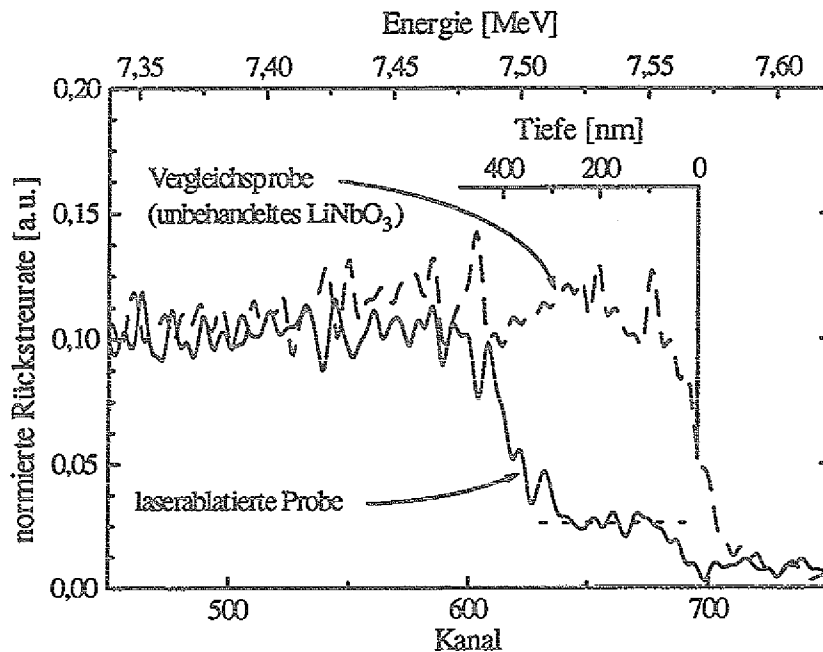


Abb. 4.3: Lithium-Tiefenprofil einer bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar O_2 -Druck und 5 A Heizstrom (ca. 700°C) hergestellten, 400 nm dicken LiNbO_3 -Schicht auf einem LiNbO_3 -Substrat unmittelbar nach der Ablation (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist das NRA-Spektrum eines unbehandelten LiNbO_3 -Einkristalls (strichlierte Linie) abgebildet.

Abbildung 4.4 zeigt den ϑ - 2ϑ -Scan der bei 7 A (ca. 900°C) hergestellten Probe aus Abbildung 4.1 (gestrichelt) und ein unbehandeltes LiNbO_3 -Substrat im Bereich von $33.5 - 37^\circ$. Der Hauptreflex bei $2\vartheta = 34.8^\circ$ ist in beiden Spektren zu beobachten. Es handelt sich um den (11.0)-Reflex von LiNbO_3 , den Normalenreflex bei einem x-cut-Substrat. Gezeigt ist nur der Fuß des Reflexes, denn sowohl die Schicht als auch erhebliche Volumenanteile des LiNbO_3 -Substrates tragen zur Beugung des Röntgenstrahles bei. (Die Eindringtiefe von Cu-Strahlung in LiNbO_3 beträgt ca. $15 \mu\text{m}$.) Bei homoepitaktischem Wachstum kann der Beitrag der Schicht zur Bildung dieses Reflexes nicht von dem des Substrates getrennt werden, da der Reflex in beiden Bereichen unter dem gleichen Beugungswinkel entsteht. In der nicht ausgeheilten Probe tritt ein zusätzlicher Reflex bei $2\vartheta \approx 36^\circ$ auf. Von allen Phasen des Phasendiagramms $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ zeigt nur LiNb_3O_8 Reflexe in diesem Winkelbereich, nämlich den (020)-Reflex bei $2\vartheta = 35.64^\circ$ und den (212)-Reflex bei $2\vartheta = 35.98^\circ$. Die Tatsache, daß nach der Ablation LiNb_3O_8 in der Schicht auftritt, weist zusammen mit dem NRA-Spektrum aus Abbildung 4.3 auf ein Li-Defizit bei nicht ausgeheilten Proben hin. Der Zusatzreflex findet sich in allen Proben, die bei einem Heizstrom zwischen 6 A (ca. 800°C) und 9 A (ca. 1060°C) hergestellt wurden. Bei der Probe, die bei 5 A (ca. 700°C) abgeschieden wurde, wurde er nicht beobachtet, obwohl auch hier die Schicht zuwenig Lithium enthält (vgl. Abbildung 4.3). Der Grund für dieses Fehlen ist nicht klar. Eine Erklärung könnte darin liegen, daß sich in der

Schicht bei diesen vergleichsweise niedrigen Temperaturen zufällig orientierte Polykristallite bilden (s.o.), die mit dem Zwei-Kreis-Diffraktometer wegen ihrer niedrigen Intensität nicht detektiert werden.

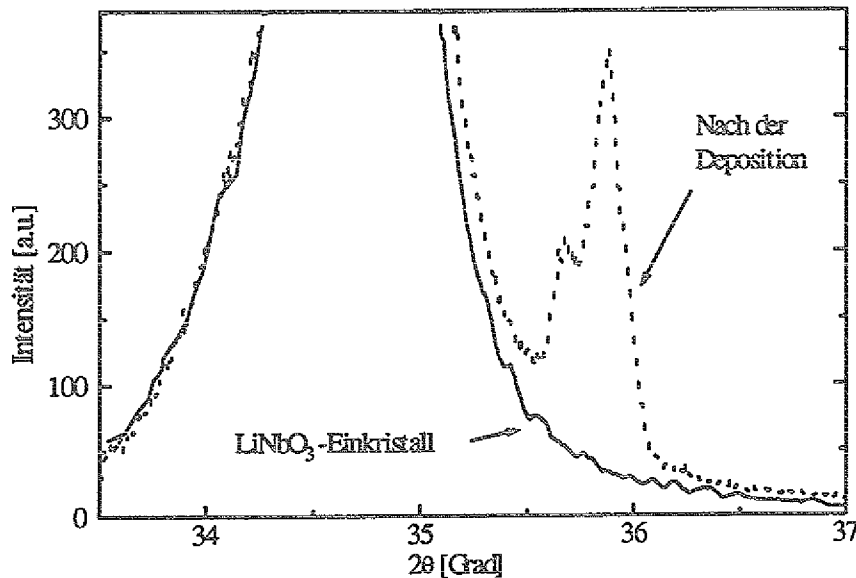


Abb. 4.4: θ - 2θ -Scan eines unbehandelten LiNbO₃-Substrates und einer Probe, die bei 7 Å (ca. 900 °C) und einem O₂-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt wurde.

Wahrscheinlich enthalten die Schichten auch zuwenig Sauerstoff, denn die Schichten sind nach der Deposition bei niedrigem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar schwarz gefärbt. Die dunkle Färbung läßt sich nach Sweeney und Halliburton auf ein Absorptionsband bei 500 nm zurückführen, das beim Auftreten von Sauerstoff-Leerstellen entsteht [64]. Mit steigendem Sauerstoff-Partialdruck klaren die Schichten auf. Sie werden bei einem Druck von 0.12 mbar transparent.

Die Stöchiometrie der Schicht läßt sich in engen Grenzen durch die gewählte Temperatur während der Schichtdeposition beeinflussen. In Abbildung 4.5 sind einige Random-Spektren der Probenreihe aus Abbildung 4.1 (hergestellt bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar O₂-Druck) bei unterschiedlichen Heizströmen dargestellt.

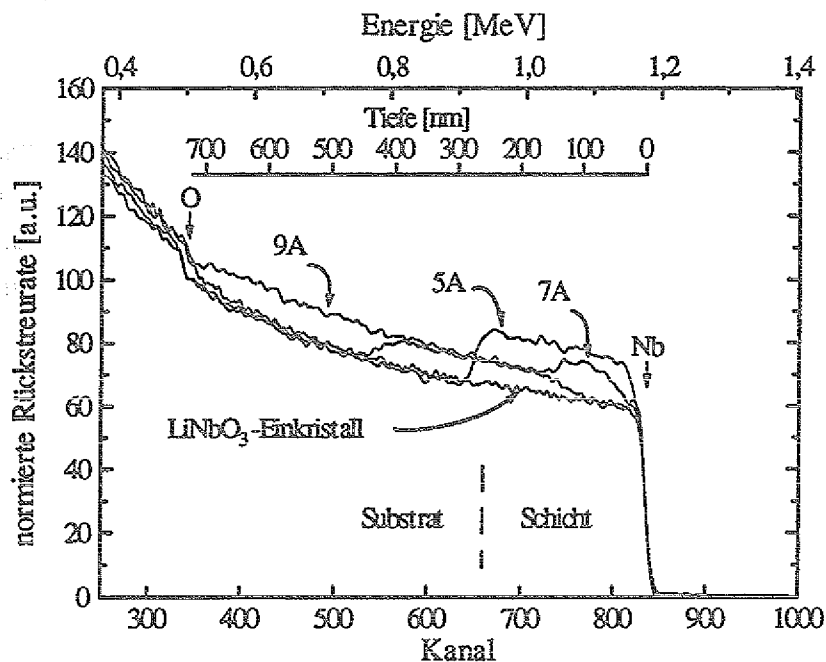


Abb. 4.5: Random-Spektren einiger Proben, die bei einem O_2 -Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt wurden. Zum Vergleich ist das Random-Spektrum eines $LiNbO_3$ -Einkristalls eingezeichnet. (5 A $\approx 700^\circ\text{C}$, 7 A $\approx 900^\circ\text{C}$, 9 A $\approx 1060^\circ\text{C}$).

Die Schicht, die bei 5 A (ca. 700°C) abgeschieden wurde, zeigt mit einer Überhöhung von etwa 20 % die größte Abweichung vom Random-Signal einer unbehandelten $LiNbO_3$ -Probe. Bei dieser Probe ist die Fehlstöchiometrie am stärksten ausgeprägt. Mit zunehmender Temperatur sinkt das Random-Signal im Bereich der Schichten ab, d.h. das Lithium- und Sauerstoff-Defizit der Schicht wird teilweise ausgeglichen. Der Kompensationsprozeß setzt an der Grenzfläche von Schicht und Substrat ein. Während die 5 A-Probe über die gesamte Schicht eine konstante Fehlstöchiometrie aufweist, können im Fall der bei 7 A (ca. 900°C) hergestellten Probe mit einer nominellen Schichtdicke von 250 nm zwei Bereiche des Spektrums unterschieden werden: Der oberflächennahe Bereich (ab Kanal 740) mit vergleichsweise hohem Nb-Gehalt, und der grenzflächennahe Bereich zwischen Kanal 660 und 740 mit nur ca. 8-10 % Überhöhung. Diese Überhöhung setzt sich ins Substrat fort. Die bei 9 A (ca. 1060°C) hergestellte Probe zeigt im rückwärtigen Bereich des Nb-Signals ebenfalls 8-10 % Überhöhung. In den obersten 100 nm der Schicht stimmt das Random-Spektrum im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem eines $LiNbO_3$ -Einkristalls überein. Erklären läßt sich dieses Verhalten durch die erhöhte Beweglichkeit von Lithium- und Sauerstoff-Ionen bei hohen Temperaturen [65,66]. Mit zunehmender Temperatur erfolgt eine Diffusion der Li- und O-Ionen aus dem Substrat in die Schicht, sodaß dort die Fehlstöchiometrie teilweise kompensiert wird. Genau dieser Diffusionsprozeß führt zu einer Verarmung an Lithium und Sauerstoff

im Substrat, die die Überhöhung des Nb-Signals in Abbildung 4.5 (und die Schädigung des Substrates, vgl. Abbildung 4.1) erklärt.

Eine starke Schädigung des Substrates bedeutet, daß im folgenden Temperschnitt große Kristallvolumina ausgeheilt werden müssen. Sollen die aus der Homoepitaxie gewonnenen Ergebnisse als Ausgangspunkt für die Untersuchung heteroepitaktischen Wachstums dienen, so muß die Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat ausgeschaltet werden: Kompensationsprozesse wie die Li-Eindiffusion können bei anderen Substraten als Lithiumniobat nicht ablaufen. Es liegt deshalb nahe, die Schichtherstellung bei möglichst niedrigen Heizströmen, hier bei 5 A (ca. 700 °C), ablaufen zu lassen.

4.1.2 Deposition bei hohem Sauerstoff-Partialdruck (0.15 mbar)

Auf einigen Substraten wurde die Deposition von homoepitaktischen LiNbO_3 -Schichten bei einem auf 0.15 mbar erhöhten O_2 -Partialdruck durchgeführt. Die Probenserie in Abbildung 4.6 zeigt die Channeling-Spektren von Schichten bei Heizströmen von 6 A, 7 A und 8 A (entsprechend einer Temperatur von ca. 850 °C, 950 °C und 1030 °C, vgl. Abbildung 3.2).

Die Messung läßt die Besonderheiten der Deposition bei hohem Druck erkennen:

1. Das Random-Signal ist im Bereich der Schicht weniger überhöht als bei der Deposition unter niedrigem Sauerstoff-Partialdruck. Die *Stöchiometrie* der Schicht ist *besser eingehalten*. Die Schichten sind optisch transparent; dies läßt auf einen stöchiometrischen Sauerstoffgehalt schließen. Die Existenz von LiNb_3O_8 in Röntgenmessungen zeigt aber noch ein Lithiumdefizit an. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen, die zur Druckabhängigkeit des Li-Gehaltes der Schichten durchgeführt wurden. Die Konsequenzen daraus werden in Kapitel 5.1.1 bei der Besprechung des heteroepitaktischen Wachstums von Lithiumniobat auf Saphir diskutiert (vgl. Abbildung 5.1, Abbildung 5.2).
2. Es besteht *keine Schädigung des Substrates*. Alle Channeling-Spektren zeigen in der 150 nm dicken Schicht eine erhöhte Rückstreurrate, die im Bereich um Kanal 720 schlagartig auf die Channeling-Rückstreuausbeute des Substrates absinkt. Random-Spektren liefern keine Anzeichen für einen Transfer von Lithium oder Sauerstoff aus dem Substrat in die Schicht (aus Übersichtlichkeitsgründen wird nur das Spektrum der Schicht gezeigt, die bei 6 A bzw. 850 °C hergestellt wurde).
3. Alle Proben zeigen - wenn auch schlechtes - Channeling im Bereich der Schicht. Die *Schicht* ist zumindest teilweise *texturiert oder epitaktisch* aufgewachsen. Der Minimum-Yield-Wert

liegt bei 6 A (ca. 850 °C) mit ca. 40 % am niedrigsten; er steigt über 57 % bei 7 A (ca. 950 °C) auf etwa 70 % bei einem Heizstrom von 8 A (ca. 1030 °C). Offensichtlich stört bei hohen Temperaturen ein konkurrierender Prozeß das Wachstum der Schicht. Das Wesen dieses Mechanismus ist nicht geklärt. Es empfiehlt sich auch hier, die Schichten bei möglichst niedrigen Heizströmen zu abzuscheiden.

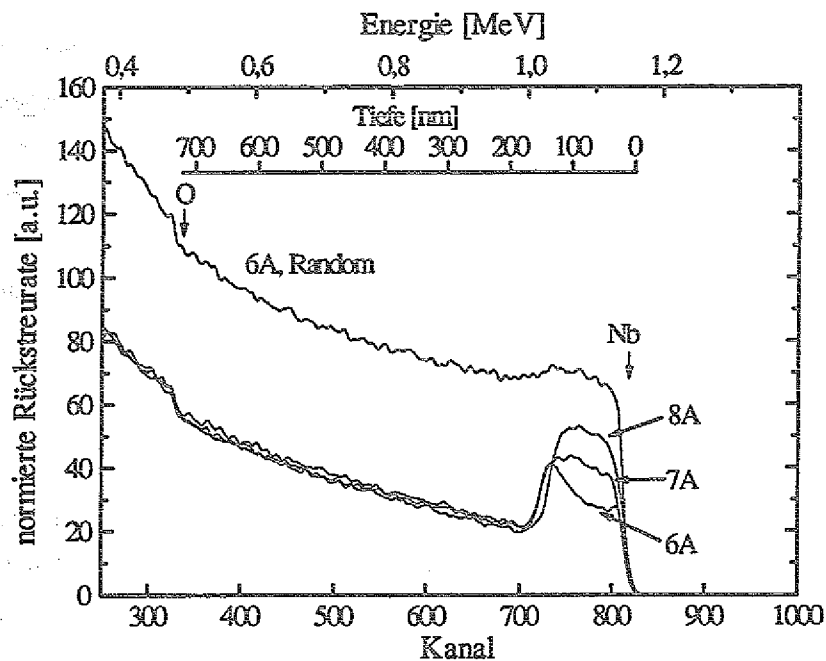


Abb. 4.6: Channeling-Spektren von Proben, die bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar hergestellt wurden. Das Random-Spektrum gehört zu einer Probe, die bei 6 A (ca. 850 °C) abgeschieden wurde, es unterscheidet sich nicht von Random-Spektren bei 7 A (ca. 950 °C) und 8 A (ca. 1030 °C). Die Schichtdicke beträgt jeweils 150 nm.

Die Beobachtungen zeigen, daß eine Schichtdeposition bei hohem Sauerstoff-Partialdruck vorteilhaft ist, da eine Verbesserung der Schichtstöchiometrie und der kristallinen Ordnung der Schichten resultiert. Im folgenden Kapitel 4.2 wird gezeigt, daß im Fall der Homoepitaxie die Wahl der Depositionsbedingungen in weitem Rahmen unkritisch ist. Durch die Temperung ist fast immer ein perfektes Ausheilen der Schicht und die vollständige Umwandlung in Lithiumniobat möglich. Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Druck und Aufwachstemperatur wegen deren Einfluß auf die Stöchiometrie der Schichten bei der Heteroepitaxie eine entscheidende Rolle zukommen. Gründe und Lösungsmöglichkeiten für dieses Problem werden in Kapitel 5 diskutiert. Abbildung 4.6 soll in diesem Zusammenhang als Vergleichsgrundlage für das Schichtsystem $LiNbO_3$ auf Saphir dienen.

4.2 Ausheilen der Schichten

Die schlechte Kristallqualität und die Fehlstöchiometrie der Niederdruck-Proben lassen den Erfolg einer Temperbehandlung ungewiß erscheinen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß das Ausheilen der homoepitaktisch abgeschiedenen Proben sogar in der Laserablationkammer möglich ist.

Die Temperexperimente wurden ausnahmslos an Schichten durchgeführt, die bei 5 A Heizstrom (ca. 700 °C) und $5 \cdot 10^{-3}$ mbar O_2 -Druck während der Ablation hergestellt worden waren. Bei dem In-Situ-Nachtempersschritt (vgl. Kapitel 3.1) wird nach der Ablation Sauerstoff in die Kammer eingelassen. Während des Flutens ändert sich vermutlich die Temperatur der Probe sehr stark. Es empfiehlt sich, zugleich die Temperatur auf einen Wert zu erhöhen, der zwischen der Temperatur während der Ablation und der bei der Nachtemperung gewählten Temperatur liegt (der sogenannte "Zwischenschritt"). Im Nachtempersschritt wird die Probe bei Normaldruck für 3 Minuten (und eventuell nochmals erhöhter Temperatur) getempert. Anschließend kühlt die Probe auf Raumtemperatur ab.

Die Channeling-Spektren in Abbildung 4.7 sind Messungen an zwei ca. 260 nm dicken Proben, die bei einem Heizstrom von 6 A bzw. 8 A getempert wurden (jeweils gleicher Heizstrom im Zwischen- und Nachtempersschritt). Während sich für den Zwischenschritt keine exakte Temperatur angeben läßt, kann die Temperatur während des Nachtemperschrittes zu ca. 800 °C (6 A) bzw. 1000 °C (8 A) bestimmt werden (vgl. Abbildung 3.2). Zum Vergleich ist das Random- und Channeling-Spektrum eines unbehandelten $LiNbO_3$ -Einkristalles abgebildet. Beide Proben zeigen eine erniedrigte Channeling-Ausbeute an der Oberfläche, verglichen mit einer nicht ausgeheilten Probe (vgl. Abbildungen 4.1, 4.8). Die bei ca. 800 °C (6 A) ausgeheilte Probe hat einen Minimum-Yield-Wert von ca. 60 %, die bei ca. 1000 °C (8 A) ausgeheilte Probe channelt mit ca. 40 %. Die Spektren sind ähnlich, der flache Verlauf zwischen Kanal 780 und Kanal 820 (Oberflächenkanal) deutet auf eine relativ gute Kristallinität in den obersten 50 nm hin. Danach steigt das Dechanneling zur Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat hin sprunghaft an. Bei der mit ca. 800 °C (6 A) getemperten Probe wird das Random-Spektrum des $LiNbO_3$ -Einkristalls leicht überschritten, während das Signal der bei ca. 1000 °C (8 A) getemperten Probe bereits unterhalb des Random-Spektrums liegt. Die Defektdichte im tieferen Bereich der Schicht ist hoch. Für das Substrat deutet sich in beiden Channeling-Spektren im Bereich zwischen Kanal 540 und 640 (entsprechend einer Tiefe von etwa 150 nm bei Messung ab der Grenzfläche) eine Schädigung an. Aus den zugehörigen Random-Spektren (nicht gezeigt) geht hervor, daß die Schädigung des Substrates wie auch bei den nicht ausgeheilten Proben mit einer Fehlstöchiometrie korreliert ist (vgl. Abbildung 4.1, Abbildung 4.5). Nach der Deposition bei 5 A (ca. 700 °C) ist das Substrat nicht geschädigt

(vgl. Abbildung 4.1). Die Störung in der Tiefe ist eindeutig durch den Nachtempernschritt verursacht worden. Der Grund ist die Diffusion von Lithium und Sauerstoff. Während Lithium ausschließlich aus dem Substrat stammt, kann Sauerstoff aber auch aus der umgebenden Atmosphäre aufgenommen werden.

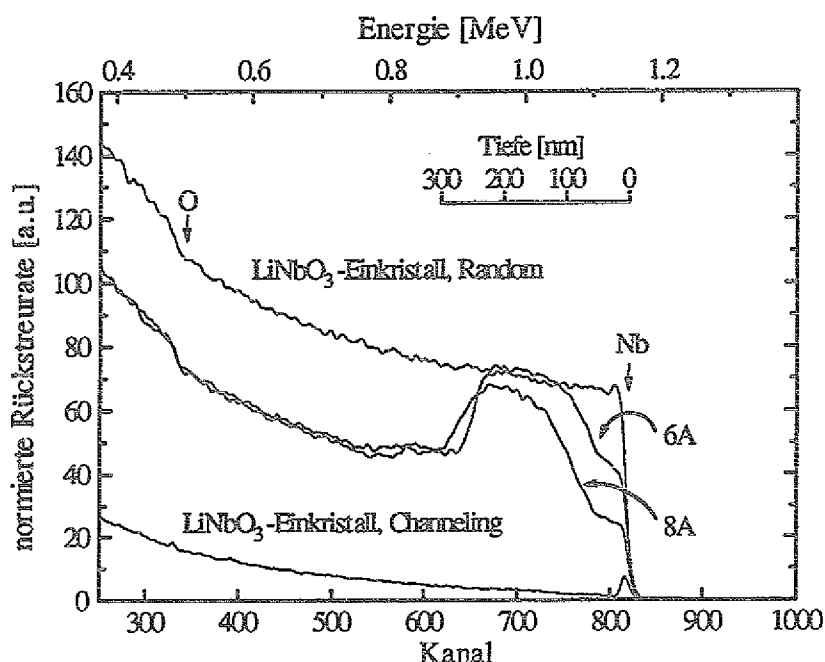


Abb. 4.7: Channeling-Spektren zweier Proben, die nach der Ablation (5 A $\approx$ 700 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei einem Heizstrom von 6 A (ca. 800 °C) bzw. 8 A (ca. 1000 °C) getempert wurden, sowie Random- und Channeling-Spektrum eines LiNbO₃-Einkristalls.

Obwohl sich durch den Ausheilschritt die Schichtqualität und -stöchiometrie verbessern läßt, besagen die Messungen, daß die Temperaturen bei einer Temperzeit von 3 Minuten noch zu niedrig gewählt sind.

Erfolgreich verläuft das Ausheilen der Schichten, wenn nach dem Zwischenschritt bei 8 A die eigentliche Nachtemperung bei 9.25 A (ca. 1080 °C) durchgeführt wird. Abbildung 4.8 zeigt die Random- und Channeling-Spektren einer Schicht von 300 nm Dicke (Deposition bei 5 A $\approx$ 700 °C, $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) vor und nach dem Ausheilen unter diesen Bedingungen. Die nicht ausgeheilte Probe zeigt die im vorigen Abschnitt diskutierten Charakteristika: die Überhöhung des Nb-Signals über die gesamte Schichtdicke, also ein Li- und O-Defizit, und ein Channeling von 75 %, also eine unbefriedigende Kristallqualität.

Der Nachtempersschritt führt zum vollständigen Ausheilen der Schicht:

1. Der Minimum-Yield-Wert von 2 % an der Oberfläche stimmt mit dem entsprechenden Wert eines unbehandelten LiNbO_3 -Einkristalls überein. Die Grenzfläche in 300 nm Tiefe ist verschwunden. Das Random- und Channeling-Spektrum entspricht einem *perfekten Einkristall*, die Schicht ist vom Substrat ununterscheidbar.
2. Die Rückstreuerausbeute des Random-Spektrums in Höhe eines unbehandelten LiNbO_3 -Einkristalls zeigt an, daß durch die Nachtemperung die *korrekte Stöchiometrie* des Films wiederhergestellt wurde.

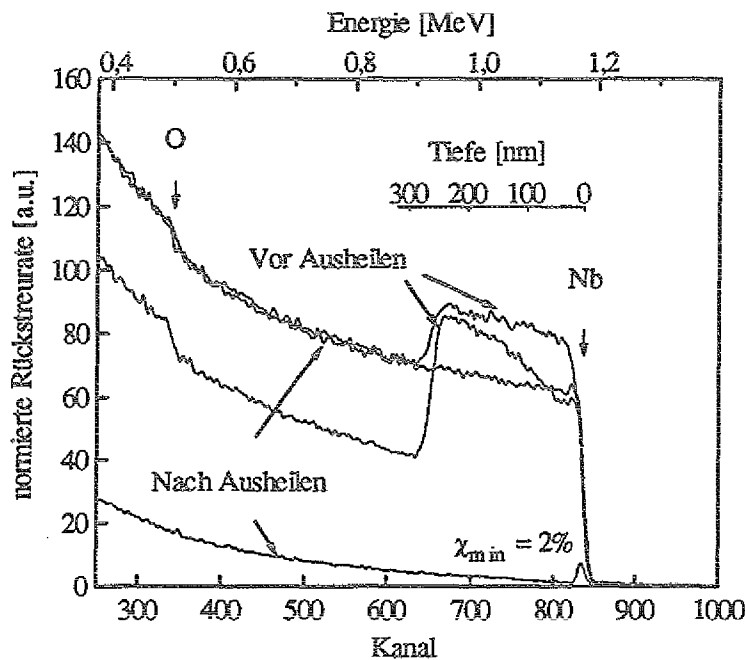


Abb. 4.8: Random- und Channeling-Spektrum einer Probe nach der Ablation ($5 \text{ A} \approx 700^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) und nach dem Ausheilen ($9.25 \text{ A} \approx 1080^\circ\text{C}$, 1 bar).

Ergänzend zeigen Röntgenmessungen für die ausgeheilte Probe nur den (11.0)-Normalenreflex von LiNbO_3 , NRA-Messungen zur Bestimmung des Lithium-Gehaltes ergeben ein mit unbehandeltem LiNbO_3 übereinstimmendes Spektrum. Zusammen mit den RBS/Channeling-Daten bestätigen diese Ergebnisse das perfekte Ausheilen der Schicht durch die Temperbehandlung.

Um einen detaillierteren Einblick in die mikroskopische Struktur zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt die Querschnitts-Aufnahme einer perfekt ausgeheilten Schicht von 300 nm Dicke. Das Beugungsbild wurde mit einer SAD-Blende (SAD: selected area diffraction) aufgenommen, die sowohl die Schicht als auch das Substrat überdeckte. Das Beugungsbild (links oben) entspricht dem Beugungsbild von einkristallinem LiNbO_3 längs der $[2\bar{1}0]$ -Zonenachse. Die Schicht ist epitaktisch aufgewachsen,

Abweichungen vom epitaktischen Wachstum sind weder im Beugungsbild noch im Hellfeldbild zu erkennen. Aufgrund dieses nahezu perfekten Schichtwachstums ist die Grenzfläche zwischen Substrat und Film versetzungsfrei. Sie kann in der Hellfeldaufnahme nicht lokalisiert werden. Es finden sich lediglich kleine Höhlungen, die für das Wachstum von Perovskitschichten typisch sind [27]. Bei den auffälligen, dunklen Schlieren, die im Bild annähernd waagrecht verlaufen, handelt es sich um sogenannte Biegekonturen. Diese treten auf, wenn sich die durchstrahlten Probenbereiche präparativ bedingt aufwölben. Dort stehen einige Netzebenen in Reflexionsstellung und beugen den Strahl ab. Da in Hellfeld-Aufnahmen der Primärstrahl zur Abbildung verwendet wird, während gebeugte Elektronen ausgeblendet werden, erscheinen diese Bereiche dunkel.

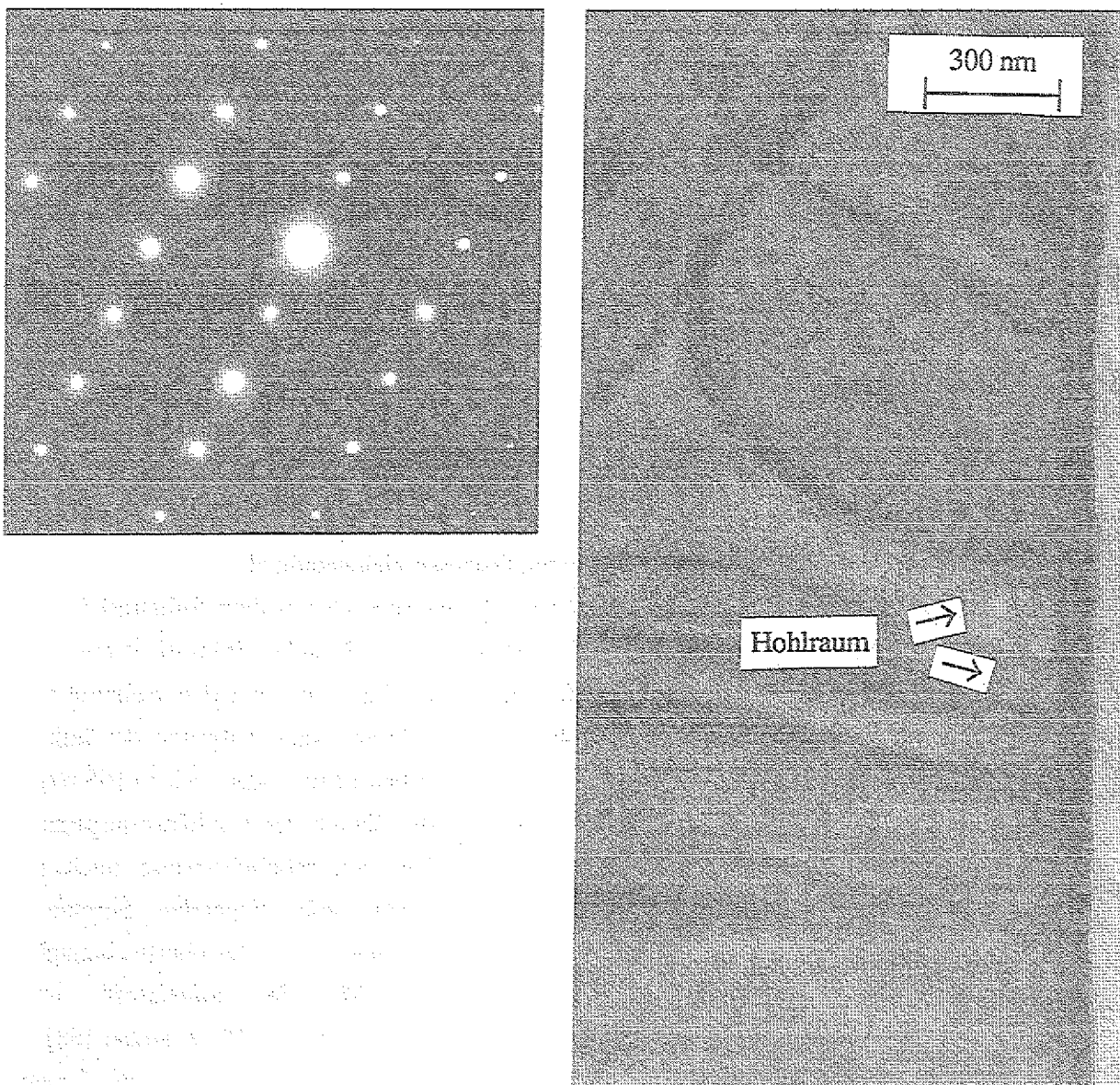


Abb. 4.9: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer perfekt ausgeheilten, 300 nm dicken Schicht. Oben links ist das Beugungsbild der Probe abgebildet.

Die gleiche Temperbehandlung führt auch bei Proben, die bei 0.15 mbar hergestellt wurden, zum Erfolg. Dies ist verständlich, da diese Schichten ohnehin eine geringere Fehlstoichiometrie und teilweise Channeling aufweisen.

Die Ergebnisse zur Schichtherstellung von homoepitaktischem Lithiumniobat lassen sich mit Hilfe der Abbildung 4.10 beschreiben.

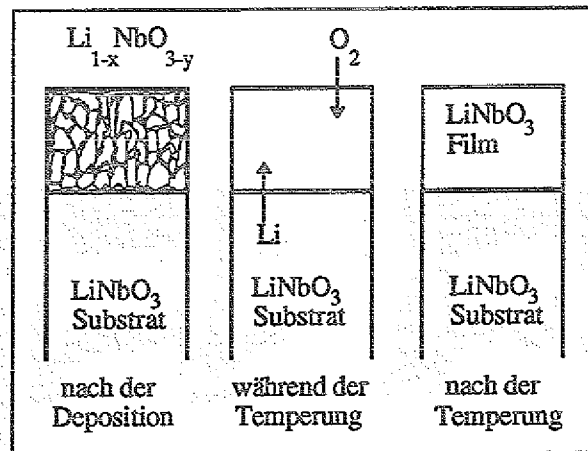


Abb. 4.10: Schematische Darstellung des Schichtherstellungsprozesses von homoepitaktischem Lithiumniobat.

Nach der Deposition ist die ablatierte Schicht defektreich. Es besteht ein Sauerstoff- und Lithiumdefizit, also eine deutliche Abweichung von der korrekten Stöchiometrie. Neben LiNbO_3 findet sich in der Regel auch LiNb_3O_8 in der Schicht.

Während des Temperprozesses laufen die folgenden Prozesse gleichzeitig ab:

- Sauerstoff diffundiert aus der Atmosphäre (möglicherweise auch aus dem Substrat) in die Schicht ein; die Sauerstoff-Leerstellen werden besetzt, und die Schicht wird transparent.
- Der Lithium-Gehalt der Schicht durch Eindiffusion von Lithium-Ionen aus dem Substrat auf die korrekte LiNbO_3 -Stöchiometrie angehoben. Dieser Prozeß kann aufgrund der hohen Beweglichkeit von Li in LiNbO_3 ablaufen (weitere Angaben dazu finden sich in [65,67]). Das Substrat stellt ein Lithiumreservoir für die Schicht dar. Durch den Eindiffusionsprozeß verarmt das Substrat in Nähe der Grenzfläche an Lithium, möglicherweise auch an Sauerstoff. Bei hohen Temperaturen wird Lithium aus tiefer liegenden Bereichen nachgeliefert (bei 1080 °C in 3 Minuten aus bis zu 15 µm Tiefe [67]). Der oberflächennahe Bereich weist eine homogene Stöchiometrie auf. Mit der Sauerstoff- und Lithiumeindiffusion geht die Phasenrückumwandlung von LiNb_3O_8 in LiNbO_3 einher [68].
- Defekte werden ausgeheilt. Die resultierende LiNbO_3 -Schicht ist einkristallin, einphasig und frei von Defekten im Bereich der Grenzfläche.

Die Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums von LiNbO_3 ist damit abgeschlossen. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Heteroepitaxie von Lithiumniobat vorgestellt.

5. Heteroepitaxie von Lithiumniobat auf Saphir

Der Erfolg der Laserablation für die Schichtdeposition von komplexen Materialien, beispielsweise von Hochtemperatur-Supraleitern, beruht zum großen Teil darauf, daß für diese Systeme ein stöchiometrischer Übertrag des Materials vom Target auf das Substrat erfolgt. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist diese Aussage im Fall von Lithiumniobat nicht völlig korrekt: offensichtlich enthalten die Schichten nach der Ablation von kongruenten Targets zuwenig Lithium. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Gruppen (s.u.).

Im Fall der Homoepitaxie war das Lithiumdefizit unproblematisch, da der Lithiumunterschuß der Schicht durch Eindiffusion aus dem Substrat wieder ausgeglichen werden konnte. Anders im Fall der Heteroepitaxie: ein vergleichbarer Kompensationsmechanismus fehlt. Ein anfängliches Lithiumdefizit führt neben LiNbO_3 zur Bildung der Lithium-unterschüssigen Phase LiNb_3O_8 . Die Gründe für den unterstöchiometrischen Li-Übertrag vom Target auf das Substrat sind nicht verstanden, denn die im Plasma ablaufenden Prozesse sind sehr komplex. In der Literatur werden die folgenden Lösungsmöglichkeiten genannt:

1. Verwendung Lithium-angereicherter Targets [23,49,71];
2. Deposition bei hohem Sauerstoff-Partialdruck [20,23,24];
3. Deposition bei hohen Laserleistungen [24].

Die Verwendung überstöchiometrischer Targets (Möglichkeit 1) ist naheliegend: Hier wird durch ein Lithium-Überangebot das Lithium-Defizit kompensiert. Dennoch ist die Verwendung solcher Lithium-reicher Targets kein Erfolgsgarant; auch der Sauerstoff-Partialdruck muß genau eingestellt werden, um die korrekte Stöchiometrie des Films zu erzielen.

Zwar ist übereinstimmend festgestellt worden, daß hohe Sauerstoff-Partialdrücke (Möglichkeit 2) einen stöchiometrischen Übertrag vom Target auf das Substrat begünstigen, es gibt aber für die zugrundeliegenden Prozesse keine befriedigende Erklärung. Wahrscheinlich spielen mehrere Einflußgrößen eine Rolle: So erfordert ein hoher Sauerstoff-Partialdruck wegen der geringen Ausdehnung des Plasmas (siehe Kapitel 3.1.1) einen kleinen Abstand

zwischen Target und Substrat. Deswegen kann die Bildung stöchiometrischen Lithiumniobats einerseits direkt dem hohen Sauerstoff-Partialdruck zugeschrieben werden, andererseits aber auch die Theorie von Afonso stützen, nach der das Plasma im Kern, also nahe am Target, mehr Lithium enthält [24].

Afonso et al. haben beobachtet, daß der Li-Gehalt der Schichten mit der Laserleistung (Möglichkeit 3) steigt [24]. Angenommen wird ein Zusammenhang der Fluggeschwindigkeit von Lithium mit der Flußdichte. Die Elementverteilung in der Plasmakaula wird räumlich inhomogen; im Inneren des Plasmas findet sich mehr Lithium als in den Randzonen. Je näher ein Substrat am Target steht, desto mehr Lithium enthält die Schicht. Gestützt wird diese These durch eine Veröffentlichung zur Schichtdeposition von KNbO_3 , nach der der Kalium-Gehalt der Schicht mit zunehmenden Abstand zum Target sinkt [72].

Obwohl mehrere Gruppen gezeigt haben (s.o.), daß heteroepitaktische Lithiumniobat-Schichten einphasig hergestellt werden können, läßt die kristalline Qualität zu wünschen übrig. Vielfach wird texturiertes Wachstum beobachtet; epitaktische Filme zeigen eine ausgeprägte Mosaikstruktur. RBS/Channeling-Daten sind in den meisten Fällen nicht veröffentlicht (vgl. Kapitel 2.1.2).

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Ergebnisse zur Schichtdeposition vorgestellt (Abschnitt 5.1); die Abhängigkeit von Lithiumgehalt und kristalliner Qualität von Druck und Temperatur sowie von weiteren Parametern bei der Abscheidung wird diskutiert. Basierend auf diesen Ergebnissen werden die optimalen Bedingungen für die Schichtabscheidung von heteroepitaktischem LiNbO_3 in der vorliegenden Laserablationsanlage festgelegt.

Da die heteroepitaktischen Schichten nach der Deposition hinsichtlich ihrer Stöchiometrie und ihrer kristallinen Qualität optimierungsbedürftig sind, bezieht sich der Hauptteil der in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse auf Temperexperimente, mittels derer die Schichteigenschaften verbessert werden. Der Erfolg der Tempernachbehandlung hängt von der umgebenden Atmosphäre ab. Die Abschnitte 5.2 und 5.3 stellen die Ergebnisse vor, die sich gewinnen lassen, wenn "konventionelle" Tempervverfahren eingesetzt werden. Diese Ergebnisse bilden den Ausgangspunkt für ein im Rahmen dieser Arbeit neu entwickeltes Tempervverfahren, das in Abschnitt 5.4 diskutiert wird. Zuletzt werden in Abschnitt 5.5 Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke des Schichtsystems $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ vorgestellt.

5.1 Schichtdeposition

Das Lithiumdefizit ist das zentrale Problem der Heteroepitaxie von LiNbO_3 . Die in der Literatur skizzierten Lösungswege (s.o.) können nur als Anhaltspunkt verstanden werden, denn die Herstellungsparameter unterscheiden sich im Einzelfall aufgrund der jeweiligen apparativen Rahmenbedingungen stark. Zudem beziehen sich die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse auf Proben, die von kongruenten LiNbO_3 -Einkristallen ablatiert wurden, während die veröffentlichten Ergebnisse nahezu ausschließlich unter Verwendung überstöchiometrischer Targets erzielt wurden. Lediglich Lee et al. berichten, daß die Ablation von einphasigem Lithiumniobat auch bei Verwendung kongruenter Targets gelingt, allerdings nur bei Temperaturen unterhalb 450°C [73]. Vor einer Nachbehandlung der Schichten müssen daher die optimalen Herstellungsparameter ermittelt werden. Die Experimente wurden auf z-cut-Saphir-Substraten durchgeführt.

5.1.1 Stöchiometrie der Schichten

Ebenso wie bei der Homoepitaxie liegt es nahe, den O_2 -Partialdruck und die Aufwachstemperatur (bzw. den Heizstrom) während der Ablation zu variieren. Die Deposition wurde bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken untersucht, nämlich bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, 0.15 mbar und 0.4 mbar. Der Lithiumgehalt der Schichten wurde mittels NRA bestimmt. Abbildung 5.1 zeigt einige Spektren zusammen mit dem Referenzspektrum eines LiNbO_3 -Einkristalls. Die Schichtdicke der bei 0.4 mbar hergestellten Probe beträgt 210 nm, für die Proben, die bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar und $5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt wurden, ergeben sich Werte von 160 nm und 180 nm. Der Heizstrom während der Ablation lag jeweils bei 6 A. Aus Abbildung 3.2 läßt sich abschätzen, daß die Temperatur in allen Fällen maximal 950°C beträgt.

Die Abbildung zeigt eine Abhängigkeit des Li-Gehaltes vom O_2 -Partialdruck; sie bestätigt, daß der Lithium-Gehalt der Schicht bei Erhöhung des Sauerstoff-Partialdruckes ansteigt. Das Signal der bei hohem Druck (0.4 mbar) hergestellten Probe liegt am höchsten; die Tatsache, daß die Signalhöhe das Random-Spektrum des LiNbO_3 -Referenzkristalles erreicht, besagt, daß der Li-Gehalt der LiNbO_3 -Stöchiometrie eines unbehandelten Einkristalls entspricht. Bei 0.15 mbar fällt der Lithiumgehalt auf etwa 50 % ab, im Fall der bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellten Probe erreicht die Höhe des Li-Signals etwa ein Viertel der Höhe des Referenzspektrums. Die letztere Messung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 für die Homoepitaxie: dort war für eine bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellte Probe ebenfalls ein Li-Gehalt von 25 % aufgefunden worden.

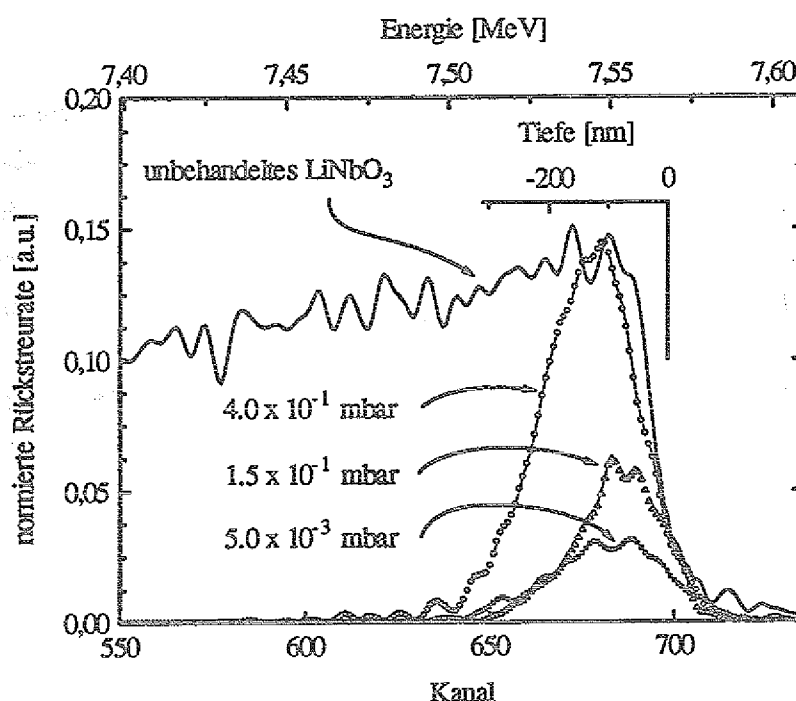


Abb. 5.1: NRA-Spektren auf Saphir abgeschiedener LiNbO_3 -Filme bei unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdrücken.

Eine genauere Analyse der Spektren wird erst durch die integrale Betrachtung des Li-Gehaltes der Schicht möglich. Für die quantitative Auswertung von NRA-Spektren gibt es keine spezielle Software, im Gegensatz zu RBS-Spektren, für deren Auswertung das Simulationsprogramm RUMP verfügbar ist [74]. Daher wird der folgende Weg eingeschlagen: Als Maß für den Li-Gehalt einer Schicht dient das Flächenintegral unter einem NRA-Spektrum. In einem weiteren Schritt wird aus dem RBS-Spektrum der Schicht (gemessen bei 1.4 MeV) mittels RUMP der Nb-Gehalt quantitativ bestimmt. Der Quotient aus beiden Werten spiegelt das Li/Nb-Verhältnis der Probe wieder. Unter der Annahme einer gleichbleibenden, stöchiometrischen Übertragung für Niob vom Target auf das Substrat stellt er ein von der Schichtdicke unabhängiges Maß für den Li-Gehalt der Schicht dar (die Schichtdicke der Proben variiert von 100 nm bis 470 nm). Wird analog das Li/Nb-Verhältnis (durch Integration der NRA- und RBS-Spektren über eine Tiefe von 300 nm) für einen LiNbO_3 -Einkristall gebildet, dann werden quantitative Aussagen möglich. Die Genauigkeit liegt bei etwa 10-15 %.

Die Daten in Abbildung 5.2 sind auf diese Weise gewonnen. Sie stammen aus Probenreihen, bei denen bei konstantem Druck der Heizstrom des Probenhalters bzw. die Aufwachtemperatur verändert wurde. Die für die Schichten ermittelten Werte wurden auf das Li/Nb-Verhältnis eines unbehandelten Einkristalles normiert.

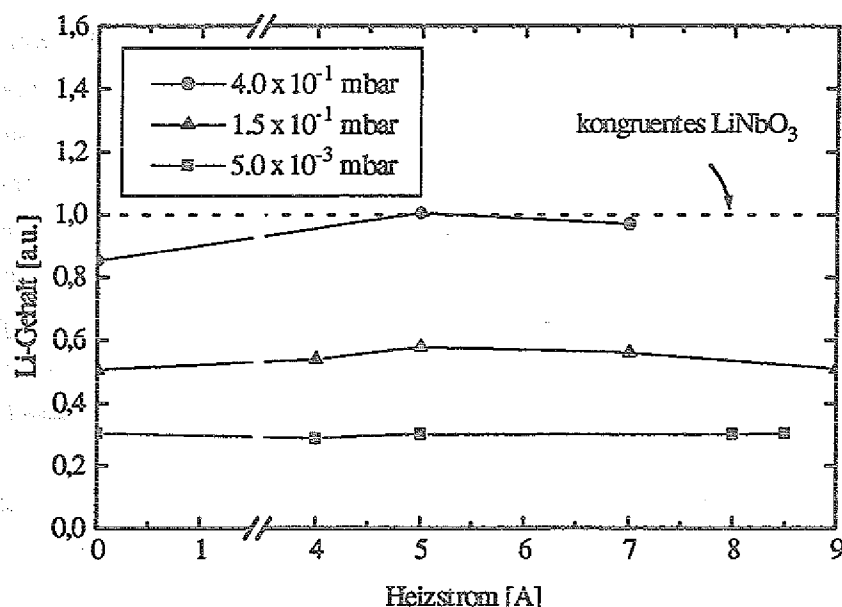


Abb. 5.2: Li-Gehalt bei unterschiedlichen O_2 -Drücken als Funktion der Temperatur.

Die Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit des Li/Nb-Verhältnisses vom O_2 -Druck. Darüberhinaus zeigt die Abbildung eine weitere wichtige Tatsache: der Lithiumgehalt ist bei gegebenem Druck im Rahmen des experimentellen Fehlers unabhängig von der Aufwachstemperatur. Eine Temperaturabhängigkeit des Haftungskoeffizienten von Lithium auf Saphir ist nicht gegeben oder so schwach ausgeprägt, daß sie mittels NRA-Messungen nicht detektiert werden kann.

Abbildung 5.2 legt nahe, die Schichtdeposition bei hohem Druck durchzuführen. Dennoch ist dieser Ansatz wenig praktikabel: Die besten Schichten zeigen nach der Deposition einen Minimum-Yield-Wert von ca. 60 %. Außerdem führt die geringe Ausdehnung des Plasmas bei hohem Druck zu starken Dickenschwankungen auf einer Probe ($\pm 20\%$). Diese können im Hinblick auf die spätere Anwendung dieses Schichtsystems als Lichtwellenleiter nicht toleriert werden. Daher wurde die Schichterstellung unter hohem Druck (0.4 mbar) nicht weiter verfolgt.

Experimente zeigen, daß sich der Li-Gehalt der Schicht nicht allein durch den O_2 -Partialdruck steuern läßt:

Ein wichtiger Faktor ist die Laserleistung. Bei Deposition bei 0.15 mbar O_2 -Druck läßt sich durch eine Reinigung des Fensters vor der Ablation der Li-Gehalt der Schicht von 50 % auf etwa 90 % steigern. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Afonso bietet sich für diese Beobachtung die folgende Erklärung an: Durch die Reinigung des während der vorangehenden Ablationen beschichteten Fensters steigt die auf dem Target auftreffende Laserleistung. Dies führt zu einem erhöhten Li-Gehalt im Plasma und damit in der Schicht. Ebenfalls empfiehlt es sich, den Abstand zwischen Substrat und Target niedrig zu wählen (ca. 2 cm). Zum einen ist bei mittleren und hohen Drücken die Plasmakeule klein, zum anderen läßt sich eine potentielle Verarmung des Plasmas an Lithium in weiterem Abstand vom Target ausschließen [24].

Selbst bei optimaler Einstellung aller experimentell variierbarer Parameter gelingt es für niedrigere Sauerstoff-Drücke als 0.4 mbar nicht, $LiNbO_3$ stöchiometrisch zu übertragen. Dennoch werden im folgenden ausschließlich Proben betrachtet, die bei 0.15 mbar O_2 -Druck hergestellt wurden. Diese Proben weisen einen Li-Gehalt von etwa 90 % auf und haben die für den späteren Einsatz in optischen Bauelementen erforderliche konstante Schichtdicke.

5.1.2 Kristalline Qualität der Schichten

Zusätzlich zur Einregelung der korrekten Stöchiometrie liegt ein Schwerpunkt der Untersuchung der Heteroepitaxie von Lithiumniobat in der Suche nach den optimalen Aufwuchsbedingungen: sie müssen so gewählt werden, daß ein epitaktisches und defektfreies Wachstum der Schicht auf dem Substrat resultiert. Zur Bestimmung der optimalen Herstellungsparameter wurde in einer Probenserie bei konstantem Sauerstoff-Partialdruck von 0.15 mbar der Heizstrom von 4 A bis 9.5 A erhöht (entsprechend einer Temperatur von ca. 650-1100 °C, vgl. Abbildung 3.2). Abbildung 5.3 zeigt einige Channeling-Spektren dieser Probenserie zusammen mit dem Random-Spektrum einer Schicht, die bei 6.5 A (ca. 850 °C) abgeschieden wurde.

Unterhalb eines Heizstromes von 6 A (ca. 800 °C) läßt sich kein Channeling beobachten. Die Schichtqualität verbessert sich bei einem Heizstrom von 6.5 A (ca. 850 °C) auf einen Minimum-Yield-Wert von 50 % und erreicht schließlich bei 7 A (ca. 950 °C) einen Endwert von 20 %. Mit zunehmender Aufwachstemperatur erhöht sich der Minimum-Yield-Wert wieder. Zur Grenzfläche zwischen $LiNbO_3$ -Schicht und Saphir-Substrat hin steigt das Channeling an; ein Minimum-Yield-Wert von ca. 40 % an der Schichtunterseite wird nicht

unterschieden. Das Dechanneling läßt sich wahrscheinlich durch Misfit-Versetzungen an der Grenzfläche und Stapelfehler erklären.

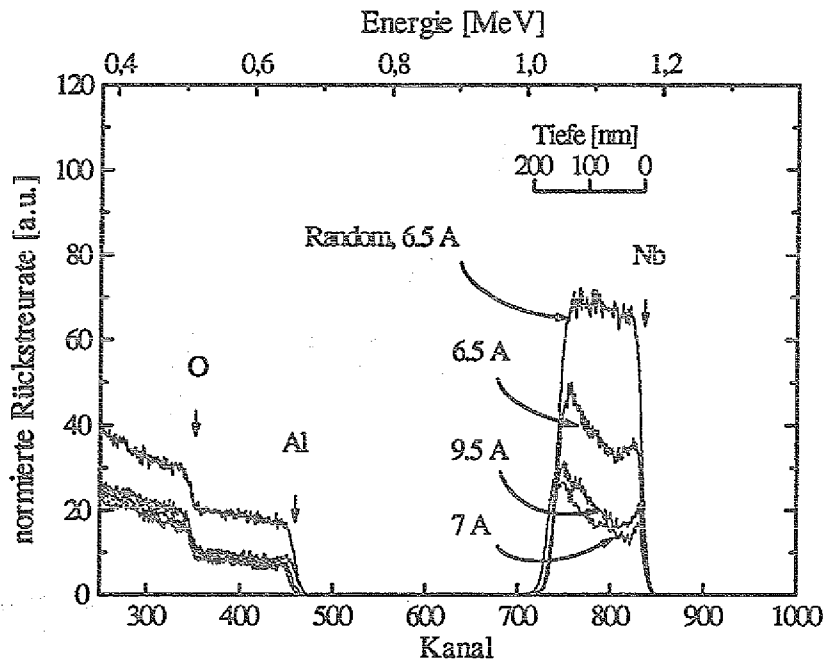


Abb. 5.3: RBS/Channeling-Spektren von $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Proben wurden bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar und Heizströmen von 6.5 A (ca. 850 °C) bis 9.5 A (ca. 1100 °C) hergestellt. Die Schichtdicke beträgt etwa 160 nm.

Röntgenmessungen (Abbildung 5.4) zeigen für Heizströme unterhalb 6 A (ca. 800 °C) keinen Schichtreflex. Erst bei höheren Temperaturen bildet sich bei $2\theta \approx 39^\circ$ der (006)-Reflex von LiNbO_3 aus. Obwohl die Schicht ein Li-Defizit aufweist, finden sich keine Schichtreflexe, die auf die Existenz von LiNb_3O_8 hinweisen. Der breite, schwache Reflex bei 6 A (ca. 800 °C) läßt darauf schließen, daß die Schicht bei diesen Temperaturen polykristallin aufwächst. Die Intensität dieses Reflexes nimmt mit steigender Temperatur zu. Dies deutet auf einen Übergang zu texturiertem oder epitaktischem Wachstum hin.

Während der Reflex der Probe, die bei 7 A (ca. 950 °C) hergestellt wurde, symmetrisch ausgebildet ist, verbreitert sich der Reflex für höhere Temperaturen linksseitig. Eine Schulter deutet sich bei 8 A (ca. 1000 °C; Messung nicht gezeigt) an und ist bei 9 A (ca. 1050 °C) klar zu erkennen. Für den Maximalstrom von 9.5 A (ca. 1100 °C) ist ein zusätzlicher Reflex schwacher Intensität bei $2\theta \approx 38.53^\circ$ (entsprechend einem d-Wert von 2.334 Å) zu erkennen.

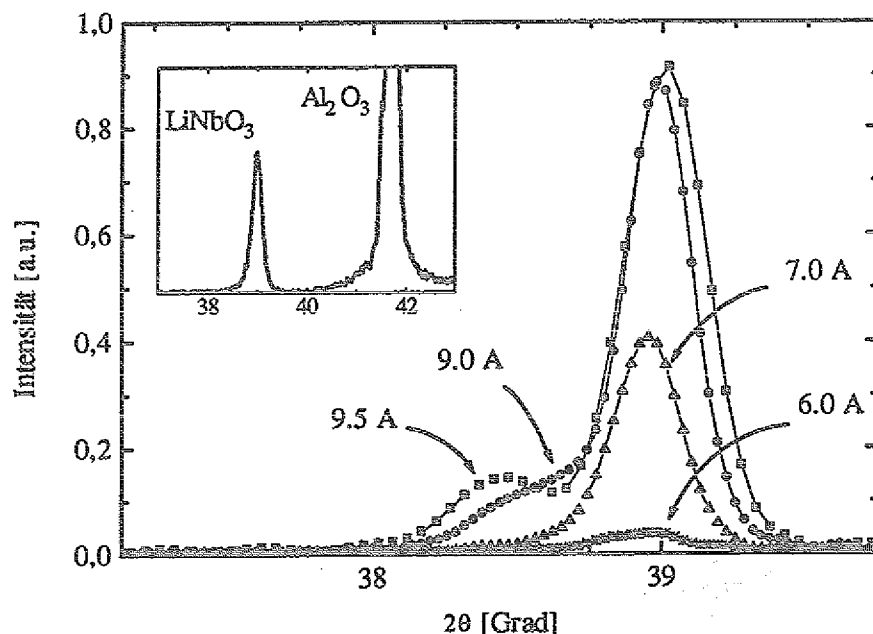


Abb. 5.4: θ - 2θ -Scans im Bereich des (006)-Reflexes von LiNbO_3 für Proben, die bei unterschiedlichen Heizströmen (Temperaturbereich: ca. 800-1100 °C) und 0.15 mbar O_2 -Druck abgeschieden wurden. Links oben ist der gesamte Meßbereich für eine Probe mit Schicht- und Substratreflex dargestellt. Die Schichtdicke beträgt jeweils ca. 150 nm.

Die Interpretation dieses Reflexes bereitet Schwierigkeiten, der folgende Erklärungsansatz scheint aber plausibel:

Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.1 hatten gezeigt, daß die Schichten nach der Ablation zuwenig Lithium enthalten. Möglicherweise verliert die Schicht bei hohen Aufwachstemperaturen noch weiteres Lithium. Das Phasendiagramm von LiNbO_3 in Abbildung 2.2 und Abbildung 2.3 zeigte, daß LiNbO_3 über einen weiten Konzentrationsbereich von Li_2O stabil ist. Ein geringfügiges Li-Defizit wird durch eine Aufweitung des Kristallgitters kompensiert [75]. Für die c-Achse liegt die Längenänderung $\Delta c/c$ maximal bei $3 \cdot 10^{-3}$. Sie ist zu gering, um den Zusatzreflex in Abbildung 5.4 erklären zu können. Bei hohem Lithium-Defizit erfolgt keine Anpassung des Gitters mehr; die energetisch günstigere Lösung besteht in der Bildung zweier unterschiedlicher Phasen in der Schicht. Die Li-arme Phase LiNb_3O_8 wächst in $(\bar{6}02)$ -Orientierung epitaktisch auf z-cut- LiNbO_3 auf [70,76]. Auch bei der Schichtabscheidung von LiNbO_3 auf z-cut-Saphir ist ein Wachstum von LiNb_3O_8 in dieser Orientierung beobachtet worden [23,25]. Hier ist eine solche Zuordnung nicht möglich: der Reflex liegt genau zwischen dem (006)-Reflex von LiNbO_3 bei 38.94° (d-Wert: $2.311 \text{ \AA}$) und dem $(\bar{6}02)$ -Reflex der Li-unterschüssigen Phase LiNb_3O_8 bei 38.10° (d-Wert: $2.36 \text{ \AA}$). Allenfalls könnte es sich um den $(\bar{4}03)$ -Reflex der Li-unterschüssigen Phase LiNb_3O_8 handeln,

der bei $2\theta = 38.592^\circ$ (d-Wert: $2.331 \text{ \AA}$) zu erwarten ist. Die Bildung zweier Phasen würde die Verschlechterung des Channelings bei Heizströmen oberhalb 7 A (ca. 900°C) erklären (Abbildung 5.3, Abbildung 5.5).

Zur Bestimmung der Mosaikverkipfung der Proben wurden die Rockingkurvenbreiten bestimmt. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei den Channeling-Messungen. Bei einem Heizstrom von 6.5 A (ca. 850°C) wird die Rockingkurve schlagartig schmaler (von $\Delta\omega > 2^\circ$ auf $\Delta\omega = 0.8^\circ$), für höhere Aufwachstemperaturen erfolgt keine weitere Verbesserung. Mit einer Rockingkurvenbreite von $0.6\text{--}0.7^\circ$ ist die Mosaikverkipfung auch der besten Schichten stark ausgeprägt. Abbildung 5.5 faßt die Daten aus den Röntgen- und RBS/Channeling-Messungen zusammen.

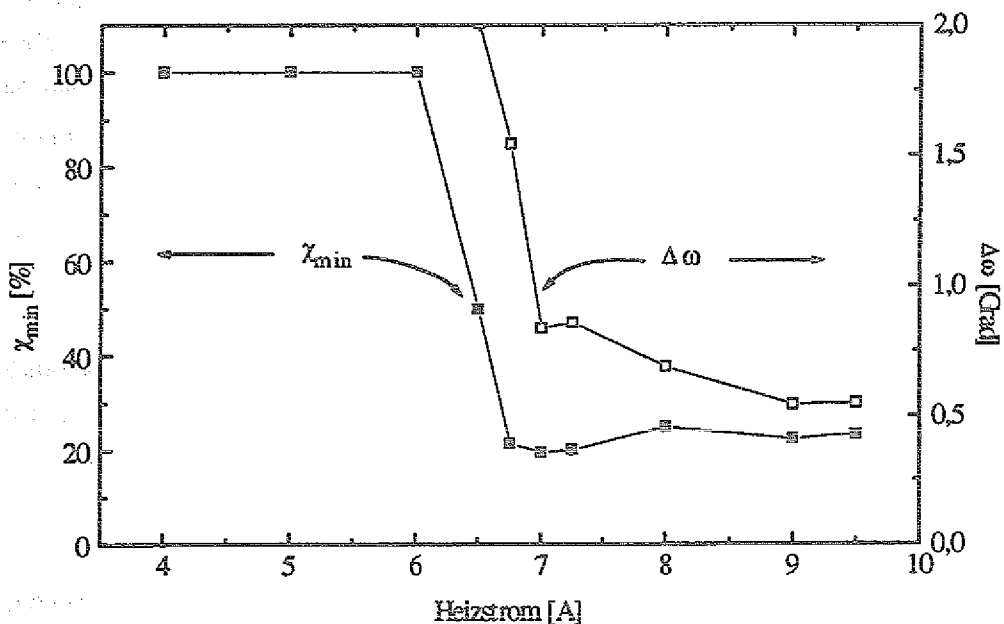


Abb. 5.5: Minimum-Yield-Wert $\chi_{\min}$ und Rockingkurvenbreite $\Delta\omega$ in Abhängigkeit vom Heizstrom (Temperaturbereich $650\text{--}1100^\circ\text{C}$). Die Proben wurden bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar hergestellt. Die Schichtdicke beträgt jeweils 150 nm .

Zur Klärung der Mikrostruktur wurden TEM-Aufnahmen von Proben angefertigt, die bei 6 A (ca. 800°C) und bei 7 A (ca. 950°C) hergestellt wurden (Abbildung 5.6). In beiden Fällen wurden rückgedünnte Proben angefertigt. Dazu wurden die Proben von der Substratseite mechanisch und anschließend durch Ionenbeschuss solange abgedünnt, bis ein kleines Loch entstand. Am Lochrand liegen elektronentransparente Bereiche der zu untersuchenden Schicht. Etwas weiter entfernt vom Loch befinden sich die Bereiche, in denen sich Schicht und Substrat überlappen. Für die bei 6 A (ca. 800°C) hergestellte Probe ist nur das Beugungsbild gezeigt (links oben). Die Beugungsringe bestätigen, daß die Schicht polykristallin aufwächst. Rechts

oben findet sich das Beugungsbild der Probe, die bei 7 A Heizstrom (ca. 950 °C) hergestellt wurde; auch die Hellfeldabbildung unten gehört zu dieser Probe. Das Beugungsbild zeigt die zu erwartende Symmetrie für z-cut Lithiumniobat (Hauptreflexe), d.h. die Zonenachse ist [001]. Die Satellitenreflexe, die um die Hauptreflexe zu erkennen sind, lassen sich dem Saphirsubstrat zuordnen. Zwischen den Hauptreflexen sind noch weitere schwache Reflexe zu erkennen.

Die Beugungspunkte lassen sich nicht der Fremdphase LiNb_3O_8 zuordnen, obwohl die NRA-Messungen ergeben hatten, daß nach der Deposition ein Lithium-Unterschuß von etwa 10 % vorliegt.

Eine Erklärung dieser Reflexe kann durch die Domänenstruktur erfolgen, die im Hellfeld sichtbar ist. Aus dem Beugungsbild folgt, daß diese Domänen identische kristallographische Orientierungen aufweisen. Man kann ohne Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen annehmen, daß die Domänen zueinander um ein halbe Gitterkonstante verschoben sind. Dies kann durch unterschiedliche Nukleationsplätze in den Anfangsstadien des Schichtwachstums verursacht werden. An den Domänengrenzen entsteht durch die Verschiebung eine Störung der Kristallstruktur, die für die oben erwähnten Zusatzreflexe verantwortlich ist. Somit entsprechen die Domänen Säulen, die aus den ursprünglichen Keimen entstehen. Die dunklen Kontraste sind auf Spannungen zurückzuführen. Diese lassen sich auf die Verschiebung der Domänen zurückführen. Die Verspannung des Kristallgitters kann das schlechte Channeling (20 %) solcher Proben erklären. Das Innere der Domänen ist relativ defektarm.

Eine andere Erklärung für das Auftreten der Beugungspunkte könnte grundsätzlich auch das Vorhandensein einer Ordnungsstruktur sein, z.B. im Sauerstoff-Untergitter von LiNbO_3 . Für diese Annahme konnte allerdings in hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Bestätigung gefunden werden.

Die auffälligen Streifen in den Kristallkörnern stellen ein Moiré-Muster dar. Das Muster bildet sich durch Überlagerung der Gitter von Substrat und Schicht. Der Abstand der Moiré-Streifen steht in Übereinstimmung mit den Gitterkonstanten von LiNbO_3 und Al_2O_3 . Die Helligkeitsunterschiede benachbarter Körner weisen auf eine Verkipfung einzelner Körner untereinander bzw. auf eine Fehlorientierung relativ zum Substrat hin. Die Verkipfung bewegt sich in einem Bereich von weniger als 0.1 °; sie kann die breiten Rockingkurven der Proben erklären.

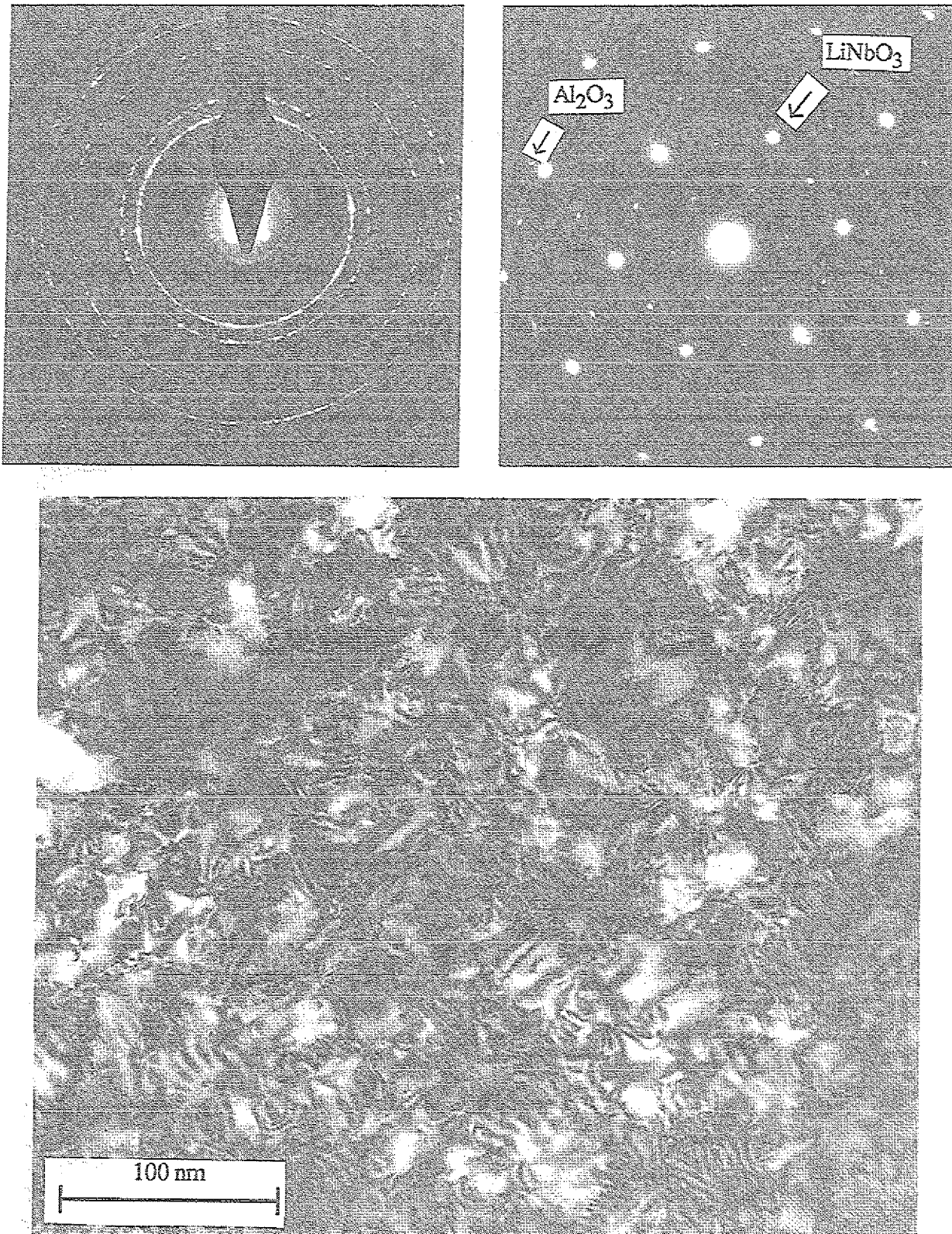


Abb. 5.6: Beugungsbild und TEM-Plan-View-Aufnahmen zweier Schichten, die bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar hergestellt wurden. Links oben ist das Beugungsbild einer Probe, die bei 6 A Heizstrom (ca. 800 °C) abgeschieden wurde, gezeigt; die Aufnahmen rechts oben und unten stammen von einer Probe, die bei 7 A Heizstrom (ca. 950 °C) abgeschieden wurde.

Anhand der RBS/Channeling-, der Röntgenmessungen und der TEM-Untersuchungen lassen sich die optimalen Parameter für die Schichtdeposition definieren:

Unterhalb eines Heizstromes von 6.5 A ($T < 850^\circ\text{C}$) sind die Proben polykristallin. Ab einem Heizstrom von 8 A (ca. 1000°C) scheinen die Schichten in geringem Umfang Lithium zu verlieren. Für die weiteren Experimente empfiehlt es sich, die Schichtdeposition bei 7 A (ca. 950°C) und bei einem O_2 -Partialdruck von 0.15 mbar durchzuführen.

Der Vergleich mit einem LiNbO_3 -Einkristall von etwa 2 % Minimum Yield und weniger als 0.1° Rockingkurvenbreite zeigt, daß die Qualität der Schichten nach der Deposition mit einem Minimum-Yield-Wert von typisch 20 % und Rockingkurvenbreiten von $0.6\text{--}0.8^\circ$ verbesserungsbedürftig ist. Zudem weisen die Schichten nicht die erwünschte kongruente Zusammensetzung auf. Da sich die unbefriedigende kristalline Qualität und die Li-Fehlstoichiometrie beim Einsatz in optischen Bauelementen störend auswirken würden, muß nach der Deposition ein weiterer Prozeßschritt zur Optimierung der Schichten folgen. Das Ziel dieses Prozeßschrittes ist die Herstellung defektarmer Schichten bei gleichzeitiger Einstellung der kongruenten LiNbO_3 -Stöchiometrie. Die Eignung jeder Nachbehandlung mißt sich daran, in welchem Ausmaß diese Forderung erfüllt wird. In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tempervverfahren im Hinblick auf dieses Kriterium beurteilt.

5.2 In-Situ-Temperung in reiner Sauerstoff-Atmosphäre

Zur Verbesserung der kristallinen Qualität der Schichten bietet sich ebenso wie bei der Schichtherstellung von homoepitaktischem LiNbO_3 eine In-situ-Nachtemperung in Sauerstoff-Atmosphäre an; die Einsatzmöglichkeit für die Heteroepitaxie von LiNbO_3 wird in diesem Unterkapitel diskutiert.

In einer Versuchsreihe wurden Proben bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar unter verschiedenen Heizströmen hergestellt und anschließend in der Kammer für drei Minuten bei 9.25 A bzw. ca. 1080°C nachgetempert. Der Versuch, das In-situ-Nachtempervverfahren auf den Fall der Heteroepitaxie zu übertragen, ist problematisch (Abbildung 5.7). Während in Kapitel 4 gezeigt wurde, daß homoepitaktische Proben unter den gleichen Temperbedingungen einen Minimum-Yield-Wert von ca. 2 % erreichen, lassen sich vergleichbare Ergebnisse für das Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nicht erzielen. Bei niedrigen Heizströmen (4-6 A, Temperatur ca. $650\text{--}800^\circ\text{C}$) liegt der Minimum-Yield-Wert bei über 60 %; im besten Fall (die bei 8 A bzw. ca. 1000°C hergestellte Probe) resultieren ca. 22 % Minimum Yield. Eine weitere Erhöhung des

Heizstromes auf 9 A und 9.5 A führt zu einem Anstieg des Minimum-Yield-Wertes auf etwa 25 % ($T_{\max} \approx 1100^\circ\text{C}$; beide Spektren werden nicht gezeigt).

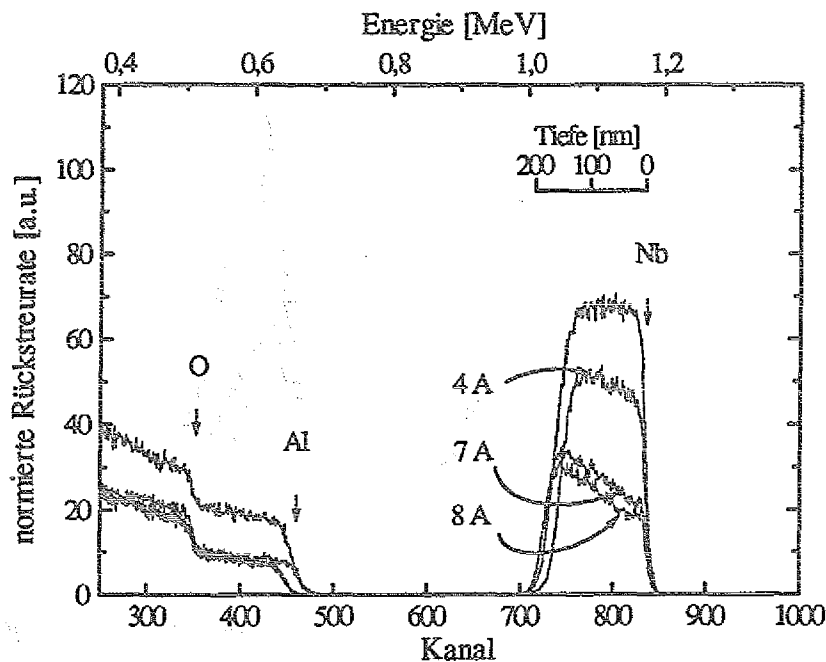


Abb. 5.7: RBS/Channeling Spektren von Proben, die nach der Ablation bei einem O_2 -Druck von 0.15 mbar und verschiedenen Heizströmen (ca. $650\text{--}1000^\circ\text{C}$) in der Kammer bei ca. 1080°C (Heizstrom 9.25 A) nachgetempert wurden. Die Schichtdicke der Proben liegt zwischen 160 nm und 180 nm.

Neben dem (006)-Peak von LiNbO_3 und dem (006)-Substratreflex findet sich in Röntgenmessungen ein weiterer Peak bei $2\theta = 38.10^\circ$. Er läßt sich anhand der JCPDS-Kartei als ($\bar{6}02$)-Reflex der Li-unterschüssigen Phase LiNb_3O_8 identifizieren (Abbildung 5.8). Für Proben, die unterhalb 6 A (ca. 800°C) abgeschieden wurden, ist der Reflex nur am erhöhten Untergrund zu erkennen. Ein Vergleich mit den nicht nachgetemperten Proben aus Abbildung 5.4 belegt, daß sich die Phase im Nachtempersschritt gebildet hat.

Für das Auftreten von LiNb_3O_8 erscheinen die beiden folgenden Erklärungen möglich:

1. Aus Abschnitt 5.1 ist bekannt, daß die Proben bei Optimierung aller experimentell zugänglicher Parameter nach der Schichtdeposition bei 0.15 mbar ein Li-Defizit enthalten. Während des Temperns ist das gleichzeitige Wachstum beider Phasen LiNbO_3 und LiNb_3O_8 unvermeidlich.
2. Wahrscheinlich findet auch ein geringfügiger Verlust an Lithium während der Nachtemperung statt (s.u.). Zumindest bei längerer Temperung von LiNbO_3 in trockener Sauerstoff-Atmosphäre wurde in früheren Arbeiten eine Li-Ausdiffusion beobachtet [60,67,74]. Hier kann dieser Verlust im Rahmen des experimentellen Fehlers der NRA-Messungen (10-15 %) nicht nachgewiesen werden.

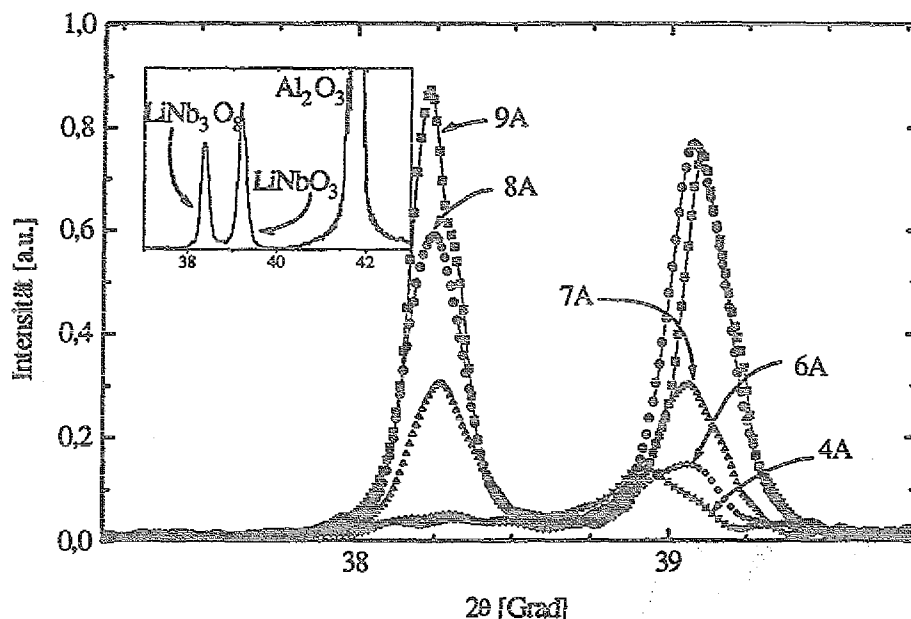


Abb. 5.8: θ - 2θ -Scans im Bereich des (006)-Reflexes von LiNbO_3 für Proben, die nach der Deposition bei unterschiedlichen Heizströmen (ca. 650-1050 °C) und 0.15 mbar O_2 -Druck in der Kammer bei 9.25 A (ca. 1080 °C) nachgetempert wurden. Links oben ist der gesamte Meßbereich für eine Probe mit Schicht- und Substratreflex dargestellt.

Die Intensität beider Reflexe nimmt mit steigender Temperatur während der Ablation und gleichbleibender Nachtemperung bei 9.25 A bzw. ca. 1080 °C zu. Das gleiche Verhalten wurde für die nicht ausgeheilten Proben beobachtet. Es ist ein Hinweis darauf, daß höhere Temperaturen während der Ablation texturiertes oder epitaktisches Wachstum begünstigen.

Die Gegenüberstellung der RBS/Channeling-Daten und der Röntgendaten von LiNbO_3 für diese Probenserie und für die bei gleichen Depositionsparametern hergestellte, nicht nachgetemperte Probenserie aus Abschnitt 5.1 (Abbildung 5.9 a+b) ist aufschlußreich. Beide Abbildungen lassen sich in zwei Bereiche unterteilen, deren Trennungslinie bei etwa 6.5 Å (ca. 850 °C) liegt.

Für nicht getemperte Proben ist unterhalb dieser Temperatur kein Channeling zu finden; die Rockingkurvenbreiten von LiNbO_3 liegen bei über 2°. Solche Proben sind polykristallin (vgl. Abbildung 5.6). Die Nachtemperung führt zu einem Channeling von ca. 66 % und einer Verschmälerung der Rockingkurvenbreite von LiNbO_3 auf etwa $\Delta\omega = 1.5^\circ$. LiNb_3O_8 ist erst nach der Temperung meßbar; die Rockingkurvenbreite liegt bei $\Delta\omega = 1.2^\circ$. Für solche Proben steht der durch die Temperbehandlung erzielbare Ordnungsaspekt im Vordergrund: polykristalline Schichten lassen sich teilweise in epitaktisch orientiertes LiNbO_3 und LiNb_3O_8 umwandeln. Die Bildung zweier Phasen scheint sekundär. Insgesamt belegen die Meßdaten eine Verbesserung der Schichtqualität.

Epitaktisch aufgewachsene Filme, abgeschieden bei Heizströmen von mindestens 7 A (ca. 950 °C), zeigen ein anderes Verhalten. Der Minimum-Yield-Wert bleibt durch die Temperung nahezu unverändert. Statt einer Senkung resultiert eher ein leichter Anstieg. Die Rockingkurvenbreiten von LiNbO_3 sinken in diesem Bereich von $\Delta\omega = 0.6\text{--}0.8^\circ$ vor der Temperung auf etwa $\Delta\omega = 0.2^\circ$ nach der Temperung ab. Für LiNb_3O_8 ergeben sich vergleichbare Werte ($\Delta\omega = 0.22^\circ$). Die Erklärung für dieses Verhalten ist im Auftreten zweier konkurrierender Prozesse während der Temperung zu sehen:

Erstens findet auch in diesen Filmen ein Ordnungsprozeß statt. Da hier vor der Temperung ein epitaktisches Wachstum der Schicht vorliegt, muß lediglich die Fehlorientierung einzelner Kristallkörner behoben werden. Die schmalen Rockingkurvenbreiten belegen, daß die Kristallite von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 nach der Temperung eine ausgeprägte Präferenzorientierung zum Substrat einnehmen. Auch hier ergibt sich also eine Verbesserung der Schicht. Der zweite Prozeß ist mit der Bildung von LiNb_3O_8 infolge des anfänglichen Li-Defizites und des potentiellen Li-Verlustes während der Temperung verknüpft. Neue Arten von Defekten entstehen, die das gleichbleibende bzw. ansteigende Channeling erklären.

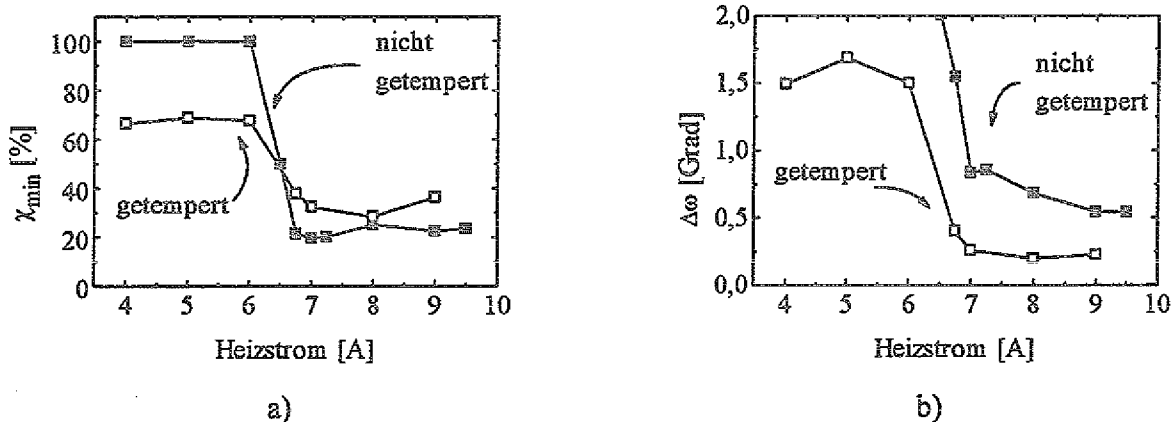


Abb. 5.9: Minimum-Yield-Wert $\chi_{\min}$ (a) und Rockingkurvenbreite $\Delta\omega$ von LiNbO_3 (b) nach der Deposition (gefüllte Quadrate) und nach dem Ausheilen (offene Quadrate).

Während aufgrund der gleichen trigonalen Kristallsymmetrie von LiNbO_3 und Saphir ein epitaktisches Wachstum für LiNbO_3 zu erwarten ist, überrascht die Beobachtung, daß auch für das monokline LiNb_3O_8 eine derart bevorzugte Orientierung auf dem Saphir-Substrat gefunden werden kann. DeSario et al. haben darauf hingewiesen, daß beim Wachstum von $(\bar{6}02)$ -orientiertem LiNb_3O_8 auf z-cut- LiNbO_3 die atomare Anordnung beider Phasen in der Wachstumsebene ähnlich ist, sodaß LiNb_3O_8 in dieser Orientierung epitaktisch auf LiNbO_3 aufwachsen kann [68]. Damit ist auch ein epitaktisches Wachstum von LiNb_3O_8 auf dem dem Lithiumniobat strukturell ähnlichen Saphir-Substrat möglich (siehe auch Kapitel 5.1.2).

Zur Klärung des Wachstums von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 in der Substratebene wurden Φ -Scans (Abbildung 5.10) gemessen. Die Probe stammt aus der Probenserie in Abbildung 5.7; sie wurde bei einem Heizstrom von 8 A (ca. 1000 °C) hergestellt.

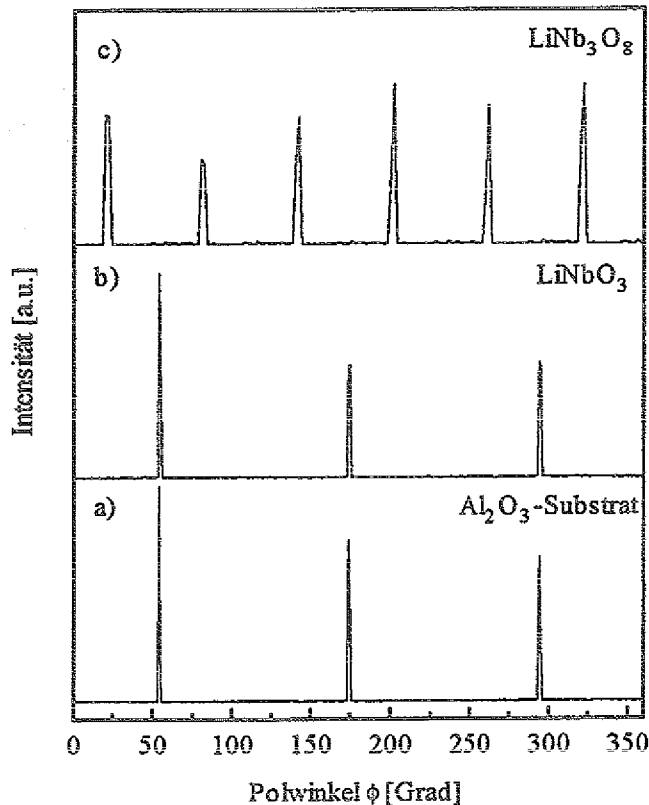


Abb. 5.10: Φ -Scans einer Probe, die nach der Herstellung bei 0.15 mbar O_2 -Druck und 8 A (ca. 1000 °C) in der Kammer bei 9.25 A (ca. 1080 °C) nachgetempert wurde. a) Saphir, (01.2)-Reflex; b) LiNbO_3 , (01.2)-Reflex, c) LiNb_3O_8 , (400)-Reflex.

Abbildung 5.10 a) zeigt den Φ -Scan des Saphir-Substrates als Referenz. Gemessen wurde der (01.2)-Reflex. Die drei Reflexe im Abstand von 120 ° spiegeln die für diese Orientierung erwartete Dreizähligkeit wieder.

Abbildung 5.10 b) zeigt den Φ -Scan der LiNbO_3 -Schicht, ebenfalls gemessen mit dem (01.2)-Reflex. Die Orientierung der LiNbO_3 -Schicht in der Ebene ist identisch mit dem Saphir-Substrat, denn die Reflexe von Schicht und Substrat erscheinen unter dem gleichen Winkel. Des weiteren wächst die LiNbO_3 -Schicht einkristallin, denn neben den drei erwarteten (01.2)-Reflexen finden sich keine weiteren Reflexe. Die Existenz von 180 °-Domänen, in denen sich die polare Richtung der c-Achse umkehrt, kann ausgeschlossen werden. 180 °-Domänen würden sich im Auftreten von Zusatzreflexen im Abstand von 60 ° zwischen den Hauptreflexen äußern.

Komplizierter ist der Φ -Scan von LiNb_3O_8 in Abbildung 5.10 c). Der Reflex stammt von der (400)-Netzebenenschar; er ist bei epitaktischem Wachstum wegen der monoklinen Symmetrie von LiNb_3O_8 zweimal (der symmetrieäquivalente Reflex erscheint um 180° versetzt) zu erwarten. Stattdessen finden sich sechs Reflexe. Die Zusammenfassung der symmetrieäquivalenten Reflexe führt zur Bildung von drei Reflexpaaren. Die Verdreifachung zeigt, daß LiNb_3O_8 mehrere Epitaxiebeziehungen zum Substrat einnehmen kann. Die Atomanordnung wiederholt sich nach 120° , dadurch wird die Ausbildung dreier unterschiedlicher Wachstumsmoden für LiNb_3O_8 begünstigt. Diese Interpretation impliziert ein Inselwachstum von LiNb_3O_8 . Ein flächendeckendes Wachstum von LiNb_3O_8 kann aber mit Sicherheit ausgeschlossen werden, denn die TEM-Aufnahme aus Abbildung 5.6 hatte gezeigt, daß die Schicht nach der Deposition aus LiNbO_3 besteht. Die Bildung von LiNb_3O_8 -Kristalliten während der Temperung erfolgt unabhängig voneinander, sodaß keine einheitliche Orientierung eintreten kann. Während der Temperung findet keine Umorientierung statt.

Trotz aller Ergebnisse ist nicht geklärt, auf welche Ursachen das schlechte Channeling (typisch: $\chi_{\min} = 20 - 25\%$) der Proben zurückzuführen ist, denn das Auftreten der LiNb_3O_8 -Fremdphase in verschiedenen Wachstumsmoden bietet dafür keine ausreichende Argumentationsbasis: bei senkrechtem Wachstum sind die sich ausbildenden Korngrenzen für den He-Strahl "unsichtbar". Zur Klärung wurde eine Plan-View-TEM-Aufnahme (Abbildung 5.11) einer Schicht angefertigt, die nach der Ablation bei 0.15 mbar O_2 -Druck und 7 A Heizstrom (ca. 950°C) in der Kammer nachgetempert wurde. Diese Probe enthält ca. 50 % der erforderlichen Lithium-Menge. Röntgenmessungen zeigen die Existenz von LiNb_3O_8 . Der Minimum-Yield-Wert dieser Probe liegt bei 21 %.

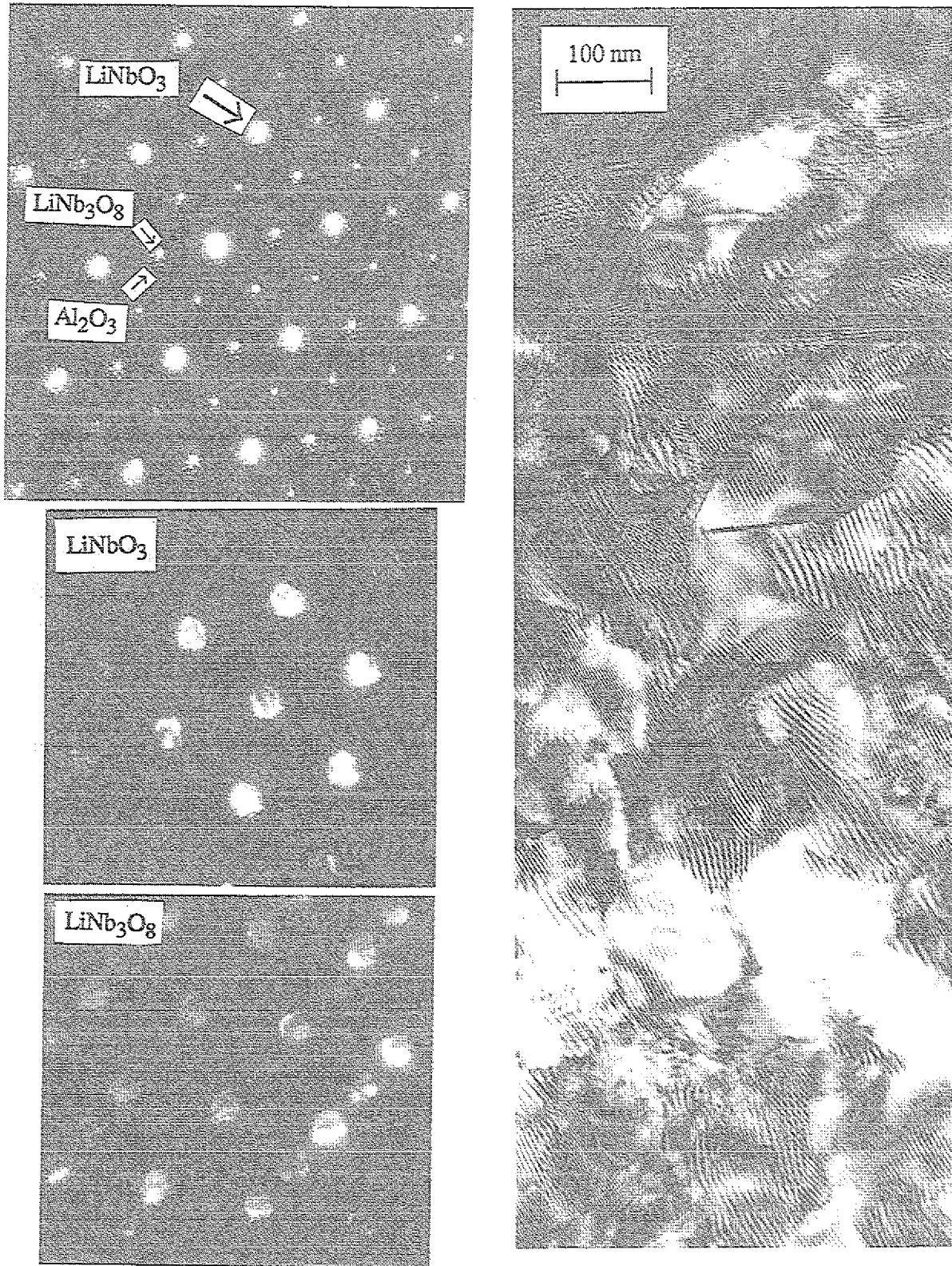


Abb. 5.11: Beugungsbild (oben links) und Plan-View-TEM-Aufnahme (rechts) einer Probe, die nach der Ablation bei 7 A (ca. 950 °C) und 0.15 mbar O_2 -Druck in der Kammer getempert wurde (bei 9.25 A, d.h. ca. 1080 °C); die Schichtdicke beträgt 120 nm. Zusätzlich sind Beugungsaufnahmen an Nanokristalliten von $LiNbO_3$ (Mitte links) und $LiNb_3O_8$ (links unten) abgebildet.

Das Beugungsbild links oben stellt eine Überlagerung der Gitter von Saphir, LiNbO_3 und LiNb_3O_8 dar. Es läßt sich aus den beiden Mikrobeugungsaufnahmen kombinieren, die an LiNbO_3 (Mitte links) und LiNb_3O_8 (links unten) durchgeführt wurden. Aus den Beugungsexperimenten kann die Orientierung von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 in der Ebene bestimmt werden: Die $[001]$ -Richtung von LiNb_3O_8 verläuft parallel zur $[10.0]$ -Richtung von LiNbO_3 ; die $[\bar{2}01]$ -Richtung von LiNb_3O_8 liegt parallel zur $[11.0]$ -Richtung von LiNbO_3 . Aus Abbildung 5.10 ging hervor, daß die Fremdphase LiNb_3O_8 in drei verschiedenen Orientierungen aufwächst. Wegen der dreizähligen Symmetrie sind die äquivalenten Epitaxiebeziehungen: $\text{LiNb}_3\text{O}_8[001] // \text{LiNbO}_3[\bar{1}1.0]$ und $\text{LiNb}_3\text{O}_8[001] // \text{LiNbO}_3[0\bar{1}.0]$, sowie $\text{LiNb}_3\text{O}_8[\bar{2}01] // \text{LiNbO}_3[\bar{2}1.0]$ und $\text{LiNb}_3\text{O}_8[\bar{2}01] // \text{LiNbO}_3[1\bar{2}.0]$.

Im Hellfeldbild sind zahlreiche Domänen zu erkennen. Der Durchmesser dieser Kristallite liegt zwischen 100 nm und 200 nm. Das Moiré-Muster verläuft innerhalb der einzelnen Körner in einer festen Richtung, d.h. die Körner nehmen eine feste, epitaktische Beziehung zum Substrat ein. Für die gesamte Schicht ist lediglich eine Vorzugsorientierung zu beobachten.

Die gemeinsame Interpretation der Ergebnisse der RBS/Channeling-Spektren, der Röntgenmessungen und der TEM-Aufnahme kann zur Erklärung der beim Ausheilen in der Kammer ablaufenden Vorgänge dienen. Vor der Temperung sind die Schichten gestört; sie enthalten hauptsächlich LiNbO_3 und in geringerem Ausmaß LiNb_3O_8 . Der Ausheilprozeß führt zum verbesserten Aufwachsen beider Phasen, denn die Rockingkurvenbreiten sinken stark ab. Nach dem Ausheilen sind die Körner von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 epitaktisch mit dem Substrat verwachsen. Die einzelnen Kristallkörner sind in sich relativ defektarm. Starke Störungen bestehen an den Korngrenzen. Ebenso wie bei nicht ausgeheilten Proben (vgl. Abbildung 5.6) ist die hohe Defektdichte für das schlechte Channeling der Schichten verantwortlich.

Der Versuch, die verbleibende Fehlorientierung einzelner Körner durch längeres Tempern auszuheilen, liegt nahe. Experimente von Fleuster zum Temperverhalten von Er-implantiertem LiNbO_3 zeigen, daß die Umkristallisation einmal gebildeter, stabiler Körner zu einer einkristallinen Schicht möglich ist. Bei den dort betrachteten Schichten von 1-2 μm Dicke dauert dieser Prozeß bei 1060 °C etwa 8 Stunden [27,75]. Die geringere Schichtdicke der hier untersuchten Proben (100 nm - 200 nm) läßt erheblich kürzere Temperzeiten erwarten. Dennoch erscheint dieser Ansatz hier wenig sinnvoll: möglicherweise gelingt es zwar, durch längeres Tempern die kristalline Schichtqualität zu verbessern, das grundsätzliche Problem der Heteroepitaxie von LiNbO_3 auf Saphir, der Lithium-Mangel der Schicht, würde dadurch nicht behoben.

Diese Überlegungen führen dazu, die Temperung anstatt in reinem Sauerstoff in Li-haltiger Atmosphäre durchzuführen. Temperexperimente, bei denen die Li-Atmosphäre mittels Li_2O erzeugt wird, werden in Abschnitt 5.3 vorgestellt.

5.3 Temperung in Li_2O -Atmosphäre

Der Nachteil des In-situ-Temperns besteht vor allem darin, daß das Li-Defizit der Schicht von Anfang an und ein möglicher Verlust von Lithium während der Temperung zur Bildung von LiNb_3O_8 führt. Wünschenswert wäre ein Nachtempervverfahren, durch das neben einer weiteren Verbesserung der kristallinen Qualität gleichzeitig das Li-Defizit behoben werden kann: Die bei Existenz beider Phasen LiNbO_3 und LiNb_3O_8 auftretenden Korngrenzen führen in Lichtwellenleitern zu Streuverlusten.

Einen Ausweg stellt die Nachtemperung in Lithium-haltiger Atmosphäre dar. Die Idee dieses Verfahrens besteht darin, ein anfängliches Li-Defizit der Schicht bzw. ein Li-Verlust während der Nachtemperung zu kompensieren, indem Lithium aus der umgebenden Atmosphäre in die Schicht eindiffundiert. Die einfachste Möglichkeit, eine Lithium-Atmosphäre zu schaffen, wird im vorliegenden Kapitel vorgestellt: die Temperung zusammen mit Li_2O -Pulver. Die Li-haltige Atmosphäre entsteht, weil Lithium bei erhöhten Temperaturen teilweise aus dem Oxid in die Gasphase übergeführt wird.

Aus apparativen Gründen empfiehlt es sich nicht, die Li-Atmosphäre in der Laserablationskammer zu erzeugen, denn durch die Temperung würde die gesamte Kammer mit Lithium kontaminiert. Die Proben werden nach der Deposition zusammen mit einigen Milligramm Li_2O in einer Quarzglasampulle eingeschmolzen. Die Temperung erfolgt im Rohofen. Der Innendruck der Ampulle liegt bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Es muß nicht nur der Anstieg des Innendrucks beim Tempern kompensiert werden, sondern die Ampulle sollte auch frei von Wasserdampf sein, um eine Reaktion von Li_2O mit H_2O und die Bildung von LiOH zu vermeiden: durch Hydroxid werden sowohl LiNbO_3 als auch Quarzglas angeätzt [76]. Vorexperimente zeigen weiterhin, daß die Temperungen bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden müssen, denn oberhalb 700°C reagiert das Quarzglas mit dem Li-Dampf.

Die in Abbildung 5.12 dargestellten Röntgenaufnahmen stammen von Proben, die bei 450°C und 500°C jeweils für 18 Stunden in Li_2O -Atmosphäre getempert wurden. Zusätzlich (unten) ist eine Probe vor der Temperung gezeigt. Die Schichten sind 120 nm dick und wurden bei 0,15 mbar O_2 -Druck und 7 A Heizstrom (ca. 900°C) hergestellt. Vor der Temperung in Li_2O -Atmosphäre wurden die Proben in der Laserablationskammer getempert (siehe Abschnitt 5.2). Die Probe enthält Volumenanteile von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 ; die zugehörigen Reflexe sind in der Abbildung markiert.

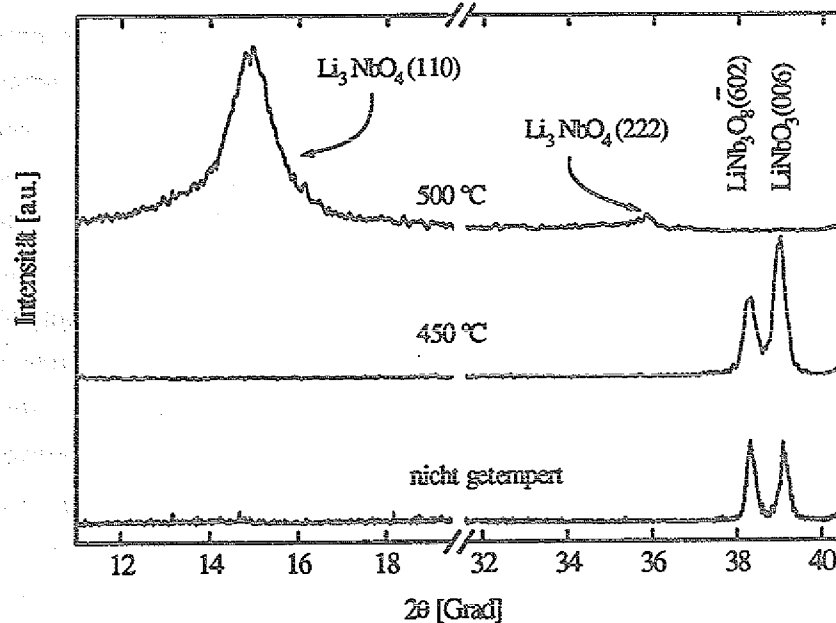


Abb. 5.12: θ - 2θ -Scans im Bereich von 10 - 43° für Proben, die in Li_2O -Atmosphäre bei 450°C und 500°C getempert wurden. Unten ist das Spektrum einer Probe vor der Temperung angegeben.

Bei 450°C tritt keine signifikante Veränderung ein. Die Existenz von LiNb_3O_8 zeigt weiterhin ein Li-Defizit der Schicht an. Gegenüber der Ausgangssituation ist der Reflex von LiNb_3O_8 im Vergleich zu LiNbO_3 etwas schwächer geworden; dies kann auf eine leichte Verkipfung der Probe zurückzuführen sein und ist noch kein Indiz für eine beginnende Phasenumwandlung. Tempern bei 500°C führt zu einer Veränderung des Spektrums: sowohl der LiNbO_3 - als auch der LiNb_3O_8 -Reflex sind verschwunden. Stattdessen haben sich ein starker Peak bei ca. 14.95° sowie ein weiterer Reflexe von schwacher Intensität bei etwa 36.2° ausgebildet. Weitere Reflexe sind nicht zu finden. Keiner der beiden Reflexe stammt von LiNbO_3 . Die Zuordnung zu einer anderen Phase aus dem System $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ anhand der JCPDS-Kartei ist nicht eindeutig. Wahrscheinlich handelt es sich um den (110)-Reflex und um den (222)-Reflex der Li-reichen Phase Li_3NbO_4 ; die Reflexe sind bei $2\theta = 14.82^\circ$ bzw. $2\theta = 36.96^\circ$ zu erwarten.

Vor der Temperung zeigen die Proben ein Channeling von etwa 22 % Minimum Yield. Nach der Temperung ist der Minimum-Yield-Wert der Probe, die bei 450°C getempert wurde, mit etwa 23 % kaum verändert; für die Probe, die durch die Temperung bei 500°C eine Phasenumwandlung erfahren hat, läßt sich kein Channeling finden. Schon optisch erscheint diese Probe durch die Temperung beansprucht: Auf der Schichtoberseite finden sich Eintrübungen.

Die Experimente zur Phasenumwandlung durch Temperung in Li_2O -Atmosphäre lassen die folgenden Schlüsse zu:

Prinzipiell ist es möglich, durch Temperung in Li_2O -Atmosphäre eine Phasenumwandlung in einer Schicht zu erzielen, indem Lithium aus der umgebenden Atmosphäre aufgenommen wird. Die Konzentration von Lithium in der Atmosphäre wird durch den Dampfdruck von Lithium in Li_2O bei der jeweiligen Temperatur bestimmt. Bei den hier vorgestellten Experimenten ist der Dampfdruck von Li_2O bei 450°C zu niedrig und es findet keine Reaktion statt. Bei 500°C ist der Dampfdruck von Lithium in Li_2O bereits so hoch, daß die Atmosphäre zuviel Lithium enthält. Daher diffundiert mehr Lithium in die Schicht ein, als zur Wiederherstellung der kongruenten Stöchiometrie erforderlich wäre. Die Li-reiche Phase Li_3NbO_4 bildet sich.

Erforderlich ist die Bestimmung der Temperatur, bei der sich die "richtige" Atmosphärenkonzentration von Lithium einstellt, d.h. gesucht ist die Temperatur, bei der die Partialdrücke von Lithium in Li_2O und in LiNbO_3 gleich sind. Da Literaturwerte für beide Materialien nicht bekannt sind, müßte zuerst eine experimentelle Bestimmung dieser Temperatur erfolgen. Eine exakte Ermittlung ist sicherlich möglich. Es sollte auch gelingen, so die Phasenumwandlung von LiNb_3O_8 in LiNbO_3 erfolgreich durchzuführen. Experimentell dürfte jedoch die Einhaltung der optimalen Temperbedingungen schwierig durchzusetzen sein. Allein geringfügige Temperaturschwankungen des Ofens bewirken eine Veränderung des Partialdrucks weg vom Gleichgewichtszustand. Mangelnde Reproduzierbarkeit ist zu erwarten.

Der Hinblick auf den Einsatz der Schichten in optischen Bauelementen macht die Entwicklung eines robusten, gegenüber Prozeßfehlern unempfindlichen Nachtempervorgangs wünschenswert. Aus den Ergebnissen dieses Kapitels und den Experimenten zur Homoepitaxie in Kapitel 4 läßt sich ein Konzept entwickeln. Das resultierende Verfahren wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

5.4 Temperung in selbstregulierender Lithium-Atmosphäre

In diesem Kapitel wird ein Tempervverfahren beschrieben, das die in den Vorexperimenten gewonnenen Ergebnisse so miteinander kombiniert, daß die Herstellung hochwertiger heteroepitaktischer LiNbO_3 -Schichten möglich wird. Zur Erinnerung werden die bisherigen Ergebnisse zur Temperung der heteroepitaktischen LiNbO_3 -Schichten an dieser Stelle summarisch zusammengefaßt:

1. Die In-Situ-Temperung in reiner Sauerstoff-Atmosphäre führt zum Ausheilen einzelner Defekte und zu einer signifikanten Verbesserung der Schichtqualität insgesamt, sie kann aber ein bestehendes Lithium-Defizit nicht kompensieren.
2. Eine Temperung in Li_2O -Atmosphäre bietet die Möglichkeit einer Phasenrückumwandlung, die exakte Einhaltung der Prozeßparameter, unter denen sich kongruentes LiNbO_3 bildet, ist aber nicht zu realisieren.

Keines der beiden Tempervverfahren erfüllt ideal die in Kapitel 5.1 genannten Kriterien, die Herstellung defektarmer Schichten bei gleichzeitiger Einstellung der kongruenten LiNbO_3 -Stöchiometrie.

Anders im Fall der Homoepitaxie (Kapitel 4): Während des Temperns wird ein Lithium-Defizit der Schicht durch Eindiffusion aus dem Substrat behoben. Die Eindiffusion erfolgt so lange, bis der Konzentrationsgradient zwischen Schicht und Substrat verschwunden ist, bis also Schicht und Substrat die gleiche Stöchiometrie aufweisen. Die Einstellung des Lithium-Gehalt erfolgt "automatisch", denn der einzig wichtige Parameter ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Lithium, die ihrerseits von der Temperatur abhängt: bei Prozeßparametern von ca. 1080 °C und 3 Minuten, die für das Ausheilen in der Kammer gewählt werden, läßt sich abschätzen, daß Lithium aus Tiefen bis zu 15 µm nachgeliefert werden kann [65,67]. In Anbetracht ungleich niedrigerer Schichtdicken von typisch 300 nm stellt das Substrat ein Li-Reservoir für die Schicht dar. Lithium verteilt sich innerhalb weniger Sekunden in der gesamten Schicht. Außerdem werden kristalline Defekte der Schicht ausgeheilt.

Wünschenswert wäre ein Nachtempervverfahren, das ein Li-Defizit in heteroepitaktischen Schichten auf ähnlich einfache Weise behebt. Der Entwicklung dieses Verfahrens ist das gesamte Kapitel 5.4 gewidmet. In Abschnitt 5.4.1 wird das zugrundeliegende Prinzip anhand eines einführenden Experimentes beschrieben; Abschnitt 5.4.2 befaßt sich mit der Optimierung der Schichteigenschaften und mit den strukturellen Eigenschaften der Schichten.

5.4.1 Experimentelles Vorgehen

Für diesen Versuch wurde eine LiNbO_3 -Schicht verwendet, die bei 0.15 mbar O_2 -Druck und 7 A Heizstrom (ca. 950 °C) hergestellt wurde. NRA-Messungen zeigen, daß die Schicht ca. 50 % des Li-Sollwertes enthält. Da die Probe in einem ersten Schritt in der Laserablationskammer nachgetempert wurde, ist der LiNb_3O_8 -Peak in der Röntgenmessung in Abbildung 5.13 unten deutlich zu erkennen.

Das folgende Experiment zeigt, daß vergleichbare Bedingungen wie für die Homoepitaxie auch für die Heteroepitaxie geschaffen werden können: Vor dem Tempern wird ein LiNbO_3 -Einkristall lose auf die Probe gelegt, sodaß eine Hälfte der Probe mit dem LiNbO_3 -Einkristall abgedeckt ist, während die andere Hälfte frei bleibt. In dieser Anordnung wird die Probe im Rohrofen bei 1060 °C für 30 Minuten getempert. Um eine Ausdiffusion von Lithium auf der freistehenden Seite zu verhindern, wird mit Wasserdampf gesättigter Sauerstoff durch das Rohr geleitet [60]. Abbildung 5.13 zeigt Röntgenmessungen dieser Probe nach der Schichtdeposition und der Temperung in der Kammer sowie nach der Temperung für beide Hälften des Substrates. Vor der Temperung enthält die Schicht beide Phasen. Die Rockingkurvenbreite liegt für $\text{LiNbO}_3(006)$ bei $\Delta\omega = 0.27^\circ$ und für $\text{LiNb}_3\text{O}_8(\bar{6}02)$ bei $\Delta\omega = 0.50^\circ$. Die unter Sauerstoff getemperte Hälfte enthält beide Phasen LiNbO_3 und LiNb_3O_8 . Die Rockingkurvenbreite ist für $\text{LiNbO}_3(006)$ auf $\Delta\omega = 0.20^\circ$ abgesunken, für $\text{LiNb}_3\text{O}_8(\bar{6}02)$ ist sie auf $\Delta\omega = 0.62^\circ$ angestiegen. Die Röntgenmessung der Probenhälfte, die mit LiNbO_3 bedeckt war, zeigt nur den LiNbO_3 -Reflex. Der LiNb_3O_8 -Peak fehlt. Die Rockingkurvenbreite beträgt $\Delta\omega = 0.3^\circ$, d.h. die Fehlorientierung von LiNbO_3 hat im Vergleich zur Ausgangssituation zugenommen. Laut NRA-Messungen ist auf dieser Seite der Probe das Li-Defizit der Schicht verschwunden. Die Temperung führt zur Umwandlung von LiNb_3O_8 in LiNbO_3 . Die Fehlorientierung der ehemaligen LiNb_3O_8 -Kristallite ist nicht vollständig behoben. Der Beitrag der neu gebildeten LiNbO_3 -Körner verbreitert die Rockingkurve.

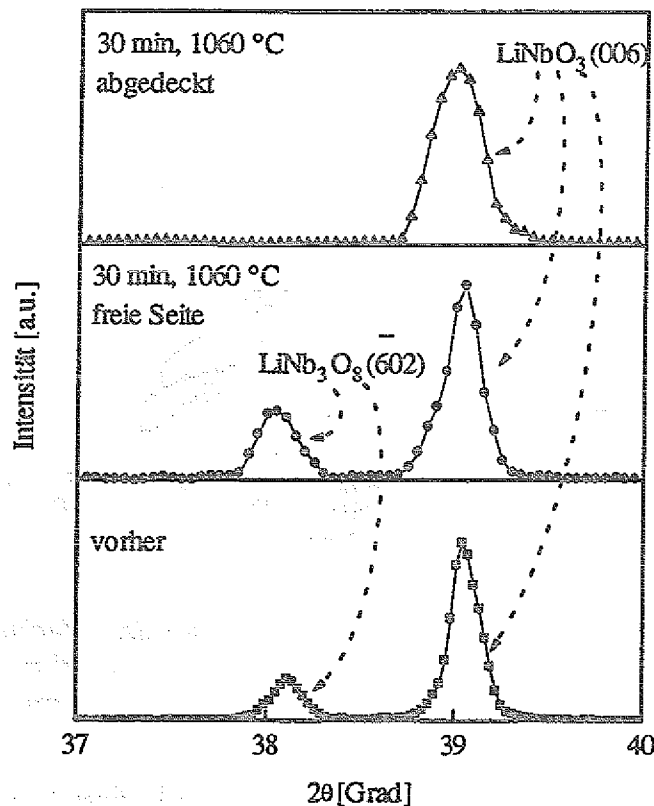


Abb. 5.13: θ - 2θ -Scans einer Probe vor der Temperung (unten), nach der Temperung in wasserdampfgesättigter Sauerstoff-Atmosphäre (Mitte) und nach der Temperung zusammen mit LiNbO_3 (oben).

Der Minimum-Yield-Wert beträgt vor der Temperung 20 % (Abbildung 5.14). Für die freistehend getemperte Probe steigt er auf 28 % an, für die unter LiNbO_3 -Atmosphäre getemperte Probe sinkt er auf 13 % ab. Der Verlauf des Channeling-Spektrums der Probe vor der Temperung läßt auf eine konstante Defektdichte im Bereich der Schicht schließen. Das Channeling-Spektrum der freistehend getemperten Probe verläuft erheblich flacher; der gesamte Verlauf suggeriert ebenso wie der fehlende Oberflächenpeak, daß die Defektdichte im oberflächennahen Bereich zugenommen hat. Die Ursache liegt in der Bildung von LiNb_3O_8 -Kristalliten aufgrund eines Li-Verlustes während der Temperung. Anders verläuft das Spektrum der zusammen mit LiNbO_3 getemperten Probe: das Channeling-Spektrum ist gegenüber dem Ausgangszustand parallel nach unten verschoben. Die Defektdichte bleibt homogen über die gesamte Schicht, sie ist gegenüber dem Ausgangszustand gesunken.

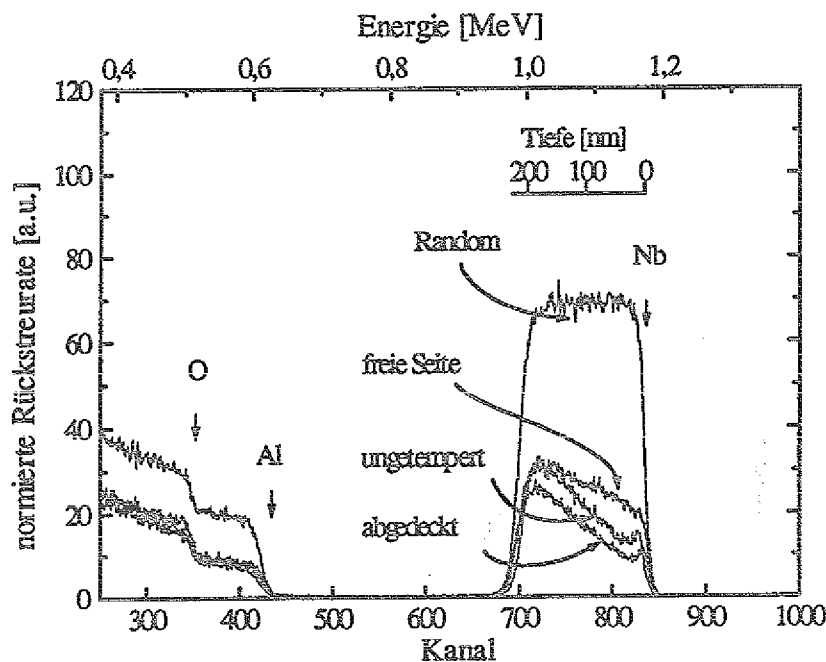


Abb. 5.14: RBS/Channeling-Spektren einer Probe, die nach der Schichtherstellung in reinem Sauerstoff bzw. zusammen mit einem LiNbO_3 -Einkristall im Rohofen 30 min bei 1060°C getempert wurde. Die Schichtdicke beträgt 220 nm.

Die Temperung zusammen mit einem LiNbO_3 -Kristall als Li-Reservoir bietet gegenüber den bisher vorgestellten Temperv Verfahren eine Verbesserung: Das Verschwinden des LiNb_3O_8 -Reflexes in den Röntgenmessungen und die NRA-Messungen zeigen zum einen, daß es gelingt, den Li-Unterschuß der Schicht zu beheben; zum anderen läßt sich die kristalline Qualität der Schicht durch die Temperung verbessern. Zwei Fragen stellen sich:

1. Wie erfolgt die Einstellung der korrekten Stöchiometrie in der Schicht?
2. Lassen sich die Schichten optimieren?

Der Prozeß, der zur Einstellung der korrekten Li-Stöchiometrie führt, läßt sich anhand von Abbildung 5.15 erläutern. Während der Temperung bildet sich entsprechend dem Partialdruck von Lithium in LiNbO_3 bei der jeweiligen Temperatur eine Lithium-Atmosphäre aus. Die Lithium-Konzentration dieser Atmosphäre steht mit der des LiNbO_3 -Substrates im Gleichgewicht, mit anderen Worten: sie entspricht dem Partialdruck von kongruentem LiNbO_3 . Auf der Schichtseite besteht wegen des Li-Defizites ein Konzentrationsgradient. Er wird abgebaut, indem Lithium in die unterstöchiometrische Schicht eindiffundiert. Die Verarmung der Atmosphäre an Lithium wird durch den LiNbO_3 -Einkristall ausgeglichen. Lithium diffundiert dank seiner hohen Beweglichkeit aus tieferen Bereichen des LiNbO_3 -Substrats zur Oberfläche des Einkristalls und dampft dort ab. Typische Diffusionslängen sind $12,8\ \mu\text{m}$ bei 3 min und 1060°C bzw. $2,2\ \mu\text{m}$ bei 3 min und 900°C [67]. Dadurch wird die

Atmosphärenkonzentration an Lithium im gleichen Ausmaß nachgeregelt, in dem Lithium in die Schicht eindiffundiert. Der Prozeß kommt zum Stillstand, wenn die Schicht ausreichend Lithium enthält. Zum Schluß stehen Schicht und Substrat über die Li-Atmosphäre im thermodynamischen Gleichgewicht.

Der Kompensationsmechanismus steuert sich von selbst. Die Eigenregulierung des Systems beruht auf zwei Ursachen: Einerseits stellt sich im Gegensatz zur Temperung in Li_2O bei jeder Temperatur automatisch der "richtige" Partialdruck bzw. die erforderliche Lithiumkonzentration in der Atmosphäre ein. Des weiteren sind keine Maßnahmen zur Aufrechterhaltung dieses Zustandes nötig, da das LiNbO_3 -Substrat als Lithium-Lieferant dient. Im folgenden wird dieses Temperverfahren als "Temperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre" bezeichnet.

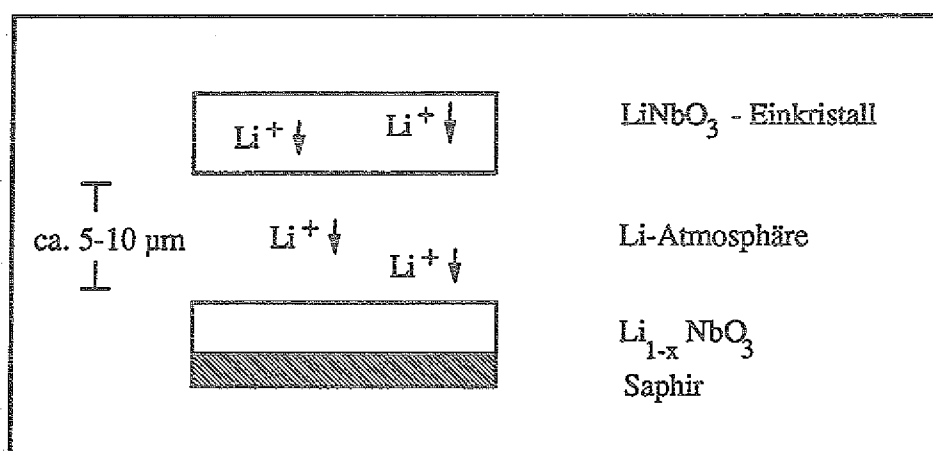


Abb. 5.15: "Temperung in selbstregulierender Lithium-Atmosphäre". Schematische Darstellung des Temperprozesses.

Aus Abbildung 5.15 läßt sich die Analogie zu den bei der Homoepitaxie ablaufenden Prozessen entnehmen. In beiden Fällen dient einkristallines LiNbO_3 als Li-Reservoir. Der Unterschied besteht darin, daß hier die Li-Atmosphäre als "Vermittler" zwischen dem Li-Reservoir des Substrates und der Schicht eingeschaltet wird.

5.4.2 Optimierung der Temperbedingungen

Mit Hilfe der Temperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre gelingt es, die korrekte Li-Stöchiometrie einer Schicht einzustellen. Aus Abbildung 5.14 geht hervor, daß es auch gelingt, die Kristallinität der Schichten während der Temperung zu verbessern. Der Temperprozeß muß soweit optimiert werden, daß defektarme, optisch nutzbare Schichten entstehen.

Schichten, die aufgrund der Temperung in trockener Sauerstoff-Atmosphäre in der Kammer eine Separation in Kristallite von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 erfahren haben (beispielsweise auch die Probe im Beispiel in Kapitel 5.4.1), sind für systematische Temperexperimente nicht geeignet. Der Li-Gehalt dieser Proben kann durch die Temperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre eingeregelt werden. Es gelingt aber nicht, Bedingungen aufzufinden, unter denen reproduzierbar die kristalline Qualität dieser Schichten optimiert werden kann. Geringfügig unterschiedliche Ausgangsbedingungen bei zwei Proben führen trotz gleicher Temperbehandlung zu völlig verschiedenen Resultaten. Zusätzlich muß bei diesen Proben eine komplette Phasenumwandlung einzelner Kristallite von LiNb_3O_8 in eine einkristalline Schicht von LiNbO_3 erfolgen. Während der Phasenrückumwandlung sind lokale Verspannungen zu erwarten, die zum frühzeitigen Reißen der Schicht, d.h. zu einer Verringerung der kritischen Schichtdicke, führen.

Daher wurde bei den Versuchen zur Temperung in selbstregulierender Lithium-Atmosphäre mit Proben gearbeitet, die bei 7 A (ca. 950 °C) und 0.15 mbar O_2 -Druck abgeschieden und nicht in der Kammer nachgetempert wurden. Die Proben sind gemäß Kapitel 5.1 optimiert. Typische Schichten enthalten einen Li-Unterschuß von ca. 10 % des Sollwertes, haben eine Schichtdicke von ca. 150 nm und weisen ca. 20 % Minimum Yield und Rockingkurvenbreiten von $\Delta\omega = 0.6\text{--}0.8^\circ$ auf.

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von LiNbO_3 und Saphir machen es wünschenswert, Schichtdeposition und Nachtemperung bei niedrigen Temperaturen ablaufen zu lassen, um eine thermisch induzierte Rißbildung zu vermeiden. Andererseits lassen die aus der Homoepitaxie gewonnenen Ergebnisse erwarten, daß hohe Temperaturen auch im Fall der Heteroepitaxie den Ausheilprozeß beschleunigen. Zur Ermittlung der optimalen Temperatur wurden mehrere Probenserien (bei Temperaturen von 600 °C, 875 °C, 900 °C, 925 °C, 950 °C, 1000 °C und 1060 °C im Ausheilschritt) angefertigt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei den unterschiedlichen Temperaturen zu gewährleisten, wurden für diese Serien zwei Substrate nach der Deposition gevierteilt. Jedes Teilstück wurde bei einer der oben genannten Temperaturen für eine bestimmte Zeit im Quarzlampeofen getempert und mittels RBS/Channeling und Röntgenmessungen charakterisiert. Anschließend wurde das gleiche

Substrat weiterverwendet, erneut bei der gleichen Temperatur getempert und wieder charakterisiert. Abbildung 5.16 zeigt die Rockingkurvenbreiten (leere Quadrate) und die Minimum-Yield-Werte (ausgefüllte Quadrate) der Schichten bei gegebener Temperatur als Funktion der akkumulierten Temperdauer. Nicht gezeigt sind die Daten für die Probe, die bei 600 °C getempert wurde, da hier die Temperung weder zu einer Verringerung der Rockingkurvenbreite ($\Delta\omega = 0.84^\circ$) noch zu einer Abnahme des Channelings ($\chi_{\min} = 20\%$) führte.

Bei Temperaturen von 875 °C sind erste Reaktionen der Schicht zu beobachten. Der Minimum-Yield-Wert bleibt unverändert bei 19 %, aber die Rockingkurvenbreite der Schicht verringert sich nach 3 Minuten von $\Delta\omega = 0.84^\circ$ auf $\Delta\omega = 0.6^\circ$, nach weiteren 10 Minuten Temperung (also insgesamt 13 Minuten) auf 0.5° . Bei höheren Temperaturen findet sich qualitativ die gleiche systematische Änderung der Rockingkurvenbreite von LiNbO_3 . Sie sinkt mit zunehmender Temperdauer zunächst stark ab, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an. Als Minimum werden im Optimalfall Werte von $\Delta\omega = 0.12^\circ$ erreicht. Der Vergleich mit einem unbehandelten LiNbO_3 -Einkristall zeigt den Erfolg der Temperbehandlung (eine Messung in dieser Anlage ergibt für LiNbO_3 $\Delta\omega = 0.09^\circ$).

Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird das Minimum erreicht. Während die Rockingkurvenbreite bei 900 °C erst nach insgesamt 23 Minuten auf $\Delta\omega = 0.12^\circ$ abgesunken ist, ist bei 1000 °C eine Temperdauer von 3 Minuten erforderlich. Mit der Abnahme der Rockingkurvenbreite steigt gleichzeitig die Peakintensität der Rockingkurve um etwa eine Größenordnung an. Dies weist darauf hin, daß durch die Temperung eine Einregelung von Lithiumniobat-Kristalliten zu einer stark orientierten Schicht stattfindet, in der die Reflexion innerhalb eines Bereiches weniger Bogensekunden stattfindet. Φ -Scan-Messungen belegen, daß eine optimierte LiNbO_3 -Schicht epitaktisch und unverzwilligt aufwächst.

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Minimum-Yield-Werte der Proben. Auch sie sinken anfangs bei längerer Temperdauer bzw. höherer Temperatur ab, durchlaufen ein Minimum und steigen wieder steil an. Als niedrigster Wert wird dabei 4.4 % (bei 900 °C nach 23 Minuten) erreicht. Dieser Wert stellt für das Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ den bislang niedrigsten erzielten Minimum-Yield-Wert dar. Eine vergleichbare Schichtqualität von 4.9 % ist bislang nur von Agostinelli et al. für das Schichtsystem $\text{LiTaO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ berichtet worden [69].

Verglichen mit dem Verlauf der Rockingkurvenbreite ist der Bereich, in dem der Minimum-Yield-Wert sein Optimum durchläuft, schmaler ausgebildet. Während die Abnahme der Rockingkurvenbreite zeigt, daß die Verkipfung der LiNbO_3 -Körner abgebaut wird, läßt sich die Abnahme des Minimum-Yield-Wertes auf einen anderen Prozeß zurückführen. Bereits in den Erläuterungen zur TEM-Aufnahme in Abbildung 5.6 wurde darauf hingewiesen, daß der

Minimum-Yield-Wert sensitiv auf die zahlreichen Defekte an den Domänengrenzen, die nach der Deposition vorhanden sind, anspricht. In dem gleichen Maß, in dem die Defekte ausgeheilt werden, sinkt der Minimum-Yield-Wert.

Bei der Optimierung der Schichten laufen also zwei Prozesse gleichzeitig ab, nämlich das Zusammenwachsen von LiNbO_3 zu einer einkristallinen Schicht und der Abbau von Defekten. Der erste Prozeß wird charakterisiert durch die Abnahme der Rockingkurvenbreite, der zweite Prozeß durch die Abnahme des Minimum-Yield-Wertes.

Ein dritter Prozeß führt nach dem Ausheilen zur Zerstörung der Schichten. Er ist durch den Anstieg des Minimum-Yield-Wertes und der Rockingkurvenbreite gekennzeichnet. Bei 975°C resultiert ein Minimum-Yield-Wert von 10 % nach 8-minütiger Temperung, bei 1000°C deutet sich in der Kurve ein Minimum von ca. 18 % nach 3 Minuten an, für längere Temperzeiten steigt der Minimum Yield an. Bei 1060°C ist kein Minimum zu erkennen. Vergleichbare Aussagen lassen sich für die Rockingkurvenbreiten der Schichten machen.

Das Wesen dieses Prozesses ist noch nicht geklärt. Ein möglicher Grund für die Verschlechterung der Schichtqualität könnte eine Reaktion von Schicht und Substrat an der Grenzfläche oder die Diffusion von Lithium in das Substrat sein. Auch die Bildung einer weiteren Phase ist denkbar. Röntgenmessungen liefern dafür allerdings keine Anhaltspunkte.

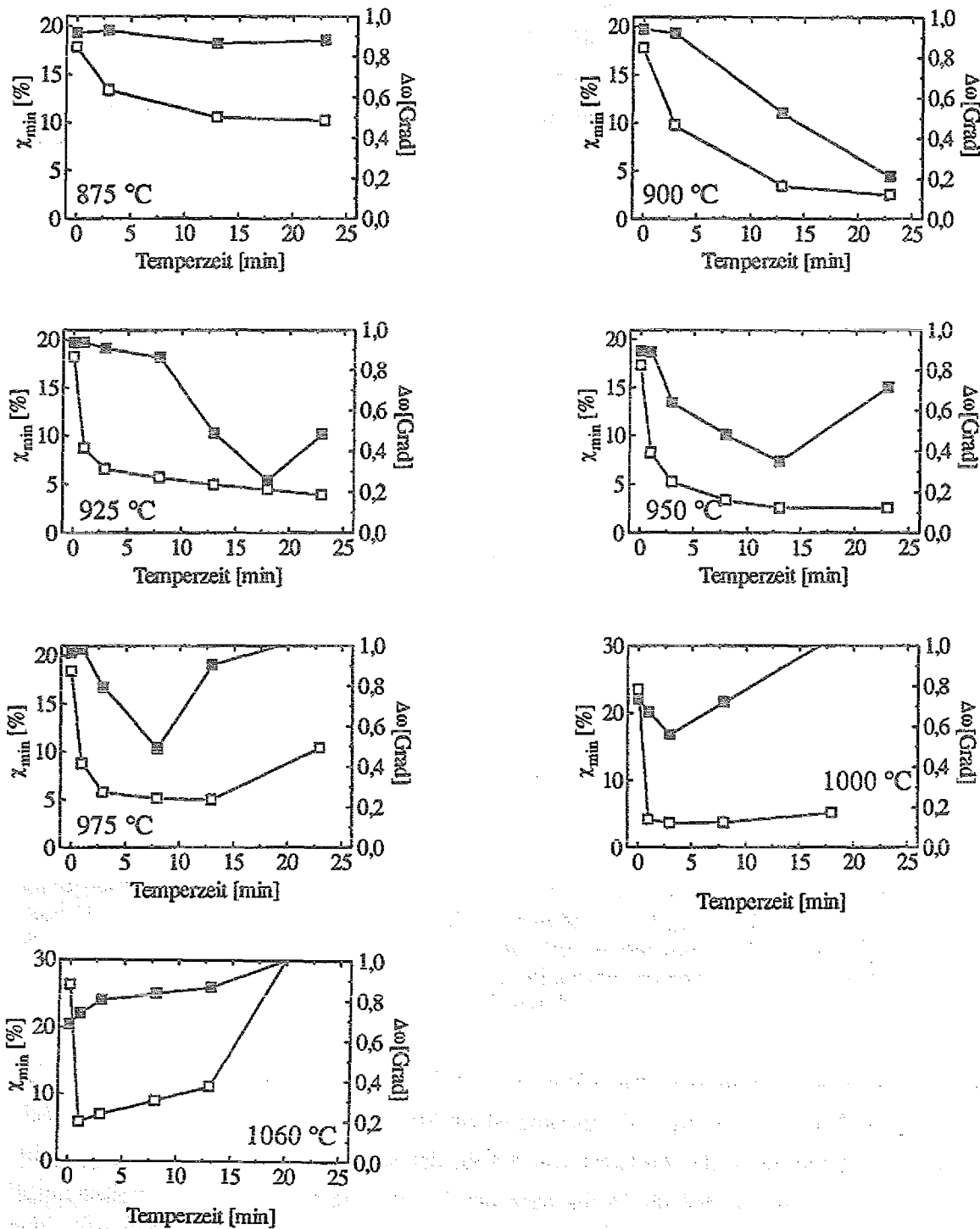


Abb. 5.16: Rockingkurvenbreite (offene Quadrate) und Minimum-Yield-Wert (gefüllte Quadrate) bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Temperdauer. Der Minimum-Yield-Wert χ_{min} ist links abzulesen. Für 1000 °C und 1060 °C wurde die Skala vergrößert. Rechts ist die Rockingkurvenbreite $\Delta\omega$ angegeben.

Die bisherigen Ausführungen legen nahe, daß die optimale Temperatur bei 900 °C liegt. Nach 23 Minuten lassen sich zum einen ein niedriger Minimum-Yield-Wert (4.4 %) und eine schmale Rockingkurvenbreite ($\Delta\omega = 0.12^\circ$) erreichen. Zum anderen scheint der Zerstörungsprozeß der Schicht noch nicht einzusetzen. Das Minimum ist breit, selbst nach einer Verlängerung der Temperdauer auf 40 Minuten ist keine Degradation der Schicht zu beobachten. Tempererfolg und Reproduzierbarkeit sind gewährleistet. Abbildung 5.17 zeigt die RBS/Channeling-Spektren einer Probe, die bei 900 °C getempert wurde, für unterschiedliche Temperzeiten.

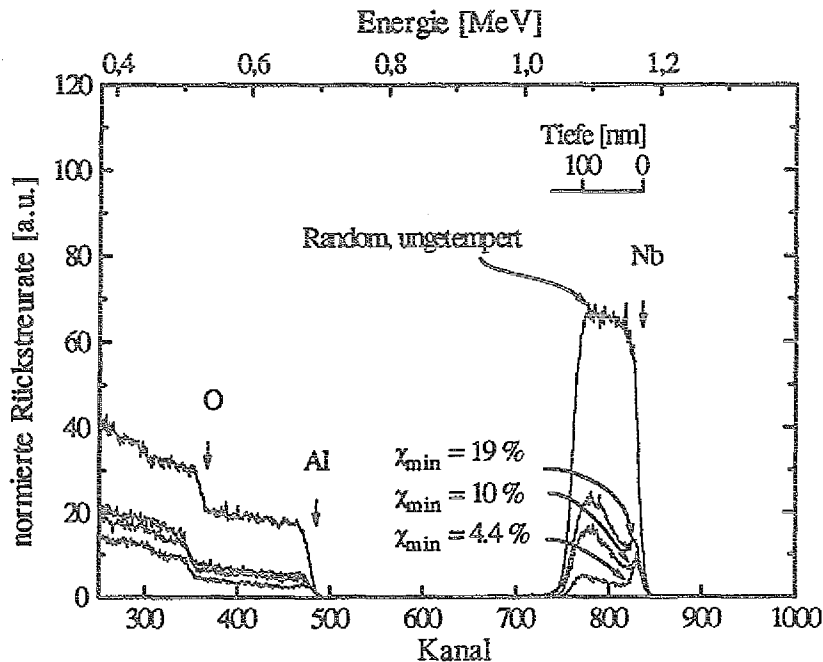


Abb. 5.17: Channeling-Spektren einer 140 nm dicken LiNbO_3 -Schicht vor der Temperung ($\chi_{\min} = 19\%$), nach 13 Minuten ($\chi_{\min} = 10\%$) und nach 23 Minuten ($\chi_{\min} = 4.4\%$), zusammen mit dem Random-Spektrum der Probe vor der Temperung. Die Schicht wurde bei 0.15 mbar O_2 und 7 A Heizstrom (ca. 950 °C) hergestellt. Die Temperung erfolgte bei 900 °C.

Ausgehend von einem Minimum-Yield-Wert von 19 % für die ungetemperte Probe sinkt das Channeling ab. Nach 13-minütiger Temperung ist ein Minimum-Yield-Wert von 10 % erreicht, nach weiteren 10 Minuten der Endwert von 4.4 %, der sich auch bei längeren Temperzeiten nicht ändert. Auffällig ist, daß die Probe nach der Temperung einen hohen Oberflächenpeak zeigt, während in größeren Tiefen der Schicht offensichtlich eine exzellente Kristallqualität vorliegt. Die Ursache für die Störung der Oberfläche, die durch den Oberflächenpeak beschrieben wird, ist unklar. Sie kann mit der Eindiffusion von Lithium verknüpft sein; einen zusätzlichen Einfluß auf den Oberflächenpeak haben wahrscheinlich auch nm-große Partikel, die sich in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schicht finden lassen. Diese Partikel sind schon vor der Temperung vorhanden, d.h. sie sind während der Ablation vom Target auf das Substrat übertragen worden. Die Existenz dieser sogenannten "Droplets" ist

auch bei der Schichtabscheidung von Hochtemperatursupraleitern mittels Laserablation beobachtet worden [77].

Während der Temperung ändert sich das Aufwachsen der Schicht an der Grenzfläche. Der Minimum-Yield-Wert von ca. 40 % für die ungetemperte Probe läßt sich anhand der TEM-Aufnahme der nicht ausgeheilten Schicht in Abbildung 5.6 erklären: nach der Deposition liegen noch zahlreiche (Misfit-) Versetzungen an der Grenzfläche sowie Defekte in der gesamten Schicht vor. Diese Defekte werden im Verlauf der Temperung abgebaut. Der leichte Anstieg des Channelings zur Grenzfläche hin ist nach 23-minütiger Temperung auf Dechanneling zurückzuführen.

Das Ausheilverhalten der Schichten wurde weiter untersucht. Die Dechanneling-Wahrscheinlichkeit pro Einheitsiefe dP/dz ist nach Feldman gegeben durch das Produkt des Dechanneling-Streuquerschnitts σ_d und der Defektdichte n_d [62]:

$$dP/dz = d/dz \ln\{[1 - \chi_v(z)]/[1 - \chi_d(z)]\} = n_d \sigma_d$$

χ_v und χ_d sind das Verhältnis von Channeling- und Random-Spektrum eines LiNbO_3 -Einkristalles und einer Probe. Zur Berechnung der Dechanneling-Wahrscheinlichkeit wurde ein von Holländer erstelltes Fortran-Programm verwendet [78]. Bei den untersuchten Proben läßt sich die Steigung der Dechanneling-Wahrscheinlichkeit durch eine Gerade annähern. Die Schichten weisen also eine konstante Defektdichte auf. Unter der Annahme eines konstanten Dechanneling-Faktors σ_d läßt sich aus der Steigung der Dechanneling-Wahrscheinlichkeit ($\propto n_d \sigma_d$) die Änderung der Defektdichte als Funktion der Temperdauer ermitteln. Abbildung 5.18 zeigt die Ergebnisse für zwei Proben, die bei 900 °C und 925 °C getempert wurden.

Für LiNbO_3 sind keine Dechanneling-Faktoren bestimmt. In Anlehnung an die für Silizium bekannten Daten wurde ein Dechanneling-Faktor σ_d von 400 Å gewählt [62]. Die Zahlenwerte für die Defektdichte sind deshalb als grobe Anhaltspunkte zu verstehen. Außerdem liegen bei noch nicht getemperten Proben andere bzw. zusätzliche Defektypen vor als bei Proben, die ausgeheilt sind. Anders als hier müßte deshalb eine Änderung des Dechanneling-Faktors berücksichtigt werden.

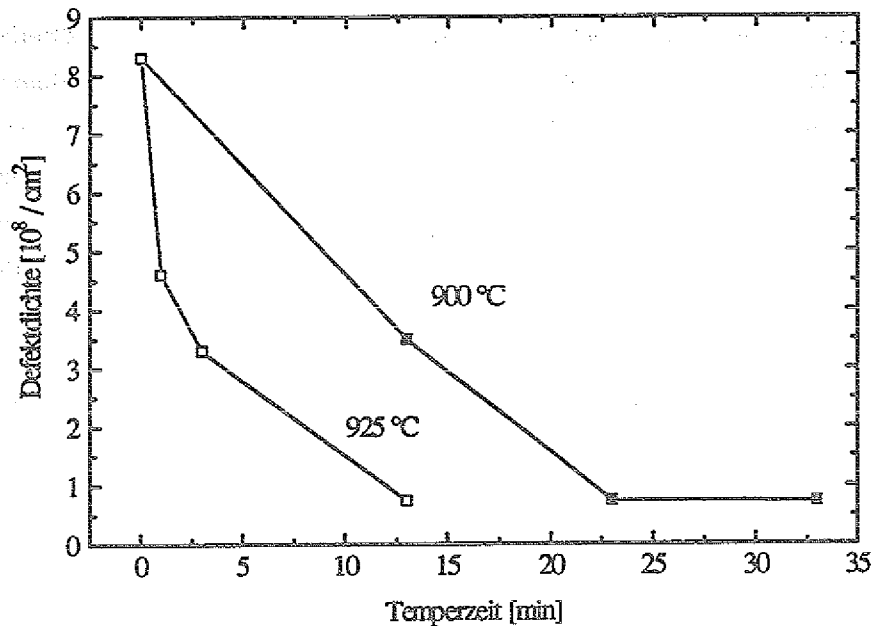


Abb. 5.18: Defektdichte der LiNbO_3 -Schicht in Abhängigkeit von der Temperdauer.

Trotz der Fehlerquellen für die quantitative Auswertung lassen sich aus Abbildung 5.18 interessante qualitative Aussagen gewinnen. Die Defektdichte nimmt durch die Temperung um etwa eine Größenordnung ab. Für die Probe, die bei 925 °C getempert wurde, sinkt sie erwartungsgemäß früher als die der Probe, die bei 900 °C getempert wurde. Der Verlauf der Probe, die bei 900 °C getempert wurde, zeigt auch, daß eine weitergehende Reduzierung der Defektdichte durch längere Temperung nicht möglich ist. Offensichtlich sind die verbleibenden Defekte stabil.

Um eine bessere Einsicht in die Mikrostruktur der getemperten Proben zu erhalten, wurde eine TEM-Plan-View-Aufnahme von einer Probe, die nach der Abscheidung bei 0.15 mbar O_2 -Druck und 7 A Heizstrom (ca. 950 °C) für 30 Minuten bei 900 °C in selbstregulierender Li-Atmosphäre getempert wurde, angefertigt (Abbildung 5.19). Die Schichtdicke der Probe beträgt 145 nm. Die Probe zeigt nach dieser Temperbehandlung einen Minimum-Yield-Wert von 4.4 % und eine Rockingkurvenbreite von $\Delta\omega = 0.12^\circ$. Das Beugungsbild der Probe stellt eine Überlagerung zweier unterschiedlicher Gitter dar. Zu erkennen ist einmal das Beugungsmuster von LiNbO_3 (starke Reflexe). Rund um diese Reflexe sind Satellitenreflexe zu erkennen; diese stammen von Saphir und sind durch Mehrfachbeugung des Elektronenstrahles zu erklären.

5. Heteroepitaxie von Lithiumniobat auf Saphir

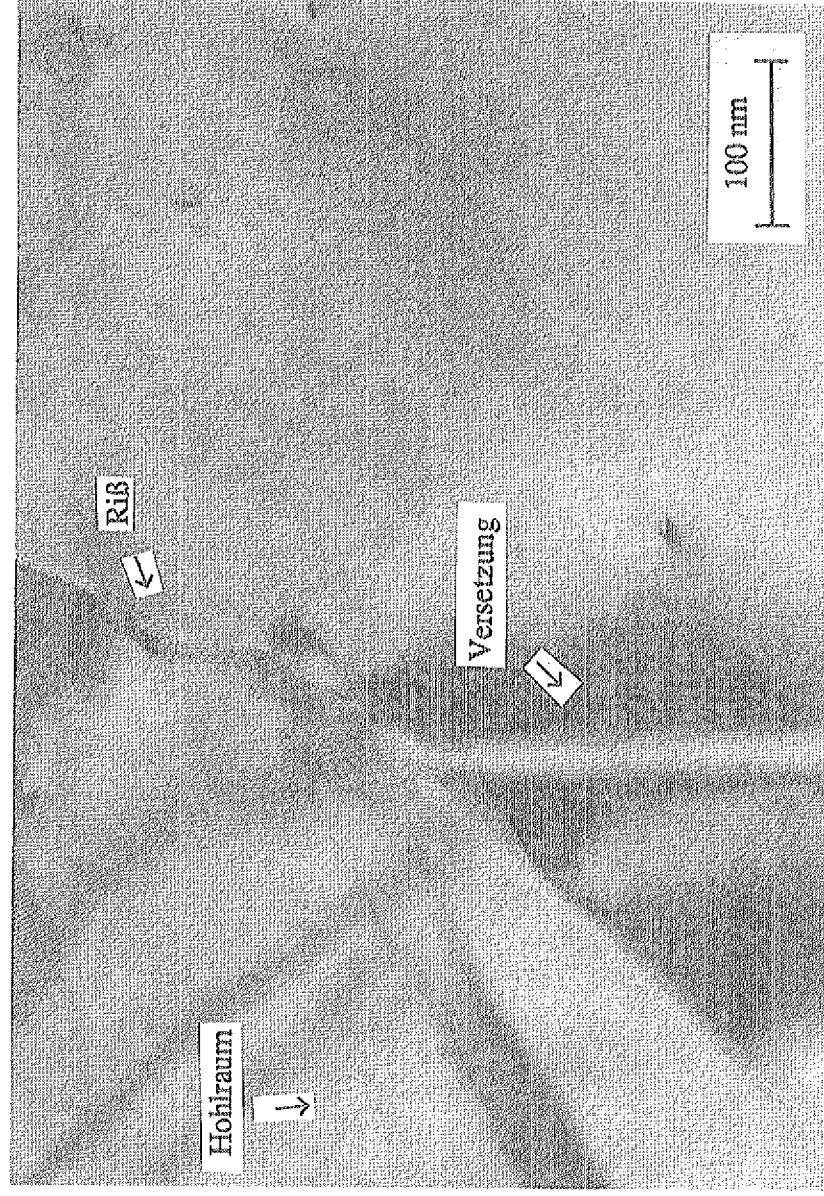
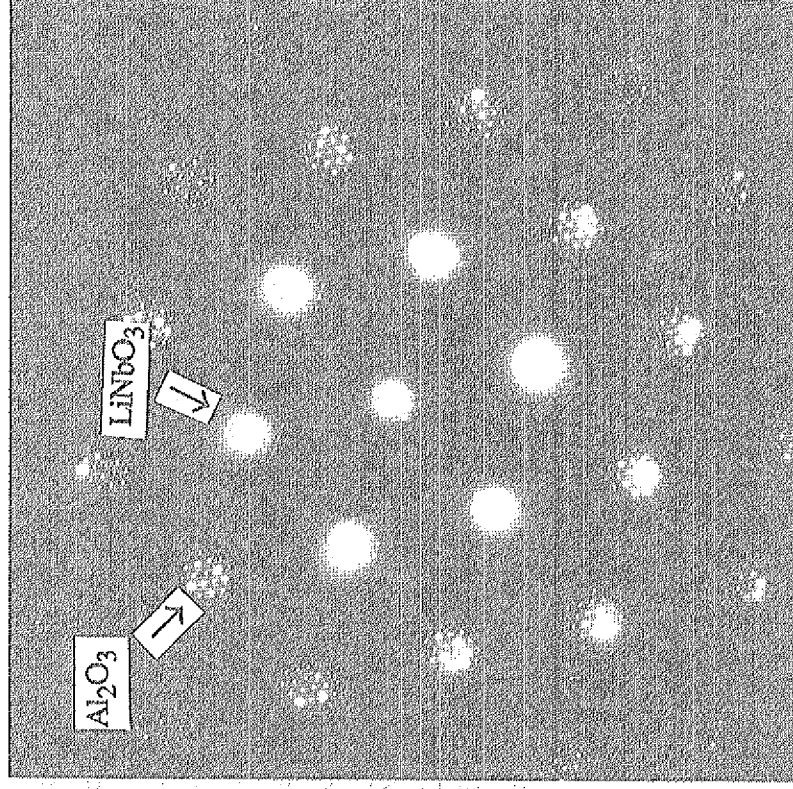


Abb. 5.19: TEM-Aufnahme (Beugungsbild und Hellfeldaufnahme) einer Schicht, die 30 Minuten bei 900 °C in selbstregulierender Li-Atmosphäre getempert wurde.

Die Hellfeldaufnahme der Schicht zeigt eine einkristalline, von einigen Rissen durchzogene Schicht. Der Erfolg der Temperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre wird offensichtlich beim Vergleich mit der TEM-Aufnahme einer ungetemperten Schicht in Abbildung 5.6. Charakteristisch sind Hohlräume von etwa 20 nm Durchmesser, die typische Begleiterscheinungen beim Ausheilen dünner LiNbO_3 -Schichten sind. Bereits in der TEM-Aufnahme der homoepitaktischen Schicht (Abbildung 4.9) sind solche Hohlräume aufzufinden. Auch Fleuster hat bei den Arbeiten zum Ausheilverhalten von Er-implantiertem LiNbO_3 ähnliche Strukturen beobachtet [27]. Neben diesen Hohlräumen finden sich Versetzungen.

Die Defekte stellen den Grund für den gegenüber einem perfekten, defektfreien LiNbO_3 -Substrat erhöhten Minimum-Yield-Wert der Schicht von 4,4 % dar. (Kommerziell erhältliche LiNbO_3 -Einkristalle weisen einen Minimum-Yield-Wert von typisch 2 % auf.) Bei Auszählen und Mittelung über mehrere Probenausschnitte errechnet sich für die ausgeheilte Schicht eine Defektdichte von etwa $5,5 \cdot 10^6/\text{cm}^2$.

5.5 Technologisches Potential des Schichtsystems $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Dieses Kapitel befaßt sich mit den technologischen Einsatzmöglichkeiten des untersuchten Schichtsystems Lithiumniobat auf Saphir. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage: Lassen sich Schichten in einer Schichtdicke herstellen, die das Führen von Licht zuläßt?

Die Frage betrifft das Problem der kritischen Schichtdicke. Sie stellt sich aus naheliegenden Gründen: Technologisch interessant im Hinblick auf den Einsatz als Lichtwellenleiter ist ein Schichtsystem nur, wenn es gelingt, die betreffende Schicht in einer wellenlängenabhängigen Mindestschichtdicke rißfrei herzustellen. Die Existenz von Rissen in einer Schicht würde beim Durchgang von Licht zu hohen Streuverlusten führen, sodaß ein Einsatz dieser Schichten in optischen Bauelementen nicht möglich wäre. Für eine Wellenlänge von 1500 nm ist eine Mindestschichtdicke von ca. 300 nm erforderlich, um Lichtwellenleitung in der LiNbO_3 -Schicht zuzulassen (Kapitel 2.2.3). Im Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in z-Orientierung weichen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Abbildung 2.7) erheblich voneinander ab. Unkritisch bleibt diese Tatsache, wenn die gesamte Schichtherstellung, also Deposition und Ausheilen, bei niedrigen Temperaturen stattfindet. Im Verlauf der Arbeit zeigte sich aber, daß epitaktische Schichten von Lithiumniobat auf Saphir nur hergestellt werden können, wenn während der Ablation ein Heizstrom von 7 A bzw. eine Temperatur von ca. 950 °C (vgl. Abbildung 5.5, Abbildung 3.2) gewählt wird. Das Ausheilen der Schicht im Nachtempersschritt

erfordert Temperaturen von 900 °C. Aus Abbildung 2.7 geht hervor, daß bei diesen Temperaturen die Längenänderung von Saphir bei $\Delta L/L = 0.5\%$ liegt, während sich für LiNbO_3 ein Wert von mehr als 1 % extrapolieren läßt.

Bei den geforderten Schichtdicken von ca. 300 nm treten nach der Deposition Risse auf, die unter dem Lichtmikroskop zu erkennen sind. Abbildung 5.20 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht von 300 nm Dicke, die bei einem Heizstrom von 7 A (ca. 950 °C) hergestellt wurde. Die Deposition erfolgte unter optimierten Bedingungen. Die Schicht besteht hauptsächlich aus LiNbO_3 . Die Oberflächenstruktur spiegelt die trigonale Symmetrie von c-orientiertem Lithiumniobat wieder.

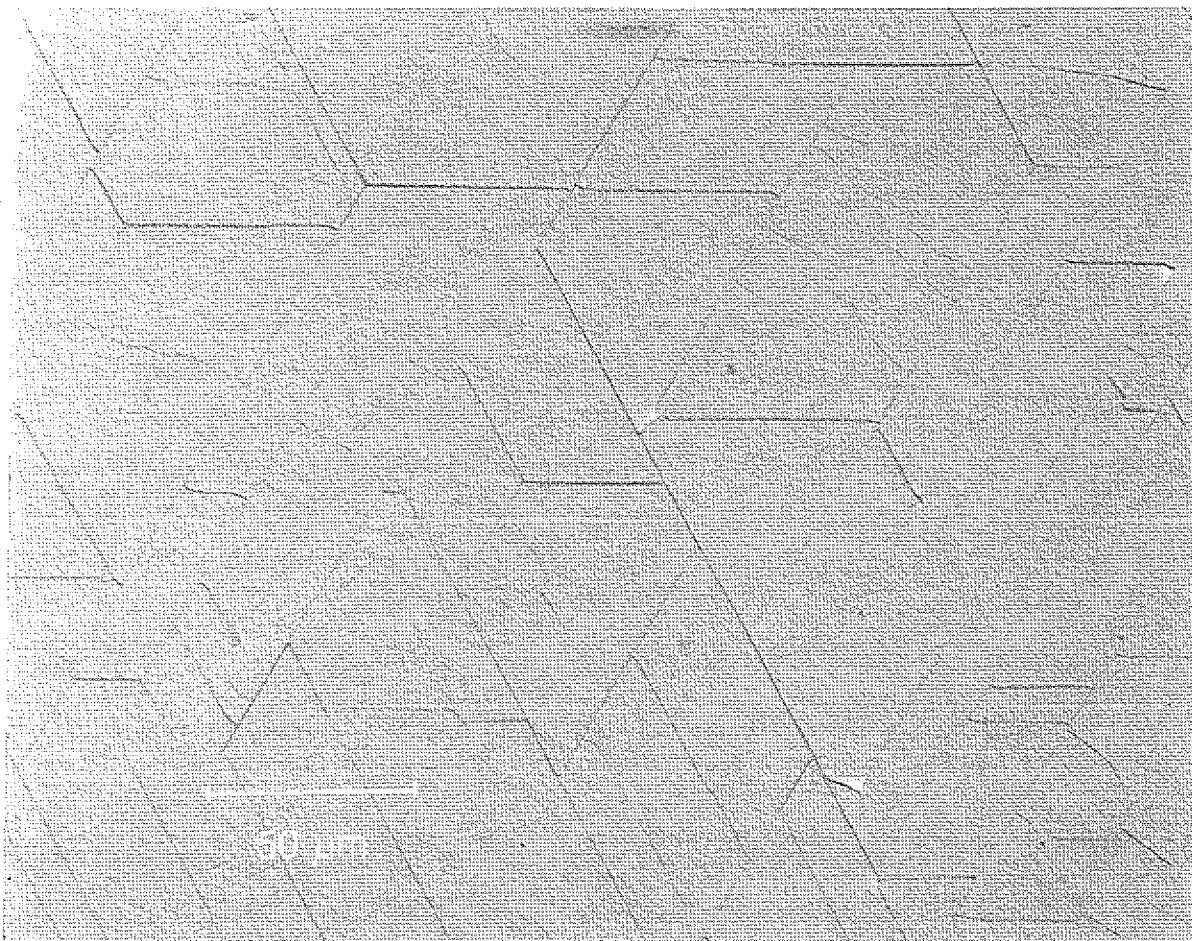


Abb. 5.20: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Schicht von 300 nm Dicke.

Die kritische Schichtdicke liegt im Bereich von 140-150 nm. Die TEM-Aufnahme einer noch nicht ausgeheilten, 150 nm-dicken Schicht (Abbildung 5.6) zeigt das Vorhandensein verkippter Kristallite, die Schicht scheint aber nicht gerissen zu sein. Obwohl die kritische Schichtdicke primär durch die gewählten Depositionsparameter bestimmt wird, hängt sie auch von der Wahl

des Nachtempervorgangs und damit vom Fremdphasenanteil ab. Die untere Messung in Abbildung 5.21 stammt von einer 150 nm-dicken Schicht, die für 3 Minuten in der Laserablationskammer nachgetempert wurde. Die Schicht enthält LiNbO_3 und LiNb_3O_8 . Der 2θ -Wert von $\text{LiNbO}_3(006)$ liegt bei 39.15° , zwischen dem (006) -Reflex von Al_2O_3 ($2\theta = 41.68^\circ$) und dem (006) -Reflex von einkristallinem LiNbO_3 ($2\theta = 38.94^\circ$). Der $(\bar{6}02)$ -Reflex von LiNb_3O_8 erscheint ebenfalls bei einem größeren Winkel, nämlich bei $2\theta = 38.26^\circ$ anstelle von $2\theta = 38.10^\circ$. Die Schicht wächst verspannt auf. Risse sind unter dem Lichtmikroskop nicht zu erkennen.

In der oberen Abbildung finden sich die Röntgendaten einer Schicht nach der Schichtdeposition und nach der Temperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre. Die Schicht ist 150 nm dick. Hier liegt der 2θ -Wert von $\text{LiNbO}_3(006)$ im ungetemperten Zustand bei 39.01° , die Schicht ist ebenfalls verspannt. Nach der Temperung erscheint der Reflex bei 38.96° , nahe am Tabellenwert für einkristallines LiNbO_3 . Nach der Temperung existieren Risse.

Die beiden Beobachtungen: "keine Risse, wenn LiNbO_3 und LiNb_3O_8 vorhanden sind" und: "Risse, wenn die Schicht nur aus LiNbO_3 besteht" besagen, daß die kritische Schichtdicke von reinem LiNbO_3 geringer ist als die des Phasengemisches. Wahrscheinlich erfolgt im letzteren Fall eine Stabilisierung der Schicht durch Defekte, beispielsweise Korngrenzen (vgl. die TEM-Aufnahme der in der Kammer nachgetemperten Schicht in Abbildung 5.11). Dadurch wird eine etwas zu hohe kritische Schichtdicke vorgetäuscht. Im Fall der in selbstregulierender Li-Atmosphäre getemperten Probe fehlt die Möglichkeit, die Gitterverspannung durch Defekte abzubauen. Die TEM-Aufnahme einer derart ausgeheilten Probe hatte gezeigt, daß die Schichten relativ defektarm sind (vgl. Abbildung 5.19). Bei diesen Proben besteht die einzige Möglichkeit zur Relaxation in der Rißbildung.

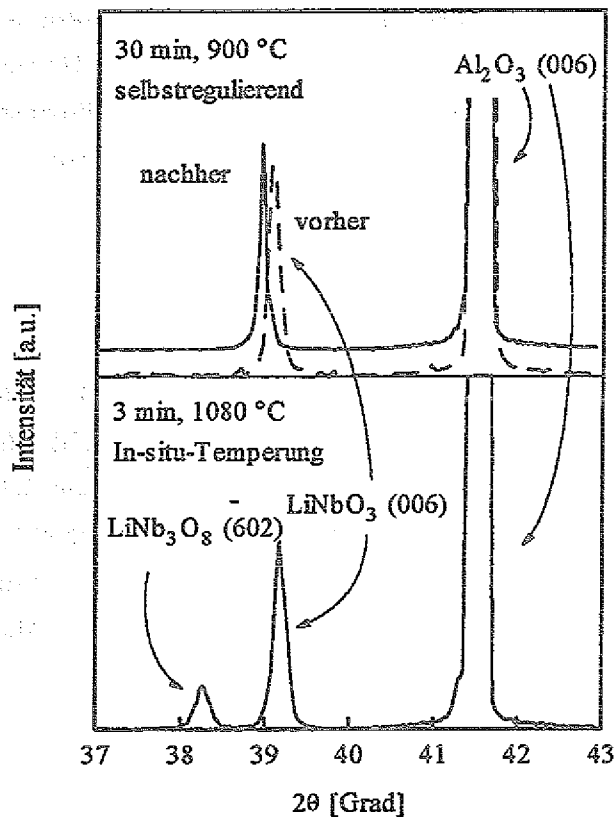


Abb. 5.21: θ - 2θ -Scans zweier Proben von 150 nm Schichtdicke. Die Schicht unten wurde unmittelbar nach der Deposition in der Laserablationskammer bei ca. 1080 °C für 3 Minuten nachgetempert. In der oberen Hälfte der Abbildung sind die θ - 2θ -Scans einer Probe nach der Deposition bei 1.5 mbar O₂-Druck und 7 A bzw. ca. 950 °C (strichlierte Linie), sowie nach der Nachtemperung in selbstregulierender Li-Atmosphäre (durchgezogene Linie) abgebildet.

Eine weitergehende Bestimmung der kritischen Schichtdicke wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen, da die Obergrenze von 150 nm in allen Fällen die Einsatzmöglichkeiten dieses Schichtsystems LiNbO₃/Al₂O₃ in c-Orientierung limitiert. Die Herstellung von Bauelementen in c-orientierten dünnen Filmen von Lithiumniobat, z.B. von Frequenzverdopplern, die nach dem Prinzip der Quasi-Phasen-Anpassung arbeiten, erscheint daher bei der Wahl von Saphir als Substratmaterial nicht erfolgversprechend. Soll diese Zielsetzung beibehalten werden, dann muß die Suche nach einem besser hinsichtlich des thermischen Ausdehnungsverhaltens angepaßten Substrat und die Übertragung der Ergebnisse im Vordergrund stehen. Vielversprechend erscheint die Schichtdeposition von Lithiumniobat auf Saphir in anderer Orientierung. Abbildung 2.7 zeigt, daß das Dehnungsverhalten von Schicht und Substrat bei x-Orientierung ähnlicher als bei c-Orientierung ist.

6. Zusammenfassung

Die Herstellung heteroepitaktischer dünner Filme von Lithiumniobat ist technologisch von großem Interesse. Zur Zeit existiert keine etablierte Technik zur Herstellung solcher Filme. Erst muß ein Verständnis der beim Schichtwachstum ablaufenden Prozesse erarbeitet werden. In dieser Arbeit wurde das homo- und heteroepitaktische Wachstum von LiNbO_3 -Filmen untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Studium des Systems $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Als Depositionsverfahren wurde die Laserablation gewählt, die im Bereich der Hochtemperatursupraleitung erfolgreich eingesetzt wird.

Aus der Untersuchung des homoepitaktischen Wachstums von Lithiumniobatschichten auf Lithiumniobatsubstraten lassen sich Charakteristika der Schichtherstellung ableiten. Hochwertige Filme von LiNbO_3 lassen sich nur herstellen, wenn die Schichtherstellung zwei Prozesse umfaßt, die Schichtdeposition und das Ausheilen der Schichten. Der Zwei-Stufen-Prozeß ist aus den folgenden beiden Gründen erforderlich: Erstens ist die kristalline Qualität der Schichten nach der Deposition unbefriedigend. Zweitens erfolgt während der Ablation ein nicht-stöchiometrischer Übertrag von Lithium vom Target auf das Substrat. Wegen des Lithium-Defizites bilden sich LiNbO_3 und ein nennenswerter Anteil von LiNb_3O_8 .

Das homoepitaktische Wachstum wurde bei zwei verschiedenen Sauerstoff-Partialdrücken während der Deposition untersucht, nämlich $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und 0.15 mbar. Während der Deposition müssen die niedrigsten Temperaturen gewählt werden, die ein epitaktisches Wachstum ermöglichen (ca. 700°C bei $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und ca. 950°C bei 0.15 mbar). Bei höheren Temperaturen tritt aufgrund von Diffusionsprozessen eine Schädigung des Substrates ein. Insgesamt ist bei der Homoepitaxie die Wahl der Depositionsparameter unkritisch: Selbst im Fall stark gestörter Schichten gelingt es praktisch immer, durch einen 3-minütigen In-Situ-Temperschnitt in der Kammer bei 1080°C perfekt einkristalline Schichten herzustellen. Während des Nachtemperns findet ein Ausheilen der Defekte statt. Das anfängliche Li-Defizit wird durch die Temperung behoben. Die geforderte, kongruente LiNbO_3 -Stöchiometrie stellt sich ein. Der Kompensationsmechanismus beruht auf der hohen Beweglichkeit von Lithium in LiNbO_3 . Das LiNbO_3 -Substrat bildet ein unendliches Lithium-Reservoir, aus dem Lithium bei den hohen Temperaturen während des Nachtemperschnittes in die Schicht eindiffundiert. Die Diffusion bewirkt, daß in der Schicht die gleiche Stöchiometrie wie im Substrat eingestellt wird, also die kongruente Stöchiometrie.

Bei der Heteroepitaxie von Lithiumniobat auf Saphir stellt sich dieses Problem anders dar: Ein anfängliches Li-Defizit kann nicht durch nachträgliche Eindiffusion aus dem Substrat behoben werden. Zusätzlich erschwert die Verschiedenartigkeit von Schicht und Substrat

(Gitterkonstanten, thermisches Ausdehnungsverhalten) ein defektarmes, epitaktisches Wachstum. Aus beiden Gründen lassen sich die für die Homoepitaxie gefundenen Aussagen nicht direkt auf das Schichtsystem $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ übertragen.

In Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Beobachtungen zeigen die Ergebnisse, daß der Li-Gehalt während der Deposition primär eine Funktion des Sauerstoff-Partialdruckes ist. Bei hohem Druck (0.4 mbar) gelingt es, reines LiNbO_3 abzuscheiden. Unter diesen Bedingungen abgeschiedene Schichten zeigen starke Schichtdicken-Inhomogenitäten, sodaß ein Einsatz als optischer Wellenleiter nicht möglich wäre. Die Schichtdeposition bei 0.15 mbar O_2 -Druck stellt einen Kompromiß dar: Die Schichten weisen die gewünschte, homogene Schichtdicke auf. Der Li-Gehalt der Schichten liegt bei Optimierung aller experimenteller Parameter bei ca. 90 % des Sollwertes. Unterhalb einer Temperatur von 850 °C wachsen die Schichten amorph bzw. polykristallin auf, danach erfolgt der Übergang zu epitaktischem Wachstum. Eine weitere Erhöhung der Depositionstemperaturen führt zu keiner Verbesserung der Schichtqualität. Typische Schichten zeigen nach der Deposition bei der Channeling-Analyse 20 % Minimum Yield und eine Rockingkurvenbreite von 0.8°. TEM-Aufnahmen belegen, daß die Schicht nach der Deposition aus epitaktisch aufgewachsenen Kristalliten mit zahlreichen Defekten an den Korngrenzen besteht. Ein Nachtempersschritt zur Verbesserung der Schichtqualität ist erforderlich.

Die gleiche In-situ-Temperbehandlung wie bei der Homoepitaxie führt nicht zum Erfolg, denn aufgrund des anfänglichen Li-Defizites und eines potentiellen Li-Verlustes während der Temperung bildet sich nicht nur LiNbO_3 sondern auch LiNb_3O_8 . Die Fremdphase wächst in drei Orientierungen auf. Die Koexistenz beider Phasen und die hohe Defektdichte der Schichten verhindern einen Einsatz solcher Proben in optischen Bauelementen.

Die Nachtemperung in Li_2O -Atmosphäre ist ein Ansatz, um eine Kompensation des Li-Mangels zu erzielen. Hier stellt sich das Problem, daß zwar eine Phasenumwandlung weg von der Li-armen Phase LiNb_3O_8 gelingt, daß aber die Einstellung so genauer Partialdrücke, daß sich ausschließlich LiNbO_3 , nicht aber Li-reiche Phasen bilden, unmöglich ist.

Erfolgreich verläuft der Ausheilprozeß, wenn das im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellte "Tempern in selbstregulierender Li-Atmosphäre" (deutsche Patentanmeldung) angewendet wird. Hier wird eine Schicht zusammen mit einem LiNbO_3 -Kristall getempert. Der LiNbO_3 -Kristall gewährleistet, daß sich automatisch der erforderliche Li-Partialdruck in der Atmosphäre einstellt. Die Li-defizitäre Schicht taucht bei der Temperung in diese Atmosphäre ein. Die Schichtstöchiometrie stellt sich von selbst ein. Gleichzeitig erfolgt ein Ausheilen der Defekte. Das Verfahren stellt die Analogie zum Ausheilprozeß bei der Homoepitaxie dar: der einzige Unterschied besteht in der Einschaltung der Li-Atmosphäre als Vermittler. Mit diesem Verfahren können heteroepitaktische Schichten in exzellenter Qualität hergestellt werden. Nach einer Temperbehandlung von 20 - 30 Minuten zeigen die Schichten einen Minimum-

Yield-Wert von 4.4 % und Rockingkurvenbreiten von 0.12° . Als optimal haben sich Temperaturen von 900°C erwiesen: unterhalb dieser Temperatur sind die vorhandenen Defekte stabil, bei höheren Temperaturen führt ein zweiter, konkurrierender Prozeß zur nachträglichen Degradation der Schichten.

Der Nachteil des Schichtsystems $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist die geringe kritische Schichtdicke, die den Einsatz in optischen Bauelementen verhindert. Bei Koexistenz von LiNbO_3 und LiNb_3O_8 liegt die kritische Schichtdicke mit 150 nm etwas höher als diejenige von reinem LiNbO_3 , da im ersten Fall die Defekte der Schicht dafür sorgen, daß auftretende Verspannungen abgebaut werden. Im Vordergrund zukünftiger Arbeiten wird deshalb die Suche nach einer geeigneten Alternative für Saphir als Substrat stehen müssen. Die Kenntnis der relevanten Herstellungsparameter und die Anwendung des Ausheilverfahrens erleichtert die Übertragung und Optimierung solcher Schichtsysteme. Gelingt es, heteroepitaktische Schichten ausreichender Dicke herzustellen, dann eröffnet sich ein breiter Anwendungsbereich für LiNbO_3 . Ähnliches gilt für andere optisch nutzbare Oxidschichten. Ein Verfahren wie die Laserablation gewährleistet dabei große Flexibilität: sie erlaubt die Deposition auf beliebigen Substraten und eine kostengünstige Herstellung von optischen Bauelementen. Zusätzlich wird die Kombination der optischen Eigenschaften dieser Oxide mit den (beispielsweise elektrischen) Eigenschaften anderer Materialklassen (Halbleiter, Supraleiter) möglich. Die Entwicklung neuartiger Bauelementtypen und der Einsatz solcher Komponenten in so unterschiedlichen Bereichen wie Optik, Elektrotechnik oder Sensorik wäre dadurch in greifbare Nähe gerückt.

7. Literaturverzeichnis

- [1] H. Nishihara, M. Haruna, T. Suhara, *Optical Integrated Circuits*, McGraw-Hill Book Company, 1989.
- [2] T. Tamir, *Integrated Optics*, Springer-Verlag, New York, 1975.
- [3] R.G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*, Springer Verlag, 1985.
- [4] W. Sohler, Thin Solid Films 175, 191 (1989).
- [5] P. Becker, R. Brinkmann, M. Dinand, W. Sohler, H. Suche, Appl. Phys. Lett. 61, 1257 (1992).
- [6] R. Brinkmann, W. Sohler, H. Suche, Electron. Lett. 27, 415 (1991).
- [7] S. Schwyn, H.W. Lehmann, R. Widmer, J. Appl. Phys. 72, 1154 (1992).
- [8] J.J. Kingston, F. Leplingard, D.K. Fork, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 329, 3 (1994).
- [9] A.A. Wernberg, H.J. Gysling, A.J. Filo, T.N. Blanton, Appl. Phys. Lett. 62, 946 (1993).
- [10] K. Nashimoto, M.J. Cima, W.E. Rhine, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 202, 439 (1991).
- [11] J. Fröhlingdorf, W. Zander, B. Stritzker, Solid State Comm. 67, 965 (1988).
- [12] B. Roas, L. Schultz, G. Endres, Appl. Phys. Lett. 53, 1557 (1988).
- [13] X.D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, C.C. Chang, E.W. Chase, P. Barbour, J.M. Tarascon, B. Wilkens, Appl. Phys. Lett. 52, 754 (1988).
- [14] H. Matsunaga, H. Ohno, Y. Okamoto, Y. Nakajima, J. Cryst. Growth 99, 630 (1990).
- [15] R.C. Baumann, T.A. Rost, T.A. Rabson, J. Appl. Phys. 68, 2989 (1990).
- [16] S.B. Ogale, R. Nawathey-Diksit, S.J. Diksit, S.M. Kanetkar, J. Appl. Phys. 71, 5718 (1992).
- [17] T.A. Rost, H. Lin, T.A. Rabson, R. Baumann, D. Callahan, J. Appl. Phys. 72, 4336 (1992).
- [18] L.S. Hung, J.A. Agostinelli, J.M. Mir, L.R. Zheng, Appl. Phys. Lett. 62, 3071 (1993).
- [19] J.L. Liu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Z.C. Wu, Materials Letters 20, 35 (1994).
- [20] A.M. Marsh, S.D. Harkness, F. Qian, R.K. Singh, Appl. Phys. Lett. 62, 952 (1993).
- [21] H. Tamada, A. Yamada, M. Saitoh, J. Appl. Phys. 70, 2536 (1991).
- [22] A. Yamada, H. Tamada, M. Saitoh, J. Crystal Growth 132, 48 (1993).
- [23] Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, Appl. Phys. Lett. 61, 1000 (1992).
- [24] C.N. Afonso, F. Vega, J. Gonzalo, C. Zaldo, Appl. Surface Science 69, 149 (1993).
- [25] N. Fujimura, M. Kakinoki, H. Tsuboi, T. Ito, J. Appl. Phys. 75, 2169 (1994).
- [26] L. Beckers, Diplomarbeit an der Universität Köln, 1994.
- [27] M. Fleuster, Dissertation an der Universität Köln, 1994.
- [28] St. Bauer, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal, Deutsches Patent P 43 39 401.9.

- [29] R.V. Schmidt, I.P. Kaminov, Appl. Phys. Lett. 25, 458 (1974).
- [30] J.F. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka, Appl. Phys. Lett. 41, 607 (1982).
- [31] G.L. Destefanis, J.P. Gailliard, E. Ligeon, P.D. Townsend, S. Valette, A. Perez, B.W. Farmery, J. Appl. Phys. 50, 7898 (1979).
- [32] P.D. Townsend, Nucl. Instr. Meth. Res. B62, 405 (1992).
- [33] G.T. Reed, B.L. Weiss, Nucl. Instr. Meth. Res. B19/20, 907 (1987).
- [34] F.P. Strohkendl, P. Günter, Ch. Buchal, R. Irmscher, J. Appl. Phys. 69, 84 (1991).
- [35] P.D. Townsend, Rep. Prog. Phys. 50, 501 (1987).
- [36] P.R. Ashley, W.S.C. Chang, C.J. Buchal, D.K. Thomas, Journal of Lightwave Technology Vol. 7, No. 5 (1989).
- [37] J. Noda, J. Opt. Commun. 1, 64 (1980).
- [38] J. Vollmer, J.P. Nisius, P. Hertel, E. Krätzig, Appl. Phys. A32, 125 (1983).
- [39] G. Braunstein, G. R. Paz-Pujalt, T.N. Blanton, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 317, 571 (1994).
- [40] G. Griffel, S. Ruschin, A. Hardy, M. Itzkovitz, N. Croitoru, Thin Solid Films 126, 185 (1985).
- [41] G. Griffel, S. Ruschin, N. Croitoru, Appl. Phys. Lett. 54, 1385 (1989).
- [42] G.H. Hewig, K. Jain, F.O. Sequeda, R. Tom, P.-W. Wang, Thin Solid Films 88, 67 (1982).
- [43] M. Shimizu, Y. Furushima, T. Nishida, T. Shiosaki, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4111 (1993).
- [44] C.H.J. Huang, T.A. Rabson, Optics Letters 18/10, 811 (1993).
- [45] A. Räuber in *Current Topics in Materials Sciences*, hrsg. von E. Kaldis (North Holland, Amsterdam 1978), Vol. 1, S. 481ff.
- [46] P. Klocek, *Handbook of Infrared Optical Materials*, Verlag Marcel Dekker, New York, 1991.
- [47] D.K. Fork, G.B. Anderson, Appl. Phys. Lett. 63, 1029 (1993).
- [48] R. S. Weis and T.K. Gaylord, Appl. Phys. A 37, 191 (1985).
- [49] Spezifikationen von Crystal Technology, Inc., für kongruentes Lithiumniobat.
- [50] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, 1990.
- [51] S.C. Abrahams, P. Marsh, Acta Cryst. B42, 61 (1986).
- [52] L.O.Svaasand, M Eriksrud, A.P. Grande, F. Mo, J. Crystal Growth 18, 179 (1973).
- [53] L.O.Svaasand, M Eriksrud, G. Nacken, A.P. Grande, J. Crystal Growth 22, 230 (1974).
- [54] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, J. Phys. Chem. Solids 1, 201 (1991).
- [55] S. Geschwind, J. P. Remeika, J. Appl. Phys. 33, 370 (1962).
- [56] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, Nucl. Instr. Meth. Res. B46, 79 (1990).

- [57] JCPDS-Kartei von Al_2O_3 , Blatt 42-1468.
- [58] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee, *Thermophysical Properties of Matter* 13, IFI/Plenum, New York-Washington, 1977.
- [59] B. Stritzker, J. Schubert, U. Poppe, W. Zander, U. Krüger, A. Lubig, Ch. Buchal, *J. Less Common Metals* 279, 164 (1990).
- [60] J.L. Jackel, *J. Opt. Commun.* 3, 82 (1982).
- [61] W. K. Chu, J. M. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.
- [62] L.C. Feldman, J.M. Mayer, S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York, 1978.
- [63] L.C. Feldman, S. T. Picraux in: *Ion beam Handbook for Material Analysis*, hrsg. von J.W. Mayer und E. Rimini, Academic Press, New York, 1977, S. 109.
- [64] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, *Appl. Phys. Lett.* 43, 533 (1983).
- [65] D.P. Birnie III, *J. Mat. Sci.* 28, 302 (1993).
- [66] P.J. Jorgensen, R.W. Bartlett, *J. Phys.Chem. Solids* 30, 2639 (1969).
- [67] J.R. Carruthers, I.P. Kaminow, L.W. Stulz, *Applied Optics* 13, 2333 (1974).
- [68] M. DeSario, M.N. Armenise, C. Canali, A. Carnera, P. Mazzoldi, G. Celotti, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1482 (1985).
- [69] J.A. Agostinelli, G.H. Braunstein, T.N. Blanton, *Appl. Phys. Lett.* 63, 123 (1993).
- [70] C. Zaldo, D.S. Gill, R.W. Eason, J. Mendiola, P.J. Chandler, *Appl. Phys. Lett* 65 (1994) 502.
- [71] S.H. Lee, T.W. Noh, J.H. Lee, Y.G. Kim, erscheint in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 361.
- [72] L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. B* 9, 344 (1985).
- [73] P. Lerner, C. Legras, J.P. Duman, *J. Crystal Growth* 3/4, 231 (1968).
- [74] M.N. Armenise, C. Canali, M. DeSario, A. Carnera, P. Mazzoldi, G. Celotti, *J. Appl. Phys.* 54, 5223 (1983).
- [75] M. Fleuster, Ch. Buchal, E. Snoeks, A. Polman, *J. Appl. Phys.* 75, 173, (1993).
- [76] K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Loiacono, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 1983 (1966).
- [77] M.D. Strikovski, E.B. Klyuenkov, S.V. Gaponov, J. Schubert, C.A. Copetti, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1146 (1993).
- [78] B. Holländer, Dissertation an der Universität Köln, 1991.

8. Veröffentlichungen

Blue Light Second Harmonic Generation in KNbO_3 Waveguides

D. Fluck, T. Pliska, M. Fleuster, St. Bauer, Ch. Buchal und P. Günter,
Nonlinear Guided-Wave Phenomena, Technical Digest 15, 346 (1993).

Epitaxy of Erbium doped LiNbO_3 films produced by Pulsed Laser Deposition

St. Bauer, L. Beckers, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 341, 283 (1994).

Fabrication and Characterization of Erbium-doped LiNbO_3 for Integrated Optics

M. Fleuster, L. Beckers, S. Bauer, W. Zander, Ch. Buchal, H. Holzbrecher, U. Breuer,
Proceedings of the 4th International Conference on Electroceramics and Applications,
5.-7. September 1994, Aachen, S. 1123.

Quantitative SIMS-Analysis of Erbium-profiles in LiNbO_3

H. Holzbrecher, U. Breuer, M. Gastel, J.S. Becker, H.J. Dietze, L. Beckers, St. Bauer,
M. Fleuster, W. Zander, J. Schubert, Ch. Buchal,
Proceedings of the 8th Working Conference on Applied Surface Analysis,
5.-8. September 1994, Kaiserslautern,
erscheint in: Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie (1994).

Patente:

Verfahren zur Herstellung eines integriert-optischen Bauelements

St. Bauer, M. Fleuster, J. Schubert, W. Zander und Ch. Buchal,
Deutsches Patent P 43 39 401.9

Verfahren zur Herstellung einkristalliner, heteroepitaktischer Lithiumniobatschichten für optische Bauelemente

St. Bauer, L. Beckers, J. Schubert, W. Zander, Ch. Buchal,
Deutsche Patentanmeldung P 44 42 885.5-42

9. Danksagung

Eine experimentelle Arbeit kann nicht ohne Mithilfe anderer Personen durchgeführt werden. Unter allen Beteiligten danke ich ganz besonders herzlich...

- ... den Herren Prof. Dr. Christoph Heiden, Prof. Dr. Alex Braginski und Dr. Siegfried Mantl für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in ihrem Institut durchführen zu können;
- ... Herrn Priv. - Doz. Dr. Christoph Buchal, der meine Arbeit nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht optimal betreute, sondern mir dieselbe auch noch mit seinem schier unerschöpflichen Vorrat von Gummibärchen und Doppelkeksen versüßte, für Rat und Tat, Tips und Tricks, Ideen über Ideen, Fragen um Fragen,.....;
- ... Herrn Dr. Martin Fleuster für die fruchtbaren Diskussionen während der Arbeit, für die kritischen Kommentare beim Korrekturlesen, und - nicht zu vergessen! - für seine phantastisch organisierte Paper-Sammlung, die nicht selten meine letzte Rettung und immer ein unerreichtes Vorbild für mich war ("...oft *kopiert*, nie erreicht...");
- ... Herrn Dr. Jürgen Schubert, der nicht nur viele Tips und Tricks bei der Schichtherstellung und -charakterisierung parat hatte, sondern mich auch stets über die neuesten Schachereignisse auf dem Laufenden hielt; im Namen aller Leser Dank auch für die gnadenlose "Entbandwurmung" beim Korrekturlesen;
- ... Herrn Willi Zander, dessen immenser Produktionsausstoß von LiNbO_3 -Schichten aus der Laserablation wirklich keine Langeweile aufkommen ließ, für geniale Anregungen und für die Frage "...und wozu soll das alles gut sein??" vor garantiert *jedem* Experiment;
- ... Herrn Dipl.-Phys. Lutz Beckers für die gute Zusammenarbeit bei der Laserablation von Lithiumniobat und für sein zähes Durchhalten auf den letzten 50 μm der Ionendünnung; ...obwohl mich doch sehr ärgerte, daß seine Proben *immer* hatten, was meine *nie* hatten, nämlich: genug Lithium;
- ... Herrn Dr. Olaf Hollricher und Herrn Dipl.-Phys. Carlo Copetti für wahre Worte ("93 K sind absolut tödlich", O.H.) und große Visionen ("*Irgendwann* werde ich alle überraschen", C.C.) und für beste Unterhaltung im Büro; Herrn Carlo Copetti insbesondere Dank auch für die viele Zeit, die er der TEM-Präparation von $\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ und meiner Einweisung in dieselbe opferte;
- ... Frau Steffi Mesters, die in der Folge meine eigenen TEM-Präparations-Gehversuche mit vielen weiteren Tips begleitete, für praktischen und seelischen Beistand bei der Ionendünnung;
- ... Herrn Dr. Bernd Kabius (IFF-IMF), der schließlich die derart in Teamwork hergestellten Proben elektronenmikroskopisch untersuchte und dadurch so manches Rätsel löste;

9. Danksagung

... der Tandetron-Mannschaft des IFF, bestehend aus den Herren Dr. Friedrich Dworschak, Siegfried Berger, Werner Pieper, Heinrich Scheeren und Heinrich Schwalbach, die zuverlässig den He-Strahl für endlose Strahltag bereitstellten und dabei immer noch guter Laune blieben, auch wenn ihnen mein exzessiver Strahlzeitkonsum oftmals wie ein Albtraum vorgekommen sein muß;

... Herrn Dr. D. Guggi für hochauflösende Röntgenbeugungsexperimente an den Proben;

... den Herren Andre Dahmen und Wolfgang Janssen, die sich furchtlos auf die verschlungenen Pfade von VAX, PC's und Druckertreibern begaben und schließlich doch immer wieder einen Ausweg fanden;

... der gesamten Reinraum-Mannschaft, namentlich den Herren Alfred Steffen, Franz Schröteler und Joseph Zillikens für die Schaffung einer staubfreien, aber beileibe nicht staubtrockenen Atmosphäre im Reinraum; speziell dem "lieben Mitarbeiter" Schröteler Dank für die Tips bei der Handhabung von μ m-dicker Photoresist-
"Marmelade";

... Frau Andrea Mülheims und Frau Susanne Muckel für die Lösung aller organisatorischen Probleme, bevor ein Normalsterblicher diese überhaupt bemerkt hätte;

... allen anderen Kolleg(inn)en des ISI für den Spaß und die angenehme Atmosphäre bei der Arbeit, insbesondere denjenigen, die in Krisenzeiten

- | | |
|----------------------------|----------|
| - ein warmes Wort | und/oder |
| - ein Stück Schokolade | und/oder |
| - ein Stündchen Strahlzeit | |

für mich übrig hatten und dadurch ihr Scherflein zum Gelingen dieser Arbeit beisteuerten!

Nicht zuletzt sei auch der "Studienstiftung des deutschen Volkes" herzlich gedankt, die mich über weite Strecken als Promotionsstipendiat finanziell und ideell förderte.

Jül-3056

Mai 1995

ISSN 0944-2952