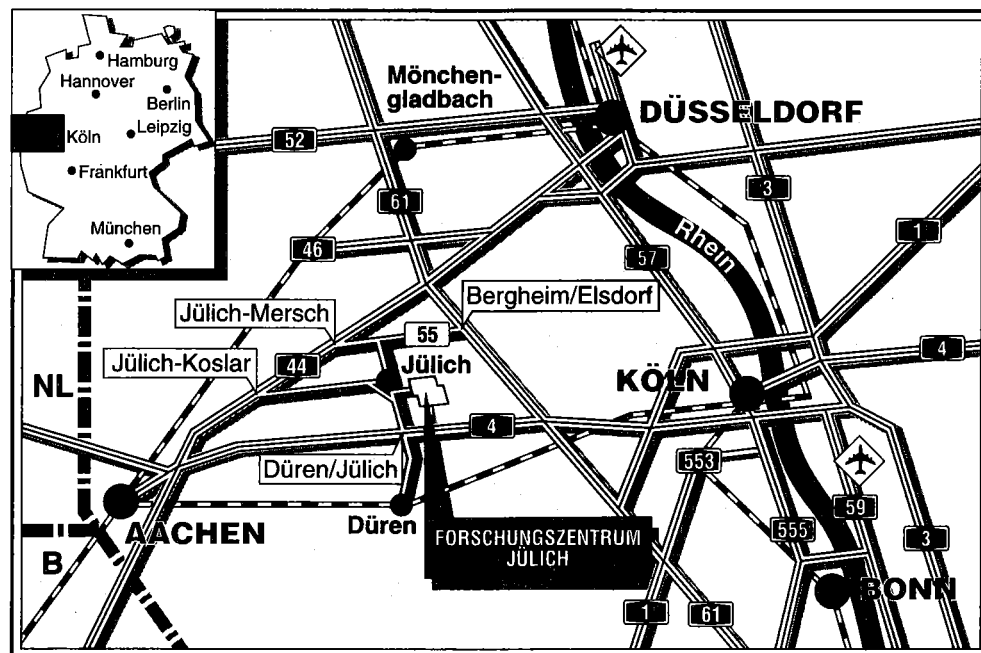


Institut für Festkörperforschung

**Elektronenmikroskopische Untersuchung
von Korngrenzen in epitaktischen
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -
Bikristall-Substraten**

Jin-Won Seo



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3177

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3177

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833556-70 kfa d

**Elektronenmikroskopische Untersuchung
von Korngrenzen in epitaktischen
YBa₂Cu₃O₇-Dünnschichten auf SrTiO₃-
Bikristall-Substraten**

Jin-Won Seo

Inhalt

1	Einleitung	6
2	Grundlagen	8
2.1	Physikalische Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	8
2.2	Epitaktisches Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	10
2.3	Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	15
2.3.1	Josephson-Effekte	15
2.3.2	Korngrenzenstrukturen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	18
2.3.3	Elektrische Eigenschaften von Korngrenzen	21
2.3.4	Theoretische Beschreibung der Korngrenzen	22
2.3.5	Mikrostrukturelle Eigenschaften von Korngrenzen	28
3	Experimentelle Methoden	30
3.1	Herstellung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten	30
3.1.1	Herstellungstechnik	30
3.1.2	Substratmaterial	32
3.2	Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie	34
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie	37
4	Voruntersuchungen	45
4.1	Epitaktisches Schichtwachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3	45
4.2	Charakterisierung der Substratkorngrenzen	51
5	Charakterisierung der Filmkorngrenzen	57
5.1	Eigenschaften der Korngrenzen in der (001)-Ebene	57
5.1.1	Korngrenzenverlauf	57
5.1.2	Zwillingsstrukturen	71
5.1.3	Facettierung der Korngrenzen	79
5.1.4	Defekte	92
5.2	Eigenschaften der Korngrenzen in [001]-Richtung	95
5.3	Elektrische Eigenschaften der Korngrenzen	98

6 Diskussion	101
6.1 Wachstumseigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3	101
6.2 Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	103
6.2.1 Einfluß der Substratkorngrenze	103
6.2.2 Einfluß der Wachstumseigenschaften auf die Korngrenze	104
6.2.3 Strukturelle Inhomogenität	108
6.2.4 Sauerstoffbeladung	110
6.2.5 Winkelabhängige Zwillingskorrelation	111
6.2.6 Defekte	116
6.2.7 Korrelation mit den elektrischen Eigenschaften	116
7 Zusammenfassung	119
Literaturverzeichnis	122
Danksagung	128

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	9
2.2	Übergangstemperatur und Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in Abhängigkeit der Variation des Sauerstoffgehaltes x	10
2.3	Mögliche Orientierungen einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht auf einem (001)-orientierten Substrat	11
2.4	Schematische Darstellung der Wachstumsmoden	12
2.5	Hellfeld- und Hochauflösungsbild von Zwillingsgrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.	13
2.6	Schematische Zeichnung einer (110)- und $(1\bar{1}0)$ -Zwillingsgrenze	13
2.7	Schematische Zeichnung einer Grenzfläche, bei der (110)-Zwillinge auf $(1\bar{1}0)$ -Zwillinge treffen	15
2.8	Schematische Darstellung eines Josephson-Kontakts mit seiner Strom-Spannungs-Charakteristik	16
2.9	Ersatzschaltbild eines realen Josephson-Kontakts nach dem RSJ-Modell	17
2.10	Strom-Spannungskennlinie für einen Josephson-Kontakt nach dem RSJ-Modell	18
2.11	Veranschaulichung der drei charakteristischen Rotationswinkel	19
2.12	Schematische Darstellung von Korngrenzenkontakten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. .	19
2.13	Kritische Stromdichte j_c in Abhängigkeit des Misorientierungswinkels .	22
2.14	Verteilung der Misorientierungswinkel Θ in polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	23
2.15	Koinzidenzgitter und Struktur einer [001]-Kippkorngrenze	24
2.16	Versetzungsstruktur einer symmetrischen [001]-Kleinwinkelkorngrenze .	26
2.17	CSL- und DSC-Gitter bei einer $36,8^\circ$ -Rotation um die [001]-Achse . .	27
2.18	Schematische Zeichnung der Formen der Zwillingskorrelation	29
3.1	Schematischer Aufbau einer Sauerstoff-Hochdruckputteranlage.	31
3.2	Kristallstruktur von ABO_3	32
3.3	Schematische Zeichnung der (001)-orientierten Bikristalle	34
3.4	Probenpräparationsmethoden von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ für die Elektronenmikroskopie.	36
3.5	Schematische Darstellung von Parallel- und Rotations-Moirémuster . .	38

3.6	Schematische Darstellung der Bildentstehung durch Phasenkontrast . . .	40
3.7	Schematische Darstellung des Multi-Slice-Verfahrens	43
4.1	Aufsichtsaufnahmen eines 9 nm dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms	46
4.2	Querschnittsaufnahme eines 9 nm dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms . . .	47
4.3	Hochauflösungsaufnahme eines 9 nm dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms . .	48
4.4	Aufsichtsaufnahme eines 50 nm dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms	49
4.5	Hellfeldaufnahme einer 200 nm dicken Filmschicht in Aufsicht	50
4.6	Hochauflösungsaufnahme einer 200 nm dicken Filmschicht in Querschnitt	50
4.7	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bikristallinen SrTiO_3 -Substrats	51
4.8	Hellfeldaufnahme einer Korngrenze mit einem nominellen Winkel von 10°	52
4.9	Hochauflösungsaufnahmen einer $9,6^\circ$ -Substratkorngrenze	53
4.10	Beugungsaufnahme einer Substratkorngrenze mit einem nominellen Winkel von 10°	54
4.11	Hellfeld- und Hochauflösungsaufnahme einer 45° -Substratkorngrenze . .	55
4.12	Beugungsaufnahme einer Substratkorngrenze bei einer Kameralänge von 258 nm	56
5.1	Hellfeldabbildung einer $9,6^\circ$ -Filmkorngrenze	58
5.2	Beugungsaufnahme einer Korngrenze mit dem nominellen Winkel von 15°	59
5.3	Hellfeldaufnahme einer $14,6^\circ$ -Filmkorngrenze	61
5.4	Beugungsaufnahmen von Korngrenzen mit dem nominellen Winkel von 24°	62
5.5	Hellfeldaufnahme einer $22,8^\circ$ -Filmkorngrenze	63
5.6	Hellfeldaufnahme einer 26° -Filmkorngrenze	63
5.7	Beugungsaufnahme einer 38° -Korngrenze	64
5.8	Hellfeldabbildung einer 38° -Filmkorngrenze	65
5.9	Beugungsbild einer Korngrenze mit dem nominellen Winkel von 45° . .	66
5.10	Hellfeldaufnahme einer 44° -Filmkorngrenze	66
5.11	Übersichtsaufnahme einer $14,6^\circ$ -Korngrenze, hergestellt nach dem Verfahren der Laserablation	67
5.12	Beugungsbild einer 37° -Korngrenze	68
5.13	Hellfeldaufnahme einer 37° -Korngrenze	69
5.14	Übersichtsaufnahme einer 44° -Korngrenze	70
5.15	Schematische Darstellung einer normalen Korrelation und einer Antikorrelation der Zwillinge an einer Korngrenze	72
5.16	Aufnahme einer $14,6^\circ$ -Korngrenze mit korrelierten Zwillingen	73
5.17	Aufnahme einer welligen $14,6^\circ$ -Korngrenze	74

5.18	Zwillingskorrelation in einem welligen Korngrenzenbereich einer 14,6°-Korngrenze	75
5.19	Aufnahmen einer 37°-Korngrenze mit einer symmetrischen Zwillingsanordnung	76
5.20	44°-Korngrenze mit einer asymmetrischen Anordnung der Zwillingsstrukturen	77
5.21	Zwillingsstruktur in der Umgebung einer 14,6°-Korngrenze	78
5.22	Hochauflösungsaufnahme einer 9,6°-Korngrenze	80
5.23	HREM-Aufnahme einer 14,6°-Korngrenze	81
5.24	Beugungsaufnahme einer 14,6°-Korngrenze	82
5.25	HREM-Aufnahme einer 22,8°-Korngrenze	83
5.26	HREM-Aufnahme einer 26°-Korngrenze	84
5.27	HREM-Aufnahme einer 37°-Korngrenze	85
5.28	HREM-Aufnahme einer 38°-Korngrenze	86
5.29	HREM-Aufnahme einer 44°-Korngrenze	87
5.30	Simulierte Bilder von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in (001)-Orientierung	89
5.31	Vergrößerter Ausschnitt einer 44°-Korngrenze	90
5.32	Zwei Modelle der 44°-Korngrenzenstruktur	91
5.33	Hochauflösungsaufnahme einer Cu_2O -Ausscheidung	93
5.34	EDX-Spektrum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und von der Cu_2O -Ausscheidung	94
5.35	Hochauflösungsaufnahme einer 37°-Korngrenze mit einem Überlapp der beiden Gitter entlang der [001]-Blickrichtung	95
5.36	Beugungsaufnahme der 37°-Korngrenze in Abb. 5.35	96
5.37	Querschnittsaufnahmen einer 9,6°-Korngrenze	97
5.38	Strom-Spannungskennlinie eines 24°-Korngrenzenkontaktes bei 77 K	99
6.1	Schematische Zeichnung des Stranski-Krastanov-Wachstums eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms	102
6.2	Schematische Zeichnung des Wachstumsmechanismus von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ an einer Korngrenze	105
6.3	Schematische Zeichnung der Korngrenzenstruktur eines symmetrischen und asymmetrischen Segments einer 37°-Korngrenze	108
6.4	Modell der Korngrenzenstruktur der 44°-Korngrenzen in Abb. 5.29	110
6.5	Anordnungsmöglichkeiten der korrelierten Zwillingsstrukturen an einer Korngrenze.	112
6.6	Schematische Darstellung einer 44°-Korngrenze, bei der die Zwillingskorrelation gestört ist	114

Kapitel 1

Einleitung

Die Entdeckung von Supraleitung im System La-Ba-Cu-O durch Bednorz und Müller [1] im Jahr 1986 hat eine intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet dieser Kuprat-supraleiter in Gang gesetzt. Dies betrifft die physikalische Natur der Supraleitung in diesen neuen Materialien, aber auch deren Herstellung und die Charakterisierung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften. Die Entdeckung der supraleitenden Verbindung Y-Ba-Cu-O [2] mit einer Übergangstemperatur von ca. 90 K warf grundsätzliche Fragen, z.B. bezüglich des Paarungsmechanismus der Elektronen, auf. Darüber hinaus wurden auch Anwendungen supraleitender Bauelemente in Aussicht gestellt, welche bei Temperaturen funktionieren würden, die durch die vergleichsweise billige Kühlung mit flüssigem Stickstoff hergestellt werden können.

Qualitativ hochwertige einkristalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten können mittlerweile mit Hilfe verschiedener Verfahren, wie Molekularstrahlepitaxie, Laserverdampfung und Sputterverfahren, hergestellt werden. Dabei werden Dünnschichten auf Substratmaterialien epitaktisch aufgewachsen, die eine Perowskitstruktur aufweisen. In besonderem Maße hat sich SrTiO_3 in (001)-Orientierung als ein geeignetes Substratmaterial für ein homogenes einkristallines Schichtwachstum erwiesen. Auf SrTiO_3 hergestellte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schichten erreichen eine Übergangstemperatur von 92 K und eine kritische Stromdichte über 10^6 A/cm^2 bei 77 K.

Kurz nach ihrer Entdeckung wurden die neuen Hochtemperatursupraleiter überwiegend durch Sinterverfahren hergestellt. Es zeigte sich, daß die Korngrenzen in den so entstehenden polykristallinen Proben als supraleitende Schwachstellen (*weak-links*) wirken und die Stromtragfähigkeit stark herabsetzen. Auf der anderen Seite, eröffneten diese Eigenschaften der Korngrenzen die Möglichkeit, Josephson-Kontakte durch die gezielte Erzeugung von Korngrenzen herzustellen. Korngrenzen, insbesondere im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Materialsystem, sind daher für die technische Anwendung in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Solche Josephson-Kontakte ermöglichen nicht nur den Aufbau von SQUIDS, die höchstempfindliche Magnetfeld-Sensoren sind, sie können auch in der Mikroelektronik oder in Mikrowellengeneratoren eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Korngrenzenkontakten haben sich vor allem drei Methoden durchgesetzt. Die Schichten werden auf bikristallinen [3] oder gestuften Substraten [4] deponiert oder biepitaktisch aufgewachsen. Durch die Deposition auf bikristallinen Substraten ist im Prinzip jeder Korngrenzenwinkel einstellbar, während bei den Stufenkontakten und den biepitaxialen Kontakten nur 90°- bzw. 45°-Korngrenzen hergestellt werden können. Die Abhängigkeit der supraleitenden Eigenschaften vom Korngren-

zenwinkel wurde mit Hilfe von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten untersucht, die auf SrTiO_3 -Bikristallen aufgewachsen wurden [3, 5]. Wesentliches Ergebnis ist die Abnahme der kritischen Stromdichte mit zunehmendem Korngrenzenwinkel. Dieses Verhalten wurde für Kleinwinkelkorngrenzen durch die Zunahme der Dichte von Korngrenzenversetzungen mit dem Winkel erklärt [6].

Die Technik mit den bikristallinen Substraten hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, da sie im Vergleich zu den anderen Verfahren die größere Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften der Kontakte zeigt. Somit konzentriert sich die aktuelle Forschung im Bereich der Korngrenzenkontakte darauf, die Prozeßschritte zur Herstellung von Korngrenzenkontakten mit Hilfe von bikristallinen Substraten zu optimieren und das vergleichsweise hohe Rauschen in den Griff zu bekommen [7]. Für diese Schritte ist das Verständnis der strukturellen Eigenschaften der Korngrenzen von enormer Wichtigkeit.

Obwohl in den letzten Jahren umfangreiche Daten über das elektrische Verhalten dieser Kontakte gewonnen wurden, sind die strukturellen Eigenschaften noch ungeklärt. Insbesondere ist die Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften von dem Korngrenzenwinkel eine der Hauptfragen in diesem Forschungsgebiet. Mikrostrukturelle Untersuchungen konzentrierten sich bisher auf Korngrenzen in polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Im Bereich der für Anwendungen interessanten Dünnschichten besteht dagegen noch eine Lücke im Verständnis der Korngrenzenstruktur.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie eine systematische Untersuchung von Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten durchzuführen, die auf bikristallinen SrTiO_3 -Substraten aufgewachsen sind. Dabei sollen Bikristalle mit den Winkeln 10° , 15° , 24° , 36° und 45° verwendet werden, um den gesamten Bereich der elektrischen Messungen von 0° bis 45° vollständig abzudecken. Die strukturellen Eigenschaften der Substratkorngrenze und der Filmkorngrenze sollen untersucht und miteinander verglichen werden. Es soll dabei festgestellt werden, welchen Einfluß die Substratkorngrenze auf die Filmkorngrenze ausübt, und welche weitere Faktoren die strukturellen Eigenschaften der Filmkorngrenzen beeinflussen. Ferner soll eine detaillierte Studie der Filmkorngrenze in Abhängigkeit des Winkels erfolgen und eine mögliche Erklärung für die Reduktion der kritischen Stromdichte mit dem Korngrenzenwinkel gefunden werden. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen sollen im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften dieser Korngrenzen diskutiert werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Physikalische Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ besitzt wie alle bisher bekannten keramischen Supraleiter eine perowskitische Struktur. Die Einheitszelle besteht aus drei Perowskitzellen, die in c -Achsenrichtung übereinandergestapelt sind. Sie ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Während die mittlere Zelle im Zentrum von einem Yttriumatom besetzt wird, weisen die obere und die untere Zelle ein innenzentriertes Bariumatom auf. Entlang der c -Achsenrichtung ist die Yttriumebene von zwei CuO_2 -Ebenen umgeben, sowie die Bariumebenen von einer CuO_2 -Ebene und einer CuO-Kette benachbart sind. Die CuO-Ketten definieren die Richtung der b -Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und schließen die Einheitszelle in c -Achsenrichtung oben und unten ab. Die Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ betragen bei Raumtemperatur $a = 0,38185 \text{ nm}$, $b = 0,38856 \text{ nm}$ und $c = 1,168 \text{ nm}$ [8]. Die Struktur ist orthorhombisch und wird durch die Raumgruppe $Pmmm$ beschrieben.

Für den Suprastromtransport werden vor allem die CuO_2 -Ebenen verantwortlich gemacht. Dabei wirken die Sauerstoffatome in den CuO-Ketten wie Dotieratome, da sie den Kupferatomen in den CuO_2 -Ebenen Elektronen entziehen und so eine auf Löchern basierende Supraleitung bewirken. Die Sauerstoffatome in den Ketten lassen sich, insbesondere bei höheren Temperaturen, entfernen, während sie in den CuO_2 -Ebenen unverändert bleiben. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration werden immer mehr Sauerstoffplätze in den Ketten geleert, bis die Umwandlung in eine halbleitende Phase mit der Sauerstoffstöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ stattfindet [8, 9, 10]. Der Einfluß der Variation x des Sauerstoffgehalts von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ auf die Übergangstemperatur T_c sowie auf die Gitterparameter ist in Abb. 2.2 dargestellt. Im vollbeladenen Zustand ($x \approx 0$) weist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ein maximales T_c von 93 K auf. In diesem Bereich, dem sogenannten *90 K-Plateau*, sowie im Bereich des *60 K-Plateaus* ($0,4 < x < 0,6$) ändert sich die Sprungtemperatur nur geringfügig mit dem Sauerstoffgehalt. Bei $x = 0,65$ verschwinden die supraleitenden Eigenschaften abrupt, und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nimmt eine tetragonale ($a = b$) Struktur an. Bei diesem Übergang vergrößert sich der c -Achsenabstand auf ca. 1,18 nm.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ist wie alle Hochtemperatursupraleiter ein Supraleiter zweiter Art [11, 12]. Aufgrund der ausgeprägten, zweidimensionalen Schichtstruktur mit der Schichtenfolge CuO-BaO- CuO_2 -Y- CuO_2 -BaO-CuO zeigt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ein anisotropes

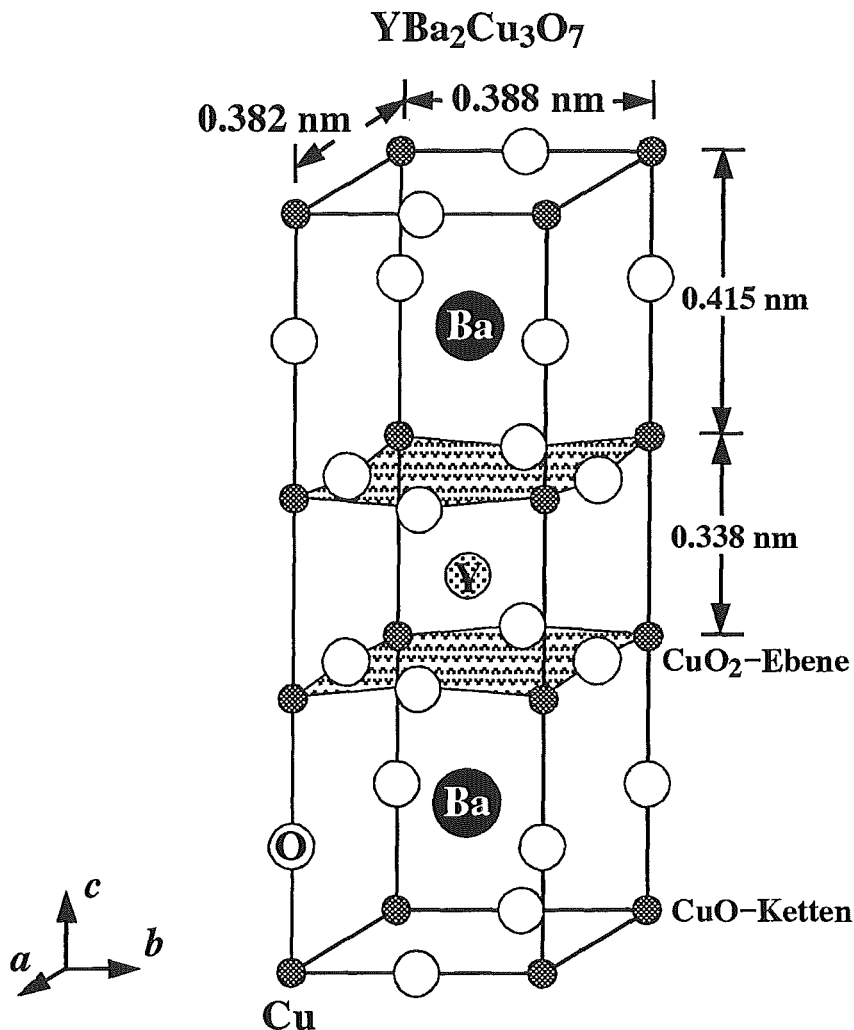


Abb. 2.1: Einheitszelle von YBa₂Cu₃O₇.

Verhalten bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften [11]. Insbesondere sind die elektrische Leitfähigkeit und die kritische Stromdichte parallel zu den CuO₂-Ebenen um ein bis zwei Größenordnung höher als die Werte bei der Messung senkrecht dazu [13, 14]. Die Kohärenzlänge des Supraleiters ist extrem kurz, sie beträgt in der *ab*-Ebene etwa 3 nm, während sie entlang der *c*-Achse eine Größenordnung kleiner (0,3 nm) ist [15, 16]. Die Londonsche Eindringtiefe beträgt für ein Magnetfeld entlang der *c*-Achsenrichtung etwa 140 nm, entlang der *ab*-Ebene 450–700 nm [17, 18]. Eine kritische Stromdichte bis zu $5 \cdot 10^7 \text{ Acm}^{-2}$ wurde bei 4,2 K entlang der *ab*-Ebene gemessen [19]. Bei 77 K liegt sie um einen Faktor 10 niedriger [20].

Wegen der extrem kurzen Kohärenzlänge erhält die Mikrostruktur von YBa₂Cu₃O₇ einen entscheidenden Einfluß auf die Transporteigenschaften des Supraleiters. In wie weit lokale Gitterdefekte, wie z.B. Ausscheidungen, Punktdefekte und Stapelfehler, als Haftzentren (*pinning*-Zentren) für Flußschläuche wirken, ist nicht eindeutig geklärt. Korngrenzen verhalten sich jedoch wie Stellen schwacher Kopplung (*weak-links*) und

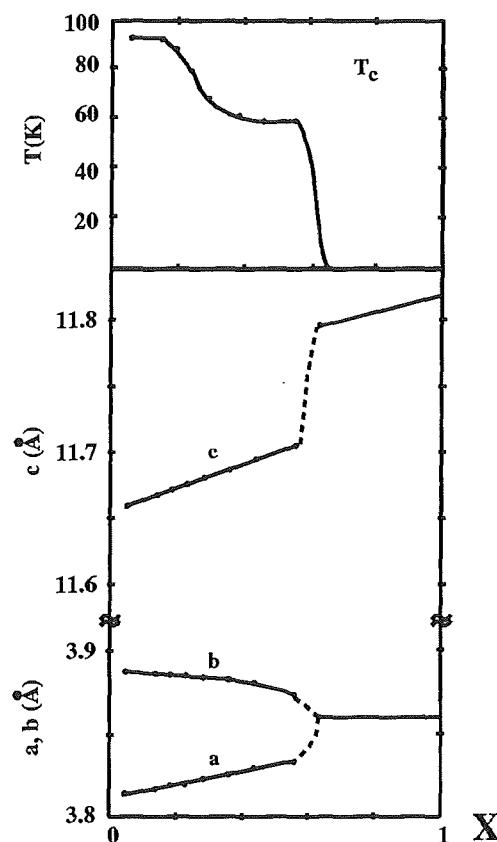


Abb. 2.2: Übergangstemperatur und Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in Abhängigkeit der Variation des Sauerstoffgehaltes x nach [9].

führen je nach Korngrenzenwinkel zu einer starken Reduzierung der kritischen Stromdichte [3, 5].

2.2 Epitaktisches Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Aufgrund der Fortschritte bei den Herstellungsprozessen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten können mittlerweile qualitativ hochwertige Filme mit einer hohen Sprungtemperatur von ca. 90 K und einer hohen kritischen Stromdichte ($> 10^6 \text{ A/cm}^2$ bei 77 K) hergestellt werden. Diese Eigenschaften lassen sich nur in epitaktischen, einkristallinen Dünnschichten realisieren, die auf geeignete Substratmaterialien aufgewachsen werden.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wird bevorzugt auf Substratmaterialien wie z.B. SrTiO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3 und MgO aufwachsen. Diese Substrate weisen einen geringen Gitterparameterunterschied zum Film auf, sowie ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten (siehe Kap. 3.1.2). Die kristallographische Orientierung des Films wird stark von der Herstellungstemperatur bestimmt. Bei einer relativ hohen Substrattemperatur, die beim Sauerstoff-Hochdruckputterverfahren ca. 750°C beträgt, ist die c -Achse des

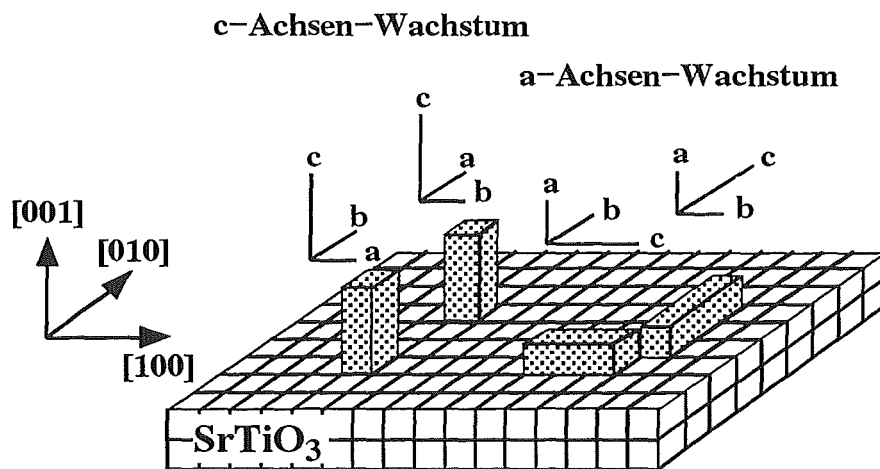


Abb. 2.3: Mögliche Orientierungen einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht auf einem (001)-orientierten Substrat. Aufgrund der Verzwilligung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ergeben sich beim c -Achsen-Wachstum zwei Orientierungsmöglichkeiten. In der Zeichnung vom a -Achsen-Wachstum wurden die Orientierungen, die sich aufgrund der Verzwilligung einstellen, vernachlässigt.

Films parallel zur Substratoberflächennormale ausgerichtet. Solche Filme werden aufgrund der c -Achsenorientierung als „ c -Achsen-Filme“ bezeichnet.

Bei einer Temperatur, die um etwa 100°C niedriger ist, entstehen die sogenannten „ a -Achsen-Filme“, deren a - oder b -Achse parallel zur [001]-Richtung des Substrats verläuft [21, 22, 23, 24]. In Abb. 2.3 sind diese Möglichkeiten der Schichtorientierung schematisch dargestellt. Bis jetzt konnten jedoch keine a -Achsen-Filme mit vergleichbar hoher kritischer Stromdichte wie bei den c -Achsen-Filmen hergestellt werden. Diese Eigenschaft wurde auf 90° -Korngrenzen zurückgeführt, die bei a -Achsen-Filmen als Stellen schwacher Kopplung den Stromtransport beeinträchtigen. Aus diesem Grund sind die c -Achsen-Filme in der Literatur am häufigsten untersucht worden und werden bei Anwendungen herangezogen. Da bei dieser Arbeit ausschließlich Filme untersucht wurden, deren c -Achse parallel zur Substratoberflächennormale orientiert ist, sollen im folgenden nur solche c -Achsen-Filme von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit dem Begriff „Filme“ bezeichnet werden.

Ein detailliertes Wissen über das Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten liegt aufgrund vieler Rastertunnelmikroskop (STM)-Untersuchungen vor [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Dessen zufolge wächst der Film anfänglich homogen schichtweise auf. Ein inselartiges Wachstum setzt nach etwa 16 Monolagen ein, d.h. es bilden sich Nukleationszentren, die sich im weiteren Wachstumsprozeß sowohl lateral als auch vertikal in vielen Fällen spiralförmig ausbreiten und schließlich zusammenwachsen. Dieses Wachstum entspricht dem Modell des sogenannten *Stranski-Krastanov-Wachstums* [33]. Dabei spielt die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates eine wichtige Rolle.

Aus den STM-Untersuchungen ist bekannt, daß sich bei (001)-orientierten Substraten, bei denen die Oberflächennormale und die [001]-Achse des Substrates parallel zueinander liegen, Wachstumsspiralen ausgehend von Schraubenversetzungen bilden, deren Versetzungszentren parallel zur c -Achse des Films verlaufen [26, 27, 30, 31].

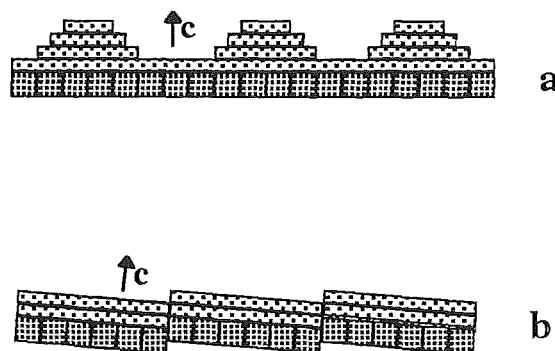


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Wachstumsmoden. a) zeigt ein Stranski-Krastanov-Wachstum mit einem Lagenwachstum in einigen Monolagen und einem anschließenden Inselwachstum. b) Bei gekippten Substraten liegt ein Step-Flow-Wachstum vor, d.h. es bilden sich langausgestreckte Plateaus an den Stufen der Substratoberfläche.

Sind jedoch Stufen auf der Substratoberfläche vorhanden, können diese als Nukleationszentren dienen [34] und somit entscheidend das Wachstumsverhalten beeinflussen [28, 29, 32]. Besonders die Substrate, die eine leichte Verkipfung (ca. 1°) der $[001]$ -Achse relativ zur Substratnormale besitzen, weisen Stufen mit einer ausgeprägten Richtung auf der Substratoberfläche in regelmäßigen Abständen auf. Ausgehend von diesen Stufen bilden sich langausgestreckte zweidimensionale Filmplateaus. Somit liegt ein lagenartiges Schichtwachstum vor, das als „Step-Flow“-Wachstum bezeichnet wird [29, 30]. Die Abbildung 2.4 zeigt die schematische Darstellung der beiden Wachstumsmoden.

Ferner ist aus vielen Arbeiten der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bekannt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ während des Schichtwachstums entlang der ab -Ebene höher ist als entlang der c -Achse [35].

Zwillingsbildung

Beim epitaktischen Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf einem kubischen oder nahezu kubischen Substratmaterial werden Zwillinge gebildet. Sie entstehen aufgrund der orthorhombischen Struktur des Supraleiters, da sich sowohl die a - als auch die b -Achse der Schicht parallel zur $[100]$ -Richtung des Substrats orientieren können (vgl. Abb. 2.3). Nach dem Phasendiagramm des Y-Ba-Cu-O-Systems [36] ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei hohen Temperaturen bzw. zu niedrigem Sauerstoffpartialdruck hin instabil. So wird $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ während der Filmdposition in seiner tetragonalen Phase abgeschieden. Die orthorhombische, vollständig mit Sauerstoff beladene Supraleiterschicht wird erst bei einer zusätzlichen Sauerstoffbehandlung (siehe Kap. 3.1.1) erreicht. Die bei diesem Phasenübergang erzeugte innere Spannung wird durch den Wechsel der a - und b -Achsen verringert. Dadurch entstehen Zwillinge mit einer (110) - oder $(1\bar{1}0)$ -Spiegelebene.

Die Sauerstoffatome in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ können aufgrund ihrer kleinen Kernladungszahl ($Z = 8$) den Kontrast in hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HREM)-Aufnahmen nur wenig beeinflussen. Aus diesem Grund sind die Zwillingskontraste in

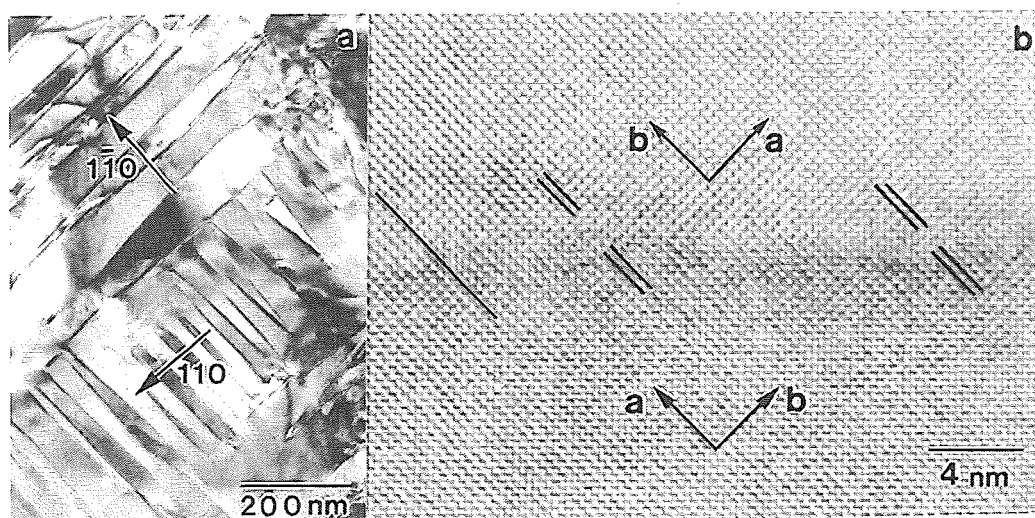


Abb. 2.5: a) Hellfeldbild von Zwillingsgrenzen in einem YBa₂Cu₃O₇-Dünnsfilm. b) Eine (110)-Zwillingsgrenze ist als Hochauflösungsaufnahme abgebildet. Entlang der Zwillingsgrenze treten Bereiche auf, in denen (100)-Gitterebenen um $1/2(100)$ verschoben sind.

einer TEM-Aufnahme die wichtigsten Indizien für die Orthorhombizität und folglich für die supraleitende Phase von YBa₂Cu₃O₇. In Abb. 2.5 sind Zwillingsstrukturen von YBa₂Cu₃O₇ in einem Hellfeldbild zu sehen, und eine (110)-Zwillingsgrenze ist in einer Hochauflösungsaufnahme abgebildet.

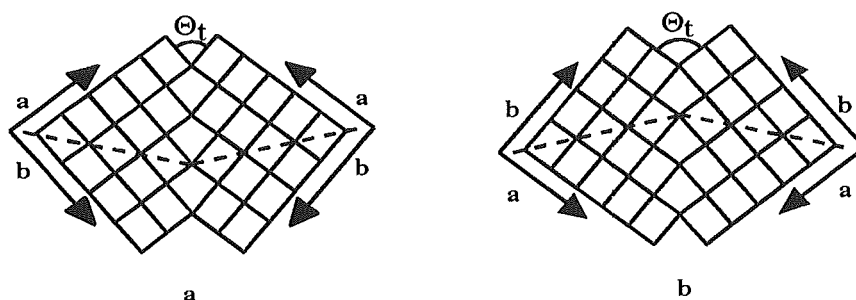


Abb. 2.6: Schematische Zeichnung einer a) (110)- und b) (110̄)-Zwillingsgrenze. Der Winkel Θ_t an einer Zwillingsgrenze hängt vom Verhältnis der Gitterparameter a/b ab. Die Gitterebenen, die auf die Grenzfläche laufen, erleiden eine Umorientierung um einen Winkel $90^\circ - \Theta_t$. Dieses Verhalten wird durch die (110̄)- bzw. (110)-Ebenen, die durch gestrichelte Linien angedeutet sind, verdeutlicht.

Die Abb. 2.6 zeigt den schematischen Aufbau einer (110)- und einer (110̄)-Zwillingsgrenze. Der Winkel Θ_t an einer Zwillingsgrenze, der nach Abb. 2.6 gegeben ist, wird bestimmt durch den Gitterparameterunterschied zwischen der *a*- und *b*-Achse:

$$\text{für die (110) - Zwillingsgrenze: } \Theta_t = 2 \arctan \frac{a}{b} \quad (2.1)$$

$$\text{für die } (1\bar{1}0) - \text{Zwillingsgrenze: } \Theta_t = 2 \arctan \frac{b}{a}. \quad (2.2)$$

Somit kann der Winkel Θ_t je nach Sauerstoffbeladung einen Wert zwischen 90° und 89° bzw. 91° annehmen, wobei sich die Grenzwerte nach den Gitterparametern einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht mit einer vollen Sauerstoffbeladung ($a = 0,38185 \text{ nm}$ und $b = 0,38856 \text{ nm}$) ergeben. Bei einem geringen Sauerstoffgehalt geht der Winkel Θ_t für beide Fälle in 90° über (vgl. Abb. 2.2), und die Zwillingsgrenzen verschwinden.

Bei der TEM-Untersuchung von Zwillingsgrenzen hat es sich als nützlich erwiesen, das Abknicken der Netzebenen an der Grenzfläche zu betrachten. Insbesondere kann hierbei eine (110) -Zwillingsgrenze von einer $(1\bar{1}0)$ -Zwillingsgrenze unterschieden werden. Eine solche Methode wird in Kap. 5.1.2 angewendet. Aus diesem Grund soll der Verlauf der Netzebenen über eine Zwillingsgrenze kurz erläutert werden.

Die $(1\bar{1}0)$ - bzw. (110) -Ebenen sind in Abb. 2.6a bzw. Abb. 2.6b gestrichelt angedeutet. An den Zwillingsgrenzen liegt eine Umorientierung dieser Netzebenen um einen Winkel von $\Delta\Theta_t = 90^\circ - \Theta_t$ vor. Bei einer (110) -Zwillingsgrenze ist ein Abknicken der Netzebenen nach oben bzw. bei einer $(1\bar{1}0)$ -Zwillingsgrenze ein Abknicken nach unten zu beobachten. Mit Hilfe dieser Umorientierung der Gitterebenen können Zwillingsgrenzen eindeutig identifiziert werden, und die Ausrichtung der a - und b -Achse in den Zwillingen bestimmt werden.

Neben der oben erwähnten Umorientierung der Netzebenen haben Zhu et al. [37] in ihren TEM-Untersuchungen an Zwillingsgrenzen beobachtet, daß an einer mit Sauerstoff vollbeladenen Probe die Netzebenen an der Grenzfläche eine kleine Verschiebung aufweisen. Zwillingsgrenzen in einem Filmbereich mit geringerem Sauerstoffgehalt weisen keine Verschiebung auf. In Abb. 2.5b ist in manchen Bereichen der Zwillingsgrenze diese Verschiebung der Gitterebenen zu sehen. Das Auftreten einer solchen Gitterebenenverschiebung wird darauf zurückgeführt, daß eine Zwillingsgrenze bei einem Filmbereich mit vollem Sauerstoffgehalt durch die Sauerstoffatome in den CuO -Ketten verläuft. In einem Filmbereich geringerer Sauerstoffbeladung wird sie um $1/2(110)$ verschoben und durch die Kationen geführt [37, 38].

Solche Gleitverschiebungen der Gitterebenen können mit Hilfe von TEM untersucht werden. Ihr Auftreten kann mit einem hohen Sauerstoffgehalt im Filmbereich korreliert werden. Insbesondere kann diese Methode für die Untersuchung des Sauerstoffgehalts in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenze verwendet werden. Eine Anwendung dieses Verfahrens wird in Kap. 5.1.2 gegeben.

Weitere Defekte entstehen, wenn (110) -Zwillingsgrenzen auf $(1\bar{1}0)$ -Zwillingsgrenzen treffen [39]. In solchen Fällen laufen Zwillinge schmal zusammen, bis sie an der Grenzfläche nur noch eine geringe Streifenbreite aufweisen. An den Endpunkten treten Versetzungen auf, da an der Grenzfläche aufgrund des Misorientierungswinkels Θ_t mit $\Theta_t \neq 90^\circ$ eine Fehlpassung entsteht (vgl. Abb. 2.6). In Abb. 2.7 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt.

Zwillingsgrenzen und Kleinwinkelkorngrenzen haben im Vergleich zu Großwinkelkorngrenzen nur einen geringen Einfluß auf die Reduzierung der kritischen Stromdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (vgl. Kap. 2.3.3) [3, 5]. Sie können aber als Pinning-Zentren, d.h. als Haftzentren der Flußschläuche, wirken [19, 39, 40] und sogar die supraleitenden Eigenschaften unterstützen.

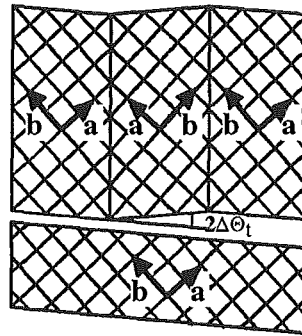


Abb. 2.7: Schematische Zeichnung einer Grenzfläche, bei der (110)-Zwillinge auf (1 $\bar{1}$ 0)-Zwillinge treffen. Da zwischen zwei gleichorientierten Zwillingsstrukturen ein Misorientierungswinkel von $\Theta_t = 89^\circ$ bzw. 91° auftritt, entsteht an der Grenzfläche zu den orthogonal darauf stehenden Zwillingen eine Fehlpassung von $2 \cdot \Delta\Theta_t$.

2.3 Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Die niedrige kritische Stromdichte in polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wurde schon früh durch Korngrenzen erklärt, die sich als Stellen schwacher Kopplung verhalten [41, 42]. Aus dieser Kenntnis heraus wurden gezielt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten hergestellt, die eine oder mehrere Korngrenzen enthalten. Diese können zur Herstellung von Josephson-Kontakten verwendet werden, die als Korngrenzenkontakte bezeichnet werden.

Ein Josephson-Kontakt besteht aus zwei schwach miteinander gekoppelten Supraleitern. Diese schwache Kopplung kann nicht nur über eine Korngrenze sondern auch durch eine isolierende [20, 43] oder normalleitende Zwischenschicht [44, 45, 46] oder durch eine räumliche Einschnürung eines einzigen Supraleiters (wie z.B. Mikrobrücke oder Punktkontakt) [11, 47] realisiert werden. Zum Verständnis der elektrischen Eigenschaften von Korngrenzenkontakten soll kurz auf einige generelle Eigenschaften von Josephson-Kontakten eingegangen werden.

2.3.1 Josephson-Effekte

Zwei Supraleiter S_1 und S_2 seien durch eine dünne isolierende Schicht I getrennt, wie es in Abb. 2.8 schematisch dargestellt ist. Die Zustände der Cooper-Paare in den beiden Supraleitern S_1 und S_2 werden durch die Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 mit

$$\Psi_{1,2} = \sqrt{n_{c1,2}} \exp(i\phi_{1,2}) \quad (2.3)$$

beschrieben, wobei $n_{c1,2}$ die Dichte der Cooper-Paare und $\phi_{1,2}$ die Phase der Wellenfunktion in den Supraleitern S_1 und S_2 darstellen. Wenn der Isolator genügend dünn ist, können Cooper-Paare über die Barriere tunneln, ohne daß an dem Kontakt eine Spannung U anliegt. Aus diesem Grund wird ein solcher Kontakt als ein Josephson-Tunnelkontakt bezeichnet. Der Tunnelstrom I der Cooperpaare wird durch die Phasendifferenz $\phi = \phi_1 - \phi_2$ der Wellenfunktionen in den beiden Supraleitern bestimmt.

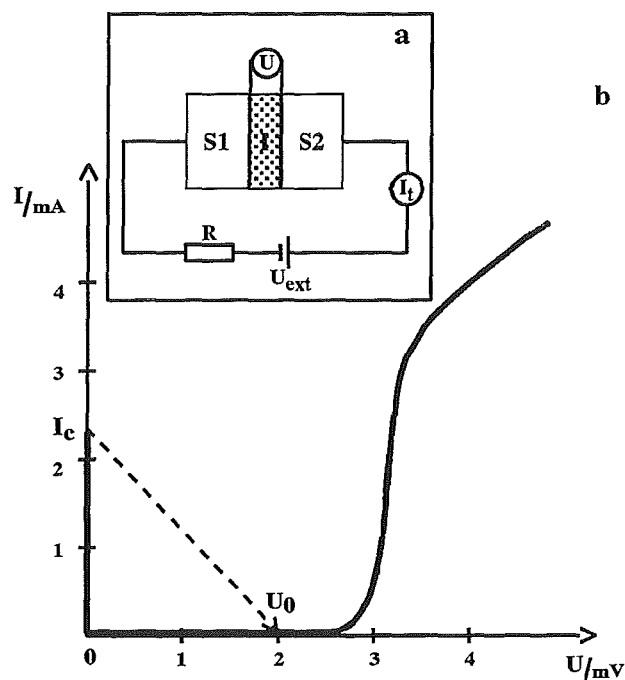


Abb. 2.8: a) Schematische Darstellung eines Josephson-Kontakts, bestehend aus zwei durch einen dünnen Isolator (I) getrennten Supraleitern S1 und S2. Die Schaltung mit der externen Spannung U_{ext} und dem Widerstand R erlaubt die Messung des Tunnelstromes I und der Spannung U , die direkt über den Kontakt abfällt. b) Strom-Spannungs-Charakteristik eines Josephson-Tunnelkontaktes.

Dieses Verhalten wird als „Gleichstrom-Josephson-Effekt“ bezeichnet und wird durch die erste Josephson-Gleichung beschrieben:

$$I = I_c \sin(\phi), \quad (2.4)$$

wobei I_c den kritischen Tunnelstrom angibt.

Der Tunnelstrom der Cooper-Paare bleibt solange stabil wie sich die Phasendifferenz ϕ nicht ändert. Wird der kritische Strom I_c überschritten, so fällt an dem Kontakt eine Spannung ab, die eine zeitliche Änderung der Phasendifferenz ϕ hervorruft. Diese Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Spannung U wird durch die zweite Josephson-Gleichung beschrieben:

$$\dot{\phi}(t) = \frac{2e}{\hbar} U(t). \quad (2.5)$$

Aus den beiden Josephson-Gleichungen Gl. 2.4 und Gl. 2.5 folgt, daß beim Anlegen einer Gleichspannung ein Wechselstrom fließt, wobei der Cooper-Paarstrom mit einer Frequenz $f = 2e/hU$ oszilliert. Diese Eigenschaft des Josephson-Kontaktes wird als „Wechselstrom-Josephson-Effekt“ bezeichnet. Die Wechselstromfrequenz liegt im Mikrowellenbereich.

Bei einer Spannung $U \geq (\Delta_1 + \Delta_2)/e$, wobei Δ_1 und Δ_2 den Energielücken der Supraleiter S_1 und S_2 entsprechen, werden Cooper-Paare aufgebrochen. Es tritt ein steil ansteigender Gleichstrom auf, der aus tunnelnden Quasiteilchen resultiert. Sind beide Supraleiter aus gleichem Material, so gilt $\Delta = \Delta_1 = \Delta_2$. Die Abhängigkeit des Gleichstroms von der Spannung am Kontakt ist in der Strom-Spannungs-Kennlinie eines Josephson-Tunnelkontakts in Abb. 2.8b zu sehen.

Bei einem Josephson-Kontakt mit einer normalleitenden Zwischenschicht wird die schwache Kopplung durch die Diffusion von Cooper-Paaren in den Normalleiter erzeugt. Dabei kommt es zum Überlapp der Wellenfunktionen in dem mittleren Bereich des Normalleiters. Dieser Effekt wird *Proximity-Effekt* genannt. Welcher Mechanismus die schwache Kopplung der Korngrenze bestimmt, ist ein wichtiges Thema der aktuellen Forschung. Es hat sich gezeigt, daß die meßbaren elektrischen Eigenschaften stark von der Korngrenzengeometrie abhängen (siehe Kap. 2.3.2).

RSJ-Modell

Die Dynamik eines Josephson-Kontakts kann in vielen Fällen durch das sogenannte **RSJ-Modell** (*resistively shunted junction*) beschrieben werden [48]. In diesem Modell wird der Josephson-Kontakt durch ein Ersatzschaltbild dargestellt, das in Abb. 2.9 zu sehen ist. Hierbei sind zum eigentlichen Josephson-Kontakt (J) noch parallel eine

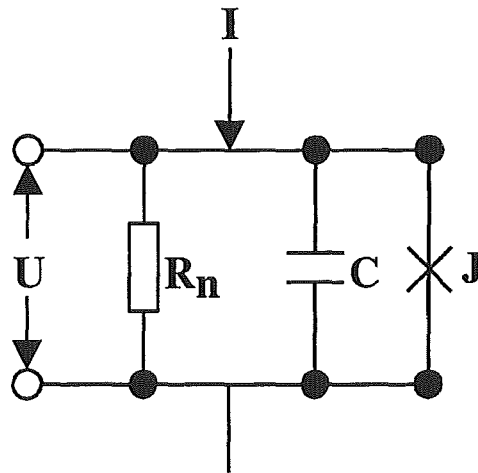


Abb. 2.9: Ersatzschaltbild eines realen Josephson-Kontakts nach dem RSJ-Modell. Neben dem Josephson-Kontakt (J) ist ein ohmscher Widerstand (R_n) sowie eine Kapazität (C) parallel geschaltet.

Kapazität C und ein ohmscher Widerstand R_n eingefügt. Nach diesem Modell setzt sich der Strom aus drei Komponenten zusammen:

$$I = I_J + I_R + I_B = I_c \sin \phi + \frac{U}{R_n} + C \dot{U} \quad (2.6)$$

mit dem Josephson-Strom I_J , dem dissipativen Anteil I_R und dem Blindstrom I_B [49].

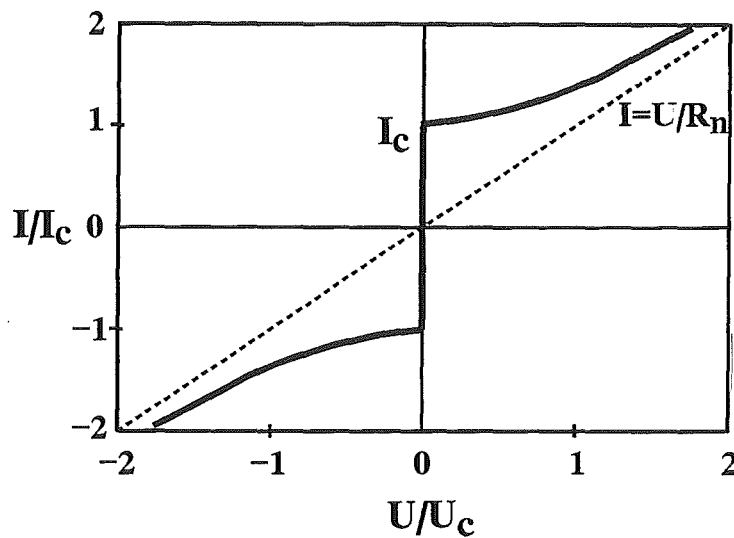


Abb. 2.10: Strom-Spannungskennlinie für einen Josephson-Kontakt nach dem RSJ-Modell. Bei Überschreitung des kritischen Stroms I_c tritt eine Spannung auf, deren Verlauf durch eine ohmsche Gerade mit $I = U/R_n$ angenähert werden kann.

Für den Grenzfall kleiner Kapazitäten ergibt sich eine theoretische I-U-Kennlinie, die in Abb. 2.10 abgebildet ist. Für große Ströme geht sie in eine ohmsche Gerade mit $I = U/R_n$ über. Die Spannung bleibt null, solange der Strom I den kritischen Strom I_c nicht überschritten hat. Dieser RSJ-artige Kennlinienverlauf wurde auch bei den Korngrenzenkontakten, die mit Hilfe von bikristallinen Substraten hergestellt wurden, beobachtet [3].

Das Produkt der kritischen Stromdichte I_c und des Normalwiderstands R_n wird als kritische Spannung U_c oder $I_c R_n$ -Produkt bezeichnet. Nach dem RSJ-Modell findet man insbesondere für $T=0$ K eine direkte Proportionalität zwischen dem Produkt $I_c R_n$ und der Energielücke Δ des Supraleiters [50]. Deswegen ist ein „guter“ Kontakt durch ein hohes Produkt $I_c R_n$ charakterisiert.

2.3.2 Korngrenzenstrukturen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Eine Korngrenze trennt Bereiche gleicher Kristallstruktur aber unterschiedlicher kristallographischer Orientierung. Sie kann durch die Angabe von Drehachse und Drehwinkel eindeutig beschrieben werden. In Abb. 2.11 sind die charakteristischen Rotationswinkel Θ , Φ und Ψ definiert. Bei einer Rotation um die $[001]$ -Achse wird der Drehwinkel durch Θ gegeben, während die Winkel Φ und Ψ die Rotation um die $[100]$ - bzw. $[010]$ -Achse wiedergeben. Korngrenzen, deren Korngrenzenhabitusebenen parallel zur Drehachse verlaufen, werden als *Kippkorngrenzen* bezeichnet, während solche mit Korngrenzebenen, die senkrecht zur Drehachse liegen, *Drehkorngrenzen* genannt werden [51]. Liegen die kristallographischen Richtungen in beiden angrenzenden Gittern spiegelbildlich zueinander mit der Korngrenze als Spiegelebene, so spricht man von einer *symmetrischen Kippkorngrenze*. Die beiden Kristallite enthalten eine Drehung um

den halben Drehwinkel (z.B. $\Theta/2$), aber mit unterschiedlichem Drehsinn bezüglich der Korngrenzebene. Alle anderen Kippkorngrenzen werden als *asymmetrisch* bezeichnet.

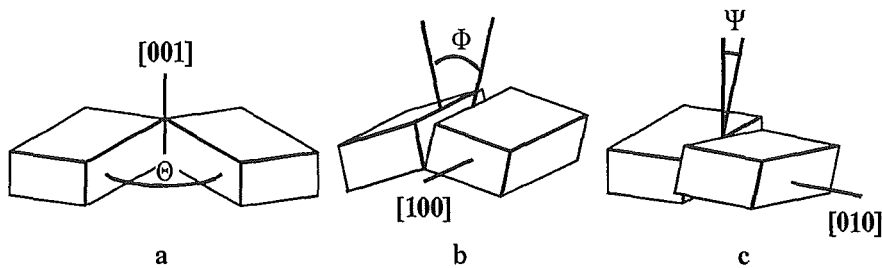


Abb. 2.11: Veranschaulichung der drei charakteristischen Rotationswinkel a) Θ , b) Φ und c) Ψ an einer Korngrenze. a) gibt eine [001]-Kippkorngrenze (*tilt boundary*) wieder, b) eine [100]-Kippkorngrenze und c) eine [010]-Drehkorngrenze (*twist boundary*).

Zur Herstellung von Josephson-Kontakten aus epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten werden eine oder mehrere Korngrenzen mit einer niedrigindizierten Drehachse erzeugt. Bei den drei wichtigsten Methoden werden Filme

- auf gestuften Substraten
- biepitaktisch
- auf bikristallinen Substraten

abgeschieden. Die Korngrenzenstrukturen, die hierbei entstehen, sind in Abb. 2.12 schematisch dargestellt. Die aus diesen Korngrenzenstrukturen entstehenden Josephson-Kontakte nennt man auch „Stufenkontakte“, „biepitaxiale“ bzw. „bikristalline“ Kontakte. Diese Korngrenzenkontakte unterscheiden sich aufgrund ihrer verschiedenen Struktur und Herstellungsmethoden in ihren elektrischen Eigenschaften.

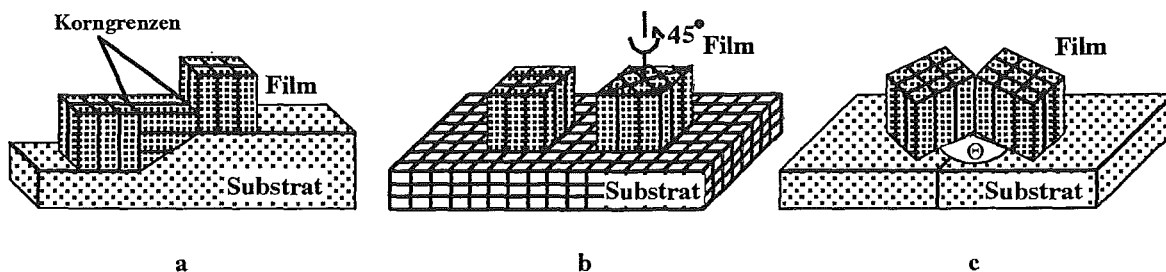


Abb. 2.12: Schematische Darstellung von Korngrenzenkontakten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. a) Stufenkontakt, b) biepitaxialer Kontakt und c) bikristalliner Kontakt.

Filme auf gestuften Substraten

Zur Herstellung von gestuften Substraten werden mit Hilfe eines Argon-Ionenstrahls Stufen in die Substrate (z.B. SrTiO_3 , LaAlO_3 oder NdGaO_3) geätzt. Bei der Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf diesen Substraten bilden sich zwei Korngrenzen, wenn der Neigungswinkel der Stufe größer als 45° ist [4, 52]. Hierbei wächst der Film an der Flanke der Stufe a -Achsen-orientiert auf. So entstehen an der Grenzfläche zwei Korngrenzen mit $\Phi = 90^\circ$, $\Theta = 0^\circ$ und $\Psi = 0^\circ$, wie in der schematischen Zeichnung in Abb. 2.12a zu sehen ist. Für den Fall, daß der Stufenwinkel kleiner als 45° beträgt, wird die Orientierung des Films nicht durch die Stufe beeinflusst, so daß der Film ohne Korngrenzen aufwächst [4, 52].

Die kritische Stromdichte über die Stufenkontakte kann über das Verhältnis Filmdicke zu Kantenhöhe und über den Neigungswinkel variiert werden [53]. Die Mikrostrukturuntersuchung von Korngrenzen hat gezeigt, daß sich die zwei Korngrenzen im Stufenkontakt in ihren mikrostrukturellen Eigenschaften, wie z.B. Habitusebene und Dichte der Defekte (z.B. Stapelfehler und Versetzungen) unterscheiden [4, 52, 54, 55]. Obwohl auf der Basis dieser Stufenkontakte die bisher rauschärmsten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -dc-SQUIDS hergestellt wurden [53, 56], ist die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften dieser Kontakte noch unbefriedigend. Für Stufenkontakte wurden $I_c R_n$ -Werte von ca. $30 \mu\text{V}$ – $500 \mu\text{V}$ bei 77 K und etwa zehnfach höhere Werte bei 4,2 K gemessen [56].

Biepitaxiale Filme

Der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilm kann auf MgO -Substraten Domänen mit unterschiedlicher Filmorientierung bilden. So können Domänen mit den folgenden Epitaxiebedingungen entstehen:

$$[100]_{\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7} \parallel [100]_{\text{MgO}} \quad (2.7)$$

$$[110]_{\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7} \parallel [100]_{\text{MgO}}. \quad (2.8)$$

An den Grenzflächen entstehen $[001]$ -Kippkorngrenzen mit $\Theta = 45^\circ$, $\Phi = 0^\circ$ und $\Psi = 0^\circ$. Dieses Verhalten ist in Abb. 2.12b schematisch dargestellt. Häufig wird eine CeO_2 -Schicht als Pufferschicht verwendet [57, 58], bei der der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film mit folgender Orientierung aufwächst:

$$[100]_{\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7} \parallel [110]_{\text{CeO}_2}. \quad (2.9)$$

Die Pufferschicht wird auf Teilbereiche des Substrats deponiert. Der Film wächst nun auf den mit CeO_2 bedeckten Bereichen nach (2.9) um 45° verdreht auf, während er auf dem unbeschichteten Substrat überwiegend nach (2.7) unverdreht aufwächst. An der Grenzlinie beider Bereiche bildet sich in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ eine 45° -Korngrenze aus.

Neuerdings können biepitaxiale Kontakte auch nach der sogenannten „grapho-epitaxialen“ Methode hergestellt werden. Hierbei nutzt man aus, daß CeO_2 auf MgO je nach Oberflächenbeschaffenheit die Wachstumsorientierung ändert [58, 59]. Ist die Substratoberfläche glatt, wächst CeO_2 mit

$$[110]_{\text{CeO}_2} \parallel [100]_{\text{MgO}} \quad (2.10)$$

auf, während sich bei einer rauhen Oberfläche (Oberflächenwelligkeit von ca. 5 nm) eine Orientierung mit

$$[100]_{\text{CeO}_2} \parallel [100]_{\text{MgO}} \quad (2.11)$$

einstellt. Da MgO ein starkes Inselwachstum zeigt, kann eine Oberflächenrauigkeit dieser Größenordnung durch Deposition eines epitaktischen MgO-Dünnsfilms erzielt werden. Wird ein MgO-Substrat, das nach einer guten Politur eine Oberflächenrauigkeit unter 0,5 nm enthält, nur zur Hälfte mit einem MgO-Film bedeckt, so kann man durch Aufdampfen mit CeO₂ bereits in der Pufferschicht eine 45°-Korngrenze erzeugen, die vom YBa₂Cu₃O₇-Dünnsfilm übernommen wird [59].

Biepitaxiale Kontakte besitzen typischerweise $I_c R_n$ -Produkte zwischen 10 μV und 1,0 mV und kritische Stromdichten zwischen 10^2 – 10^5 A/cm² [58] bei 4,2 K. Ein Vorteil der biepitaxialen Kontakte ist die frei wählbare Lage der Korngrenze.

Filme auf bikristallinen Substraten

Bei dieser Methode wird ein YBa₂Cu₃O₇-Film auf ein bikristallines Substrat abgeschieden. Zur Herstellung von Bikristallen wird das einkristalline Substrat zerteilt und unter bestimmten Misorientierungswinkeln Θ , Φ und Ψ (vgl. Abb. 2.11) wieder zusammengesetzt, so daß die Korngrenze entlang einer definierten Ebene verläuft [5, 60]. Beim Filmwachstum wird die Korngrenzengeometrie dem Film übertragen. Somit ist im Prinzip jeder beliebige Korngrenzenwinkel einstellbar, und die kritische Stromdichte kann durch die gezielte Einstellung des Winkels gesteuert werden. Ferner ist die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften, wie z.B. die kritische Stromdichte, im Vergleich zu den anderen Methoden höher. Die $I_c R_n$ -Werte von bikristallinen Kontakten liegen im Bereich von 0,2–8 mV bei 4,2 K [61].

Ein Nachteil ist jedoch, daß die Position der Korngrenze durch das Substrat festgelegt ist, so daß die Anordnung sowie die Anzahl der Kontakte streng vorgegeben ist. Mittlerweile sind Bikristalle aus SrTiO₃, MgO, YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid), Al₂O₃ und NdGaO₃ kommerziell erhältlich mit symmetrischen sowie mit asymmetrischen Korngrenzen. Eine detaillierte Darstellung der Bikristalle, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sowie zur Herstellung der Dünnsfilme auf den bikristallinen Substraten wird in Kap. 3.1.1 und Kap. 3.1.2 gegeben.

2.3.3 Elektrische Eigenschaften von Korngrenzen

Die erste winkelabhängige Messung der kritischen Stromdichte wurde von Dimos et al. [5] an [001]-Kippkorngrenzen durchgeführt, die durch Deposition von YBa₂Cu₃O₇ auf (001)-SrTiO₃-Bikristallen hergestellt wurden. Bei der [001]-Kippkorngrenze verlaufen die CuO₂-Ebenen beider Filmseiten parallel, und der Misorientierungswinkel wird durch die Rotation um die gleichgerichtete *c*-Achse, die parallel zur Substratoberflächennormale verläuft, bestimmt (siehe Abb. 2.11a). Die Messung zeigte, daß das Verhältnis (j_c/j_c^G) der kritischen Stromdichte über die Korngrenze j_c relativ zu der in den Körnern j_c^G für Kleinwinkelkorngrenzen ($\Theta < 15^\circ$) mit einer Proportionalität von $1/\Theta$ abnimmt [5]. Für größere Winkelwerte weist dieses Verhältnis einen Sättigungswert von 1/50 auf.

Die von Dimos et al. angegebene Abhängigkeit von j_c/j_c^G ist jedoch umstritten, da in das Verhältnis die kritische Stromdichte des umliegenden Filmes j_c^G miteingeht. Diese kann stark von der Qualität des Dünnsfilms und somit von Depositionsmethoden, Herstellungsparametern und der Sauerstoffnachbeladung des Films abhängig sein, während die j_c -Werte gleich bleiben können [3]. Nach Gross und Meyer [3] ist eine stetige Reduktion der kritischen Stromdichte über die Korngrenze mit der Misorientierung zu beobachten, wie sie in Abb. 2.13 abgebildet ist.

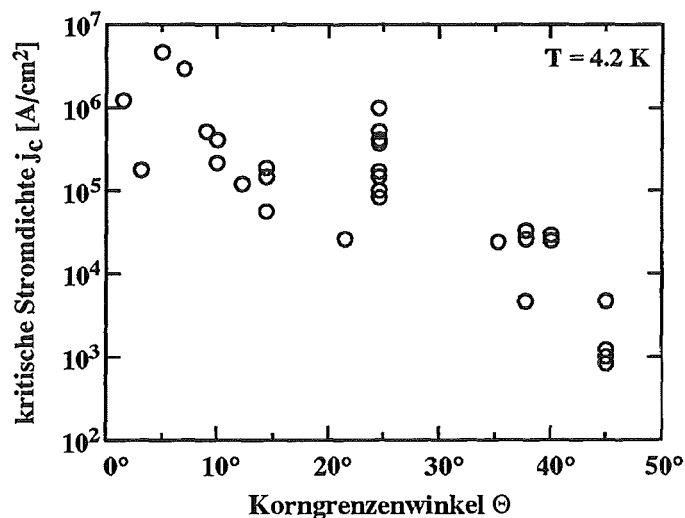


Abb. 2.13: Kritische Stromdichte j_c gemessen bei [001]-Kippkorngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilmen in Abhängigkeit des Misorientierungswinkels bei 4,2 K nach [3].

Andere Korngrenzengeometrien wie z.B. [100]-Kippkorngrenzen und [100]-Drehkorngrenzen (vgl. Abb. 2.11) wurden auch auf ihre Abhängigkeit der kritischen Stromdichte vom Korngrenzenwinkel untersucht [3, 60]. Auch für diese Korngrenzen nimmt j_c mit dem Misorientierungswinkel Θ ab, während die Winkel Φ und Ψ keinen vergleichbar großen Einfluß zeigen. Die Strom-Spannungs-Charakteristik, sowie die magnetische und thermische Abhängigkeit der kritischen Stromdichte sind für Korngrenzen mit gleichem Θ -Wert und unterschiedlichen Ψ - und Φ -Werten ähnlich.

Für die Reduktion von j_c mit Θ können Struktureigenschaften, wie z.B. der Verlauf der den Strom tragenden CuO_2 -Ebenen, Verspannungen und ein niedriger Sauerstoffgehalt an der Korngrenze, verantwortlich gemacht werden. Nach detaillierten Untersuchungen [3, 61, 62] wurde von Gross et al. für bikristalline Kontakte ein Korngrenzenmodell vorgeschlagen, in dem unmittelbar an der Korngrenze eine isolierende Schicht (I) existiert. Diese Schicht ist von einem schwach supraleitenden Bereich (S') umgeben, so daß ein Korngrenzenkontakt mit einer SS'IS'S-Struktur angenommen wird.

2.3.4 Theoretische Beschreibung der Korngrenzen

Die elektrischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ werden aufgrund der extrem kurzen Kohärenzlänge von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch die mikrostrukturellen Eigenschaften stark beeinflusst. Zur Interpretation von elektrischen Meßergebnissen ist eine mikrostrukturelle

Charakterisierung der Korngrenze erforderlich. Im folgenden Abschnitt der Arbeit sollen die kristallographischen Aspekte der Korngrenze erläutert werden.

In polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ konnte nachgewiesen werden, daß die dort gebildeten Kristallkörner bevorzugt eine bestimmte Misorientierung zum benachbarten Korn annehmen [6]. Die Orientierungsverteilung ist in Abb. 2.14 dargestellt. Dieses Verhal-

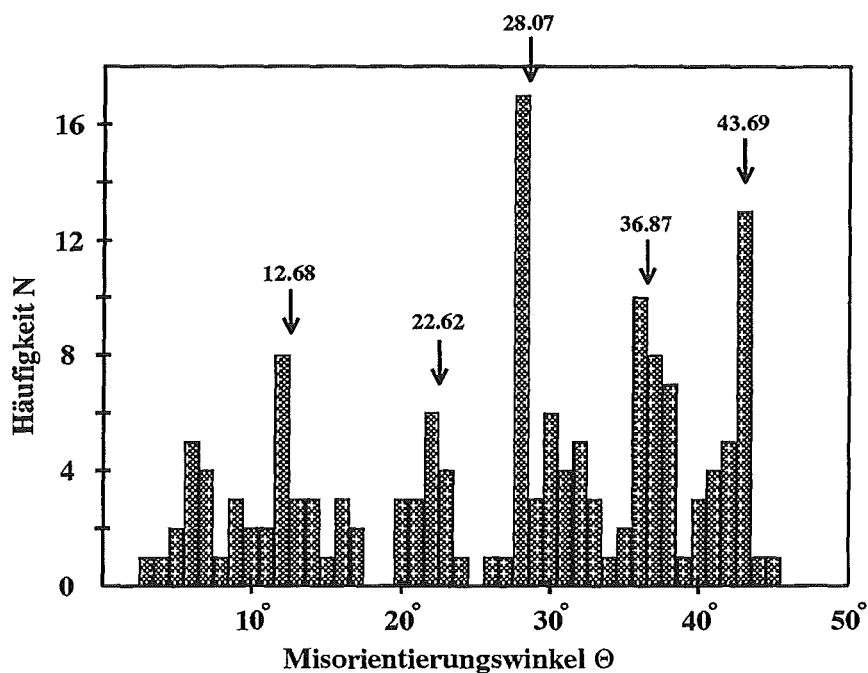


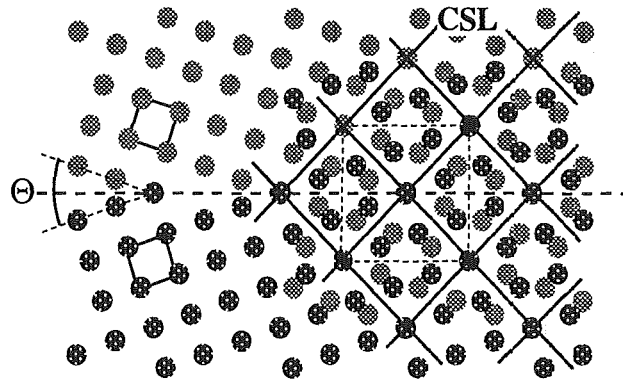
Abb. 2.14: Verteilung der Misorientierungswinkel Θ in polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach [6]. Die Korngrenzenwinkel, die für ein kubisches System nach dem CSL-Modell mit einem niedrigen Σ -Wert verbunden sind, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

ten ist dadurch zu erklären, daß es Korngrenzenwinkel gibt, die zu energetisch günstigen Atomanordnungen in der Grenzfläche führen. Die Untersuchungen an kubischen Materialien (wie z.B. Cu und Au) haben gezeigt, daß Minima der Korngrenzenenergie nur bei solcher Misorientierung existieren, wo ein Koinzidenzgitter erzeugt wird [63, 64, 65]. Da es zu diesem Thema eine Vielzahl von Theorien sowie Untersuchungen gibt, insbesondere im Bereich der Metalle, sollen hier kurz die wesentlichen Aspekte der theoretischen Behandlung von Korngrenzen erläutert werden.

Koinzidenz-Punkt-Gitter

Zur kristallographischen Beschreibung von Korngrenzenstrukturen hat es sich als nützlich erwiesen, ein Modell, bei dem die angrenzenden Gitter überlagert werden, zu betrachten. Da in dieser Arbeit [001]-Kippkorngrenzen (vgl. Abb. 2.11a) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ untersucht werden, soll hier eine theoretische Beschreibung von [001]-Kippkorngrenzen gegeben werden. Der Einfachheit halber werden nur kubische Kristallstrukturen diskutiert. In Abb. 2.15 sind zwei überlagerte Gitter (Gitter I und Gitter II) dargestellt,

Gitter I



Gitter II

Abb. 2.15: Koinzidenzgitter (CSL) und Struktur einer [001]-Kippkorngrenze mit einem Rotationswinkel von $36,8^\circ$ in einer kubischen Kristallstruktur. Dieser Korngrenzenwinkel entspricht einem $\Sigma 5$ -Koinzidenzgitter. Die gestrichelten Linien deuten das nächst größere Koinzidenzgitter an, das nach dem Volumenverhältnis einem Σ -Wert von 10 zugeordnet werden kann.

die um einen gemeinsamen Gitterpunkt, um einen Winkel Θ und um die gemeinsame [001]-Achse verdreht sind¹. Ein gemeinsamer Gitterpunkt, der in beiden Gittern eine verspannungsfreie Position einnimmt, wird als Gitter-Koinzidenzpunkt (*lattice coincidence site*) bezeichnet. Aufgrund der Periodizität der Gitter treten solche Gitter-Koinzidenzpunkte auch mit einem periodischen Abstand auf, der durch den Misorientierungswinkel bestimmt wird. Das Gitter, das durch die Koinzidenzpunkte aufgespannt wird, wird als **Koinzidenzgitter** (*coincidence site lattice CSL*) bezeichnet. Das Koinzidenzgitter eines quadratischen Gitters ist wieder quadratisch, seine Elementarzelle ist größer als die Elementarzelle des Kristallgitters. Als ein Maß für die Dichte der Koinzidenzpunkte bzw. für die Größe der Koinzidenzgitterzelle, wird die Größe Σ wie folgt definiert:

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der Elementarzelle des Koinzidenzgitters}}{\text{Volumen der Elementarzelle des Kristallgitters}} \quad (2.12)$$

Demnach besitzt die $36,8^\circ$ -Korngrenze einen Σ -Wert von 5. Dieser Wert kann so interpretiert werden, daß jeder fünfte Gitterpunkt einem Koinzidenzpunkt entspricht. In Tab. 2.1 sind einige Misorientierungswinkel mit dem zugehörigen Koinzidenz-Wert Σ für $\Sigma < 75$ zusammengestellt.

Für eine [001]-Kippkorngrenze in einem kubischen System kann der Σ -Wert vereinfacht durch

$$\Sigma^* = x^2 + y^2 \quad (2.13)$$

berechnet werden, wobei (x,y) die Koordinaten eines Koinzidenzpunktes sind. Durch die Wahl der Koordinaten (x,y) lassen sich beliebig viele Σ -Werte für einen Korngren-

¹Hierbei können die Gitterstrukturen entlang der [001]-Achse vernachlässigt werden, da Gitterpunkte bei einer Rotation um die [001]-Achse ihre z-Koordinaten nicht ändern.

Misorientierungswinkel Θ	Σ -Wert	Misorientierungswinkel Θ	Σ -Wert
10,39°	61	28,07°	17
12,68°	41	30,51°	65
14,25°	65	31,89°	53
16,26°	25	36,87°	5
18,92°	37	41,11°	73
22,62°	13	43,60°	29

Tabelle 2.1: Parameter Σ für Rotationswinkel Θ im kubischen Gitter mit $[001]$ -Drehachse für $\Sigma < 75$.

zenwinkel bilden. So kann man z.B. in der Abb. 2.1 ein neues CSL-Gitter definieren, das in der Mitte der Zelle einen Koinzidenzpunkt aufweist. Dieses Gitter ist in der Abb. 2.15 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Das neue CSL-Gitter besitzt einen Σ^* -Wert von 10. Da die Koinzidenz Σ für einen gegebenen Korngrenzenwinkel eine eindeutige Größe sein soll, wird sie als die kleinste Einheit definiert. Σ^* wird durch einen Parameter κ wie folgt zu einem kleinst möglichen Wert skaliert [66]:

$$\Sigma = \frac{1}{\kappa} \Sigma^* \quad \text{mit} \quad \kappa = \begin{cases} 2 & \text{für } \Sigma \text{ gerade} \\ 1 & \text{für } \Sigma \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (2.14)$$

Dieser Σ -Wert entspricht einem Korngrenzenwinkel von

$$\Theta = 2 \arctan \frac{y}{x}. \quad (2.15)$$

Für den Fall, daß die Koordinaten des Koinzidenzpunktes für beide Gitter unterschiedlich sind, gilt:

$$\Theta = \arctan \frac{y_1}{x_1} + \arctan \frac{y_2}{x_2}, \quad (2.16)$$

wobei (x_1, y_1) und (x_2, y_2) ausgehend von einem gemeinsamen Bezugspunkt den Koordinaten im Gitter I bzw. im Gitter II entsprechen.

Koinzidenzpunkte sind Atompositionen idealer Passung und sind mit einer geringen Energie verbunden. Wenn möglichst viele Koinzidenzpunkte gebildet werden, ist davon auszugehen, daß eine energetisch günstige Atomanordnung an der Korngrenze vorliegt. Je kleiner Σ ist, desto höher ist die Dichte der Koinzidenzpunkte, und somit ist die Korngrenzenstruktur besser geordnet. Daher kann ein niedriger Σ -Wert mit einer niedrigen Korngrenzenenergie korreliert werden [63, 66, 67, 68].

Die CSL-Theorie geht von der Koinzidenz zweier starrer Gitter aus und berücksichtigt keine Gitterrelaxation. Somit enthält das CSL-Modell nur für diskrete Korngrenzenwinkel einen niedrigen Σ -Wert. Bei einer minimalen Abweichung von der optimalen Misorientierungsbedingung wird die Koinzidenz zerstört.

Insbesondere besitzen Kleinwinkelkorngrenzen nach dem CSL-Modell hohe Σ -Werte und können als eine energetisch ungünstige Korngrenzenanordnung interpretiert

tiert werden (vgl. Tab. 2.1). Eine genauere Beschreibung von Kleinwinkelkorngrenzen gelingt mit Hilfe eines sogenannten *Versetzungsmodells*.

Versetzungsmodell

In Abb. 2.16 ist eine Kleinwinkelkorngrenze schematisch dargestellt, die aus Stufenversetzungen (mit Burgers-Vektor $\vec{b}$) mit einem Abstand D_v zusammengesetzt ist. Der Versetzungsabstand wird nach

$$\frac{|\vec{b}|}{D_v} = 2 \sin \frac{\Theta}{2} \approx \Theta \quad (2.17)$$

bestimmt und nimmt mit zunehmendem Winkel Θ ab. Das Versetzungsmodell behält

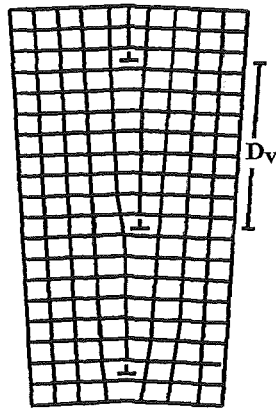


Abb. 2.16: Versetzungsstruktur einer symmetrischen [001]-Kleinwinkelkorngrenze mit Kippwinkel Θ in einem kubischen Kristall. D_v gibt den Abstand der Versetzungen an.

seine Gültigkeit bis etwa 15° . Bei größeren Drehwinkeln bleibt die gemessene Korngrenzenenergie, wie z.B. bei Korngrenzen in Blei und Zinn ermittelt wurde, im wesentlichen konstant, während nach dem Versetzungsmodell ein Abfall erwartet wird [51, 69, 70, 71]. Dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, daß sich die Versetzungen bei größeren Drehwinkeln überlappen und somit ihre Identität verlieren [51, 69]. Kleinwinkelkorngrenzen sind mit einer niedrigen Korngrenzenenergie verbunden, da nahezu alle Gitterpunkte bis auf die Atome in den Versetzungszentren Koinzidenzpunkte sind [51, 66, 69].

DSC-Gitter

Das **DSC-Gitter** (*displacement shift complete lattice*) ist das feinste Raster, das durch alle Koinzidenzpunkte und alle Gitterpunkte der beiden Kristallgitter verläuft (siehe Abb. 2.17) [63]. Somit sind sowohl die Translationsvektoren des CSL-Gitters als auch die der Kristallgitter Vektoren des DSC-Gitters. Bei einer Verschiebung um einen Vektor des DSC-Gitters wird die Art des Koinzidenzgitters erhalten, wie in Abb. 2.17 zu

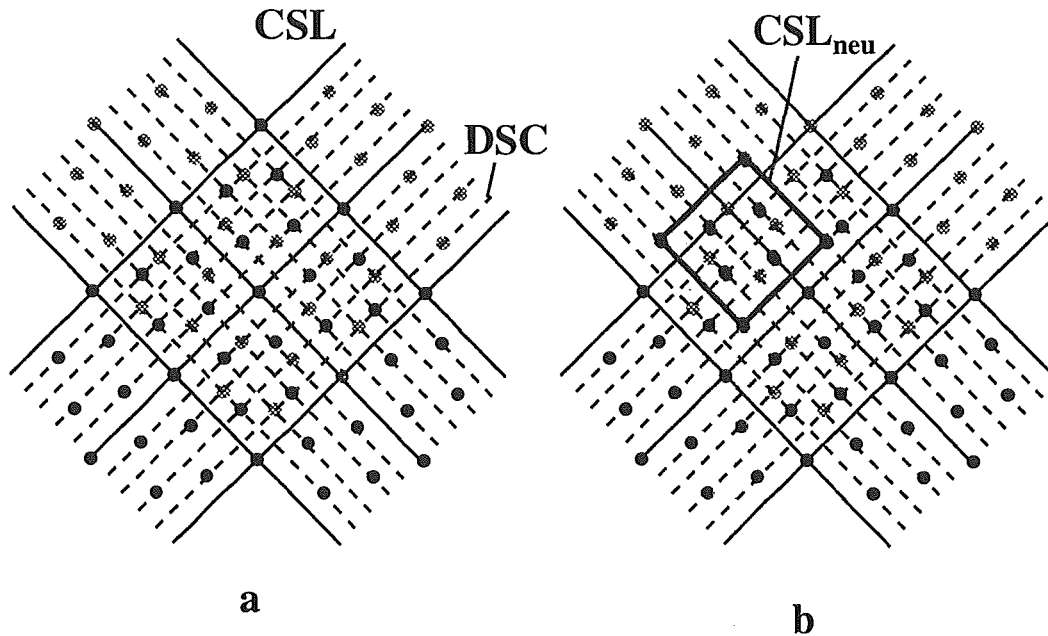


Abb. 2.17: a) CSL- und DSC-Gitter bei einer $36,8^\circ$ -Rotation um die $[001]$ -Achse im kubischen Gitter. b) Bei einer Verschiebung um einen DSC-Gittervektor bleibt die Koinzidenz erhalten.

sehen ist. Dies bedeutet, daß Versetzungen im DSC-Gitter zulässig sind. Versetzungen mit DSC-Gittervektoren als Burgers-Vektoren werden als **sekundäre Korngrenzenversetzungen** bezeichnet². Da die Versetzungsenergie mit dem Betrag des Burgers-Vektors quadratisch zunimmt, ist die Bildung einer sekundären Korngrenzenversetzung mit einem DSC-Basisvektor als Burgers-Vektor mit einem geringen Energieaufwand verbunden [66]. So können Korngrenzenversetzungen mit geringer zusätzlicher Energie kleine Abweichungen von der optimalen Misorientierung kompensieren, analog zu den Kleinwinkelkorngrenzen.

CCSL-Modell

Zur Untersuchung der Gitterkoinzidenz bei $[001]$ -Kippkorngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wird die Kristallstruktur in der ab -Ebene betrachtet, da bei einer Rotation um die $[001]$ -Achse eine vollständige Koinzidenz entlang der c -Achse vorliegt. Somit kann das oben genannte CSL-Modell für kubische Systeme auf $[001]$ -Kippkorngrenzen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ angewendet werden. Dies entspricht jedoch einer tetragonalen Näherung, d.h. der geringe Gitterparameterunterschied entlang der a - und b -Achse wird vernachlässigt. Um die Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mitzuberechnen, wird das sogenannte CCSL (*constrained coincidence site lattice*)-Modell verwendet.

Eine Korngrenze wird beim CSL-Modell durch eine Überlagerung zweier starrer idealer Gitter beschrieben. Im Realfall treten jedoch Abweichungen von diesen Gittern auf, wie z.B. durch Relaxation oder Versetzungen. Beim CCSL-Modell wird eine geringe Gitterfehlpassung und somit eine geringe Verspannung des Gitters für die Koinzidenz zugelassen [67, 72, 73].

²Sekundäre Korngrenzenversetzungen können nur in der Korngrenze auftreten, da ihre Burgersvektoren Basisvektoren des DSC-Gitters sind und keine Vektoren des Kristallgitters.

2.3.5 Mikrostrukturelle Eigenschaften von Korngrenzen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die Ergebnisse gegeben werden, die im Hinblick auf die mikrostrukturellen Eigenschaften der Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ von anderen Arbeitsgruppen erzielt worden sind. Eine detaillierte Untersuchung von Mikrostrukturen liegen bei zwei Typen von Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ vor, 90° -Korngrenzen [4, 52, 54, 55, 74, 75, 76, 77] und [001]-Kippkorngrenzen. Da [001]-Kippkorngrenzen Hauptthema dieser Arbeit sind, konzentriert sich der Überblick auf den Bereich der [001]-Kippkorngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Mit Hilfe der hochauflösenden Z-Kontrast-Elektronenmikroskopie [78, 79] konnte gezeigt werden, daß die Konzentration der Kationen über die Korngrenze hinweg unverändert bleibt. Diese Ergebnisse wurden mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie [80] und Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) [81, 82] bestätigt. Für Kleinwinkelkorngrenzen haben Chisholm et al. [83] die winkelabhängige Abnahme der kritischen Stromdichte auf die Korngrenzenversetzungen zurückgeführt, die unmittelbar an der Korngrenze Verspannungen hervorrufen (vgl. Kap. 2.3.4). Da der Abstand der Versetzungen D_v nach Gl. 2.17 proportional zu Θ zunimmt, wächst die Verspannung an der Korngrenze mit dem Winkel. Die Verspannung kann wiederum die Sauerstoffbeladung der Schicht stark beeinflussen und somit die elektrischen Eigenschaften verändern. Die kritische Stromdichte j_c über die Korngrenze wird nach diesem Modell wie folgt durch den Abstand der Versetzungskerne bestimmt:

$$j_c/j_c^G = \frac{D_v - 2r_m}{D_v}, \quad (2.18)$$

wobei r_m als ein Maß für die räumliche Verteilung des Spannungsfeldes an einer Versetzung gegeben ist. Mit Gl. 2.17 folgt

$$j_c/j_c^G = 1 - \frac{2r_m}{|\vec{b}|} \Theta. \quad (2.19)$$

Für Kleinwinkelkorngrenzen zeigt die Beschreibung eine gute Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen. Versetzungsnetzwerke, in denen die Versetzungen die Abstände D_v aufweisen, konnten in HREM-Aufnahmen von Kleinwinkelkorngrenzen beobachtet werden [60]. Für den Winkelbereich $\Theta > 15^\circ$, wo das Versetzungsmodell (vgl. Kap. 2.3.4) seine Gültigkeit verliert, zeigen Messungen ein von Gl. 2.19 abweichendes Verhalten.

Eine ausführliche Studie über den Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit des Misorientierungswinkels wurde von Zhu et al. [81] und Babcock et al. [82] mittels EELS an Korngrenzen in polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bzw. in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Bikristallen³ durchgeführt. Durch Messungen der Höhe der Sauerstoff-Absorptionskante konnten beide Gruppen nachweisen, daß an Großwinkelkorngrenzen ein Bereich mit geringerem Sauerstoffgehalt als in den umliegenden Filmbereichen existiert, während an Kleinwinkelkorngrenzen im wesentlichen ein homogener Sauerstoffgehalt zu finden ist. Ferner

³Die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Bikristalle sind nicht zu verwechseln mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf bikristallinen Substraten. Sie werden durch Sintern von zwei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristallen mit gewünschter Orientierung hergestellt.

konnte gezeigt werden, daß die Breite des sauerstoffarmen Bereichs entscheidend von der Sauerstoffbeladung der gesamten Probe abhängt. Nach Babcock et al. [82] beträgt sie bei Proben mit voller Beladung weniger als 10 nm und mit geringerer Beladung mehr als 10 nm. Suzuki et al. [84] haben mit Hilfe von HREM Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten untersucht, die auf MgO-Substraten aufgewachsen wurden. Nach dieser Untersuchung wird die Breite des verspannten Korngrenzenbereichs auf etwa 1 nm und die Breite der sauerstoffarmen Region auf ca. 2 nm geschätzt.

Gayle et al. [85] haben mit Hilfe der optischen Mikroskopie die Zwillingsstrukturen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ an der Korngrenze untersucht. Diese sind über die Korngrenze hinweg verbunden, mit Ausnahme von stark asymmetrischen Korngrenzen. Nach King et al. [73, 86] kann eine Korrelation der Zwillinge aus geometrischen Gründen nur an symmetrischen oder nahezu symmetrischen Korngrenzen auftreten. In Abb. 2.18 sind drei verschiedenen Korrelationstypen schematisch dargestellt. Wenn man eine Zwillingsdomäne als „Matrix“ bezeichnet, dann wird die Domäne mit vertauschter Achsenorientierung „Zwilling“ genannt. Diese Domänen sind in der Abbildung mit „M“ bzw. „Z“ gekennzeichnet. Trifft ein Zwilling eines Korns an der Korngrenze auf einen Zwilling des anderen Korns, wie es in Abb. 2.18b zu sehen ist, so spricht man von einer *normalen* Korrelation. Die Anordnung, bei der eine Matrix an der Korngrenze auf einen Zwilling trifft, wird dagegen als *Antikorrelation* bezeichnet. Wenn eine Korngrenze mit einer normalen Korrelation einen Misorientierungswinkel von Θ aufweist, so ist bei einer Antikorrelation ein Winkel von $90^\circ + \Theta$ zu finden.

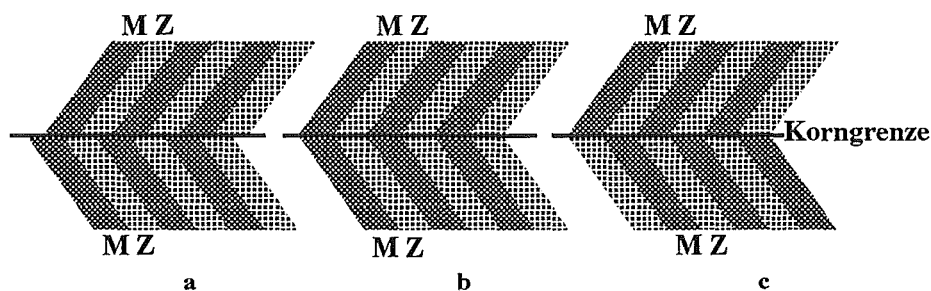


Abb. 2.18: Schematische Zeichnung der Formen der Zwillingskorrelation. Die Zwillingsdomänen mit und ohne vertauschter Achsenorientierung sind mit „M“ wie Matrix bzw. „Z“ wie Zwilling gekennzeichnet. Die Zwillinge können a) unkorreliert, b) normal korreliert oder c) antikorreliert sein.

TEM-Untersuchungen liegen hauptsächlich bei Korngrenzen in polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [87], in epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf MgO- [84, 88, 89] und YSZ-Substraten [89, 90, 91] vor. In diesen Arbeiten wurden insbesondere Interpretationen der Korngrenzenstrukturen in Hinblick auf das CCSL-Modell gegeben. Eine detaillierte Untersuchung von Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach dem CCSL-Modell wurde von Singh und King [72, 73] durchgeführt. Nach ihren Berechnungen hängt der Σ -Wert stark vom Verhältnis der a - und b -Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ab, so daß die Sauerstoffbeladung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ einen wesentlichen Einfluß auf die Korngrenzenenergie ausübt.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten

3.1.1 Herstellungstechnik

Zur Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten werden verschiedene Methoden eingesetzt [92]. Die wichtigsten sind:

- Sputterverfahren
- Laserverdampfung

Die in dieser Arbeit verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filme wurden mit Hilfe eines Sauerstoff-Hochdruckputterverfahrens [92, 93] und der Laserverdampfung [92, 94] hergestellt. Aus diesem Grund sollen diese zwei Depositionstechniken kurz vorgestellt werden.

Sputterverfahren

Beim Sputterverfahren wird die Sputterkammer mit einem Gasgemisch aus Argon und Sauerstoff gefüllt. Durch das Anlegen einer Gleichspannung von ca. 200–300 V zwischen dem Target (Kathode) und dem Substrat (Anode) kommt es zur Ausbildung einer Gasentladung. Um das Target herum entsteht ein Plasma, wobei die positiven Ionen des Plasmas durch den Potentialabfall auf das Target beschleunigt werden und die Targetatome herausschlagen („sputtern“) [74, 93, 95, 96]. Diese Teilchen diffundieren zum Substrat, das sich auf einem Probenheizer befindet, und scheiden sich dort ab.

Da sich Sauerstoffatome nicht nur positiv sondern auch negativ (O^- , O^{2-}) ionisieren lassen, können die Sauerstoffanionen zur Anode, also auf das Substrat hin beschleunigt werden und dort die bereits deponierte Filmschicht abtragen, ein Effekt, der als „Rückputtern“ bezeichnet wird. Dieser unerwünschte Effekt lässt sich durch verschiedene Modifikation des Sputterprozesses ausschalten, wie z.B. durch Anlegen eines Magnetfeldes (*Magnetronputtern*) [74, 95] oder eines hohen Sauerstoffgasdrucks (*Sauerstoff-Hochdruckputtern*) [20, 93].

Beim **Sauerstoff-Hochdruckputterverfahren** wird das Rückputtern durch den hohen Sauerstoffgasdruck von 3–4 mbar unterdrückt. Die freie Weglänge der negativ geladenen Sauerstoffionen wird somit extrem kurz, so daß diese nur im thermalisierten Zustand das Substrat erreichen. Die Abb. 3.1 zeigt den schematischen Aufbau einer Sauerstoff-Hochdruckputteranlage, die von Poppe et al. [93] entwickelt wurde. Hierbei befindet sich das Target auf einer wassergekühlten Cu-Kathode und wird mit

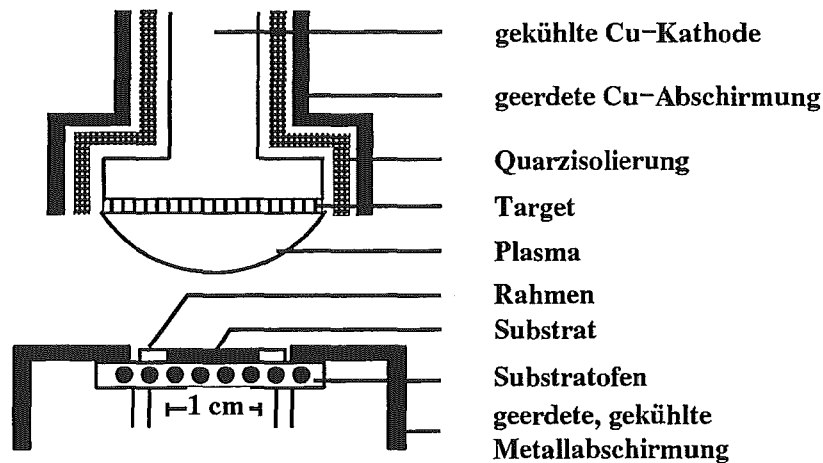


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau einer Sauerstoff-Hochdruckputteranlage.

Hilfe einer Quarzisolierung von der Cu-Abschirmung getrennt. Somit wird vermieden, daß bei dem hohen Sauerstoffdruck ein Plasma während des Sputtervorganges zwischen der Abschirmung und der Kathode gezündet wird. Der Sauerstoff wird von der Kathode her eingelassen und gleichzeitig unter dem Substratheizer wieder abgepumpt, so daß das Sputtern im konstanten Sauerstoffdurchfluß stattfindet. Zur Verbesserung der Schichtqualität wird ein Rahmen aus polykristallinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ verwendet, der während der Filmdeposition die Heizfläche neben dem Substrat abdeckt. Typische Heizertemperaturen während der Deposition liegen zwischen 600–880°C bei einer Wachstumsrate von 50–100 nm/h. Die Oberflächentemperatur des Substrats während der Deposition hängt neben der Heizertemperatur vom Druck, dem Sputterstrom und dem Abstand zwischen dem Target und dem Substrat ab. Sie liegt typischerweise ca. 100–150°C niedriger als die Heizertemperatur. Die Depositionsrate ist aufgrund des hohen Sauerstoffdrucks im Vergleich zu anderen Sputtermethoden sehr gering. Dies hat jedoch den Vorteil, daß durch das langsame Wachsen die Defektdichte kleiner ist.

Laserverdampfung

Die Laserverdampfung ist eine Depositionstechnik, die aufgrund ihrer großen Aufdampftrate sehr häufig und besonders für die anwendungsorientierte Herstellung von Dünnschichten angewendet wird. Hierbei wird ein hochenergetischer, gepulster Laserstrahl (Pulsdauer von ca. 40 ns) auf die Oberfläche des Targets fokussiert, so daß schlagartig Material vom Target, unter Bildung einer Plasma, abgetragen wird [94, 97, 98]. Ein beheiztes Substrat wird in dieser „Plasmawolke“ positioniert, und die Targetatome

scheiden sich dort ab. Bei dieser flexiblen Technik werden Dünnschichten bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-2} bis 10^{-1} mbar und einer Heiztemperatur von ca. $550\text{--}750^\circ\text{C}$ erzeugt. Der große Vorteil dieser Methode ist neben der Schnelligkeit, daß der Laserstrahl ein homogenes Abtragen des Targetmaterials ermöglicht. Ein Nachteil ist jedoch, daß auch kleine Flüssigkeitstropfen des Targetmaterials emittiert werden, die zu einer Bildung von typischerweise einigen Mikrometern großen Ausscheidungen, der sogenannten „Droplets“, auf dem Film führen können [92].

3.1.2 Substratmaterial

Für die Deposition von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten ist eine geeignete Wahl des Substratmaterials von enormer Wichtigkeit. So haben sich in den letzten Jahren die Oxidkristalle SrTiO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3 sowie MgO durchgesetzt. Diese Kristalle weisen eine Perowskitstruktur auf, wobei die ABO_3 Systeme eine kubische oder fast kubische Einheitszelle besitzen. In deren Mitte befindet sich ein B-Atom (Ti-, Al- oder Ga-Atom usw.) während die A-Atome (Sr-, La- und Nd-Atome usw.) die Ecken besetzen. Wie es in Abb. 3.2 dargestellt ist, wird jedes B-Atom von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. MgO besitzt dagegen eine kubische Struktur.

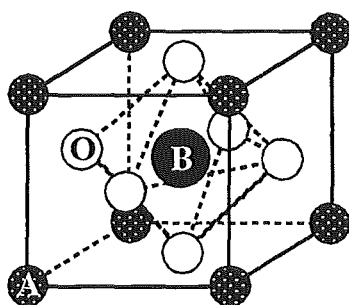


Abb. 3.2: Kristallstruktur von ABO_3 . Ein B-Atom ist von einem Oktaeder aus Sauerstoffatomen umgeben. An den Ecken der Zelle befinden sich die A-Atome.

Die Substrate müssen folgende Kriterien erfüllen, die für das Filmwachstum entscheidend sind:

- geringer Gitterparameterunterschied
Die Fehlpassung ist definiert als

$$\Delta d = \frac{d_{\text{YBCO}} - d_{\text{Substrat}}}{d_{\text{YBCO}}}, \quad (3.1)$$

wobei d_{YBCO} dem Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und d_{Substrat} dem Gitterparameter des Substrats entspricht. Nur eine geringe Fehlpassung ermöglicht ein homogenes epitaktisches Schichtwachstum.

- ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten
Unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten können insbesondere beim Abkühlprozeß zu Defekten wie Versetzungen oder Antiphasengrenzen oder sogar zu Rissen führen.

- chemische Beständigkeit während des Depositionsvorgangs

Eine geringe Reaktionsbereitschaft des Substratmaterials ist ebenfalls von Bedeutung, da $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch eindiffundierende Substratatome, welche Gitterplätze von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ einnehmen, strukturell aber auch in seinen elektrischen Eigenschaften verändert werden kann. Als Beispiel sei Silizium erwähnt, welches zum einen eine schnell oxidierende Oberfläche besitzt, und zum anderen mit Barium und Kupfer sehr leicht reagiert und eine isolierende Schicht zurückläßt.

Ferner sollten die Substrate keine Unebenheiten aufweisen, da das Wachstumsverhalten, wie bereits im Kap. 2.2 erwähnt, entscheidend durch die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats beeinflußt werden kann. Stufen, Löcher, Mikrorisse oder Ausscheidungen im Oberflächenbereich können Versetzungen, Stapelfehler, Antiphasengrenzen im Film oder sogar polykristallines Wachstum verursachen. Für den Einsatz der Dünnschichten in der Mikrowellentechnik spielt ein möglichst geringer Wert der Dielektrizitätskonstante ϵ eine wichtige Rolle. In Tab. 3.1 sind die Gitterparameter mit Fehlpassung zum Film, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie die Dielektrizitätskonstanten der oben aufgeführten Substratmaterialien aufgelistet.

Substrat	d_{Substrat} nm	$\Delta d_a, \Delta d_b$ %	$\alpha/10^6$ K	ϵ	Ref.
SrTiO_3	0,3905	2, 0,7	10,8	2200	[99, 100, 101]
MgO	0,42	9,2, 8,0	13,8	9,6	[101]
LaAlO_3	0,379	0,9, 2,2	9	24	[101]
NdGaO_3	0,384, 0,389	0,5, 0,3	11	20-25	[101, 102, 103]

Tabelle 3.1: Substratmaterialien mit ihren Gitterparametern d_{Substrat} , Fehlpassung Δd_a bzw. Δd_b relativ zur a - und b -Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Ausdehnungskoeffizienten α und Dielektrizitätskonstante ϵ .

MgO besitzt im Vergleich zu den anderen Substraten eine relativ große Fehlpassung zum Film, so daß der auf diesem Substrat aufgewachsene Film zur Bildung von Domänen neigt, die relativ zueinander um 45° verdreht sind (vgl. Abschnitt 2.3.2). Durch eine Hochtemperaturbehandlung der Substrate konnte allerdings eine solche Domänenbildung unterdrückt werden [104].

LaAlO₃ zeigt nur eine geringe Fehlpassung zum Film und ermöglicht somit ein homogenes epitaktisches Schichtwachstum. Dieses Substratmaterial besitzt jedoch die Eigenschaft in Abständen von einigen Mikro- bis Nanometern verkippte Zwillinge zu bilden, wodurch eine raue Oberflächenstruktur mit atomaren Stufen entstehen kann.

NdGaO₃ besitzt mit seiner orthorhombischen Struktur die geringste Gitterfehlpassung zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im Vergleich zu den anderen Substratmaterialien. Zwar durchläuft dieses Material einen Phasenübergang, aber erst bei höheren Temperaturen als die, die bei dem Depositionsprozess auftreten, oder unter Druck. Die orthorhombische Struktur bietet fernerhin die Möglichkeit, daß der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film mit geringerer Dichte an Zwillingen aufwächst [102].

SrTiO₃ ist heute das am häufigsten benutzte Substratmaterial, da es bei Raumtemperatur unverzwilligt vorliegt und wegen seiner geringen Gitterparameterfehlpassung zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film ein epitaktisches Wachstum mit geringer Defektdichte

ermöglicht. Außerdem ist es kostengünstiger als LaAlO_3 und NdGaO_3 . SrTiO_3 besitzt aber eine temperaturabhängige hohe Dielektrizitätskonstante ϵ , was eine Anwendung der darauf abgeschiedenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht im Bereich der Hochfrequenztechnik stark einschränkt.

Bikristallines SrTiO_3

Die in dieser Arbeit verwendeten bikristallinen Substrate aus SrTiO_3 wurden von der Firma Wako Bussan Co. Ltd. Japan hergestellt. Dabei wurden zwei SrTiO_3 -Einkristalle entweder bei 1450°C bei hohem Druck zusammengepreßt oder bei 1650°C gesintert [60]. In dieser Arbeit wurden nur Bikristalle verwendet, die eine symmetrische Korngrenze enthalten. Dabei wird der Misorientierungswinkel Θ , wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, durch den Rotationswinkel um die für die beiden Körner gemeinsame Kippachse, die parallel zur Bikristalloberflächennormale steht, bestimmt.

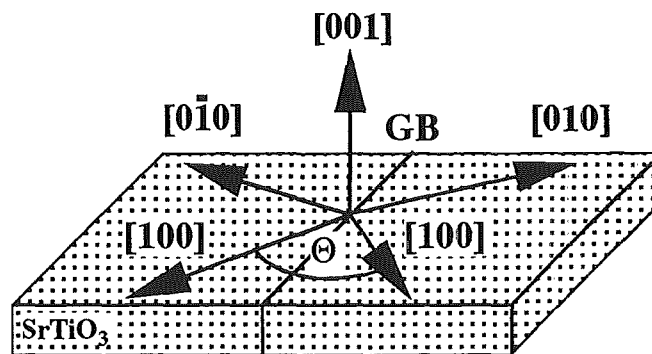


Abb. 3.3: Schematische Zeichnung der (001)-orientierten Bikristalle. Die Korngrenze verläuft symmetrisch mit einem Misorientierungswinkel Θ .

3.2 Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung müssen die Proben dem Probenhalter von ca. 3 mm Durchmesser angepaßt werden und so dünne Bereiche aufweisen, daß sie mit Elektronen durchstrahlbar sind. Die TEM-Probenpräparation der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten, insbesondere die Querschnittspräparation, ist sehr mühsam und zeitaufwendig, da sich das Film- und das Substratmaterial in ihren mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Härte und Sprödigkeit, stark unterscheiden. Außerdem ist während der Präparation jede Berührung der Filmschicht mit Wasser zu vermeiden, da Ba-Atome in Verbindung mit den Wassermolekülen und den CO_2 -Molekülen BaCO_3 bilden und somit die supraleitende Eigenschaft von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zerstören. Aus diesem Grund wurde immer dann, wenn eine Flüssigkeit gebraucht wurde, Ethanol verwendet.

Für diese Arbeit wurden in erster Linie Rückdünnungsproben hergestellt, um den Korngrenzenverlauf in der Filmebene zu untersuchen. Für die Grenzflächenanalyse,

sowie Wachstumsstudien, war die Querschnittspräparation notwendig. Die Präparationsschritte der 10 mm x 10 mm großen Proben sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Für die **Rückdünnungspräparation** werden mit einem Ultraschallbohrer kreisförmige Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 3 mm aus der Probe herausgestanzt. Bei den bikristallinen Proben verläuft die Korngrenze genau durch die Mitte der zylinderförmigen Proben. Diese werden von der Substratseite auf SiC-Schleifpapier der Körnung p800, p1200 und p4000 auf eine Restdicke von ca. 100–120 μm abgeschliffen. Anschließend wird in die Mitte der Proben eine konkave Mulde mit einem rotierenden Schleifrad vom 10 mm Durchmesser, dem sogenannten „Dimpler“, eingearbeitet. Dabei sollte die Restdicke in der Probenmitte weniger als 10 μm betragen. Danach erfolgt eine Politur mit 1 μm und schließlich mit 1/4 μm Diamant-Paste, so daß die Proben im Lichtmikroskop keine Kratzer aufweisen. Zuletzt werden die Proben in der Ionendünnungsanlage (Gatan) auf einem rotierbaren Halter befestigt und Ar^+ -Ionen bei einer Spannung von 5 kV, mit 1 mA StromEinstellung und 18° Winkeleinstellung von der Substratseite gesputtert, bis in der Mitte der Probe ein Loch entsteht. Ein Halter mit zwei gegenüberliegenden „Stoppfern“ wird verwendet, damit der Ar^+ -Ionenstrahl nicht parallel zur Korngrenze verlaufen kann. Anschließend werden die Proben bei 5 kV und 0,7 mA unter 12° und schließlich bei 4 kV und 0,7 mA unter 9° nachgedünnt, so daß sich der mit Elektronen durchstrahlbare Bereich vergrößert. Vor der TEM-Untersuchung werden diese Proben ca. 2 Minuten von der Filmseite gedünnt, um mögliche Verunreinigungen auf der Filmoberfläche aufgrund der Präparation zu beseitigen. Der Probenhalter wird während des Dünnens mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eine thermisch bedingte Schädigung der Proben zu vermeiden. Der Dünnvorgang mit Ar^+ -Ionen sollte möglichst kurz sein, da durch einen langzeitigen Beschuß amorphe Bereiche in der Probe entstehen können. Insbesondere können Korngrenzen und Grenzflächen beim Dünnen stark angegriffen werden. Aus diesem Grund ist ein sorgfältiger mechanischer Schleifvorgang mit Hilfe des Dimplers erforderlich, damit die Probe vor dem Dünnen durch Ionenbeschuß eine möglichst geringe Probendicke aufweist. Der Dünnvorgang sollte bei Proben mit einer Korngrenze maximal zwei Stunden dauern.

Für die **Querschnittspräparation** wurden die Proben mit einer Diamantsäge (Accutom, Sägeblattdicke von 0,15 mm) in Probenstücke mit der Größe von 1 mm x 2,2 mm geschnitten. Zwei solche Probenstücke wurden mit einem Zweikomponentenkleber (Araldit) mit der Schichtseite aufeinander geklebt und im Ofen bei 120°C für ca. 30 min. ausgehärtet. Dabei sollte die Kleberschicht zwischen den Proben so dünn wie möglich sein, da das Substratmaterial im allgemeinen viel härter als der Film oder der Kleber ist. Die geklebte Stelle kann somit beim Schleif- oder Dünnvorgang viel stärker angegriffen werden. Anschließend wurden die Proben in einen Tropfen Araldit-Kleber eingebettet, so daß sich die geklebten Schichtseiten in der Mitte des Tropfens befinden. Der Kleber wurde bei etwa 120°C eine Stunde lang gehärtet. Dieser Schritt ist notwendig, damit die empfindliche Probe vor dem Zerbrechen entlang der Grenzfläche geschützt wird und beim Schleifvorgang besseren Halt findet. Diese Proben wurden dann vorsichtig mit der Hand auf SiC-Schleifpapier auf eine Restdicke von ca. 500 μm abgeschliffen, wobei hauptsächlich Schleifpapier mit der Körnung p1200 verwendet wurde. Die Schleifbewegung muß bei der Querschnittspräparation immer parallel zu den Filmschichten verlaufen und sehr vorsichtig ausgeführt werden, damit die Schicht nicht beschädigt wird. Nach dem Polieren mit der 1/4 μm Diamant-Paste muß die Klebestelle als eine scharfe Linie zu erkennen sein. Nun wurde die Probe umgedreht

Querschnittpräparation

Aufsichtspräparation

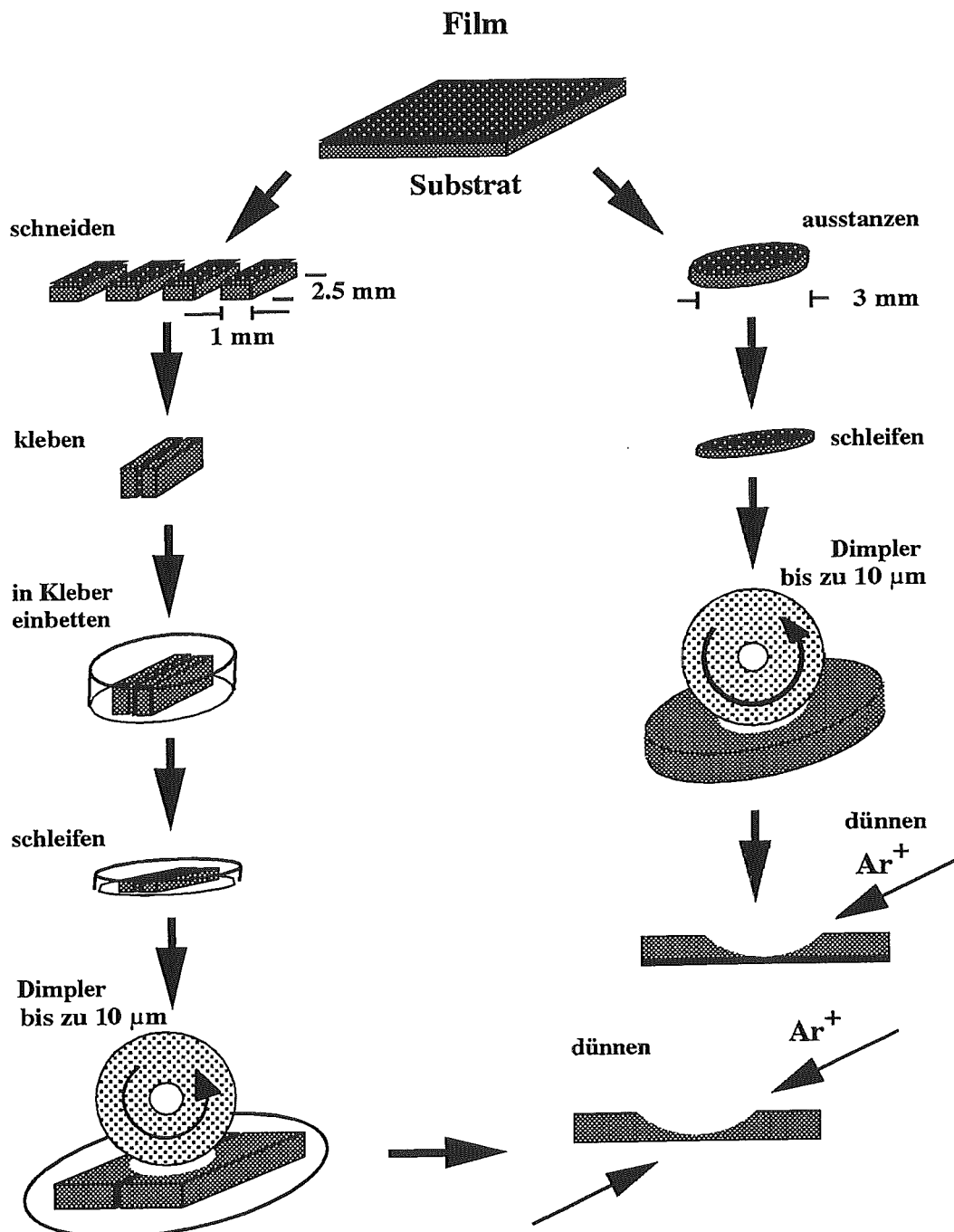


Abb. 3.4: Probenpräparationsmethoden von YBa₂Cu₃O₇ für die Elektronenmikroskopie.

und von der unpolierten Seite bis auf eine Dicke von ca. 100 μm abgeschliffen. Anschließend wurde, wie bei der Rückdünnung, mit einem Schleifrad eine Vertiefung in der Mitte der Probe präpariert, an der nur noch eine Probendicke von etwa 10 μm übrigbleiben sollte. Die Probe wurde analog zur Rückdünnungspräparation kratzerfrei poliert und in der Ionendünnungsanlage mit zwei Kanonen bei 5 kV, 1 mA und 18° gedünnt. Für die Nachdünnung wurden 3 kV, 1 mA und 12° sowie zuletzt 9° gewählt.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an drei Mikroskopen vom Typ JEOL 2000 EX, JEOL 4000 EX und Philips CM 20 FEG durchgeführt. Die JEOL-Geräte sind mit einer Lanthanhexaborid(LaB_6)-Kathode ausgestattet und wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV bzw. 400 kV betrieben. Die Punktauflösung im Scherzerfokus beträgt für das JEOL 4000 EX Mikroskop 0,17 nm. Das Philips-Mikroskop enthält eine Feldemissionsquelle, d.h. die Emission der Elektronen erfolgt über eine nahezu punktförmige Kathodenspitze durch kalte Feldemission. Die Betriebsspannung beträgt 200 kV. Eine ausführliche Erläuterung zur Funktionsweise eines Transmissionselektronenmikroskops ist in der Literatur [105, 106] zu finden.

Für die Untersuchung der Proben wurden drei elektronenmikroskopische Methoden angewendet:

1. konventionelle TEM
2. analytische TEM
3. hochauflösende TEM.

Charakterisierung durch konventionelle Elektronenmikroskopie

Da die **konventionelle TEM** eine Analyse über einen großen Probenbereich ermöglicht, wird sie zur allgemeinen Charakterisierung der Proben durchgeführt. So konnte in dieser Arbeit der Korngrenzenverlauf über mehrere Mikrometer untersucht werden. Bei der konventionellen TEM unterscheidet man zwischen *Beugungskontrast* und *Absorptionskontrast*. Beugungskontrast entsteht aufgrund des Bragg'schen Beugungsgesetzes, so daß z.B. Kristalldefekte durch die lokalen Störungen im Gitter einen Kontrastunterschied hervorrufen können [105, 106]. Solche Analysen werden häufig unter Zweistrahlbedingungen im Hellfeldmodus durchgeführt. Hierbei wird die Probe im Mikroskop soweit verkippt, bis neben dem transmittierten Strahl nur noch ein gebeugter Reflex die Bragg-Bedingung erfüllt. Die Abbildung wird mit dem transmittierten Strahl durchgeführt, während der angeregte Bragg-Reflex durch die Objektiveblende ausgeblendet wird. Absorptionskontraste treten auf, wenn in der Probe ein Dickenunterschied vorliegt (z.B. Hohlraum), so daß der Elektronenstrahl beim Durchgang der Probe verschieden absorbiert wird.

Mit Hilfe der konventionellen Mikroskopie lassen sich folgende Untersuchungen durchführen:

- Defektanalyse
Versetzungen in dem ultra-dünnem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film (siehe Kap. 4.1) werden auf ihre Abstände untersucht. Da diese Versetzungen aufgrund der Fehlpassung zwischen Film und Substrat entstehen, lassen sich aus den Abständen Informationen über das Filmwachstum und die Relaxation gewinnen. Ferner werden Ausscheidungen auf ihre bevorzugte Lage und auf ihre Dichte untersucht.
- Korngrenzenverlauf
Der Verlauf der Filmkorngrenzen kann besser lokalisiert werden, wenn man die Probe so kippt, daß nur ein Korn die Bragg-Bedingung erfüllt (vgl. Kap. 5). Durch weitere Kippexperimente kann der Korngrenzenverlauf entlang der $[001]$ -Richtung untersucht werden.
- Moiré-Effekt
Liegen zwei Kristallgitter übereinander, so kann die Überlagerung ein *Moiré-Gitter* erzeugen. Wenn die beiden Gitter parallel zueinander liegen und leicht unterschiedliche Netzebenenabstände d_1 und d_2 (vgl. Abb. 3.5) aufweisen, so bildet sich ein Parallel-Moiré mit dem Linienabstand

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2} \quad \text{mit} \quad d_1 > d_2 \quad [107]. \quad (3.2)$$

Für SrTiO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ergeben sich Abstände von 20 nm und 60 nm entlang der a - bzw. b -Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, wenn man von einer maximalen Sauerstoff-

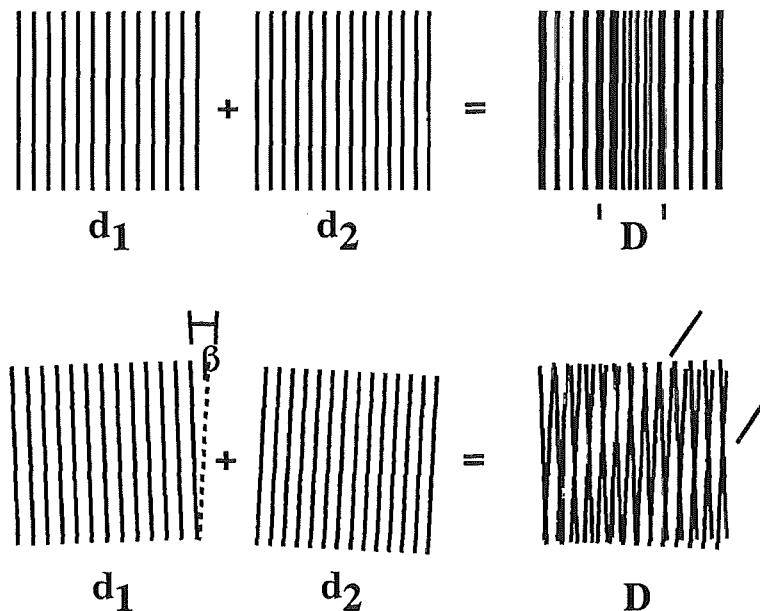


Abb. 3.5: Durch die Überlagerung von zwei Gittern mit verschiedenen Gitterparametern d_1 und d_2 entstehen Parallel-Moirémuster mit einem Abstand D . Bei einer zusätzlichen Verdrehung um den Winkel β der überlagerten Gitter ergibt sich ein Rotations-Moirémuster.

beladung der Schicht ausgeht. Analog kann bei Ausscheidungen der Gitterebenenabstand durch Ausmessen der Moiré-Streifenabstände ermittelt werden. Ein Rotations-Moirémuster entsteht, wenn beide Gitter um einen kleinen Winkel β verdreht sind. Wenn beide Gitter den gleichen Gitterparameter besitzen, ergibt sich der Abstand D der Rotations-Moirémuster aus

$$D = \frac{d}{\beta} \quad \text{mit} \quad d = d_1 = d_2. \quad (3.3)$$

Für $d_1 \neq d_2$ gilt:

$$D = \frac{d_1 d_2}{((d_1 - d_2)^2 + d_1 d_2 \beta^2)^{1/2}} \quad [107]. \quad (3.4)$$

Charakterisierung durch analytische Elektronenmikroskopie

Bei der Transmission der Elektronen durch die Probe treten außer den elastischen auch inelastische Streuprozesse auf. Einer der daraus resultierenden Sekundärprozesse ist die Anregung von Röntgenstrahlung. Die Elektronen können ein Elektron aus dem Atom der Probe herausschlagen, so daß die Lücke durch ein Elektron von einer höheren Schale gefüllt wird. Hierbei wird eine charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben, deren Energie der Differenz der Ionisierungsenergien der beiden beteiligten Schalen entspricht. Diese Strahlung kann mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDX) detektiert werden, und somit die chemische Zusammensetzung der Probe, insbesondere die der Ausscheidungen, untersucht werden. Bei dieser Arbeit wurde ein Detektor der Firma EDAX am Philips CM20 verwendet.

Strukturelle Charakterisierung durch hochauflösende Elektronenmikroskopie

Für die **hochauflösende TEM** ist ein sehr dünner Probenbereich (< 10 nm) erforderlich. Somit kann nur ein sehr kleiner Teil der Probe, jedoch ihre Struktur bis in den Nanometerbereich, analysiert werden. Diese Proben absorbieren die Elektronen praktisch nicht, verursachen jedoch aufgrund ihrer Struktur eine Phasenverschiebung der Elektronenwellen. Der Bildkontrast wird durch die Phasendifferenz erzeugt und wird als *Phasenkontrast* bezeichnet [105, 108, 109].

Die Entstehung des Phasenkontrastes soll kurz erklärt werden, ihre schematische Darstellung ist in Abb. 3.6 zu sehen. Die Elektronen werden beim Durchgang der Probe an der Objektstruktur gebeugt. Bei der Beugung findet eine Fourieranalyse statt, d.h. die Objektstruktur wird in eine Folge von Sinuswellen mit variabler Wellenlänge und Phase zerlegt. Diese Wellenlänge beschreibt die räumliche Objektstruktur und wird als Raumwellenlänge L bezeichnet. Die inverse Raumwellenlänge wird Raumfrequenz q genannt. Für jede Objektwellenlänge L treten neben dem transmittierten Strahl zwei symmetrisch zum Nullstrahl abgebeugte Strahlen auf. Der Einfachheit halber soll ein ideales, sogenanntes schwaches Phasenobjekt als Probe angenommen werden. Bei einem idealen schwachen Phasenobjekt ist die Amplitude der abgebeugten Welle klein,

und die Phase ist gegenüber dem Nullstrahl um $\pi/2$ phasenverschoben. Der Beugungswinkel α wird bestimmt durch die Elektronenwellenlänge λ und der Raumwellenlänge L mit der Beziehung:

$$\sin \alpha = \lambda / L = \lambda q \quad (3.5)$$

Demnach wird der Beugungswinkel um so größer, je kleiner die Raumwellenlänge ist bzw. je kleiner die Objektdetails sind.

Durch die Objektivlinse werden die unter dem gleichen Beugungswinkel abgebeugten Strahlen zu einem Beugungspunkt zusammengebündelt. Aus den Beugungspunk-

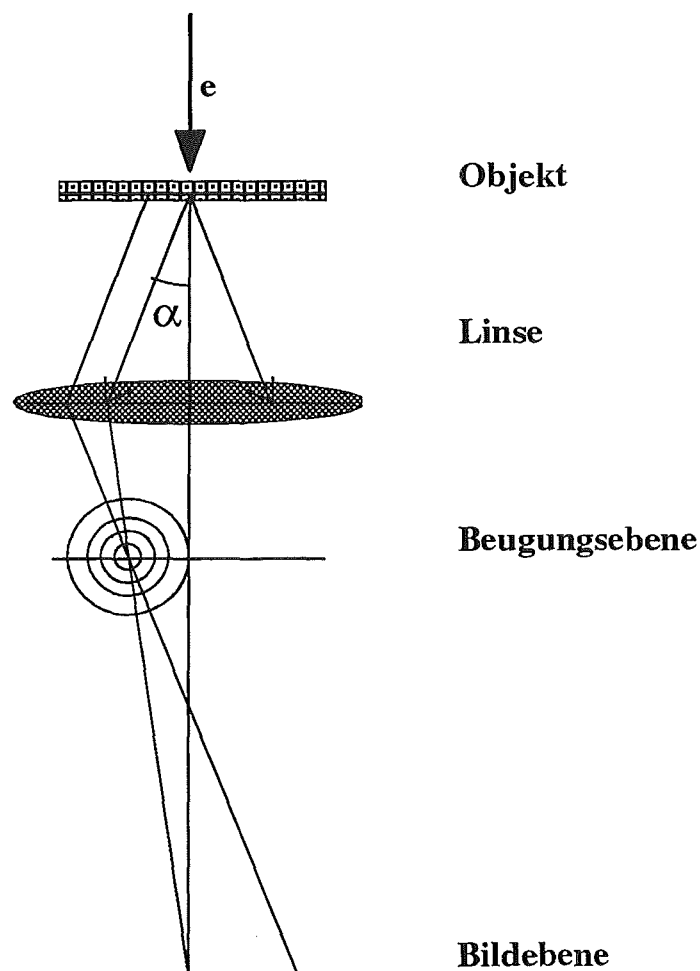


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Bildentstehung durch Phasenkontrast. Elektronen (e) werden an der Objektstruktur gebeugt. Für jede Objektwellenlänge treten jeweils zwei abgebeugte Strahlen unter dem Beugungswinkel α auf. Die von verschiedenen Probenorten ausgehenden Strahlen werden in der Brennebene zum Beugungsbild vereinigt. Jeder Beugungspunkt wirkt als Punktquelle. Die Interferenz der Kugelwellen führt in der Bildebene zum vergrößerten Bild.

ten gehen Kugelwellen hervor, die miteinander interferieren und das Abbild des Objektes erzeugen. Dies entspricht einer Fouriersynthese. Die Bildintensität ist gleich dem Betragsquadrat der Austrittswellenfunktion. Sie wird durch die Intensitäten der transmittierten und der gebeugten Welle und durch einen zusätzlichen Mischterm bestimmt. Der letztere ergibt sich zu Null, da die Phasenverschiebung $\pi/2$ beträgt. Da die Bildintensität der gebeugten Welle im Vergleich zur transmittierten Welle vernachlässigbar klein ist, wird der Gesamtkontrast nur durch die Intensität der transmittierten Welle gegeben und erzeugt somit keinen Kontrast. Um einen Bildkontrast zu erhalten, muß eine zusätzliche Phasenverschiebung erzeugt werden.

Zwei wesentliche Faktoren beeinflussen diese Phasenverschiebung: *Defokussierung* und *Linsenfehler*. Unter Defokussierung Δf versteht man eine Veränderung der Linsenbrennweite durch entsprechende Variation des Linsenstromes. Linsenfehler sind aufgrund der sphärischen Konstruktion der Objektivlinse unvermeidbar. Der Öffnungsfehler C_s bewirkt, daß die Objektivlinse am Randbereich im Vergleich zum Mittelbereich eine kürzere Brennweite besitzt. So werden die Strahlen, die unter einem großen Winkel von der Probe austreten, stärker gebeugt als achsennahe Strahlen. Dadurch entstehen in der Beugungsebene keine Punkte, sondern Scheiben.

Der zusätzliche Phasenfaktor $\chi(q)$, der aus den oben genannten Faktoren bestimmt wird, setzt sich wie folgt zusammen:

$$\chi(q) = \pi/2(C_s \lambda^3 q^4 - 2\Delta f \lambda q^2). \quad (3.6)$$

Demnach steigt die Phasenverschiebung beim Defokussieren mit q^2 und durch den Öffnungsfehler mit q^4 an. Nach Gl. 3.5 und Gl. 3.6 erfahren die gebeugten Wellen, die eine kleine Raumwellenlänge haben und Information über feine Objektstrukturen tragen, eine größere Phasenverschiebung als Wellen mit größerer Raumwellenlänge. Aus diesem Grund können bei der Elektronenmikroskopie im Prinzip nicht alle Raumwellenlängen gleichzeitig zum Bildkontrast beitragen, ein bestimmter Objektivlinsenfokus kann aber für einen bestimmten Raumwellenlängenbereich günstig gewählt werden.

Die Funktion $\sin(\chi(q))$ wird als *räumlich kohärente Kontrastübertragungsfunktion* bezeichnet. Im Realfall wird die Kontrastübertragungsfunktion durch einen weiteren Phasenfaktor bestimmt, der durch die sogenannte *Defokusstreuung* und den *Semikonvergenzwinkel* gegeben wird. Die Defokusstreuung beschreibt die Änderung der Brennweite aufgrund der unterschiedlichen Energie der einfallenden Elektronen. Sie ist abhängig von dem Farbfehler der Objektivlinse C_c , der Schwankung der Austrittsenergie ΔE , der Schwankung der Beschleunigungsspannung V der Elektronen ΔV sowie der Schwankung des Objektivstroms ΔI . Der Semikonvergenzwinkel entsteht dadurch, daß der Elektronenstrahl auf das Objekt fokussiert wird und somit eine kegelartige Form annimmt. Dadurch besitzen die achsenfernen Strahlen zu den Strahlen parallel zur Kegelachse eine Phasenverschiebung.

Die beiden Größen, Defokusstreuung und Semikonvergenzwinkel, bewirken, daß die Kontrastübertragungsfunktion mit zunehmender Raumfrequenz gedämpft wird und ein „Informationslimit“ setzt. Diese gedämpfte Kontrastübertragungsfunktion wird *partiell kohärent* genannt. Ihre Amplitude beschreibt die tatsächliche Übertragung der Objektstruktur bei einem Elektronenmikroskop. Demnach werden die besonders großen Raumfrequenzen, bzw. die kleinen Raumwellenlängen, die die feinen Details der Probenstruktur enthalten, schon durch die mikroskopischen Parameter verloren gehen.

In Tab. 3.2 sind die wichtigsten Parameter der Mikroskope JEOL 4000 EX und Philips CM 20 aufgelistet.

Parameter	JEOL 4000 EX	Philips CM 20 [110]
Beschleunigungsspannung	400 kV	200 kV
Punktauflösung	0,17 nm	0,24 nm
C_s	1,0 mm	1,2 mm
$\Delta\alpha$	1,0 mrad	0,05–0,2 mrad
C_c	1,7 mm	1,2 mm
ΔE	1,0 eV	0,8 eV

Tabelle 3.2: Funktionsparameter der beiden HREM-Mikroskope. Größen wie die sphärische Aberration C_s , der Semikonvergenzwinkel $\Delta\alpha$, die chromatische Aberration C_c und die Energiedivergenz ΔE bestimmen die Kontrastübertragungsfunktion.

Die in der HREM zu untersuchenden Proben stellen im Realfall nur selten ideale schwache Phasenobjekte dar. Somit wird der Kontrast viel komplizierter als oben dargestellt. Der Kontrast hängt auch von der Probendicke ab. Bei der HREM wird eine geeignete Abbildungsbedingung bei einem Defokuswert eingestellt, bei dem ein möglichst großer Bereich der Raumwellenlängen mit etwa gleicher Phase und Kontrast übertragen wird. Dieser Defokuswert wird als *Scherzerfokus* bezeichnet. Auch wenn beim Scherzerfokus eine in etwa gleiche Kontrastübertragung für einen breiten Bereich erreicht wird, bleibt ein HREM-Bild ein komplexes Interferenzmuster. Eine genaue Interpretation kann nur durch eine numerische Bildsimulation erreicht werden.

Mit Hilfe von HREM lassen sich folgende Untersuchungen durchführen:

- Messung der Netzebenenabstände
Durch die direkte Messung der Netzebenenabstände kann die Verspannung im Film ermittelt werden. So kann bei Rückdünnungsproben von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ die Orthorhombizität überprüft werden, und bei Querschnittsaufnahmen von ultradünnen Filmen die Filmrelaxation untersucht werden.
- Strukturuntersuchung der Korngrenze
Die genaue Korngrenzenstruktur ist nur mit Hilfe von HREM-Bildern zu ermitteln. So können z.B. Korngrenzebenen, Länge der Facetten und Versetzungen an der Korngrenze bestimmt werden.
- Strukturuntersuchung von Defekten
Ausscheidungen und Stapelfehler etc. können auf ihre Struktur untersucht und ihr Typ ermittelt werden.

Bildsimulation

Bei der Simulation von HREM-Bildern wird der Vorgang im Elektronenmikroskop bis zur Bildentstehung theoretisch verfolgt. Ausgehend von einem atomaren Modell der

Objektstruktur wird die Wellenfunktion an der Probenunterseite berechnet [105, 109, 111, 112]. Die zwei wichtigsten Methoden hierfür sind die *Bethe-Bloch-Rechnung* und die *Multi-Slice-Methode*.

Den Ausgangspunkt für das Bethe-Bloch-Verfahren bildet die relativistisch korrigierte Schrödinger-Gleichung für eine Wellenfunktion in einem elektrostatischen Kristallpotential. Das periodische Kristallpotential kann als eine Fourierreihe dargestellt werden, und zur Lösung der Schrödinger-Gleichung wird die Wellenfunktion als eine Überlagerung von Blochwellen angesetzt. Damit ergibt sich ein lineares Gleichungssystem mit einer $N \times N$ -Matrix, wobei N die Anzahl der Blochwellen angibt, die in die Rechnung einbezogen werden. Das Blochwellenverfahren eignet sich insbesondere zur Berechnung der Austrittswellenfunktion für Kristallstrukturen mit kleinen Einheitszellen hoher Symmetrie, die geringe Anzahl unterschiedlicher Atomsorten erhalten. Unter solchen Bedingungen ist zur Beschreibung des Kristallpotentials nur eine geringe Zahl von Fourier-Koeffizienten erforderlich, und die Austrittswellenfunktion kann durch eine Superposition von wenigen Blochwellen beschrieben werden.

Zur Berechnung von Simulationsbildern von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei $[001]$ -Strahlrichtung wurde das Multi-Slice-Verfahren verwendet, aus diesem Grund soll es hier näher erläutert werden.

Bei dem Multi-Slice-Verfahren wird das periodische dreidimensionale Kristallpotential in einzelne aufeinanderfolgende Schichten (*slices*) mit einer Dicke von Δz senkrecht zur Strahlrichtung zerlegt. Dabei besteht eine Schicht aus einer Beugungsebene und einem leeren Raum der Dicke Δz , so daß die Streuung durch das Kristallpotential innerhalb einer einzelnen Schicht auf einen einzigen Beugungsprozeß an einer Ebene reduziert wird. Das auf dieser Weise beschriebene Potential wird als *projiziertes Potential* bezeichnet. In Abb. 3.7 ist das Prinzip des Multi-Slice-Verfahrens schematisch dargestellt.

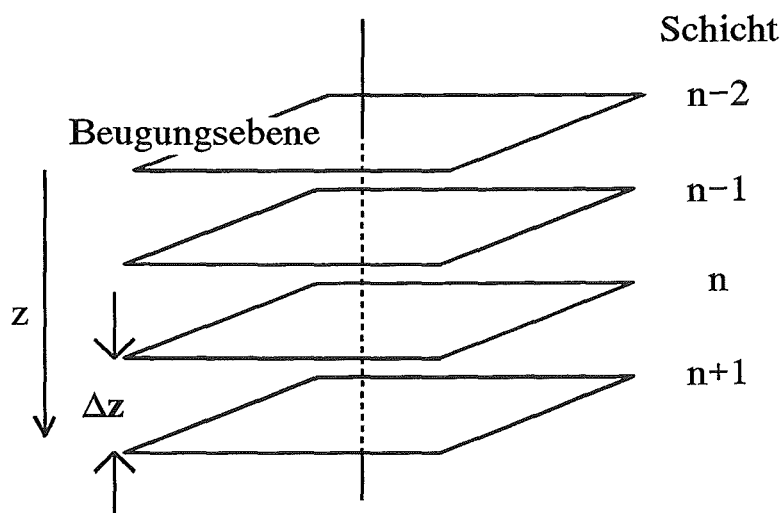


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des Multi-Slice-Verfahrens. Das periodische dreidimensionale Potential wird in Schichten mit einer Dicke Δz zerlegt. Eine Schicht besteht aus einer Beugungsebene und einem leeren Raum der Dicke Δz .

Die Wellenfunktion nach der abrupten Phasenverschiebung an der Streuebene der n -ten Schicht ergibt sich durch Multiplikation der Wellenfunktion vor der Beugungsebene mit der sogenannten *Phasengitterfunktion* $q_n(x, y)$:

$$\psi'_n(x, y) = \psi_{n-1}(x, y)q_n(x, y). \quad (3.7)$$

Die Phasengitter-Funktion gibt die Phasenverschiebung aufgrund des Potentials in einer Schicht wieder. Die Ausbreitung der Elektronenwellen zwischen den Beugungsebenen wird beschrieben durch die Propagationsfunktion $p_n(x, y)$. Diese wird bestimmt durch das Huygens-Fresnelsche Prinzip aufgrund der Überlagerung von Kugelwellen, die von allen Punkten der n -ten Beugungsebene mit der Wellenamplitude $\psi'_n(x, y)$ ausgehen. Die Wellenfunktion an der Austrittsfläche der n -ten Schicht wird gegeben durch das Faltungsintegral:

$$\psi_n(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi'_n(x - \tilde{x}, y - \tilde{y})p_n(\tilde{x}, \tilde{y})d\tilde{x}d\tilde{y}, \quad (3.8)$$

und wird abgekürzt durch

$$\psi_n(x, y) = \psi'_n(x, y) \otimes p_n(x, y). \quad (3.9)$$

Die Multi-Slice-Methode ist ein rekursives Rechenverfahren, wobei die Austrittswellenfunktion bei einer Probendicke $d = n\Delta z$ durch n -malige Anwendung der obigen Gleichung 3.9 berechnet werden kann. Bei dem Multi-Slice-Verfahren wird die maximale Dicke der Schichten gegeben durch [113]:

$$\Delta z \leq \frac{2\pi t^2}{\lambda}, \quad (3.10)$$

wobei t ein typischer Abstand ist, über den sich das Kristallpotential nur unwesentlich ändert. Für eine Beschleunigungsspannung von 400 kV resultiert eine maximale Dicke von ca. 0,4 nm. Bei der Simulation von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entlang der [001]-Richtung wurde die Einheitszelle in drei Schichten gleicher Dicke zerlegt [114].

Die Verwendung des Muti-Slice-Verfahrens hat für Kristalle mit großen Einheitszellen Vorteile im Vergleich zum Blochwellen-Verfahren, da die Rechenzeit bei der Blochwellen-Methode proportional zu N^2 , d.h. zum Quadrat der Anzahl der Blochwellen, zunimmt. Das Multi-Slice-Verfahren wird insbesondere bei Simulationen von Grenzflächenstrukturen und Defekten angewendet. Zur Berechnung der Austrittswellenfunktion ist die periodische Fortsetzbarkeit der Struktur notwendig (Born-von Karman'sche Randbedingungen). Damit dies bei der Simulation von Grenzflächenstrukturen (wie z.B. Korngrenzen) und Defekten gegeben ist, muß eine sehr große Einheitszelle, eine sogenannte *Superzelle*, definiert werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Multi-Slice-Rechnung des EMS-Programmpaket von Stadelmann [115] verwendet.

Kapitel 4

Voruntersuchungen

Die strukturellen und somit auch elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen in epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten können, wie in den späteren Kapiteln gezeigt wird, durch die Schichtwachstumsvorgänge entscheidend beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist ein Verständnis der Wachstumsvorgänge von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3 -Substraten sehr wichtig. Eine detaillierte Wachstumsstudie mit Hilfe von TEM ist bis jetzt nur für Filme auf MgO [116] bekannt. Somit werden in Kap. 4.1 Wachstumseigenschaften von epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf (001)-orientierten SrTiO_3 -Substraten vorgestellt.

Ferner müssen die mikrostrukturellen Eigenschaften der bikristallinen Substrate untersucht werden, um die Einflüsse des Substrats klar von den anderen Einflüssen unterscheiden zu können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Kap. 4.2 vorgestellt.

4.1 Epitaktisches Schichtwachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3

Es wurden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten mit einer Filmschichtdicke von 9 nm, 50 nm und 200 nm untersucht. Diese Filme, die nach dem Sauerstoff-Hochdruckputterverfahren auf SrTiO_3 -Substraten hergestellt wurden, wurden für die TEM-Untersuchung sowohl in Rückdünnung als auch im Querschnitt präpariert. Abbildung 4.1 zeigt Hellfeldaufnahmen einer rückgedünnten Probe mit einer 9 nm dicken Filmschicht, mit dem Abbildungsvektor $\vec{g} = (1\bar{1}0)$ bzw. $\vec{g} = (110)$. Es ist eine „Meanderstruktur“ zu erkennen, die sowohl in $[100]$ -, $[010]$ - als auch in $[110]$ -Richtung verläuft. Diese Strukturen bilden Ecken, deren Spitzen in Abb. 4.1a und 4.1b in $[1\bar{1}0]$ - bzw. $[110]$ - Richtung zeigen. Da sie auf der gesamten Probe zu sehen sind, ist anzunehmen, daß eine vollständige Bedeckung des Substrats durch das Filmmaterial vorliegt. Der durchschnittliche Abstand dieser Strukturen beträgt 60 nm. Es sind weder Moiré-Streifen, die aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Substrat und Film entstehen können, noch Versetzungen, über die die Verspannungen abgebaut werden können, zu erkennen. Weiterhin sind keine Zwillingskorngrenzen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu sehen. Auch im Beugungsbild wurde keine Aufspaltung der Reflexe beobachtet. Demnach ist anzunehmen, daß erstens zwischen dem Substrat und dem Film eine geringe Gitterfehlpassung existiert und zweitens der Film keinen Gitterparameterunterschied entlang der a - und b -Achse aufweist.

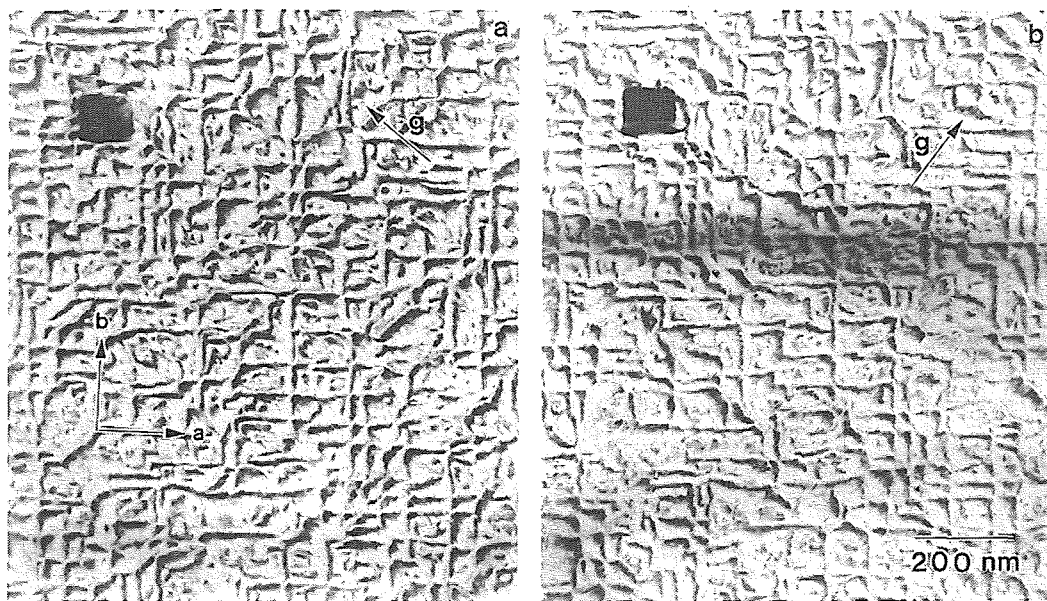


Abb. 4.1: Aufsichtsaufnahmen eines 9 nm dünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms mit den Abbildungsvektoren a) $\vec{g} = (1\bar{1}0)$ und b) $\vec{g} = (110)$.

In Abbildung 4.2 ist dieselbe 9 nm dicke Probe im Querschnitt bei einer niedrigen Vergrößerung zu sehen. Zum Schutz der extrem dünnen Schicht wurde vor der TEM-Präparation eine ca. 100 nm dicke amorphe $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht bei Raumtemperatur auf die Probe aufgedampft. Diese Schicht ist in der Abb. 4.2 oberhalb der Filmschicht, die in der Abbildung mit „Y“ gekennzeichnet ist, zu sehen. Das Substrat („S“) ist vollständig mit der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht bedeckt, deren Kontrast durch parallel zur Grenzfläche verlaufende Streifen gegeben ist. Dieser Kontrast entspricht den c -Gitterebenenabbildungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, demnach liegt hier die c -Achse des Films parallel zur Substratoberflächennormale vor. Auch das Beugungsbild in Abb. 4.2 zeigt entlang der $[001]$ -Richtung zwischen zwei hellen SrTiO_3 -Reflexen zwei schwache zusätzliche Reflexe, deren Abstand annähernd dem reziproken c -Achsenabstand von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entsprechen. Ferner sind die Reflexe entlang der $[001]$ -Richtung ausge dehnt. Die c -Gitterebenen verlaufen im HREM-Bild wellig, dieses Verhalten kann mit der Elongation der Beugungsreflexe korreliert werden. Die Filmoberfläche ist glatt und weist nur in den mit Pfeilen gekennzeichneten Bereichen eine Rauigkeit um eine Einheitszelle in c -Achsenrichtung auf. Diese Bereiche treten in einem durchschnittlichen Abstand von 50 nm auf.

Die vergrößerte Aufnahme des Films in der Abb. 4.3 zeigt, daß die Grenzfläche zwischen Substrat und Film geradlinig verläuft. Außerdem ist sie kristallin und frei von amorphen Schichten und Ausscheidungen. Es wurde eine Rauigkeit maximal bis zu einer Einheitszelle des Substrats beobachtet. In der Abb. 4.3 wird die Welligkeit der c -Achsenabbildungen deutlich, wobei die Abstände der c -Gitterabbildungen von ca. 1,16 nm bis 1,65 nm variieren. Außerdem konnte auch eine Welligkeit der Netzebenenlinien parallel zur c -Achse des Films festgestellt werden. Der Abstand der weißen Punkte, die in Abb. 4.3b markiert sind, kann mit dem a - oder b -Gitterebenenabstand von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ korreliert werden. Es zeigt sich, daß dieser Abstand im unteren Filmbereich (ca. 0,39 nm) größer als im oberen Bereich ist. Da die Gitterebenen sowohl ent-

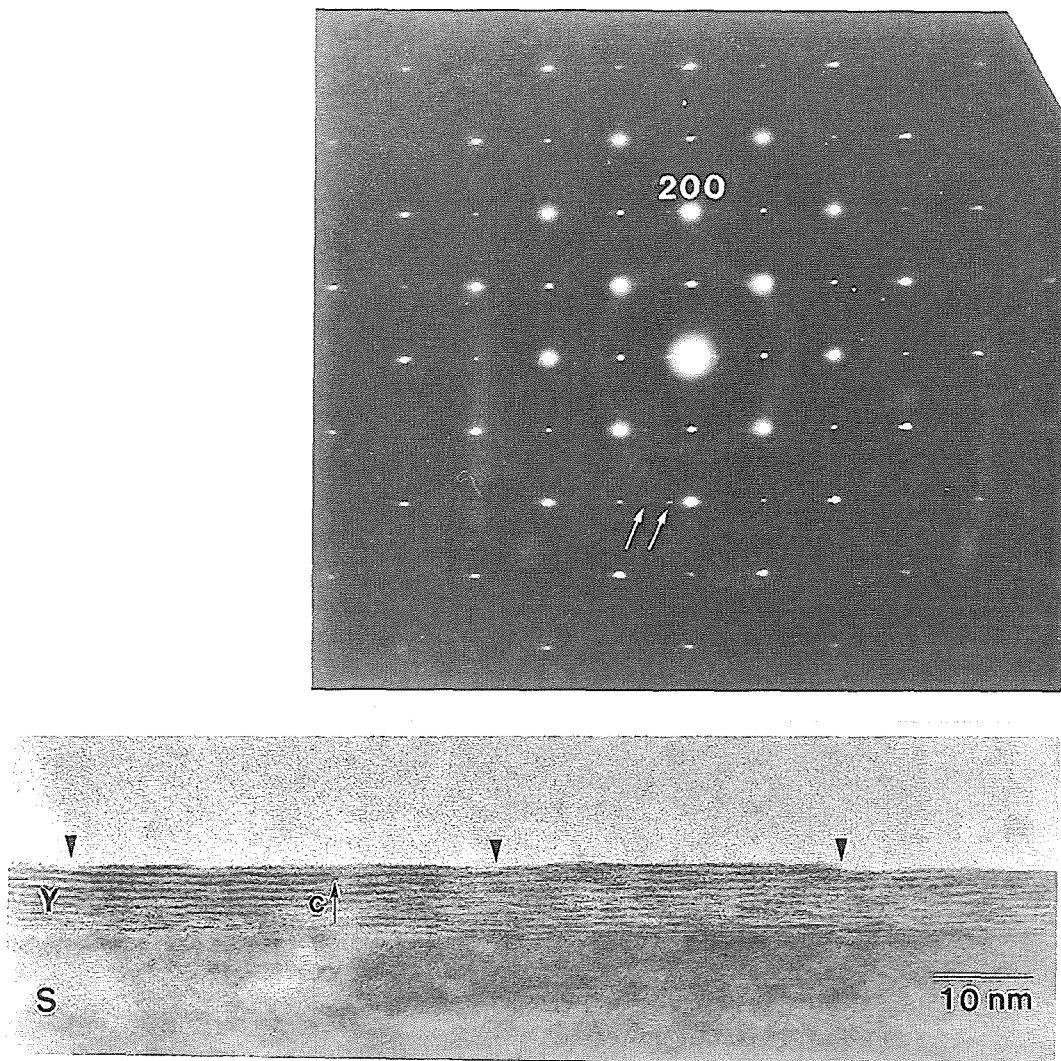


Abb. 4.2: Querschnittsaufnahme der 9 nm dicken Probe. Das Substrat (S) ist vollständig mit dem Film (Y) bedeckt. Die oberste Filmschicht weist Lücken auf, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Der durchschnittliche Abstand dieser Lücken beträgt 50 nm. Das Teilbild zeigt die Beugungsaufnahme, wobei entlang der $[001]$ -Richtung zwei Reflexe zwischen zwei hellen Reflexen von SrTiO_3 zu sehen sind.

lang der c -Achse als auch in der ab -Ebene wellig verlaufen, ist eine genaue Ermittlung der Gitterparameter sehr schwer. Im unteren Filmbereich scheint der Gitterebenenabstand senkrecht zur c -Achse nahezu identisch mit dem Gitterparameter von SrTiO_3 zu sein, da an der Grenzfläche keine Versetzungen oder Fehlpassungen beobachtet werden konnte. In der obersten Schicht ist eine nicht geschlossene Lage zu finden, wie es auch in der Abb. 4.2 beobachtet wurde. Gitterebenenverbiegungen treten entlang der c -Achse auf, sie sind insbesondere an den Enden des Plateaus (mit Pfeil markiert) stark ausgeprägt und weisen dort nach außen.

Die 50 nm dicke Probe ist in Abbildung 4.4 in Aufsicht zu sehen. Die Hellfeldaufnahmen mit dem Abbildungsvektor $\vec{g} = (110)$ bzw. $\vec{g} = (1\bar{1}0)$ zeigen im Vergleich zur 9 nm dicken Probe Zwillingskontraste. Diese sind z.B. in dem mit „T“ gekenn-

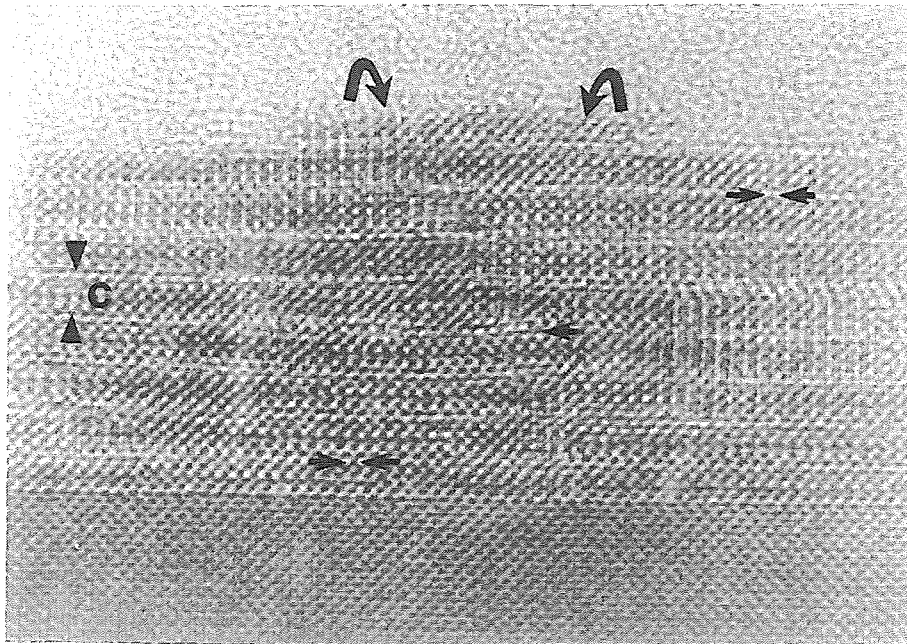


Abb. 4.3: Hochauflösaufnahme der 9 nm dicken Filmschicht. Die c -Gitterebenen verlaufen wellig.

zeichneten Bereich zu sehen, sie verlaufen entlang der $[110]$ - und der $[1\bar{1}0]$ -Richtungen. Beim Abbildungsvektor $\vec{g} = (110)$ sowie $\vec{g} = (1\bar{1}0)$ erfüllen die (110) - bzw. $(1\bar{1}0)$ -Netzebenen die Bragg-Bedingung und tragen zum Kontrast bei. Somit sind in den Abbildungen nur der jeweilige Anteil der Zwillingskorngrenzen zu sehen. Zwischen den Zwillingsstreifen sind Moiré-Netzlinien zu erkennen, die feine Streifen entlang der $[100]$ - und $[010]$ -Richtungen bilden. Diese sind in dem mit „M1“ markierten Bereich zu finden. Die Abstände der Moiré-Streifen variieren zwischen 20 nm und 60 nm. Nach Gl. 3.2 sind diese auf die Überlagerung des Substratgitters mit dem des Filmgitters zurückzuführen.

In den Bereichen, wo keine Zwillingskontraste zu sehen sind (z.B. in dem mit „M2“ beschrifteten Bereich), treten weitere Moiré-Netzlinien auf, die senkrecht zu den Zwillingsstreifen, d.h. senkrecht zum Abbildungsvektor $\vec{g}$ verlaufen. Aus dem Abstand der Moiré-Streifen kann nach Gl. 3.2 mit $d_1 = d_{(110)}(\text{SrTiO}_3) = 0,276$ nm die Fehlpassung zwischen Film und Substrat entlang der $[110]$ - bzw. $[1\bar{1}0]$ -Richtung berechnet werden. Danach ergibt sich ein Wert für den Gitterparameter in $[110]$ -Richtung ($d_2 = 0,273$ nm), der nahezu identisch mit dem (110) -Netzebenenabstand von 0,272 nm ist. Dieser Wert ergibt sich, wenn man zur Berechnung des (110) -Netzebenenabstands die Parameter $a = 0,382$ nm und $b = 0,3882$ nm einsetzt. Ferner treten Rotations-Moirékontraste (Pfeile) auf, z.B. in dem mit „R“ gekennzeichneten Bereich. Die Abstände dieser Streifen variieren von 4,5 bis 6 nm. Außerdem schließen die Streifen einen Winkel zur $[110]$ -Richtung ein, der von 25° bis 40° reichen kann. Demnach ergibt sich ein Rotationswinkel von 1 – $1,6^\circ$. Die Fehlpassungsversetzungen sind in dem mit „V“ versehenen Bereich erkennbar, deren Abstände entlang der $[100]$ -Richtung $37 \pm 6,7$ nm und entlang

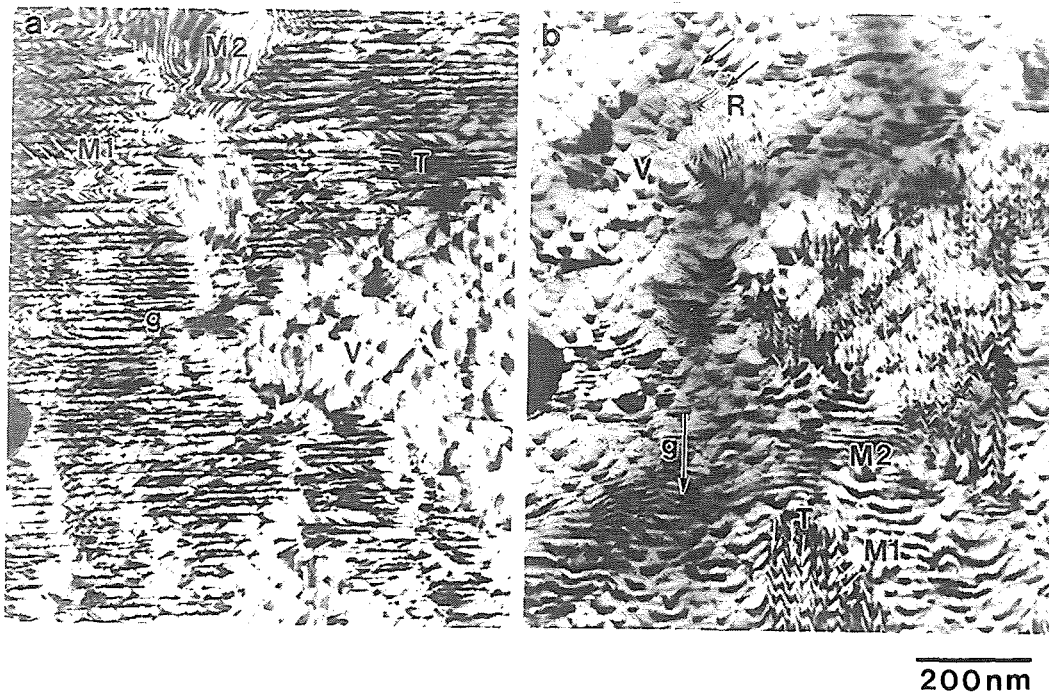


Abb. 4.4: Aufsaufnahme eines 50 nm dinnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms mit a) $\vec{g} = (110)$ und b) $\vec{g} = (1\bar{1}0)$. Es sind Zwillingsstrukturen („T“), Versetzungen („V“) und Parallel-Moirémuster („M1“ und „M2“) zu sehen. Rotations-Moirémuster treten z.B. in dem mit „R“ markierten Bereich auf, einige von ihnen sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

der $[010]$ -Richtung $37,2 \pm 5,0$ nm betragen¹.

Die Abb. 4.5 zeigt eine Aufsaufnahme einer 200 nm dicken Filmschicht, die auf einem Bikristall aufgewachsen wurde. Zu dieser Untersuchung wurde eine Probe aus dem Bereich fernab von der Korngrenze präpariert. Der Kontrast in dieser Aufnahme wird durch die Zwillingsgrenzen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und durch die bereits erwähnten Moiré-Streifen bestimmt. Der Abstand dieser Moiré-Strukturen beträgt ca. 0,2725 nm. Die Querschnittsaufnahme dieser Probe in der Abb. 4.6 zeigt, daß der Film homogene c -Gitterebenenabbildungen aufweist. Eine Störung der c -Gitterebenen ist nur im Bereich der Substratgrenzfläche zu beobachten. Sie reicht maximal bis zur achten Monolage. Die Substratoberfläche enthält eine Rauigkeit bis zu 1 nm. Es sind Oberflächenstufen mit der Höhe einer Einheitszelle von SrTiO_3 zu finden, zwei von solchen Stufen sind in der Abbildung mit Pfeilen markiert. Diese Stufen weisen eine einheitliche Richtung auf, mit einem durchschnittlichen Abstand der Stufen von 30 nm. Demnach liegt eine Verkipfung der $[001]$ -Achse des Substrats relativ zur Substratoberflächennormale um ca. $0,8^\circ$ vor.

Von den Stufen gehen Antiphasengrenzen im Film aus, wobei die Schichten an dieser Grenze um einen Abstand von $c/3$ verschoben sind. Die Antiphasengrenze im rechten Bildabschnitt endet an einem Stapelfehler („S“) mit einem c -Gitterebenenabstand von 2,74 nm. Dieser Wert entspricht dem c -Gitterparameter einer Phase im Y-Ba-Cu-O-System mit der Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (2,726 nm), die als die 1-2-4-Phase

¹Fehlerrechnung nach der Standardabweichung s nach [117].

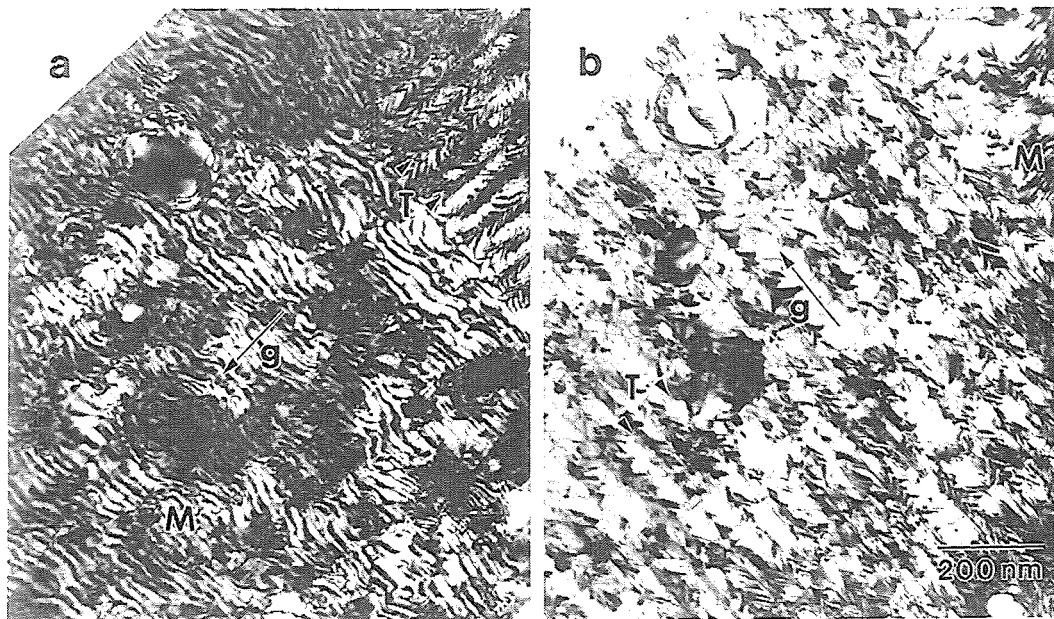


Abb. 4.5: Hellfeldaufnahme einer 200 nm dicken Filmschicht in Aufsicht. Es treten Zwillingkontraste („T“) und Moiré-Streifen („M“) auf.

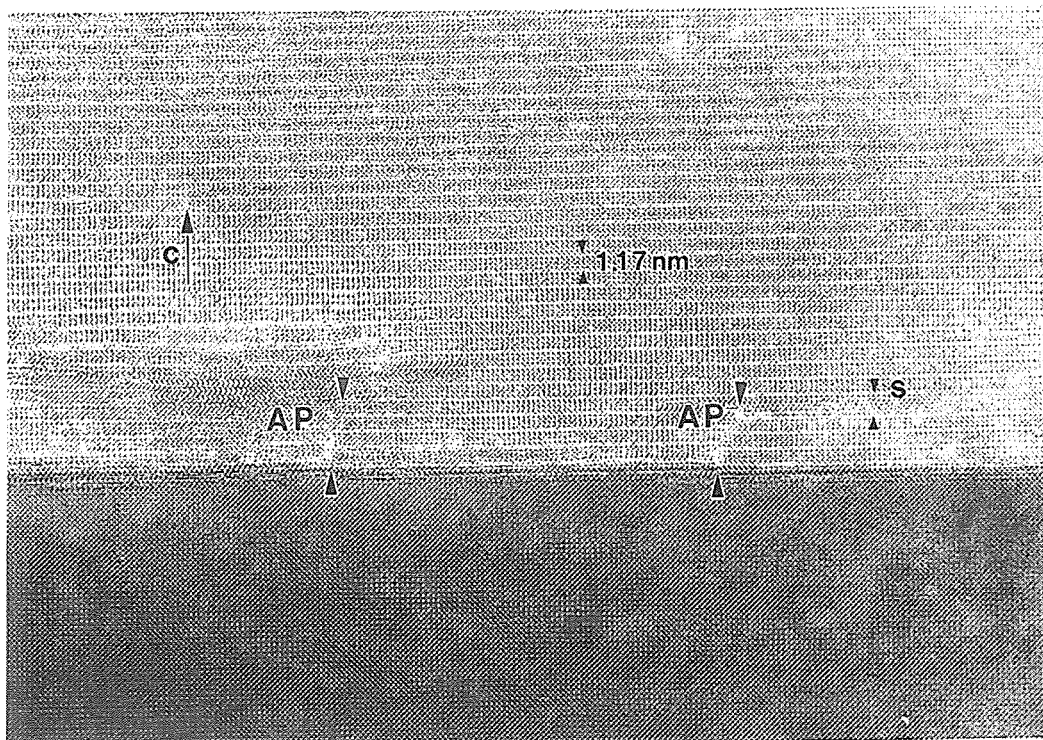


Abb. 4.6: Hochauflösungsaufnahme einer querschnittspräparierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht mit einer Dicke von 200 nm. Die Substratoberfläche weist Stufen (Pfeile) mit der Höhe einer SrTiO_3 -Einheitszelle und mit einem durchschnittlichen Abstand von 30 nm auf. Oberhalb dieser Stufen können Antiphasengrenzen („AP“) im Film beobachtet werden. Ein Stapelfehler mit der Struktur der 1-2-4-Phase wurde in dem mit „S“ markierten Bereich gefunden.

bezeichnet wird. Diese Phase enthält im Vergleich zur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Struktur, die analog 1-2-3-Phase genannt wird, eine zusätzliche CuO-Ebene zwischen zwei Einheitszellen der 1-2-3-Phase [118, 119]. Die Verschiebung der Einheitszellen der 1-2-3-Phase um einen Vektor $[a/2, 0, c/6]$, $[0, b/2, c/6]$ oder $[a/2, b/2, c/6]$ ist typisch für die Struktur der 1-2-4-Phase. Da sie in der Abb. 4.6 nicht zu sehen ist, kann eine Verschiebung der Zellen entlang der Blickrichtung angenommen werden. Der Gitterparameter senkrecht zur c -Achse beträgt ca. 0,387 nm.

4.2 Charakterisierung der Substratkorngrenzen

Die Abb. 4.7 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (SEM) Aufnahme einer Bikristalloberfläche. Die Korngrenze (GB) ist als eine weiße Linie nur schwach zu sehen. Entlang dieser sind schwarze Punkte im Abstand von ca. $4 \mu\text{m}$ angeordnet, die als Schmutzpartikel interpretiert werden können. Auf der linken Seite der Aufnahme ist ein Loch mit einem Durchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$ zu beobachten. Dieses Loch ist spiegelsymmetrisch zur Korngrenze und so facettiert, daß es parallel zur (100)- und (110)-Ebene der jeweiligen Körner verläuft. Solche Oberflächendefekte wurden nur bei wenigen Proben beobachtet, wobei deren Dichte und Größe von Probe zu Probe verschieden waren. Ein Defekt der Größe wie in Abb. 4.7 war jedoch ein Einzelfall.

Die Abbildung 4.8 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme eines Bikristalls mit einem nominellen Misorientierungswinkel von 10° . Die Korngrenze ist als eine dunkle Linie

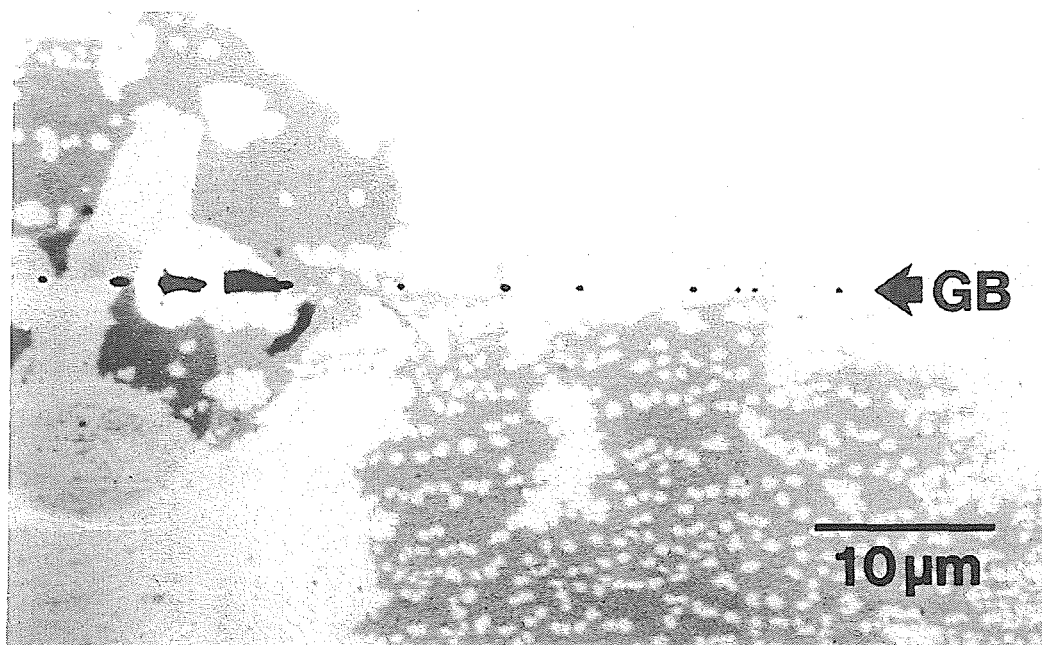


Abb. 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines bikristallinen SrTiO_3 -Substrats. Entlang der Grenzfläche sind Schmutzpartikel sowie ein Loch mit einem Durchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$ zu beobachten. Das Loch weist eine Facettierung auf, die parallel zu den (100)- und (110)-Ebenen der Körner verläuft.

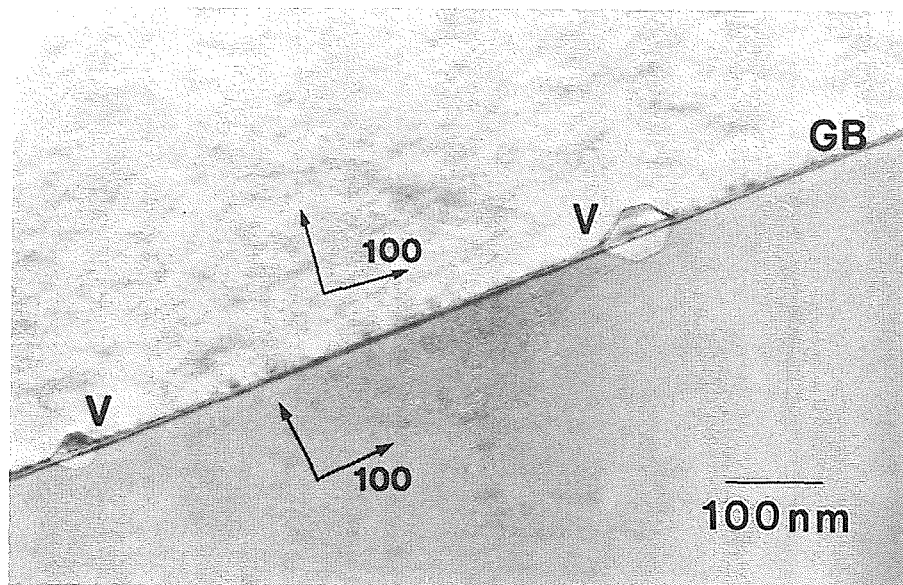


Abb. 4.8: Hellfeldaufnahme einer Korngrenze mit einem nominellen Winkel von 10° . Die Blickrichtung verläuft nicht genau parallel zur Korngrenzenebene, so daß die Korngrenze als ein dünner Streifen zu sehen ist. Entlang der Korngrenze treten Hohlräume „V“ auf, deren durchschnittlicher Abstand ca. 500 nm beträgt.

erkennbar, die mit „GB“ gekennzeichnet ist. Auch über den gezeigten Bildausschnitt hinaus, d.h. über mehrere Mikrometer, konnte ein geradliniger Verlauf festgestellt werden. Entlang der Korngrenze wurden Hohlräume beobachtet, sie sind in Abb. 4.8 mit „V“ gekennzeichnet. Diese Hohlräume sind, wie das Loch in der SEM-Aufnahme von Abb. 4.7, aus Facetten mit (100)- und (110)-Habitusebenen zusammengesetzt und weisen eine symmetrische Form auf, wobei die Korngrenze als Symmetrieebene dient. Der durchschnittliche Abstand der Hohlräume entlang der Korngrenze beträgt etwa 500 nm, während der Durchmesser der Hohlräume von 20 bis 80 nm variiert. Solche Beobachtungen wurden auch bei Bikristallen mit anderen Korngrenzenwinkeln gemacht.

Die Abb. 4.9a zeigt eine (001)-Hochauflösungsaufnahme einer Korngrenze mit einem nominellen Winkel von 10° . Der tatsächliche Korngrenzenwinkel konnte aus den abgebildeten Gitternetzebenen gemessen werden, er beträgt hier $9,5^\circ$. Dieser Wert wurde mit Hilfe der Feinbereichsbeugungsaufnahme in Abb. 4.10 überprüft, wobei der Winkel Θ durch die Beziehung

$$\Theta = 2 \arctan\left(\frac{\Delta d}{d}\right) \quad (4.1)$$

mit einer Genauigkeit von $\pm 0,08^\circ$ ermittelt werden kann [117].

Aus Abb. 4.9 ist weiterhin zu entnehmen, daß die Gitterebenen unmittelbar bis zur Korngrenze reichen. Es kann demnach angenommen werden, daß der Korngrenzenbereich kristallin und frei von Ausscheidungen ist. Eine Umorientierung der Gitterebenen kann in einem Bereich entlang der Korngrenze beobachtet werden, der maximal bis zu 1,5 nm von der Korngrenze entfernt ist. Die Korngrenze verläuft annähernd symme-

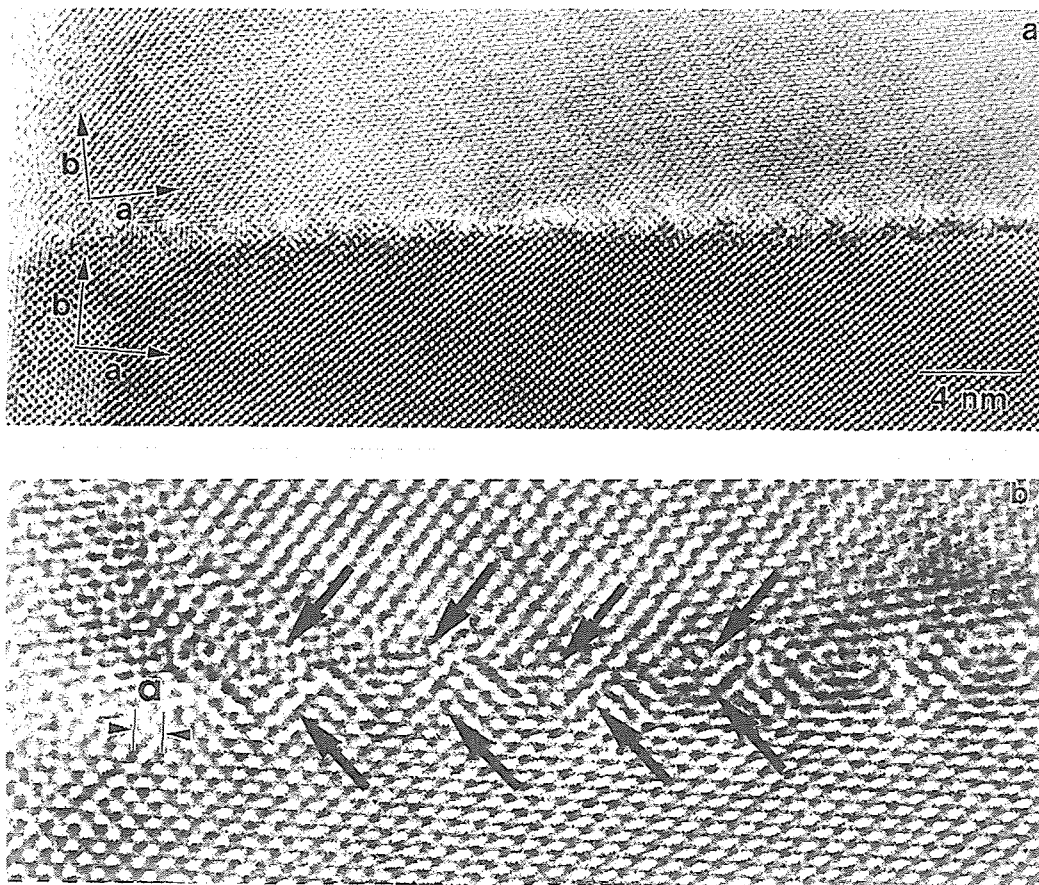


Abb. 4.9: Hochauflösungsaufnahmen einer 9,6°-Substratkorngrenze. b) zeigt eine Vergrößerung des linken Bereichs von a). Die Korngrenze verläuft nahezu symmetrisch mit einer lateralen Welligkeit bis zu 3 nm. Entlang der Korngrenze treten eine komplexe Struktur mit einem regelmäßigen Abstand von ca. 2 nm auf. An diesen Stellen konnten Versetzungen beobachtet werden.

trisch. Sie ist nahezu geradlinig, weist jedoch eine laterale Welligkeit von maximal 3 nm auf. Der Kontrast unmittelbar an der Korngrenze ist komplex, so daß eine exakte Lokalisierung der Korngrenzenebene sehr schwierig ist. In Abb. 4.9b ist ein vergrößerter Ausschnitt des Bildes 4.9a abgebildet. Entlang der Korngrenze ist eine „zickzackartige“ Struktur mit einer durchschnittlichen Periodizität von 2 nm zu finden. Wenn man den Verlauf der (110)- und (1 $\bar{1}$ 0)-Gitterebenen in der Umgebung der Korngrenze betrachtet, so ist im Bereich der „Zickzack-Struktur“ eine Verbiegung der Gitterebenen zu beiden Seiten der Körner zu beobachten. Als Endpunkte von (110)- und (1 $\bar{1}$ 0)-Netzebenen können Versetzungen mit einem Abstand von ca. 2 nm gefunden werden. Dieser Wert entspricht der Periodizität der zickzackartigen Struktur.

Für den 45°-Bikristall in Abb. 4.11 kann man bei einer kleinen Mikroskopvergrößerung neben der Korngrenze einige Spannungskontraste sehen. Diese weisen auf die innere Spannung des Bikristalls hin, die möglicherweise durch eine Koinzidenz der beiden Gitter mit einem hohen Σ -Wert entsteht. Trotz der Verspannung ist in der Hoch-

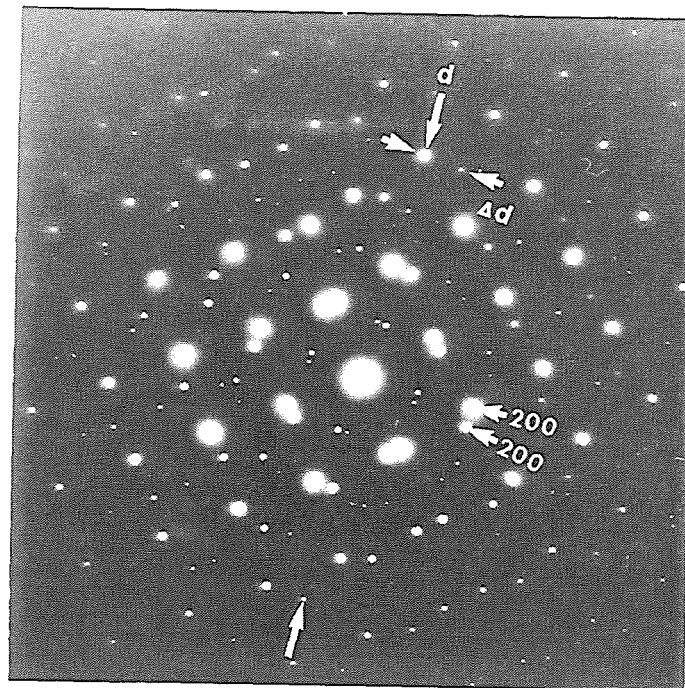


Abb. 4.10: Beugungsaufnahme einer Substratkorngrenze mit einem nominellen Winkel von 10° . Der Abstand Δd gibt den Abstand der (040)-Reflexe der beiden Gitter wieder, sowie d den doppelten Abstand der (040)-Reflexe vom Nullstrahl. Mit Hilfe dieser Werte konnte ein Rotationswinkel von $9,6^\circ$ ermittelt werden.

auflösungsaufnahme der Abb. 4.11b eine symmetrisch verlaufende, nahezu geradlinige Korngrenze mit einer Welligkeit von 2 nm zu sehen. Die erwähnten Eigenschaften der bikristallinen Korngrenzen im Substrat wurden auch bei anderen Winkelwerten beobachtet.

In Abb. 4.9 ist zusätzlich zu erkennen, daß das Bildmuster des oberen Kornes durch einen Kontrast mit einer Vorzugsorientierung entlang der [100]-Richtung charakterisiert ist, während das untere Korn durch einen symmetrischen Kontrast mit hellen und dunklen Punkten gekennzeichnet ist. Dieser Kontrastunterschied der beiden Körner ist auch bei anderen Proben beobachtet worden, er ist auch in Abb. 4.11 zu sehen. Der Kontrast im unteren Korn kann dadurch erklärt werden, daß die [001]-Zonenachse des Kornes nahezu parallel zum Elektronenstrahl verläuft. Für das obere Korn existiert eine kleine Abweichung der [001]-Zonenachse von der Blickrichtung. Demnach verlaufen die [001]-Achsen der beiden Körner nicht exakt parallel zueinander. In der Tat konnte mit Hilfe der Beugungsbilder ein Kippwinkel von 1° bei der Probe in Abb. 4.9 ermittelt werden. Abb. 4.12 zeigt die Beugungsaufnahme einer 24° -Korngrenze. Bei der hier verwendeten Kameralänge (L_k) von 258,2 mm sind beide Laue-Zentren der Körner sichtbar. Aus dem Abstand dieser Zentren a läßt sich nach [106]

$$\delta = \frac{a}{L_k} \quad (4.2)$$

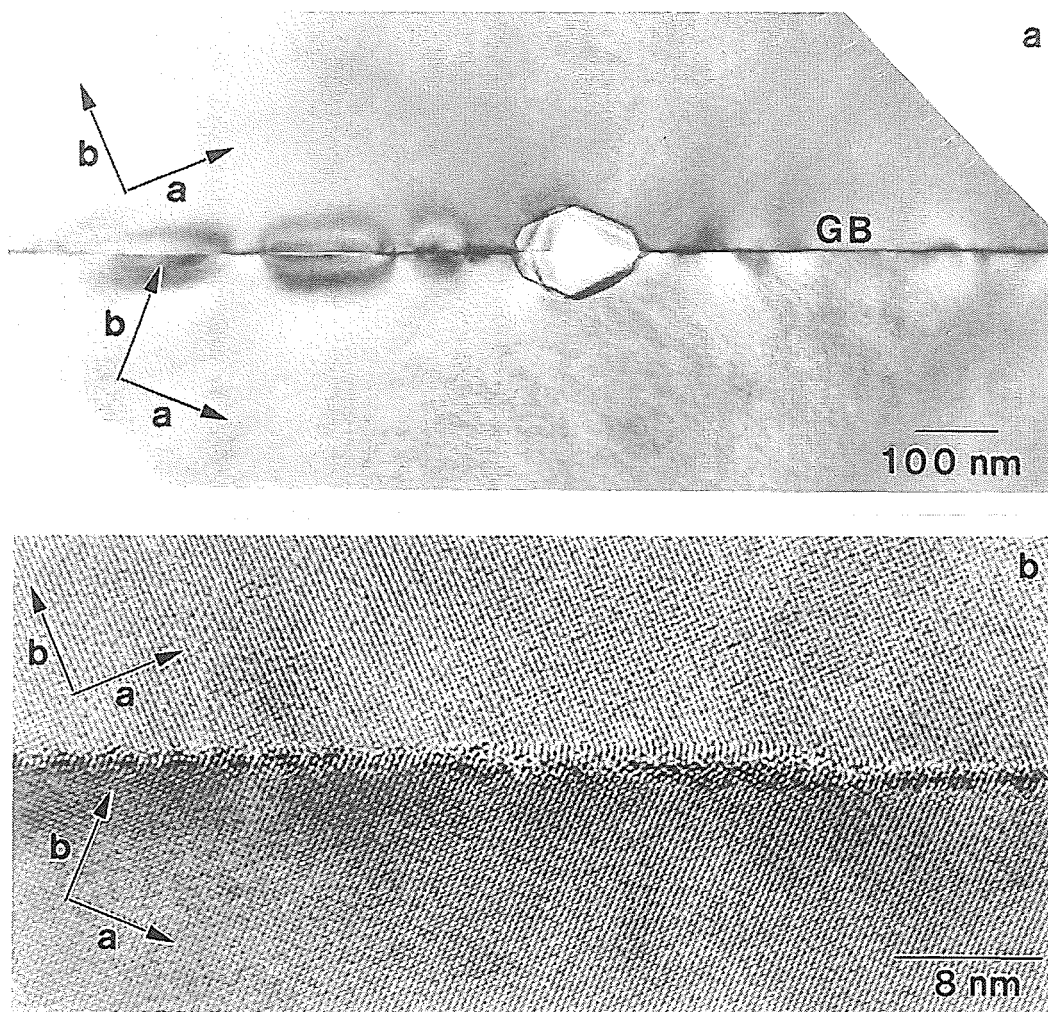


Abb. 4.11: a) Hellfeld- und b) Hochauflösungsaufnahme einer 45° -Substratkorngrenze. Es wurden Hohlräume beobachtet, die Facetten parallel zu den (100)- und (110)-Ebenen der Körner aufweisen. Die Korngrenze verläuft nahezu symmetrisch und geradlinig mit einer Welligkeit von maximal 3 nm.

ein Winkel von $1,1^\circ$ berechnen. Bei allen Bikristallen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurde ein Kippwinkel im Bereich von $0,1^\circ$ bis 2° beobachtet. Ferner konnte eine Abweichung der gemessenen Winkelwerte Θ von den nominellen Werten bis zu $\pm 1,5^\circ$ ermittelt werden. Die ermittelten Winkelwerte sind in der Tabelle Tab. 4.2 zusammengestellt.

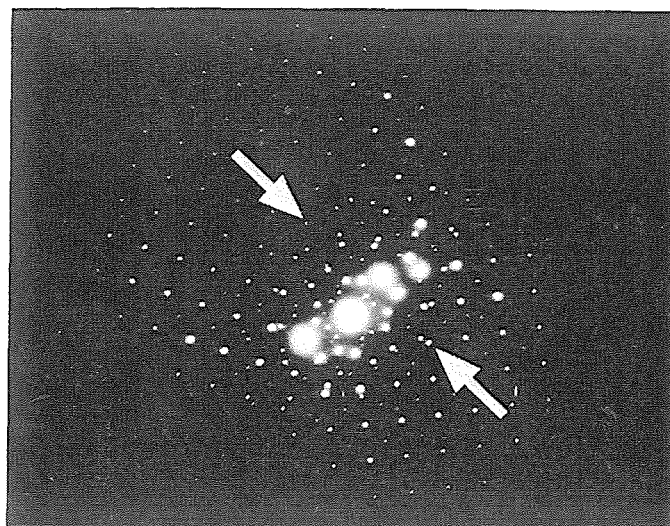


Abb. 4.12: Beugungsaufnahme bei einer Kameralänge von 258 nm. Die zwei Laue-Zentren sind mit Pfeilen markiert. Aus dem Abstand der Zentren läßt sich ein Winkel von ca. $1,1^\circ$ zwischen den $[001]$ -Achsen der beiden Körner feststellen.

$\Theta/^\circ$ nominell	$\Theta/^\circ$ gemessen	$\delta/^\circ$ Abweichung der $[001]$ -Kippachsen
10	9,5	1,1
15	14,8	0,2
24	22,8	1,0
24	26	0,8
36	37	1,0
36	38	1,2
45	45	0,8

Tabelle 4.1: Die Bikristalle zeigen eine kleine Abweichung von der nominellen Geometrie. Es wurde eine Abweichung von dem nominellen Korngrenzenwinkel Θ gemessen, sowie eine Fehlorientierung δ der beiden $[001]$ -Kippachsen.

Kapitel 5

Charakterisierung der Filmkorngrenzen

5.1 Eigenschaften der Korngrenzen in der (001)-Ebene

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen an rückgedünnten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten vorgestellt.

5.1.1 Korngrenzenverlauf

Korngrenzen hergestellt nach dem Sputterverfahren

Die Abbildung 5.1 zeigt ein Hellfeldbild eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichtes, der auf einem Einkristall mit dem nominellen Winkel von 10° aufgewachsen wurde. Der Beugungs-contrast des Films ist geprägt durch die Zwillingsgrenzen, die bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurden. Einige dieser Zwillinge sind in dem mit „T“ markierten Bereich mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet. Die orthorhombische Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kann für den ganzen Filmbereich, sogar bis zu den Korngrenzen, bestätigt werden. Neben den Zwillingskontrasten existieren Moiré-Kontraste, die z.B. in dem mit „M“ gekennzeichneten Bereich zu sehen sind. Diese Streifen verlaufen entlang der [100]- und [010]-Richtungen des Films und besitzen einen durchschnittlichen Abstand von 20 nm bzw. 60 nm zueinander. Diese Werte stimmen mit den nach Gl. 3.2 berechneten Abständen der Parallel-Moirémuster überein, in die die Gitterparameter von SrTiO_3 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entlang der [100]- bzw. [010]-Richtung miteingehen. Demnach entstehen die Moiré-Effekte aufgrund der Überlagerung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und dem unterliegenden SrTiO_3 -Substrat.

In der Abbildung sind zwei Korngrenzen zu erkennen, wobei die Substratkorngrenze mit „GB_S“ und die Filmkorngrenze mit „GB_F“ markiert ist. Die Substratkorngrenze verläuft geradlinig und ist nur in den Bereichen zu sehen, in dem auch die oben erwähnten Moiré-Streifen vorhanden sind. Die Filmkorngrenze ist mit weißen gestrichelten Linien markiert. Sie kann auch anhand der Zwillingskontraste lokalisiert werden, die an der Grenzfläche einen Winkel von ca. 10° einschließt.



Abb. 5.1: Hellfeldabbildung einer 9,6°-Korngrenze mit dem zugehörigen Beugungsbild. Die Zwillinge (T) weisen auf die orthorhombische Phase von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hin. Die Filmkorngrenze (GB_Y) ist mit weißen gestrichelten Linien markiert. Sie weicht bis zu 200 nm von der Position der Substratkorngrenze (GB_S) ab. Das Abknicken der Zwillinge an der Korngrenze ist mit zwei weißen Pfeilen gekennzeichnet.

Die Umorientierung der Zwillinge ist mit zwei Pfeilen verdeutlicht. Der Misorientierungswinkel wurde mit Hilfe des Beugungsbildes bestimmt, und beträgt nach Gl. (4.1) $9,6^\circ$. Die Korngrenze besitzt einen welligen Verlauf, wobei sie bis zu 200 nm von der Position der Substratkorngrenze abweichen kann. Dies bedeutet, daß der Film die Substratkorngrenze, trotz der vorgegebenen Orientierung des darunterliegenden Substrates überwächst. Bei der Probe, die in Abb. 5.1 gezeigt wird, ist nur ein einseitiges Überwachsen der Substratkorngrenze zur rechten Seite des Bildes zu sehen. Dieses Verhalten wurde über einen Probenbereich von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ beobachtet. Die Korngrenze enthält gerade Anteile, die parallel zur Substratkorngrenze verlaufen, aber auch Bereiche, die mit der Substratkorngrenze einen Winkel von etwa 45° einschließen, und weitere Bereiche, in denen keine klare Winkelbeziehung zu erkennen ist. Der parallele Bereich überwiegt jedoch, in dem die Segmente eine Länge bis zu 500 nm erreichen. An einigen Stellen ist die Korngrenze nicht als eine scharfe Linie sondern als ein dunkler Streifen zu erkennen. Dieses Verhalten deutet auf eine Welligkeit der Korngrenze entlang der Blickrichtung hin, die in Kap. 5.2 diskutiert wird.

In Abb. 5.2 ist das Beugungsbild einer Korngrenze mit dem nominellen Winkel von 15° abgebildet. Die Orientierung der beiden Gitter I (gestrichelt) und II sind in

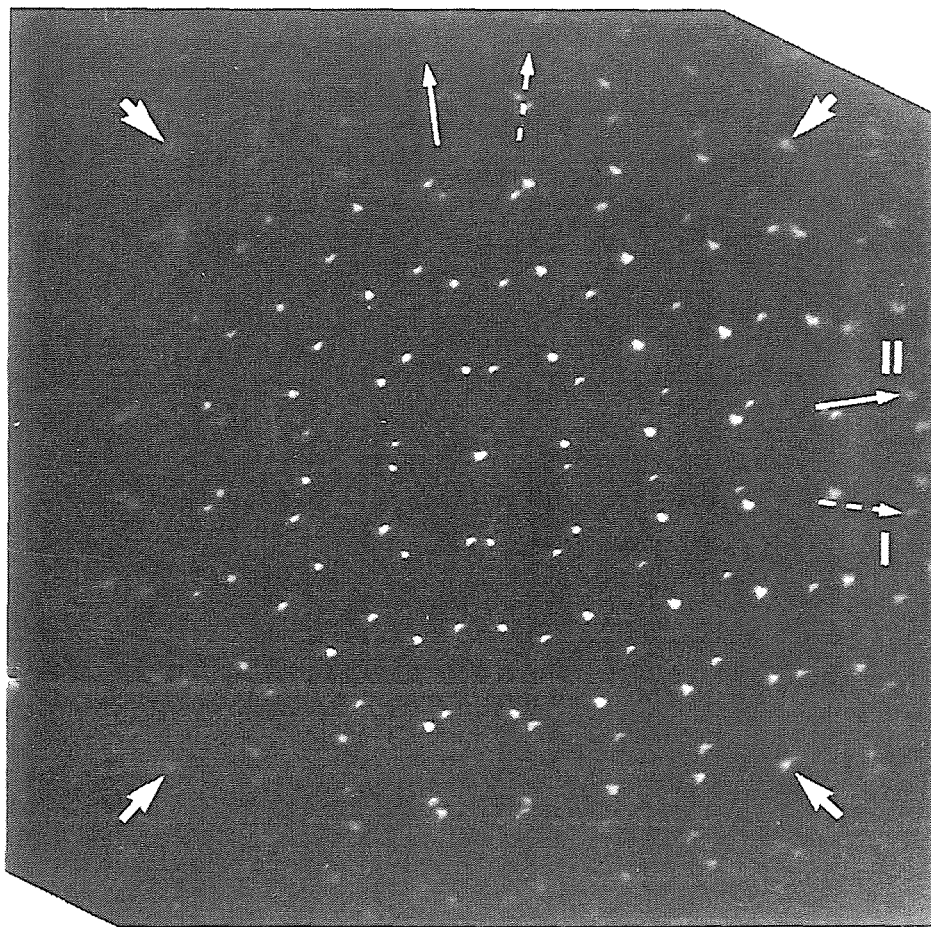


Abb. 5.2: Beugungsaufnahme einer Korngrenze mit dem nominellen Winkel von 15° . Der tatsächliche Winkel beträgt $14,6^\circ$. Der (340)-Reflex von Gitter I ist mit dem (430)-Reflex von Gitter II nahezu überlagert. Die Koinzidenzpunkte sind mit Pfeilen markiert.

der Abbildung gekennzeichnet. Der tatsächliche Misorientierungswinkel beträgt ca. $14,6^\circ$. Es treten Koinzidenzpunkte auf, bei denen der (340)-Reflex von Gitter I nahezu vollständig mit dem (430)-Reflex von Gitter II überlagert ist. In der Abb. 5.2 sind diese Koinzidenzpunkte mit Pfeilen markiert, nach Gl. 2.14 ergibt sich für sie ein Σ -Wert von 25. Weitere Koinzidenzpunkte kommen bei den (710)- und ($\bar{7}\bar{1}0$)-Reflexen vom Gitter I bzw. Gitter II vor, sowie bei den ($\bar{1}70$)- und (170)-Reflexen vom jeweiligen Gitter. Diese Koinzidenzpunkte sind in der Beugungsaufnahme nicht zu sehen. Nach Gl. 2.14 ergibt sich auch für sie ein Σ -Wert von 25.

Die Abb. 5.3a zeigt eine $14,6^\circ$ -Korgnrenze bei niedriger Vergrößerung. Die Korgnrenze verläuft wellig und weicht bis zu 200 nm von der Position der Substratkorgnrenze ab. Im Vergleich zur oben geschilderten $9,6^\circ$ -Korgnrenze liegt hier ein beidseitiges Überwachsen der Substratkorgnrenze vor, wobei das überwachsene Verhalten keine Gesetzmäßigkeit entlang der Korgnrenze zeigt. Ferner besteht die Korgnrenze überwiegend aus Segmenten, die parallel zur Substratkorgnrenze verlaufen. Andere Segmente sind relativ zur Substratkorgnrenze um ca. 45° gekippt und sind gleichzeitig symmetrisch zu den Zwillingsstreifen. Beide Segmente weisen eine durchschnittliche Länge von 200 nm auf. In Abb. 5.3b, in der ein Teil der Korgnrenze bei einer höheren Vergrößerung abgebildet ist, wird die Segmentierung deutlicher. Ein ca. 150 nm langes Segment ist in der Mitte der Aufnahme zu beobachten, das in der Abbildung mit „II“ gekennzeichnet ist. Es verläuft in etwa parallel zur Spiegelebene der Zwillinge. Von diesem Segment aus, geht die Korgnrenze zu beiden Seiten in Segmente („I“) über, die parallel zur Substratkorgnrenze¹ verlaufen. Zwischen diesen Segmenten sind runde Korgnrenzenbereiche zu finden. Sie bestehen, wie insbesondere im Bildabschnitt rechts oben zu sehen ist, aus Stufen, deren Kanten parallel zu den beiden Segmentierungen laufen. Ferner sind in dieser Aufnahme die Zwillingskontraste von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ deutlich erkennbar. Sie sind über die Korgnrenze hinweg korreliert, eine Eigenschaft, die in Kap. 5.1.2 näher erläutert wird.

Bei den Proben mit dem nominellen Korgnrenzenwinkel von 24° wurden zwei unterschiedliche Winkelwerte festgestellt, $22,8^\circ$ und 26° . Die Beugungsbilder dieser Korgnrenzen sind in Abb. 5.4 abgebildet. In Abb. 5.4a ist eine Aufspaltung der Reflexe zu beobachten, die in der Abbildung mit zwei Pfeilen im unteren Bildabschnitt gekennzeichnet ist. Sie sind auf die Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zurückzuführen. Die Reflexe in der Abb. 5.4b sind in vier Reflexe aufgespalten, die sich in einer Kreuzform anordnen. Diese Aufspaltung entsteht sowohl aufgrund der orthorhombischen Struktur des Films als auch aufgrund der Doppelbeugung in der Probe. Ferner sind in der Beugungsaufnahme der 26° -Probe feine Zwischenreflexe zu finden, die durch die Überlagerung der beiden Gitter entstehen. Beide Beugungsaufnahmen zeigen, daß der (230)-Reflex und der (320)-Reflex der jeweiligen Gitter nahe beieinander liegen. Die Reflexe sind in Abb. 5.4 mit einem weißen Kreis gekennzeichnet. Bei einer vollständigen Überlagerung dieser Reflexe ergibt sich nach Gl. 2.14 ein Σ -Wert von 13. Demnach zeigen beide Korgnrenzenwinkel Abweichungen von dem Koinzidenzwinkel mit $\Sigma = 13$. Weiterhin kann in der Abb. 5.4a beobachtet werden, daß der (510)-Reflex vom Gitter I mit dem ($\bar{5}\bar{1}0$)-Reflex des anderen Gitters nahezu überlagert ist. Dieses Verhalten ist auch bei (150)- und ($\bar{1}50$)-Reflexen der jeweiligen Gitter zu sehen. Bei der 26° -Korgnrenze in der Abb. 5.4b ist der Abstand zwischen dem (410)-Reflex und dem

¹Hierbei ist die Aufnahme so orientiert, daß die untere Bildkante parallel zur Substratkorgnrenze verläuft.

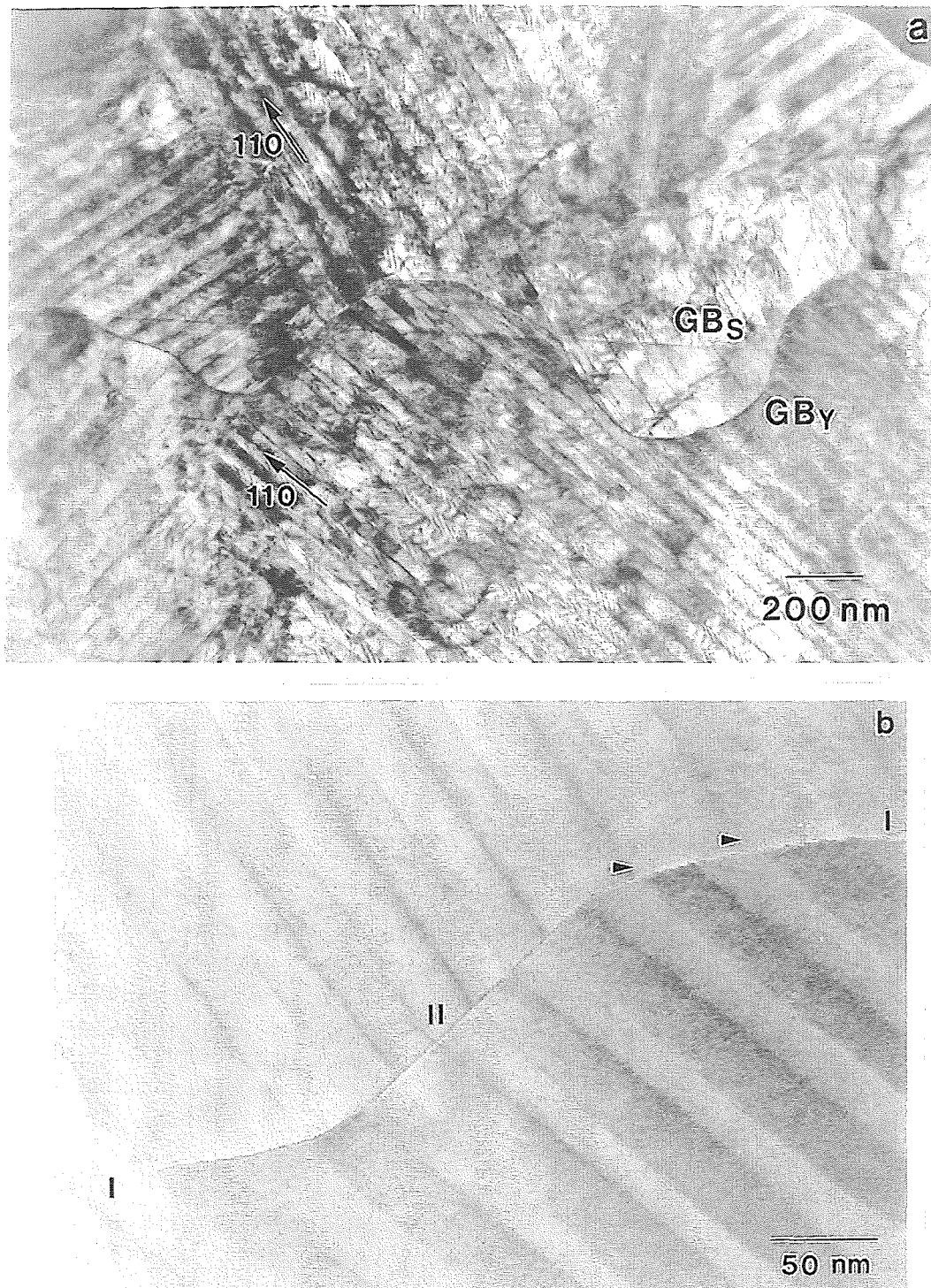


Abb. 5.3: a) Hellfeldaufnahme einer 14,6°-Korngrenze. Die Filmkorngrenze zeigt ein beidseitiges Überwachsen der Substratkorngrenze, mit einer lateralen Welligkeit von ca. 200 nm. b) Die Korngrenze besteht aus Segmenten, die parallel zur Substratkorngrenze (I) und parallel zur Spiegelebene der Zwillinge verlaufen (II). In dem mit Pfeilen markierten Bereich sind Stufen zu sehen, die auch diese Segmente enthalten.

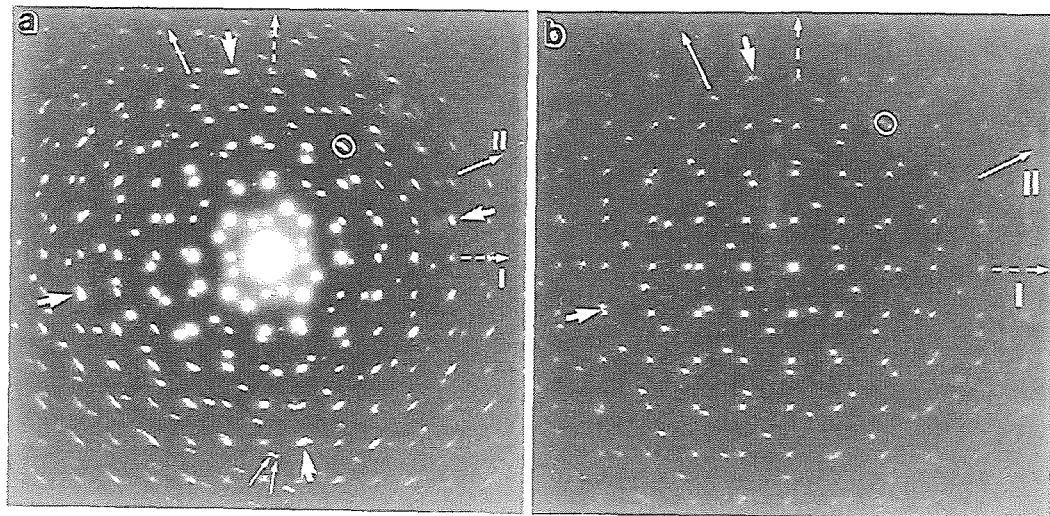


Abb. 5.4: Beugungsaufnahmen von Korngrenzen mit dem nominellen Winkel von 24° . Es wurden a) 22.8° und b) 26° gemessen. Annähernde Koinzidenzpunkte können bei der 22.8° - und 26° -Korngrenze bei (320)- und (230)-Reflexen der Gitter I bzw. Gitter II gefunden werden. Sie sind mit einem Kreis markiert. Ferner liegen die (510)- und (5 $\bar{1}$ 0)-Reflexe im Bild a) bzw. die (410)- und (4 $\bar{1}$ 0)-Reflexe im Bild b) dicht beieinander. Diese Reflexe sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

(4 $\bar{1}$ 0)-Reflex der jeweiligen Gitter geringer als der Abstand zwischen dem (510)- und dem (5 $\bar{1}$ 0)-Reflex. Diese annähernden Koinzidenzpunkte sind in den Aufnahmen mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die 22.8° -Korngrenze in Abb. 5.5 weist bis auf den mittleren Bereich, wo das obere Korn ca. 200 nm in das untere eindringt, eine Rauigkeit von ca. 30 nm auf. Dieses Verhalten macht die unterschiedliche lokale Welligkeit entlang der Korngrenze deutlich. Ferner besteht die Korngrenze überwiegend aus Segmenten, die parallel oder nahezu parallel zur Substratkorngrenze verlaufen. Ein Teil der Segmente läuft senkrecht zu den Zwillingskontrasten, d.h. entlang der [110]- oder [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung, und bei einem anderen Teil ist kein klares Winkelverhältnis zur Substratkorngrenze zu erkennen. Diese Segmente sind mit einer maximalen Länge von ca. 100 nm kleiner als bei den Korngrenzen mit dem Winkel Θ von 9.6° und 14.6° .

Bei der 26° -Korngrenze ist auch eine inhomogene Welligkeit zu beobachten. Im mittleren Teil der Abbildung beträgt die Rauigkeit ca. 250 nm, während sie im linken Bildabschnitt bei ca. 30 nm liegt. In dem Korngrenzenabschnitt, der in der Abbildung mit zwei Pfeilen abgegrenzt ist, sieht man einen nahezu „schlangenförmigen“ Korngrenzenverlauf, mit abgerundeten Segmenten. Die Segmente verlaufen jedoch überwiegend parallel oder senkrecht zu den Zwillingsstreifen, oder schließen einen Winkel von ca. 45° ein. Ihre Korngrenzebenen entsprechen demnach den (110)- oder (1 $\bar{1}$ 0)-Ebenen, bzw. den (100)- oder (010)-Ebenen.

Die Abb. 5.7 zeigt eine Beugungsaufnahme mit dem nominellen Winkel von 36° . Der gemessene Wert beträgt ca. 38° und weicht somit vom Koinzidenzwinkel mit dem Σ -Wert von 5 ab. Die Abweichung ist insbesondere bei dem (120)- und dem (210)-Reflex bzw. dem (310)- und dem (3 $\bar{1}$ 0)-Reflex der jeweiligen Gitter wiederzufinden.

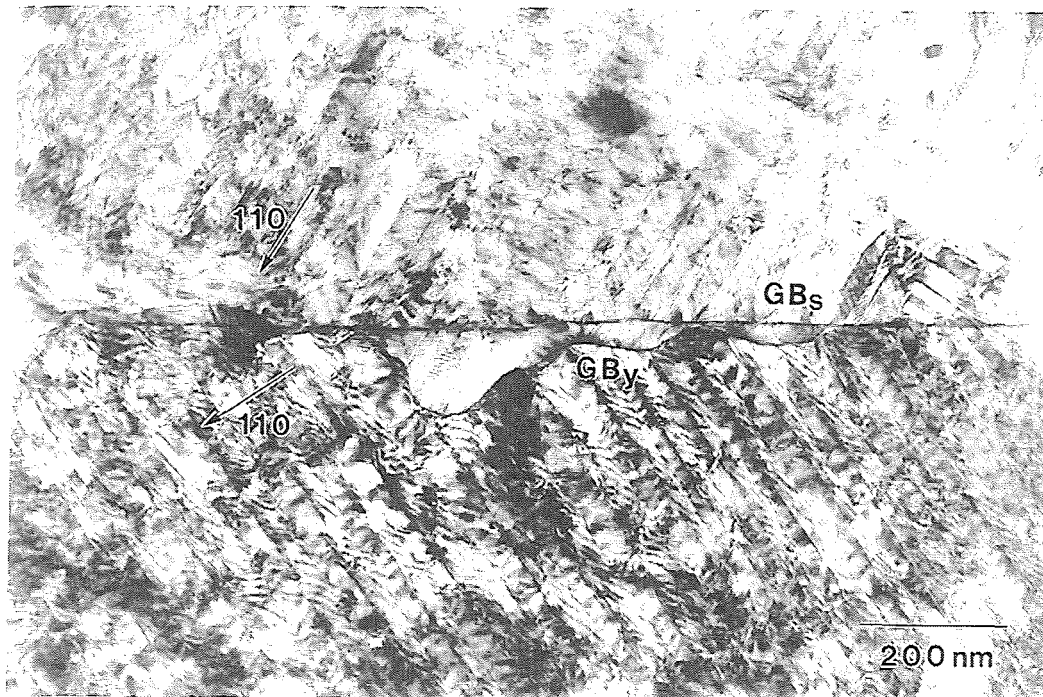


Abb. 5.5: Hellfeldaufnahme einer 22,8°-Korngrenze. Die Filmkorngrenze (GB_Y) verläuft wellig, mit einer Welligkeit, die im mittleren Bereich ca. 200 nm und im übrigen Bereich ca. 30 nm beträgt.

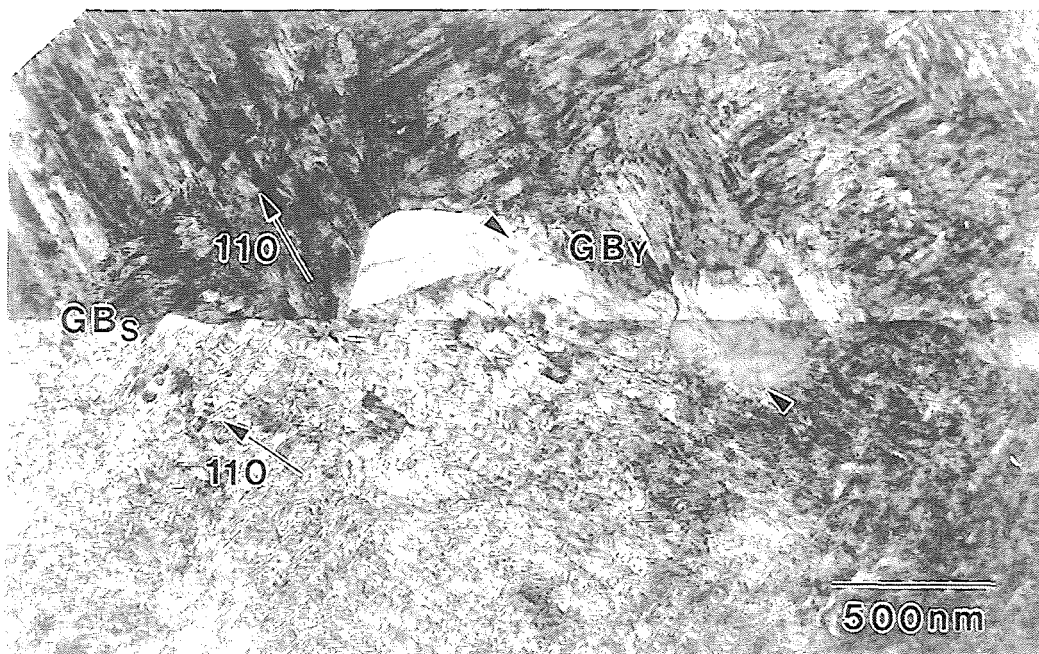


Abb. 5.6: Hellfeldaufnahme einer 26°-Korngrenze. Die Substratkorngrenze (GB_S) verläuft geradlinig, während die Filmkorngrenze (GB_Y) im mittleren Bildbereich weit in das obere Korn hineinragt.

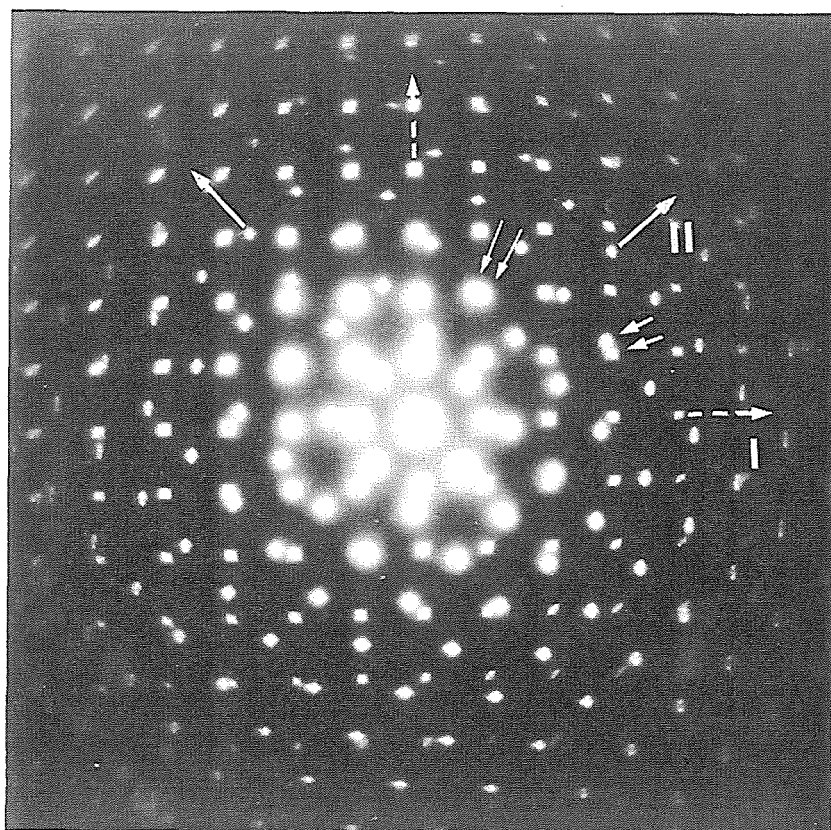


Abb. 5.7: Beugungsaufnahme einer 38°-Korngrenze. Die (120)- und (210)-Reflexe (lange Pfeile) sowie die (310)- und (3 $\bar{1}$ 0)-Reflexe (kurze Pfeile) der jeweiligen Gitter sind nicht überlagert. Dies entspricht der Abweichung vom Koinzidenzwinkel mit $\Sigma = 5$.

Die Reflexe, deren Koinzidenz nach Gl. 2.14 zu dem Σ -Wert von 5 führt, sind im Beugungsbild getrennt zu erkennen und durch zwei benachbarte Pfeile markiert.

In Abb. 5.8 sind Hellfeldaufnahmen der Korngrenze zu sehen. Die 38°-Korngrenze wurde auf einer Gesamtlänge von 10 μm untersucht. Sie besitzt eine maximale Rauigkeit von ca. 30 nm, die wesentlich kleiner als bei den anderen Korngrenzenwinkeln ist. Aufgrund der geringen Rauigkeit ist die Substratkorngrenze nur sehr schwer von der Filmkorngrenze zu unterscheiden. Die Detailvergrößerung der Filmkorngrenze in Abb. 5.8b mit einem Ausschnitt aus dem dickeren Bereich der Probe macht deutlich, daß die Position der Substratkorngrenze mit der Position der Filmkorngrenze fast übereinstimmt. Die geradlinigen Segmente verlaufen parallel zur Substratkorngrenze und gleichzeitig parallel zur Spiegelebene der Zwillingsstrukturen. Sie weisen eine Länge von ca. 80 nm auf. Im welligen Korngrenzenbereich laufen sie wie bei den anderen Korngrenzen annähernd parallel oder senkrecht zu den Zwillingen.

Die Abb. 5.9 zeigt eine Beugungsaufnahme einer Korngrenze mit dem nominellen Winkel von 45°. Aus den Abständen der Reflexe vom jeweiligen Gitter konnte der tatsächliche Winkel nach Gl. 4.1 zu ca. 44° ermittelt werden. Aus dem Beugungsbild kann eine nahezu vollständige Überlagerung der (550)- und (700)-Reflexe der jeweiligen Gitter beobachtet werden. Nach der Gl. 2.14 ergibt sich ein Koinzidenzwert Σ von 49. Die 44°-Korngrenze ist, wie man in Abb. 5.10 sehen kann, durch einen welligen Verlauf gekennzeichnet. Die Segmente sind parallel zu den (110)-Ebenen der beiden Körner

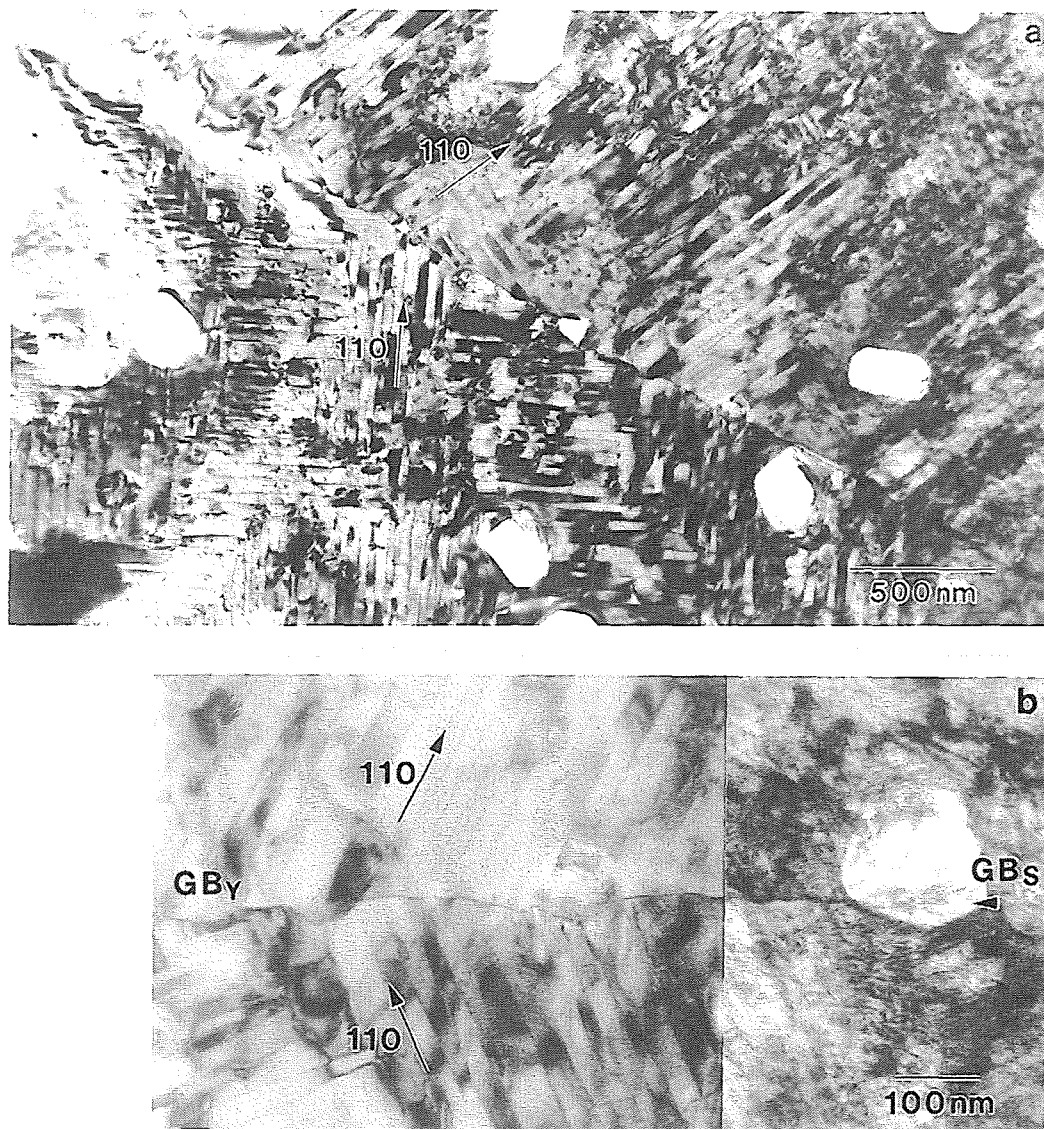


Abb. 5.8: a) Übersichtsaufnahme einer 38° -Korngrenze. Die laterale Welligkeit ist im Vergleich zu anderen Korngrenzen deutlich geringer. Das Teilbild b) zeigt bei einer höheren Vergrößerung im linken Bereich die Filmkorngrenze und im rechten Bereich die Probe in einem dicken Bereich, in dem die Substratkorngrenze zu sehen ist. Die Welligkeit beträgt maximal 30 nm.

orientiert. Sie weisen eine durchschnittliche Länge von ca. 100 nm auf und wechseln sich ab, so daß die Korngrenze einen „wellenförmigen“ Verlauf annimmt. In dieser Aufnahme ist eine laterale Rauigkeit von ca. 50 nm zu sehen, während in anderen Bereichen eine maximale Rauigkeit von ca. 100 nm auftritt.

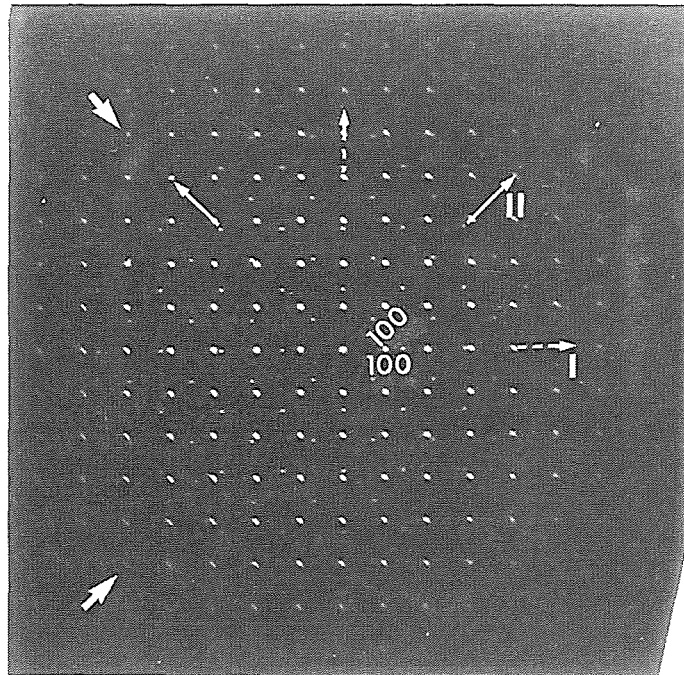


Abb. 5.9: Beugungsbild einer Korngrenze mit dem nominellen Winkel von 45° . Der Misorientierungswinkel konnte zu 44° bestimmt werden. Die (550)- und (700)-Reflexe sind nahezu überlagert, dies entspricht einem Σ -Wert von 49.

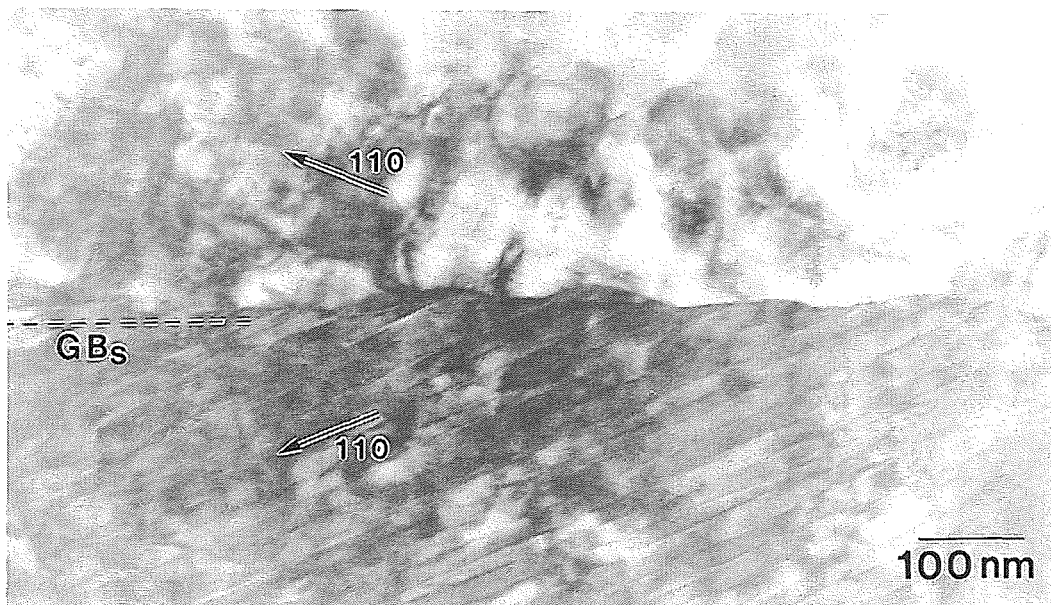


Abb. 5.10: Hellfeldaufnahme einer 44° -Korngrenze. Die Position der Substratkorgngrenze (GBs) ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Korngrenze verläuft „wellenförmig“, mit Segmenten, die parallel zu den (110)-Ebenen der Körner verlaufen.

Korngrenzen hergestellt nach dem Verfahren der Laserablation

Die Abb. 5.11 zeigt eine Korngrenze mit einem nominellen Winkel von 15° in einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film, der mit Hilfe der Laserablation aufgewachsen wurde. Wie bei der $14,6^\circ$ -Korngrenze in Abb. 5.3, beträgt der gemessene Misorientierungswinkel $14,6^\circ$. Die Korngrenze verläuft nahezu geradlinig. Dieses Verhalten konnte auf einer Ge-

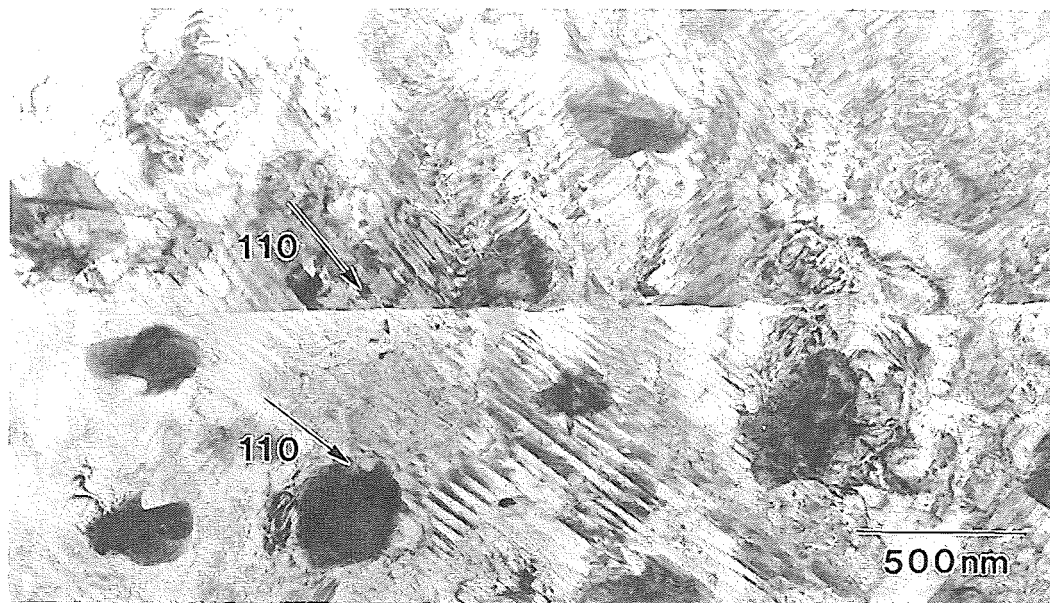


Abb. 5.11: Übersichtsaufnahme einer $14,6^\circ$ -Korngrenze. Die Korngrenze ist nahezu geradlinig. Die Welligkeit beträgt maximal ca. 30 nm.

samtlänge von $25\text{ }\mu\text{m}$ bestätigt werden. An einigen Stellen konnte eine lokale Welligkeit mit einer maximalen lateralen Breite von 80 nm beobachtet werden. Somit enthält sie eine wesentlich kleinere Rauigkeit als die Korngrenze, die nach dem Sputterverfahren hergestellt wurde (siehe Abb. 5.3). Sie verläuft überwiegend symmetrisch und ist größtenteils deckungsgleich mit der Substratkorngrenze, so daß die Substratkorngrenze kaum sichtbar ist. Auch bei dieser Korngrenze ist ein beidseitiges Abweichen von der Position der Substratkorngrenze zu beobachten.

Die Bikristalle mit dem nominellen Winkel von 36° , die zur Filmdeposition durch das Laserablationsverfahren verwendet wurden, weisen tatsächlich einen Winkel von ca. 37° auf (vgl. Tab. 4.2). Der Winkel kann auch für die Filmkorngrenze bestätigt werden, wenn man die Misorientierung aus dem Beugungsbild in Abb. 5.12 mißt. Der Winkel 37° entspricht annähernd dem Koinzidenzgitter mit $\Sigma = 5$, da in dem Beugungsbild Abb. 5.12 eine nahezu vollständige Überlagerung der (120)- und (210)-Reflexe sowie der (310)- und ($3\bar{1}0$)-Reflexe zu beobachten ist (vgl. Abb. 5.7).

Die Hellfeldaufnahme der 37° -Korngrenze in Abb. 5.13 zeigt bei der gewählten Vergrößerung nur eine geringe Welligkeit. Ein vergrößerter Ausschnitt der Korngrenze im Teilbild Abb. 5.13b zeigt eine maximale Welligkeit von ca. 20 nm. Dieses Verhalten konnte auf einer Gesamtlänge von $5\text{ }\mu\text{m}$ bestätigt werden. Die Welligkeit ist

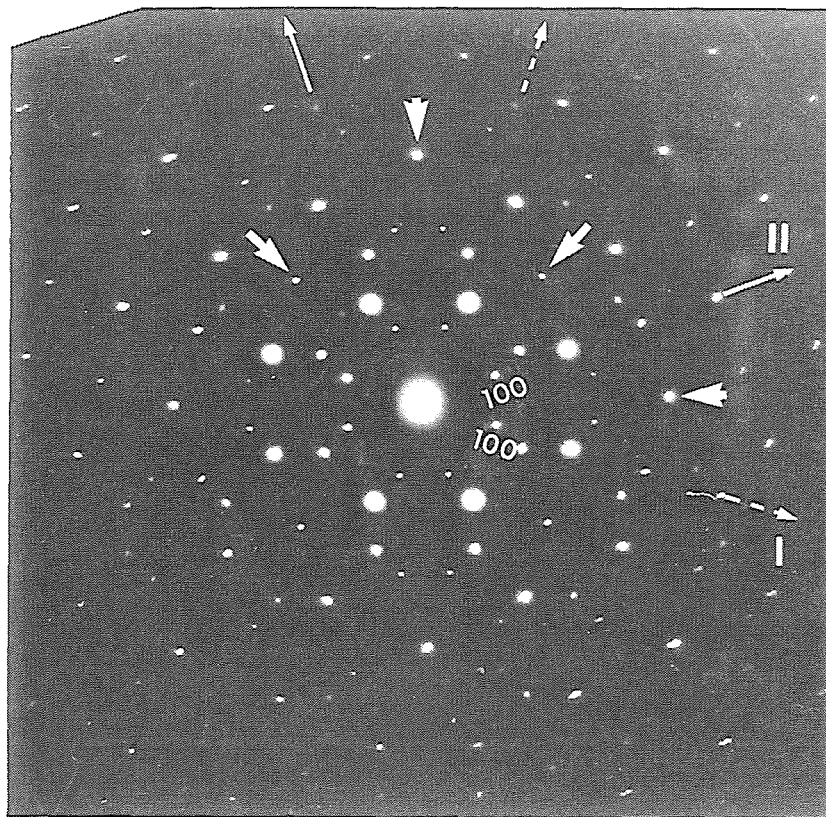


Abb. 5.12: Beugungsbild einer 37°-Korngrenze. Dieser Winkel entspricht nahezu dem Koinzidenzwinkel mit $\Sigma = 5$. Die (120)- und (310)-Reflexe eines der beiden Gitter sind mit den (210)- bzw. (3 $\bar{1}$ 0)-Reflexen des anderen Gitters überlagert.

noch geringer als bei der 38°-Probe (vgl. Abb. 5.8), die bei den gesputterten Filmen die geringste Korngrenzenwelligkeit zeigte. Die Korngrenze besitzt einen überwiegend symmetrischen Verlauf, der mit dem Verlauf der Substratkorngrenze nahezu identisch ist.

Bei der 44°-Korngrenze in Abb. 5.14 ist die Substratkorngrenze nicht sichtbar, da das Substrat während der TEM-Probenpräparation an dieser Stelle vollständig abgetragen wurde. Der Korngrenzenverlauf ist auch hier wellig mit einer Rauigkeit von maximal 80 nm. Die Welligkeit wird durch Segmente erzeugt, die eine durchschnittliche Länge von 50 nm aufweisen und miteinander einen Winkel von ca. 45° einschließen. Entlang der Korngrenze sind Bereiche zu finden, in dem die *c*-Gitterebenenabbildung von YBa₂Cu₃O₇ zu sehen sind. In dem mit „A“ markierten Bereich liegt ein Filmwachstum mit einer Orientierung der *a*-Achse parallel zur Blickrichtung vor. Solche Körner werden als „*a*-Achsen-orientierte Körner“ bezeichnet. Ferner sind Ausscheidungen zu sehen, sie sind in Abb. 5.14 mit „P“ gekennzeichnet.

Die strukturellen Eigenschaften aller untersuchten Korngrenzen sind in Tab. 5.1 zusammengestellt, wobei die maximale Welligkeit der Korngrenze sowie die maximale Länge der geraden Korngrenzensegmente mit angegeben ist. Aus der Tabelle wird deutlich, daß gerade die Depositionsmethode die Welligkeit der Korngrenze stark be-

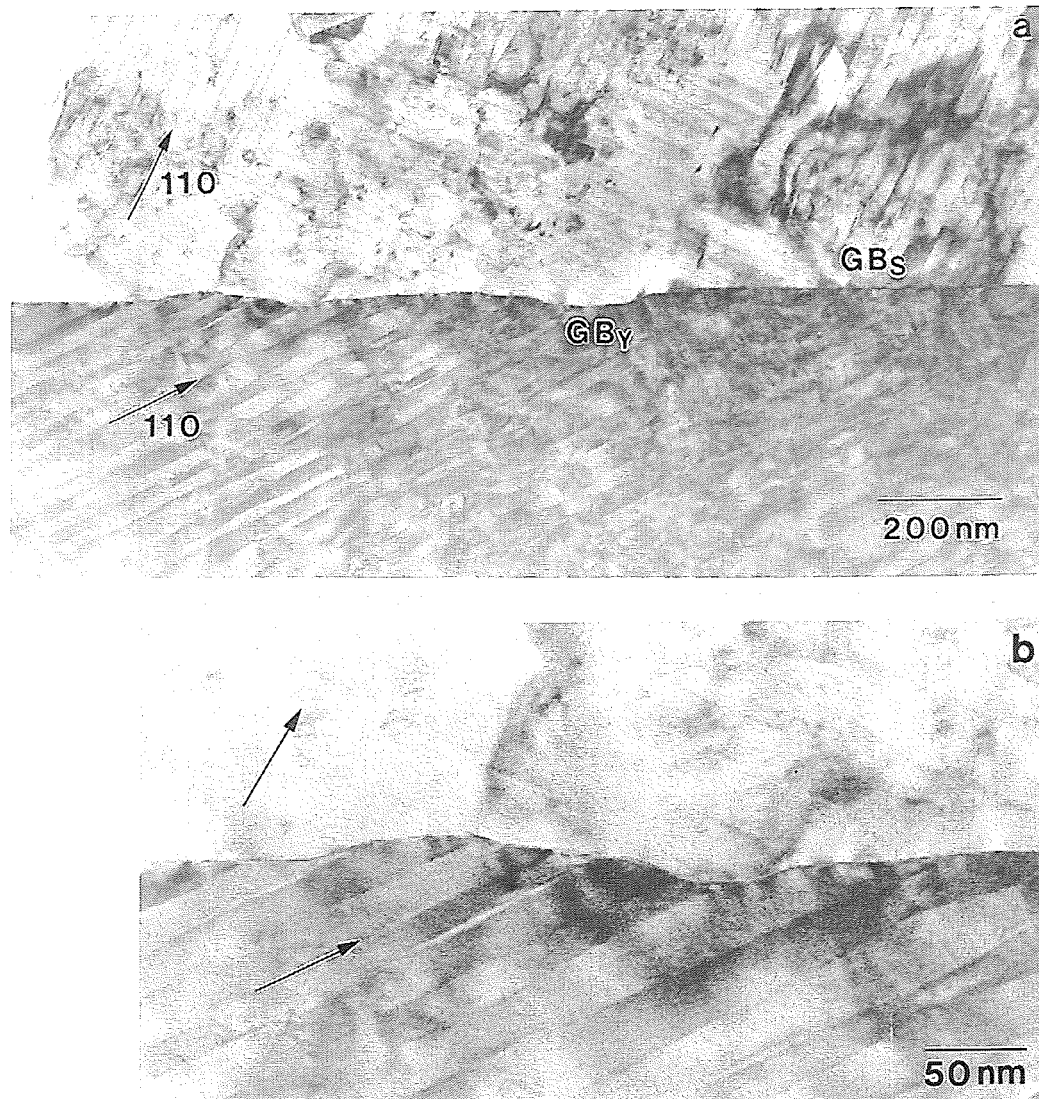


Abb. 5.13: Hellfeldaufnahme einer 37° -Korngrenze. Die Korngrenze ist nahezu geradlinig. Die maximale Welligkeit beträgt, wie man im Teilbild b) sehen kann, ca. 20 nm. Die Zwillinge sind an der Korngrenze überwiegend symmetrisch angeordnet.

einflußt. Diese Eigenschaft ist insbesondere auf die unterschiedliche Depositionsrate der beiden Verfahren zurückzuführen und wird in Kap. 6.2.2 näher erläutert.

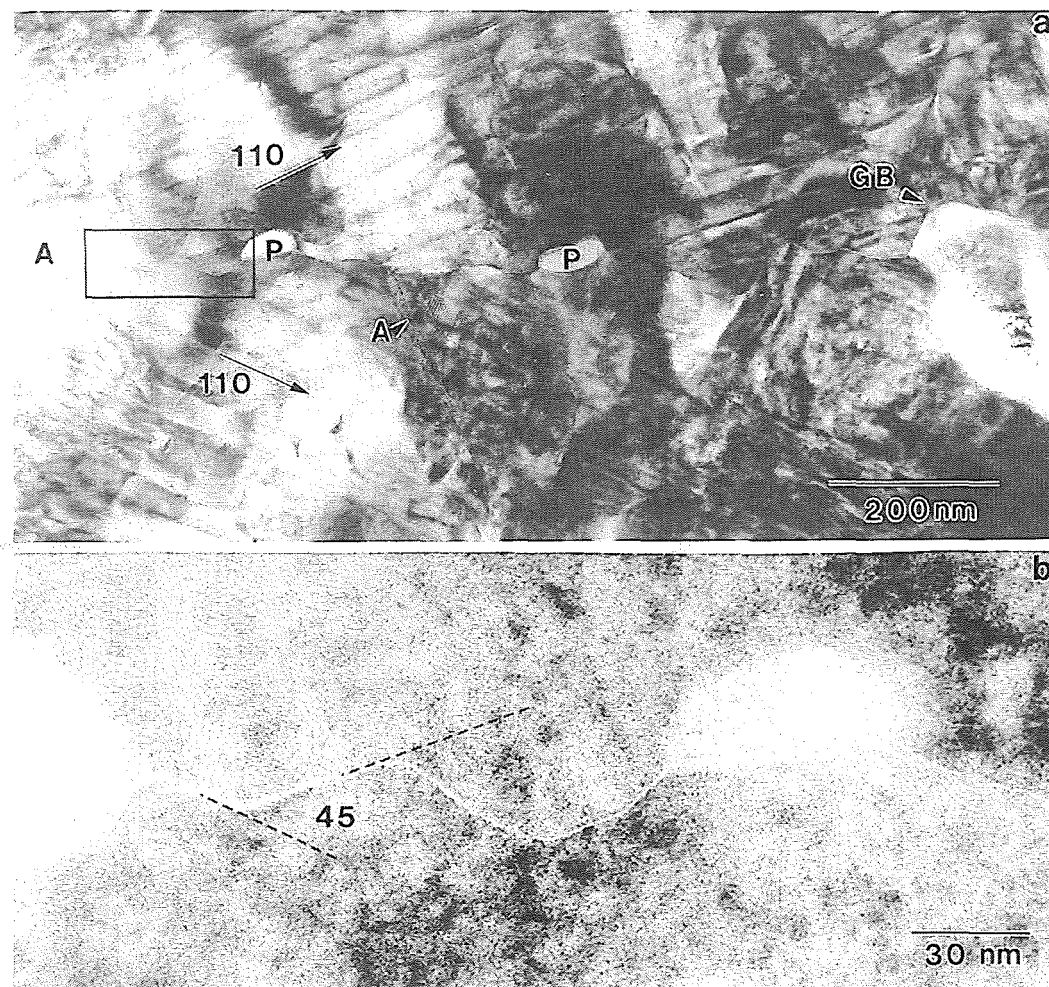


Abb. 5.14: a) Übersichtsaufnahme einer 44° -Korngrenze. Die Probe enthält Ausscheidungen (P) sowie a -Achsen-orientierte Körner (A) entlang der Korngrenze. b) Bei einer höheren Vergrößerung wird deutlich, daß die Korngrenze aus Segmenten besteht, die einen Winkel von ca. 45° einschließen.

Θ nominell	Θ gemessen	max. Welligkeit nm	max. Länge nm	Deposition
10°	$9,6^\circ$	200	500	SP
15°	$14,6^\circ$	200	400	SP
15°	$14,6^\circ$	80	350	LA
24°	$22,8^\circ$	200	80	SP
24°	26°	200	80	SP
36°	37°	20	100	LA
36°	38°	30	100	SP
45°	44°	80	50	LA
45°	44°	100	80	SP

Tabelle 5.1: Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Korngrenzen bezüglich der maximalen Welligkeit der Korngrenze sowie der maximalen Länge der Segmente. Die Depositionsmethoden, Sputterverfahren (SP) und Laserablation (LA), sind für die jeweiligen Korngrenzen aufgelistet.

5.1.2 Zwillingsstrukturen

Da die Zwillinge von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ein direkter Nachweis für die Orthorhombizität des Films sind, und somit indirekt Auskunft über die Sauerstoffbeladung geben, wird sich dieser Abschnitt der Arbeit mit den Kontrasten der Zwillingsstrukturen direkt an den Korngrenzen beschäftigen. Wie bereits erwähnt, reichen die Zwillingskontraste bei allen Proben bis zur Korngrenze. Dieses Verhalten konnte bei allen Korngrenzen über einen Probenbereich von mehreren Mikrometern bestätigt werden, wobei die Zwillingsstrukturen nur durch die Ausscheidungen gestört wurden.

Die $22,8^\circ$ -Korngrenze in Abb. 5.5 zeigt zwei verschiedene Anordnungen von Zwillingen. Die Zwillingsstreifen sind symmetrisch zur Korngrenzenebene angeordnet bis auf einen kleinen Bereich im rechten Bildabschnitt, in dem sie asymmetrisch verlaufen. Bei den $9,6^\circ$ - und $14,6^\circ$ -Korngrenzen findet man fast ausschließlich asymmetrische Anordnungen, während für 26° , 37° , 38° und 44° die symmetrischen dominieren (vgl. Abb. 5.1–5.14). In Tab. 5.2 sind die prozentualen Anteile der symmetrischen bzw. asymmetrischen Zwillingsanordnungen in Abhängigkeit des Misorientierungswinkels aufgelistet. Es wird deutlich, daß der asymmetrische Anteil mit dem Winkel abnimmt, während der symmetrische Anteil zunimmt. Aufgrund der Gesamtlänge von mehreren Mikrometern der untersuchten Korngrenze kann ausgeschlossen werden, daß hier ein zufälliges Phänomen vorliegt. Bis auf die $22,8^\circ$ -Proben zeigen alle Winkelwerte ein relativ konstantes Verhältnis vom asymmetrischen zum symmetrischen Anteil. Wie man bei den 15° -Proben sehen kann, bleibt das Verhältnis unabhängig von der Herstellungsmethode und somit unabhängig von der Welligkeit der Korngrenze. Auch die 37° - und 38° -Korngrenzen zeigen ein nahezu identisches Verhältnis trotz der unterschiedlichen Depositionsmethode. Demnach kann diese Eigenschaft als spezifisch für die Korngrenze in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ betrachtet werden.

Θ	asymmetrisch %	symmetrisch %	Gesamtlänge nm	Deposition
$9,6^\circ$	100	0	1800	SP
$9,6^\circ$	96	4	5500	SP
$14,6^\circ$	91	9	10100	SP
$14,6^\circ$	91	9	11620	LA
$22,8^\circ$	20	80	770	SP
$22,8^\circ$	83	17	600	SP
$22,8^\circ$	46	54	1000	SP
$22,8^\circ$	67	33	1875	SP
37°	29	71	3250	LA
38°	30	70	2150	SP
44°	20	80	4950	LA

Tabelle 5.2: Anteil der symmetrischen und asymmetrischen Anordnungen der Zwillinge entlang der Korngrenze.

Zwillingskorrelation

Bei den Kleinwinkelkorngrenzen in Abb. 5.1, 5.3 und 5.11 ist zu sehen, daß die Zwillinge über Korngrenzen nahezu vollständig miteinander korreliert sind. Die Zwillingsstreifen durchqueren ungehindert die Korngrenze trotz der Umorientierung um $9,6^\circ$ bzw. $14,6^\circ$. Da sich die Kontraste der Zwillinge über die Korngrenze nicht ändern (d.h. ein dunkler Streifen geht in einen dunklen Streifen über, und ein heller in einen hellen), liegt hier eine normale Zwillingskorrelation vor (vgl. Kap. 2.2). In Abb. 5.15 ist eine normale Korrelation sowie eine Antikorrelation schematisch dargestellt. Für den Fall der normalen Korrelation trifft eine Matrix auf eine Matrix und ein Zwilling auf einen Zwilling, während bei einer Antikorrelation eine Matrix an einen Zwilling grenzt. Demnach ergeben sich die Misorientierungswinkel von $9,6^\circ$ und $14,6^\circ$ und nicht $80,4^\circ$ bzw. $75,4^\circ$, wie sie sich bei einer Antikorrelation ergeben würden.

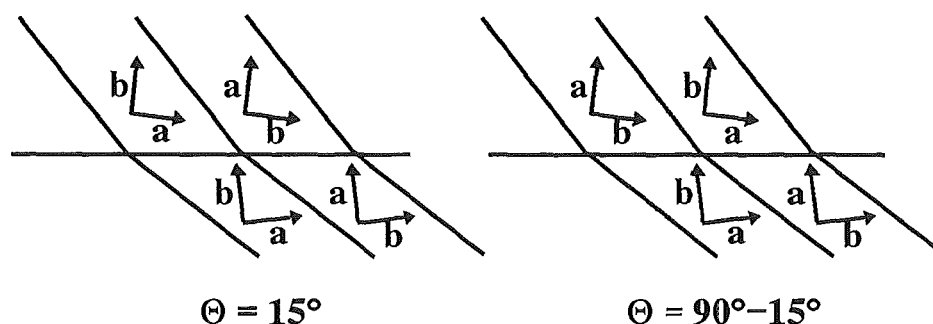


Abb. 5.15: Schematische Darstellung a) einer normalen Korrelation und b) einer Antikorrelation der Zwillinge an einer Korngrenze. Bei einer normalen Korrelation liegt ein Misorientierungswinkel von $\Theta = 15^\circ$ vor, während sich ein Winkel von $90^\circ - \Theta = 75^\circ$ bei der Antikorrelation ergibt.

Die Abbildung 5.16 zeigt eine Hochauflösungsaufnahme einer $14,6^\circ$ -Korngrenze. In dem abgebildeten Abschnitt verläuft die Korngrenze nahezu geradlinig. Die Zwillingsgrenzen, die in dieser Aufnahme als dunkle Streifen zu erkennen sind, reichen bis unmittelbar zur Korngrenze. Die Gitterverbiegungen, die typischerweise an Zwillingsgrenzen auftreten (vgl. Abb. 2.6), konnten im Bereich bis zu ein bis zwei Einheitszellen von der Korngrenze entfernt beobachtet werden. Die Zwillingsgrenzen sind über die Korngrenze hinweg vollständig miteinander verbunden und asymmetrisch angeordnet. Aufgrund der asymmetrischen Anordnung weisen die Zwillingsstrukturen auf beiden Seiten der Korngrenze unterschiedliche Streifenbreiten auf. Die Orientierungen der Körner konnten analog Abb. 2.6 anhand von Gitterebenenverbiegungen entlang der $[100]$ - und $[110]$ -Richtung in der Umgebung der Zwillingsgrenzen bestimmt werden (vgl. Kap. 2.2). Demnach trifft an der Korngrenze in Abb. 5.16 eine Matrix auf eine Matrix und ein Zwilling auf einen Zwilling, damit konnte die normale Zwillingskorrelation, wie sie in Abb. 5.15a zu sehen ist, auch in der Hochauflösungsaufnahme bestätigt werden.

Die Abb. 5.17 zeigt den welligen Bereich einer $14,6^\circ$ -Korngrenze. Die Zwillinge sind trotz der Welligkeit miteinander so korreliert, daß die Zwillingsstrukturen auf beiden Filmseiten entlang der $[110]$ -Richtungen bzw. im rechten Bildbereich entlang

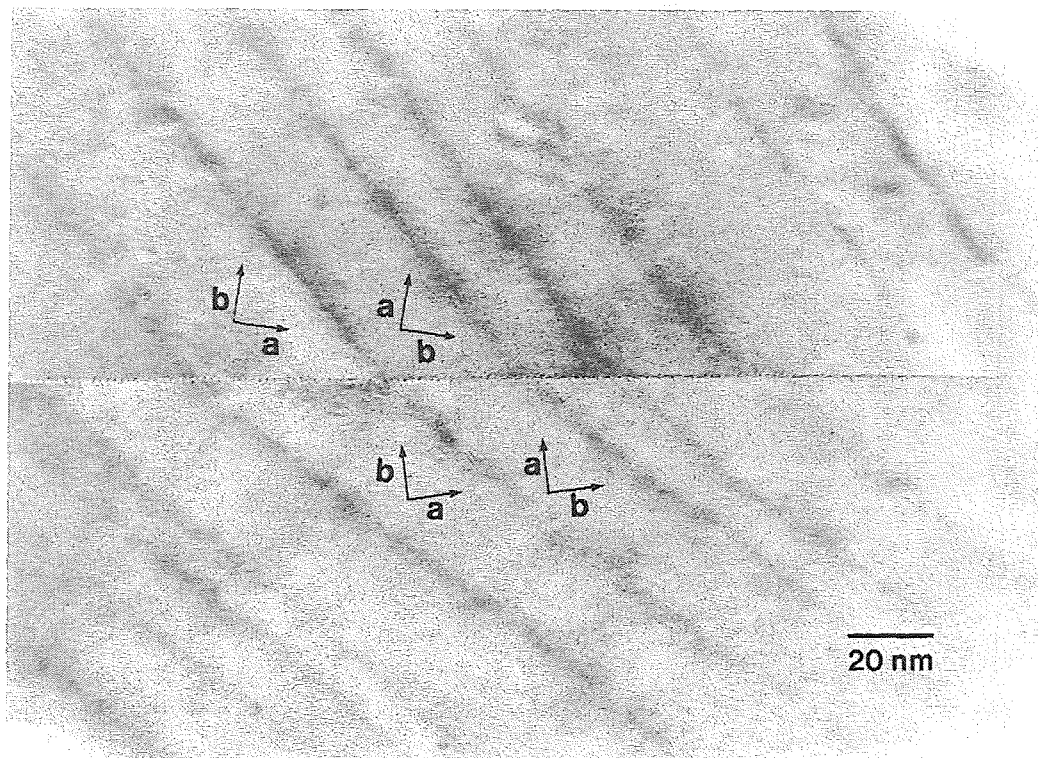


Abb. 5.16: Aufnahme einer $14,6^\circ$ -Korngrenze, die mittels Laserablation hergestellt wurde. Die Zwillinge sind miteinander korreliert, so daß eine Matrix auf eine Matrix trifft, und ein Zwilling auf einen Zwilling.

der $[1\bar{1}0]$ -Richtungen verlaufen. Das obere Korn weist im rechten Bildbereich eine kleine Domäne mit einer $(1\bar{1}0)$ -Orientierung der Zwillinge auf. Dieser Bereich ist umgeben von Zwillingen mit (110) -Orientierung. Die $(1\bar{1}0)$ -Orientierung ist nur in dem Bereich, der an der Korngrenze an dieser Domäne angrenzt, zu finden. Wenn man den Grenzverlauf der Zwillingsdomänen, der in der Abb. 5.17 durch gestrichelte Linien („DB“) verdeutlicht ist, in der Umgebung der Korngrenze verfolgt, so ist zu erkennen, daß die Domänengrenze über die Korngrenze des Substrats gewachsen ist. Dieses Verhalten wird besonders im Teilbild der Abb. 5.17b deutlich. Dort dringt ein heller Zwillingsstreifen (siehe Pfeil) des rechten Kornes in das linke ein und trifft auf die dort vorhandenen Zwillinge. Somit entsteht im linken Korn ein kleiner Bereich, in dem Zwillingskontraste entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verlaufen. Eine solche starke Korrelation der Zwillinge ist auch bei der $9,6^\circ$ -Korngrenze in Abb. 5.1 zu beobachten.

In den welligen Bereichen, in denen Zwillingsgrenzen nicht miteinander verbunden sind (siehe Abb. 5.18), laufen die Zwillinge bevorzugt keilförmig zur Korngrenze zusammen und enden dort. Die benachbarten Zwillingsgrenzen sind wiederum korreliert, so daß in vielen Fällen ein Zwillingsstreifen der einen Seite der Korngrenze auf drei Zwillingsstreifen der anderen Seite trifft. Solche Stellen sind in Abb. 5.18 mit Pfeilen gekennzeichnet. Trotz der Welligkeit und der Störung der Zwillingsstrukturen bleibt die Zwillingskorrelation bei Kleinwinkelkorngrenzen vollständig erhalten.

Weiterhin können in der Abb. 5.18 Defekte in den Filmbereichen gefunden werden.

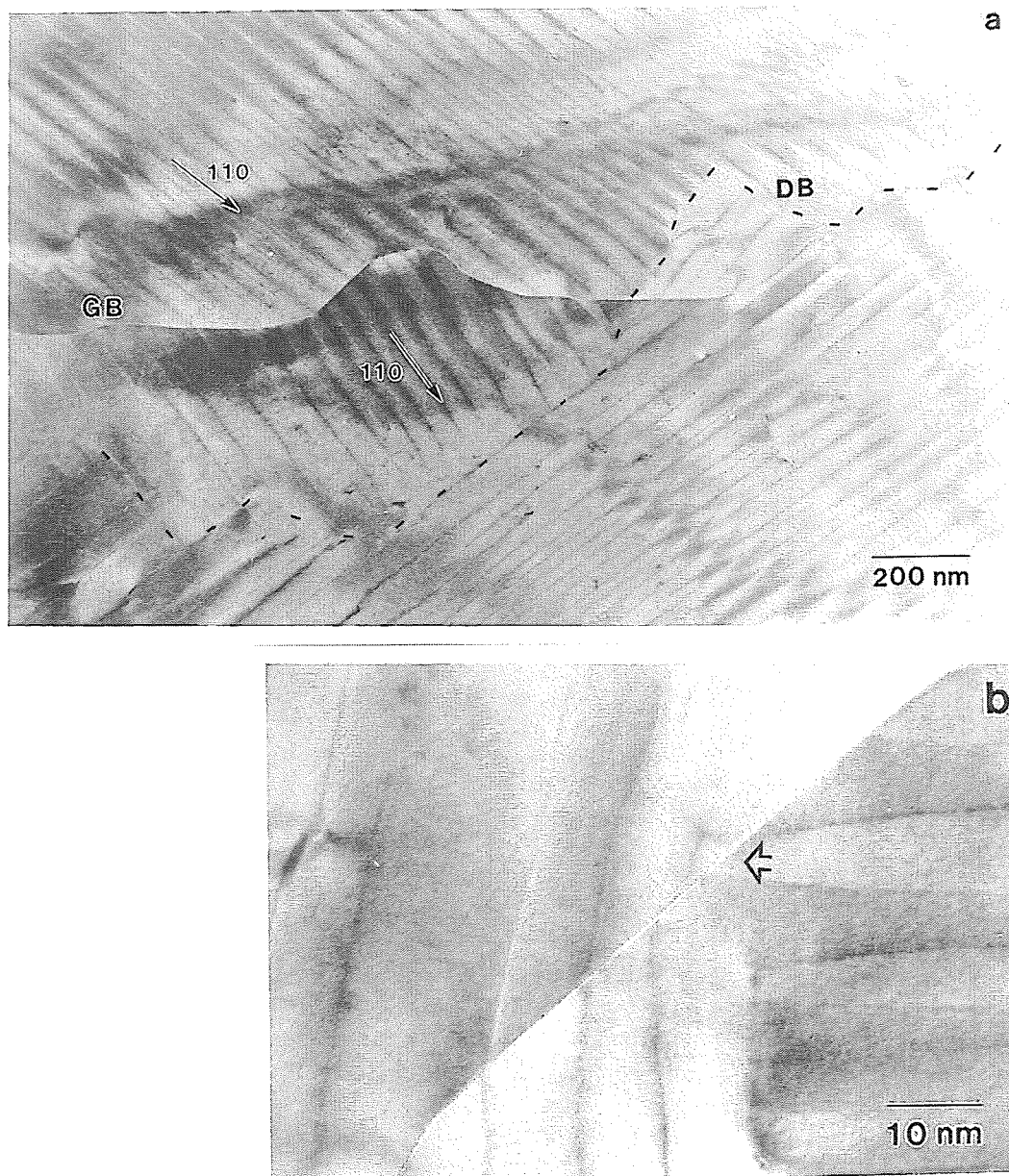


Abb. 5.17: Aufnahme einer $14,6^\circ$ -Korngrenze, die mittels Sputterverfahren hergestellt wurde. Die Zwillinge sind trotz der Welligkeit miteinander korreliert. Auch die Domänen-grenze der Zwillinge (gestrichelte Linie „DB“) läuft über die Korngrenze hinweg. Das Teilbild b) zeigt einen Bereich der Korngrenze, bei dem die $(1\bar{1}0)$ -Zwillinge des rechten Kornes über die Korngrenze in das linke Korn reichen (Pfeil).

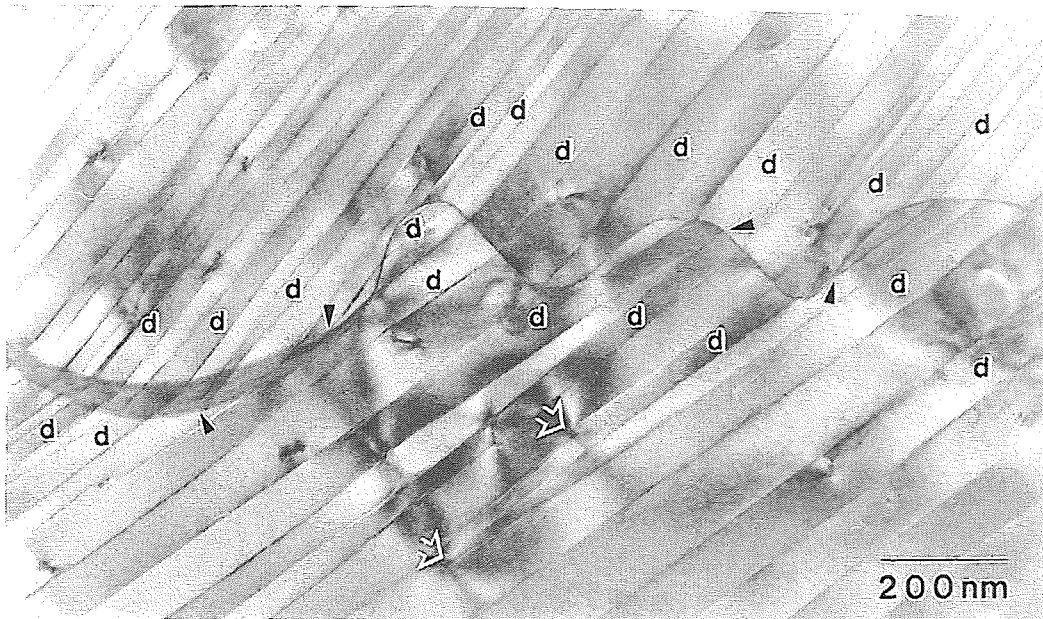


Abb. 5.18: Welliger Korngrenzenbereich einer $14,6^\circ$ -Korngrenze. Die unkorrelierten Zwillinge laufen zur Korngrenze hin spitz zusammen und enden an der Korngrenze. Es liegt eine normale Korrelation vor, d.h. ein dunkler Zwillingsstreifen („d“) trifft immer auf einen dunklen Streifen. Die weißen Pfeile weisen auf Defekte im Film hin, die den Verlauf der Zwillinge stark beeinflussen.

Sie sind erkennbar an ihrem dunklen Kontrast und dem Spannungskontrast in ihrer Umgebung. Zwei von diesen Defekten sind in der Abbildung mit einem weißen Pfeil gekennzeichnet. Die Defekte können den Verlauf der Zwillinge beeinflussen, so daß die Breite der Zwillingsstreifen verändert, oder die Zwillingsstrukturen sogar vollständig gestoppt werden. Solches Verhalten kann auch in den Abb. 5.17a und 5.17b beobachtet werden. Dazu ist anzumerken, daß eine solche Störung der Zwillinge aufgrund der Korngrenze nicht zu beobachten ist, mit Ausnahme der Zwillinge, die dort enden.

Die Zwillinge an einer 37° -Korngrenze sind, wie in den Abb. 5.8 und 5.13 zu sehen ist, überwiegend symmetrisch angeordnet. Eine Zwillingskorrelation, wie sie bei Kleinwinkelkorngrenzen zu beobachten war, ist hier nicht zu finden. Eine Vielzahl der Zwillingsstreifen sind unkorreliert. Auch die Zwillingsdomänen enden an der Korngrenze, und es gibt keine Verbindung über die Korngrenze hinweg. In Abb. 5.19 sind zwei 37° -Korngrenzen bei höherer Vergrößerung abgebildet, in der die Zwillinge korreliert und symmetrisch angeordnet sind. Die Zwillinge schließen einen Winkel von $90+37^\circ$ bzw. $90-37^\circ$ ein. Die Abb. 5.19a zeigt, daß auch hier eine normale Korrelation vorliegt. Demnach beträgt der Misorientierungswinkel 37° und nicht 53° . In Abb. 5.19b wird deutlich, daß alle Zwillingskontraste bis unmittelbar an die Korngrenze reichen. Im linken und rechten Bereich liegt eine normale Zwillingskorrelation vor, während im mittleren Teil eine Störung vorliegt (siehe Pfeile). In den Bereichen, in dem sich die rechten zwei Pfeile befinden, wird die Störung durch Zwillinge hervorgerufen, die zur Korngrenze hin keilförmig zusammenlaufen und an der Korngrenze vollständig verschwinden. An deren Endpunkten ist ein dunkler Spannungskontrast zu sehen. Da die Korngrenze nahezu geradlinig ist, scheint der Grund dieser Störung nicht wie bei der

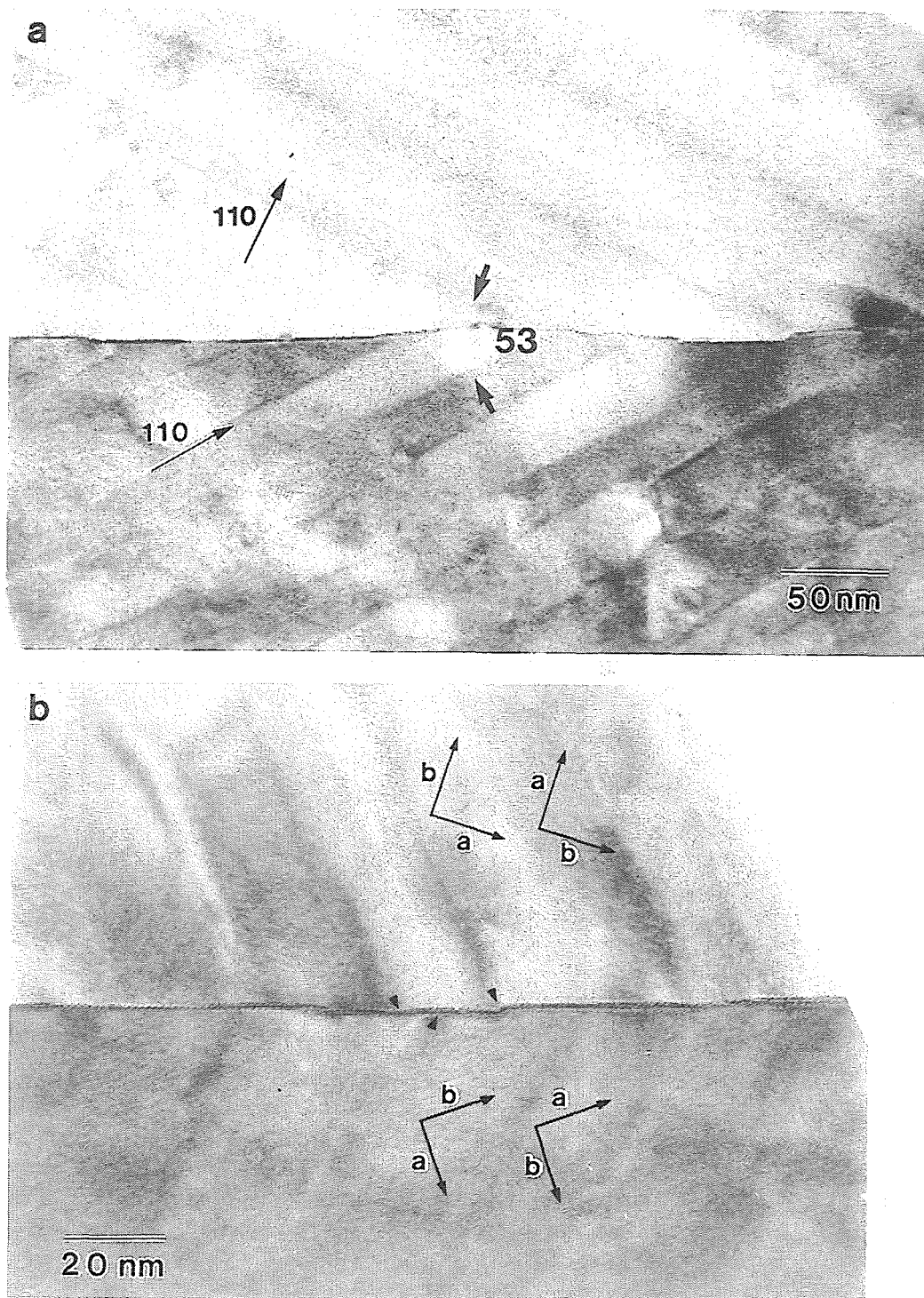


Abb. 5.19: Aufnahmen einer 37° -Korngrenze, in denen eine symmetrische Anordnung der korrelierten Zwillinge zu sehen ist. Die Zwillinge schließen einen Winkel von a) $90^\circ - 37^\circ$ bzw. b) $90^\circ + 37^\circ$ ein.

14,6°-Korngrenze in der Welligkeit der Korngrenze zu liegen.

Die Zwillinge, die in Abb. 5.14 an der 44° -Korngrenze zu sehen sind, sind überwiegend unkorreliert. In Abb. 5.20 ist ein 44° -Korngrenzensegment mit asymmetrischer

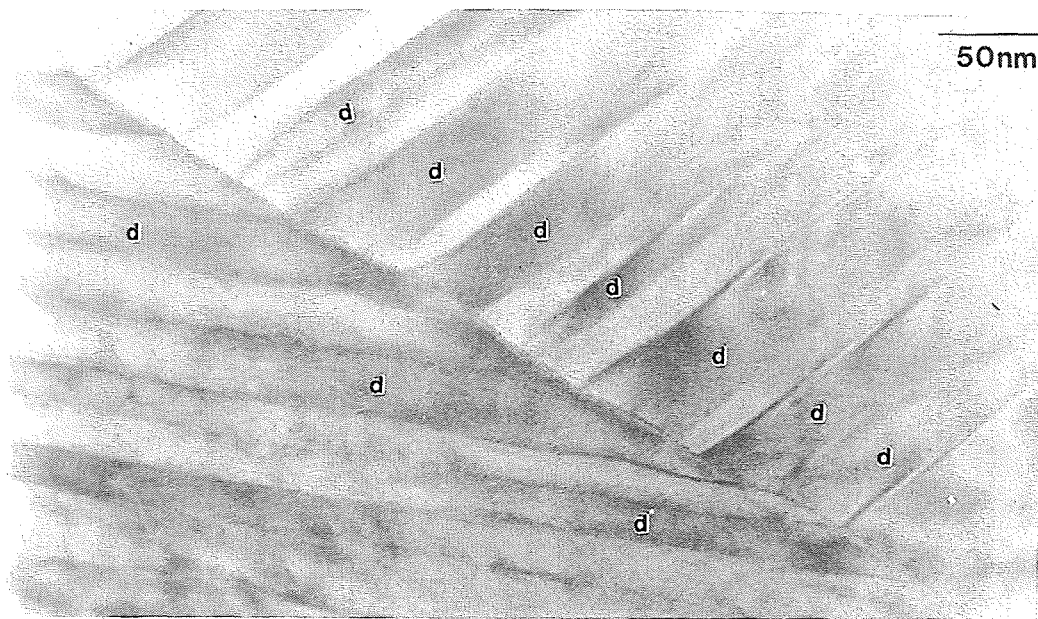


Abb. 5.20: 44°-Korngrenze mit einer asymmetrischen Anordnung der Zwillingstrukturen. Es treffen jeweils drei Zwillingstreifen von der rechten Filmseite auf einen Streifen der linken Seite, so daß jeder dritte Zwillingstreifen an der Korngrenze endet. Es liegt eine normale Korrelation vor, da dunkle Streifen (d) in dunkle Streifen übergehen, bis auf die, die an der Korngrenze enden.

Anordnung der Zwillinge abgebildet, wobei hier in etwa jede dritte Zwillingsgrenze mit einer Zwillingsgrenze der anderen Seite verbunden ist, d.h. drei Zwillingstreifen des oberen Kornes treffen auf einen Streifen des unteren Kornes. Für das obere Korn bedeutet dies, daß jede dritte Matrix und jeder dritter Zwilling an der Korngrenze enden. Dieses Verhalten wird deutlich, wenn man die in der Abbildung mit „d“ gekennzeichneten Zwillingstreifen verfolgt. Die an der Korngrenze endenden Zwillinge laufen zur Korngrenze hin spitz zusammen, wie bei der 14,6°-Korngrenze in Abb. 5.18, weisen jedoch eine Endbreite von ca. 10 nm auf.

Gitterebenenverschiebungen an Zwillingsgrenzen

Die Zwillingstrukturen in den Abb. 5.16–5.20 sind als dunkle Linien zu sehen. Der Kontrast wird, wie man z.B. in Abb. 5.16 sehen kann, durch Bereiche unterbrochen, bei denen der Kontrast sehr schwach zu erkennen ist oder verschwindet. Insbesondere wird er in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenze schwächer, auch eine Verbreiterung der Linien kann beobachtet werden. Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt wurde, kann die Struktur der Zwillingsgrenzen durch den Sauerstoffgehalt stark beeinflusst werden. Um den Sauerstoffgehalt in der Umgebung der Korngrenze abschätzen zu können, werden im folgenden Verschiebungen der Gitterebenen an Zwillingsgrenzen untersucht.

Abb. 5.21a zeigt eine Zwillingstruktur aus der Abb. 5.17. Der Filmbereich wurde mit Hilfe einer CCD-Kamera aus dem Bildnegativ aufgenommen und digital abgespeichert. Der Kontrast ist im Vergleich zur Abb. 5.17 umgekehrt, so daß die Zwillingsgrenze weiß erscheint. Durch das *Prodas*-Bildverarbeitungssystem wurde das Bild

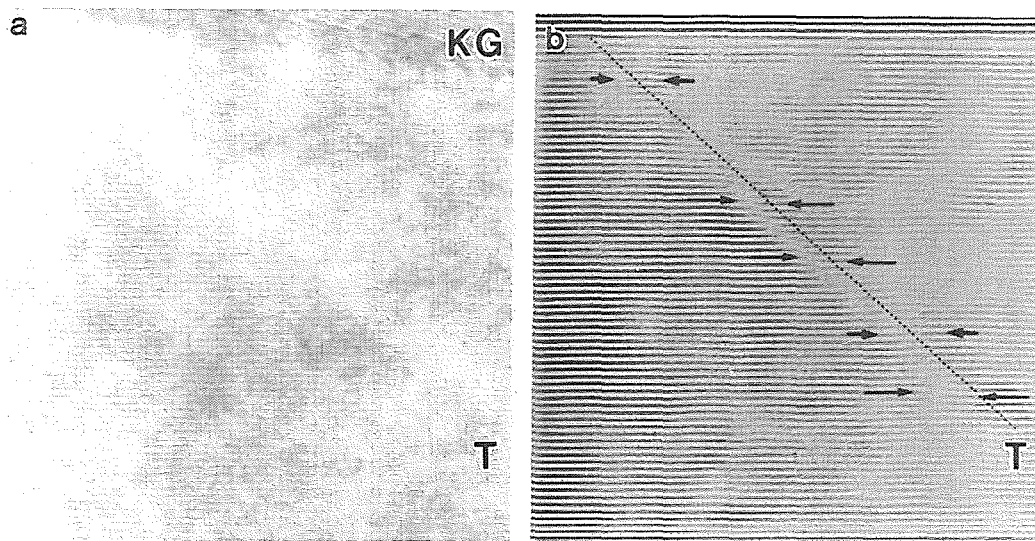


Abb. 5.21: Zwillingsstruktur (T) in der Umgebung einer $14,6^\circ$ -Korngrenze (KG). a) Der Bildausschnitt wurde digitalisiert. b) Das Beugungsbild wurde nur mit den (100)- und $(\bar{1}00)$ -Reflexen zurücktransformiert, so daß man nur den Beitrag der (100)-Gitterebenen erhält. Die langen und die kurzen Pfeile markieren die Bereiche, bei denen eine Verschiebung der Gitterebenen bzw. keine Verschiebung der Gitterebenen vorliegt.

fouriertransformiert und nach einem Filtervorgang mit (100)-Reflexen zurücktransformiert. Somit ist in der Abb. 5.21b nur der Beitrag der (100)-Ebenen sichtbar. Entlang der Zwillingsgrenze sind Bereiche zu finden, die eine Verschiebung der (100)-Netzebenen um ca. eine halbe Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in der a -Achsenrichtung enthalten. Diese Bereiche sind in der Abbildung mit langen Pfeilen gekennzeichnet. Die Verschiebung der Netzebenen ist bevorzugt an den Stellen zu finden, an denen der Zwillingskontrast stark ausgeprägt ist. Dagegen wird in den Bereichen mit schwächerem

Θ	k nm	Kontraststärke	Θ	k nm	Kontraststärke
$14,6^\circ$	3,5	stark	37°	7	schwach
$14,6^\circ$	4,6	stark	37°	12	schwach
$14,6^\circ$	8,4	schwach	37°	20	schwach
$22,8^\circ$	3	stark	44°	4	stark
$22,8^\circ$	4,6	stark	44°	5,1	stark
$22,8^\circ$	13	schwach	44°	5,4	stark
37°	4,2	stark			

Tabelle 5.3: Zwillingsstrukturen in der Umgebung von Korngrenzen mit dem Winkel Θ . k ist der Abstand von der Korngrenze bis zum nächsten Bereich der Zwillingsgrenze, an der eine Verschiebung der Netzebenen zu beobachten ist. Dieser Abstand hängt stark davon ab, ob der Kontrast der Zwillingsgrenze in der Umgebung der Korngrenze deutlich ausgeprägt ist (stark) oder nahezu verschwindet (schwach).

Zwillingskontrast nur eine geringe Verbiegung der Netzebenen beobachtet (siehe kurze Pfeile). Insbesondere in der Umgebung der Korngrenze sind nur leichte Verbiegungen der Gitterebenen zu beobachten. Der Abstand von der Korngrenze bis zum nächsten Abschnitt der Zwillingsgrenze, in dem die oben genannte Verschiebung zu finden ist, beträgt ca. 3,5 nm.

Es wurden insgesamt 13 Zwillingsstrukturen in der Umgebung von Korngrenzen mit unterschiedlichen Winkeln Θ nach der oben erwähnten Methode untersucht. In der Tab. 5.3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Nach Kap. 2.2 kann das Auftreten der Gitterebenenverschiebungen an der Zwillingsgrenze mit einem hohen Sauerstoffgehalt des Films korreliert werden. Demnach kann eine schwach ausgeprägte Zwillingsgrenze einer geringeren Sauerstoffbeladung der Schicht zugeordnet werden. Es kann gefolgert werden, daß der Film in einem Bereich, der bis zu einem Mindestabstand von ca. 3 nm von der Korngrenze entfernt ist, einen geringeren Sauerstoffgehalt enthält als in einem Bereich weiter von der Korngrenze entfernt. Eine ausführliche Diskussion über die Sauerstoffbeladung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht wird in Kap. 6.2.4 gegeben.

5.1.3 Facettierung der Korngrenzen

In Abb. 5.22–5.29 sind Hochauflösungsaufnahmen der bereits vorgestellten Korngrenzen abgebildet. Wie bei den Substratkornsgrenzen lassen sich auch hier die Gitterebenen bis zur Korngrenze verfolgen. Ein Orientierungswechsel der Gitterebenen ist in einem Bereich zu beobachten, der maximal bis zu 1 nm zu beiden Seiten der Korngrenze entfernt ist. Demnach sind die Filmkornsgrenzen auch unmittelbar an der Korngrenze kristallin und frei von amorphen Schichten und Ausscheidungen. Amorphe Bereiche wurden dann beobachtet, wenn die Proben während der TEM-Untersuchung lange dem Elektronenstrahl oder während der TEM-Präparation einem langen Dünnprozeß ausgesetzt waren. Im folgenden wird für jeden der fünf untersuchten Korngrenzenwinkel eine Aufnahme mit den typischen Strukturen vorgestellt.

In Abb. 5.22 ist eine $9,6^\circ$ -Korngrenze abgebildet. Bei niedriger Vergrößerung (Abb. 5.22a) ist zu erkennen, daß sie im linken Bildabschnitt nahezu geradlinig und symmetrisch verläuft. Der rechte Teil ist relativ zum linken Segment um ca. 25° geneigt. Die Ausschnittsvergrößerung aus dem linken Bereich zeigt in Abb. 5.22b, daß die Korngrenze durch zwei Facetten angenähert werden kann, die parallel zur (010)- bzw. (160)-Ebene der Körner verlaufen. Die (160)-Ebenen sind in der Abbildung mit gestrichelten Linien angedeutet, sie schließen mit der (010)-Ebene einen Winkel von $9,6^\circ$ ein. Dieser Wert stimmt mit dem Misorientierungswinkel der Probe überein, der wie bereits in Kap. 5.1.1 erwähnt wurde, anhand von Beugungsaufnahmen zu $9,6^\circ$ ermittelt wurde. Direkt an der Korngrenze liegt ein komplexer Bildkontrast vor. Deshalb ist eine exakte Bestimmung der Korngrenzebenen sehr schwer. Es treten entlang der Korngrenze Strukturen auf, die in einem regelmäßigen Abstand von ca. 2 nm zu finden sind. Diese Strukturen weisen Gitterebenen auf, die parallel zur $(1\bar{1}0)$ -Ebene des oberen Korns verlaufen. Ein möglicher Grund für das Auftreten dieser Strukturen sind die Überlagerungen von verschiedenen Grenzflächenstrukturen entlang der Blickrichtung. Wenn man die Gitterebenen entlang der a -Achse des unteren Korns verfolgt, so sind an der Korngrenze die Gitterebenen beider Körner zu sehen. Andererseits treten Versetzungen auf, die als Endpunkte der (110)-Netzebenen in einem durchschnittlichen Abstand von 2 nm zu finden sind (Pfeile in Abb. 5.22). Sie können an den Versetzungszentren

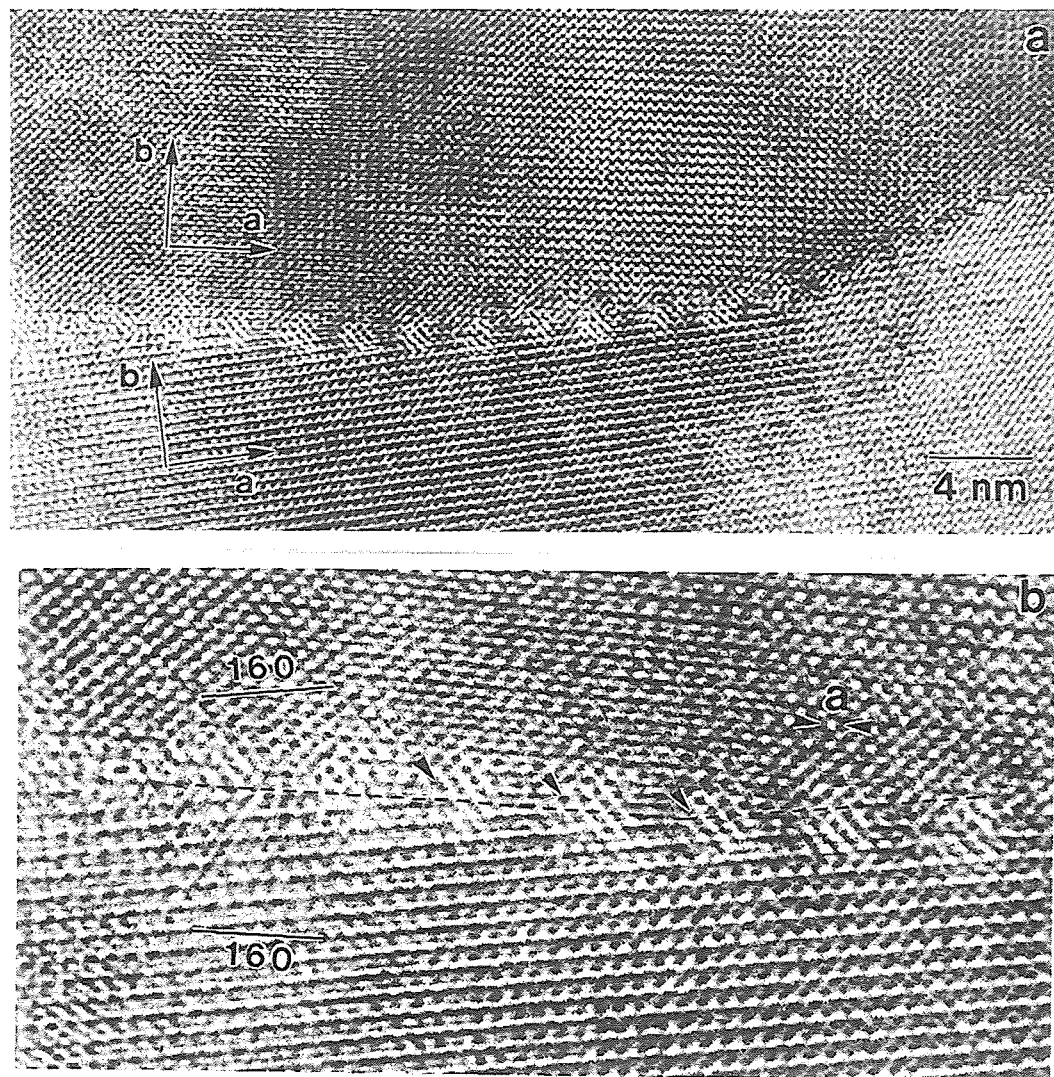


Abb. 5.22: Hochauflösaufnahme einer 9,6°-Korngrenze. Teilbild b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt. Korngrenzenversetzungen mit einem durchschnittlichen Abstand von 2 nm sind mit Pfeilen markiert. Die Korngrenze ist facettiert, ihre Habitussebene läßt sich durch (010)/(160)-Ebenen annähern.

ein Spannungsfeld hinterlassen.

Die 14,6°-Korngrenze setzt sich, wie bereits bei Übersichtsaufnahmen in Abb. 5.3 und 5.11 festgestellt werden konnte, überwiegend aus symmetrischen Segmenten zusammen. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den Hochauflösungsbildern in den Abb. 5.23a und 5.23b. So sieht man bei einer niedrigen Vergrößerung die mit „S“ gekennzeichneten symmetrischen Segmente, die durch stufenartige Strukturen verbunden sind. Die Kanten der Stufen verlaufen parallel zu den symmetrischen Segmenten. Bei einer höheren Vergrößerung wird deutlich, daß entlang der Korngrenze Koinzidenzpunkte existieren, so daß jede siebte (100)-Gitterebene der beiden Körner einen gemeinsamen Gitterpunkt besitzt. Diese Ebenen sind mit Pfeilen markiert. Ferner kann eine „rau-

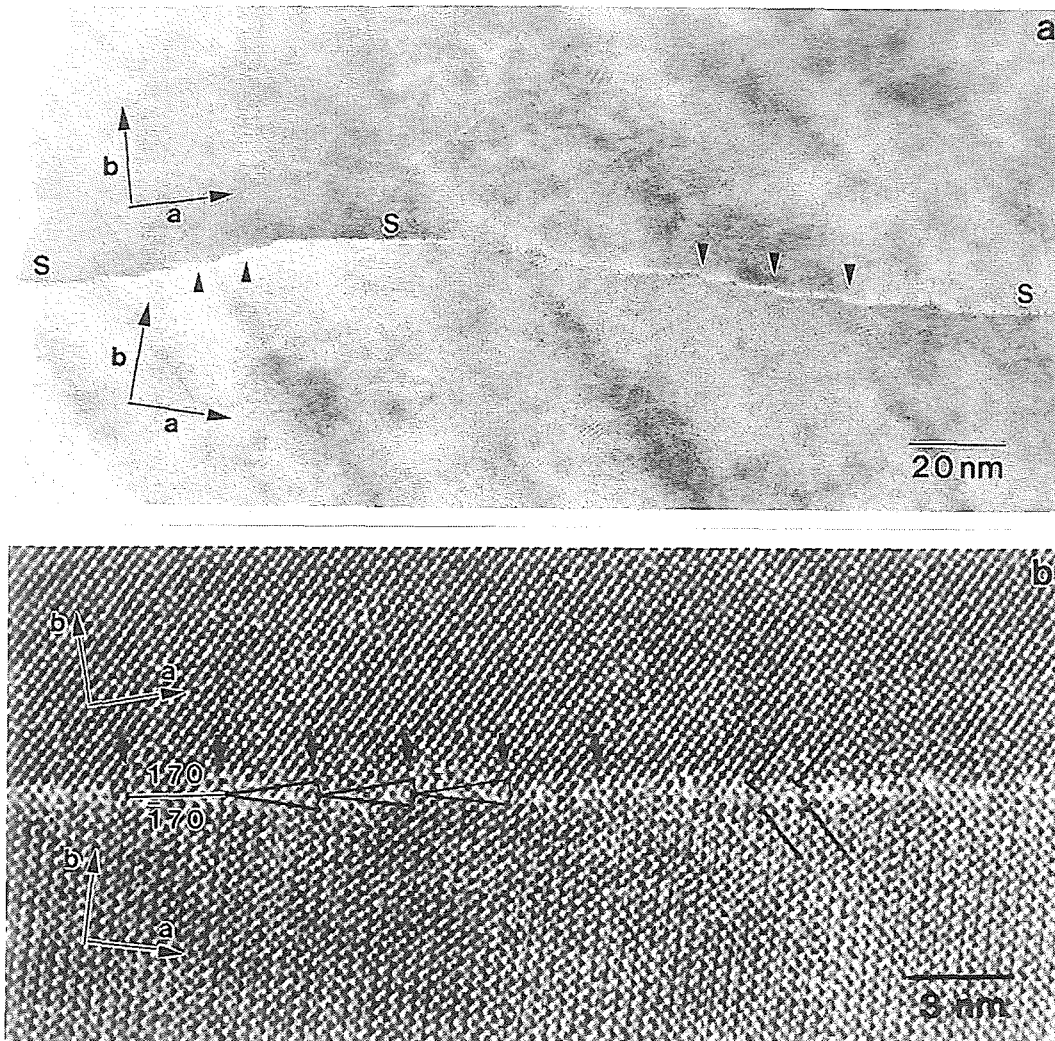


Abb. 5.23: HREM-Aufnahmen einer $14,6^\circ$ -Korngrenze. a) zeigt bei einer kleinen Vergrößerung, daß die Korngrenze aus symmetrischen Segmenten (S) besteht. Zwischen den langen Segmenten kommen Stufen (Pfeile) vor, die ebenfalls diese Segmentierung aufweisen. b) Jede siebte (100)-Ebene (Pfeile) enthält einen Koinzidenzpunkt an der Korngrenze. Es kommen „rautenartige“ Korngrenzenstrukturen vor.

tenförmige“ Korngrenzenstruktur beobachtet werden, die an den Koinzidenzpunkten periodisch auftritt. Sie weist eine Korngrenzenebene parallel zu der (170)-Ebene eines der beiden Körner und ($\bar{1}70$) des anderen Kornes auf. Für die Habitusebene ergibt sich jedoch nach Gl. 2.15 ein Misorientierungswinkel von ca. 16° . Die „Rauten“ in Abb. 5.23b enthalten unterschiedliche Flächen, so daß eine lokale Abweichung von der idealen Korngrenzenstruktur mit $\Theta = 16^\circ$ angenommen werden kann.

Die Abb. 5.24 zeigt ein Beugungsbild von einem Bereich der $14,6^\circ$ -Korngrenze, in denen ein Überlapp der beiden Gitter entlang der [001]-Richtung vorliegt. Die zusätzlichen Reflexe zwischen den Beugungspunkten der beiden Gitter (vgl. Abb. 5.2) sind auf diese Überlagerung zurückzuführen, da neben der Periodizität der beiden Gitter die Periodizität des CSL-Gitters hinzukommt. Das CSL-Gitter im reziproken Raum ist in

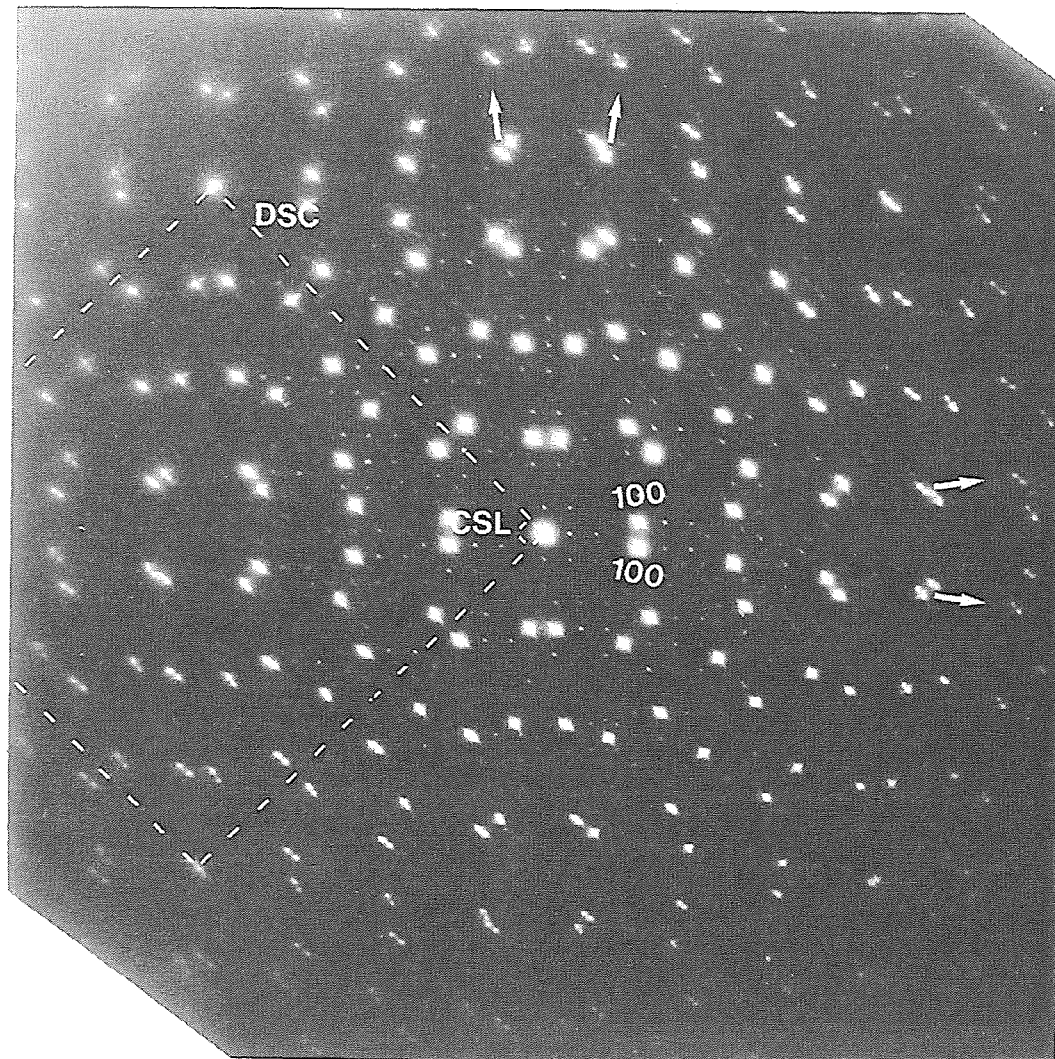


Abb. 5.24: Beugungsaufnahme einer 14,6°-Korngrenze. Es liegt eine Überlagerung der beiden Gitter entlang der [001]-Richtung vor. Zusatzreflexe treten auf, die auf das CSL-Gitter zurückgeführt werden können. Das CSL-Gitter weist einen Σ -Wert von 25 auf, und die Einheitsvektoren des DSC-Gitters können zu $[3/5, 4/5, 0]$ und $[4/5, 3/5, 0]$ bestimmt werden.

der Abb. 5.24 gekennzeichnet. Nach dem Volumenverhältnis zwischen dem CSL-Gitter und dem eigentlichen Gitter im reziproken Raum kann ein Σ -Wert von 25 ermittelt werden. Dieser Wert stimmt mit dem aus der Abb. 5.2 bestimmten Koinzidenzwert überein. Es können sich nach Gl. 2.14 folgende niedrigindizierte Korngrenzebenen für $\Sigma 25$ einstellen: $(340)/(430)$ und $(170)/(\bar{1}70)$. Die $(170)/(\bar{1}70)$ Ebenen wurden bereits bei den Hochauflösungsaufnahmen in Abb. 5.23 beobachtet. Da die (340) - und (170) -Ebenen bzw. (430) - und $(\bar{1}70)$ -Ebenen einen Winkel von 45° einschließen, kann vermutet werden, daß die $(340)/(430)$ -Segmente bei den welligen Abschnitten der Filmkorgngrenze zu finden sind, insbesondere bei denen, die relativ zur Substratkorgngrenze um 45° gekippt sind (vgl. Abb. 5.3). Im Beugungsbild sind die (340) - und (430) -Reflexe der beiden Gitter nahezu überlagert. Die (170) - und $(\bar{1}70)$ -Reflexe sind nicht mehr in der Abb. 5.24 zu sehen, jedoch läßt sich dieses Verhalten aus der Periodizität der Beu-

gungsstruktur auch für diese Reflexe folgern. Die kleine Abweichung entspricht einer Fehlpassung von ca. 4,5% und kann mit der Abweichung von dem Koinzidenzgitter mit $\Sigma 25$ korreliert werden. Mit Hilfe des reziproken CSL-Gitters kann das DSC-Gitter gefunden werden, da das DSC-Gitter das feinste Raster über alle Gitterpunkte und Koinzidenzpunkte darstellt. Die Einheitsvektoren des DSC-Gitters können zu $[3/5, 4/5, 0]$ und $[4/5, 3/5, 0]$ bestimmt werden.

Die $22,8^\circ$ -Korngrenze (Abb. 5.25) weist sowohl symmetrische als auch asymmetrische Segmentierungen auf. Sie sind in der Abbildung mit „S“ bzw. „A“ gekennzeichnet. Die durchschnittliche Länge der Segmente beträgt 20 nm bei einer Gesamtlänge von 800 nm der untersuchten Korngrenze. Bei einer höheren Vergrößerung (siehe Abb. 5.25b)

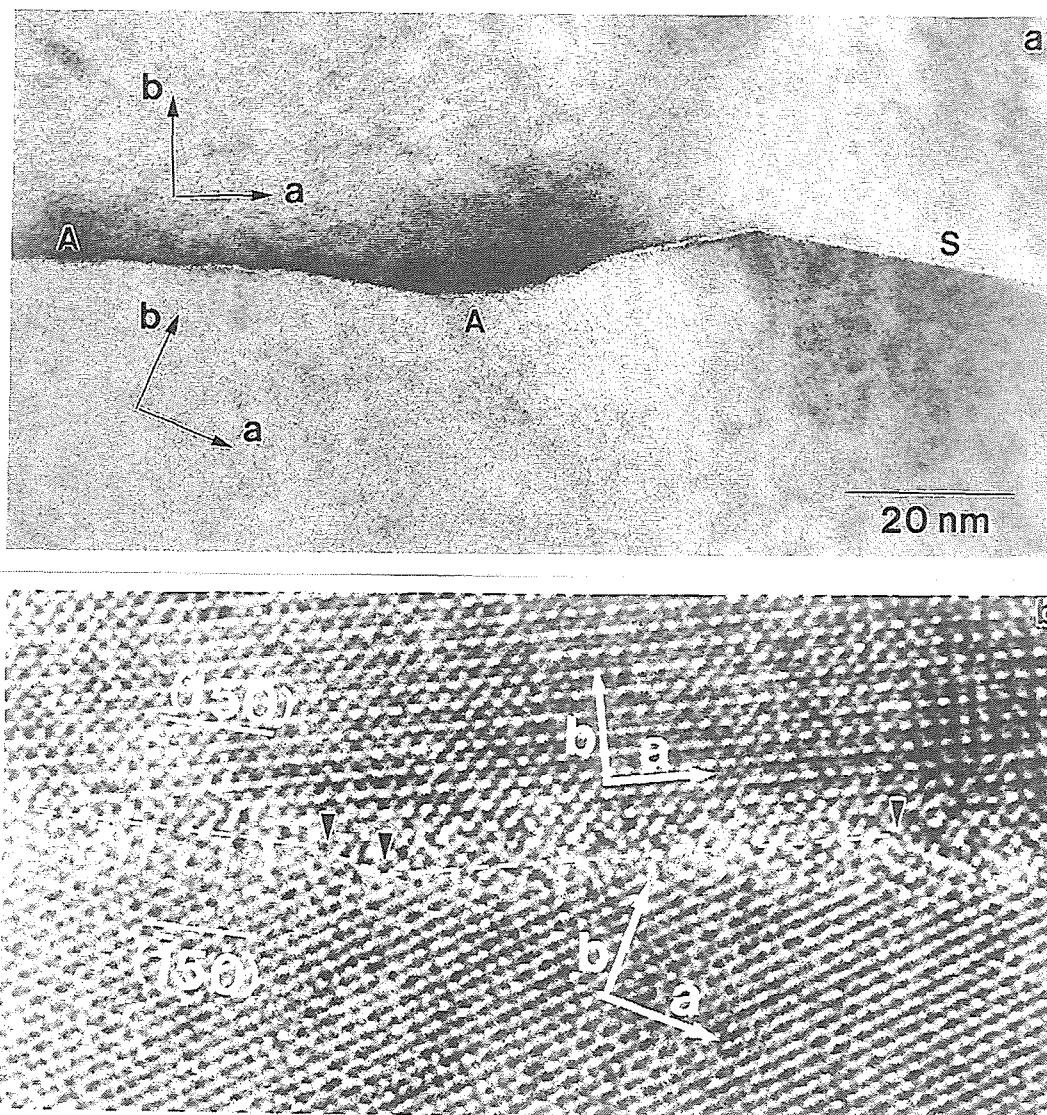


Abb. 5.25: HREM-Aufnahmen einer $22,8^\circ$ -Korngrenze. Die Korngrenze besteht aus symmetrischen (S) und asymmetrischen (A) Segmenten, wobei die symmetrische Facetten Korngrenzebenen parallel zu den (150)- und $(\bar{1}50)$ -Ebenen der beiden Körner aufweisen. Bei den asymmetrischen Segmenten verläuft die Korngrenze parallel zur a -Achse des oberen Korns.

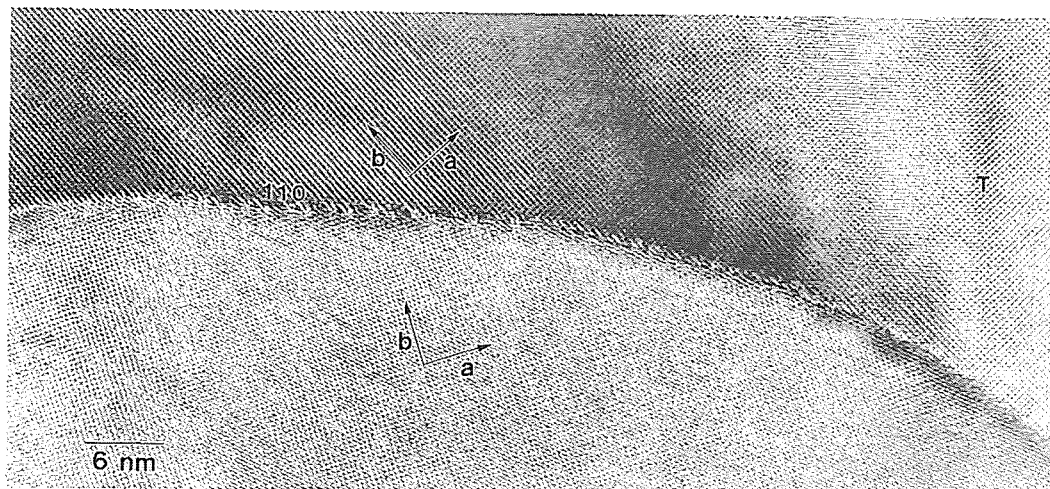


Abb. 5.26: HREM-Aufnahme einer 26°-Korngrenze. Bis auf das ca. 20 nm lange Segment, das parallel zur (110)-Ebene des oberen Korns verläuft, weisen die Segmente hochindizierte Korngrenzenebenen auf. Im rechten Bildabschnitt ist eine Zwillingsstruktur (T) zu erkennen, die bis zur Korngrenze reicht.

ist zu erkennen, daß die asymmetrischen Segmente eine Korngrenzenebene besitzen, die der (010)-Ebene des oberen Korns entspricht. Für das andere Korn liegt eine höher indizierte Ebene vor, die durch die $(\bar{5} 12 0)$ -Ebene beschrieben werden kann. Diese Korngrenzenebene schließt mit der (010)-Ebene einen Winkel von $22,8^\circ$ ein und kann nach Gl. 2.14 mit einer $\Sigma 13$ -Korngrenze korreliert werden. Die symmetrischen Segmente bestehen aus Facetten, die parallel zur (150)- und $(\bar{1}50)$ -Ebene des oberen bzw. unteren Korns verlaufen. Die gesamte Korngrenze setzt sich aus diesen Segmenten zusammen, wobei an den Verbindungspunkten Treppen, die in der Abbildung mit Pfeilen angedeutet sind, entstehen. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung aus der Beugungsaufnahme in der Abb. 5.4a, bei der die Überlagerung von (150)- und $(\bar{1}50)$ -Reflexen festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu konnte bei einer 26°-Korngrenze keine symmetrische Segmentierung beobachtet werden. Wie in Abb. 5.26 zu sehen ist, verläuft ein Teil der Korngrenze parallel zur (110)-Ebene des oberen Korns. Bei den übrigen Segmenten ist die Bestimmung der Korngrenzenebenen sehr schwierig, da die Facetten nur eine Länge von wenigen Nanometern aufweisen, so daß über eine größere Länge der Korngrenze gemittelt eine hochindizierte Habitusebene vorliegt.

Wenn man das Beugungsbild der 26°-Korngrenze in der Abb. 5.4b betrachtet, so ist festzustellen, daß keine Beugungspunkte der beiden Gitter zu finden sind, die eine große Übereinstimmung zeigen. Die (140)- und $(\bar{1}40)$ -Reflexe sowie die (150)- und $(\bar{1}50)$ -Reflexe, die zu einer symmetrischen Korngrenzenebene führen können, weisen eine Fehlpassung von ca. 13% bzw. 12% auf. Die (430)- und (510)-Reflexe enthalten die geringste Abweichung von ca. 9%.

Die 37°-Korngrenze besteht wie die 22,8°-Korngrenze aus symmetrischen und asymmetrischen Anteilen. In Abb. 5.27a ist zu sehen, daß eine symmetrische Facette (links oben im Bild) in eine asymmetrische übergeht, deren Habitusebene parallel zur (010)-Ebene des oberen Korns verläuft. Ein solcher Wechsel des Facettentyps ist entlang der gesamten Korngrenze zu finden. Die symmetrischen Segmente setzen sich aus (130)/ $(\bar{1}30)$ -Facetten zusammen, während die asymmetrischen Segmente aus (010)-

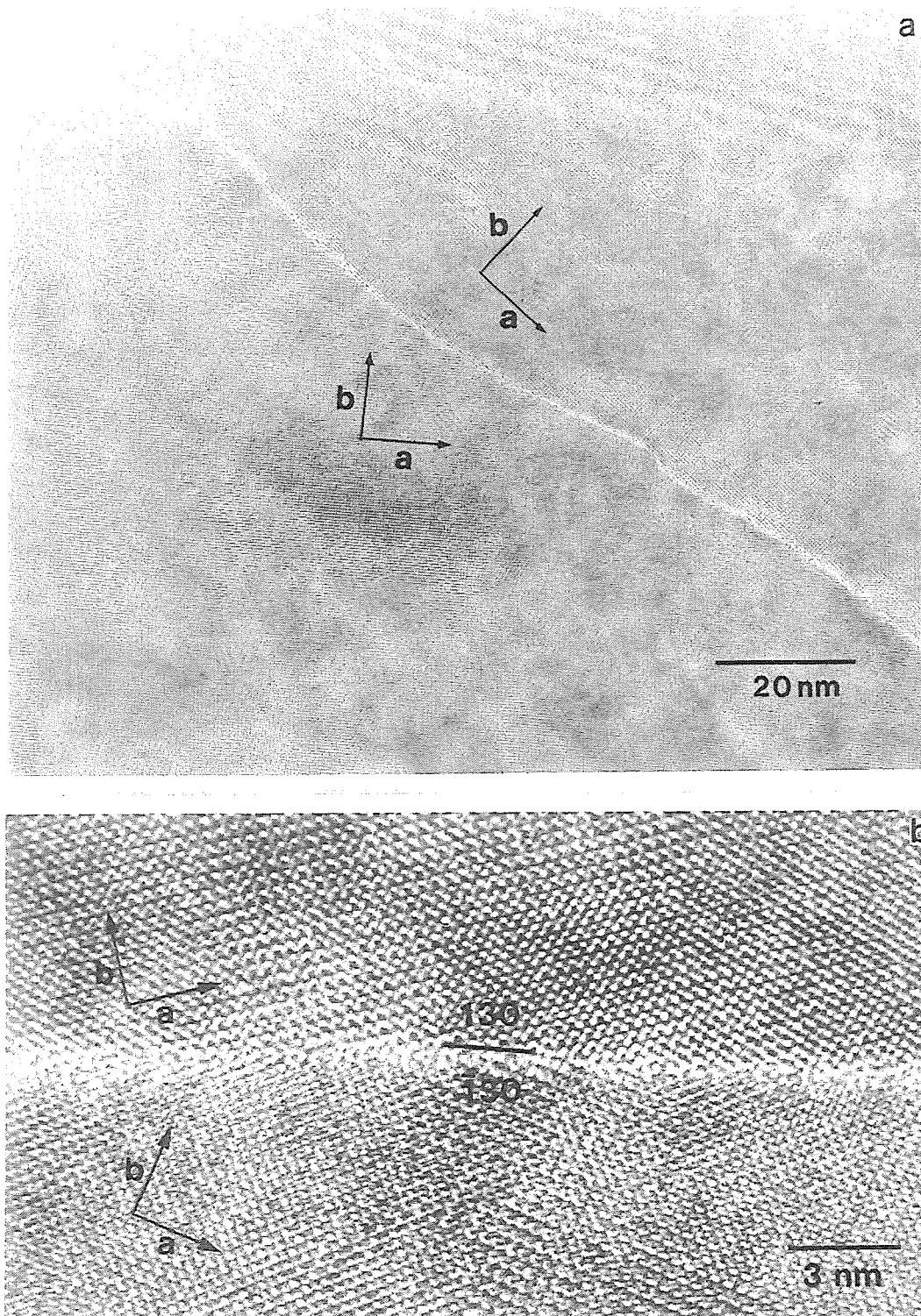


Abb. 5.27: a) HREM-Aufnahme einer 37° -Korngrenze. Die Korngrenze besteht aus symmetrischen (z.B. links oben) und asymmetrischen Segmenten (z.B. rechts unten), die sich abwechseln. b) Ausschnittsvergrößerung eines symmetrischen Segments. Die Korngrenzebene verläuft parallel zu den (130) - und $(\bar{1}30)$ -Ebenen der jeweiligen Körner.

und (430)-Facetten bestehen. In Abb. 5.27b ist ein symmetrisches Segment in hoher Vergrößerung abgebildet. Die Korngrenzenebene verläuft parallel zu den (130)- und ($\bar{1}30$)-Ebenen der beiden Körner.

Bei der 38° -Korngrenze in Abb. 5.28 ist keine niedrigindizierte Korngrenzenebene zu sehen. Bei einer höheren Vergrößerung (Abb. 5.28b) ist jedoch zu erkennen, daß Segmente mit einer Länge von einigen Nanometern existieren. Somit besteht die Korngrenze aus Stufen, die aus solchen Segmenten zusammengesetzt sind und über eine größere Länge eine hochindizierte Korngrenzenebene bilden. Die Segmente sind asymmetrisch und verlaufen parallel zur (010)-Ebene eines der beiden Körner. Für das

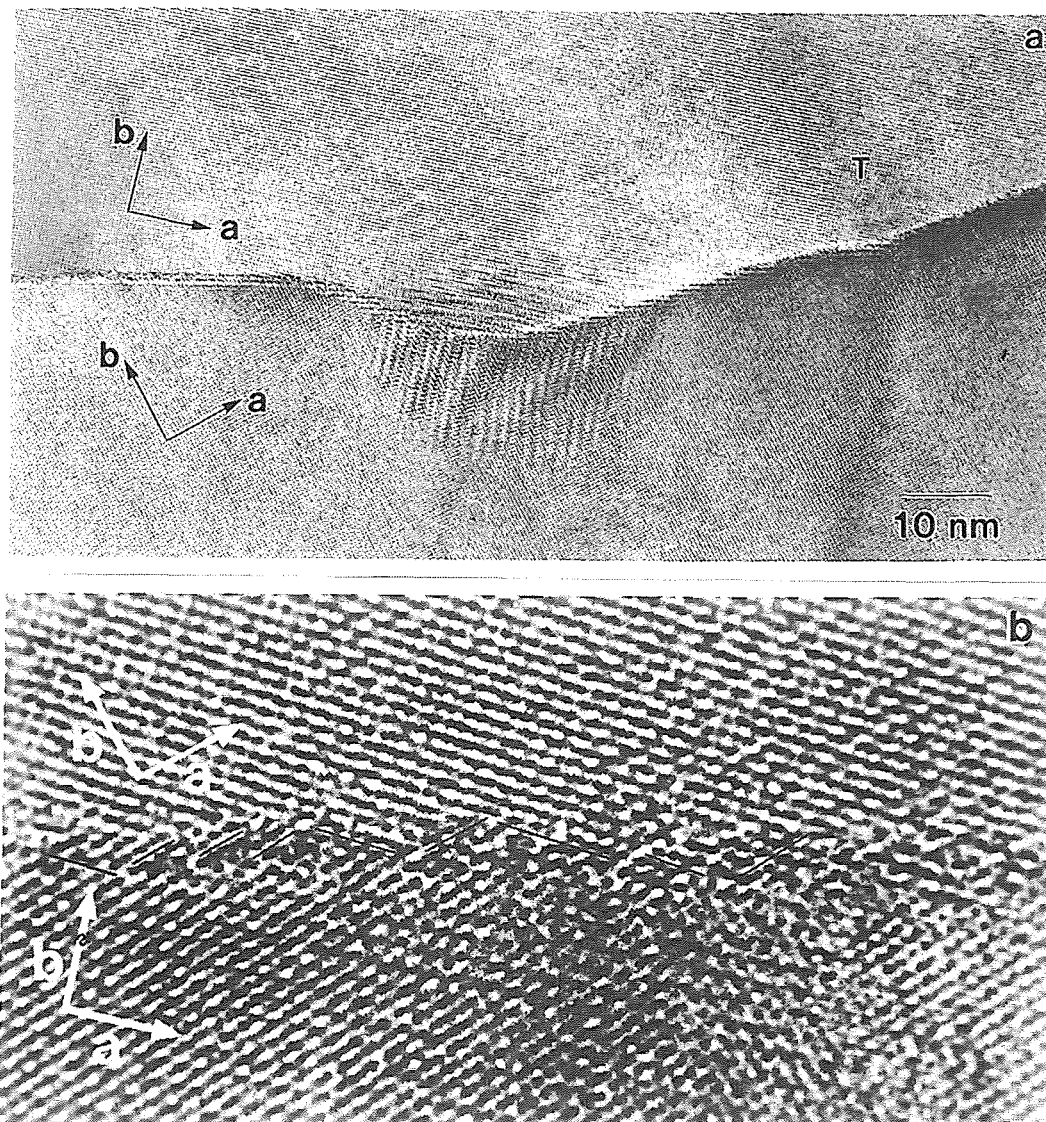


Abb. 5.28: a) HREM-Aufnahme einer 38° -Korngrenze. Die Segmente weisen eine hochindizierte Korngrenzenebene auf. Zwillingskontraste (T) sind bis unmittelbar an der Korngrenze zu finden. b) zeigt eine Ausschnittsvergrößerung. Demnach enthält die 38° -Korngrenze (010)- oder (110)-Segmente mit einer Länge von einigen Nanometern, so daß sich über eine größere Länge eine hochindizierte Habitusebene ergibt.

andere Korn stellt sich eine hochindizierte Habitusebene ein. Die Ebenen sind in der Abbildung mit schwarzen Linien markiert.

Die 44° -Korngrenze besteht, wie man in Abb. 5.29 sehen kann, aus geradlinigen Anteilen mit einer Durchschnittslänge von 30 nm. Sie sind abwechselnd parallel zur (100)-Ebene eines der Körner und gleichzeitig parallel zur (110)-Ebene des anderen Korns. Infolgedessen entstehen um ca. 45° geneigte Stufenstrukturen, die auch in der Übersichtsaufnahme der Abb. 5.14 zu sehen sind. Zwischen den geradlinigen Segmenten sind auch Bereiche mit rundem Korngrenzenverlauf zu beobachten. Die Detailvergröße-

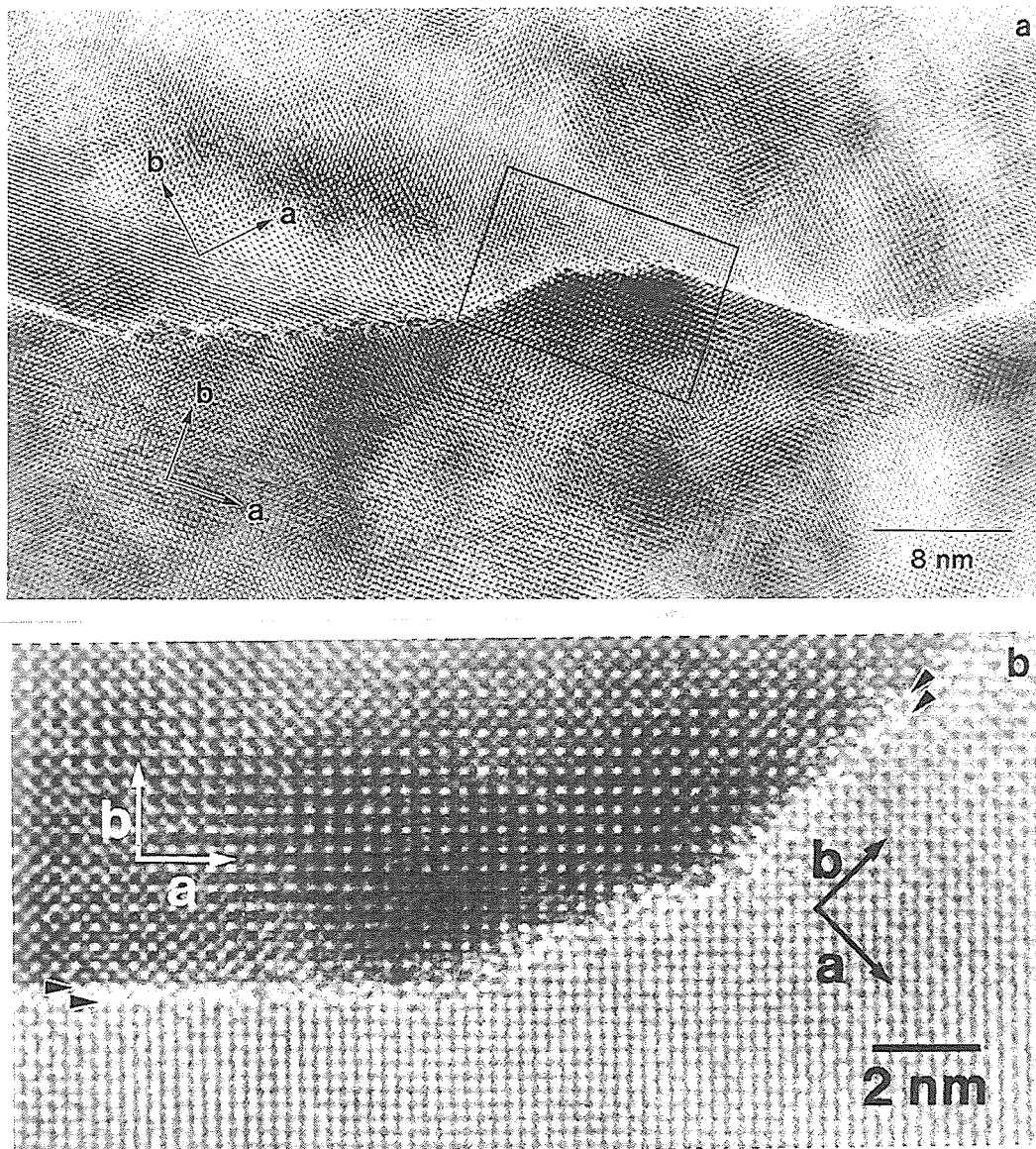


Abb. 5.29: a) HREM-Aufnahme einer 44° -Korngrenze. Die Korngrenze besteht aus Segmenten, die parallel zur (100)-Ebene eines der Körner und (110)-Ebene des anderen Korns verlaufen. b) zeigt den markierten Ausschnitt aus a) bei einer höheren Vergrößerung. Die Pfeile markieren den Abstand der angrenzenden (100)- und (110)-Ebenen der Körner, der von Segment zu Segment variiert.

rung in Abb. 5.29b zeigt jedoch, daß auch diese Bereiche aus (100)/(110)-Segmenten bestehen, die eine Länge von einigen Nanometern haben. Es wurden ausschließlich Segmente beobachtet, die aus (100)/(110)-Facetten zusammengesetzt sind. Die einzelnen Segmente zeigen einen unterschiedlichen Kontrast entlang der Korngrenze. Wenn man die Abstände der angrenzenden (100)- und (110)-Ebenen mißt, zu denen die weißen, mit Pfeilen markierten Punkte gehören, so sind die Abstände unterschiedlich. Weitere Messungen an anderen Segmenten ergaben Abstände von 0,27 nm bis 0,32 nm. Die Rückschlüsse, die aus dieser Eigenschaft gezogen werden können, werden in Kap. 6.2.3 erläutert.

In Tab. 5.4 sind die bevorzugten Habitusebenen der Facetten in Abhängigkeit der Misorientierung zusammengefaßt. Zusätzlich sind die dem Misorientierungswinkel naheliegenden Koinzidenzwinkel mit ihren Σ -Werten aufgelistet.

Θ	bevorzugte Facetten	Koinzidenzwert Σ berechnet nach dem CCSL-Modell	Koinzidenzwert Σ berechnet für ein kubisches System
9,6°	(010)/(160)	$\Sigma 37$ (3%)	$\Sigma 145$ (9,53°) $\Sigma 61$ (10,40°)
14,6°	(170)/($\bar{1}70$) (340)/(430)	$\Sigma 25$ (1,5%)	
22,8°	(010)/($\bar{5} 12 0$) (150)/($\bar{1}50$)	$\Sigma 13$ (4%)	$\Sigma 13$ (22,6°)
26°	(100)/hoch (110)/hoch		
37°	(010)/(430) (130)/($\bar{1}30$)	$\Sigma 5$ (2%)	$\Sigma 5$ (36°)
38°	(100)/hoch (110)/hoch		$\Sigma 5$ (36°)
44°	(100)/(110)	$\Sigma 49$ (3,5%)	

Tabelle 5.4: Die bevorzugten Facetten sind in Abhängigkeit der Korngrenzenwinkel angegeben. Für 26°- und 38°-Korngrenzen verlaufen die Korngrenzebenen parallel zur (100)- oder (110)-Ebene eines der beiden Körner. Für das andere Korn konnten keine niedrigindizierte Habitusebenen gefunden werden. Die sich hieraus ergebenden Koinzidenzwerte Σ nach dem CCSL-Modell sind mit der Fehlpassung in % aufgelistet. Als Vergleich sind die Σ -Werte für kubische Systeme mit den zugehörigen Winkeln Θ angegeben.

Vergleich mit der Bildsimulation

Für die Kontrastinterpretation von Korngrenzen wurden Simulationen durchgeführt, und die berechneten Bilder mit den experimentellen Aufnahmen verglichen. Der Bildkontrast wird, wie bereits im Kap. 3.3 erläutert, stark durch die Probendicke d und

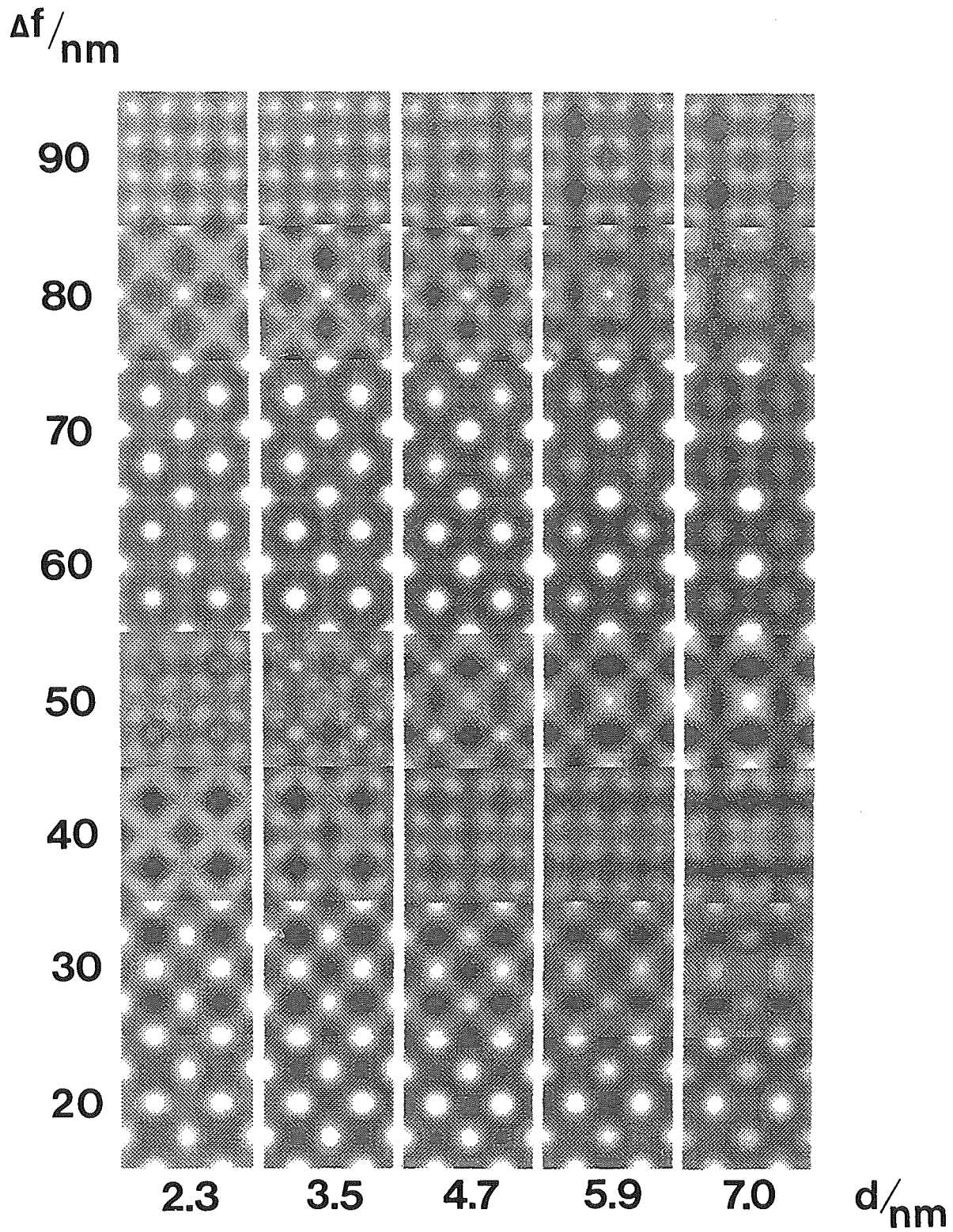


Abb. 5.30: Simulierte Bilder von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in (001)-Orientierung bei Defokuswerten Δf von 20 – 90 nm und einer Probendicke d von 2,3 – 7 nm.

den Defokus Δf beeinflusst. So müssen, bevor die Simulation von Korngrenzen begonnen werden kann, die beiden Aufnahmebedingungen, Probendicke und Defokus, bestimmt werden. Hierfür wurde zuerst ungestörtes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in c -Achsenorientierung bei unterschiedlichen Probendicken und Defokuswerten berechnet und zu einer „Karte“ zusammengestellt. In Abb. 5.30 sind die Simulationsbilder für Probendicken von 2,3 – 7 nm und Defokuswerte von 20 – 90 nm abgebildet.

In Abb. 5.31 ist ein vergrößerter Ausschnitt einer 44° -Korngrenze zu sehen. Mit Hilfe der oben genannten Karte konnte zuerst ein Vergleich zwischen den simulierten und den experimentellen Bildern für einen Filmbereich fernab von der Korngrenze durchgeführt werden. Eine annähernde Übereinstimmung mit Abb. 5.29 wurde bei einer Probendicke von 3,5 nm und einem Defokuswert von 25 nm erreicht. Das entsprechende Simulationsbild ist bereits in Abbildung 5.31 hinzugefügt. Demnach entsprechen die großen, dunklen Punkte den Ba- und Y-Säulen, während die kleinen Punkte

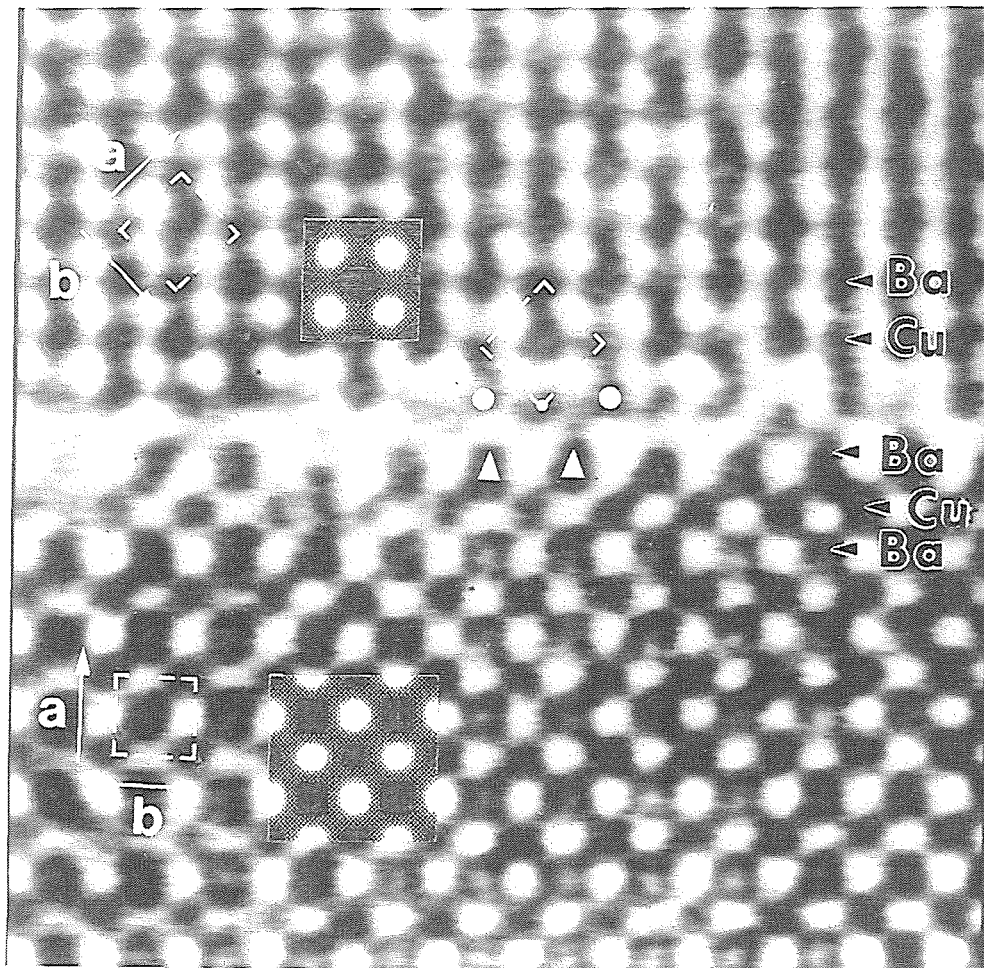


Abb. 5.31: HREM-Aufnahme einer 44° -Korngrenze. Die Positionen der Ba(Y)- („Ba“) und der Cu-Säulen („Cu“) wurden durch einen Vergleich mit den simulierten Bildern festgelegt. Die berechneten Bilder sind in die Abbildung eingelegt.

mit den Positionen der Cu-Säulen korreliert werden können.

Die Orientierung der a - und b -Achsen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ konnte bereits dadurch festgestellt, so daß das simulierte Bild aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter entlang der a - und b -Achse um 90° verdreht keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Bild zeigt. Zur Simulation der Korngrenze wurden Modelle entwickelt, deren Eigenschaften den obigen Beobachtungen entsprechen. Aufgrund der Komplexität des Bildkontrastes sind unmittelbar an der Korngrenze keine eindeutigen Informationen über z.B. die Atompositionen an der Grenze zu erhalten. Aus diesem Grund wurden als Ausgangspunkt der Simulation zwei (100)- und (110)-orientierte Körner so zusammengebracht, daß die Atompositionen fernab von der Korngrenze mit denen in Abb. 5.31 übereinstimmen. Hieraus ergeben sich zwei Modelle, die in Abb. 5.32 abgebildet sind. Im Modell II trifft eine Ba/Y-Ebene des unteren Korns auf die Cu-Ba/Y-Ebene des oberen Korns. Der Abstand dieser angrenzenden Ebenen beträgt ca. 0,3 nm. Da der Abstand relativ zum (100)-Ebenenabstand der Cu- und Ba/Y-Ebenen (0,19 nm) groß ist, wurde im Modell I eine zusätzliche Cu-Ebene eingeführt, so daß der Ebenenabstand an der Grenzfläche nun ca. 0,1 nm beträgt.

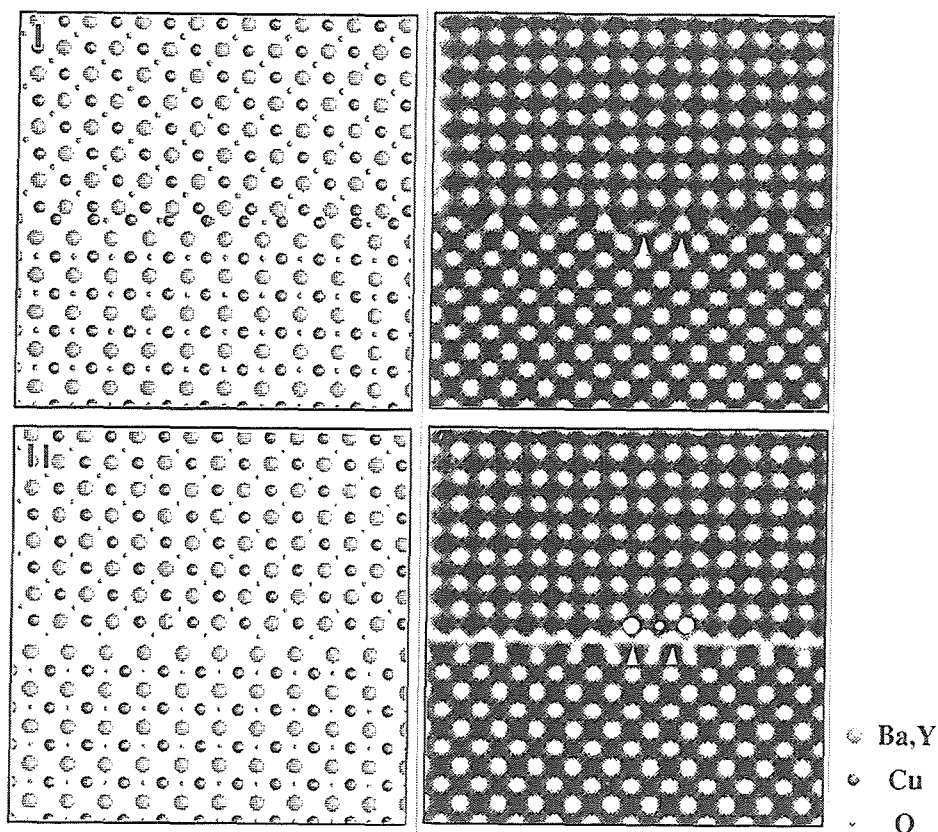


Abb. 5.32: Zwei Modelle der 44° -Korngrenzenstruktur. Beim Modell I) wird angenommen, daß an der Korngrenze eine höhere Dichte an Atomen vorliegt, somit beträgt der Abstand der angrenzenden (100)- und (110)-Ebenen 0,1 nm. Ein Abstand von 0,3 nm liegt beim Modell II) vor. Hier grenzt die (100)-Ba(Y)-Ebene des unteren Korns an (110)-Cu-Ba(Y)-Ebene des oberen Korns.

Die simulierten Bilder in Abb. 5.32 weisen an der Grenzfläche große dunkle, nahezu rechteckige „Punkte“ auf, die in den Bildern mit weißen Pfeilen gekennzeichnet sind. Dieser Kontrast ist auch im experimentellen Bild in Abb. 5.31 zu sehen. Ferner zeigt das letztere direkt über diesen schwarzen Punkten weiße brückenartige Kontraste, die über die Korngrenze verteilt sind. Solche Kontraste sind allerdings nur in dem simulierten Bild zu sehen, das auf der Basis von Modell II berechnet wurde. Im Bereich der Korngrenze sind zum Beispiel zwei weiße Punkte des oberen Korns miteinander verbunden, so daß ein „hantelartiger“ Kontrast entsteht. Dieses Verhalten ist auch vereinzelt im Bereich außerhalb der Korngrenze zu beobachten. Ein hantelartiger Kontrast ist insbesondere unterhalb einer Ba/Y-Säule und oberhalb einer Cu-Säule zu finden. Solche Hantel-Kontraste können erzeugt werden, wenn die Cu-Säulen von ihren Positionen um ca. 10% des (110)-Ebenenabstandes zur Grenzfläche verschoben werden. Demnach müssen für eine bessere Übereinstimmung zusätzlich Relaxationsphänomene mitberücksichtigt werden, die die leichte Verschiebung der Atomsäulen hervorrufen können. Ferner kann eine Schwankung der Atompositionen entlang der [001]-Richtung vorliegen, welche zusätzliche Kontraste entlang der Korngrenze erzeugt und somit den Vergleich mit der Simulation erschwert.

5.1.4 Defekte

Die häufigsten Defekte, die im Bereich der Korngrenzen beobachtet wurden, sind Ausscheidungen und a -Achsen-orientierte Körner. Die weißen Stellen, die in Hellfeldaufnahmen wie z.B. in Abb. 5.1 und 5.14 beobachtet werden können, sind Löcher in der Probe. Sie entstehen aufgrund von Ausscheidungen, die dort angelagert sind und während der TEM-Präparation, genauer bei der Ionendünnung, abgetragen wurden. Die Löcher bleiben in den dünnen Bereichen als Spuren übrig, während in dickeren Bereichen die Ausscheidungen deutlich zu erkennen sind (siehe Abb. 5.14). Abb. 5.33 zeigt die Hochauflösungsaufnahme einer Ausscheidung in einer 44° -Korngrenze.

Die EDX-Analyse dieser Probenstelle ist in Abb. 5.34b wiedergegeben. Demnach ist ein erhöhter Cu-Anteil im Vergleich zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in Abb. 5.34a zu registrieren, während keine Y- und Ba-Peaks zu finden sind. Die Sr- und Ti-Anteile sind bei beiden Spektren zu finden. Sie können auf die TEM-Präparation zurückgeführt werden, da während der Ionendünnung von der Substratseite her abgetragen wird. Das Laser-Diffraktogramm der Probenstelle ist in Abb. 5.33 als Teilbild zu sehen. Die hieraus ermittelten Gitterparameter haben in Übereinstimmung mit denen vom kubischen Cu_2O ein $a = 0,427 \text{ nm}$ [120]. Solche Cu_2O -Ausscheidungen wurden stellenweise entlang der Korngrenzen beobachtet. Insbesondere wurde entlang der 44° -Korngrenze, die in Abb. 5.14 vorgestellt wurde, ein durchschnittlicher Abstand der Ausscheidungen von ca. 300 nm gemessen.

In der 44° -Probe wurden auch a -Achsen-orientierte Körner gefunden, die in der Abb. 5.14 mit „A“ gekennzeichnet sind. Sie sind mit einer Durchschnittslänge von 150 nm entlang der ab -Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ausgedehnt. Ferner wurden Domänengrenzen gefunden, die entlang der [100]- oder [010]-Richtungen verlaufen. Solche Domänengrenzen sind in Abb. 5.33 mit „S“ gekennzeichnet. Im Bereich der unteren Markierung „S“ ist entlang der b -Achse eine Gitterebenenverschiebung um $(a/2 \ 0 \ 0)$ zu beobachten. Diese Domänengrenzen sind auf Stapelfehler zurückzuführen, die durch zusätzlich eingeschobene Ebenen in der ab -Ebene bestimmt sind [52, 121]. Stapelfehler, die die

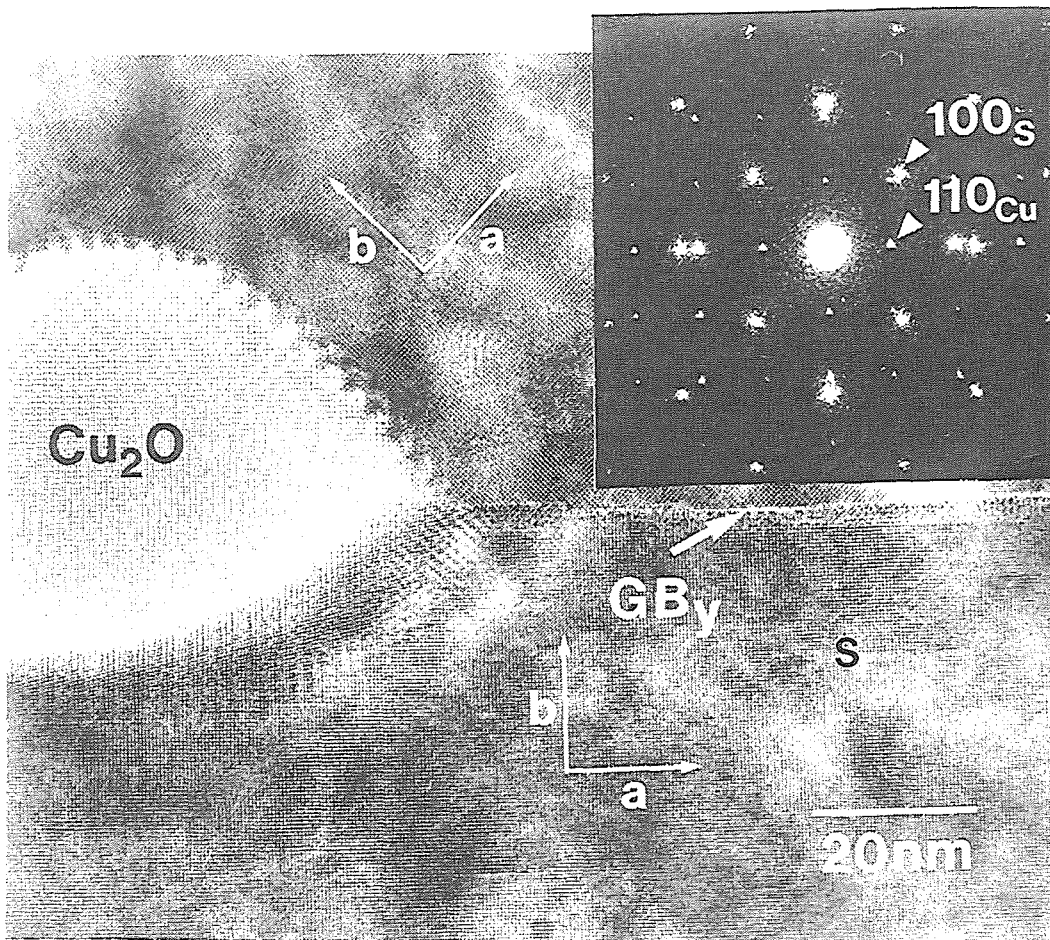


Abb. 5.33: Hochauflösungsaufnahme einer kubischen Cu_2O -Ausscheidung. Aus dem Laser-Diffraktogramm kann ein Gitterparameter von 0,427 nm ermittelt werden.

Struktur der Phasen mit der Stöchiometrie $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ oder $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ aufweisen, enthalten eine solche Verschiebung der Gitterebenen um $(a/2 \ 0 \ 0)$ oder $(a/2 \ b/2 \ 0)$ [118, 122, 123].

Da die Ausscheidungen und a -Achsen-orientierte Körner in solcher Häufigkeit nur in dieser 44° -Probe beobachtet wurden, ist auszuschließen, daß das Auftreten der Defekte durch die Korngrenze bestimmt wird. Es ist vielmehr davon auszugehen, daß sich Defekte, insbesondere Ausscheidungen, bevorzugt an der Korngrenze anlagern, daß aber deren Dichte durch die Qualität des Films bestimmt wird.

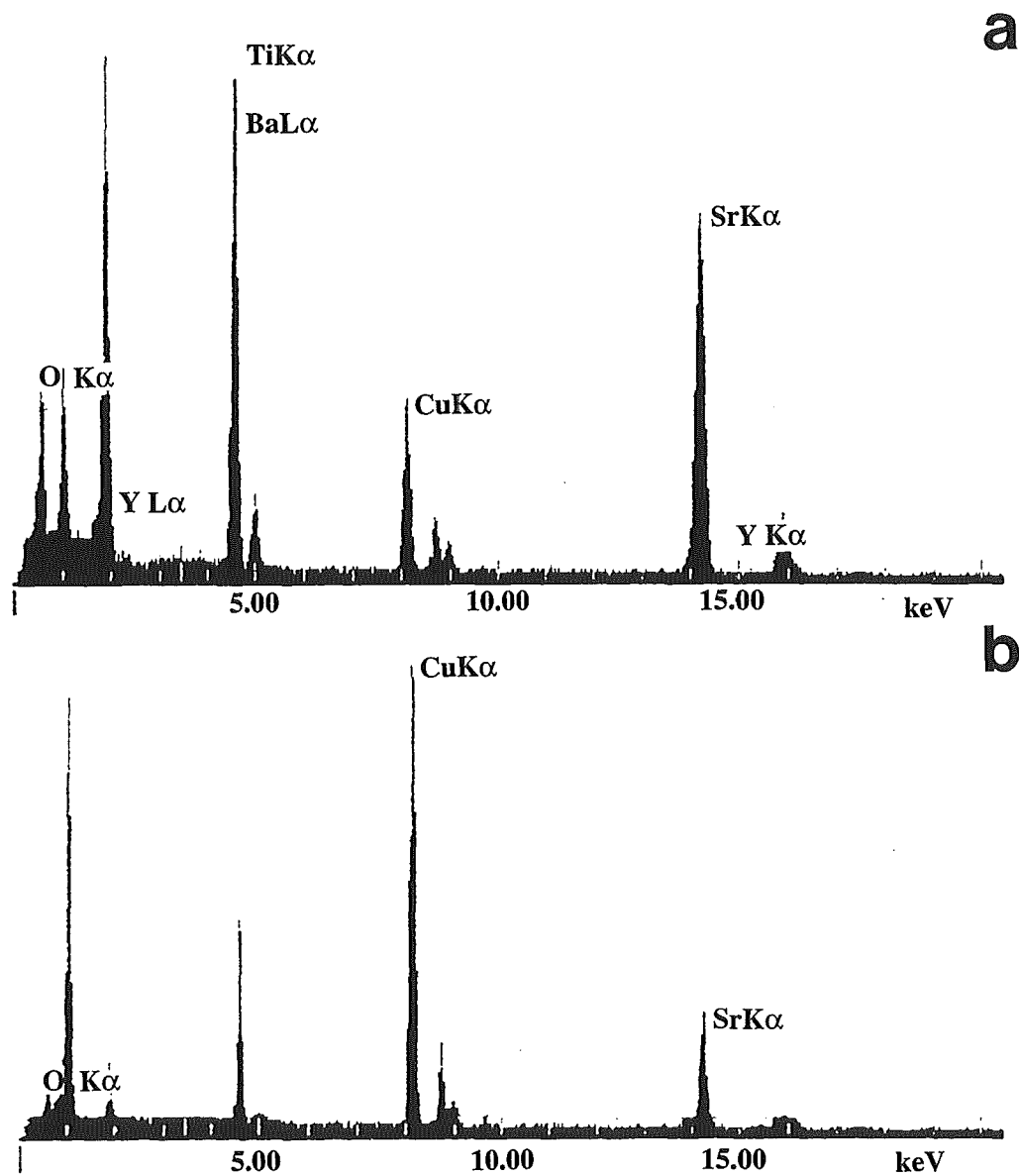


Abb. 5.34: EDX-Spektrum a) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und b) von der Ausscheidung. Bei der Ausscheidung ist ein erhöhter Cu-Anteil im Vergleich zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu beobachten, während die Y- und Ba-Peaks verschwinden.

5.2 Eigenschaften der Korngrenzen in $[001]$ -Richtung

In den Aufsichtsaufnahmen konnte häufig beobachtet werden, daß die Korngrenze nicht als eine scharfe Linie sondern als ein breiter Streifen zu erkennen ist. In Abb. 5.35 ist eine HREM-Aufnahme einer 37° -Korngrenze zu sehen. Zwischen den beiden angren-

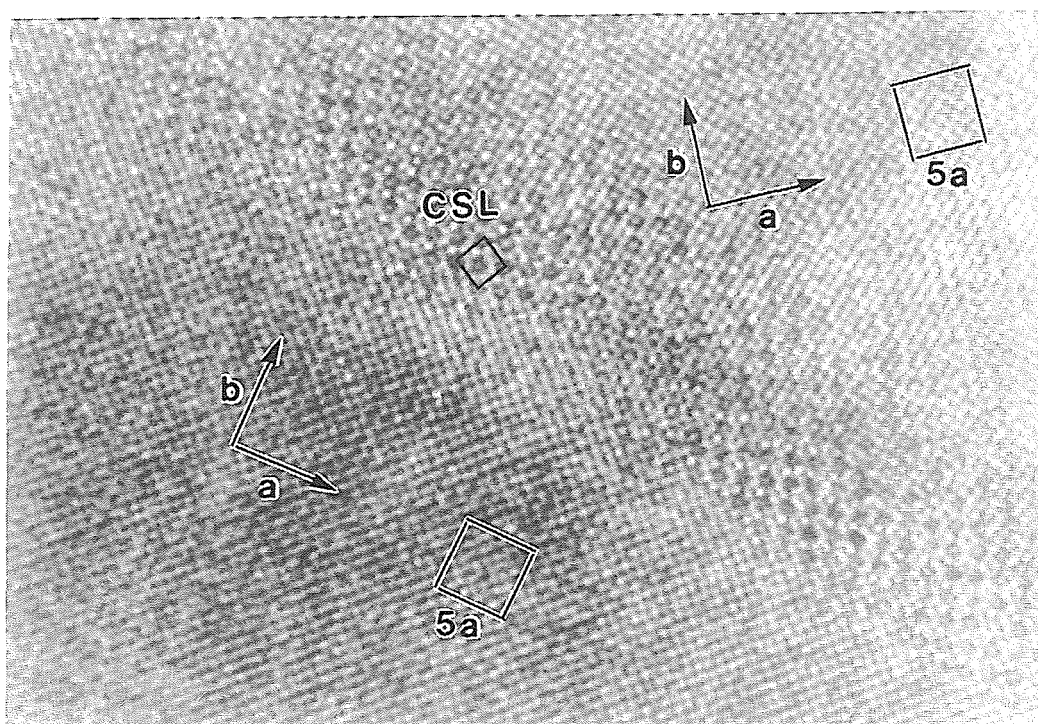


Abb. 5.35: Hochauflösungsaufnahme einer 37° -Korngrenze mit einem Überlapp der beiden Gitter entlang der $[001]$ -Blickrichtung. Dieser Bereich ist ca. 4 nm breit und weist eine periodische Struktur auf, die durch die neudefinierte Zelle „CSL“ beschrieben werden kann.

zenden Körnern, deren Orientierung in der Abbildung gekennzeichnet ist, existiert ein Bereich, deren Kontrast durch eine nahezu periodische Struktur beschrieben werden kann. Die Breite dieser Zone beträgt ca. 4 nm, die periodische Struktur ist in der Abbildung mit einem Quadrat in dem mit „CSL“ markierten Bereich angedeutet. Die Struktur verläuft entlang der $[120]$ - und $[\bar{2}10]$ -Richtung des linken Gitters bzw. entlang der $[210]$ - und $[\bar{1}20]$ -Richtung des rechten Gitters. Sie ist in etwa fünfmal so groß wie die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einheitszelle in der ab -Ebene. So kann der Kontrast im Bereich der Grenzfläche auf Überlagerungen der beiden angrenzenden Gitter entlang der $[001]$ -Richtung zurückgeführt werden. Die mit dem Quadrat beschriebene Struktur gibt das Koinzidenzgitter der 37° -Korngrenze wieder. Aus der Orientierung und dem Flächenverhältnis des Koinzidenzgitters zur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Zelle in der ab -Ebene ergibt sich nach Gl. 2.14 bzw. Gl. 2.12 ein Σ -Wert von 5.

In der dazugehörigen Beugungsaufnahme in Abb. 5.36 sind neben den Beugungspunkten, die dem Gitter der beiden Körner zugeordnet werden können, zusätzliche

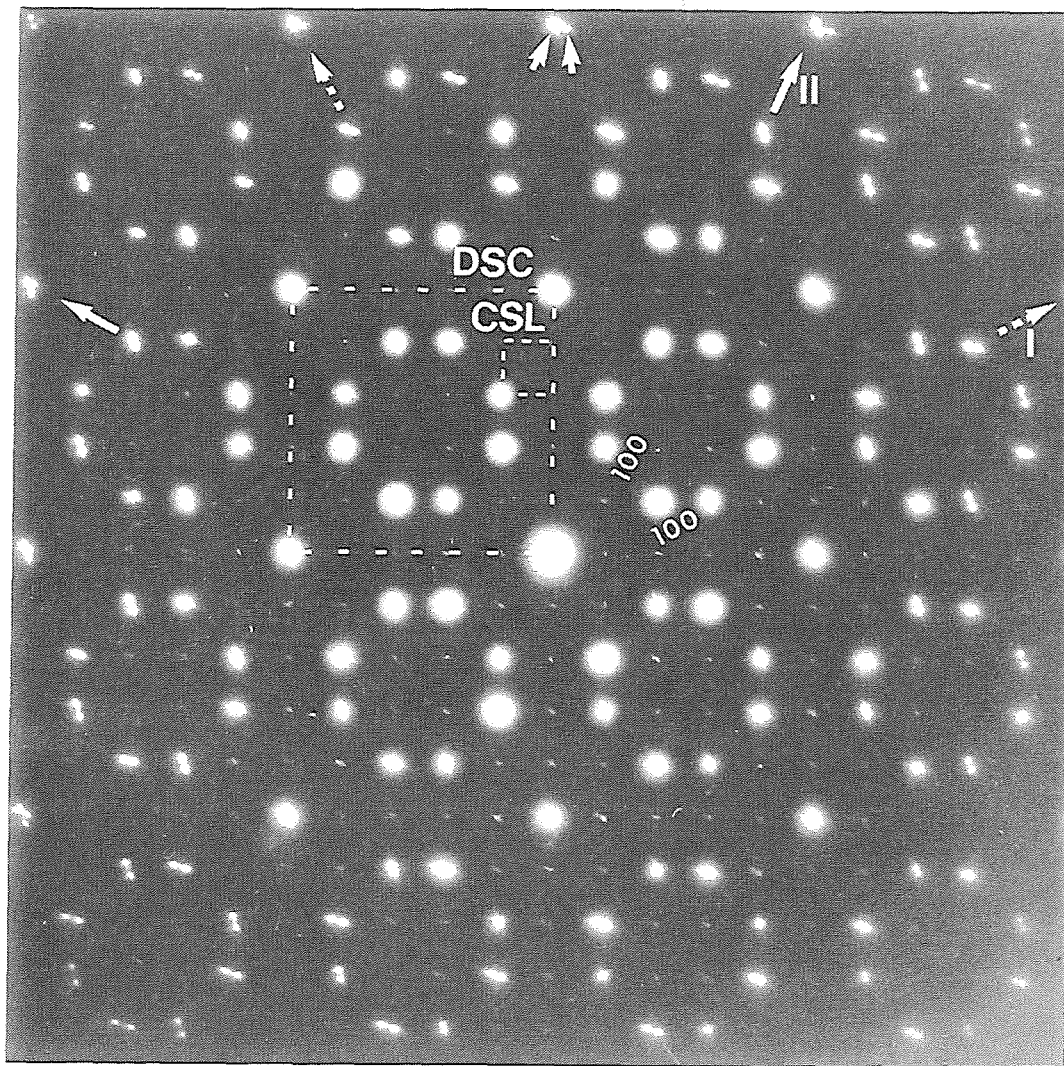


Abb. 5.36: Beugungsaufnahme der 37°-Korngrenze in Abb. 5.35. Es treten Zusatzreflexe periodisch entlang der $[120]$ - und $[\bar{2}10]$ -Richtung des Gitters I auf. Diese Beugungspunkte entsprechen der Periodizität des CSL-Gitters. Das DSC-Gitter wird im reziproken Raum aufgespannt durch die Reflexe, an denen sich die Beugungspunkte der beiden Gitter und des CSL-Gitters überlagern.

Zwischenreflexe zu sehen (vgl. Abb. 5.12). Aus dem Abstand dieser Zusatzbeugungspunkte entlang der $[120]$ - und $[\bar{2}10]$ -Richtung des Gitters I konnten die Basisvektoren des CSL-Gitters zu $[120]$ und $[\bar{2}10]$ relativ zum Gitter I und zu $[210]$ und $[\bar{1}20]$ relativ zum Gitter II bestimmt werden. Die Fläche, die durch diese Basisvektoren aufgespannt wird, ist fünfmal so groß wie die Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in der ab -Ebene. Somit läßt sich der Σ -Wert von $\Sigma=5$ auch hier bestätigen. Ferner läßt sich aus Beugungspunkten, an denen die Reflexe der beiden Gitter mit dem des CSL-Gitters überlagert ist, das DSC-Gitter bestimmen (vgl. Abb. 2.17). Die Einheitsvektoren des DSC-Gitters sind $1/5[120]$ und $1/5[\bar{2}10]$. Bei Beugungspunkten höherer Ordnung kann eine kleine Abweichung vom idealen Koinzidenzgitter beobachtet werden. Die Abweichung beträgt ca. 2%.

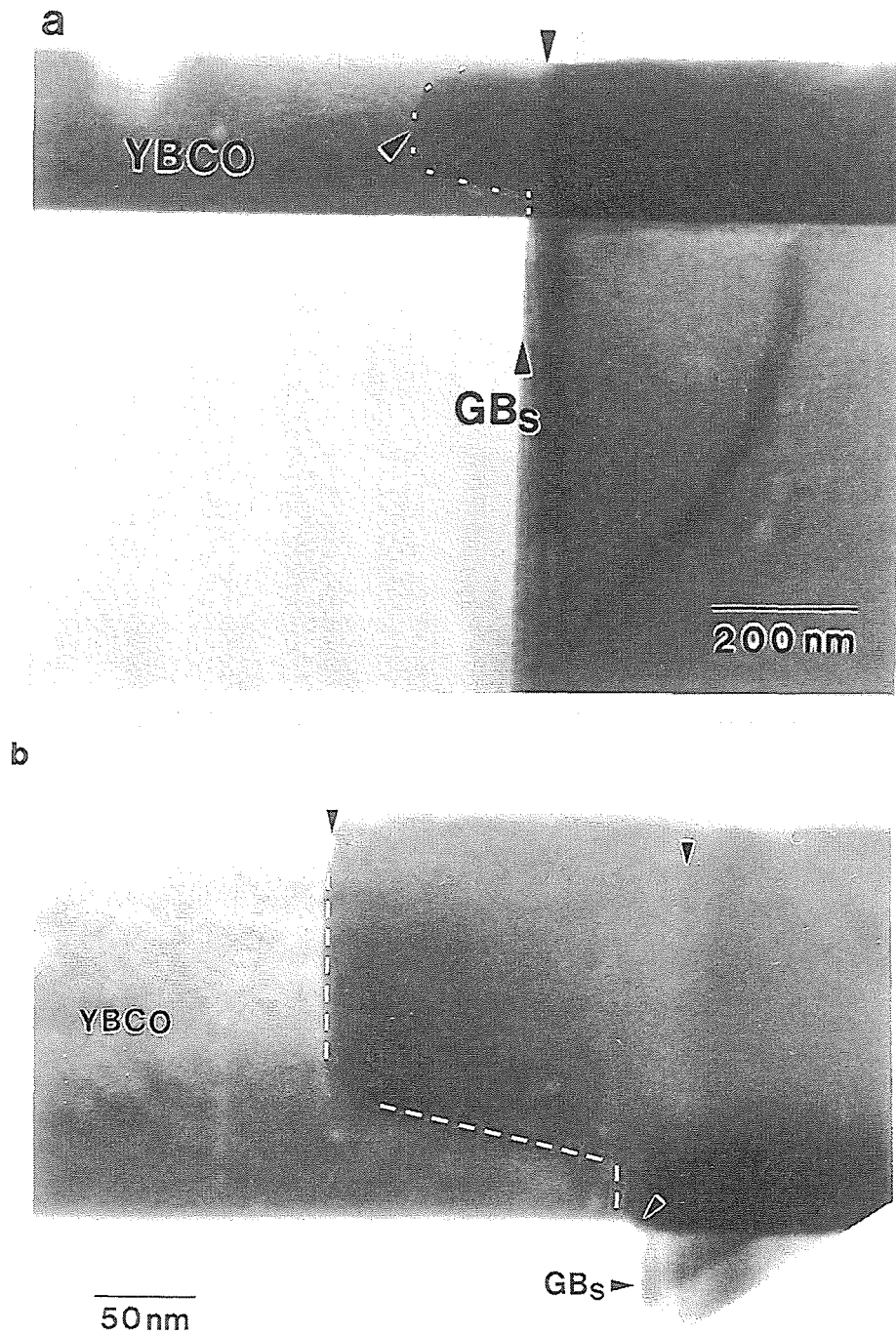


Abb. 5.37: Querschnittsaufnahmen einer $9,6^\circ$ -Korngrenze. Die Korngrenzen in den Aufnahmen a) und b) sind mit weißen gestrichelten Linien gekennzeichnet. Bei beiden Aufnahmen ist die Probendicke relativ groß, so daß entlang der Blickrichtung verschiedene Korngrenzen-segmente überlagert sind. Unter dem rechten Pfeil ist bei beiden Aufnahmen eine gerade Linie unmittelbar über der Substratkorngrenze zu erkennen, während unter dem linken Pfeil die Filmkorngrenze ca. 200 nm von der Position der Substratkorngrenze abweicht.

Die Abbildung 5.37 zeigt zwei Querschnittsaufnahmen einer $9,6^\circ$ -Korngrenze. Bei beiden Aufnahmen lief die Blickrichtung nicht exakt parallel zur Substratkorngrenzenebene, so daß die Substratkorngrenze als ein breites dunkles Band zu erkennen ist. Sie verläuft in beiden Fällen geradlinig mit einer Rauigkeit, die bei der Vergrößerung der Bilder kaum zu registrieren ist (d.h. unter 10 nm). Der Kontrast im Bereich der Substratkorngrenze ist homogen, so daß eine kristalline, ausscheidungsfreie Korngrenze auch entlang der [001]-Richtung gefolgert werden kann. Unmittelbar an der Grenzfläche von der Substratkorngrenze zum Film macht sich eine Unebenheit bemerkbar, die durch einen Pfeil markiert ist.

Der Kontrast im Filmkorngrenzenbereich ist für beide Aufnahmen sehr schwach, da die Probe an diesen Stellen relativ dick ist. In beiden Bildern sind zwei verschiedene Konturen der Filmkorngrenze zu sehen, sie sind jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Konturen sind aufgrund der relativ großen Probendicke auf Überlagerungen der verschiedenen Korngrenzensegmente, die bereits in den Aufsichtsaufnahmen beobachtet wurden, zurückzuführen. Sie sind in dieser Aufnahme als Projektion auf die (100)-Ebene zu sehen. In beiden Aufnahmen ist unter dem rechten Pfeil eine geradlinige Linie erkennbar, die am Ort der Substratkorngrenze verläuft. Unter dem linken Pfeil weicht die Korngrenze seitlich bis zu 200 nm von der Substratkorngrenze ab. Dieser Abstand stimmt mit der Welligkeit überein, die in der Aufsichtsaufnahme Abb. 5.1 beobachtet wurde.

Wenn man den Korngrenzenverlauf entlang der Substratoberflächennormale, d.h. entlang der [001]-Richtung, betrachtet, erkennt man in Bild 5.37a, daß direkt an der Substratoberfläche die Positionen der Korngrenzen nahezu übereinstimmen. Die Filmkorngrenze verläuft ca. 30 nm parallel zur Substratkorngrenze, bis das rechte Filmkorn in den linken Filmbereich eindringt. Bis zu einer Filmdicke von ca. 80 nm liegt die Korngrenzenebene relativ zur Substratoberfläche um etwa 20° geneigt. Bei einer Filmdicke von ca. 100 nm befindet sich die Filmkorngrenze ca. 200 nm von der Substratkorngrenzenposition entfernt. In Abb. 5.37b ist zu sehen, daß die Korngrenze ab dieser Filmdicke geradlinig und parallel zur Substratkorngrenze verläuft. Bei der Korngrenze in Abb. 5.37a läuft sie mit wachsender Filmdicke wieder in die Richtung des rechten Kornes zurück, bis bei 200 nm Filmdicke die Position der Korngrenze mit der im Substrat wieder übereinstimmt. In Abbildung 5.37b ist der Verlauf bis zu einer Filmdicke von ca. 50 nm analog zu dem in Abb. 5.37a. Ab dieser Filmdicke wächst die Korngrenze geradlinig und parallel zur Substratkorngrenze mit einer Verschiebung von ca. 200 nm zum linken Bildabschnitt.

5.3 Elektrische Eigenschaften der Korngrenzen

Zur Charakterisierung der Korngrenzenkontakte in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten, die auf SrTiO_3 -Bikristallen hergestellt wurden, wurden Strom-Spannungs-Kennlinien (I/U-Kennlinien) bei 4,2 K und bei 77 K aufgenommen. In der Abb. 5.38 ist die I/U-Charakteristik eines 24° -Korngrenzenkontaktes mit drei verschiedenen Kontaktbreiten w bei 77 K zu sehen.

Die Kennlinien haben den Verlauf, der sich nach dem RSJ-Modell ergeben sollte (vgl. Abb. 2.10). Die Kennlinien nähern sich bei großen Spannungen einer ohmschen Gerade mit $I = U/R_n$, so daß der Widerstand R_n aus der Steigung der Gerade ermittelt

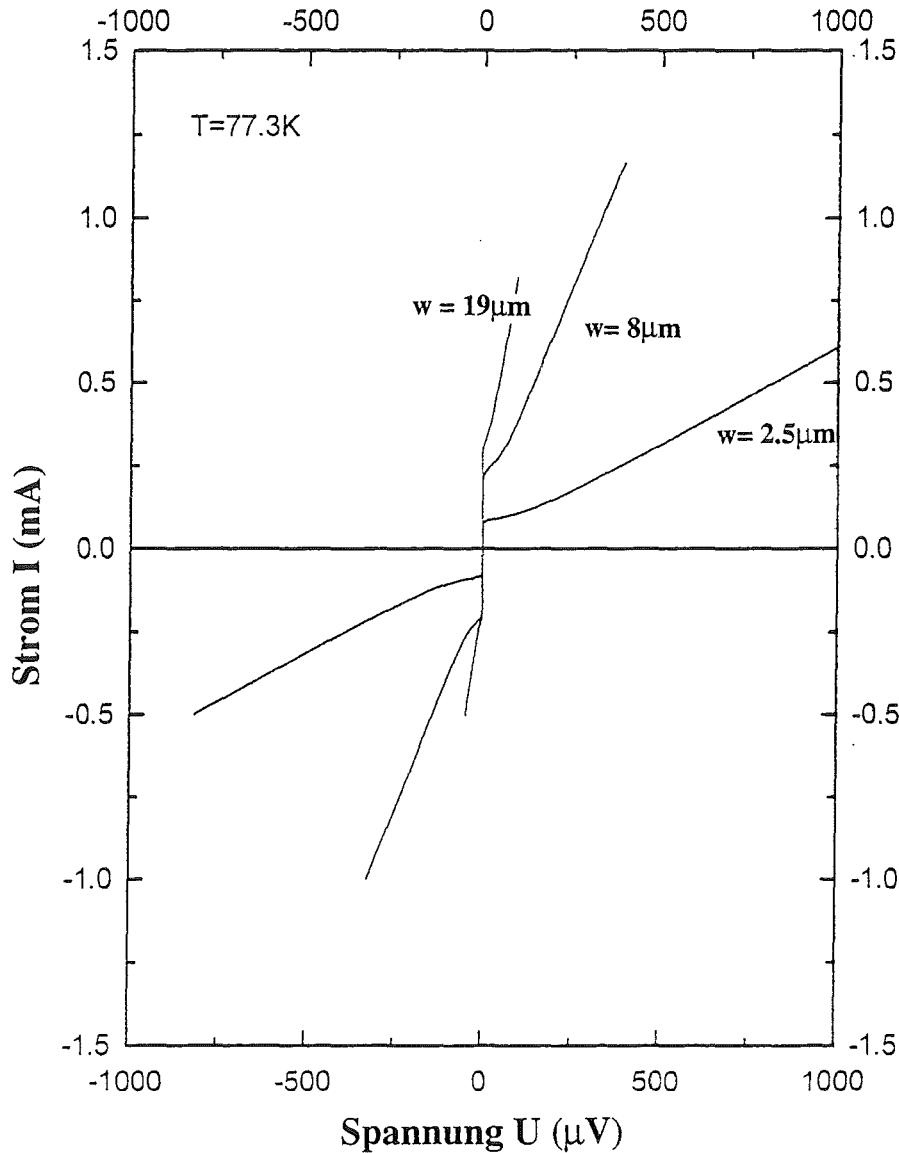


Abb. 5.38: Strom-Spannungskennlinie eines 24° -Korngrenzenkontaktes bei 77 K für drei verschiedene Kontaktbreiten w . Die Kennlinien verlaufen RSJ-artig.

werden kann. Der kritische Strom I_c wird aus der Stromachse bei $U = 0$ abgelesen. In den Tab. 5.5 und 5.6 sind die ermittelten Kontaktparameter, wie z.B. Widerstand R_n , kritischer Strom I_c , charakteristische Spannung $I_c R_n$, ρ_n^2 mit $\rho_n = R_n A$ und kritische Stromdichte j_c , für Messungen bei 4,2 K und bei 77 K zusammengefaßt.

Diese Ergebnisse zeigen eine gute Einstimmung mit den bereits bekannte Resultaten [3, 5]. Insbesondere liegt die kritische Stromdichte von $2,18 \cdot 10^5$ A/cm², die für einen Kontakt mit einer Breite von $2,5 \mu\text{m}$ bei 4,2 K gemessen wurde, beim Vergleich mit Abb. 2.13 im Bereich der typischen j_c -Werte. Gross und Mayer haben in ihren Kontakten mit verschiedenen Korngrenzenwinkeln $I_c R_n$ -Produkte von 0,1–8 mV bei

²Der Widerstand einer Barriere unbekannter Dicke ergibt sich aus $R_n = \rho_n / A$, wobei A die Querschnittsfläche ist. ρ_n hat die Dimension Ωcm^2 .

4,2 K gemessen. Für Kontakte mit einem Winkel von 24° liegen sie im Bereich von ca. 1,5–6 mV, diese Werte schließen den gemessenen $I_c R_n$ -Wert von 2,38 mV ein.

Θ	Filmdicke nm	Kontaktbreite μm	R_n Ω	I_c mA	$I_c R_n$ mV	$\rho_n = R_n A$ Ωcm^2	j_c A/cm^2
24°	250 nm	2,5	1,64	0,072	0,12	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^4$
24°	250 nm	8	0,34	0,2	0,07	$7 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^4$
24°	250 nm	19	0,12	0,25	0,03	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^4$

Tabelle 5.5: Charakteristische Parameter eines 24° -Korngrenzenkontaktes bei 77 K für unterschiedliche Kontaktbreiten.

Θ	Filmdicke nm	Kontaktbreite μm	R_n Ω	I_c mA	$I_c R_n$ mV	$\rho_n = R_n A$ Ωcm^2	j_c A/cm^2
24°	250 nm	2,5	1,75	1,36	2,38	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^5$
24°	250 nm	8	0,25	3,88	0,97	$6,06 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^5$

Tabelle 5.6: Charakteristische Parameter eines 24° -Korngrenzenkontaktes bei 4,2 K für zwei verschiedene Kontaktbreiten.

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Wachstumseigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3

In dieser Arbeit wurde erstmalig eine elektronenmikroskopische Wachstumsstudie von epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -Substraten durchgeführt. Die in Kap. 4.1 vorgestellten Ergebnisse sollen nun erläutert werden, um ein besseres Verständnis der Wachstumsvorgänge zu liefern.

Als ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der Film bereits nach 8 Monolagen vollständig geschlossen ist (siehe Abb. 4.1 und 4.2). Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten der STM [28], der Rasterkraftmikroskopie (AFM) [124] und der Rutherford-Rückstreuexperimente (RBS) [125] an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -Substraten. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß der Film anfänglich das Substrat schichtweise („layer-by-layer“) bedeckt, ohne dreidimensionale Inseln zu bilden.

Für das epitaktische Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf SrTiO_3 -Substraten wird ein „Stranski-Krastanov-Wachstum“ mit den folgenden Schritten angenommen [125, 126]:

1. Keimbildung
2. Plateaubildung
3. Inselwachstum.

In Abb. 6.1 ist dieses Wachstumsverhalten schematisch dargestellt. In der Anfangsphase des Wachstums bilden sich Keimzentren, die eine maximale Höhe einer Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in der c -Achsenrichtung und einen Durchmesser von einigen 10 nm aufweisen [124, 127]. Die Bildung der Keimzentren erfolgt bevorzugt an Stufen auf der Substratoberfläche. Die Keime wachsen zu größeren Flächen zusammen und bilden Plateaus, die sich lateral ausbreiten und schließlich zu einer Schicht zusammenwachsen. Die nächste Lage beginnt, wenn die vorhergehende vollständig abgeschlossen ist [125]. Dieses Verhalten ist bei den Querschnittsaufnahmen der 9 nm dünnen Filmschicht in den Abb. 4.2 und 4.3 zu beobachten; die siebte Schicht ist vollständig zusammenge wachsen, während die achte Schicht Lücken aufweist.

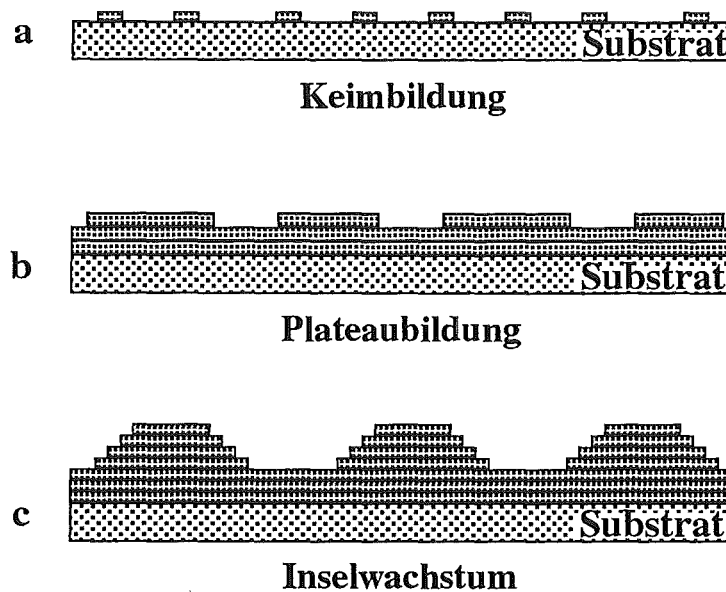


Abb. 6.1: Schematische Zeichnung des Stranski-Krastanov-Wachstums eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Dünnsfilms. a) Keimbildung b) Plateaubildung und c) Inselwachstum.

Da die Lücken einen durchschnittlichen Abstand von 50 nm aufweisen, kann angenommen werden, daß die Plateaus einen Durchmesser von ca. 50 nm und die Höhe eines c -Achsenabstands von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ enthalten. Dieser Durchmesser ist vergleichbar mit dem Durchmesser von ca. 70 nm, den Habermeier et al. [127] mit Hilfe von STM und AFM aus einem 5 nm dicken Film ermittelt haben.

Der Abstand der Lücken kann wiederum mit den Abständen der Meanderstrukturen von ca. 60 nm korreliert werden, die in den Aufsichtsaufnahmen (siehe Abb. 4.1) entlang der $[100]$ - und der $[110]$ -Richtung verlaufen. Der Kontrast der Meanderstruktur entsteht aufgrund der Gitterverbiegungen an den Enden der Plateaus, die in den Querschnittsaufnahmen beobachtet wurden. Diese Annahmen konnten auch in den Aufsichtsaufnahmen durch die Kontrastausschöpfung der jeweiligen Kanten der Plateaus bei dem Abbildungsvektor $\vec{g} = (110)$ bzw. $\vec{g} = (\bar{1}\bar{1}0)$ bestätigt werden. Demnach sind die Plateaus parallel zur (100) - oder (110) -Ebene facettiert.

Nach den STM- [28, 127] und AFM-Untersuchungen [124] setzt das Inselwachstum mit Wachstumsspiralen erst bei einer Probendicke von ca. 30 nm ein. Diese Eigenschaft wird in Kap. 6.2.2 im Zusammenhang mit dem Verlauf der Korngrenzen ausführlicher erläutert.

Nach den elektrischen Messungen von Fan et al. [124], ist der spezifische Widerstand im normalleitenden Zustand ρ_n für einen Film mit einer Dicke von 3,6 nm etwa um eine Größenordnung höher als für einen 50 nm dicken Film. Auch das T_c liegt für den ultradünnen Film bei ca. 56 K im Vergleich zu 90 K beim 50 nm dicken Film. Die T_c - und ρ_n -Werte bleiben für Filme ab einer Schichtdicke von ca. 40 nm nahezu konstant [20, 124]. Diese Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Schichtdicke kann mit den Verspannungen und dem Relaxationsprozeß der Schichten korreliert werden. Eine Verspannung in den Filmen kann, wie in Kap. 2.1 bereits erläutert wurde,

das Gitter des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ verzerren und zur Reduzierung des Sauerstoffgehalts in den Schichten führen (vgl. Abb. 2.2). Da die Sauerstoffbeladung nach Abb. 2.2 wiederum mit den supraleitenden Eigenschaften der Schichten, wie z.B. dem T_c - und dem ρ_n -Wert, stark gekoppelt ist, kann eine hohe Verspannung einen reduzierten T_c -Wert und einen erhöhten ρ_n -Wert zur Folge haben.

Tatsächlich konnten in den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen Verspannungen beobachtet werden, die von der Schichtdicke abhängen. Bei einem Film mit einer Dicke von 9 nm liegt ein welliger Verlauf der Gitterebenen entlang der c -Achse vor (vgl. Abb. 4.2). Senkrecht zur c -Achse hat diese Probe einen Gitterebenenabstand, der mit dem des Substrats nahezu identisch ist (vgl. Abb. 4.1 und 4.3). Ferner wurden bei den dünnen Filmen keine Versetzungen gefunden, die zur Relaxation des Films beitragen können. Die Beobachtungen lassen die Schlußfolgerung zu, daß der Film bei dieser Filmdicke nicht relaxiert und somit verspannt ist.

Im Gegensatz dazu wurden bei dickeren Proben (50 nm und 200 nm) Versetzungen im Film festgestellt. Die Versetzungen führen zu einem Abbau der Verspannung zwischen Film und Substrat, so daß die Filme relaxiert sind. Die Gitterebenenabstände, die in diesen Filmen gemessen wurden, unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Demnach ist die kritische Schichtdicke bereits nach 50 nm überschritten, und der Film ist nahezu vollständig relaxiert. Dies kann mit den konstanten T_c - und ρ_n -Werten oberhalb von 40 nm korreliert werden.

6.2 Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

6.2.1 Einfluß der Substratkorngrenze

Die mikrostrukturellen Untersuchungen von SrTiO_3 -Bikristallen haben gezeigt, daß die Substratkorngrenze nahezu geradlinig ist mit einer maximalen lateralen Rauigkeit von 3 nm. Die Substratkorngrenze ist kristallin und frei von Ausscheidungen. Daher kann im Prinzip ein homogenes epitaktisches Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ gewährleistet werden. Hohlräume, wie sie in Abb. 4.8 beobachtet wurden, können das Wachstum lokal stören und Defekte, wie z.B. Ausscheidungen oder a -Achsen-orientierte Körner, erzeugen.

Die nominelle Geometrie der Bikristalle entspricht einer [001]-Kippkorngrenze mit einem Rotationswinkel Θ , der nach dem CSL-Modell eine energetisch günstige Misorientierung ergibt. Die Bikristalle zeigen eine Abweichungen von dieser Geometrie, die in Abb. 3.3 dargestellt ist. Die Herstellerfirma gibt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben folgende Werte an: $\Delta\Theta = 0,3^\circ$ und für die Abweichung der [001]-Kippachsen $\delta = 0,6^\circ$ – $0,8^\circ$. Die aus Beugungsbildern ermittelten Werte sind etwas höher (vgl. Kap. 4.2), dies kann teilweise durch die Verbiegung der TEM-Probe aufgrund der TEM-Präparation oder durch die Strahlenschädigung erklärt werden. Eine Fehlorientierung von der nominellen Geometrie führt zu energetisch ungünstigeren Verhältnissen. Dies bewirkt, daß die Bikristalle entlang der Korngrenze inneren Spannungen ausgesetzt sind, die beim Wachstum von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ auf den Film übertragen werden. Welche Auswirkungen die Fehlorientierung auf die elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen haben kann, wird in Kap. 6.2.7 erläutert.

Der Korngrenzenwinkel im bikristallinen Substrat wird vollständig auf die Orientierung der beiden Filmkörner übertragen, während Eigenschaften, wie die exakte Position, der symmetrische Verlauf und die Geradlinigkeit, stark durch das epitaktische Wachstum des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Films bestimmt werden.

6.2.2 Einfluß der Wachstumseigenschaften auf die Korngrenze

Korngrenzenverlauf

Die mikrostrukturellen Untersuchungen von Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -Bikristallen haben gezeigt, daß die Filmkorngrenze sowohl in der (001)-Ebene als auch in der [001]-Richtung für alle Misorientierungswinkel wellig verläuft. Die Welligkeit im Film beträgt bis zu 200 nm, während im Substrat nur eine Rauigkeit von bis zu 3 nm gefunden wurde.

Eine Erklärung für den welligen Verlauf der Filmkorngrenze liefern die Wachstumseigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Wie in Kap. 6.1 bereits erläutert wurde, bildet der Film in der Anfangsphase der Deposition zweidimensionale Plateaus und keine Wachstumsinseln. Dieses Wachstumsverhalten kann die Übertragung der Substratkorngrenzenstruktur auf den Film begünstigen. Aus diesem Grund verläuft in den Querschnittsaufnahmen der Korngrenzen (Abb. 5.37) die Filmkorngrenze während der ersten 30 nm nahezu parallel zur Substratkorngrenze. Nach diesem geradlinigen Abschnitt wächst die Korngrenze aus der ursprünglichen Position heraus, was mit dem Einsetzen des Inselwachstums erklärt werden kann. Der Wert von 30 nm konnte auch mit STM-Untersuchungen [28] bestätigt werden, nach denen ein inselartiges Wachstum erst nach etwa 16 Monolagen (≈ 20 nm) auftritt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zeigt ein Inselwachstum mit stark ausgeprägter lateraler Komponente in der *ab*-Ebene. Somit können Inseln, die in der Nähe der Substratkorngrenze ausgebildet werden, die Korngrenze überschreiten, obwohl auf der anderen Seite des Bikristalls andere epitaktische Beziehungen bestehen. Die Filmkorngrenze entsteht, wenn Inseln, die von einer Seite der Korngrenze gekeimt sind, mit Inseln der anderen Seite zusammen wachsen. Dieses Verhalten ist in Abb. 6.2a schematisch dargestellt. Demnach wird die laterale Ausbreitung der Inseln durch das Zusammenwachsen gestoppt.

Nach den AFM-Untersuchungen [124] bleibt die Dichte der Wachstumsinseln ab einer Filmdicke von ca. 50 nm konstant, demnach setzt das Zusammenwachsen der Inseln bei dieser Filmdicke ein. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Querschnittsaufnahmen der Korngrenzen in Abb. 5.37. Die Aufnahmen zeigen, daß die Filmkorngrenze ab einer Filmdicke von ca. 50 nm nicht weiter lateral in das andere Korn eindringt. Ab dieser Filmdicke nimmt die Korngrenze eine Habitusebene an, die parallel zu der Korngrenzebene im Substrat verläuft (vgl. Abb. 5.37b).

Da die Verteilung der Wachstumskeime statistisch ist, nimmt die Korngrenze einen inhomogenen Verlauf an, der stark durch die Inselgröße sowie durch die Keimdichte der Inseln beeinflusst wird. Eine Bestätigung für diese Annahme liefert die Beobachtung, daß die Korngrenzen in einem Film, der mit Hilfe der Laserablation hergestellt wurde, eine geringere Welligkeit aufweist als Filme, die mittels Sputterverfahren aufgewachsen wurden (vgl. Abb. 5.3 und 5.11). Da bei der Sputtermethode eine relativ geringere Wachstumsrate vorliegt als bei der Laserablation (vgl. Kap. 3.1.1), ist die Dichte der

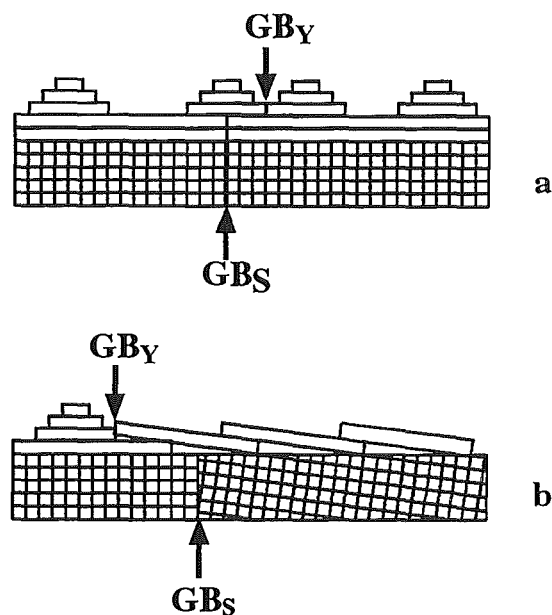


Abb. 6.2: Schematische Zeichnung des Wachstumsmechanismus von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ an einer Korngrenze. a) Inselwachstum: Die Filmkorngrenze (GB_Y) entsteht, wenn zwei Inseln, die von verschiedenen Körnern gekeimt sind, zusammentreffen. b) Einseitiges Step-Flow-Wachstum: Durch die Abweichung der beiden $[001]$ -Achsen kann die Wachstumsbedingung auf beiden Seiten unterschiedlich sein, so daß z.B. auf einer der beiden Seiten Oberflächenstufen vorhanden sind, die ein Step-Flow-Wachstum hervorrufen.

Keimzentren bei dem letzteren Verfahren höher. Somit sind die Inseln bei der Laserablation entlang der Korngrenze dichter verteilt und können schneller zusammenwachsen als beim Sputterverfahren. Folglich können die Inseln an der Korngrenze nicht weit in das „fehlorientierte“ Gebiet eindringen, und die Welligkeit der Korngrenze ist geringer. Aus STM-Untersuchungen von laserablatierten Filmen ist bekannt, daß die Inseln von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ einen Durchmesser von ca. 100 nm annehmen [25, 28]. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Korngrenzenwelligkeit der laserablatierten Filme. Für gesputterte Filme ist aufgrund der doppelt so hohen Welligkeit ein doppelt so großer Durchmesser der Inseln zu erwarten.

Diese Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit durch eine kontrollierte Variation der Wachstumsbedingungen, wie z.B. die Depositionsrate, den Verlauf der Korngrenze zu beeinflussen.

Überwachsen der Substratkorngrenze

Aufgrund der Welligkeit der Filmkorngrenze wird die Substratkorngrenze überwachsen (siehe Abb. 5.1 und 5.37). Bei der $9,6^\circ$ -Korngrenze wurde ein einseitiges Überwachsen beobachtet. Dieses Verhalten kann auf die Fehlorientierung der $[001]$ -Kippachsen der Bikristalle zurückgeführt werden. Bei der $9,6^\circ$ -Probe wurde ein Kippwinkel von $1,0^\circ$ zwischen den $[001]$ -Achsen der beiden Körner ermittelt (vgl. Tab. 4.2).

In Kap. 2.2 wurde bereits erwähnt, daß sich auf einem um wenige Grad gekippten Substrat ein Step-Flow-Wachstum einstellen kann, bei dem die Oberflächenstufen bevorzugte Keimzentren beim Filmwachstum sind. In der Tat wurden auf einer der Kornseiten Oberflächenstufen in einem durchschnittlichen Abstand von ca. 30 nm in Querschnittsaufnahmen der 9,6°-Probe (Abb. 4.6) gefunden. Aus dem Abstand läßt sich ein Kippwinkel von ca. 0,8° ausrechnen. Die Wachstumsbedingungen können demnach auf beiden Seiten des Bikristalls unterschiedlich sein, wie es in Abb. 6.2b schematisch dargestellt ist.

Weiterhin zeigt die 9,6°-Probe die längsten Korngrenzensegmente, die gerade und parallel zur Substratkorngrenze verlaufen (vgl. Tab. 5.1). Beim Step-Flow-Wachstum wächst der Film schichtweise und bildet ausgedehnte Terrassen. Da die Korngrenze beim Zusammenwachsen dieser Terrassen entsteht, ergeben sich lange gerade Segmente. Dabei stimmen die Positionen der Film- und Substratkorngrenzen nicht überein, aber die Korngrenzenstruktur im Substrat wird aufgrund des Lagenwachstums besser übertragen als beim Inselwachstum. Die anderen Korngrenzen, die ein beidseitiges Überwachsen zeigen, wie z.B. in Abb. 5.3, enthalten wesentlich kürzere Segmente. Für sie kann ein Inselwachstum nach dem Modell in Abb. 6.2a angenommen werden.

Die Fehlorientierung der [001]-Achsen im Bikristall hat sich als ein positiver „Nebeneffekt“ gezeigt, der das Wachstumsverhalten auf dem Bikristall vom Inselwachstum auf ein Step-Flow-Wachstum umstellt. Somit ist eine weitere Möglichkeit gegeben, um durch eine gezielte Substratorientierung den Korngrenzenverlauf zu beeinflussen, insbesondere um eine Korngrenze mit langen geraden Segmenten herzustellen.

Facettierung

Die Filmkorngrenzen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind überwiegend asymmetrisch facettiert, so daß die Korngrenzenebene parallel zu einer niedrigindizierten Ebene eines der Körner verläuft. Die dominierenden Ebenen sind (100)- und (110)-Ebenen. Da diese Ebenen bevorzugte Wachstumsfronten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sind, wie die Untersuchung in Kap. 4.1 gezeigt hat, kann diese Eigenschaft der Facettierung wiederum auf das Wachstumsverhalten zurückgeführt werden. Auch bei Korngrenzen in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Dünnschichten, wo ein ähnlicher Wachstumsvorgang wie bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ stattfindet, wurden Korngrenzenebenen mit bevorzugter Orientierung parallel zur (100)- und (110)-Ebene eines der benachbarten Körner beobachtet [128].

Wird die Korngrenzenebene durch eine niedrigindizierte Ebene, wie z.B. eine (100)- oder (110)-Ebene, eines der Körner festgelegt, so muß das andere Korn bei einer asymmetrischen Facette eine höher indizierte Ebene annehmen. Die höhere Indizierung wird durch den Misorientierungswinkel bestimmt. Es wurden auch symmetrische Facetten gefunden. Sie treten nur bei Korngrenzen auf, die eine niedrigindizierte Korngrenzenebene zu beiden Körnern annehmen können. Im folgenden Abschnitt sind wesentliche Eigenschaften der Facettierung in Abhängigkeit des Korngrenzenwinkels zusammengestellt:

- Bei 9,6°-Korngrenzen sind (100)- und (610)-Facetten zu beobachten (vgl. Tab. 5.4). Die Bestimmung der Korngrenzenebene ist bei einem solchen kleinen Misorientierungswinkel nur schwer möglich, da sich die Positionen der Gitterpunkte der angrenzenden Körner nur geringfügig voneinander unterscheiden. Außerdem

versuchen Kleinwinkelkorngrenzen die Misorientierung durch Einbau von Versetzungen auszugleichen. So existieren Verspannungsfelder entlang der Korngrenze, die auch in Abb. 5.22 sichtbar sind. Diese Verspannungen können Gitterpunkte aus ihrer Idealposition führen, so daß z.B. die Fehlpassung von ca. 3% zwischen (060)- und (160)-Ebenen ausgeglichen werden kann. Da der Korngrenzenkontrast, wie man in Abb. 5.22 sehen kann, sehr komplex ist, konnte die genauere Korngrenzenstruktur nicht bestimmt werden. Es ist möglich, daß die Korngrenzebene aufgrund des Spannungsfeldes nicht einfach durch eine niedrigindizierte Ebene wie bei Großwinkelkorngrenzen gegeben ist, sondern eine komplizierte Struktur besitzt, die den Korngrenzenkontrast in Abb. 5.22 hervorruft. Gao et al. [129] haben bei ihrer TEM-Studie an einer $3,5^\circ$ -Korngrenze einen Korngrenzenkontrast beobachtet, der vergleichbar mit dem in Abb. 5.22b ist. Aus ihrer Analyse der simulierten Bilder ergab sich, daß Cu-reiche Bereiche in den Versetzungszentren der Kleinwinkelkorngrenzen den Kontrast erzeugen.

- Die $14,6^\circ$ -Korngrenze kann nach Abb. 5.2 durch einen Σ -Wert von $\Sigma=25$ beschrieben werden. Hier können symmetrische $(170)/(\bar{1}70)$ - oder $(340)/(430)$ -Facetten mit einer Fehlpassung von ca. 1.5% vorliegen. Eine exakte Bestimmung der Korngrenzebene ist analog wie bei der $9,6^\circ$ -Korngrenze auch hier aufgrund des komplexen Korngrenzenkontrastes nicht möglich.
- Die $22,8^\circ$ - und 37° -Korngrenzen können nach den Beugungsbildern in Abb. 5.4a und 5.12 einem Σ -Wert von $\Sigma=13$ bzw. $\Sigma=5$ zugeordnet werden. Bei der $22,8^\circ$ -Korngrenze beträgt die Abweichung der jeweiligen Gitterpunkte zu einem Koinzidenzpunkt etwa 4% während bei der 37° -Korngrenze $\Sigma 5$ nahezu vollständig erreicht wird. Die $22,8^\circ$ - und 37° -Korngrenzen können aufgrund ihres niedrigen Σ -Wertes sowohl symmetrische als auch asymmetrische Korngrenzen mit niedrigindizierten Ebenen für beide Körner erzeugen. So findet man bei $22,8^\circ$ symmetrische $(150)/(\bar{1}50)$ - und asymmetrische $(010)/(\bar{5} \ 12 \ 0)$ -Facetten, bzw. bei 37° $(130)/(\bar{1}30)$ - und $(010)/(430)$ -Facetten.
- Bei der 26° - und der 38° -Korngrenze konnte kein Koinzidenzgitter mit einer kleinen Fehlpassung gefunden werden. Die Korngrenzen enthalten somit einen höheren effektiven Σ -Wert, im Vergleich zu den $22,8^\circ$ - und 37° -Korngrenzen. Dies hat zur Folge, daß bei einem symmetrischen Segment die Korngrenzebene für beide Körner eine hochindizierte Habitusebene annehmen würde. Aus diesem Grund wurden bei 26° - und 38° -Korngrenzen keine symmetrischen sondern nur asymmetrische Segmente beobachtet (vgl. Abb. 5.26 und 5.28).
- Bei der 44° -Korngrenze sind ausschließlich $(100)/(110)$ -Facetten zu finden. Bei dieser Misorientierung verläuft die Korngrenzebene parallel zur (100)-Ebene eines der Körner, die gleichzeitig der (110)-Ebene des anderen Korns entspricht. Die $(100)/(110)$ -Facetten stellen eine Indizierung dar, die für den betrachteten Misorientierungswinkel die niedrigst mögliche ist. Nach Abb. 5.9 kann ein Koinzidenzgitter gefunden werden, mit den Koordinaten der Koinzidenzpunkte (700) (oder (070)) bzw. (550) für die jeweiligen Gitter. Für die Gitterpunkte (700) und (550) ergibt sich eine Fehlpassung von ca. 13%, während für die Koordinaten (070) und (550) ein Misfit von etwa 1,5% auftritt. Nach dem CCSL-Modell berechnet sich der Σ -Wert zu $\Sigma=49$. Es konnten keine weiteren Koinzidenzpunkte mit einem niedrigen Σ -Wert und mit einer kleinen Fehlpassung gefunden werden.

Der wellige Verlauf der Korngrenze wird, wie man z.B. in den Abb. 5.25 und 5.27 sehen kann, durch die Kombination verschiedener Facetten mit unterschiedlicher Länge erzeugt. Bei Korngrenzen mit niedrigem Σ -Wert ist diese Kombination ohne zusätzliche Stufenversetzungen möglich, da die Koinzidenzpunkte als Verbindungspunkte der Facetten wirken können. Kleinwinkelkorngrenzen werden durch Stufenversetzungen, die z.B. in den Abb. 5.22 und 5.23 zu sehen sind, senkrecht zur Korngrenze verschoben.

6.2.3 Strukturelle Inhomogenität

Die Filmkorngrenze setzt sich, wie bereits oben erwähnt, für alle Misorientierungswinkel aus mehreren Segmenten zusammen. In Abb. 6.3 sind die Strukturen einer symmetrischen und einer asymmetrischen 37° -Korngrenze schematisch dargestellt. Die Korngrenzenebene verläuft bei dem symmetrischen Segment parallel zur (130)- bzw. ($\bar{1}30$)-Ebene der beiden Körner und bei dem asymmetrischen parallel zur (010)- und (430)-Ebene der jeweiligen Körner. Da beide Segmente der $\Sigma 5$ -Korngrenze entspre-

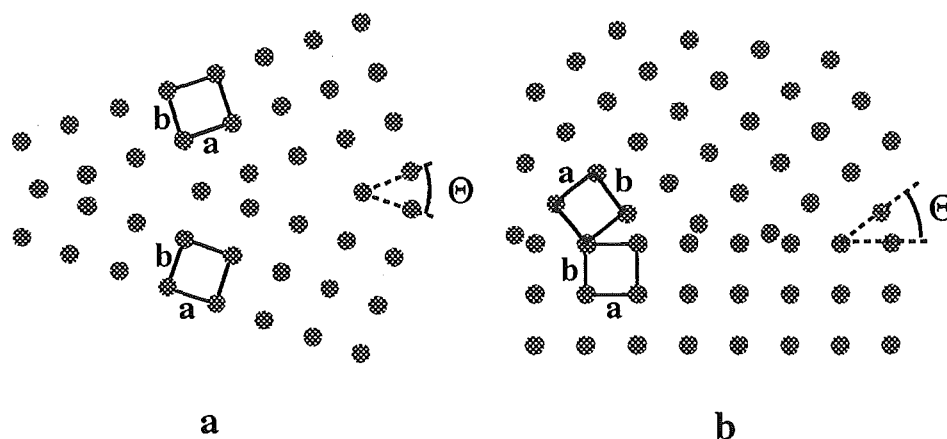


Abb. 6.3: Schematische Zeichnung der Korngrenzenstruktur eines a) symmetrischen (130)/($\bar{1}30$)-Segments und eines b) asymmetrischen (010)/(430)-Segments. Beide Facetten entsprechen einer $\Sigma 5$ -Korngrenze, die Anordnungen der Atome unterscheiden sich jedoch stark voneinander.

chen, unterscheiden sie sich von ihrem CSL-Gitter nicht. Die Grenzflächenstrukturen sind jedoch, wie man in Abb. 6.3 sehen kann, verschieden. Bei der symmetrischen Anordnung enden alle (010)-Gitterebenen an einem Koinzidenzpunkt, während die (100)-Gitterebenen vollständig über die Korngrenze verbunden sind. An der asymmetrischen Korngrenze, bei der (010)- und (430)-Ebenen aufeinander treffen, ist jeder fünfte Gitterpunkt entlang der a -Achse des unteren Korns ein Koinzidenzpunkt der beiden Körner. Zwischen den Koinzidenzpunkten existiert eine Fehlpassung, da fünf Gitterebenen parallel zur b -Achse des unteren Korns auf vier Gitterebenen parallel zur a - oder b -Achse des oberen Korns treffen. Außerdem liegen die angrenzenden Atome zwischen den Koinzidenzpunkten dicht beieinander. Somit ist anzunehmen, daß die asymmetrische Korngrenze im Vergleich zur symmetrischen Anordnung eine höhere Verspannung an der Grenzfläche enthält. Die höhere Verspannung bei der asy-

metrischen Korngrenze kann Auswirkungen auf die Stromtragfähigkeit haben und zu unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften führen (vgl. Kap. 6.1).

44°-Korngrenze

Für die 44°-Korngrenze existiert nur ein Typ von Facetten, der abwechselnd parallel zur (100)-Ebene eines der beiden Körner und parallel zur (110)-Ebene des anderen Korns angeordnet ist. Somit könnte man annehmen, daß hierbei alle Segmente die gleichen strukturellen Eigenschaften aufweisen. Dieses Verhalten wird bei einer eingehenden Strukturuntersuchung jedoch nicht bestätigt. Wie in Kap. 5.1.3 gezeigt wurde, unterscheiden sich die Segmente entlang der 44°-Korngrenze in ihren Grenzflächenkontrasten. Auch der Abstand der angrenzenden (100)- und (110)-Netzebenen variiert von einem Segment zum anderen (vgl. Abb. 5.29).

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit Hilfe des Koinzidenzgitters gegeben werden. Für die 44°-Korngrenze wurde ein annäherndes Koinzidenzgitter gefunden (vgl. Abb. 5.9), das einem Σ -Wert von $\Sigma = 49$ zugeordnet werden kann. Die Koordinaten der Koinzidenzpunkte lauten (550) bzw. (700). Nach Kap. 2.15 sind Koinzidenzpunkte Atompositionen idealer Passung und sind mit einer geringen Energie verbunden. Somit werden Koinzidenzpunkte bevorzugt von einer Korngrenze durchlaufen. Sie können als Verbindungspunkte der Facetten betrachtet werden. Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist, daß die Länge der Korngrenzensegmente einem Vielfachen des Abstandes der Koinzidenzpunkte entspricht. In Abb. 5.29 treten Segmente mit unterschiedlicher Länge auf. Demnach findet der Wechsel der Segmente nicht an einem Koinzidenzpunkt statt.

Für eine genauere Analyse der Korngrenzenstruktur wurde ein Modell aufgestellt, das in Abb. 6.4 schematisch dargestellt ist. Mit Hilfe dieses Modell soll festgestellt werden, wie das Koinzidenzgitter die Korngrenzenstruktur beeinflusst, und ob Relaxationen im Korngrenzenbereich vorliegen. Bei diesem Modell wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Die Positionen der Gitterpunkte wurden durch Aneinanderbringen eines starren (100)-orientierten Korns mit einem (110)-orientierten Korn festgelegt.
2. Es wurden nur die Länge der einzelnen Segmente und der Abstand der angrenzenden (100)- und (110)-Netzebenenlinien vom ersten Segment (siehe Pfeile links unten in Abb. 5.29) aus dem TEM-Bild gewonnen.
3. Die Abstände in den übrigen Segmenten ergeben sich aus diesen geometrischen Betrachtungen.

Beim Vergleich des TEM-Bildes in Abb. 5.29 mit dem Modell in Abb. 6.4 konnte, insbesondere bezüglich der Netzebenenabstände an der Grenzfläche und der Verteilung der Gitterpunkte, eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Aus dem angeführten Modell in Abb. 6.4 ergeben sich insbesondere zwei Schlußfolgerungen:

- Der Abstand der angrenzenden (100)- und (110)-Ebenen ist von Segment zu Segment verschieden. Dieser unterschiedliche Abstand ergibt sich automatisch aus der Korngrenzegeometrie mit den verschiedenen Längen der Segmente. Ausgehend von einem Koinzidenzpunkt an der Korngrenze, der in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnet ist, kann entlang der Korngrenze kein weiterer Koinzidenzpunkt gefunden werden. Somit kann sich der Abstand der (100)- und (110)-Ebenen, der im Bereich des Koinzidenzpunktes zu finden ist, entlang der Korngrenze nicht wiederholen. Wenn man den Verlauf der angrenzenden (100)- und (110)-Ebenen entlang der Korngrenze verfolgt (gestrichelte Linie), so zeigt sich, daß der Abstand dieser Ebenen in einem Segment stark von der Länge der benachbarten Segmente anhängt.
- Unterschiedliche Ebenenabstände können zu inhomogenen Korngrenzenstrukturen führen, die wiederum inhomogene elektrische Eigenschaften von Segment zu Segment hervorrufen können. Ferner ist festzustellen, daß das Modell in Abb. 6.4 mit Hilfe von zwei starren Gittern konstruiert wurde, ohne Relaxationen zu berücksichtigen. Trotz der Einfachheit des Modells ist eine gute Übereinstimmung mit dem TEM-Bild in Abb. 5.29 bezüglich der Netzebenenabstände an der Grenzfläche sowie der Verteilung der Gitterpunkte festzustellen. Dies ist damit zu erklären, daß eine Störung der Gitterstruktur nur unmittelbar an der Korngrenze vorliegt.

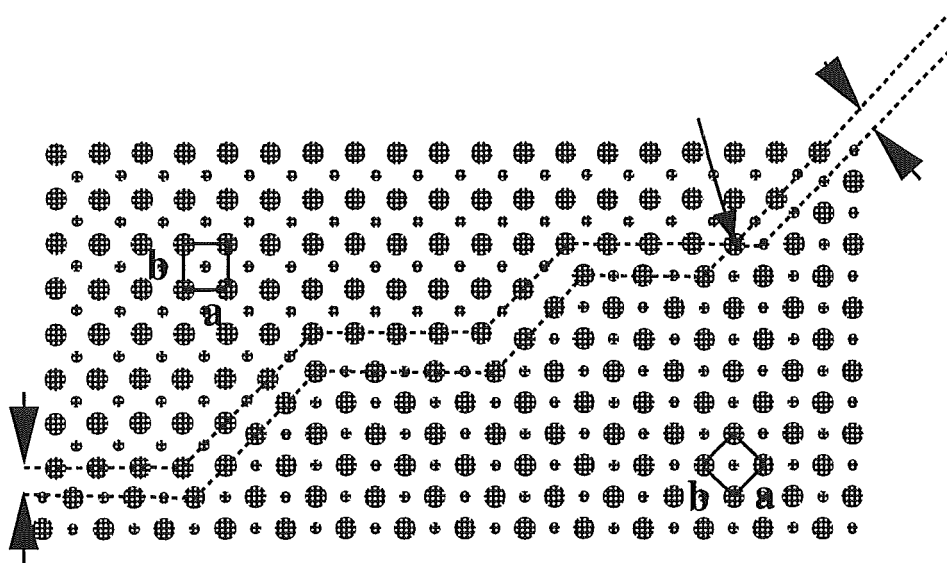


Abb. 6.4: Modell der Korngrenzenstruktur der 44° -Korngrenzen in Abb. 5.29. Hierbei wurde ein (100)- und ein (110)-orientiertes starres Gitter aneinander gesetzt. Es wurden nur die einzelnen Längen der Segmente und ein Abstand der angrenzenden (100)- und (110)-Netzebenen in einem Segment der TEM-Aufnahme berücksichtigt.

6.2.4 Sauerstoffbeladung

Die TEM-Bilder, die in Kap. 5 gezeigt wurden, machen deutlich, daß eine Störung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Gitters nur unmittelbar an der Korngrenze vorliegt. Der gestörte Bereich

ist maximal 3 nm breit. Durch einen Vergleich der HREM-Bilder mit den simulierten Bildern (siehe Kap. 5.1.3) konnte die ungestörte Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bis zu einer Einheitszelle von der Korngrenze entfernt bestätigt werden. Somit kann eine Änderung der Kationenkonzentration an der Korngrenze ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten von Z-Kontrast-TEM [83], EELS [81, 82], Auger-Elektronen-Spektroskopie [80] und EDX [84] überein. Anhand von Zwillingsgrenzen, die bis unmittelbar zur Korngrenze reichen, konnte die Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ teilweise bis zu 1 nm von der Korngrenze entfernt nachgewiesen werden. Auch durch Ausmessen der Gitterebenenabstände in HREM konnte der Gitterparameterunterschied entlang der a - und b -Achse bestätigt werden. Demnach liegt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bis zu etwa 1 nm von der Korngrenze entfernt in seiner orthorhombischen Phase vor. In diesem Bereich kann nach Kap. 2.1 eine supraleitende bis schwach supraleitende Schicht angenommen werden, wie sie von Gross und Mayer [3] in ihrem Modell für bikristalline Korngrenzenkontakte vorgeschlagen wurde.

Eine Aussage über den Sauerstoffgehalt direkt an der Korngrenze ist mit Hilfe von TEM sehr schwer möglich, da Sauerstoffatome nur schwach zum Bildkontrast beitragen. Dennoch ermöglichen die Zwillingskontraste an der Korngrenze (siehe Kap. 5.1.2) interessante Rückschlüsse auf den Sauerstoffgehalt an der Korngrenze. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zwillingsstrukturen im Bereich der Korngrenze in Abhängigkeit des Korngrenzenwinkels systematisch analysiert (siehe Kap. 5.1.2). Diese Ergebnisse stellen eine neue Möglichkeit zur Untersuchung des Sauerstoffgehalts an einer Korngrenze dar. Sie werden im folgenden Abschnitt erläutert.

6.2.5 Winkelabhängige Zwillingskorrelation

Nach den TEM-Bildern im Kap. 5.1.2 sind die Zwillingsstrukturen bei Kleinwinkelkorngrenzen nahezu vollständig über die Korngrenze verbunden (vgl. Abb. 5.16), während sie bei Großwinkelkorngrenzen überwiegend nicht korreliert sind (siehe Abb. 5.20). Eine normale Korrelation wurde bei allen korrelierten Zwillingen, sowohl für Kleinwinkelkorngrenzen als auch für Großwinkelkorngrenzen gefunden. Demnach sind alle Misorientierungswinkel durch Θ und nicht durch den Winkel $90^\circ - \Theta$ gegeben, der sich bei einer Antikorrelation der Zwillinge ergibt.

Gayle et al. [85] haben die Zwillingskorrelation an Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Sintermaterialien mit Hilfe von polarisiertem Licht am lichtoptischen Mikroskop untersucht. Dabei wurde keine Winkelabhängigkeit beobachtet, vielmehr tritt die Korrelation nur bei nahezu symmetrischen Korngrenzen auf. Hierzu passen die Beobachtungen in Abb. 5.16–5.18. Bei der geradlinigen symmetrischen Korngrenze in Abb. 5.16 sind alle Zwillinge vollständig verbunden. Dagegen wird bei einer welligen Korngrenze, wie z.B. in Abb. 5.18, die Symmetrie in manchen Bereichen gestört, dort tritt auch eine Störung der Zwillingskorrelation auf.

Aus den Ergebnissen von Gayle et al. [85] geht hervor, daß die Kleinwinkelkorngrenzen mehr Korngrenzen mit Zwillingskorrelation aufweisen als dies bei Großwinkelkorngrenzen¹ der Fall ist. Aufgrund der schlechten Auflösung der lichtoptischen Aufnahmen (einige hundert Nanometer) ist ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit

¹Es wurden dort 28 Kleinwinkelkorngrenzen untersucht, dabei waren 19 korreliert, 8 unkorreliert und eine ohne Angabe. Bei 24 Großwinkelkorngrenzen waren jedoch 8 korreliert, 6 unkorreliert und 10 ohne Angaben.

denen dieser Arbeit nicht möglich. Zwillinge, die wie in Abb. 5.19 um einen geringen Abstand von wenigen Nanometern unkorreliert sind, können nach dieser Methode nicht getrennt aufgelöst werden.

Ferner sind die Zwillinge an einer Kleinwinkelkorngrenze überwiegend asymmetrisch angeordnet, während bei einer Großwinkelkorngrenze die symmetrische Anordnung dominiert (vgl. Tab. 5.2). Dieses Verhalten kann auch bei den lichtoptischen Aufnahmen von Gayle et al. [85] und bei den TEM-Aufnahmen von King et al. [73] und von Træholt et al. [130] beobachtet werden.

Es ergeben sich symmetrische und asymmetrische Anordnungen der Zwillinge, da $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ im allgemeinen Domänen bildet, in denen Zwillingsgrenzen entlang $[110]$ - oder $[1\bar{1}0]$ -Richtungen verlaufen (vgl. Kap. 2.2). Somit können sich an einer Korngrenze zwei Domänen jeweils mit zwei möglichen Ausrichtungen der Zwillinge treffen. Insgesamt ergeben sich vier Anordnungen der Zwillingsstrukturen, zwei symmetrische und zwei asymmetrische. Sie sind in Abb. 6.5 schematisch dargestellt. Der Misorientierungswinkel der Zwillinge beträgt für den asymmetrischen Fall

$$\Theta_A = \Theta \quad (6.1)$$

und für den symmetrischen Fall

$$\Theta_S = 90^\circ + \Theta. \quad (6.2)$$

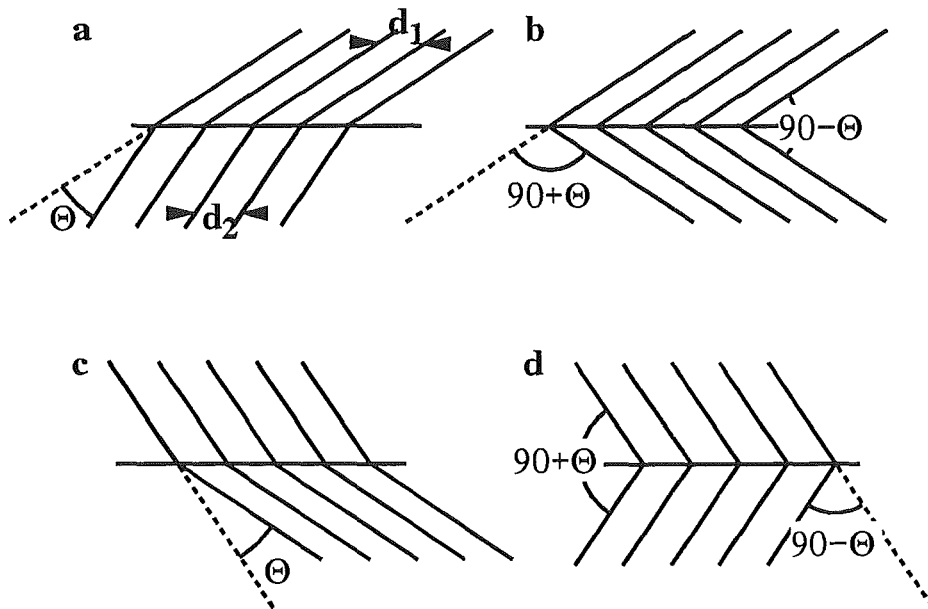


Abb. 6.5: Anordnungsmöglichkeiten der korrelierten Zwillingsstrukturen an einer Korngrenze. In a) und c) sind die Zwillinge asymmetrisch angeordnet, während in b) und d) die symmetrische Anordnung zu sehen ist. Bei der asymmetrischen Korrelation ergeben sich Zwillinge mit unterschiedlichen Breiten d_1 und d_2 .

Zwillingskorrelation bei Kleinwinkelkorngrenzen

Für Kleinwinkelkorngrenzen kann der Grenzfall $\Theta \rightarrow 0^\circ$ betrachtet werden, bei dem die Winkel Θ_A und Θ_S der Gl. 6.1 und 6.2 gegen ihre Grenzwerte 0° bzw. 90° laufen. Eine anschauliche Vorstellung kann erreicht werden, wenn man den Winkel Θ in Abb. 6.5a oder 6.5c gegen Null gehen läßt. In diesem Fall kann die asymmetrische Zwillingsanordnung als eine Rotation zweier gleichorientierter Zwillingsdomänen um einen Misorientierungswinkel Θ interpretiert werden. Wenn man dagegen den Winkel Θ in Abb. 6.5b oder 6.5d gegen Null gehen läßt, bleibt ein Winkel von 90° . Die symmetrische Anordnung entspricht somit dem Fall, bei dem zwei Domänen senkrechter Zwillingsorientierung um Θ verdreht sind. Da der asymmetrische Fall bei Kleinwinkelkorngrenzen dominiert, ist es möglich, daß für kleine Θ -Werte die einfache Rotation um den Winkel Θ energetisch günstiger ist als der zusätzliche Einbau der 90° -Rotation der Zwillinge.

Bei korrelierten Zwillingsstrukturen ergeben sich, wie aus Abb. 6.5 deutlich wird, aus geometrischen Gründen bei einer symmetrischen Korrelation gleiche und bei einer asymmetrischen Anordnung ungleiche Zwillingsbreiten. Dies ist auch in den TEM-Aufnahmen in Abb. 5.16–5.20 zu sehen. Da die Zwillingsstrukturen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ aufgrund des kleinen Gitterparameterunterschieds entlang der a - und b -Achse entstehen, sind die Zwillingsbreiten im Durchschnitt gleich. Wenn man von der gleichen Breite der Zwillinge ausgeht, ist nur eine Zwillingskorrelation mit symmetrischer Anordnung möglich [73]. Da dennoch eine asymmetrische Zwillingskorrelation zu beobachten ist, kann gefolgert werden, daß die Korrelation der Zwillinge über die Korngrenze hinweg stärker ist als das Vermögen, Zwillingsstrukturen gleicher Breite zu bilden. Dies bedeutet, daß für Kleinwinkelkorngrenzen der Mechanismus bei der Zwillingsbildung über beide angrenzenden Körner stark gekoppelt ist. Da auch die Domänengrenzen der Zwillinge über Kleinwinkelkorngrenzen verbunden sind (vgl. Abb. 5.17), ist es möglich, daß diese Filmbereiche sogar zu einer Zwillingsdomäne gehören.

Ein weiterer Hinweis dafür liefert die normale Zwillingskorrelation, die in den Abb. 5.16, 5.17 und 5.18 zu finden ist. Sie ergibt sich automatisch, wenn die beiden Filmbereiche zu einer Zwillingsdomäne gehören. Nach Berechnungen von King et al. [73] existiert für $14,5^\circ$ eine Korngrenze, die einem niedrigen Σ -Wert des CCSL-Modells zugeordnet werden kann. Sie entspricht einer $14,5^\circ$ -Korngrenze mit Zwillingsantikorrelation so daß der Misorientierungswinkel $75,5^\circ$ beträgt. Eine solche Art der Antikorrelation der Zwillinge wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet. Die normale Korrelation wird bevorzugt, obwohl nach dem CCSL-Modell die Antikorrelation die energetisch günstigere Anordnung darstellt.

Zwillingskorrelation bei Großwinkelkorngrenzen

An einer Großwinkelkorngrenze sind die Zwillinge überwiegend symmetrisch angeordnet und nur einzeln miteinander korreliert. Dieses Verhalten kann auch bei den TEM-Bildern von Træholt et al. [130] beobachtet werden. Zwillingskontraste, die an der Korngrenze enden, können Verspannungen hinterlassen, wie in Abb. 5.19 zu sehen ist. Solche Verspannungen können analog zu der Darstellung in Abb. 2.7 aufgrund der Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ entstehen. An der Grenzfläche zwischen einer Matrix und einem Zwilling beträgt der Misorientierungswinkel 89° oder 91° . Endet die Zwillingsgrenze an der Korngrenze, so entsteht an der Grenzfläche zum benachbarten

Filmkorn eine Fehlpassung von $2\Delta\Theta_t$. Damit ist eine Verspannung im Grenzflächenbereich verbunden, was in Abb. 6.6 schematisch dargestellt (vgl. Kap. 2.2) ist.

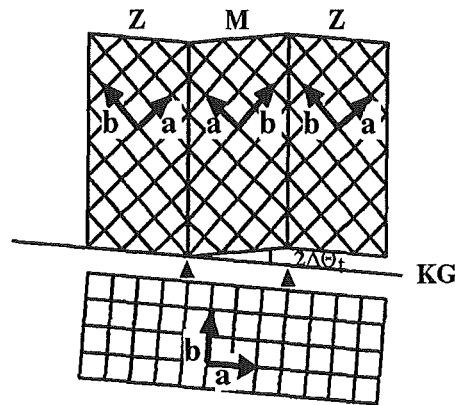


Abb. 6.6: Schematische Darstellung einer 44°-Korngrenze, bei der die Zwillingskorrelation gestört ist. Der Misorientierungswinkel Θ_t zwischen einem Zwilling (Z) und einer Matrix (M) an einer Zwillingsgrenze beträgt $\Theta_t = 89^\circ$ bzw. 91° ($= 90^\circ - \Delta\Theta_t$ bzw. $= 90^\circ + \Delta\Theta_t$). Enden Zwillingsgrenzen an der Korngrenze, so trifft an der Grenzfläche zum benachbarten Filmkorn eine Matrix auf einen Zwilling. An dieser Grenzfläche, insbesondere an den mit Pfeilen markierten Bereichen, entsteht eine Fehlpassung von $2\Delta\Theta_t$.

In den meisten Fällen laufen solche unkorrelierten Zwillinge zur Korngrenze hin schmal zusammen und enden an der Korngrenze (vgl. Abb. 5.19), so daß die Verspannung auf einem kleinen Bereich beschränkt ist. Es gibt jedoch auch Zwillinge, wie es z.B. in Abb. 5.20 zu sehen ist, die als breite Streifen enden. Diese beiden Formen der Zwillingsenden wurden auch an Grenzflächen von Zwillingen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (bei einem Film ohne Korngrenzen) beobachtet, an der (110)- und (1 $\bar{1}$ 0)-Zwillinge aufeinander treffen [38, 39]. An den Endpunkten der Zwillingsstrukturen sind Versetzungen vorhanden [38], die eine Reihe von Spannungsfeldern hervorrufen und als Pinning-Zentren wirken können.

Die unkorrelierten Zwillinge sind demnach vergleichbar mit den Zwillingen, die an zu ihnen orthogonalen Zwillingen grenzen. Hier findet die Interpretation in Abb. 6.5 mit $\Theta_s = 90^\circ$ für $\Theta \rightarrow 0^\circ$ eine weitere Bestätigung. Da die Zwillinge an einer Großwinkelkorngrenze überwiegend unkorreliert sind, kann gefolgert werden, daß die Zwillinge, die an einer Großwinkelkorngrenze grenzen, nicht zu einer gemeinsamen Domäne gehören. Diese Schlußfolgerung ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Domänengrenze der Zwillinge größtenteils an der Korngrenze enden (vgl. Abb. 5.8 und 5.13). Die Kopplung der Zwillinge ist somit an einer Großwinkelkorngrenze gering im Vergleich zu einer Kleinwinkelkorngrenze. Ferner kann angenommen werden, daß die Zwillingsstrukturen, die an einer Großwinkelkorngrenze überwiegend unkorreliert enden, analog zu den Grenzflächen der (110)- und (1 $\bar{1}$ 0)-Zwillinge Versetzungen und Spannungsfelder enthalten, die den Stromtransport über die Korngrenze erheblich stören können.

Zwillingsbildung und Sauerstoffbeladung an einer Korngrenze

Auf der Basis der obigen Resultate kann man sich die Zwillingsbildung an einer Korngrenze wie folgt vorstellen:

Der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilm versucht im allgemeinen möglichst große Zwillingsdomänen zu bilden. Eine Domäne wird gestoppt, wenn die innere Spannung so groß wird, daß sie durch Umorientierung der Zwillinge abgebaut werden kann. Eine Korngrenze kann als eine Störung betrachtet werden, die die innere Spannung zusätzlich erhöhen kann. Es ist anzunehmen, daß eine Kleinwinkelkorngrenze durch den kleinen Misorientierungswinkel nur eine relativ kleine Störung darstellt. So wird die Zwillingsbildung durch die Korngrenze nicht verhindert, sondern mit der kleinen Misorientierung weitergeleitet. Aus diesem Grund sind die Zwillinge asymmetrisch mit dem Misorientierungswinkel Θ angeordnet und vollständig korreliert.

Mit zunehmendem Winkel wird die Störung größer, so daß die Korngrenze die Weiterführung der Zwillingsgrenze erschwert. Diese Annahme erklärt auch die in Tab. 5.2 beobachtete Abnahme des asymmetrischen Anteils der Zwillingsanordnung mit dem Misorientierungswinkel. Es ist unklar, ob die Zwillinge an einer Großwinkelkorngrenze um einen weiteren Winkel von 90° umgelenkt werden oder an der Korngrenze vollständig gestoppt werden, so daß sie auf eine Zwillingsdomäne treffen, die auf der anderen Seite der Korngrenze gebildet wurde. Nach der zweiten Möglichkeit wird die Zwillingsanordnung statistisch bestimmt. Dies stimmt mit der Beobachtung einiger korrelierter Zwillinge, die eine normale Korrelation aufweisen (siehe Abb. 5.19), nicht überein. Ferner weisen die unkorrelierten Zwillinge an der Korngrenze Formen auf, die auch bei Zwillingen, die auf zu ihnen orthogonale Zwillinge treffen, vorkommen. Aus diesen Gründen ist die erste Erklärung für die Zwillinge an einer Großwinkelkorngrenze zutreffender.

Wenn auch die genauen Vorgänge der Zwillingsbildung an einer Klein- und Großwinkelkorngrenze nicht erklärt werden können, sind folgende Schlußfolgerungen möglich:

1. Die Zwillingsbildung und somit die Sauerstoffbeladung wird durch eine Kleinwinkelkorngrenze fast unbeeinflusst, bis auf die Tatsache, daß die Zwillinge um den Winkel Θ umorientiert werden.
2. Nach Tab. 5.2 nimmt der asymmetrische Anteil mit wachsendem Θ der Zwillingsanordnung ab und der symmetrische Anteil zu. Dies bedeutet, daß der Anteil der Korngrenze, bei dem eine gleichmäßige Beladung wie bei Kleinwinkelkorngrenzen stattfindet, reduziert wird.
3. Bei einer Großwinkelkorngrenze ist die Kopplung zwischen den beiden Körnern sehr gering. Die Zwillinge sind überwiegend unkorreliert.
4. Die symmetrische Anordnung enthält neben der Misorientierung Θ eine zusätzliche 90° -Rotation. Sie schließt eine zusätzliche Zwillingsdomänengrenze mit ein, die die Sauerstoffbeladung weiterhin stören kann. Die an der Korngrenze endenden Zwillinge, die wie oben erwähnt eine zusätzliche Verspannung hervorrufen können, sind ein weiter Hinweis dafür, daß eine gleichmäßige Beladung wie bei Kleinwinkelkorngrenzen nicht vorhanden ist. Dies ist eine mögliche Erklärung für das ausgeprägte weak-link-Verhalten der Großwinkelkorngrenzen.

5. Der Sauerstoffgehalt an einer Kleinwinkelkorngrenze wird sich nur wenig oder sogar überhaupt nicht von der Umgebung unterscheiden, da die Störung durch die Korngrenze relativ klein ist. Der gestörte Bereich ist auf jeden Fall kleiner als bei Großwinkelkorngrenzen. Dies ist in Übereinstimmung mit den EELS-Untersuchungen von Zhu et al. [81] und Babcock et al. [82].
6. Nach Tab. 5.2 sind die Eigenschaften der Zwillingskorrelation stark winkelabhängig. Insbesondere sind sie bezüglich ihrer Symmetrie bzw. Asymmetrie sogar unabhängig vom Korngrenzenverlauf. Somit kann dieses Ergebnis mit der Winkelabhängigkeit des Sauerstoffgehalts im Korngrenzenbereich nach EELS-Messungen [81, 82] und mit der winkelabhängigen Reduzierung der kritischen Stromdichte [3, 5] korreliert werden.

Die Breite des sauerstoffarmen Korngrenzenbereichs an einer Großwinkelkorngrenze kann, wie Babcock et al. [82] gezeigt haben, je nach Sauerstoffgehalt des Films stark variieren. Eine Nachbehandlung der Schicht mit Sauerstoff wird zur Folge haben, daß die Zwillingsgrenzen noch stärker ausgeprägt sind und noch näher an die Korngrenze reichen. Sie kann jedoch die Anordnung der Zwillinge nicht ändern. Somit wird immer eine winkelabhängige Mindestbreite der gestörten Schicht vorhanden sein.

Gitterebenenverschiebungen an Zwillingsgrenzen, die in Kap. 5.1.2 beschrieben wurden, sind nach Zhu et al. [37] Hinweise für eine vollständige Sauerstoffbeladung der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Schicht. In der unmittelbaren Umgebung der Korngrenze, d.h. maximal 3 nm von der Korngrenze entfernt, wurden derartige Verschiebungen nicht beobachtet. Dies kann so gedeutet werden, daß in diesem Bereich eine Schicht mit niedriger Sauerstoffbeladung vorliegt, wie es auch die EELS-Messungen [81, 82] ergeben haben. Da Zwillingsstrukturen bis zu 1 nm von der Korngrenze entfernt nachgewiesen werden konnten (vgl. Kap. 5.1.2), ist die Schicht in diesem Filmbereich möglicherweise schwach supraleitend.

6.2.6 Defekte

Entlang der Filmkorngrenze wurden, wie in Kap. 5.1.4 gezeigt, überwiegend Cu-reiche Ausscheidungen beobachtet. Da Ausscheidungen bevorzugt Defekte, wie z.B. Stufen, Ausscheidungen oder Hohlräume auf der Substratoberfläche, als Keimzentren auswählen, können sie sich an der Korngrenzen lagern. Ferner sind auch a -Achsenorientierte Körner vorhanden. Diese Defekte stellen eine zusätzliche lokale Störung der Korngrenzenstruktur dar und können somit den Stromtransport über die Korngrenze erheblich behindern. Die Dichte der Defekte ist abhängig von den Bedingungen während der Filmdeposition. Die Anzahl solcher struktureller Inhomogenitäten kann daher durch Optimieren der Wachstumsbedingungen erniedrigt werden.

6.2.7 Korrelation mit den elektrischen Eigenschaften

Die in Kap. 5.3 vorgestellten Ergebnisse der elektrischen Messungen an Korngrenzenkontakten mit dem nominellen Winkel 24° zeigen eine gute Übereinstimmung mit den bereits bekannten Resultaten [3, 5]. Die I-U-Kennlinie verhält sich RSJ-artig, eine Eigenschaft, die typisch für bikristalline Korngrenzenkontakte ist [3, 50, 61, 131]. Die

in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse können somit auf die Resultate anderer Gruppen angewendet werden und mögliche Erklärungen für viele offene Fragen im Bereich der Mikrostruktur liefern.

Die Filmkorngrenze ist, wie in Kap. 5.1.3 und 5.1.4 geschildert, facettiert. Die Facettierung kann, wie in Kap. 6.2.3 erläutert wurde, eine strukturelle Inhomogenität entlang der Korngrenze darstellen und die kritische Stromdichte über die Korngrenze stark beeinflussen. Die elektrischen Messungen an Korngrenzenkontakten werden durch Strukturierung von schmalen Brücken mit einer Breite von einigen Mikrometern erhalten. Da die durchschnittliche Länge der Segmente nach Tab. 5.1 im Bereich von einigen 10 nm bis zu einigen 100 nm liegt, können die Inhomogenitäten bei einer konventionellen Messung von j_c nicht registriert werden. Somit können die kritischen Stromdichten, die mit Hilfe von solchen Brücken gemessen wurden, als eine Mittelung über viele strukturelle Inhomogenitäten betrachtet werden [132].

Wenn man die j_c -Werte von Kontakten mit unterschiedlichen Breiten vergleicht, so ist die kritische Stromdichte in einem Kontakt mit einer Breite von 19 μm etwa um 60% kleiner als bei einer Breite von 2,5 μm (vgl. Abb. 5.38). Dies ist auf die oben genannte Mittelung zurückzuführen. Ein Korngrenzenkontakt mit einer größeren Breite besitzt eine höhere Dichte an strukturellen Inhomogenitäten (verschiedene Facetten oder sogar Defekte) als bei einer kleineren Breite.

Die Messungen der kritischen Stromdichte von Kontakten haben gezeigt, daß eine starke Streuung der Werte im Bereich von etwa einer Größenordnung [3] auftritt. Diese Streuung kann in erster Linie auf die Abweichung der Bikristalle von der nominellen Geometrie zurückgeführt werden. Wie in Kap. 4.2 gezeigt wurde, gibt es zwei Arten von Abweichungen: die Fehlorientierung der [001]-Kippachsen und die Abweichung von dem nominellen Winkel.

Eine Fehlorientierung der [001]-Kippachsen kann, wie bereits in Kap. 6.2.2 erläutert, eine Änderung der epitaktischen Bedingungen auf dem bikristallinen Substrat hervorrufen und das Wachstumsverhalten des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnsfilms beeinflussen. Da die Wachstumseigenschaften stark mit den mikrostrukturellen Eigenschaften, wie z.B. Welligkeit, gekoppelt sind, kann eine Fehlorientierung eine Änderung der elektrischen Eigenschaften hervorrufen. Eine Abweichung von dem nominellen Winkel kann, wie es sich insbesondere bei der 22,8°- und der 26°-Korngrenze gezeigt hat (vgl. Kap. 5.1.3), zu Korngrenzen mit unterschiedlichen Strukturen der Facetten führen. Somit muß bei der Untersuchung der Abhängigkeit der kritischen Stromdichte über den Korngrenzenwinkel der genaue Winkel mitberücksichtigt werden.

Zur Messung von kritischen Stromdichten über einzelne Korngrenzensegmente wäre eine Strukturierung der Brücke mit einer Breite von einigen Nanometern notwendig. Dies ist technologisch zur Zeit nicht realisierbar. Bis jetzt existieren nur Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften, die auf räumliche Inhomogenitäten schließen lassen:

Schuster et al. [133] haben durch die Bestimmung einer Stromdichte-Korrelationsfunktion die Suprastromverteilung entlang der Korngrenzen untersucht und ein inhomogenes Verhalten im Submikrometerbereich beobachtet. Weiterhin wurde bei Korngrenzenkontakten ein hohes 1/f-Rauschen gemessen, welches durch Strom- und Widerstandsfluktuationen entsteht [56]. Gross et al. [134] erklären dieses Verhalten mit einer isolierenden Schicht an der Korngrenze, die eine Vielzahl von Störstellen enthält. Mit Hilfe der Tieftemperatur-Rasterelektronenmikroskopie (LTSEM) [62] und einer Raster-

methode mittels eines Laserstrahls (*laser scanning microscopy*) [135] konnte tatsächlich eine inhomogene räumliche Verteilung der kritischen Stromdichte entlang der Korngrenze beobachtet werden.

Die anhand von elektrischen Messungen beobachteten Inhomogenitäten lassen sich durch die in den TEM-Aufnahmen festgestellten strukturellen Inhomogenitäten, wie Facettierungen und Defekte, erklären [132]. Die durchschnittliche Länge der Facetten liegt in der Größenordnung der in den elektrischen Messungen beobachteten Inhomogenitäten.

Das aus der Facettierung der Korngrenzen folgende elektrische Verhalten der Korngrenzen erlaubt experimentelle Untersuchungen, deren Ergebnisse mit Bezug auf den Paarungsmechanismus, der zur Cooper-Paar-Bildung führt, angewendet werden können. Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung wird die Natur des Paarungsmechanismus intensiv diskutiert. Insbesondere wurden in der Nähe der supraleitenden Phase Bereiche im Phasendiagramm beobachtet, in denen antiferromagnetisches Verhalten auftritt. Dies gab Anlaß zur Vermutung einer d-Wellen-Supraleitung, im Gegensatz zur s-Wellen-Supraleitung der klassischen BCS-Theorie [136, 137, 138]. Bei einer auf die hier beschriebene Weise über Laserablation hergestellten asymmetrischen 45°-Korngrenze ergibt sich ein Josephson-Kontakt, der charakteristische Abweichungen seines Verhaltens im Magnetfeld im Vergleich zu klassischen Systemen zeigt. Der Kontakt weist eine starke $I_c(H)$ -Abhängigkeit auf, mit der Besonderheit, daß das absolute Maximum des kritischen Stromes bei vielen dieser Kontakte nicht bei $H=0$ zu finden ist [58, 139]. Dies läßt sich mit Hilfe eines Modells erklären, das die spezielle Symmetrie der d-Wellen berücksichtigt. Danach kann an der Korngrenze eine unterschiedliche Phasendifferenz von Facette zu Facette vorliegen. Die $I_c(H)$ -Abhängigkeit kann somit auf die Modulation der Phasendifferenz durch das angelegte Magnetfeld zurückgeführt werden [139].

Das Weak-Link-Verhalten der Korngrenzen wird nach Gross et al. [3, 134] durch eine isolierende Barriere an der Korngrenze erklärt, die von schwach supraleitenden Schichten umgeben ist. Die isolierende Schicht ist nach den EELS-Messungen auf eine sauerstoffarme Zone entlang der Korngrenze zurückführbar [81, 82]. Die TEM-Ergebnisse in Kap. 5 zeigen eine deutliche Winkelabhängigkeit der Sauerstoffbeladung durch das Auftreten von Zwillingskorrelationen. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal eine direkte Bestätigung für die winkelabhängige Abnahme des Sauerstoffgehaltes in den Korngrenzenbereichen gefunden werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten sind bei den Anwendungen dieses Hochtemperatursupraleiters von herausragender Bedeutung, da sie in Josephson-Kontakten eingesetzt werden können. Wegen der zentralen Bedeutung der Korngrenze in elektronischen Schaltungen ist die genaue Kenntnis ihrer Mikrostruktur in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.

In dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung der mikrostrukturellen Eigenschaften von Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Im Mittelpunkt der Untersuchung standen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten, die auf (001)-orientierten SrTiO_3 -Bikristallen nach dem Sputterverfahren und der Laserablation hergestellt wurden. Im Hinblick auf elektrische Messungen sind vor allem Bikristalle mit Korngrenzenwinkeln zwischen 0° und 45° von Bedeutung. Daher wurden Korngrenzen mit den Winkeln von 10° , 15° , 24° , 36° und 45° auf ihre mikrostrukturellen Eigenschaften untersucht, um so eine Korrelation mit den elektrischen Daten zu erreichen.

Um Aussagen über die Korngrenzen im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Film treffen zu können, mußte zunächst der Einfluß der Substratkorngrenze auf die Filmkorngrenze analysiert werden. Die Substratkorngrenze ist nahezu defektfrei und ermöglicht damit ein homogenes epitaktisches Filmwachstum an der Korngrenze. Dies ist eine notwendige Voraussetzung zur Herstellung von Josephson-Kontakten, die auf Korngrenzen aufbauen. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß der Korngrenzenwinkel im Film durch den im Substrat bestimmt wird. Andere Eigenschaften der Substratkorngrenze, wie die genaue Position, die Symmetrie und die Geradlinigkeit, werden von der Filmkorngrenze jedoch nicht vollständig übernommen. Die Substratkorngrenze verläuft nahezu geradlinig mit einer lateralen Welligkeit bis zu 3 nm, die Filmkorngrenze kann aber bis zu 200 nm von der Position der Substratkorngrenze abweichen.

Die Welligkeit der Filmkorngrenze wurde auf die epitaktischen Wachstumseigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Dünnschichten zurückgeführt. Der Einfluß des Wachstums konnte insbesondere bei den Querschnittsaufnahmen von Korngrenzen beobachtet werden. Die Filmkorngrenze weicht erst nach einer Schichtdicke von ca. 30 nm von der Position der Substratkorngrenze ab. Diese Eigenschaft wurde mit dem Einsetzen des Inselwachstums mit einem ausgeprägten lateralen Wachstum korreliert. Aufgrund des Inselwachstums der Schicht ist ein beidseitiges Überwachsen der Korngrenze möglich. Dies kann als eine Ursache für den welligen Korngrenzenverlauf angesehen werden. Bei einigen Korngrenzen wurde nur ein einseitiges Überwachsen der Substratkorn-

grenze festgestellt, ein Verhalten, welches durch die Misorientierung der [001]-Achsen der Körner erklärt werden kann.

In dieser Arbeit wurden erstmals Korngrenzen, die mit verschiedenen Depositionsverfahren hergestellt wurden, in ihren mikrostrukturellen Eigenschaften untersucht und verglichen. Es konnte festgestellt werden, daß die Korngrenzen bei der Laserablation im Vergleich zu gesputterten Filmen eine geringere Welligkeit aufweisen. Die maximale Welligkeit der Korngrenzen in laserablatierten Filmen beträgt 80 nm, während beim Sputterverfahren bis zu 200 nm gemessen wurde. Dies ist durch die unterschiedliche Depositionsrate der beiden Verfahren zu erklären. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit den Korngrenzenverlauf durch geeignete Wahl der Wachstumsbedingungen zu kontrollieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Zugang zur Untersuchung der Verspannung und des Sauerstoffgehalts direkt an der Korngrenze gefunden. Dies gelingt durch eine Analyse der Zwillingsgrenzen im Bereich der Korngrenze. Erstmals wurde festgestellt, daß die Zwillingsanordnung an einer Korngrenze stark winkelabhängig ist, für Kleinwinkelkorngrenzen wird eine asymmetrische Anordnung der Zwillingsgrenzen bevorzugt. Bei Großwinkelkorngrenzen dominiert dagegen die symmetrische Koordination. Diese Eigenschaft ist unabhängig vom Korngrenzenverlauf. Zur Erklärung wurde der Beladungsprozeß mit Sauerstoff in Abhängigkeit des Korngrenzenwinkels diskutiert. Die Sauerstoffbeladung der Schicht wird durch eine Kleinwinkelkorngrenze nicht gestört, dagegen wird sie durch eine Großwinkelkorngrenze stark beeinflusst. Damit verbunden ist eine nahezu vollständige Korrelation der Zwillinge bei einer Kleinwinkelkorngrenze. Bei Großwinkelkorngrenzen sind die Zwillinge überwiegend unkorreliert. Diese Ergebnisse geben erstmalig die Bestätigung, daß der Sauerstoffgehalt der Schicht unmittelbar an der Korngrenze mit dem Winkel abnimmt. Diese mit dem Korngrenzenwinkel zunehmende Sauerstoffverarmung kann mit der Reduzierung der kritischen Stromdichte korreliert werden.

Ein in allen TEM-Aufnahmen durchgängig beobachtetes Verhalten war, daß die Filmkorngrenzen sich aus Segmenten zusammensetzen. Die Segmente verlaufen bevorzugt parallel zu einer niedrigindizierten Ebene der Körner. Unter diesen sind die (100)- und (110)-Ebenen besonders häufig vertreten. Sie entsprechen den Wachstumsfronten der Filmplateaus, wie durch die Untersuchung von ultradünnen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen gezeigt werden konnte. Zur Interpretation der Korngrenzenebenen wurde das Koinzidenzgitter-Modell herangezogen. In diesem Modell werden die Korngrenzen durch einen Σ -Wert beschrieben, der bei energetisch günstigen Korngrenzen einen niedrigen Wert aufweist. Durch eine Auswertung der TEM-Bilder konnten für sämtliche Korngrenzenwinkel die zugehörigen Korngrenzenebenen bestimmt werden. Damit konnte jedem Korngrenzenwinkel ein Koinzidenzgitter mit einem definierten Σ -Wert zugeordnet werden. Wenn für den Korngrenzenwinkel ein niedriger Σ -Wert vorliegt, traten auch symmetrische Segmente auf. So wurden für $14,6^\circ$ -, $22,8^\circ$ - und 37° -Korngrenzen symmetrische und asymmetrische Facetten beobachtet. Dagegen wurden für $9,6^\circ$ - und 44° -Korngrenzen mit relativ großen Σ -Werten nur asymmetrische Facetten gefunden. Abweichungen von dem Koinzidenzgitter führen zu hohen Σ -Werten, so wurden bei 26° - und 38° -Korngrenzen nur asymmetrische Facetten beobachtet.

Die symmetrischen und asymmetrischen Facetten weisen unterschiedliche Korngrenzenstrukturen auf. Dies kann zu verschiedenen elektrischen Eigenschaften führen. Bei der 44° -Korngrenze, bei der nur ein Typ von Facetten vorliegt, konnte jedoch eine

unterschiedliche Korngrenzenstruktur je nach Korngrenzensegment gefunden werden. Eine Eigenschaft, die durch den hohen Σ -Wert der 44° -Korngrenze erklärt wurde.

Die Facetten weisen eine Länge von einigen 10 Nanometern bis zu 500 nm auf. Vergleicht man diese Länge mit der Kontaktbreite von einigen Mikrometern, die typischerweise bei elektrischen Messungen verwendet wird, so wird bei einer elektrischen Messung über strukturelle Inhomogenitäten entlang der Korngrenze gemittelt.

An den gleichen Filmen, wie sie mit TEM untersucht wurden, wurden auch elektrische Messungen der Korngrenzenkontakte vorgenommen, die mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen übereinstimmen. Damit sollte sichergestellt werden, daß die Ergebnisse dieser Arbeit auch auf die von anderen Arbeitsgruppen elektrisch charakterisierten Korngrenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Filmen übertragbar sind. Insbesondere können die elektrischen Inhomogenitäten auf die beobachteten Facetten und die damit verbundenen unterschiedlichen Korngrenzenstrukturen zurückgeführt werden.

Die Bikristalle zeigen von Substrat zu Substrat eine Abweichung der tatsächlichen von der nominellen Geometrie. Dies kann eine zusätzliche Verspannung an der Korngrenze hervorrufen, die zu einer Reduzierung der kritischen Stromdichte und zu einer Streuung der Meßwerte führen kann.

Durch die TEM-Untersuchung der Korngrenzenstruktur für den gesamten Winkelbereich von 0° bis 45° konnte eine Einsicht in den Aufbau der Korngrenzen gewonnen werden. Insbesondere konnten die elektrischen Eigenschaften dieser Korngrenzen mit der Mikrostruktur korreliert und verstanden werden. Dies soll als Grundlage für die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von Korngrenzen hinsichtlich ihres Einsatzes in Josephson-Kontakten dienen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Physik, **B 64**, 189 (1986)
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett., **58**, 908 (1987)
- [3] R. Gross, B. Mayer, Physica C, **180**, 235 (1991)
- [4] C.L. Jia, B. Kabius K. Urban, K. Herrmann, G.J. Cui, W. Zander, A.I. Braginski, C. Heiden, Physica C, **175**, 545 (1991)
- [5] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F.K. LeGoues, Phys. Rev. Lett., **61**, 219 (1988)
- [6] D.A. Smith, M.F. Chisholm, J. Clabes, Appl. Phys. Lett., **53**, 2344 (1988)
- [7] L.P. Lee, M. Teepe, V. Vinetskiy, R. Cantor, M.J. Burns, *Beitrag zur European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS' 95)*, Edingburgh UK (1995)
- [8] M.A. Benno, L. Soderholm, D.W. Capone, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang, Appl. Phys. Lett., **51**, 57 (1987)
- [9] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, L.W. Rupp, Physica C, **165**, 419 (1990)
- [10] J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, P.G. Radaelli, S. Pei, P. Lightfoot, B. Dabrowski, C.D. Segre, B.A. Hunter, Physica C, **185 – 189**, 184 (1991)
- [11] W. Buckel, *Supraleitung*, VCH (1990)
- [12] K. Urban, *26. IFF Ferienkurs Elektrokeramische Materialien*, Jülich (1995)
- [13] A. Gupta, G. Koren, R.J. Baseman, A. Segmüller, W. Holber, Physica C, **162-164**, 127 (1989)
- [14] H. Soltner, *Proceedings of the ICMC'90 Topical-Conference on Materials Aspects of High-Temperature Superconductors*, Garmisch-Partenkirchen (1990)
- [15] A. Kapitulnik, M.R. Beasley, C. Castellani, D. Castro, Phys. Rev. B, **37**, 537 (1988)
- [16] A. Kapitulnik, Physica C, **153–155**, 520 (1989)
- [17] J.L. Peng, P. Klavins, R.N. Shelton, H.B. Radousky, P.A. Hahn, L. Bernandez, Phys. Rev. B, **40**, 4517 (1989)
- [18] G.L. Dolan, F. Holtzberg, C. Feild, T.R. Dinger, Phys. Rev. Lett., **62**, 2184 (1989)
- [19] B. Roas, L. Schultz, G. Saemann-Ischenko, Phys. Rev. Lett., **64**, 479 (1990)
- [20] H. Soltner, *Dissertation*, RWTH Aachen (1993)

- [21] A. Inam, C.T. Rogers, R. Ramesh, K. Remschnig, L. Farrow, D. Hart, T. Venkatesan, B. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2484 (1990)
- [22] E. Sodtke, C. Andrzejak, Y. Wu, *Physica C*, **180**, 50 (1991)
- [23] E. Sodtke, *Dissertation*, Universität Gießen (1992)
- [24] J.W. Seo, B. Kabius, C.L. Jia, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban, *Physica C*, **225**, 158 (1994)
- [25] D.P. Norton, D.H. Lowndes, X.Y. Zheng, S. Zhu, R.J. Warmack, *Phys. Rev. B*, **44**, 9760 (1991)
- [26] C. Gerber, D. Anselmetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.G. Scholm, *Nature*, **350**, 279 (1991)
- [27] M. Hawley, I.D. Raistrick, J.G. Beery, R.J. Houlton, *Science*, **251**, 1587 (1991)
- [28] S.J. Pennycook, M.F. Chisholm, D.E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, D.J. Lowndes, *Physica C*, **202**, 1 (1992)
- [29] X. Zhu, G.C. Xiong, R. Liu, Y.J. Li, G.J. Lian, J. Li, Z.Z. Gan, *Physica C*, **216**, 153 (1993)
- [30] H.P. Lang, H. Haefke, G. Leemann, H.-J. Güntherodt, *Physica C*, **194**, 81 (1992)
- [31] J. Moreland, P. Rice, S.E. Russek, B. Jeanneret, A. Roshko, R.H. Ono, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3039 (1991)
- [32] C. Rossel, A. Catana, R.R. Schulz, E.J. Williams, A. Perrin, M. Guilloux-Viry, C. Thivet, *Physica C*, **223**, 370 (1994)
- [33] M.J. Stowell, *Epitaxial growth*, Academic Press, New York (1975)
- [34] N. Chandrasekhar, V. Agrawal, V.S. Achutharaman, A.M. Goldman, *Physica C*, **205**, 161 (1993)
- [35] Y. Gao, G. Bai, D.J. Lam, K.L. Merkle, *Physica C*, **173**, 487 (1991)
- [36] R. Feenstra, T.B. Lindemer, J.D. Budai, M.D. Galloway, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6569 (1991)
- [37] Y. Zhu, M. Suenaga, *Phil. Mag. A*, **66**, 457 (1992)
- [38] G. Van Tendeloo, D. Broddin, H.W. Zandbergen, S. Amelinckx, *Physica C*, **167**, 627 (1990)
- [39] A.H. King, Y. Zhu, *Phil. Mag. A*, **67**, 1037 (1993)
- [40] P.L. Gammel, D.J. Bishop, G.J. Dolan, J.R. Kwo, C.A. Murray, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2592 (1987)
- [41] P. Chaudhari, F. LeGoues, A. Segmüller, *Science*, **238**, 342 (1987)
- [42] R.A. Campo, J.E. Evetts, B.A. Glowacki, S.B. Newcomb, R.E. Somekh, W.M. Stobbs, *Nature*, **329**, 229 (1987)
- [43] Q.Y. Ying, C. Hilbert, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3005 (1994)
- [44] M.I. Faley, U. Poppe, H. Soltner, C.L. Jia, M. Siegel, K. Urban, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 15 (1993)

- [45] R. Dömel, C.L. Jia, C. Copetti, G. Ockenfuß, A.I. Braginski, *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 277 (1994)
- [46] C.L. Jia, R. Dömel, K. Urban, *Phys. Mag. Lett.*, **69**, 253 (1994)
- [47] M. Siegel, *26. IFF Ferienkurs Elektrokeramische Materialien*, Jülich (1995)
- [48] P. Carelli, G. Paternò, *Principles and applications of superconducting quantum interference devices*, edited by A. Barone, World Scientific, Singapore (1992)
- [49] W.C. Stewart, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 277 (1968)
- [50] R. Gross, P. Chaudhari, *Principles and applications of superconducting quantum interference devices*, edited by A. Barone, World Scientific, Singapore (1992)
- [51] G. Gottstein, Vorlesungsskript, Kap. III Kristallbaufehler, (RWTH Aachen)
- [52] C.L. Jia, *Dissertation*, RWTH Aachen (1993)
- [53] K. Herrmann, Y. Zhang, H.-M. Mück, J. Schubert, W. Zander, A.I. Braginski, *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, 583 (1991)
- [54] C.L. Jia, B. Kabius, K. Urban, K. Herrmann, J. Schubert, W. Zander, A.I. Braginski, *Physica C*, **196**, 211 (1992)
- [55] C.L. Jia, K. Urban, *Interface Science*, **1**, 291 (1993)
- [56] M. Siegel, K. Herrmann, C. Copetti, C.L. Jia, B. Kabius, J. Schubert, W. Zander, A.I. Braginski, *Beitrag zur Applied Superconductivity Conference (ASC)*, Chicago (1992)
- [57] K. Char, M.S. Colclough, G. Zaharchuk, *Physica C*, **185–189**, 2561 (1991)
- [58] C.A. Copetti, *Dissertation*, Universität Köln (1995)
- [59] C. Copetti, J. Schubert, A.M. Klushin, S. Bauer, W. Zander, Ch. Buchal, J.W. Seo, M. Bauer, (eingereicht bei *Appl. Phys. Lett.*)
- [60] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, *Phys. Rev. B*, **41**, 4038 (1990)
- [61] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, A. Gupta, *IEEE Trans. Mag.*, **27**, 3227 (1991)
- [62] R. Gross, J. Mannhart, K. Hipler, R.P. Huebener, P. Chaudhari, D. Dimos, C.C. Tsuei, J. Schubert, U. Poppe, *Physica C*, **162-164**, 1603 (1989)
- [63] R.W. Balluffi, *Interfacial segregation*, American society for metals, Ohio (1977)
- [64] R.W. Balluffi, *Grain boundary structure and related phenomena*, Proceedings of JIMIS-4 (1986)
- [65] F. Ernst D. Hofmann, *Ultramicroscopy*, **53**, 205 (1994)
- [66] W. Bollmann, *Crystal defects and crystalline interfaces*, Springer Verlag (1970)
- [67] R.W. Balluffi, A. Brokman, A.H. King, *Acta metall.*, **30**, 1453 (1982)
- [68] H. Gleiter, *Phil. Mag.*, **36**, 1109 (1977)
- [69] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer-Verlag (1984)
- [70] J.D. Verhoeven, *Fundamentals of physical metallurgy*, John Wiley & Sons, Inc. (1975)

- [71] Metals Handbook, vol. 9, *Metallography and microstructures*, American Society for Metals (1986)
- [72] A. Singh, N. Chandrasekhar, A.H. King, Acta Cryst. B, **46**, 117 (1990)
- [73] A.H. King, A. Singh, J.-Y. Wang, Interface Science, **1**, 347 (1993)
- [74] C.B. Eom, J.Z. Sun, B.M. Lairson, S.K. Streiffer, A.F. Marshall, K. Yamamoto, S.M. Anlage, J.C. Bravman, T.H. Geballe, S.S. Laderman, R.C. Taber, R.C. Jacowitz, Physica C, **171**, 354 (1990)
- [75] C.B. Eom, A.F. Marshall, Y. Suzuki, B. Boyer, R.F.W. Pease, T.H. Geballe, Nature, **353**, 544 (1991)
- [76] C.B. Eom, A.F. Marshall, Y. Suzuki, T.H. Geballe, B. Boyer, R.F.W. Pease, R.B. van Dover, J.M. Philips, Phys. Rev. B, **46**, 11902 (1992)
- [77] A.F. Marshall, C.B. Eom, Physica C, **207**, 239 (1993)
- [78] N.D. Browning, M.F. Chisholm, S.J. Pennycook, D.P. Norton, D.H. Lowndes, Physica C, **212**, 185 (1993)
- [79] M.F. Chisholm, S.J. Pennycook, D.P. Norton, N.D. Browning, Interface Science, **1**, 339 (1993)
- [80] D.M. Kroeger, A. Choudhury, J. Brynestad, R.K. Williams, R.A. Padgett, W.A. Coghlan, J. Appl. Phys., **64**, 331 (1988)
- [81] Y. Zhu, Z.L. Wang, M. Suenaga, Phil. Mag. A, **67**, 11 (1993)
- [82] S.E. Babcock, X.Y. Cai, D.C. Larbalestier, D.H. Shin, N. Zhang, H. Zhang, D.L. Kaiser, Y. Gao, Physica C, **227**, 183 (1994)
- [83] M.F. Chisholm, S.J. Pennycook, Nature, **351**, 47 (1991)
- [84] H. Suzuki, Y. Fujiwara, Y. Hirotsu, T. Yamashita, T. Oikawa, Japn. J. Appl. Phys., **32**, 1601 (1993)
- [85] F.W. Gayle, D.L. Kaiser, J. Mater. Res., **6**, 908 (1991)
- [86] A.H. King, A. Singh, J. Appl. Phys., **74**, 4627 (1993)
- [87] J.Y. Laval, W. Swiatnicki, Physica C, **221**, 11 (1994)
- [88] D.M. Hwang, T.S. Ravi, R. Ramesh, S.-W. Chan, C.Y. Chen, L. Nazar, Appl. Phys. Lett., **57**, 1690 (1990)
- [89] D.H. Shin, J. Silox, S.E. Russek, D.K. Lathrop, B. Moeckly, R.A. Buhrman, Appl. Phys. Lett., **57**, 508 (1990)
- [90] L.A. Tietz, C.B. Carter, Physica C, **182**, 241 (1991)
- [91] S.M. Garrison, N. Newman, B.F. Cole, K. Char, R.W. Barton, Appl. Phys. Lett., **58**, 2168 (1991)
- [92] K. Urban, 26. *IFF Ferienkurs Elektrokeramische Materialien*, Jülich (1995)
- [93] U. Poppe, P. Prieto, J. Schubert, H. Soltner, K. Urban, Solid State Comm., **71**, 579 (1989)
- [94] B. Roas, G. Endres, L. Schultz, Appl. Phys. Lett., **53**, (1989)

- [95] P.H. Ballentine, A.M. Kadin, J. Argana, R.C. Rath, P. McCluskey, *Processing and Applications of high T_c superconductors*, Proceedings of the northeast regional meeting of metallurgical society, New Jersey (1988)
- [96] G. Linker, X.X. Xi, O. Meyer, Q. Li, J. Geerk, Solid State Comm., **69**, 249 (1989)
- [97] C.T. Rogers, A. Inam, M.S. Hedge, B. Dutta, X.D. Wu, T. Venkatesan, Appl. Phys. Lett., **55**, 2032 (1989)
- [98] G. Koren, E. Polturak, B. Fisher, D. Cohen, G. Kimel, Appl. Phys. Lett., **53**, 2330 (1988)
- [99] B. Alefeld, Z. Physik, **222**, 155 (1969)
- [100] Shirane G, Y. Yamada, Phys. Rev., **177**, 858 (1969)
- [101] E.A. Giess, R.L. Sandstrom, W.J. Gallagher, A. Gupta, S.L. Shinde, R.F. Cook, E.I. Cooper, E.J.M. O'Sullivan, J.M. Roldan, A.P. Segmüller, J. Angiello, IBM J. Res. Develop., **34**, 916 (1990)
- [102] T. Scherer, P. Marienhoff, R. Herwig, M. Neuhaus, W. Jutzi, Physica C, **199**, 79 (1992)
- [103] N. Homma, S. Okayama, H. Takahashi, I. Yoshida, T. Morishita, S. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **59**, 2448 (1991)
- [104] R. Sum, R. Lüthi, H.P. Lang, L. Berthold, D. Hesse, H.J. Güntherodt, *Beitrag zur DPG-Frühjahrstagung*, Münster (1994)
- [105] L. Reimer, *Transmission Electron microscopy*, Springer Verlag (1984)
- [106] M. von Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg Verlag (1970)
- [107] P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1977)
- [108] K. Urban, B. Kabius, *20. IFF Ferienkurs Computersimulation in der Physik*, Jülich (1989)
- [109] A. Thust, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1991)
- [110] M.T. Otten, W.M.J. Coene, Ultramicroscopy, **48**, 77 (1993)
- [111] J.C.H. Spence, *Experimental high-resolution electron microscopy*, (1980)
- [112] H. Bethe, Annalen der Physik, **87**, 55 (1928)
- [113] K. Ishizuka, Acta Cryst., A **38**, 773 (1982)
- [114] L.C. Qin, K. Urban, Ultramicroscopy, **33**, 159 (1990)
- [115] P.A. Stadelmann, Ultramicroscopy, **21**, 131 (1987)
- [116] S.K. Streiffer, B.M. Lairson, C.B. Eom, B.M. Clemens, J.C. Bravman, T.H. Geballe, Phys. Rev., B **43**, 13007 (1991)
- [117] H. Genzel, *Skript zum Anfängerpraktikum Teil I, Fehlerrechnung und Statistik*, RWTH Aachen (1987)
- [118] H.W. Zandbergen, R. Gronsky, G. Thomas, Physica C, **153 – 155**, 1002 (1988)

- [119] P. Marsh, R.M. Fleming, M.L. Mandich, A.M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong, L.J. Martinez-Miranda, *Nature*, **334**, 141 (1988)
- [120] O. Eibl, B. Roas, *J. Mater. Res.*, **5**, 1 (1990)
- [121] J.W. Seo, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1992)
- [122] R. Ramesh, S. Jon, S. Nakahara, T.H. Tiefel, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1458 (1990)
- [123] C.L. Jia, B. Kabius, H. Soltner, U. Poppe, K. Urban, *Physica C*, **169**, 279 (1990)
- [124] S.C. Fan, R.E. Somekh, *Beitrag zur European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS' 95)*, Edinburgh UK (1995)
- [125] G. Linker, D. Hüttner, O. Meyer, J. Reiner, *Beitrag zur European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS' 95)*, Edinburgh UK (1995)
- [126] D. Hüttner, U. Günther, O. Meyer, J. Reiner, G. Linker, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2863 (1994)
- [127] H.U. Habermeier, M. Ece, E. Garcia-Gonzalez, *Beitrag zur DPG-Frühjahrstagung*, Berlin (1995)
- [128] B. Kabius, J.W. Seo, Th. Amrein, U. Dähne, A. Scholen M. Siegel, K. Urban, L. Schultz, *Physica C*, **231**, 123 (1994)
- [129] Y. Gao, K.L. Merkle, G. Bai, H.L.M. Chang, D.J. Lam, *Physica C*, **174**, 1 (1991)
- [130] C. Træholt, J.G. Wen, H.W. Zandbergen, Y. Shen, J.W.M. Hilgenkamp, *Physica C*, **230**, 425 (1994)
- [131] Th. Amrein, *Dissertation*, RWTH Aachen (1994)
- [132] J.W. Seo, B. Kabius, U. Dähne, A. Scholen, K. Urban, *Physica C*, **245**, 551 (1995)
- [133] S. Schuster, R. Gross, B. Mayer, R.P. Huebener, *Phys. Rev. B*, **48**, 16172 (1993)
- [134] R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki, A. Gupta, *Phy. Rev. B*, **42**, 10735 (1990)
- [135] Yu.Ya. Divin and P.M. Shadrin, *Physica C*, **232**, 257 (1994)
- [136] N. Klein, *Phys. Blätter*, Heft6, 551 (Juni, 1994)
- [137] D.A. Wollman, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2134 (1993)
- [138] P. Chaudhari, S.Y. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1084 (1994)
- [139] C.A. Copetti, F. Rüders, K.H. Fischer, Ch. Buchal, B. Kabius, J.W. Seo, (bei *Physica C* im Druck)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Anregungen und Hilfsbereitschaft zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Urban für die Möglichkeit, diese interessante Arbeit am Institut für Mikrostrukturforschung durchführen zu können. Sein wertvoller wissenschaftlicher Rat hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Das von ihm vergebene Thema und seine Unterstützung haben mich zu einer begeisterten Elektronenmikroskopikerin gemacht.

Herrn Dr. B. Kabius danke ich für die angenehme kooperative Zusammenarbeit während der Durchführung dieser Arbeit. Seine Anregungen waren für die Interpretation der Ergebnisse sehr hilfreich und haben mir oftmals weitergeholfen.

Meinem Zimmerkollegen Herrn Dr. C.L. Jia danke ich für die angenehme Atmosphäre im Büro und für die Gespräche rund um die Supraleiter und ihre Korngrenzen.

Herrn Dr. Yu.Ya. Divin und Herrn Dr. U. Poppe danke ich für viele unterstützende Diskussionen und für die elektrischen Messungen.

Herrn Dr. C.A. Copetti und Herrn Dr. M. Siegel danke ich für ihre motivierende Zusammenarbeit, die insbesondere für das Verständnis der elektrischen Eigenschaften der Korngrenzen von Bedeutung war.

Herrn H. Schulz, Herrn A. Scholen und Herrn U. Dähne danke ich für die Herstellung zahlreicher Schichten. Insbesondere bin ich Herrn H. Schulz für die schnelle Umsetzung meiner „Extra-Wünsche“ zu großem Dank verpflichtet.

Ferner möchte ich mich bei Frau G. Waßenhoven, Frau R. Schieren und Frau D. Meertens für die zahlreichen Fotoarbeiten bzw. für die Hilfe im Labor und bei der SEM-Untersuchung bedanken. Ihnen allen bin ich durch ihren Beistand in schwierigen Abschnitten der Arbeit verbunden.

Den „Inselexperten“, Herrn M. Lentzen und Herrn K.Chr. Tillmann, danke ich für ihren Rat bei den Untersuchungen der Wachstumsphänomene.

Frau I. Radloff danke ich für ihre Hilfe bei allen komplizierten Formalitäten und ihre aufbauenden Worte.

Herrn J. Hanßen danke ich für die guten Arbeitsbedingungen an den Mikroskopen, sowie für die schnelle und geduldige Hilfe bei Problemen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Mikrostrukturforschung danke ich für das gute Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft.

Schließlich gilt mein besonderer Dank Herrn W. Langen für seine Motivation und für seine Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion.

Jül-3177
Januar 1996
ISSN 0944-2952