

Herstellung und Transfer von Nanometer dünnen YBCO Membranen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Katja Isabelle Wurster
aus Filderstadt

Tübingen
2023

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	05.12.2023
Dekan:	Prof. Dr. Thilo Stehle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dieter Kölle
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Reinhold Kleiner

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Herstellung und Analyse dünner Schichten	7
2.1	Herstellung von dünnen Schichten	7
2.1.1	Gepulste Laserablation	8
2.2	Charakterisierung von dünnen Schichten	9
2.2.1	Oberflächenbeschaffenheit	10
2.2.2	Kristallstruktur	14
2.2.3	Elektrische Transporteigenschaften	17
3	YBa₂Cu₃O_{7-δ} und die verwendeten Substratmaterialien	21
3.1	Der Hochtemperatursupraleiter YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	21
3.2	Substrate für das epitaktische Wachstum von YBCO-Schichten	23
3.3	Das Aufwachsen einer YBCO-Schicht mit PLD	24
4	Opferschichten für freitragende Perowskit-Membranen	27
4.1	Ätzen der Opferschicht und Transfer der freitragenden Membran	30
4.2	Stand der Wissenschaft zur Realisierung freitragender YBCO-Membranen	31
4.2.1	Arbeit der Hwang-Gruppe	32
4.2.2	Arbeit der Yin-Gruppe	34
5	Optimierung des PLD-Aufbaus	35
5.1	Das Ultrahochvakuum-Dünnschicht-Depositions-System (UHV-System)	35
5.2	Das PLD-System	38
5.3	Bestimmung und Steuerung der Substrattemperatur	43
5.3.1	Technischer Defekt des Heizlasers	47
5.3.2	Einbau des neuen Heizlasers und Kalibrierung des Rückseitenpyrometers	47
5.4	Bestimmung und Einstellung der Energiedichte am Target	51
5.4.1	Installation des Laserleistungsmessgeräts	52
5.4.2	Bestimmung der Energiedichte und Einstellung der Ablationsfläche	53
5.5	Das RHEED-Messsystem	54
5.5.1	Apparative Einstellung	54
5.5.2	Einstellung des Elektronenstrahls	55
5.5.3	Kalibrierung durch das Aufwachsen von STO auf STO	56
6	Optimierung des YBCO Wachstums auf unterschiedlichen Substratmaterialien	59
6.1	Wachstum von YBCO auf LSAT Substraten	59

6.2	Wachstum von YBCO auf MgO Substraten	62
6.3	Wachstum von YBCO auf STO-Substraten	65
6.4	Das Einkapseln der YBCO-Schicht in Schutzschichten	67
6.4.1	Wachstum von STO-YBCO-STO Sandwich-Schichten	67
6.4.2	Wachstum von STO-LAO-YBCO-LAO Sandwich-Schichten	69
7	Herstellung und Auflösung von SAO Dünnschichten	73
7.1	Auswahl des SAO-Targets	73
7.2	Charakterisierung der Prozessparameter	75
7.2.1	In-situ Charakterisierung mittels RHEED und ex-situ mittels XRD	75
7.2.2	Bestimmung der SAO-Schichtdicke	77
7.3	Variation der Substrattemperatur	79
7.3.1	Übersicht aller gewachsener Proben	79
7.3.2	Temperaturreihe	81
7.4	Einfluss der PLD-Parameter und des Targets auf die SAO-STO-Oberflächen- beschaffenheit	82
7.4.1	Einfluss des Targets auf die Rauigkeit	84
7.5	Auflösung der SAO-Schichten und Transfer der freitragenden Membranen auf einen Si-Wafer	85
7.5.1	Übersicht der verwendeten Stempelmaterialeien	85
7.5.2	Auflöse- und Transferversuche	86
7.6	Diskussion	92
8	Wachstum und Transfer von YBCO Dünnschichten auf SAO Opferschichten	93
8.1	Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten	93
8.1.1	In-situ Wachstum von SAO-STO-YBCO Schichten in Tübingen	93
8.1.2	Das Aufwachsen von YBCO Schichten auf im MPI Stuttgart her- gestellten SAO-STO-Proben	97
8.2	Auflösen des SAOs und Transfer der YBCO Membranen	106
8.3	Ergebnisse und Diskussion	109
9	Wachstum und Transfer von YBCO Dünnschichten auf SCAO Opferschichten	111
9.1	Wachstum von YBCO-STO auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer	112
9.1.1	Ablösen und Transfer der STO-YBCO-STO-Membranen	117
9.2	Wachstum von YBCO-Au auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer	119
9.2.1	Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1	119
9.2.2	Ablösen und Transfer der YBCO-Au Membran	121
9.3	Wachstum von YBCO-Au auf STO-SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer	124
9.3.1	Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1	125
9.3.2	Ablösen und Transfer der STO-LAO-YBCO-Au Membran	126
9.4	Wachstum von YBCO-LAO auf SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer	127
9.4.1	Herstellung und Charakterisierung der LAO-YBCO-LAO-Proben	128
9.4.2	Ablösen und Transfer der LAO-YBCO-LAO Membranen	131
9.4.3	Testen von Stempelmaterialeien	136

9.5 Zusammenfassung und Diskussion	140
10 Schlussdiskussion	143
Literaturverzeichnis	145

Kapitel 1

Einleitung

Supraleitende Quanteninterferometer (Superconducting Quantum Interference Devices - SQUIDs) gehören zu den empfindlichsten Sensoren für magnetische Flussänderungen [1]. Seit ihrer ersten Realisierung in 1964 wird fortlaufend an einer Steigerung ihrer Sensitivität geforscht [2]. Eine Anwendung dieser optimierten mikro- und nanoSQUIDs ist die Nutzung des SQUIDs als Sensor für die Rastersonden-Mikroskopie, genannt Raster-SQUID-Mikroskopie (Scanning SQUID-Microscopy - SSM) [3].

Die hochauflösende SSM kombiniert hierbei die hohe Sensitivität von SQUIDs auf magnetische Flussänderungen, typischerweise im Bereich von $\mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$, mit einer hohen Ortsauflösung. Dadurch ermöglicht die Nutzung von der SSM das Messen von Systemen, die durch andere Sensoren nicht abgedeckt werden (vgl. Abbildung 1.1). Die Ortsauflösung ist abhängig von der Größe des SQUIDs und dem Abstand zwischen SQUID und der zu vermessenden Probe. Eine deutliche Steigerung der Ortsauflösung wird mit der Realisierung von SQUIDs im Nanometerbereich, sogenannten nanoSQUIDs, erzielt. Gleichzeitig bieten nanoSQUIDs den Vorteil, noch kleinere Flussänderungen bis hinab zu wenigen $\mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ detektieren zu können [5].

Die weitere Optimierung der Ortsauflösung liegt in der Herausforderung, das SQUID möglichst nahe an die zu untersuchende Probenoberfläche zu positionieren. Die derzeit führende Methode ist das SQUID-on-Tip (SOT)¹ [6–9]. Das SOT wird durch Schattenbedampfung direkt auf der Spitze einer Quarzpipette hergestellt [10]. Das kontrollierte Verdünnen der Quarzpipette ermöglicht die Herstellung von SQUIDs mit einem Durchmesser von 39 nm [11]. Mit dem SOT gelang die Thermometrie mit einer thermischen Sensitivität von $< 1\mu\text{K}/\sqrt{\text{Hz}}$ [12], die Darstellung von Landau-Niveaus in magic-angle Graphen [13] und die Darstellung von Vortices in Elektronenflüssigkeiten [14].

Die Technik der Schattenverdampfung limitiert jedoch die Materialauswahl auf metallische Supraleiter wie Niob, Blei oder Aluminium. Dadurch ist das SOT in der Anwendung auf niedrige Temperaturen und niedrige Magnetfelder beschränkt, typischerweise unter 10 K und unter 1 T. Da das SQUID direkt an der Spitze der Quarzpipette positioniert ist, ist ein Abstand zwischen SQUID und Probenoberfläche theoretisch von weniger als 100 nm möglich. Die Höhenkontrolle des SOT erfolgt mit einer Stimmgabel [15]. Um eine Zerstörung des SQUIDs durch Kontakt mit der Probenoberfläche zu verhindern, muss jedoch ein Sicherheitsabstand typischerweise oberhalb von 100 nm eingehalten werden.

¹Erstmals realisiert durch die Arbeitsgruppe um E. Zeldov am Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel)

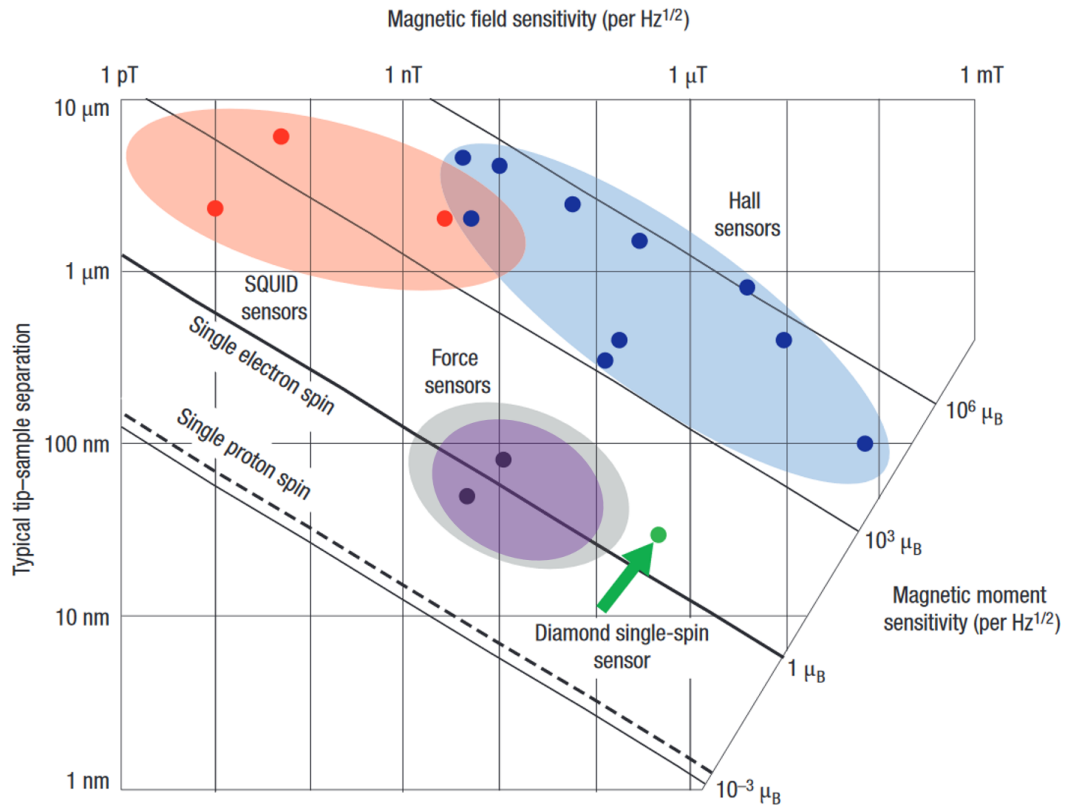


Abbildung 1.1: Überblick der zur Verfügung stehenden Sensoren zur Detektion von Magnetfeldern. Die Kombination aus Abstand zwischen Probe und Sensor (y-Achse) und einer hohen Magnetfeldsensitivität (x-Achse) kann hierbei die Detektion einzelner Spins ermöglichen. Ein SSM mit einem SQUID-Proben-Abstand von $< 1 \mu\text{m}$ und einer Sensitivität von $1 \mu\text{B}/\sqrt{\text{Hz}}$ befindet sich in dem lila markierten Bereich. Abbildung adaptiert aus [4]

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy - AFM) ist die weitverbreitetste Mikroskopiemethode zur Analyse von Oberflächen mit lateraler Auflösung im Nanometerbereich und vertikaler Auflösung im Sub-Angstrombereich [16]. Dabei wird eine Spitze auf einem AFM-Cantilever über eine Oberfläche gerastert. Die Van-der-Waals Interaktion zwischen der Spitze und der Oberfläche wird ausgelesen. Diese Art von Messsystem ermöglicht die Kontrolle der Sensoren-Proben-Distanz im atomaren Bereich.

Im Jahr 2021 startete das europäische Projekt FIBsuperProbes, mit dem Ziel SQUID-Technologie mit bestehender AFM-Messmethodik zu kombinieren [17]. Diese Kombination ermöglicht simultan die topographische Abbildung der Probenoberfläche, mit hochaufgelösten Messungen magnetischer Felder, magnetischer Suszeptibilität, elektrischer Ströme und Dissipationseffekten, mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich. Durch die Kooperation von universitären Gruppen mit der IBM Zürich soll so die Herstellung von mehreren hunderten SQUID-AFM-Cantilever-Chips auf 4-Zoll Wafern ermöglicht

werden. 2022 konnten Wyss et al. die ersten simultanen Messungen von Topographie, abgestrahlter Wärme und Magnetfeld eines stromdurchflossenen Gold-Drahtes mit einem Niob-SQUID auf einem AFM-Cantilever demonstrieren [18].

Die AFM-Cantilever werden eigens für das FIBsuperProbes Projekt hergestellt. Die supraleitenden Schichten können deshalb schon zu Beginn auf den planaren Silizium-Wafer (Si-Wafer) aufgebracht werden. Dadurch können verschiedene Materialien und Herstellungsarten zur SQUID-Fabrikation genutzt werden.

Das Projekt verfolgt dabei drei Ansätze. Zum einen werden dünne Schichten von Niob durch Sputtern auf den Si-Wafer aufgewachsen. Die Feinstrukturierung der Niob-Schicht, auf dem AFM-Cantilever, in nanoSQUIDs erfolgt im Anschluss durch einen fokussierten Ionenstrahl (focused ion beam - FIB) [18, 19]. Eine andere Methode ist das direkte Aufwachsen von $W_{1-x}C_x$ -SQUIDs auf dem Si-Wafer durch einen fokussierten Ionenstrahl (focused ion beam induced deposition - FIBID) [20]. Die Integration der Dünnschicht-technologie mit der Cantilever-Fabrikation ermöglicht auch die Nutzung der Herstellung von komplexen Schichten zur Herstellung von nanoSQUIDs mit Nb-HfTi-Nb-Josephson-Kontakten mit Elektronenstrahlolithographie [21, 22]. Diese Materialauswahl hat jedoch den Nachteil, dass der Temperaturbereich und die möglichen externen Magnetfelder auf unter 10 K und 1 T beschränkt sind. Das heißt, die Messsysteme sind nur in diesem Bereich möglich und benötigen flüssiges Helium zur Kühlung.

Aus diesem Grund soll im Rahmen FIBsuperProbes die Realisierung eines SSM mit dem Hochtemperatursupraleiter $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) realisiert werden. YBCO besitzt eine Sprungtemperatur von $T_c \approx 90$ K und ein oberes kritisches Feld von $B_{c2,\perp} \approx 100$ T [23]. Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1986 wird daran gearbeitet, die Hochtemperatursupraleiter in der Sensorik anzuwenden [24]. Der Grund, weshalb bisher nur wenig Anwendungen mit YBCO existieren, liegt in seiner anspruchsvollen Herstellung. Die supraleitenden Eigenschaften von YBCO sind abhängig von seiner Kristallstruktur. Die Kohärenzlänge entlang der c -Achsenrichtung von YBCO beträgt $\xi_c = 0,3$ nm. Der Vergleich mit typischen Niob-Schichten, $\xi \approx 15 - 20$ nm, zeigt die hohen Anforderungen an die Qualität der YBCO-Schicht. Schon Defekte auf atomarer Ebene haben einen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften in YBCO. Aus diesem Grund erfordert das Wachstum von qualitativ hochwertigen YBCO-Schichten das Wachstum auf einer kristallinen Unterlage mit möglichst gut angepasster Kristallstruktur, sogenannter Epitaxie. Die gepulste Laserablation ermöglicht das epitaktische und stöchiometrische Aufwachsen von YBCO-Schichten und wird in dieser Arbeit als Herstellungstechnik genutzt. Das direkte Aufwachsen einer hochwertigen supraleitenden YBCO-Schicht auf einem Si-Wafer ist aus drei Gründen nicht möglich. Durch die geringe chemische Stabilität von YBCO und Silizium kommt es zu Interdiffusion zwischen den Schichten und zum Verlust der supraleitenden Eigenschaften von YBCO [25]. Eine gute Gitteranpassung zwischen Silizium und YBCO ist nicht gegeben. Die Gitterfehlpassung $(M)^2$ ergibt einen Wert von $M_{Si,YBCO} \approx 28\%$. Das Aufwachsen der YBCO-Schicht mit dem PLD-Prozess erfolgt

²Die Berechnung erfolgt mit $M_{F,S} = \frac{|a_F - a_S|}{a_S} \cdot 100$, a_F und a_S stehen für die Gitterkonstanten vom aufwachsenden Film und dem Substratmaterial. Für YBCO wurde ein Mittelwert der a- und b-Achse genutzt, $\bar{a}_{YBCO} = 3,853$ Å und $a_{Si} = 5,4309$ Å [26, 27]

bei einer hohen Substrattemperatur von $T_S \approx 800^\circ\text{C}$. Danach erfolgt das kontrollierte Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. Die Silizium-Schicht zieht sich dabei um 58% stärker zusammen als die YBCO-Schicht³. Dadurch kann es zu Rissbildungen in der YBCO-Schicht kommen [25]. Deshalb muss bei der Realisierung einer YBCO-Si-Schicht der Umweg über das Transferieren einer YBCO-Membran auf einen Si-Wafer erfolgen.

2016 veröffentlichte die Gruppe von H. Y. Hwang⁴ den ersten Bericht von epitaktisch gewachsenem $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO) [29]. SAO besitzt eine an Perowskite angepasste Kristallstruktur und ist wasserlöslich. Dadurch war es möglich, Perowskite wie SrTiO_3 (STO) nach ihrem epitaktischen Wachstum auf einer SAO-Schicht von ihrem Substrat abzulösen und auf ein neues Substrat zu transferieren. STO ist ein Substrat für epitaktisches Wachstum von YBCO. Drei Jahre später veröffentlichte die Gruppe die bislang einzige Publikation über die Fabrikation einer freitragenden YBCO-Membran und ihrer Integration auf einen Si-Wafer (Stand August 2023) [30].

Ausgehend von dieser neuartigen Möglichkeit wurde im Rahmen von FIBsuperProbes beschlossen, diese Opferschicht zu nutzen, um ein YBCO-SSM zu realisieren. Dafür wurde das in Abbildung 1.2 gezeigte Prozessschema entwickelt.

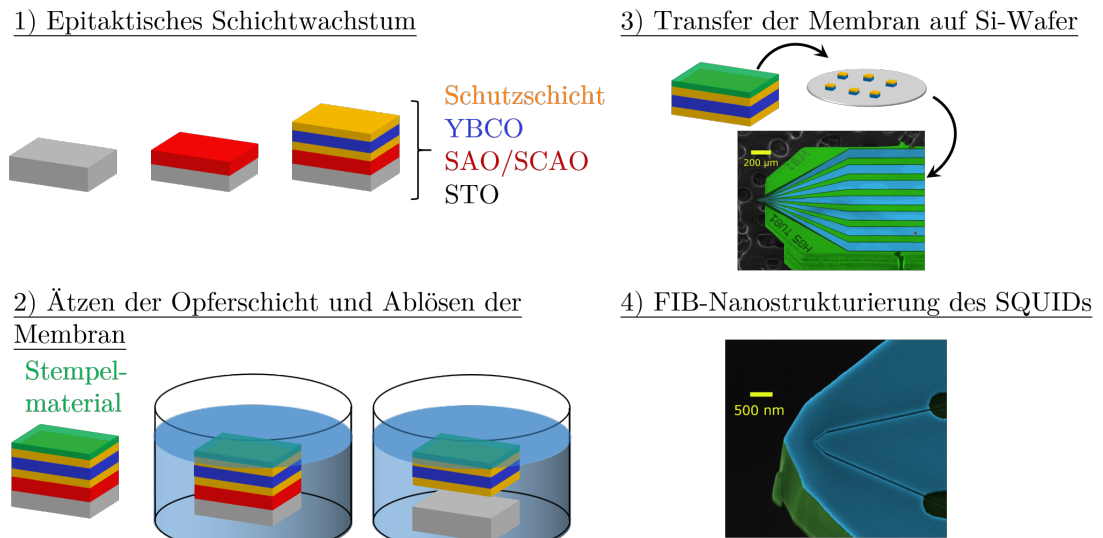


Abbildung 1.2: Prozessschema für die Herstellung eines YBCO-basierten SQUID auf Si-Cantilever. (1) Epitaktisches Wachstum einer Opferschicht-YBCO-Heterostruktur auf einem STO-Substrat. (2) Aufbringen des Stempelmaterials auf der Probe und das Ätzen der Opferschicht in Ätzmittel. (3) Transfer der freitragenden YBCO-Membran auf den Si-Wafer. (4) Nanostrukturierung des YBCO-SQUIDs mit fokussiertem Ionen-Strahl. Exemplarische Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme (REM) einer Niob-Struktur auf einem Si-Cantilever-Chip, zur Verfügung gestellt von T. Griener.

³Zur Berechnung wurden folgende Werte genutzt: $\alpha_{\text{YBCO}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [28] und $\alpha_{\text{Si}} = 3,57 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ [27]

⁴Stanford University

Dafür werden auf ein STO-Substrat die Schichten SAO-STO-YBCO aufgewachsen (Prozessschritt eins). Das Auflösen der SAO-Schicht erfolgt mit Wasser. Da YBCO jedoch in Wasser degradiert und dadurch seine supraleitenden Eigenschaften zerstört werden (vgl. Kapitel 4) werden zwei Anpassungen zum Schutz des YBCOs vorgenommen. Zum einen erfolgt das Auflösen der SAO-Schicht in einer starken KOH-Lauge (Detaillierte Beschreibung findet sich in Kapitel Opferschicht). Außerdem wird auf die SAO-Schicht eine dünne STO-Schicht aufgewachsen. Diese STO-Schicht soll beim Ablösen der Membran in der wässrigen Lösung, das YBCO vor dem Kontakt mit der Lösung schützen. Auf das YBCO wird eine weitere Schicht aufgewachsen, zum Schutz während des Ablösens und des Transfers. Im zweiten Schritt erfolgt das Auflösen der Opferschicht in der wässrigen Lösung. Die freitragende Membran wird dann auf einen SOI-Wafer transferiert (Prozessschritt drei). Dieser Wafer wird dann bei der IBM Zürich zu AFM-Cantilevern weiterverarbeitet. Im letzten Schritt erfolgt die Nanostrukturierung der YBCO-Struktur auf dem AFM-Cantilever mittels FIB in einen SQUID.

Durch die weitere Verarbeitung der freitragenden YBCO-Membran bei der IBM Zürich und die spätere Strukturierung mittels eines FIBs bestanden erhebliche Anforderungen an die transferierte YBCO-Membran. Da der Fokus des genutzten Helium-Ionen-Mikroskops ab einer Substrattiefe von ≈ 50 nm divergiert, sollen die YBCO-Schichten nicht dicker als 50 nm sein. Damit pro transferierte Membran mehrere AFM-Cantilever hergestellt werden können, sollte die transferierte intakte Membran eine laterale Ausdehnung von mehreren mm besitzen. Das Aspektverhältnis einer 50 nm dicken und 10 mm langen Schicht beträgt $2 \cdot 10^5$. Zur Veranschaulichung wird der Transfer einer solchen Fläche auf ein makroskopisches Beispiel übertragen. Eine 50 cm dicke Betondecke, die auf 100×100 km² freitragend aufgespannt wäre, hätte das gleiche Aspektverhältnis.

Für die Realisierung von SSM mit YBCO wurden in dieser Arbeit freitragende YBCO-Membranen hergestellt und auf Si-Wafer transferiert. Dafür wurde YBCO auf wasserlöslichen Schichten aufgewachsen, abgelöst und transferiert. Die gewachsenen und transferierten Schichten wurden charakterisiert und analysiert. Die äußerst komplexe Interaktion des Schichtsystems YBCO-Schutzschicht-wasserlösliche Opferschicht erzwang, iterativ eine Serie von Materialkombinationen auszutesten.

Durch die fortlaufende Optimierung gelang der Transfer von insgesamt vier supraleitenden YBCO-Schichten ohne Verlust ihrer kristallinen und supraleitenden Eigenschaften. Zwei Membranen wurden auf Adhäsionsfolie, eine Membran auf einen Glasträger und eine YBCO-Membran auf einen Si-Wafer transferiert.

Die Arbeit gliedert sich in insgesamt zehn Kapitel. Der Grundlagenteil besteht aus den Kapiteln zwei bis vier. In Kapitel 2 werden die Techniken zur Herstellung und Analyse dünner Schichten dargestellt. Kapitel 3 befasst sich mit den Eigenschaften von YBCO und dessen epitaktischem Wachstum auf den Substraten LSAT⁵, MgO, STO und LAO⁶. Die genutzten wasserlöslichen Opferschichten, ihre Herstellung und die Herausforderungen beim Transfer dünner Schichten werden in Kapitel 4 behandelt. Nach diesen Grundlagen werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert. In Kapitel 5 wird

⁵(LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7}

⁶LaAlO₃

Kapitel 1 Einleitung

das genutzte UHV-Dünnschicht-Depositions-System und die vorgenommenen apparativen Optimierungen vorgestellt. Kapitel 6 zeigt die Optimierung des YBCO-Wachstums auf den Substraten LSAT, MgO und STO. Die in Tübingen gewachsenen SAO-Schichten werden in Kapitel 7 gezeigt. Kapitel 8 beschreibt das Wachstum von YBCO-Schichten auf SAO-STO-Schichten und den Transfer der YBCO-Membranen auf Si-Wafer. Dabei wird unterschieden zwischen den in-situ SAO-YBCO-Schichten, welche vollständig in Tübingen hergestellt wurden, und den ex-situ in Tübingen gewachsenen YBCO-Schichten auf in Stuttgart, am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPI Stuttgart), hergestellten SAO-STO-Proben. Kapitel 9 zeigt die Ergebnisse des Aufwachsens von YBCO-Schichten in Tübingen auf SCAO⁷-STO-Schichten, welche im MPI Stuttgart hergestellt wurden und den Transfer der YBCO-Membranen auf Si-Wafer. In Kapitel 10 erfolgt eine Schlussdiskussion der Ergebnisse und ein Ausblick über das mögliche weitere Vorgehen im Rahmen des FIBsuperProbes Projekts.

⁷Sr₂CaAl₂O₆

Kapitel 2

Herstellung und Analyse dünner Schichten

Die dünnen Schichten in dieser Arbeit wurden mit gepulster Laserablation (Pulsed Laser Deposition - PLD) hergestellt. YBCO besteht aus der Verbindung von vier verschiedenen Elementen. Das Einhalten der korrekten Stöchiometrie ist eine wesentliche Voraussetzung für die supraleitenden Eigenschaften. Das Herstellen einer supraleitenden YBCO-Schicht erfordert deswegen ein kontrolliertes stöchiometrisches und epitaktisches Wachstum. Damit die Schichten in der geforderten Qualität aufwachsen, ist eine genaue Kontrolle des Wachstums und der hergestellten Schichten erforderlich.

Zuerst wird eine theoretische Darstellung der gepulsten Laserablation gegeben. Die Herstellung von YBCO-Schichten und die in dieser Arbeit verwendeten Depositionsanlagen werden in den Kapiteln 3 und 5 beschrieben. Danach werden in diesem Kapitel die genutzten Methoden zur Charakterisierung der hergestellten Schichten vorgestellt.

2.1 Herstellung von dünnen Schichten

Die Herstellung einer dünnen Schicht bedeutet das kontrollierte Aufwachsen auf einem Substrat. Eine Herstellungsart für dünne Schichten ist das Aufdampfen des Materials. Dazu zählt die Methode des Elektronenstrahlverdampfens und des Widerstandsverdampfens (thermisches Verdampfen). Dabei wird das Targetmaterial durch den Energieeintrag erhitzt. Das Material verdampft, abhängig von seinem Dampfdruck, und kondensiert als dünner Film am darüber positionierten Substrat. Diese Methode wird in dieser Arbeit für die Herstellung von Au¹-Schichten genutzt. Für die Herstellung komplexer Oxid-Verbindungen wie YBCO oder SAO ist das Verdampfen jedoch ungeeignet. Um die richtige Stöchiometrie zu erzielen, müsste das Aufdampfen sequenziell durch verschiedene Targets erfolgen [31]. Der unterschiedliche Dampfdruck der einzelnen Materialien müsste beachtet werden. Und das richtige Einbringen der Sauerstoffatome müsste zusätzlich gewährleistet sein.

Eine andere Methode, Atome aus dem Targetmaterial abzulösen, ist das Kathodenzerstäuben (Sputtern) [32]. Dabei werden energiereiche Ionen auf das Target beschleunigt und lösen damit Atome aus dem Target. Diese wachsen dann auf dem gegenüber positionierten Substrat als dünne Schicht auf. Der Nachteil dieser Methode für das Wachstum von Oxid-Verbindungen ist die typischerweise auftretende höhere Dichte an Ausscheidungen. Außerdem ist die Depositionsrate von YBCO mit Sputtern sehr gering [33].

¹Gold

2.1.1 Gepulste Laserablation

Die gepulste Laserablation (Pulsed Laser Deposition - PLD) ist die meist genutzte und effizienteste Technik zur Herstellung von komplexen oxidischen Materialien. Mit ihr ist es möglich, epitaktische dünne Schichten mit definierter Stöchiometrie, geringer Kontamination und einer hohen Depositionsrate herzustellen [33].

Grundlagen der gepulsten Laserablation

Der Aufbau einer PLD-Anlage besteht aus einer Vakuumkammer, mit einstellbarem Prozessgas. In dieser Kammer befindet sich das Substrat, auf das die dünne Schicht aufgewachsen wird. Dieses Substrat wird kontrolliert auf die Substrattemperatur T_S erhitzt. Gegenüber von dem Substrat befindet sich das Target. Das Target besitzt dieselbe Zusammensetzung der später aufwachsenden dünnen Schicht. Ein Excimerlaser wird mit einer Energiedichte $\epsilon_L = 1,0 - 2,5 \text{ J/cm}^2$ über das Target gerastert. Die Energiedichte ist dabei definiert über die übertragene Energie pro beschossener Fläche durch einen Laserpuls auf dem Target. Der Energieeintrag in das Target ist durch die Pulse so hoch, dass die atomaren Bindungen des Targetmaterials aufgebrochen werden. Es entsteht explosionsartig eine Plasmakeule aus hochangeregten Ionen und Elektronen mit Energien von bis zu zehn Elektronenvolt. Die atomaren Bindungen werden unabhängig von den unterschiedlichen Dampfdrücken der Elemente aufgebrochen. Dadurch erfolgt die Ablation des Targetmaterials im stöchiometrischen Verhältnis. Durch das Einstellen des Prozessgases kann so eine oxidische dünne Schicht aufgewachsen werden. Ist die Energiedichte am Target zu hoch, so kommt es zu einem Erhitzen des Targetvolumens und somit zum explosionsartigen Abtragen aus dem Inneren. Dies führt zu nicht-stöchiometrischem Aufwachsen und große Partikel können auf die Substratoberfläche gelangen. Ist die Energiedichte am Target zu gering, so wird nicht homogen ablatiert. Es wird nicht ausreichend Energie für das stöchiometrische Abtragen in das System geführt. Die Materialien verdampfen in Abhängigkeit ihres Dampfdrucks. Das hat zur Folge, dass die Schicht inhomogen und nicht stöchiometrisch aufwächst.

Die entstehende elliptische Plasmakeule breitet sich anisotrop aus. Dabei interagiert das Plasma mit dem Umgebungsgas. Der Druck des Umgebungsgases begrenzt die mittlere freie Weglänge der Ionen und führt zu einem Abbremsen der Plasmakeule. Dadurch ist es möglich, die Dicke und Homogenität des Wachstums der aufwachsenden Schicht, durch den Druck des Umgebungsgases zu beeinflussen. Die ankommenden Ionen treffen auf die Substratoberfläche, welche auf die Temperatur T_S erhitzt ist. Die Substrattemperatur beeinflusst die Oberflächenmobilität und somit die Art und Weise, wie sich die Ionen anordnen.

Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit der Schicht

Die Oberflächenbeschaffenheit der aufwachsenden dünnen Schicht wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Laser-Droplets sind μm große Partikel auf der Probenoberfläche. Diese entstehen durch die repetitive Einstrahlung des Laserstrahls auf das Target unter einem konstanten Winkel. Dadurch kommt es zu einem unregelmäßigen Abtragen des

2.1 Herstellung von dünnen Schichten

Targetmaterials und zur Bildung von „Spitzen“ (vgl. Abbildung 2.1). Diese Spitzen können durch weitere Pulse vom Target abgelöst werden und sich auf der Probenoberfläche ablagern. Aus diesem Grund erfolgt die Ablation für jede Probe auf neu präparierten Targetoberflächen. Dafür wird die Targetoberfläche vor jeder neuen Ablation mechanisch poliert und geebnet.

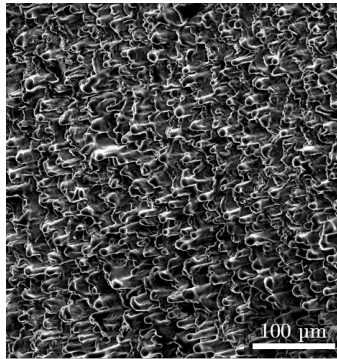


Abbildung 2.1: REM-Aufnahme der Oberfläche eines gesinterten YBCO-Targets nach repetitiver Ablation

Ein wichtiger Faktor ist die Art und Weise, wie sich die dünne Schicht auf dem Substrat anordnet und aufwächst. Das Aufwachsen von dünnen Schichten kann mit drei Modellen beschrieben werden (vgl. Abbildung 2.2). Abbildung 2.2 (a) zeigt das Lage-für-Lage-Wachstum (Frank van der Merve). Dabei wächst die dünne Schicht in kompletten und abgeschlossenen Schichten schichtweise nacheinander auf. Das aufwachsende Material bedeckt die Substratoberfläche dabei vollkommen. Dieses Wachstum ist möglich, wenn zum einen die Gitterkonstanten von Substrat und aufwachsendem Film sehr gut übereinstimmen und die PLD-Parameter die Wachstumsbedingungen des Filmmaterials erfüllen. Bei einer schlechteren Übereinstimmung der Gitterkonstanten oder nicht erfüllten Wachstumsbedingungen, wachsen die Schichten im Inselwachstum (Volmer-Weber) auf (vgl. Abbildung 2.2 (b)). Materialien, wie YBCO, wachsen in einer Mischung aus Lage- (am Anfang der Ablation) und Inselwachstum (Stranski-Krastanov) auf (vgl. Abbildung 2.2 (c)).

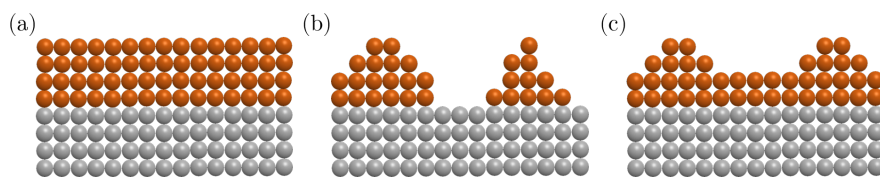


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi. (a) Frank-van-der-Merve (b) Stranski-Krastanov-Modus (c) Volmer-Weber-Modus. Erstellt nach [34]

2.2 Charakterisierung von dünnen Schichten

Die hergestellten Proben wurden alle auf ihre Oberflächenbeschaffenheit, Kristallstruktur und ihre elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Mit diesen gewonnenen Informationen konnten die Proben miteinander verglichen werden und Rückschlüsse auf die PLD-Parameter getroffen werden.

2.2.1 Oberflächenbeschaffenheit

Die Oberflächenbeschaffenheit gibt Auskunft über die Art, wie die Schicht aufwächst. Aus diesem Grund wurden während des Aufwachsens, in-situ, RHEED-Messungen vorgenommen. Nach dem Ausschleusen der Probe, wurden diese in einem optischen Mikroskop begutachtet, um einen allgemeinen Eindruck der Partikeldichte auf der Oberfläche zu gewinnen. Mit dem Rasterkraftmikroskop wird die Topographie der Probenoberfläche vermessen. Daraus kann z.B. die mittlere Rauigkeit des Films quantitativ bestimmt werden.

Elektronenbeugung hochenergetischer Elektronen (Reflection high-energy electron diffraction - RHEED)

RHEED steht für Reflection high Energy Electron Diffraction, also Elektronenbeugung hochenergetischer Elektronen an einer Oberfläche. Mit RHEED kann die Probenoberfläche in-situ während des Filmwachstums analysiert werden. Das genutzte Hochdruck-RHEED-System² erlaubt durch sein doppelt differentielles Pumpsystem ein Arbeiten bis zu 0,5 mbar [35,36]. Die Elektronen werden aus einem Filament, mit einem Filament-Heizstrom von maximal 1,5 mA der RHEED-Kanone zu einem hochenergetischen monochromatischen Elektronenstrahl ausgelöst und mit einer Spannung von bis zu 40 kV auf die Probe beschleunigt. Der hochenergetische monochromatische Elektronenstrahl wird dann unter kleinem Winkel $< 3^\circ$ an der Probenoberfläche gebeugt. Der streifenförmige Einfall des Elektronenstrahls bewirkt eine hohe Oberflächenempfindlichkeit. Nach der Beugung an der Probenoberfläche treffen die Elektronen auf einen fluoreszierenden Schirm³. Dort werden die ankommenden Elektronen detektiert und am fluoreszierenden Schirm in Lichtsignale umgewandelt. Ein Beugungsbild ist sichtbar. Das Beugungsbild wird mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet und kann mit einem Computerprogramm⁴ analysiert werden. Da die Elektronen mit dem Prozessgas wechselwirken, kommt es zu Streuverlusten, die zu einer Signalabschwächung führen. Die Auslassöffnung der RHEED-Kanone, Substrat und RHEED-Schirm sind deswegen mit möglichst kurzen Abständen zueinander angebracht.

²Hersteller STAIB Instrumente GmbH

³RHEED-Schirm RS-63 mit dem Durchmesser 55 mm

⁴kSpace

Entstehung des Beugungsbildes

Der monoenergetische Elektronenstrahl wird an der Probenoberfläche gebeugt, bzw gestreut. Damit ein Signal auf dem RHEED-Schirm sichtbar ist, müssen die Strahlen konstruktiv interferieren. Der einfallende Strahl \vec{k}_0 und der gebeugte Strahl \vec{k} müssen die Bragg-Bedingung, mit dem reziproken Gittervektor \vec{G} , $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}_0$ erfüllen. Die Elektronen dringen nicht in die Probe ein. Durch den kleinen Einfallswinkel werden sie an der Probenoberfläche gebeugt. Somit entsteht kein dreidimensionales Punkt-Gitter im reziproken Raum, sondern ein zweidimensionales Gitter. Dieses zweidimensionale Gitter kann im 3D-Raum als unendlich lange parallele Stangen dargestellt werden. Im Falle elastischer Streuung der Elektronen an der Probenoberfläche kann das RHEED-Beugungsbild mit der Ewaldkugel erklärt werden. Schneidet die Ewaldkugel einen reziproken Gitterstab, so tritt konstruktive Interferenz auf. Eine ideale glatte und monokristalline Oberfläche erzeugt ein Beugungsbild mit Punkten, welche auf einem Halbkreis angeordnet sind. Durch Streuung der Elektronen mit den Sauerstoffatomen und die Breite des Elektronenstrahls kommt es zu einem Ausschmieren der Beugungsmaxima. Ist die Oberfläche nicht glatt, sondern besteht aus Stufen, so ändert sich der Einfallswinkel der Elektronen. Die Punkte werden in die Länge gezogen. Abbildung 5.7 zeigt RHEED-Beugungsbilder während des Aufwachsens einer STO-YBCO-Schicht auf einem STO-Substrat.

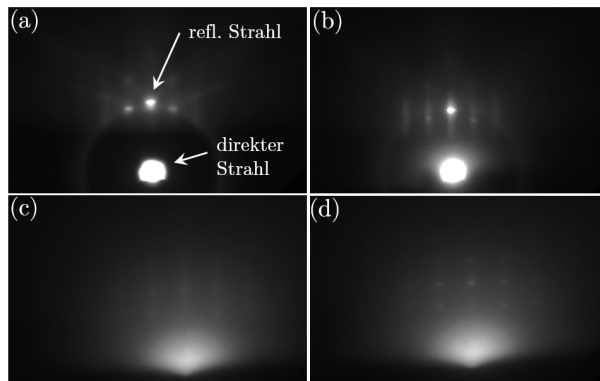


Abbildung 2.3: RHEED-Beugungsbilder von (a) der Oberfläche eines STO-Substrats (b) nach dem Aufwachsen einer 10 nm dicken STO-Schicht (c) nach dem Aufwachsen einer 35 nm dicken YBCO-Schicht sowie (d) nach dem Aufwachsen einer 90 nm dicken YBCO-Schicht

Über der glatten Oberfläche des polierten STO-Substrats ist der reflektierte Strahl sichtbar (vgl. Abbildung 5.7 (a)). Das Aufwachsen einer 10 nm dicken STO-Schicht ändert kaum etwas am Beugungsbild (vgl. Abbildung 5.7 (b)). Die STO-Schicht wächst Lage-für-Lage auf das STO-Substrat. Das Aufwachsen der YBCO-Schicht erfolgt bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck. Durch die vermehrte Streuung der Elektronen am Prozessgas verliert das RHEED-Beugungsbild an Signalintensität. Die Streifen deuten auf leichtes Inselwachstum hin (vgl. Abbildung 5.7 (c)). Nach Aufwachsen der 90 nm dicken YBCO-Schicht zeigt sich das Inselwachstum der YBCO-Schicht (vgl. Abbildung 5.7 (d)).

Besteht die Oberfläche aus Inseln, so werden die Elektronen nicht mehr an der Oberfläche gestreut. Es entsteht ein Durchstrahlungsbild. Das Durchstrahlungsbild besteht aus einem gleichmäßigen Punktmuster. Durch die Analyse des Beugungsbilds kann eine Aussage über die Art des Wachstums gemacht werden.

RHEED-Oszillationen

Während des Lage-für-Lage-Wachstums können RHEED-Oszillationen gemessen werden. Diese erlauben die Bestimmung der Depositionsrate. Also auch wieviel Pulse nötig sind um eine Einheitszelle aufzuwachsen. Zu Beginn des Wachstums ist die Substratoberfläche glatt und der Beugungsreflex hat eine maximale Intensität. Beim Aufwachsen der dünnen Schicht bilden sich anfangs kleine Inseln mit der Dicke einer Monolage. Der Elektronenstrahl wird an den Inseln diffus gestreut. Die Intensität des reflektierten Strahls verringert sich und die Intensität des Beugungsreflexes wird kleiner. Während des weiteren Aufwachsens wird die Oberfläche immer rauer, die Intensität nimmt stark ab, bis die halbe Bedeckung mit der neu aufwachsenden Monolage erreicht ist. Ist genug Material für eine vollständig abgeschlossene Monolage aufgebracht, so ist die Probenoberfläche wieder glatt. Der reflektierte Strahl besitzt wieder die Intensität des Anfangszustands. Diese oszillierende Intensität der Beugungsreflexe kann detektiert werden. Wird diese Intensität in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen, so sind zeitabhängige Oszillationen in der Intensität sichtbar. Hierbei entspricht dann eine Oszillationsperiode der Zeitdauer, die benötigt wird, um eine Monolage aufzuwachsen.

Optisches Mikroskop

Direkt nach der Herstellung wird die Probe vor und nach dem Ablösen aus dem Probenhalter optisch untersucht⁵. So wird ein erster Eindruck über die Homogenität, Partikeldichte auf der Oberfläche und mögliche Beschädigung der Probe beim Ablösen vom Substrathalter, gewonnen.

Rasterkraftmikroskop

Die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop⁶ (Atomic-Force-Microscope - AFM) wurde zur Einschätzung der Oberflächenbeschaffenheit vorgenommen. Dabei wird eine Silizium-Spitze, die an einer Blattfeder (Cantilever) angebracht ist, über die Probenoberfläche gerastert. Die Steuerung erfolgt mittels einer Piezo-Elektronik. Kommt die Spitze in die Nähe der Probenoberfläche, so wird diese durch Van-der-Waals-Kräfte beeinflusst und der Cantilever wird ausgelenkt. Diese Auslenkung wird über einen Laserstrahl aufgenommen, welcher an der rückseitigen Oberfläche des Cantilevers reflektiert wird und von einer zweiseitigen Photodiode registriert wird. Eine Feedback-Loop regelt die z-Position der Probe nach, sodass der reflektierte Laserstrahl wieder in die Mitte des Photodiodendetektors auftrifft. Der Abstand zwischen der Probenoberfläche und der AFM-Spitze

⁵Mikroskop MX50 der Marke Olympus

⁶Nanoscope der Firma Veeco

bleibt konstant. Die dafür nötige Regelspannung an der Piezoelektronik dient als Messgröße, aus welcher die topographischen Informationen der Probenoberfläche gewonnen werden.

Analyseverfahren der AFM-Messungen

Die Mittlere Rauigkeit (Root-Mean-Square - RMS) ergibt sich aus [37]:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_m)^2}{N}} \quad (2.2.1)$$

Mit N der Anzahl der Messpunkte, die iterierende Höhe Z_i und dem Mittelwert der Höhen Z_m . Die Größe des RMS-Werts ist dabei abhängig von der Größe des Scan-Felds. Der RMS-Wert steigt mit größer werdenden Scan-Feldern, da mit dem größeren Scan-Feld mehr Partikel gemessen werden können. Um die AFM-Messungen vergleichbar gestalten zu können, werden die Daten in einer Analysesoftware⁷ bearbeitet. Die unbearbeiteten AFM-Messungen werden durch eine Verkippung der Probe beeinflusst (vgl. Abbildung 2.4 (a)). Deswegen erfolgt als erster Arbeitsschritt mit der Analysesoftware die Filterung der Verkippung. Die Auswertung der Probenoberfläche wird erschwert durch Partikelauflagerungen auf der Probenoberfläche. Um die Analyse der Proben vergleichbar gestalten zu können, wurde beschlossen, zwei Werte zu nutzen. Mit der Analysesoftware kann ein Schwellenwert zur Maskierung genutzt werden. Alle Partikel, die 50% der Maximalhöhe besitzen, werden maskiert (vgl. Abbildung 2.4 (b)). Die bestimmte RMS mit allen Partikeln wird als die ungefilterte RMS bezeichnet (vgl. Abbildung 2.4 (c)).

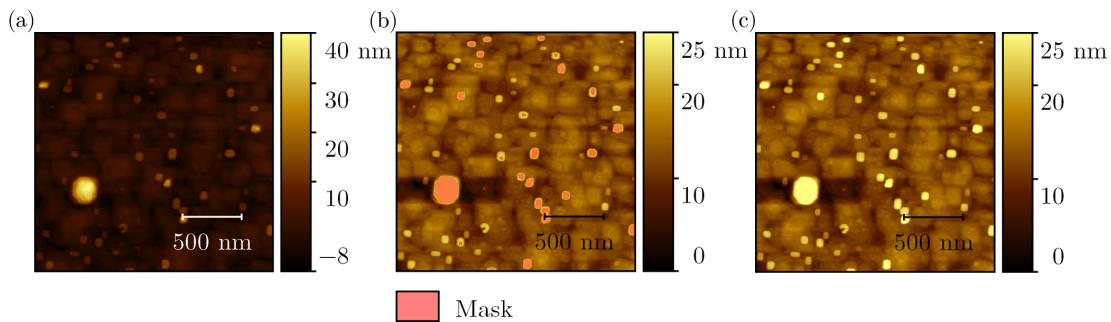


Abbildung 2.4: Auswertung der AFM-Messungen (bei einem $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ Bildausschnitt). (a) Die AFM-Messung ohne Bearbeitung. (b) Gefilterte AFM-Messung mit Maskierung der hohen Partikel auf der Probenoberfläche (c) die gefilterte AFM-Messung ohne Maskierung.

⁷Gwyddion

2.2.2 Kristallstruktur

Die Charakterisierung der Kristallstruktur und ihrer Qualität ist ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Für die Realisierung der freitragenden YBCO-Membranen war die Kontrolle über die kristallinen Eigenschaften der einzelnen Schichten essentiell. Die Messungen erfolgten mittels Röntgenbeugung (X-ray diffraction - XRD).

Röntgenbeugung

Die Messungen erfolgten mit einem Vierkreis Röntgendiffraktometer⁸. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4.3 gegeben. Aus der Röntgenquelle trifft die monochromatische Röntgenstrahlung unter dem Winkel ω auf die Probe. Der gebeugte Röntgenstrahl wird unter dem Winkel 2θ von dem Detektor detektiert. Zur Positio-

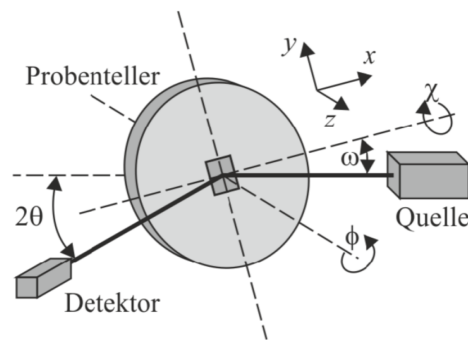


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des verwendeten Röntgendiffraktometers. Der Probenteller kann sowohl in x-,y- und z-Richtung in den Strahlengang der Röntgenquelle positioniert werden, als auch in den Winkeln ω , Θ und Φ ausgerichtet werden. Entnommen aus [38]

nierung der Probe kann der Probenteller entlang der x -, y - und z -Achse verfahren und die Obeflächennormale ϕ rotiert werden. Für die Bestimmung der Kristallstruktur wird ein 2θ Übersichtsscan gemessen. Zuerst wird die Probenhöhe (z -Achse) so eingestellt, dass die Probe mittig im Strahl positioniert ist. Für die maximale Intensität der Peaks wird dann die Probenposition optimiert. Dafür wird der 2θ Literaturwert eines Peaks eingestellt (beispielsweise YBCO (005) $2\theta = 38,5^\circ$) Anschließend werden alle Winkel auf die maximale Intensität des Peaks optimiert. Für die 2θ -Messung wird ein Bereich von $0 - 90^\circ$ eingestellt. Die Winkel-Schrittgröße und Zeit pro Winkelschritt wird ausreichend klein, $\Delta < 0,004^\circ$ und $\Delta_t > 2$ s, dass die einzelnen Maxima in hoher Auflösung betrachtet werden können.

Hintergrundmessung des Probenhalters und Größe des Röntgenstrahls

Die Messung mittels Röntgenstrahlen hat zur Folge, dass auch Signale des Probenhalters in den Messungen sichtbar sein können. Aus diesem Grund wurde eine Leer-Messung mit

⁸X'Pert MPD der Firma Phillips

dem Silizium-Probenhalter durchgeführt. Abbildung 2.6 (a) zeigt die 2Θ -Messung des leeren Probenhalters. Die zu dem Probenhalter gehörigen Peaks werden in dieser Arbeit mit einem grünen Kleeblatt markiert. Abbildung 2.6 (b) zeigt den XRD-Probenhalter mit zwei transferierten Membranen auf einem Glassträger. Die Herausforderung bei der Charakterisierung solcher kleinen Proben ist die korrekte Positionierung der Probe in den Röntgenstrahl. Mit roten Strichen markiert, ist die abgeschätzte Position des Röntgenstrahls. In y -Richtung besitzt der Röntgenstrahl eine Breite von 10 mm. Mit zunehmendem 2Θ wird der Röntgenstrahl in der x -Richtung schmaler und besitzt bei hohen 2Θ -Werten eine Breite von 1 mm.

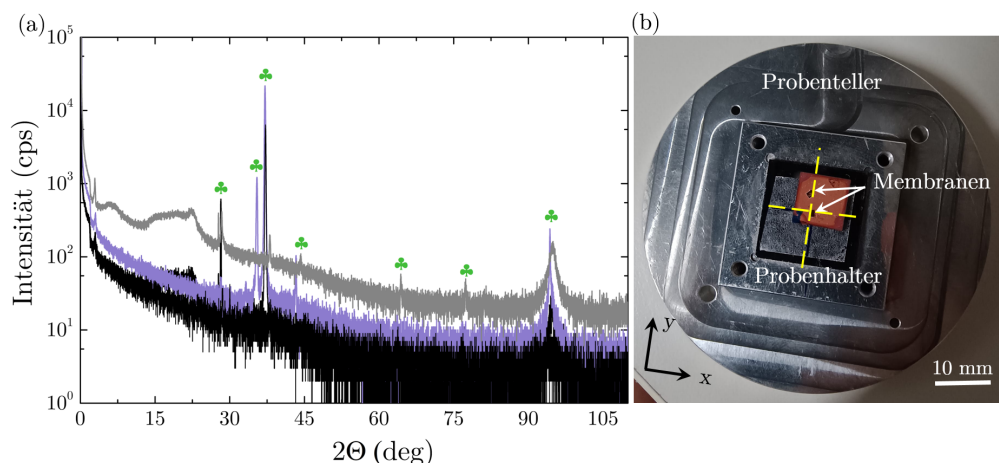


Abbildung 2.6: (a) 2Θ -Messungen des leeren XRD-Probenhalters bei drei verschiedenen z -Positionen. Mit einem grünen Kleeblatt markiert sind die Probenhalter-Peaks. (b) Der Probenhalter mit dem Probenhalter und einem Glas-Träger mit zwei transferierten YBCO-Membranen (durch Pfeile markiert)

Bestimmung der c -Achse

Die Berechnung der Gitterkonstanten folgt aus der Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin(\Theta_B) = \lambda \quad (2.2.2)$$

Dabei ist der Abstand zweier benachbarter Kristallebenen durch d_{hkl} gegeben. Die Wellenlänge $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$ ist die Wellenlänge des genutzten Röntgenstrahls und Θ_B der Winkel des Intensitätsmaximums. Für die $(00l)$ orientierte Reflexe vereinfacht sich die Gleichung (2.2.2) zu:

$$d_{00l} = c = \frac{1}{2} \frac{\lambda \cdot l}{\sin(\Theta_B)} \quad (2.2.3)$$

Die Bestimmung der c -Achse erfolgt mit Gleichung (2.2.3). Dafür werden die Winkel der einzelnen $(00l)$ ausgelesen und der Mittelwert über alle berechneten c -Achsenwerte gebildet.

Bestimmung der Halbwertsbreite $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve

Eine epitaktisch gewachsene dünne Schicht ist kein idealer paralleler glatter Einkristall. Vielmehr besteht die Schicht aus Kristallschichten, welche zueinander verkippt sind. Mit einem ω -Scan an einem Probenpeak („Rocking“-Kurve), wird die Intensität des Peaks in Abhängigkeit der Verkipfung der Probe gemessen. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ (FWHM) ist definiert durch den Abstand $|\omega_2 - \omega_1|$, wobei gilt:

$$f(\omega_1) = f(\omega_2) = \frac{1}{2}f(\omega_{max}) \quad (2.2.4)$$

Abbildung 2.7 zeigt beispielhaft die Konstruktion von $\Delta\omega$ in einer ω -Messung. Ist die Verkipfung der Kristallschichten zueinander gering, so ist die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ gering. $\Delta\omega$ ist somit ein Maß der Verkipfung der Kristallschichten. Die Intensität der Rocking-Kurve ist eine zentrale Größe bei der Bestimmung der $\Delta\omega$. Ist die Rocking-Kurve durch einen Untergrund überlagert, so ist die Bestimmung der Intensität fehleranfällig. In dieser Arbeit wurde für alle XRD-Auswertungen das Programm XRDviewer⁹ genutzt. Die bestimmten $\Delta\omega$ sind somit konsistent und vergleichbar.

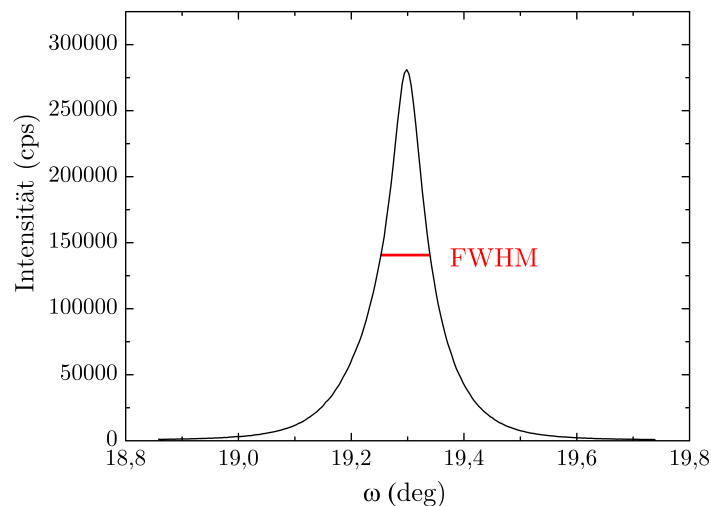


Abbildung 2.7: Eingezeichnete FWHM $\Delta\omega$ in einer ω -Messung (Rocking-Kurve) des YBCO (005) Peaks der Probe LSAT-YBCO-20-14

Bestimmung der Filmdicke

Die Schichtdicke d kann durch das Ausmessen der Laue-Oszillationen der 2Θ -Messung des (001)-Peaks bestimmt werden [39]. Der Röntgenstrahl wird an der Film-Substrat-Grenzfläche und der Filmoberfläche reflektiert. Sind die Bedingungen für konstruktive Interferenz (Phasenunterschied $\Delta = n \cdot \lambda$) so ist ein Intensitätsmaximum zu sehen. Destruktive Interferenz (Phasenunterschied $\Delta = \frac{\lambda}{2}$) führen zu einem Intensitätsminimum.

⁹Programmiert durch M. Karrer

Die messbare Oszillation erlaubt die Bestimmung der Schichtdicke d . Die Positionen der Intensitätsmaxima können mit Θ_m und Θ_n abgelesen werden und mit Gleichung (2.2.5) erfolgt die Bestimmung der Schichtdicke d .

$$d = \frac{\lambda(m - n)}{2(\sin(\Theta_m) - \sin(\Theta_n))} \quad (2.2.5)$$

2.2.3 Elektrische Transporteigenschaften

Die kritische Sprungtemperatur T_c ist die Temperatur, unterhalb der ein Supraleiter in die supraleitende Phase übergeht. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung induktiv mit einem dafür ausgelegten Messsetup der PIT II Arbeitsgruppe. Die induktive T_c -Messung hat den Vorteil, dass sie kontaktlos und ohne Strukturierung der Probe erfolgt. Ein Einkapseln des Supraleiters mit einer isolierenden Schicht (wie beispielsweise LAO-YBCO-LAO) ist mit dieser Methode kein Hindernis. Das Messsetup besteht aus einer Anregungsspule und einer Messspule. Die Messspule ist so angefertigt, dass sich die Gegeninduktivitäten der Anregungs- und Messspule gegenseitig aufheben. Ohne supraleitende Probe führt das dazu, dass der Lock-In-Verstärker ein Messsignal nahe null anzeigt. Die Probe wird unter den Spulen in den Probenstab eingebaut. Der Messstab mit der Probe und den Spulen wird kontrolliert in einer Helium-Kanne abgekühlt. Bei der Temperatur T_c wird die Probe supraleitend. In der supraleitenden Probe werden durch die Anregungsspule Abschirmströme induziert. Diese Abschirmströme induzieren eine Spannung in der Messspule. Diese Spannung wird von einem Lock-In-Verstärker gemessen und als Messsignal ausgegeben. Der Aufbau und die Methode des Messstabs findet sich in [40] wieder.

Analyse der induktiven T_c -Messung

Abbildung 2.8 zeigt die induktive T_c -Messung der Probe LSAT-YBCO-23-1. Der Lock-In-Verstärker gibt zwei Messsignale aus, den Betrag und die Phase des Messspulensignals. Für die Übersichtlichkeit wird in dieser Arbeit nur der Verlauf des Lock-In Ausgangs Y, dieser entspricht der Phase des Signals dargestellt. Durch die induktive T_c -Messung wird die gesamte Probe gemessen. Dadurch wird der Übergang der Probe von normalleitend zum supraleitenden Zustand dargestellt. Aus der Analyse der induktiven T_c -Messung können drei Größen bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgte händisch. Die Temperatur, bei der das Material in den supraleitenden Zustand übergeht, wird in dieser Arbeit als $T_{c,max}$ bezeichnet. Dieser Übergang ist als scharfes Abknicken der Messkurve erkennbar und wird als Sprungtemperatur T_c der Probe definiert. Der untere Wert $T_{c,min}$ ist der Temperaturwert, bei der das Messsignal der Lock-In Amplitude ein Minimum erreicht. $T_{c,min}$ markiert die Temperatur bei der sich die ganze Probe im supraleitenden Zustand befindet. Eine reproduzierbare Bestimmung von $T_{c,min}$ wird erschwert von Überlagerungen des Messsignals und daraus resultierenden Verkippung der Messkurve. Für eine reproduzierbare Bestimmung von $T_{c,min}$ wurde eine Eigenschaft der Messkurven genutzt. Die Temperaturbestimmung erfolgt durch einen Temperatursensor, welcher

sich in der Nähe der Probe im Messstab befindet. Durch die Ansprechzeit des Temperatursensors kommt es zu einer Hysterese zwischen der Abkühl- und Aufwärmkurve der induktiven T_c -Messung. Für die Vergleichbarkeit der Proben wird jeweils die Aufwärmkurve zur Bestimmung von $T_{c,max} = T_c$ genutzt. Hier ist der Versatz zwischen der Ist-Temperatur und der gemessenen Temperatur des Sensors reproduzierbar. Es wurden stets die gleichen Abkühlraten für die induktive T_c -Messungen genutzt. Die Hysterese ist somit reproduzierbar. Deswegen wurde beschlossen, dass $T_{c,min}$ als die Differenz zwischen der Abkühl- und Aufwärmmesskurve definiert wird. Dadurch ist die Bestimmung nachvollziehbar und nicht durch Überlagerungen verfälscht.

Die Übergangsbreite ΔT_c markiert den Temperaturbereich von $T_{c,max}$ bis $T_{c,min}$. Dadurch kann ΔT_c als Qualitätsmerkmal genutzt werden. Ist die YBCO-Schicht homogen gewachsen, so geht sie in einem kleinen Wertebereich von ΔT_c in den supraleitenden Zustand über. Gibt es Bereiche mit geringerer Sauerstoffdichte oder kristallinen Defekten, verhält sich die YBCO-Schicht nicht homogen im Übergang. Der gemessene Temperaturbereich von ΔT_c ist größer.

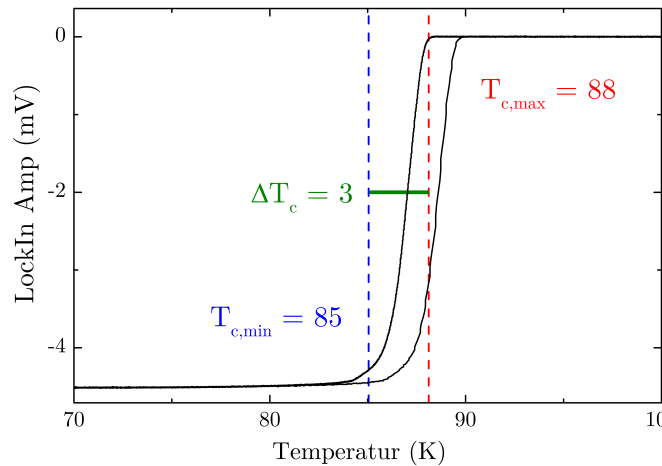


Abbildung 2.8: Induktive T_c -Messung der LSAT-YBCO-23-1 mit den markierten Übergängen vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand und der Übergangsbreite.

Merkmale einer qualitativ hochwertigen YBCO-Schicht

Der Schwerpunkt einer Optimierung der YBCO-Schicht hängt von der Anwendung ab. YBCO-Filme die bei einer sehr hohen Substrattemperatur aufgewachsen sind, weisen hohe Oberflächenrauigkeiten auf. Dadurch sind die Kristallschichten relaxiert und die XRD-Messungen sind nahe an den Literaturwerten. Durch die raue Oberfläche ist das Beladen der Schichten mit Sauerstoff vereinfacht und die Probe weist ein hohes T_c auf. Soll die YBCO-Schicht für eine Anwendung wie Rampenkontakte hergestellt werden, so muss die Oberflächenbeschaffenheit optimiert werden. Eine geringe RMS wird durch eine niedrige Substrattemperatur erzielt. Dadurch kommt es aber zur einer Verbreiterung von $\Delta\omega$ und ΔT_c [41]. Die in dieser Arbeit hergestellten YBCO-Filme wurden auf ihre

2.2 Charakterisierung von dünnen Schichten

kristallinen Eigenschaften und T_c hin optimiert. In Tabelle 2.1 sind die angestrebten Qualitätsmerkmale der hergestellten YBCO-Schichten dargestellt. Dabei wurden die in [26] aufgezeigten Qualitätsmerkmale als Grundlage genutzt. Es sei anzumerken, dass diese Merkmale für das Wachstum auf polierten Substratoberflächen realisierbar ist. Das Aufwachsen einer YBCO-Schicht auf einer zuvor aufgewachsenen Schicht ist durch den Einfluss dieser Schicht erschwert. Deswegen ist eine Bewertung dieser YBCO-Opferschicht-Schichten mit den genannten Charakteristika nicht dienlich. Für diese Schichten wurde deswegen als Kriterium für eine gute Qualität ein $T_c \approx 87 - 90$ K und ein $\Delta\omega < 1^\circ$ angenommen.

Tabelle 2.1: Angestrebte Charakteristika der hergestellten YBCO-Schichten

Sprungtemperatur	$T_c \approx 87 - 90$ K
Übergangsbreite	$\Delta T_c \approx 0,5 - 0,8$ K
FWHM der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks	$\Delta\omega < 0,1 - 0,3^\circ$
c -Achse	11,68 Å

Kapitel 3

YBa₂Cu₃O_{7-δ} und die verwendeten Substratmaterialien

In diesem Kapitel wird der verwendete Supraleiter Yttriumbariumkupferoxid und die genutzten Substratmaterialien vorgestellt. Zuerst werden die Eigenschaften des YBCOs gezeigt. Es wird erklärt, wie qualitativ hochwertige YBCO-Schichten mit epitaktischem Wachstum hergestellt werden können. Die in dieser Arbeit verwendeten Substratmaterialien Strontiumtitanat (SrTiO₃ - STO), Magnesiumoxid (MgO), Lanthanaluminat-Strontium-Aluminium-Tantalat ((LaAlO₃)_{0,3}(Sr₂TaAlO₆)_{0,7} - LSAT) und Lanthanaluminat (LaAlO₃ - LAO) werden beschrieben. Zum Schluss wird das Vorgehen bei der Herstellung einer YBCO-Schicht mit der PLD des Physikalischen Instituts in Tübingen dargestellt. Außerdem wird die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur für die hergestellten Proben definiert.

3.1 Der Hochtemperatursupraleiter YBa₂Cu₃O_{7-δ}

YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) ist ein Hochtemperaturkupratsupraleiter. Dabei handelt es sich um einen Typ-II-Supraleiter und einen unkonventionellen Supraleiter. Die Literaturwerte für YBCO sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters YBa₂Cu₃O₇ nach [26, 28, 33, 42]

Parameter	Literaturwert
Sprungtemperatur T_c	92 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstante a	0,3821 nm
Gitterkonstante b	0,3885 nm
Gitterkonstante c	1,1676 nm
Kohärenzlänge $\xi_{a,b}$	1,6 nm
Kohärenzlänge ξ_c	0,3 nm
kritische Feldstärke $B_{c_2,\perp}(0)$	110 T
kritische Feldstärke $B_{c_2,\parallel}(0)$	240 T
thermischer Ausdehnungskoeffizient α	$8,5 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$

Abbildung 3.1 zeigt die Kristallstruktur von YBCO in der tetragonalen Form $YBa_2Cu_3O_6$ und in der supraleitenden orthorhombischen Phase $YBa_2Cu_3O_7$.

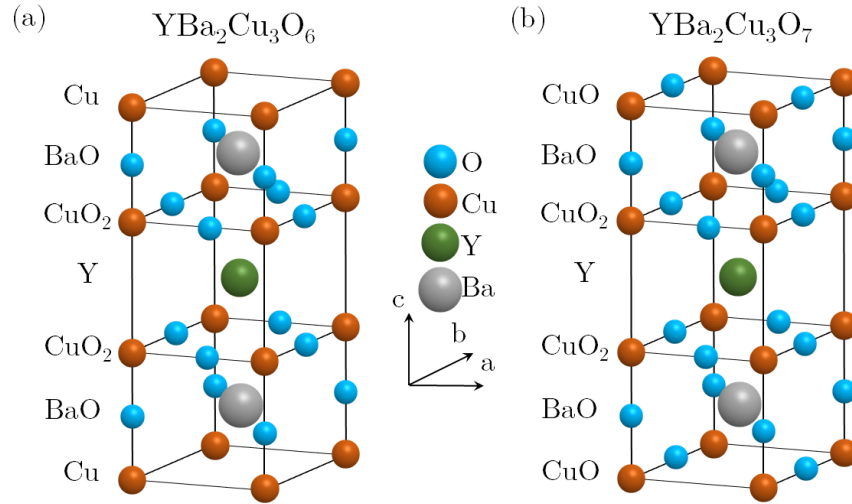


Abbildung 3.1: Kristallstruktur von tetragonalem $YBa_2Cu_3O_6$ (a) und orthorhombischem $YBa_2Cu_3O_7$ (b). Erstellt nach [33]

YBCO besitzt eine Perowskit-basierte-Struktur. Das Yttrium-Atom ist von zwei CuO_2 -Ebenen umgeben. Wobei die Cu-Atome sich auf den Außenkanten befinden. Entlang der a- und b-Achsen befindet sich jeweils ein O-Atom. Unter und über diesen CuO_2 -Ebenen befindet sich ein Barium-Atom, welches von vier O-Atomen umgeben ist. In den außenliegenden CuO-Ebenen entscheidet es sich, ob es sich um supraleitendes orthorhombisches YBCO oder um nicht supraleitendes tetragonales YBCO handelt.

Dieser Zusammenhang wird durch die Schreibweise $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ veranschaulicht. Die supraleitenden Eigenschaften sind von dem Sauerstoffdefizit δ abhängig. Ist $\delta = 1$ so liegt das YBCO in tetragonaler Form dar. Mit abnehmendem δ werden die Cu-Ebenen entlang der b-Kristallachse nach und nach mit O-Atomen befüllt. Bei $\delta \approx 0,65$ findet ein Phasenübergang statt und das YBCO liegt in der orthorhombischen supraleitenden Form vor. Eine weitere Abnahme von $\delta < 0,65$ führt zur vollständigen Besetzung der Cu-O-Ketten mit O-Atomen entlang der b-Kristallachse. Die Sprungtemperatur T_c steigt mit dem steigenden Sauerstoffgehalt. Bei $\delta \approx 1$ erreicht sie ihr Maximum mit $T_c = 92$ K. Der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Sprungtemperatur T_c und die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Abbildung 3.2 (a) zeigt den Zusammenhang zwischen Sauerstoffdefizit δ und der resultierenden Sprungtemperatur T_c . Zu erkennen sind die „Plateaus“, bei denen T_c annähernd konstant bleibt. Ein maximales $T_c = 90$ K wird bei einem Sauerstoffdefizit von $0 < \delta < 0,2$ erreicht. Mit steigendem Sauerstoffdefizit sinkt die Sprungtemperatur. Im Bereich von $0,3 < \delta < 0,5$ liegt T_c bei einem nahezu konstanten Wert von $T_c \approx 60$,K. Bei einem Wert $\delta > 0,5$ verschwindet die Supraleitung ($T_c = 0$ K). In Abbildung 3.2 (b) und (c) zeigt sich der Einfluss des Sauerstoffdefizits auf die Gitterkonstanten. Für einen Wertebereich $1 > \delta > 0,65$ sind die a- und b-Achse gleich

3.2 Substrate für das epitaktische Wachstum von YBCO-Schichten

groß. Ab einem Sauerstoffdefizit von $\delta < 0,65$ nimmt die a-Achse ab und die b-Achse zu. Die c-Achse nimmt kontinuierlich mit sinkendem Sauerstoffdefizit ab. Bei $\delta = 1$ besitzt sie eine Länge von $11,82 \text{ \AA}$.

Bei maximaler Befüllung des YBCOs mit Sauerstoff entspricht das einer a-Achse von $0,3821 \text{ nm}$, einer b-Achse von $0,3885 \text{ nm}$ und einer c-Achse von $1,1676 \text{ nm}$.

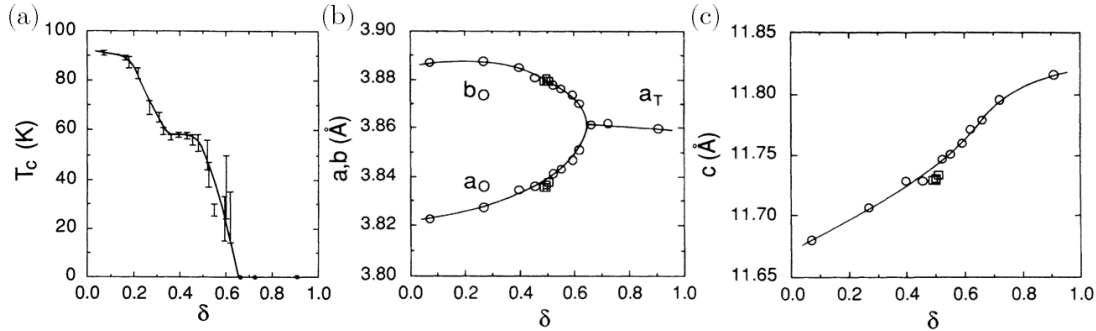


Abbildung 3.2: Einfluss des Sauerstoffdefizits δ auf (a) die Sprungtemperatur sowie (b) die Gitterkonstanten a und b, wobei O für die orthorhombische und T für die tetragonale Phase steht. (c) Einfluss des Sauerstoffdefizits δ auf die c-Achse. Entnommen aus [43]

3.2 Substrate für das epitaktische Wachstum von YBCO-Schichten

Die Beschaffenheit des Substrats für das Aufwachsen der YBCO-Schicht ist ein entscheidender Faktor für die Qualität des YBCOs. Durch die geringe Kohärenzlänge ist der Anspruch an die Kristallqualität sehr hoch. Defekte auf atomarer Ebene beeinflussen die supraleitenden Eigenschaften schon so stark, dass schon Korngrenzen zur Bildung von Josephsonkontakten ausreichen [44, 45]. Diese Anforderung der kristallinen Qualität fordert besondere Kriterien beim Aufwachsen von monokristallinem YBCO. Das Aufwachsen von YBCO muss epitaktisch erfolgen. Epitaxie bedeutet, dass das aufwachsende Material die kristalline Orientierung des Substrats übernimmt. Im Prozessverfahren zur Herstellung der YBCO-Schichten werden andere Materialien als Substrate verwendet. In diesem Fall wird von Heteroepitaxie gesprochen.

Es gibt drei Anforderungen an Substrate für gutes monokristallines Wachstum von YBCO: Um eine gute YBCO Kristallstruktur zu erhalten, muss auf eine gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten geachtet werden. Eine gute Gitteranpassung verringert die Bildung von Defekten oder Verzerrung des Kristallgitters. Da das Aufwachsen beim PLD-Prozess bei Temperaturen von $T_S \approx 800 \text{ °C}$ stattfindet, muss auch auf eine chemische Stabilität geachtet werden. Diffusion könnte die Stöchiometrie des YBCOs beeinflussen und somit die kristallinen Eigenschaften beeinträchtigen. Ein vergleichbarer thermischer Ausdehnungskoeffizient α verhindert Rissbildung der Schichten während des Abkühlens.

In dieser Arbeit wurden die Materialien LSAT, MgO, STO und LAO als Substratmaterialien für das Wachstum von YBCO-Schichten verwendet. Ihre Eigenschaften und der Vergleich zu den YBCO-Eigenschaften sind in Tabelle 3.2 dargestellt¹. MgO ist mit einer Gitterfehlpassung von $M = 8,52\%$ am unangepasstesten zu YBCO. Im Vergleich beträgt die Gitterfehlpassung von LSAT zu YBCO mit $M = 0,39\%$. LSAT ist das Substrat mit der besten strukturellen Anpassung an die Gitterstruktur für YBCO.

Tabelle 3.2: Eigenschaften der verwendeten Substrate im Vergleich zu YBCO. Mit der Gitterkonstanten a , der prozentualen Abweichung von der YBCO-Gitterkonstanten M (in dieser Arbeit als Gitterfehlpassung bezeichnet) und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α [26–28, 42, 46].

Material	Kristallstruktur	a (nm)	M (%)	α ($10^{-6}/K$)
YBCO	orthorhombisch	0,3853	0	8,5
LSAT	pseudokubisch	0,3868	0,39	10
MgO	kubisch	0,4212	8,52	14
STO	kubisch	0,3905	1,33	9,4
LAO	pseudokubisch	0,3821	0,84	9,8

3.3 Das Aufwachsen einer YBCO-Schicht mit PLD

Wie oben dargestellt, kann die Kristallstruktur und damit die Eigenschaften des YBCOs gezielt durch den Sauerstoffgehalt eingestellt werden. Abbildung 3.3 zeigt das thermodynamische Stabilitäts-Phasendiagramm für YBCO in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur. Das Wachstum von YBCO ist in diesem Temperaturbereich und dazugehörigen Sauerstoffpartialdruckbereich möglich. Der Parameterraum für das Wachstum von YBCO ist dadurch vorgegeben. Für die Herstellung bedeutet das auch, dass die Kontrolle der Parameter essentiell ist. In Abbildung 3.3 sind die möglichen Herstellungsprozesse und die Prozessparameterbereiche eingezeichnet. Das Aufwachsen der YBCO-Schicht erfolgt für alle Herstellungsprozesse in der tetragonalen Kristallphase des YBCOs. Nach dem Aufwachsen werden die YBCO-Schichten in-situ in die orthorhombische Phase überführt. Dazu wird der Sauerstoffpartialdruck erhöht und die Substrattemperatur mit einer Rampe gesenkt.

¹Die prozentuale Abweichung der Gitterkonstante wurde unter Verwendung der Formel $M = \frac{a_F - a_S}{a_S} \cdot 100$ für die Gitterkonstante des Films a_F und des Substrats a_S berechnet. Als Referenzwert der Mittelwert der a- und b-Achse des YBCOs mit $\bar{a} = 0,3853$ nm angenommen

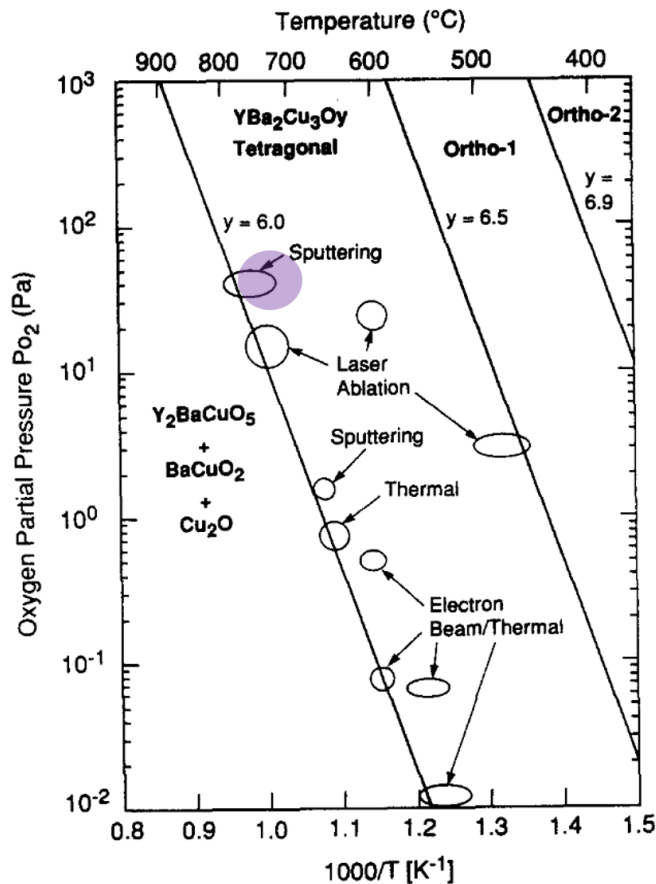


Abbildung 3.3: Thermodynamisches Stabilitäts-Phasendiagramm von YBCO. Eingezeichnet sind mögliche Herstellungsprozesse und deren Prozessparameterbereiche. Die YBCO-Schichten dieser Arbeit wurden in dem in lila gekennzeichneten Bereich hergestellt. Abbildung adaptiert aus [47]

Aufwachsen einer YBCO-Schicht am Physikalischen Institut in Tübingen

Nachdem die theoretischen Hintergründe des PLD-Prozesses und der Eigenschaften und Anforderungen des YBCO-Wachstums herausgearbeitet wurden, wird nun exemplarisch das Vorgehen beim Aufwachsen einer YBCO-Schicht beschrieben.

Zuerst wird das Substrat gereinigt und auf den Inconel-Substrathalter aufgebracht. Hierfür wird das Substrat zuerst mit Aceton und im Anschluss Isopropanol in einem Ultraschallbad für jeweils 3 min gereinigt. Danach wird das Substrat mit Leitsilberpaste auf einen Inconel-Substrathalter aufgeklebt. Das Ausheizen erfolgt auf einer Heizplatte bei 90 °C für 10 min. Der Inconel-Substrathalter wird mit Titanschrauben auf den Substrathalter befestigt. Die Probe wird dann über die Schleusenkammer SK2 in die PLD-Kammer geschleust. Die Probe wird, im Vakuum, auf die eingestellte Substrattemperatur T_S mit dem Heizlaser erhitzt. Nach Erreichen der Substrattemperatur erfolgt die Vorablation zur Reinigung der Targets. Dabei wird die Substratblende geschlossen.

Um Ausfällungen auf der Probenoberfläche zu vermeiden, erfolgt die Ablation auf polierten Flächen des Targets. Während der Vorablation wird der Sauerstoffpartialdruck eingestellt. So kann das Aussehen der Plasmakeule eingeschätzt werden. Ein optimales Ausrichten der Plasmakeule zum Substrat erfolgt durch das Verfahren des Targetmanipulators in der Höhe. Die Deposition der YBCO-Schicht erfolgt dann bei geöffneter Substratblende. Nach dem Aufwachsen erfolgt das Überführen des tetragonal gewachsenen YBCOs in die orthorombische Phase. Die PLD-Kammer wird von ihrer Vor- und Turbopumpe isoliert und die Kammer wird mit Sauerstoff auf 450 mbar geflutet. Danach erfolgt das langsame Abkühlen der Probe mit 2°C pro Minute.

Nomenklatur

Während dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Proben hergestellt. Zur Orientierung wurde eine bestimmte Probenbezeichnung gewählt. Die verwendete Nomenklatur für die Proben wurde nach folgender Methode erstellt: Zuerst wird das Substratmaterial genannt. Falls es sich bei dem Substrat um einen Bikristall handelt, wird das Kürzel „Bi“ an den Anfang gesetzt. Danach werden die Schichten genannt, nach der Reihenfolge des Aufwachsens. Die nachfolgenden Nummern geben das Jahr der Herstellung an und um die wievielte Probe mit dieser Materialkombination es sich handelt. Beispielsweise ist die Probe STO-Yb-Au-20-1 eine YBCO-Au-Schicht auf einem STO-Substrat. Diese Probe wurde 2020 hergestellt und ist die erste mit dieser Material-Kombination. Für die Herstellung der komplexeren Schichtsysteme werden für die leichtere Lesbarkeit die in Tabelle 3.3 definierten Kürzel verwendet.

Tabelle 3.3: Genutzte Materialien und ihre Kürzel für die Nomenklatur der hergestellten Proben.

Bikristall	STO	LAO	SAO	SCAO	YBCO	Au
Bi	St	La	Sa	Sc	Yb	Au

Kapitel 4

Opferschichten für freitragende Perowskit-Membranen

In diesem Kapitel wird die neuartige Methode zur Herstellung freitragender Perowskit-Membranen vorgestellt. Hierzu werden die genutzten Opferschichtmaterialien vorgestellt und das Vorgehen bei einem Transfer der freitragenden Membran erklärt. Dafür wird zuerst ein Überblick über die Materialengruppe $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ gegeben. Dann wird speziell auf die Materialien SrAl_2O_6 (SAO) und $\text{Sr}_2\text{CaAl}_2\text{O}_6$ (SCAO) eingegangen. SAO und SCAO sind die in dieser Arbeit genutzten Opferschichten. Im zweiten Teil des Kapitels wird ein Überblick über die Transfermethoden von freitragenden Membranen gegeben. Am Ende wird über den Stand der Wissenschaft zur Realisierung freitragender YBCO-Membranen informiert.

Das Material SrTiO_3 gehört zu den Perowskiten. Diese Materialgruppe hat die charakteristische Kristallstruktur ABO_3 . Wobei AB unterschiedliche Metalle sind. Die Sauerstoff-Ionen sind Oktaeder-artig um die Metallkationen angeordnet. Die physikalischen Eigenschaften von Perowskiten sind stark abhängig von ihrer Kristallstruktur. Die Kristallstruktur ist symmetrisch. Wird diese Kristallstruktur durch Störung verändert, so führt dies zu neuen physikalischen Eigenschaften des Perowskits wie beispielsweise magnetische Anisotropie in ferromagnetischen komplexen Oxiden [29, 48–52].

Diese neuartigen Zustände sind Motivation, diese oxidischen Perowskite und ihre Kristallstruktur durch Dehnen und Stauchen zu verändern.

Die Herstellung von Perowskit-Schichten verlangt das epitaktische Aufwachsen der Schicht auf einem angepassten Substrat. Dadurch ist die Möglichkeit der Manipulation der Perowskit-Schicht durch das Substrat limitiert. Aus diesem Grund wird daran geforscht, Perowskit-Membranen von ihrem Substrat abzulösen und sie auf andere Substrate zu transferieren. Durch die starke Bindung zwischen dem Substrat und den oxidischen Perowskit-Schichten sind Methoden wie die Exfoliation von Graphen nicht möglich [53, 54]. Versuche wie das Entfernen des mm-dicken Substrats durch Ätzen oder Polieren sind aufwendig und schwer zu kontrollieren [55–58].

Die Entwicklung der Materialengruppe $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ eröffnete die Möglichkeit der Herstellung freitragender Perowskit-Membranen und ihrem Transfer auf ein anderes Substrat. Dabei wird ausgenutzt, dass die Materialengruppe eine sehr gute kristalline und chemische Vereinbarkeit mit den Perowskit-Oxiden besitzt und wasserlöslich ist [59]. In der ersten publizierten Herstellung einer freitragenden STO-Membran wird die Neuerung dieser Opferschichten als „universal sacrificial layer and etchant combination, which

can be applied to virtually all perovskites and their heterostructures“ beschrieben [29]. Mit der Nutzung dieser wasserlöslichen Opferschichten ist es möglich, epitaktisch gewachsene Perowskit-Oxide als freitragende Membran von ihrem Substrat abzulösen. Die freitragende Membran kann auf jedes Material transferiert werden. Mit dieser Methode war es möglich, freitragende Perowskit-Oxid-Membranen gezielt aufeinander zu stapeln. Somit konnten Grenzflächen hergestellt werden, die durch bisherige Methoden nicht realisierbar waren [60]. Die Gitteranpassung zwischen der Opferschicht und der abzulösenden Membran ist ein wichtiger Faktor, um ein Zerreißen der Membran zu verhindern. Durch das kontrollierte Verändern des Anteils von Ca, Sr und Ba kann die Gitterstruktur über den Bereich von 3,819 Å bis 4,124 Å variiert werden. Die Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht der Opferschichtmaterialien und ihrer Gitterstruktur. In dieser Arbeit wurden die Materialien $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und $\text{Sr}_2\text{CaAl}_2\text{O}_6$ verwendet.

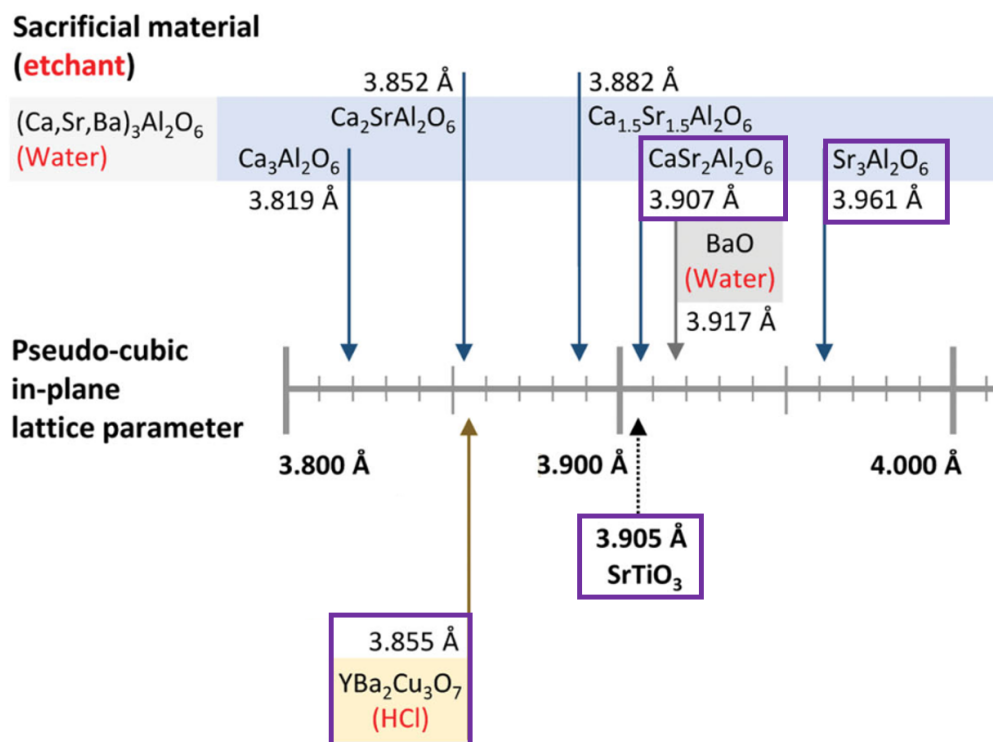


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von Opferschichten und ihren kompatiblen Perowskit-Oxiden. In grau und mit blauen Pfeilen markiert ist die Materialengruppe $(\text{Ca,Sr,Ba})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und ihre Gitterkonstante in Abhängigkeit der Dotierung mit Ca,Sr,Ba. Die zugehörigen Ätzmittel sind in rot markiert. Die so herstellbaren freitragenden Oxid-Perowskit-Membranen sind in der unteren Hälfte des Diagramms eingetragen. Die verwendeten Materialien sind lila hervorgehoben. Entnommen und angepasst aus [61]

Die Materialien $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO) und $\text{Sr}_2\text{CaAl}_2\text{O}_6$ (SCAO)

SAO besitzt eine komplexe kubische Einheitszelle, welche aus 264 Atomen besteht (vgl. Abbildung 4.2 (a)).

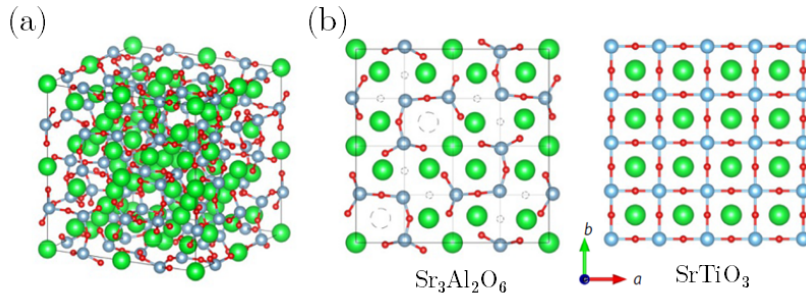


Abbildung 4.2: Gitterstruktur von SAO. (a) zeigt die Einheitszelle von SAO. Die Strontium-Atome sind in grün, die Aluminium-Atome in grau und die Sauerstoff-Atome in rot dargestellt. (b) Vergleich der Einheitszelle von SAO mit einer vierfachen Einheitszelle von STO. Dargestellt ist ein Durchschnitt in der a-b-Ebene der Kristalle. Entnommen [29]

Die Gitterkonstante hat einen Wert von $a_{\text{SAO}} = 1,5844 \text{ nm}$ und passt somit überein mit vier Einheitszellen von STO, $4 \cdot a_{\text{STO}} = 1,5620 \text{ nm}$. Das entspricht einer prozentualen Gitterabweichung von $M_F = 1,41\%$. Die gute kristalline Übereinstimmung des SAO- und des STO-Gitters in der a-b-Gitterebene ist in Abbildung 4.2 (b) gezeigt. Abbildung 4.3 (a) zeigt 2θ -Messungen einer SAO-STO-Schicht.

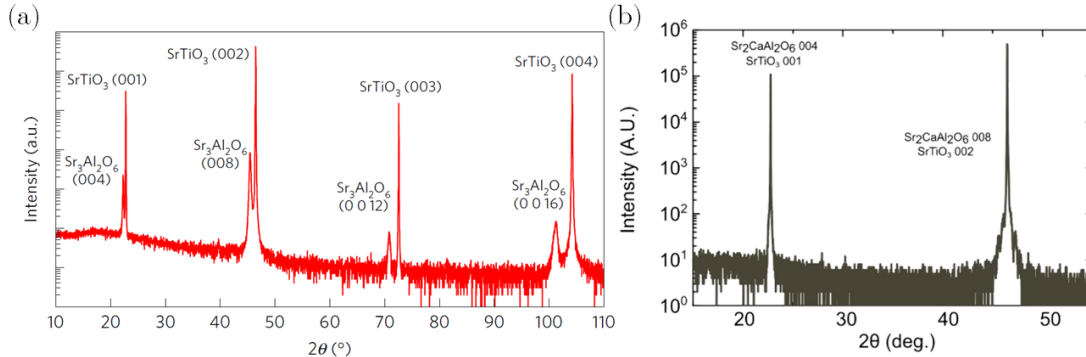


Abbildung 4.3: Vergleich der 2θ -Messungen einer (a) SAO-STO-Schicht und (b) einer SCAO-STO-Schicht auf STO-Substrat. Durch die verbesserte Gitteranpassung ist der SCAO-Peak nicht von dem STO-Substrat-Peak unterscheidbar. Entnommen aus [29, 62]

Die Materialien-Peaks zeigen ein epitaktisch orientiertes und monokristallines Aufwachsen der SAO-Schicht auf dem STO-Substrat. Die Gitteranpassung von SAO zu STO kann durch das Einbringen von Ca optimiert werden. Die Gitterkonstante von SCAO ist $a_{\text{SCAO}} = 1,5629 \text{ nm}$. Die prozentuale Gitterabweichung von SCAO zu STO beträgt

$M_F = 0,06\%$. Diese Anpassung führt dazu, dass in der 2θ -Messung der SCAO-STO-Schicht auf einem STO-Substrat (vgl. Abbildung 4.3 (b)) die SCAO-Peaks nicht von dem STO-Substrat-Peak auflösbar sind.

4.1 Ätzen der Opferschicht und Transfer der freitragenden Membran

Das Ziel des Transfers ist es, die Membran ohne Rissbildung und Kontamination zu transferieren. Die zu transferierenden keramischen Oxide besitzen selbst als dünne Schicht spröde Eigenschaften [62, 63]. Die Herstellung und der Transfer der freitragenden Membran auf das neue Substrat wird im Folgenden beschrieben. Abbildung 4.4 zeigt das Vorgehen.

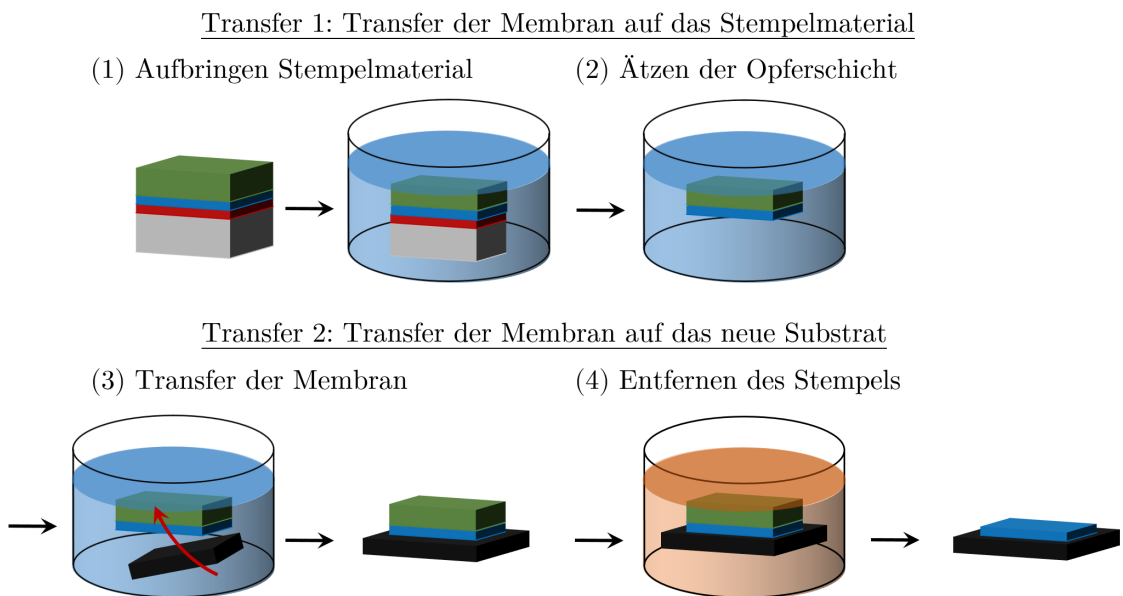


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Prozessschritte zum Transfer einer Membran: Die Probe besteht aus einem Substrat (grau) einer Opferschicht (rot), der zu transferierenden Schicht (blau) und einem Stempelmaterial (grün). Es wird zwischen Transfer1 und Transfer2 unterschieden. Transfer1 beschreibt den Transfer der Membran auf das Stempelmaterial und besteht aus Schritt 1 und 2. Schritt 1 beinhaltet das Aufbringen der Schutzschicht auf die Probe. In Schritt 2 wird die Probe in Kontakt mit dem Ätzmittel der Opferschicht gebracht. Die Opferschicht wird aufgelöst und die Membran auf das Stempelmaterial transferiert. Der Transfer2 ist der Transfer der Membran von dem Stempelmaterial auf das neue Substrat. Dafür werden Schritt 3 und 4 angewendet. Die Membran wird in Schritt 3 auf das neue Substrat (schwarz) aufgebracht. In Schritt 4 erfolgt das Entfernen des Stempelmateriale und den Transfer der Membran auf das neue Substrat

4.2 Stand der Wissenschaft zur Realisierung freitragender YBCO-Membranen

Der Transfer der Membran auf das neue Substrat mit einem Stempelmaterial beinhaltet zwei Transferschritte, welche in dieser Arbeit als Transfer1 und Transfer2 bezeichnet werden. Transfer1 beschreibt das Ablösen der Membran von seinem Substrat und den Transfer auf das Stempelmaterial. Dafür wird zuerst ein Stempelmaterial auf die komplette Probenoberfläche aufgebracht (vgl. Abbildung 4.4 (1)). Hierfür werden oft Polymermaterialien genutzt. Diese besitzen eine hohe Flexibilität, mechanische Festigkeit, eine gute Adhäsion und sollen damit die freitragende Membran stabilisieren. Dadurch soll die Bildung von Falten und Rissen minimiert werden [64, 65].

Ein oft genutztes Polymer ist das Material Polymethylmethacrylat (PMMA). PMMA kann mit der Lackschleuder kontrolliert auf die Probe aufgebracht werden. Ein weiteres gebräuchliches Material ist Polydimethylsiloxan (PDMS). Zur Herstellung eines PDMS-Stempels wird das Silikonelastomer mit einem Härter versetzt und ausgebacken. Dadurch können Stempel mit mehreren mm dicke hergestellt und verwendet werden. Eine weitere Methode ist das Aufbringen von silikonbeschichtetem Polyethylen-Terephthalat (PET¹ [29]) Durch das Ätzen der Opferschicht wird die Membran von seinem Substrat abgelöst und auf das Stempelmaterial transferiert (vgl. Abbildung 4.4 (2)).

Im folgenden Transfer2 wird die Membran auf das neue Substrat transferiert (vgl. Abbildung 4.4 (3)). Dabei ist eine gute Adhäsion zwischen der Membran und dem neuen Substrat wichtig. Bei dem Aufbringen der Membran gibt es verschiedene technische Ansätze. Entweder wird das neue Substrat unter die freitragende Membran positioniert und aus dem Ätzmittel hochgehoben. Dabei verbleibt die Membran auf dem neuen Substrat. Statt des Hochhebens des Substrats, kann ein Transfer auch durch das Verdampfen des Ätzmittels erfolgen. Dafür wird das neue Substrat unter die freitragende Membran in dem Ätzmittel positioniert. Durch das Verdampfen „trocknet“ die Membran auf dem neuen Substrat ein. Diese Transfermethode beinhaltet weniger mechanische Beanspruchung der Membran. Die Positionierung ist jedoch schwer kontrollierbar. Im letzten Schritt erfolgt das Entfernen des Stempels von der auf dem neuen Substrat sich befindenden Membran (vgl. Abbildung 4.4 (4)). Das Entfernen von PMMA erfolgt mit Aceton. Dabei kann es jedoch zum Verbleib von Rückständen und Schädigung der Membran kommen [66] [67]. PDMS wird durch Erhitzen und Abziehen des PDMS-Stempels von der Probenoberfläche entfernt. Dieses Vorgehen kann jedoch zu Rissbildung und Zerreißen der Membran führen [68–70].

4.2 Stand der Wissenschaft zur Realisierung freitragender YBCO-Membranen

Stand August 2023 existieren zwei Publikationen zur Realisierung freitragender YBCO-Membranen. 2019 gelang der Gruppe von H. Hwang² der erste und bisher einzige Transfer von YBCO auf einen Silizium-Wafer [30]. Juli 2023 zeigte die Gruppe von X. Yin³ den Transfer von YBCO auf PDMS [71].

¹erhältlich als Handyschirmschutzfolie

²Stanford University

³Shanghai University

4.2.1 Arbeit der Hwang-Gruppe

Zum Schutz während des Transfers wurde die YBCO-Schicht in Schutzschichten eingekapselt. In Abbildung 4.5 werden die Gitterstrukturen der verwendeten Materialien gezeigt.

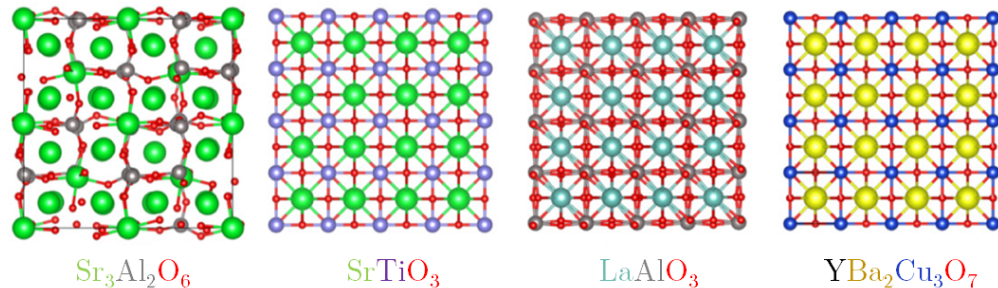


Abbildung 4.5: Vergleich der Einheitszellen von SAO mit 4 x 4 Einheitszellen von STO, LAO und YBCO. Gezeigt ist der Durchschnitt der a-b-Kristallebene. Entnommen und angepasst aus [30]

Auf ein STO-Substrat wurde in-situ eine 24 nm dicke SAO-Schicht aufgewachsen. Danach folgte die Deposition von 3 Einheitszellen STO (entspricht einer Dicke von 1,18 nm), 27 Einheitszellen LAO (entspricht einer Dicke von 10,32 nm) und 75 nm YBCO, sowie einer weiteren LAO-Schicht (gleiche Dicke wie darunter liegende). Das STO soll als Zwischenschicht die Gitteranpassung zwischen dem SAO und dem LAO und YBCO verbessern. Die obere LAO-Schicht ist bei gleichen Parametern wie das YBCO aufgewachsen für die thermodynamische Stabilisierung des YBCOs. Abbildung 4.6 zeigt schematisch den Transfer.

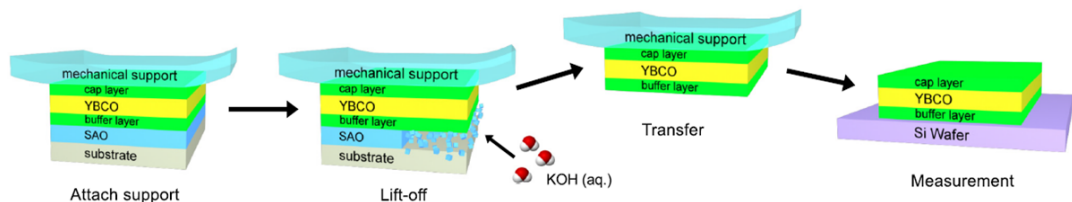


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Transfers der YBCO-Membran. Adaptiert aus [30]

Auf die Probe wurde eine 100 µm dicke Schicht Polypropylencarbonate (PPC) zur besseren Adhäsion aufgebracht. Auf die Oberfläche wurde dann ein 2 mm dicker PDMS-Stempel befestigt. Das SAO wird innerhalb eines Tages aufgelöst. Zum Schutz des YBCOs erfolgt das Ätzen nicht in DI-Wasser, sondern in KOH-Lauge mit einem pH-Wert von 12⁴ [72, 73]. Abbildung 4.7 (a) zeigt die transferierte Membran auf dem PDMS-Stempel. Durch das Ablösen und Transferieren kommt es zu Rissbildungen innerhalb

⁴SAO ist amphoter und kann deswegen mit alkalischen Laugen und Säuren als auch neutralen Lösungen geätzt werden

4.2 Stand der Wissenschaft zur Realisierung freitragender YBCO-Membranen

der Membran. Die Probe wird auf einen Si-Wafer positioniert und der PDMS-Stempel mit Adhäsions-Folie abgezogen. Danach wird die PPC-Schicht mit Erhitzen der Probe auf 250 °C in Sauerstoffatmosphäre entfernt. Es werden keine Angaben zu der Größe der auf den Si-Wafer transferierten Membran gemacht. Abbildung 4.7 (b) zeigt die elektrische Kontaktierung der Membran zur Widerstands-Messung. Das Bild legt aber die Vermutung nahe, dass die Membran durch den Transfer gerissen ist und nicht mehr die Größenordnung Millimeter aufweist.

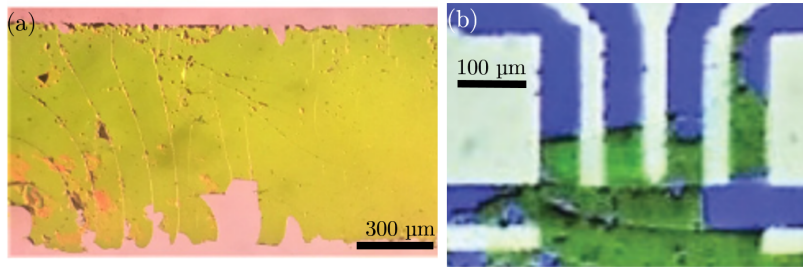


Abbildung 4.7: Aufnahmen der transferierten YBCO-Membranen. (a) eine YBCO-Membran (gelblich) auf einem PDMS-PPC-Stempel (lachsfarben). (b) eine auf einen Si-Wafer (lila) transferierte YBCO-Membran (grünlich). Die elektrische Kontaktierung erfolgt mit Gold (helle Strukturen). Adaptiert aus [30]

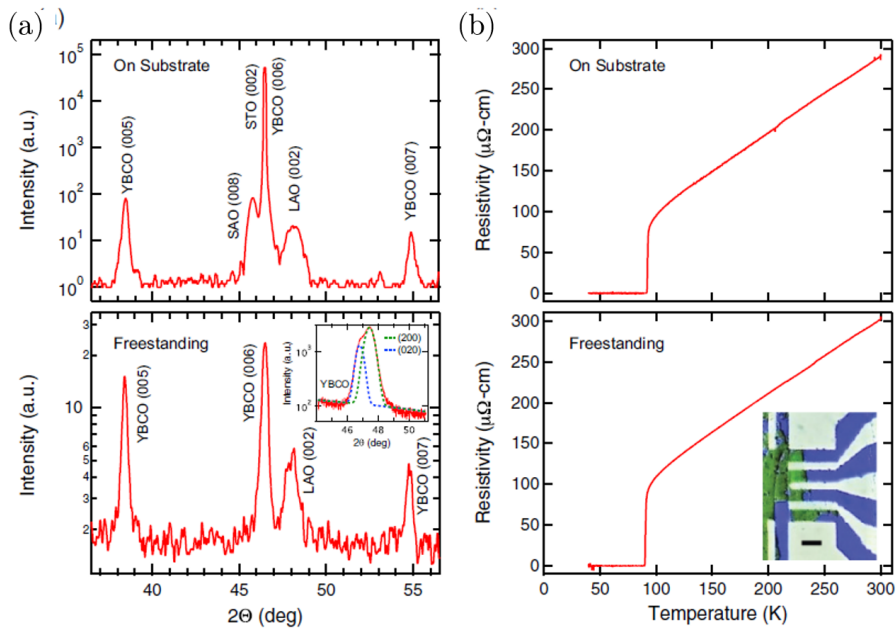


Abbildung 4.8: (a) 2θ -Messungen der YBCO-Schicht auf dem Substrat und nach dem Ablösen. (b) T_c -Messungen vor und nach dem Ablösen. Entnommen aus [30]

Abbildung 4.8 zeigt den Vergleich der XRD-Messungen und T_c -Messungen (b)) vor und nach dem Transfer. Der Vergleich der Messungen zeigt keine Veränderung der kristallinen Eigenschaft des YBCOs durch den Transfer. Aus der Publikation wird jedoch nicht ersichtlich, welcher Zustand der YBCO-Schicht mit „freestanding“ bezeichnet wird. Durch fehlende Substratpeaks in Abbildung 4.8 (a) liegt die Vermutung nahe, dass sich die YBCO-Membran auf dem PDMS-Stempel befindet. In Abbildung 4.8 (b) wird die resistive T_c -Messung vor und nach dem Transfer gezeigt. Das eingefügte Bild zeigt die mit Gold kontaktierte YBCO-Membran auf einem Si-Wafer.

4.2.2 Arbeit der Yin-Gruppe

Die Gruppe von X. Yin zeigt in ihrer Publikation den Transfer einer YBCO-Membran auf 0,5 mm dickes PDMS [71]. In dieser Arbeit wird eine andere Methode zum Schutz des YBCOs während des Auflösens der Opferschicht und des Transfers behandelt als bei der Publikation der Hwang-Gruppe. Auf einem LAO-Substrat wird in-situ eine 55 nm dicke SAO-Schicht und 280 nm dicke YBCO-Schicht aufgewachsen. Ein PDMS-Stempel mit 0,5 mm Dicke wird aufgebracht. Die Probe wird für vier Tage in NaOH mit einem pH-Wert von 13 geätzt und die YBCO-Schicht auf den PDMS-Stempel transferiert. Es wird erklärt, dass das YBCO durch das NaOH anfänglich geätzt wird und sich dann eine passivierte Schicht bildet. Diese Schicht schützt das YBCO vor weiterer Degradierung. Es werden aber keine Angaben zur effektiven Dicke des nicht degradierten YBCOs nach dem Transfer gegeben. Durch diesen Selbstschutz des YBCOs ist ein Einkapseln der YBCO-Schicht in einer Heterostruktur nicht nötig. Somit entfällt auch die Herausforderung der Gitterfehlpassung und die daraus resultierende Grenzflächenspannung innerhalb der Sandwich-Membran. In Abbildung 4.9 (a) ist die T_c -Messung der YBCO-Membran vor und nach dem Transfer gezeigt.

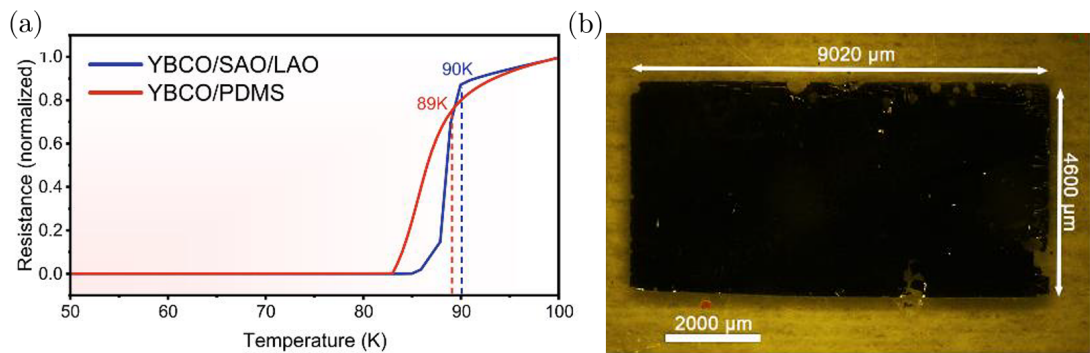


Abbildung 4.9: (a) Vergleich der T_c -Messung vor und nach dem Transfer der YBCO-Schicht auf den PDMS-Stempel und (b) Aufnahme der YBCO-Membran auf dem PDMS-Stempel. Entnommen aus [71]

Die YBCO-Schicht zeigt laut Autoren keine Degradierung durch den Transfer. Die auf das PDMS transferierte YBCO-Membran ist in Abbildung 4.9 (b) gezeigt und besitzt eine Größe von 4 x 9 mm

Kapitel 5

Optimierung des PLD-Aufbaus

Das Aufwachsen epitaktischer Schichten mit PLD ist ein komplexer Prozess. Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 2 beschrieben. Die Art wie eine dünne Schicht aufwächst, ist für jedes Material und jede Schichtkomposition unterschiedlich. Durch die Wahl des Targets und der Parameter. Substrattemperatur T_S , Laserenergiedichte am Target ϵ_L , die Partialdrücke (mit und ohne Sauerstoff) und der Abstand zwischen Substrat und Target ΔZ_{S-T} beeinflussen die Art des Wachstums. Für die Herstellung reproduzierbarer und optimierter Schichten ist es deshalb essentiell, diese Parameter kontrolliert einstellen zu können.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, das epitaktische Wachstum komplexer Schichtkompositionen in der PLD-Anlage zu realisieren. Es stellte sich heraus, dass die genutzte PLD-Anlage apparative Optimierungen benötigte, um ein reproduzierbares Aufwachsen der Schichten zu ermöglichen. Diese vorgenommenen apparativen Verbesserungen werden in diesem Kapitel beschrieben. Zuerst wird ein allgemeiner Überblick über das UHV-Dünnschicht-Depositions-System und die PLD-Anlage und der Aufbau der einzelnen Komponenten gegeben. Danach wird gezeigt, wie die Substrattemperaturbestimmung optimiert wurde. Die Energiedichte am Target wurde charakterisiert. Und schließlich wird die apparative Verbesserung des RHEED-Messsystems gezeigt und dessen optimierte Kalibrierung.

5.1 Das Ultrahochvakuum-Dünnschicht-Depositions-System (UHV-System)

Das UHV-System besteht aus vier Prozesskammern, die sternförmig um eine Handlerkammer angeordnet sind (vgl. Abbildung 5.1). Durch zwei Schleusenkammern können Proben in das System eingeschleust werden. Durch die zentrale Handlerkammer können Proben zwischen verschiedenen Prozesskammern im UHV transferiert werden, sodass in-situ mehrere Prozesse durchgeführt werden können. Jede Kammer ist mit einer Vorpumpe und Turbopumpe ausgestattet. Durch das durchgehende Abpumpen wird der Druck der Kammern konstant in einem Wertebereich von 10^{-8} mbar gehalten. Die Steuerung aller Bauteile und Prozesse läuft über eine Visualisierungssoftware¹. Das System wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Christoph Back mit der Firma Pink entwickelt und aufgebaut [74].

¹Visu

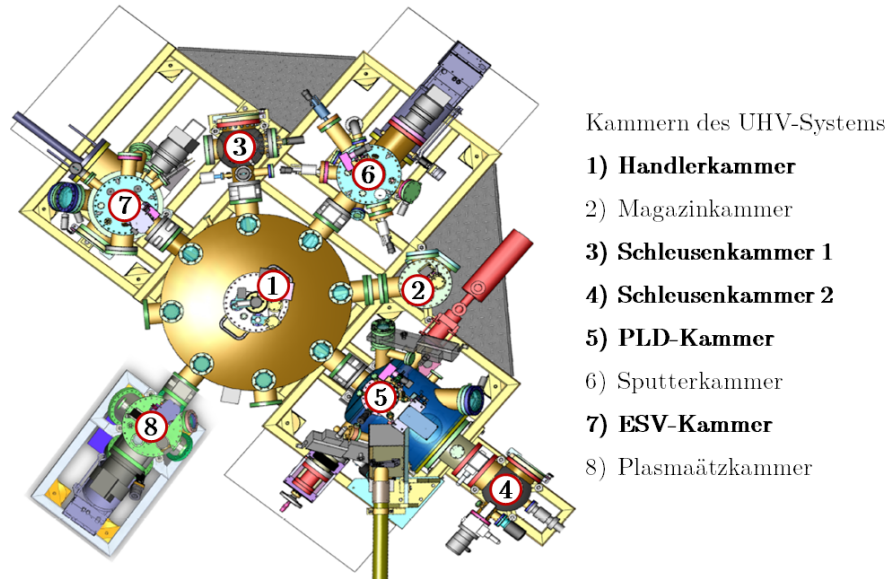


Abbildung 5.1: Schematische Zeichnung des UHV-Systems, entnommen und angepasst aus [75]. Die Namen der in dieser Arbeit verwendeten Kammern sind in der Legende hervorgehoben.

In dieser Arbeit wurden fünf Kammern des UHV-Systems genutzt. Abbildung 5.2 zeigt beispielhaft, wie das Aufwachsen einer YBCO-Au-Schicht auf einem STO-Substrat in-situ in dem UHV-System erfolgt. Durch die Schleusenkammer 2 (vgl. Abbildung 5.1 Kammer 4) wird die Probe direkt in die PLD-Kammer des UHV-Systems eingeschleust. Mit einer Transferstange wird die Probe manuell in die PLD-Kammer eingeschleust (vgl. Abbildung 5.2 (a) und Abbildung 5.1 Kammer 5). Abbildung 5.2 (b) zeigt das Aufwachsen der YBCO Schicht. Der Ablationslaser wird über das Targetmaterial gerastert und führt zu einem Verdampfen des Materials. Dabei bildet sich die Plasmakeule. Für das Aufbringen einer Gold-Schicht, wird die Probe mit einem Robotorarm (vgl. Abbildung 5.2 (c)) über die Handlerkammer (vgl. Abbildung 5.1 Kammer 1) in die ESV-Kammer (vgl. Abbildung 5.1 Kammer 7) transferiert. In der ESV-Kammer wird eine definierte Gold-Schicht auf die Probe aufgedampft (vgl. Abbildung 5.2 (d)). Ein Ausschleusen der Probe erfolgt dann durch die Schleusenkammer 1 (vgl. Abbildung 5.1 Kammer 3).

5.1 Das Ultrahochvakuum-Dünnschicht-Depositions-System (UHV-System)

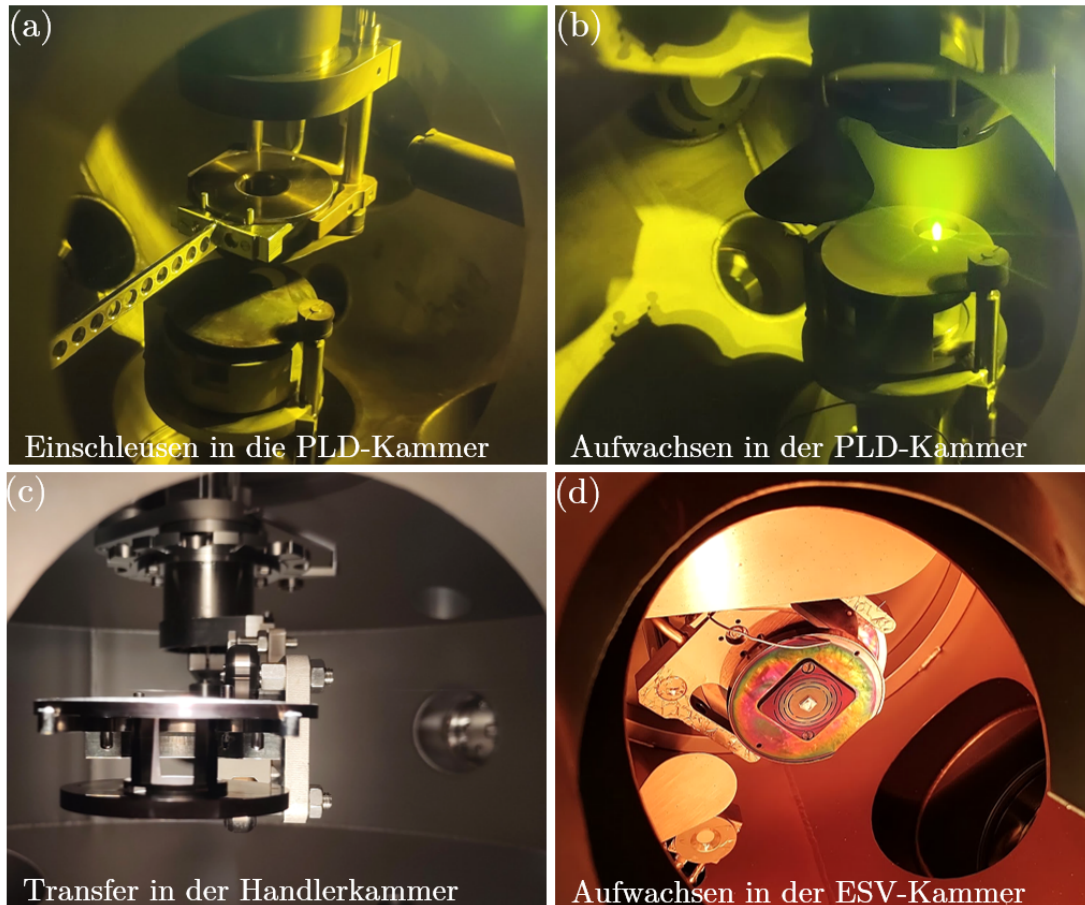


Abbildung 5.2: Herstellung einer YBCO-Au-Probe in dem UHV-System. (a) Einschleusen der Probe in die PLD-Kammer. (b) Erzeugung der Plasmakeule mit dem Ablationslaser in der PLD-Kammer. (c) Transfer der Probe durch die Handlerkammer. (d) Aufdampfen der Goldschicht in der ESV-Kammer

5.2 Das PLD-System

Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Aufbau des genutzten PLD-Systems.

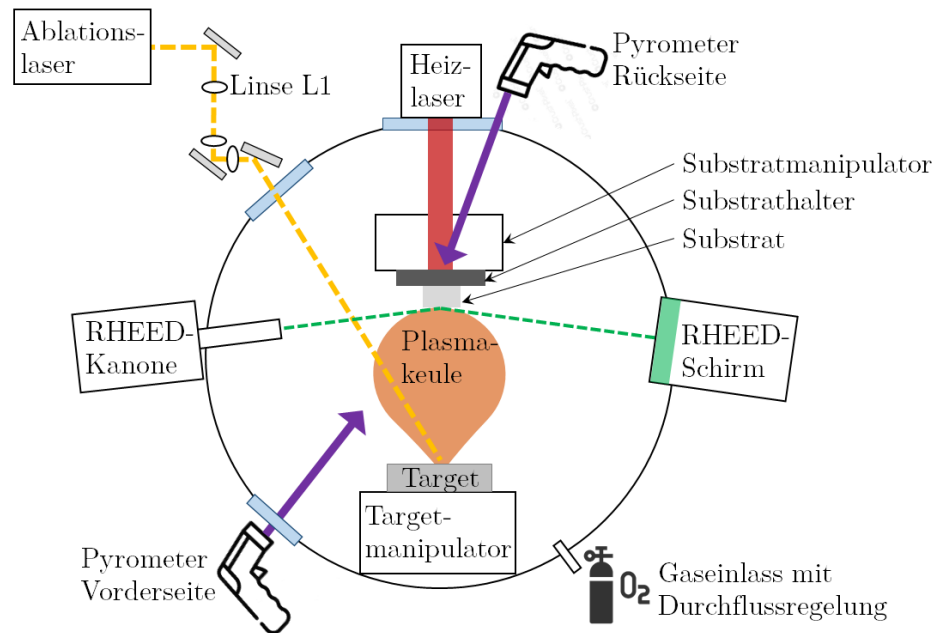


Abbildung 5.3: Schematische Zeichnung des PLD Aufbaus. Das Rückseitenpyrometer wurde nachträglich während dieser Arbeit in das System integriert

Das PLD-System besteht aus einer Vakuumkammer, in der durch Gaseinlass und Vakuumpumpen ein Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden kann. Ein Heizlaser erhitzt die Probe auf die Substrattemperatur T_S , die Temperaturmessung erfolgt optisch über Pyrometer. Das Substrat und das Target sind jeweils auf Manipulatoren aufgebracht, welche rotierbar und in der Höhe verstellbar sind. Der Ablationslaser wird durch ein Linsensystem auf das Target fokussiert und verdampft das Targetmaterial in eine Plasmakeule. Das Aufwachsen der dünnen Schicht kann durch ein RHEED-Messsystem analysiert werden. Im Folgenden werden die einzelnen Bestandteile des PLD-Systems vorgestellt.

Gassystem

Das epitaktische Wachstum von Oxiden, wie von YBCO oder SAO, benötigt das Vorhandensein von Sauerstoffatomen während des Aufwachsens der dünnen Schichten. Der Prozessdruck beeinflusst die Form und die Expansion der Plasmakeule. Der Sauerstoffpartialdruck wird durch das Zusammenspiel der zuströmenden Gasmenge und der Pumpleistung eingestellt. Mit den zwei eingebauten Massendurchflussreglern kann die Zuflussrate des Sauerstoffs in einem Wertebereich von 1 – 500 sccm eingestellt werden. Ohne Sauerstoffzufuhr und voller Pumpleistung der Vor- und Turbopumpe beträgt der Basisdruck der Kammer 10^{-7} mbar. Durch ein indirektes Abpumpen der Kammer über

einen Bypass werden die Prozessdrücke bis zu 1 mbar eingestellt. Ist die PLD-Kammer von den Pumpen isoliert, so ist ein Fluten der Kammer bis zu 1 bar möglich.

Ablationslaser

Der genutzte Ablationslaser² wird mit einem KrF-Lasergasgemisch betrieben. Die Laserpulse, mit einer Pulsdauer von 20 ns, besitzen eine Wellenlänge von 248 nm. Die Pulsfrequenz ist in einem Bereich von 1 – 100 Hz einstellbar. Abbildung 5.4 zeigt die Anordnung der optischen Bauelemente zur Einstellung des Ablationslaserstrahls.

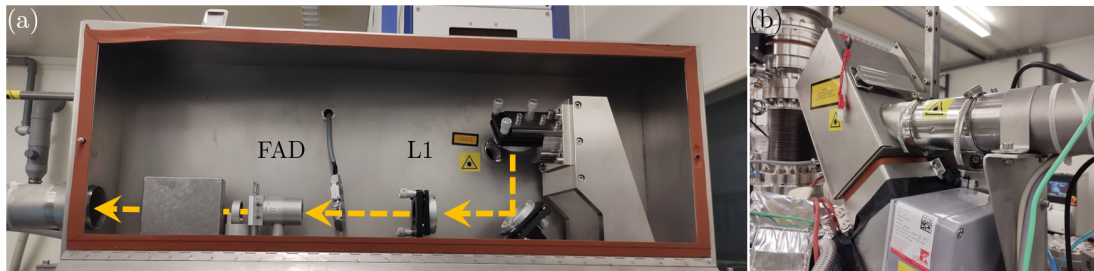


Abbildung 5.4: Strahlengang des Ablationslasers. (a) Anordnung der optischen Bauelemente FAD und L1 zur Einstellung des Strahlprofils. (b) Eintritt des Lasers in den Zwei-Achsen-Spiegel-Scanner

Mit der Sammellinse L1 wird die Fläche des fokussierten Laserstrahls auf dem Target eingestellt. Die Rechteckblende FAD schneidet den Außenbereich des Laserstrahls ab. Dabei werden inhomogene Randbereiche des Laserstrahls abgeschnitten und somit das Strahlprofil homogenisiert. Die genaue Positionierung der Bauelemente erfolgt anhand einer Längenskala entlang des Strahlengangs³. Danach durchläuft der Laserstrahl einen Zwei-Achsen-Spiegel-Scanner und das Laserfenster in die PLD-Kammer. Dieser motorisierte Spiegel ermöglicht die Steuerung des schrittweise Abrasterns des Targets mit dem fokussierten Laserstrahl. Die Energiedichte ϵ_L kann entweder durch das Einstellen der Laserenergie oder durch die von einem Puls belichtete Ablationsfläche auf dem Target variiert werden. Die Laserenergie ist stark abhängig von der Qualität des Lasergases. Das Lasergas besitzt eine Standzeit von etwa zwei Wochen. Danach nimmt die Laserenergie ab. Durch interne Regelung wird die Hochspannung schrittweise erhöht, um die Laserleistung erreichen zu können. Wird ein Wert von 30 kV erreicht, so ist eine weitere Nachregelung der Laserleistung nicht mehr möglich. Das Lasergas muss wieder ausgewechselt werden.

Target und Targetmanipulator

Die verwendeten Targets sind entweder gesintert oder sind Kristalle, welche die gleiche Stöchiometrie besitzen wie der herzustellende Film. Die Targets werden mit Leitsilber auf

²Excimerlaser ThinFilmStar der Firma TUILASER

³Der genaue Aufbau und Funktion der optischen Elemente findet sich in [76] S. 31

die Targethalter aufgeklebt. Die Targethalter werden in das Targetkarusell eingesetzt, welches bis zu vier Targets mit 1 Zoll Durchmesser und 0,25 Zoll Dicke, gleichzeitig aufnehmen kann (vgl. Abbildung 5.5).

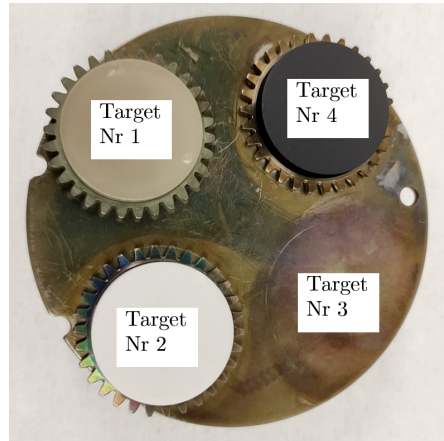


Abbildung 5.5: Das Targetkarusell mit drei Targets (1-STO, 2-LAO und 4-YBCO) in ihren Targethaltern

Das Einschleusen des Targetkarusells erfolgt durch die Schleusenkammer 2 in die PLD-Kammer. In der PLD-Kammer wird das Targetkarusell in den Targetmanipulator eingesetzt. Der Targetmanipulator ist in einem Bereich von 70 mm in der Höhe verfahrbar. Für das Ein- und Ausschleusen des Targets, wird die Höhe so eingestellt, dass die Transferstange das Targetkarusell greifen kann. Während der Ablation wird die Targethöhe derart eingestellt, dass sich das Substrat im niederenergetischen Bereich, also am Rand, der Plasmakammer befindet. Das Targetkarusell kann um 360° rotiert werden, sodass die Targets einzeln in den Strahl des Ablationslasers gefahren werden können. Zur Vermeidung von Laserdroplets, erfolgt die Ablation an polierten Stellen (vgl. Kapitel 2). Der Targethalter wird so rotiert, dass der Ablationslaser für jeden neuen Beschichtungsprozess auf eine polierte Stelle trifft. Hierbei greift ein Zahnradenelement im Targetmanipulator in die Zahnradumrandung der Targethalter und rotiert diese um ca. 90° . Sind mehrere Targets eingeschleust und werden mehrere Schichten aufgewachsen, so werden die Targets durch eine Targetblende vor Fremdverschmutzungen geschützt. Die Targetblende befindet sich am Targetmanipulator und besitzt eine 1 Zoll Öffnung, welches jeweils ein Target freiliegend lässt. Wurde ein Target so oft genutzt, dass keine frische Fläche für eine Ablation mehr da ist, so wird das Target ausgeschleust. Das Polieren des Targets erfolgt mit aufsteigender Körnung, beginnend bei 400-800-1200-3000, mit Schmirgelpapier⁴.

⁴Waterproof Siliciumcarbid von der Firma Starcke

Substrat und Substratmanipulator

Über dem Target befindet sich das Substrat. Die Standardgrößen für Substrate sind $10 \times 10 \text{ mm}^2$ und $5 \times 5 \text{ mm}^2$ mit einer Dicke von 1 mm und 0,5 mm. Der Aufbau ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

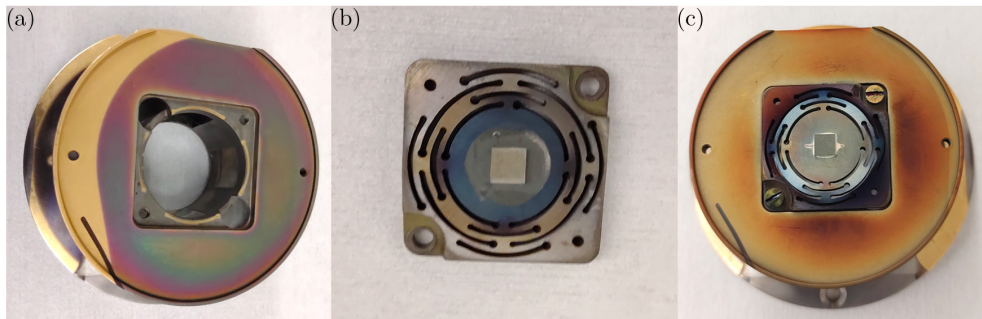


Abbildung 5.6: (a) Substrathalter, (b) ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ STO-Substrat, welches mit Leitsilber auf den Inconel-Substrathalter aufgeklebt ist. (c) Das Substrat auf dem Inconel-Substrathalter in dem Substrathalter

Das Substrat ist mit Leitsilber auf einen Inconel-Substrathalter⁵ aufgeklebt (vgl. Abbildung 5.6 (b)). Der Inconel-Substrathalter wird mit Titanschrauben in den Substrathalter befestigt (vgl. Abbildung 5.6 (c)). Der Substratträger hat eine Öffnung, sodass der Heizlaser auf die Rückseite des Inconel-Halters strahlt und diesen erhitzt. Das Substrat ist durch die Leitsilberpaste thermisch an den Inconel-Substrathalter angekoppelt, und wird somit indirekt erhitzt. Der Substrathalter wird in der PLD-Kammer in die Halterung des Substratmanipulators eingesetzt. Eine Substratblende am Substratmanipulator schützt die Substratoberfläche vor ungewollten Beschichtungen während der Vorablationen zur Reinigung der Targets. Der Substratmanipulator ist in der Höhe so verstellbar, dass der Abstand zwischen Target und Substrat ΔZ einen Wertebereich von 50–100 mm abdeckt. Für das Ein- und Ausschleußen ist der Substratmanipulator 360° rotierbar. Während der Ablation ist die Substrathöhe durch die Position des RHEED-Elektronenstrahls auf der Substratoberfläche vorgegeben.

Heizlaser und Vorderseitenpyrometer

Das Aufheizen der Substrate auf die Substrattemperatur T_S erfolgt durch einen Heizlaser. Der Heizlaser⁶ ist ein Hochleistungs-Diodenlaser mit faseroptisch geführtem Laserstrahl. Seine Wellenlänge beträgt 806,86 nm. Der Lichtwellenleiter ist am oberen Ende des Substratmanipulators befestigt und wird durch eine Optik in die Kammer geleitet. Durch die Öffnung des Substrathalters trifft der Laser auf die Rückseite des Inconel-Substrathalters und erhitzt diesen. Die feste Installation eines Thermoelements in den Substrathalter zur Temperaturbestimmung ist nicht möglich. Ein Rotieren, Verfahren

⁵Inconel 601

⁶Limo des Herstellers Lissotschenko Mikrooptik

und Schleusen in andere Kammern wäre mit dem Substrathalter nicht mehr möglich. Aus diesem Grund erfolgt die Temperaturbestimmung des Substrats kontaktlos, mithilfe eines Pyrometers. Das Pyrometer⁷, welches die Vorderseite des Substrats vermisst, wird in dieser Arbeit als Vorderseitenpyrometer bezeichnet.

Hochdruck-RHEED-System

Das genutzte Hochdruck-RHEED-System ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Das RHEED-System⁸ besteht aus einer RHEED-Kanone, einem RHEED-Schirm⁹ und Turbomolekularpumpständen mit zwei Membranpumpen. In der Elektronen-Kanone werden die Elektronen aus einem Filament¹⁰ emittiert und mit einer Spannung von 40 kV beschleunigt.

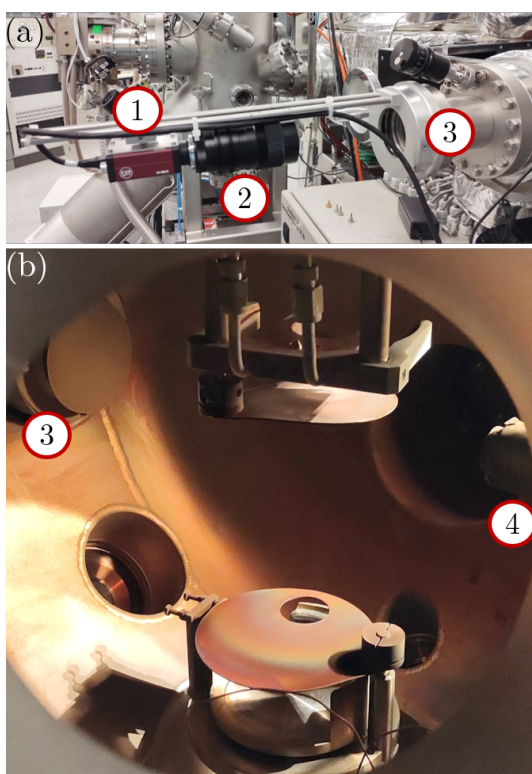


Abbildung 5.7: Das RHEED-System. (a) zeigt den Aufbau mit (1) CCD-Kamera und Zoom-Linse (2) zum Abbilden des Beugungsbildes auf dem RHEED-Schirm (3). (b) Aufbau innerhalb der PLD-Kammer. Der RHEED-Schirm (3) ist bei Nichtnutzung mit einer Blende geschlossen. Die RHEED-Kanone (4) ist zum RHEED-Schirm ausgerichtet

⁷Metis MS09 der Firma SensorTherm

⁸Firma Staib Instrument GmbH

⁹RS63 mit 55 mm Durchmesser

¹⁰maximaler Heizstrom von 1,5 mA

Gegenüber der RHEED-Kanone ist der RHEED-Schirm angebracht. Der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Elektronenstrahl kann in einem Wertebereich zwischen $0 - 5^\circ$ mit Ablenkspulenpaaren eingestellt werden.

5.3 Bestimmung und Steuerung der Substrattemperatur

Die Substrattemperatur T_S ist ein entscheidender Parameter für das Aufwachsen dünner Schichten. Der Bereich von T_S ist durch das Phasendiagramm von YBCO vorgegeben. Sie hat einen direkten Einfluss darauf, wie sich die ankommenden Atome auf der Substratoberfläche anordnen und auskristallisieren. Der Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstum zeigt sich somit in der kristallinen Qualität und in der Oberflächenbeschaffenheit der gewachsenen Schichten. Ist die Substrattemperatur zu niedrig, so reicht die Oberflächenbeweglichkeit der Atome nicht aus um sich auf dem Substrat anzuordnen. Die Schicht wächst amorph auf. Ist die Substrattemperatur zu hoch eingestellt, so besitzen die ankommende Atome eine zu hohe Beweglichkeit und es kann zu einem Insel-Wachstum kommen. Die Schicht wächst inhomogen auf und die Oberfläche weist eine hohe Rauigkeit auf. Der Temperaturbereich für gutes Wachstum ist von jedem Targetmaterial und der Kombination mit dem Substratmaterial abhängig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Temperatursteuerung mit dem Vorderseitenpyrometer keine reproduzierbaren Wachstumsbedingungen für die Proben prinzipiell ermöglichte. Das Aufwachsen von YBCO-Schichten ist über einen großen Bereich von $T_S \approx 700 - 900^\circ\text{C}$ (siehe Hierzu Kapitel 6 möglich. Wegen dieses großen Temperaturbereiches sind große Toleranzen in der Substrattemperatursteuerung erlaubt.

Für die Herstellung der SAO-Schichten, welche ein kleines Toleranzfenster der Substrattemperatur von $\pm 20^\circ\text{C}$ ¹¹ besitzen, war die bisherige Temperaturkontrolle nicht ausreichend. Trotz eingestellter Parameter wuchsen die Proben teils monokristallin, teils amorph auf. Die Herstellung reproduzierbarer und somit vergleichbarer Proben war nicht möglich.

Für das Herstellen kristalliner SAO-Schichten war es deswegen nötig, die Bestimmung und Steuerung der Substrattemperatur zu optimieren. Die Temperaturmessung in dem PLD-System ist jedoch nicht trivial. Dies wird im Folgenden anhand des Vorderseitenpyrometers und dem Einfluss thermischer Kontaktierung eines Thermoelements gezeigt.

Das Vorderseitenpyrometer

Damit der Substratmanipulator und der Substrathalter frei drehbar und transferierbar ist, erfolgt die Temperaturbestimmung optisch über ein Pyrometer. Das Vorderseitenpyrometer vermisst die Emissivität der Substratoberfläche. Diese Konfiguration hat den Nachteil, dass sich die Emissivität der Probenoberfläche während der Deposition ändert. Das Substrat ist transparent und wird mit Leitsilberpaste auf den Inconel-Substrathalter aufgeklebt. Zu Beginn sieht das Vorderseitenpyrometer das transparente Substrat mit

¹¹Private Mitteilung von Dr. V. Harbola, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart

dem unoxidierten Leitsilber. Das Leitsilber besteht aus einzelnen Silberplättchen in Lösungsmittel. Durch das Erhitzen zerschmelzen diese Plättchen und bilden im Vakuum einen Silberfilm. Nach dem Hochheizen auf die gewünschte Substrattemperatur für den PLD-Prozess, wird der Sauerstoffprozessdruck eingestellt. Durch den Sauerstoff und die hohe Prozesstemperatur oxidiert die Silberleitpaste und wird weißlich porös. Das Pyrometer detektiert eine Änderung in der gemessenen Emissivität des Substrats. Dies führt zu einer gemessenen Änderung der Temperatur und damit zu fehlerhaften und unzuverlässigen Temperaturmesswerten.

Um eine kontrollierte Temperaturmessung zu ermöglichen, wurde beschlossen, ein weiteres Pyrometer zu installieren.

Einbau des Rückseitenpyrometers

Die Anforderung an das zusätzliche Pyrometer ist, dass es eine Oberfläche vermisst, die während des PLD-Prozesses unverändert bleibt und eine Aussage über die Substrattemperatur ermöglicht. Das Pyrometer ist so eingebaut, dass es die Rückseite des Inconel-Substrathalters vermisst und wird als Rückseitenpyrometer bezeichnet. Die ermittelte Temperatur ist eine Annäherung an die reale Substrattemperatur. Das Substrat wird indirekt durch den Inconel-Substrathalter aufgeheizt. Die Temperatur des Inconel-Substrathalters wird durch das Rückseitenpyrometer vermessen. Das Rückseitenpyrometer^{12 13} ist ein digitales Quotientenpyrometer mit einem Spektralbereich von $1,5 - 1,9 \mu\text{m}$.

Substrattemperaturbestimmung mit einem Thermoelement

Für die Kalibrierung des Heizlasers wurde temporär ein Thermoelement eingebaut und eine Temperaturmessung mit dem Rückseitenpyrometer vorgenommen. Das Thermoelement¹⁴ besitzt einen Durchmesser von 1 mm. Für die thermische Kontaktierung wurde in den Inconel-Substrathalter ein Loch mit einem Durchmesser von 1 mm angefertigt. Das Thermoelement wurde bündig in den Substrathalter eingeführt und klemmte dort fest. Abbildung 5.8 zeigt zwei Temperatur-Zeit-Messungen. Dabei wird die Ist-Temperatur durch das Rückseitenpyrometer (in rot) gezeigt. In schwarz ist die Differenz des Rückseitenpyrometers mit dem Thermoelement dargestellt. Entsprechen die gemessene Temperatur mit dem Rückseitenpyrometer der des Thermoelements, so ergibt diese Differenz einen Wert von Null.

In Abbildung 5.8 (a) ist die Messung mit dem gesteckten Thermoelement gezeigt. Das Rückseitenpyrometer zeigt das Aufheizen des Inconel-Substrathalters und das konstante halten der Temperatur. Das gesteckte Thermoelement benötigt 15 min bis zur Stabilisierung. Nach dem thermischen Einpendeln zeigt es einen Offset von 100°C . Diese Messung zeigt, dass die Wärmestrahlung nicht ausreicht, dass das Thermoelement

¹²Pyrospot DGRF 11N, $300 - 1100^\circ\text{C}$

¹³Einstellungen und Auswertungen erfolgen mit der Software Pyrosoft Spot

¹⁴Typ K

5.3 Bestimmung und Steuerung der Substrattemperatur

im eingeklemmten Zustand, die Substrattemperatur messen kann. Durch die Druckbedingungen in der PLD-Kammer besteht ein endlicher Temperaturgradient zwischen der Substratoberfläche und dem Thermoelement. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 5.8 (b) die gleiche Messung aber mit eingeklebtem Thermoelement. Durch die direkte thermische Ankopplung an den Substrathalter reagiert das Thermoelement ohne zeitlichen und thermischen Versatz auf die Temperaturänderungen.

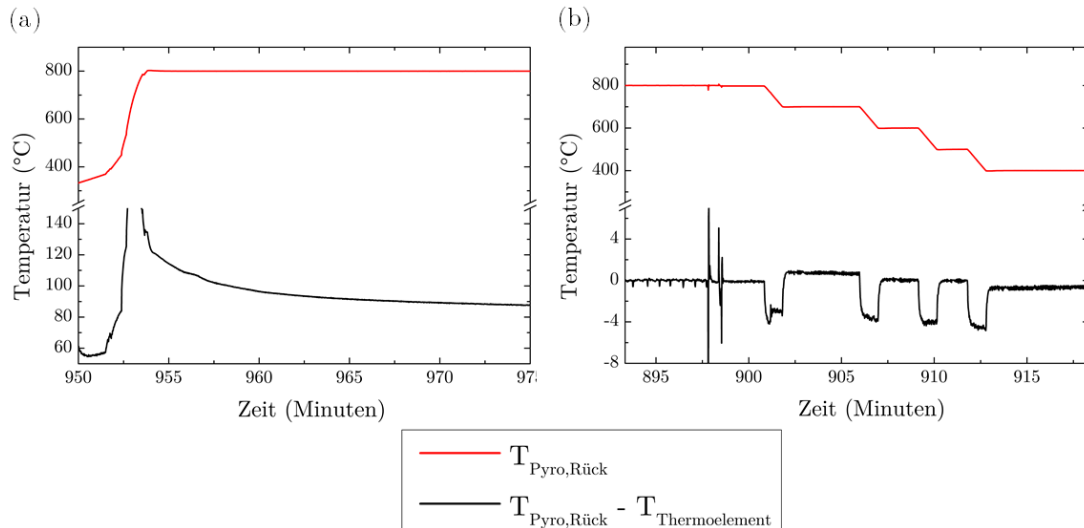


Abbildung 5.8: Zeit-Temperaturmessungen im Vergleich mit dem Rückseitenpyrometer und einem Thermoelement. (a) zeigt den Fall, dass das Thermoelement nur in den Substrathalter eingeklemmt ist (b) zeigt den Fall, dass das Thermoelement mit einem Thermokleberfootnote ¹⁵in den Substrathalter befestigt ist

Die Messungen zeigen, dass eine Substrattemperaturmessung mit einem Thermoelement, welches die Substratoberfläche nur berührt, nicht möglich ist. Ein dauerhaftes Ankleben eines Thermoelements an den Substrathalter ist jedoch auch nicht möglich. Der Substrathalter wäre nicht mehr frei verfahrbar.

Anpassung der Substrathalteroberflächen

Pyrometer reagieren sensitiv auf die Oberflächenbeschaffenheit. Die Anpassung der Inconel-Substrathalteroberfläche an die Anforderungen des Pyrometers, ist eine weitere Maßnahme zur Optimierung. Der Wärmeeintrag in den Inconel Substrathalter durch den Heizlaser soll hoch sein und ohne großen Energieverlust erfolgen. Das heißt, für Wellenlängen des Heizlasers von 808 nm soll die Absorption hoch sein und die Reflexion niedrig. Das Rückseitenpyrometer misst den Emissionsgrad in einem Wellenlängenbereich von 1,6 μm . Für die genaue Temperaturbestimmung ist es vorteilhaft, wenn der Inconel-Substrathalter in diesem Wellenlängenbereich einen hohen Emissionsgrad aufweist. Außerdem soll die Oberflächenbeschaffenheit stabil gegenüber den wechselnden

¹⁵Sensor & Heat Cement, SCBshc01 von der Firma Cryoandmore

Umgebungseinflüssen sein, die in der PLD-Anlage vorherrschen. Abbildung 5.9 zeigt den Emissionsgrad von Inconel in Abhängigkeit der Wellenlänge und des Oberflächenzustands des Inconels. Die Wellenlängenbereiche der Heizlaser und des Rückseitenpyrometers sind in rot und blau eingezeichnet. Im unbehandelten Lieferzustand beträgt der Emissionsgrad des Inconels $\epsilon(\lambda) \approx 0,4$. Durch Sandstrahlen und Oxidieren kann der Emissionsgrad des Inconels maximiert werden. Die höchste Emission wird mit Sandstrahlung und starker Oxidierung erreicht, mit $\epsilon(\lambda) \approx 0,9$.

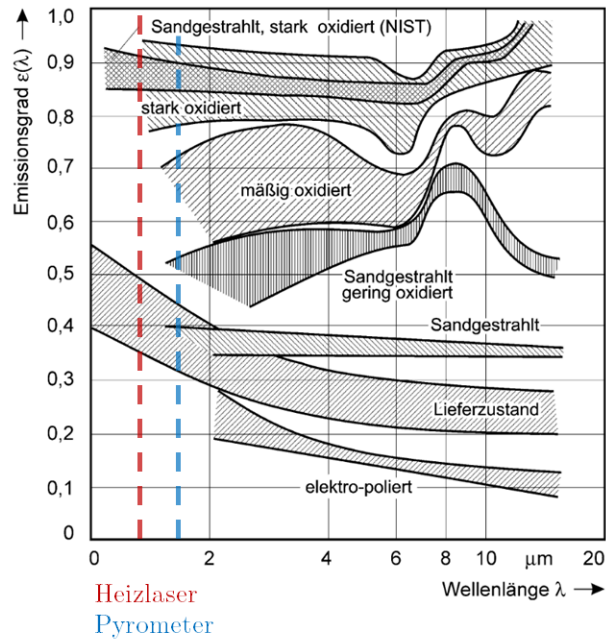


Abbildung 5.9: Emissionsgrad von Inconel in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit und des Bearbeitungszustands. In rot und blau eingezeichnet sind die Wellenlängen des genutzten Rückseitenpyrometers und der Heizlaser. Entnommen aus [77] S. 1243

Mit dieser Behandlung der Inconel-Oberfläche wird also der Wärmeeintrag und das Auslesen der Emission optimiert. Die daraus resultierende matte und dunkle Oberfläche hat außerdem den Vorteil, dass sie beständig gegenüber der hohen Temperaturen und dem Sauerstoffpartialdruck in der PLD-Anlage ist. Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich zweier Substrathalter im unpräparierten und präparierten Zustand. Der unpräparierte Inconel-Substrathalter zeigt das Aussehen eines zuerst mit Schmirgelpapier frisch polierten Halters nach der Deposition bei 850 °C bei 0,25 mbar Sauerstoffatmosphäre. Gut sichtbar ist der mittige Brennfleck durch den Heizlaser. Die Verfärbung verändert sich nach außen und ist optisch inhomogen. Die Heizschlitze begrenzen das Aufheizen des Halters auf das innere Zentrum. Rechts davon ist ein sandgestrahlter und im Anschluss oxidiertes Inconel-Substrathalter gezeigt. Der Substrathalter wurde zuerst sandgestrahlt und anschließend bei 900 °C in einem Temperofen bei Sauerstoffdurchfluss von 200 sccm für eine Stunde oxidiert. Obwohl dieser Halter für PLD-Prozesse genutzt wurde, sind keine

5.3 Bestimmung und Steuerung der Substrattemperatur

inhomogenen Verfärbungen sichtbar. Die Oberfläche ist stabil gegenüber den Einflüssen des PLD-Prozesses.

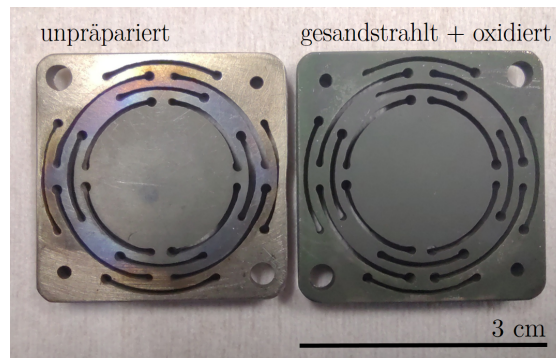


Abbildung 5.10: Rückseite zweier unterschiedlich behandelter Inconel Substrathalter nach der Nutzung für einen PLD-Prozess. Der linke Substrathalter war vor dem PLD-Prozess unpräpariert, der rechte Substrathalter wurde sandgestrahlt und im Anschluss oxidiert

5.3.1 Technischer Defekt des Heizlasers

Im Oktober 2021 wurde festgestellt, dass die Fixiermutter für den Lichtwellenleiter des Heizlasers Limo sich während der Lasernutzung stark erhitzt. Bei einer eingestellten Substrattemperatur von $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde mit einer Wärmekamera eine Temperatur dieser Mutter von $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Außerdem stieg die benötigte Leistung des Heizlasers, um die eingestellten Substrattemperaturen zu erreichen. So war im Oktober 2021 für das Erreichen einer Substrattemperatur $T_s = 714\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Treiberstrom von $I = 20\text{ A}$ und Laserleistung von 35 W nötig. Im Februar 2022 war für die gleiche T_s eine Laserleistung von 57 W nötig. Während einer Messung mit installiertem Thermoelement wurde festgestellt, dass der Heizlaser die eingestellten Temperaturen von $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht erreichen kann. Durch die Analyse des Herstellers¹⁶ wurde festgestellt, dass das Fenster des Lasers durch Verbrennungen defekt war. An diesem Fenster ist der Lichtwellenleiter des Lasers befestigt. Durch den Defekt war ein korrektes Einkoppeln des Lasers in den Faserkern des Lichtwellenleiters nicht mehr möglich. Stattdessen erfolgte das Einkoppeln in das Mantelglas, was zur Strukturänderung des Lichtwellenleiters führte. Die Laserleistung wurde teilweise im Lichtwellenleiter absorbiert, was die geringe Leistung und das Erhitzen der Mutter erklärt. In Abbildung 5.11 ist die Zerstörung des Lichtwellenleiters deutlich sichtbar.

¹⁶Focuslight

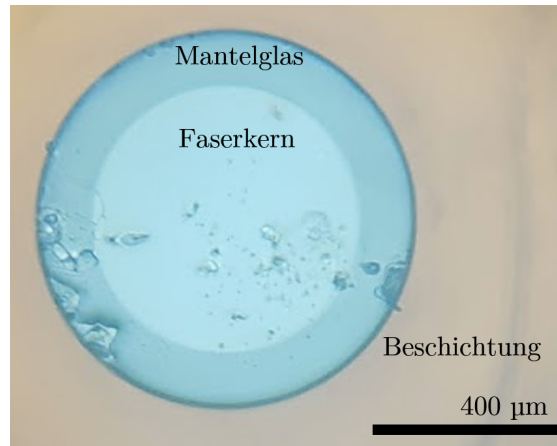


Abbildung 5.11: Aufnahme des defekten Lichtwellenleiters des alten Heizlasers, nach Ausbau. Das Bild zeigt das Ende der Faser, welches zum Auskoppeln in die PLD-Kammer genutzt wird

5.3.2 Einbau des neuen Heizlasers und Kalibrierung des Rückseitenpyrometers

Als Heizlaserersatz wurde ein neuer Heizlaser¹⁷ installiert. Dieser besitzt eine Wellenlänge von 808 nm und eine Leistung von 120 W. Ausgehend von dem Strom-Leistungsverhalten des Lasers wurde das Stromlimit so eingestellt, dass die Leistung auf 100 W limitiert ist. Dieses Limit entspricht einem Stromlimit von $I = 7,5$ A und einem Spannungslimit von $U = 29$ V. Dieses Limit wurde gewählt, da mit dieser Leistung eine Temperatur von maximal 900 °C erreicht wird.

Damit liegt die Maximaltemperatur unter der maximal spezifizierten Temperatur von 1000 °C der Anlage¹⁸ und alle genutzten PLD-Prozesse sind möglich.

Zur genauen Substrattemperaturbestimmung wurde eine Messung mit dem Heizlaser, dem Rückseitenpyrometer und einem temporär installierten Thermoelement vorgenommen. Hierfür wurden verschiedene Substrattemperaturen angefahren und die gemessenen Temperaturen der Pyrometer mit dem Thermoelement verglichen. Das Thermoelement wurde in einen Inconel-Substrathalter eingebaut und mit Thermokleber¹⁹ eingeklebt. Hierfür wurde ein Loch in die Seite eines Inconel-Substrathalters (mit oxidiertes und gesandstrahlter Rückseite) gebohrt. Die Tiefe wurde so gewählt, dass sich das Thermoelement direkt unter dem aufgeklebten Substrat befindet (vgl. Abbildung 5.12).

Durch die genutzte Software²⁰ des Rückseitenpyrometers erfolgte die Bestimmung der Emissions- und Transmissionswerte. Die Bestimmung erfolgte bei $T_s = 800$ °C in Vakuum und ergibt $e = 0,875$ und $t = 1,0$.

¹⁷808LD-5-0-0-special des Herstellers Aerodiode

¹⁸durch die Firma Pink

¹⁹Sensor & Heat Cement, SCBshc01 von der Firma Cryoandmore

²⁰Pyrosoft Spot

5.3 Bestimmung und Steuerung der Substrattemperatur

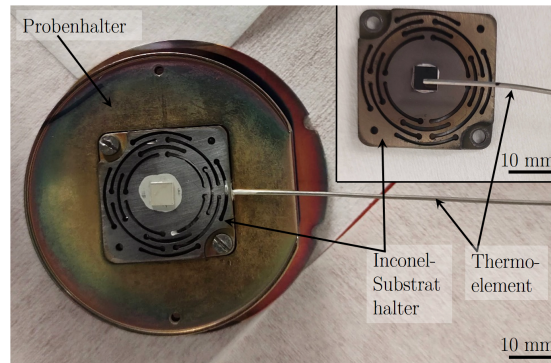


Abbildung 5.12: PLD-Probenhalter mit Inconel-Substrathalter, auf dem ein 5x5 mm großes STO-Substrat mit Leitsilber aufgeklebt ist. Das Thermoelement ist eingeklebt in eine Bohrung im Inconelhalter eingefädelt und eingeklebt. Die kleine Grafik zeigt die Positionierung des Thermoelements zentral unter dem Substrat

Abbildung 5.13 zeigt die Messung nach der Kalibrierung des Rückseitenpyrometers. Für die Messung, wird der Heizlaser auf die Temperatur des Rückseitenpyrometers stabilisiert. Die Zieltemperatur wird auf 800 °C gestellt und der Heizlaser gestartet. Die PLD-Kammer bleibt während des Hochheizens abgepumpt, bei einem Wert von 10^{-7} mbar. Das Rückseitenpyrometer (in rot) und das Thermoelement (in schwarz) zeigen nach 5 min an, dass die Zieltemperatur von 800 °C erreicht ist. Die Messwerte beider Systeme bleiben stabil und zeigen keine Änderung. Die Messkurve des Vorderseitenpyrometers (in blau) zeigt jedoch ein weiteres Ansteigen der Temperatur. Die Messung des Vorderseitenpyrometers reagiert auf Änderungen des Drucks. Ein Schließen der Turbopumpenblende führt zu einem Partialdruck von 10^{-5} mbar (markiert in pink bei 30 min und 35 min). Das Vorderseitenpyrometer zeigt jetzt eine geänderte Steigung bei immer noch steigender Temperatur. Nach 42 min wird die Turbopumpenblende geschlossen und ein Sauerstoffpartialdruck von 10^{-2} mbar eingestellt (markiert in blau). Die Temperatur des Vorderseitenpyrometers zeigt eine Änderung von 855 °C auf 790 °C an. Nach 50 min wird die Turbopumpenblende geöffnet und der Sauerstoffpartialdruck ändert sich zu 10^{-5} mbar (markiert in pink). Das Vorderseitenpyrometer zeigt eine weiter sinkende Temperatur von 780 °C an. Nach 52 min wird die PLD-Kammer auf 10^{-7} mbar abgepumpt (markiert in grau). Die Temperaturanzeige des Vorderseitenpyrometers zeigt eine steigende Temperatur an. Ein erneutes Einstellen des Prozessdruckes und erneutes Abpumpen führt zum gleichen Messverhalten.

Durch die dargestellte Messung wurde gezeigt, dass das Vorderseitenpyrometer nicht geeignet ist, die Substrattemperatur kontrolliert einstellen zu können. Es wurde festgestellt, dass Druckänderungen in der Kammer einen Einfluss auf die gemessenen Emissionswerte haben. Die ermittelte Temperatur durch das Vorderseitenpyrometer gibt somit verfälschte Ist-Werte an. Das Rückseitenpyrometer reagiert nicht sensitiv auf Druckänderungen. Die gemessenen Temperaturen stimmen mit dem Thermoelement überein. Eine verlässliche Bestimmung der Substrattemperatur ist nur durch das Rückseitenpyrometer möglich.

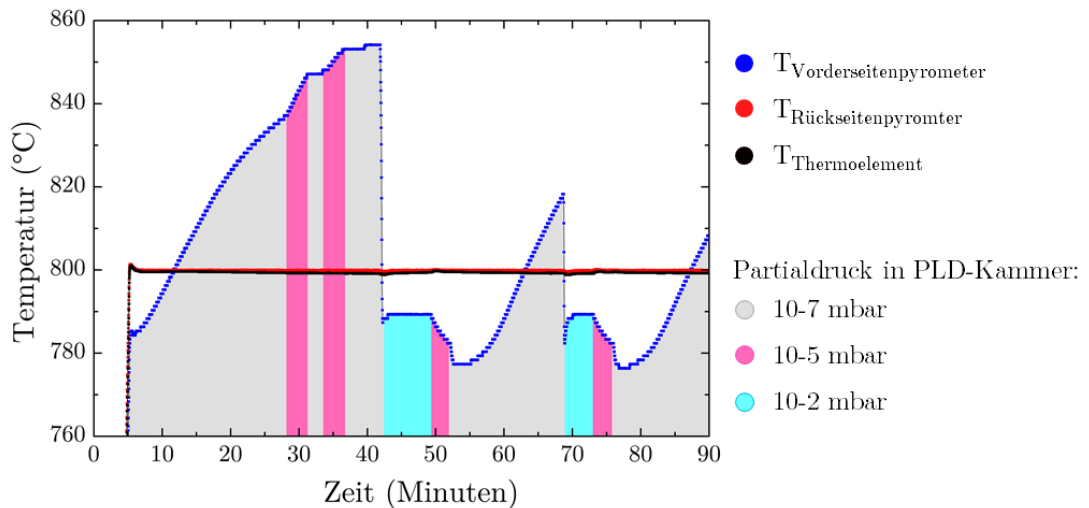


Abbildung 5.13: Messung der Substrattemperatur in Abhängigkeit der Zeit mit drei Sensoren und bei drei verschiedenen Druckzuständen der PLD-Kammer. In rot das Pyrometer, welches auf die Rückseite des Substrathalters schaut, in blau das Pyrometer, welches die Vorderseite des Substrats anschaut, und in schwarz das mit Zementkleber fixierte Thermoelement in dem Substrathalter. Die Messungen wurden mit dem neu installierten Heizlaser durchgeführt

Abschätzung der effektiven Substrattemperatur bei Verwendung des defekten Heizlasers

Durch den Einbau und die Kalibrierung des neuen Heizlasers wurde gezeigt, dass die Substrattemperaturbestimmung durch das Vorderseitenpyrometer nicht belastbar war. Das hat zur Folge, dass die mit dem alten Heizlaser und dem Vorderseitenpyrometer ermittelten Temperaturen nicht der effektiven Substrattemperatur entsprachen. Für die Herstellung jeder Probe wurde das Substrat bei einem Partialdruck von 10^{-7} mbar in der PLD-Kammer auf T_S erhitzt. Dazu wurde der Heizlaser auf die Temperatur des Vorderseitenpyrometers stabilisiert, die Zieltemperatur eingestellt und der Heizlaser gestartet. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde der Treiberstrom notiert und der Heizlaser auf diesen Treiberstromwert gelockt. Erst dann wurde der Sauerstoffpartialdruck eingestellt, welcher zu einer Änderung der Substrattemperatur nach dem Vorderseitenpyrometer führte. Zu diesem Zeitpunkt war noch nicht bekannt, dass das Vorderseitenpyrometer auf die Druckänderungen reagiert (vgl. Abbildung 5.13). Ein nachträgliches Nachmessen der Substrattemperatur und Bestimmen der Ist-Substrattemperatur mit dem Rückseitenpyrometer ist durch den Defekt des Heizlasers nicht mehr möglich. Damit überhaupt eine Auswertung der so hergestellten Proben möglich ist, wurde beschlossen, die Substrattemperatur im Nachhinein abzuschätzen. Zur Abschätzung werden die notierten Treiberstromwerte nach Erreichen der eingestellten Zieltemperatur bei einem Partialdruck von 10^{-7} mbar genutzt. Diese notierten Werte waren bei allen hergestellten Proben vergleichbar und waren für die gleichen Zieltemperaturen identisch. Zur

5.4 Bestimmung und Einstellung der Energiedichte am Target

Abschätzung von ($T_{\text{Vorderseitenpyrometer}}^*$) wird die gefundene Fitfunktion 5.3.1 genutzt. Die abgeschätzten Substrattemperaturen werden in dieser Arbeit mit * gekennzeichnet. Dabei gibt y die Vorderseitenpyrometertemperatur ($T_{\text{Vorderseitenpyrometer}}$) an und x der dafür benötigte Treiberstrom des Heizlasers.

$$y = 2224,62 + 24,46 \cdot x \quad (5.3.1)$$

In Abbildung 5.14 sind die Messpunkte und die dazugehörige Fitfunktion grafisch dargestellt.

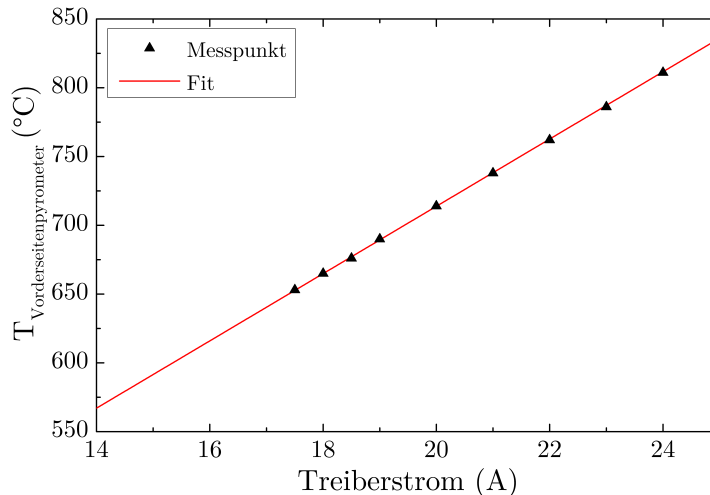


Abbildung 5.14: Fitfunktion zur Abschätzung der Substrattemperatur des Heizlaser Limo und dem Vorderseitenpyrometer. Die Messpunkte bei einem Partialdruck von 10^{-7} mbar in der PLD-Kammer aufgenommen.

5.4 Bestimmung und Einstellung der Energiedichte am Target

In diesem Abschnitt des Kapitels wird die Bestimmung und Einstellung der Energiedichte am Target vorgestellt. Die Energiedichte am Target ϵ_L (angegeben in J/cm^2) ist durch die Laserleistung und die Verdampfungsfläche auf dem Target definiert. Die Energiedichte beeinflusst, wie viel Targetmaterial in die Gasphase bzw. Plasma überführt wird und somit direkt das Aufwachsen der dünnen Schicht auf dem Substrat. Die Grundlagen wurden in 2.1.1 beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Maßnahmen ergriffen, um die Energiedichte am Target kontrolliert einstellen zu können. Hierfür wurde ein Laserleistungsmessgerät in den Strahlengang installiert. Außerdem wurde der Einfluss der Sammellinse L1 auf die Ablationsfläche und somit auf die Energiedichte vermessen.

5.4.1 Installation des Laserleistungsmessgeräts

Die Bestimmung der Laserenergie erfolgt mit einem Laserleistungsmessgerät²¹. Hierfür muss das Laserleistungsmessgerät in den Laserstrahl positioniert werden. Das Messen der Laserenergie direkt am Target ist nicht möglich, da der Ablationslaser dort fokussiert ist und somit das Laserleistungsmessgerät zerstören würde. Für die schnelle und sichere Messung der Laserenergie vor jedem PLD-Prozess wurde im Rahmen einer hilfs-wissenschaftlichen Arbeit²² ein Gehäuse konstruiert. Das Laserleistungsmessgerät ist so fest in das Gehäuse des Ablationslaserstrahls integriert und kann in den Laserstrahlgang hinein- und herausgefahren werden. Das Gehäuse (dargestellt in 5.15 (b)) ist so konstruiert, dass das Laserleistungsmessgerät (5.15 (a)) in zwei Positionen eingestellt werden kann. Ist das Laserleistungsmessgerät zur Laserenergiebestimmung in den Strahl positioniert, so befindet sich das Laserleistungsmessgerät an der rot markierten Stelle. Wird der PLD-Prozess gefahren, so wird das Laserleistungsmessgerät vollständig aus dem Strahlengang herausgezogen und befindet sich im blau markierten Bereich.

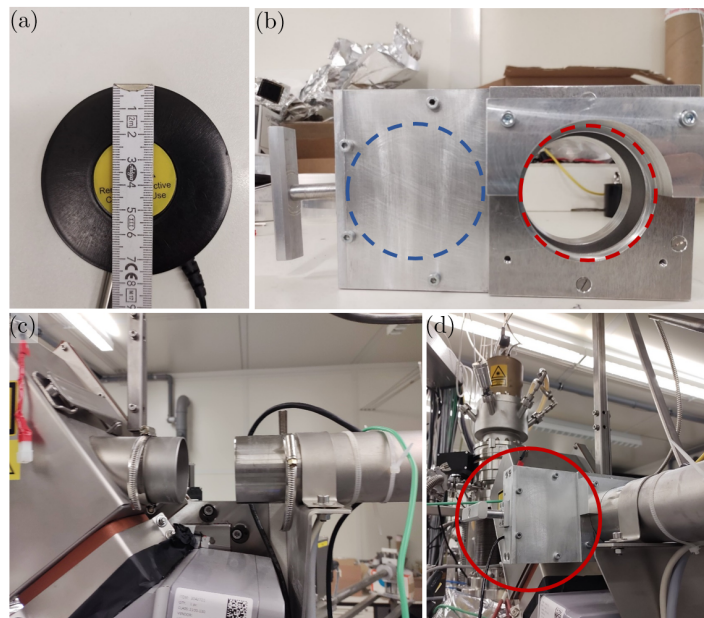


Abbildung 5.15: Konstruktion und Einbau des Laserleistungsmessgeräts in den Strahlengang des Ablationslasers. (a) Der Sensor des Laserleistungsmessgeräts (b) Gehäuse mit Schiebevorrichtung (c) Strahlengangrohr des Ablationslasers und (d) das für eine Messung in den Strahlengang positionierte Laserleistungsmessgerät

Für die Position wurde die Stelle vor dem Zwei-Achsen-Spiegel-Scanner gewählt (vgl. Abbildung 5.15 (c)). Diese Stelle ist gut zugänglich für den Nutzer. Der Ablationslaser ist an dieser Stelle noch nicht fokussiert und der Sensor des Laserleistungsmessgeräts wird nicht bei der Messung zerstört. In Abbildung 5.15 (d) ist das installierte Laserleis-

²¹EnergyMax TM Sensors von Coherent

²²S. Koch, Universität Tübingen

tungsmessgerät (in rot markiert) während einer Messung der Laserenergie zu sehen. Die so ermittelte Laserenergie E_{LM} ist jedoch größer als die reale Laserenergie am Target. Durch das Durchlaufen des Lasers durch den Spiegel-Scanner und das Lasereinlassfenster in die PLD-Kammer kommt es zu einer weiteren Reduzierung der Laserenergie. Eine Messung vor dem Lasereinlassfenster ist jedoch aufgrund des geringen Platzes nicht möglich. Aus diesem Grund wird die Energiedichte am Target abgeschätzt.

5.4.2 Bestimmung der Energiedichte und Einstellung der Ablationsfläche

Die Energiedichte ϵ_L ist definiert als die Laserenergie am Target E_{Target} pro Ablationsfläche eines Pulses auf dem Target A_{Target}

$$\epsilon_L = \frac{E_{\text{Target}}}{A_{\text{Target}}} \quad (5.4.1)$$

Wie dargestellt, erfolgt die Bestimmung der Laserenergie am Target durch die Messung der Laserenergie mittels eines Laserleistungsmessgeräts vor dem Zwei-Achsen-Spiegel-Scanner und wird als E_{LM} bezeichnet²³.

Die Bestimmung der Ablationsfläche auf dem Target A_{Target} erfolgte durch das Auswerten der Abdrücke auf einem Target. Hierfür wurden einzelne Schüsse mit eingestellten 200 mJ auf ein frisch poliertes STO Target gesetzt. Die hohe Energie wurde gewählt, um einen möglichst hohen Energieeintrag in das Target und somit deutlich sichtbaren Abdruck zu erhalten. Die Größe des Brandflecks ist nur von der Fokussierung des Lasers abhängig und nicht von der eingestellten Energie. Die Brandflecken wurden in einem optischen Mikroskop vermessen und ein Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert wird in dieser Arbeit mit A_{Target} bezeichnet.

Durch die Position der Linse L1 kann die Größe des fokussierten Laserstrahls auf dem Target eingestellt werden und somit die Ablationsfläche A_{Target} . Es wurden zwei Positionen für L1 getestet, die Position $P_1 = 229$ und $P_2 = 210$. Für $P_1 = 229$ wurde eine Brandfleckfläche von $A_{\text{Target}} = 0,046 \text{ cm}^2$ bestimmt, für $P_2 = 210$ eine Fläche von $A_{\text{Target}} = 0,04 \text{ cm}^2$. In Tabelle 5.1 zeigt sich der Einfluss der einstellbaren Parameter auf die Energiedichte ϵ ²⁴. Dargestellt ist die gemessene Laserenergie E_{LM} und die berechneten Energiedichten $\epsilon(210)$ und $\epsilon(229)$ in Abhängigkeit der Linsenposition L1. Die am Laser eingestellte Laserenergie E_{soll} wird als Anhaltspunkt für die Nutzung des Lasers angegeben.

Typische Werte für das Wachstum von Schichten sind $1,8 \text{ J/cm}^2$ für YBCO, $1,6 \text{ J/cm}^2$ für SAO [30]. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Laserenergien im Bereich von 120 – 135 mJ verwendet. Mit dem installierten Laserleistungsmessgerät und der Einstellmöglichkeiten der Linse L1 kann der Ablationslaser vor jedem Prozess, auf die optimierten Prozessparameter eingestellt werden.

²³Ein Einfluss der Linsenpositionierung auf die gemessenen Werte E_{LM} wurde nicht festgestellt

²⁴Um einen Einfluss der Lasergasqualität auszuschließen, wurde die Messreihe nach dem direkten frischen Auffüllen des Lasergases vorgenommen

Tabelle 5.1: Bestimmung des Laserenergiedichte ϵ_L in Abhängigkeit der eingestellten Laserenergie E_{soll} , der effektiv gemessenen Laserenergie E_{LM} und der Position der Linse L1

E_{LM} (mJ)	ϵ_{210} (J/cm ²)	ϵ_{229} (J/cm ²)	E_{soll} (mJ)
78	1,94	1,69	110
80	1,99	1,73	115
82	2,04	1,78	120
84	2,09	1,81	125
86	2,14	1,86	130
88	2,19	1,91	135

5.5 Das RHEED-Messsystem

RHEED ist eine sehr gut geeignete Messmethode, um in-situ und in Echtzeit während der Deposition, Aussagen über die Art und Weise des Wachstums, zu treffen. Werden Anpassungen der Prozessparameter vorgenommen, so können diese Änderungen mittels RHEED direkt auf ihre Tauglichkeit überprüft werden. In diesem Unterkapitel werden die Einstellungen des RHEED-Messsystems gezeigt. Es wird erklärt wie Intensität-Zeit-Messungen, während des Aufwachsens einer Schicht, aufgenommen werden können. Mit dem Aufwachsen von STO auf STO wird das System kalibriert.

5.5.1 Apparative Einstellung

Zur Justage des RHEED-Messsystems, wurde ein gesäubertes STO-Substrat in die PLD-Kammer eingeschleust, und der Elektronenstrahl des RHEEDs darauf ausgerichtet. Der Elektronenstrahl trifft unter einem extrem flachen Winkel von $< 1^\circ$ auf die Probenoberfläche. Die Einstellung für ein Beugungsbild mit definierter Ordnung ist nicht trivial und erfordert eine präzise Justage.

Nur ein korrekt fokussierter und zentrierter Elektronenstrahl führt zu einem scharfen RHEED-Beugungsbild mit einer hohen Intensität und somit einer möglichen Messung von RHEED-Oszillationen. Die Ausrichtung der RHEED-Kanone zum RHEED-Schirm kann manuell durch Stellschrauben außerhalb der RHEED-Kanone vorgenommen werden. Ist diese Ausrichtung nicht optimiert, so kann der Elektronenstrahl nicht im definierten Winkel auf die Probenoberfläche treffen. Nach dem Beugen des Elektronenstrahls an der Probenoberfläche erzeugen die Elektronen ein Beugungsbild auf einem fluoreszierenden RHEED-Schirm. Hier findet sich eine weitere Fehlerquelle bei den Einstellungen. Wird die Probe zu tief oder zu hoch in den Elektronenstrahl positioniert, so werden die Elektronen nicht an der Probenoberfläche gebeugt. Es entsteht kein scharfes Beugungsbild, sondern ein Durchstrahlungsbild (vgl. Kapitel 2). Das entstehende Beugungsbild auf dem RHEED-Schirm wird mittels einer CCD-Kamera abgefilmt und auf den Messcomputer übertragen.

5.5.2 Einstellung des Elektronenstrahls

Das Einstellen des Elektronenstrahls erfolgt durch ein Controlboard, mit dem die Ablenkspulen innerhalb der RHEED-Kanonen eingestellt werden können. Für ein gutes RHEED-Beugungsbild ist es wichtig, dass der Elektronenstrahl nicht gestreut wird und auf der Oberfläche der Probe gebeugt wird.

Zum Einstellen des Elektronenstrahls, wird zuerst ermittelt, bei welchen Ablenkspulenwerten, der Strahl mittig auf den RHEED-Schirm trifft. Hierfür wird die Probe aus dem Strahlengang herausgefahren und die Substrathöhe auf die Homeposition $z_S = 52,9$ mm eingestellt. Abbildung 5.16 zeigt den mittig auf den Schirm treffenden Elektronenstrahl. Die hierfür genutzten dimensionslosen Ablenkspulenwerte betragen: $x_1 = 4,95$, $y_1 = 4,97$, $y_2 = 4,80$ und $x_2 = 4,02$.

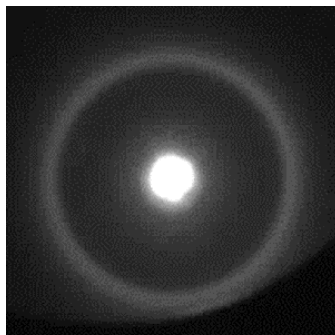


Abbildung 5.16: RHEED-Bild des mittig auftreffenden Elektronenstrahls auf dem RHEED-Schirm.

Für die Justage auf der Probenoberfläche, wird die Probe nun schrittweise in den Elektronenstrahl positioniert. Die Substrathöhe z_S ist dann optimal eingestellt, wenn der erste reflektierte Strahl ohne Nebenreflexe sichtbar ist. Da der Strahl nun optimal auf der Substratoberfläche auftritt, darf auch ein Verfahren auf der Probe in der horizontalen Ebene zu keiner Veränderung führen. Das kann getestet werden, indem der Elektronenstrahl parallel über die Probenoberfläche mit y_1 und y_2 verschoben wird. In 5.2 sind die ermittelten Einstellungen für die Ablenkspulen für 0,5 mm und 1 mm dicke Proben gelistet.

Tabelle 5.2: Ablenkspulenwerte für 0,5 mm und 1 mm dicke Proben

Probendicke (mm)	z_S (mm)	x_1	y_1	y_2	x_2
0,5	53,6	4,97	4,97	4,74	4,18
1	53,7 - 55,7	4,98	4,97	4,78	4,16

5.5.3 Kalibrierung durch das Aufwachsen von STO auf STO

Nach der Ausrichtung der RHEED-Gun zum RHEED-Schirm und der Installation einer neuen CCD-Kamera wurde das Messsystem kalibriert. Die Kalibrierung des optimierten RHEED-Messsystems erfolgt durch die Deposition von STO auf STO-Substraten. Für die Optimierung wurden STO-Substrate gewählt, da STO eine einfache und gut bekannte Kristallstruktur besitzt. Da es sich um das gleiche Material handelt, muss das Beugungsbild bei optimaler RHEED-Einstellung und Wachstumsbedingungen, unverändert bleiben. Bei optimalen Wachstumsbedingungen wird ein lagenweises Wachstum erwartet. Diese Art des Schichtwachstums ermöglicht die Messung von RHEED-Oszillationen. Für die Darstellung der RHEED-Oszillationen bei der Deposition von STO auf STO-Substraten wurden Druck- und Substrattemperaturvariationen durchgeführt. Hierfür wurden 1 mm dicke STO-Substrate verwendet. Es wurde lagenweises Wachstum gezeigt. Die genutzten Parameter sind in Tabelle 5.3 gelistet.

Tabelle 5.3: Parameter für das lagenweise Wachstum von STO auf STO. ΔZ_{S-T} ist dabei der Abstand zwischen Substrat und Target, ϵ_L die Energiedichte am Target, $p(\text{O}_2)$ der Sauerstoffpartialdruck und T_S die Substrattemperatur

ΔZ_{S-T} (mm)	ϵ_L (J/cm ²)	$p(\text{O}_2)$ (mbar)	T_S (°C)
62	1,86	0,074	689*

Die Zeit-Intensitäts-Messung zeigt klare RHEED-Oszillationen (vgl. Abbildung 5.17). Nach der Deposition von 180 Pulsen ist das RHEED-Beugungsbild unverändert und zeigt klares 2D-Lagenwachstum (vgl. Abbildung 5.17 (b)).

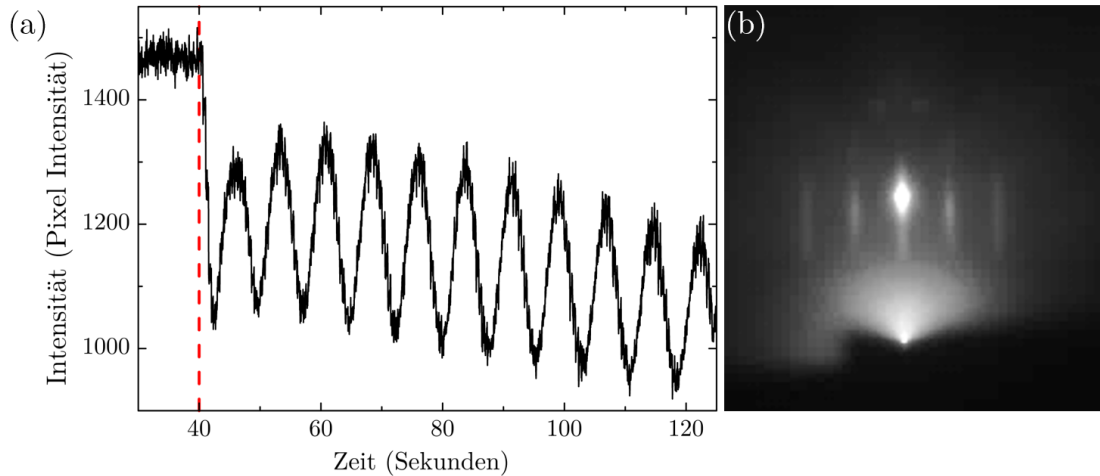


Abbildung 5.17: (a) Intensität-Zeit-Messung und (b) Beugungsbild bei dem Wachstum von STO auf STO. Die genutzten Parameter sind in Tabelle 5.3 gelistet

5.5 Das RHEED-Messsystem

Durch die Darstellung der RHEED-Oszillationen wurde gezeigt, dass das RHEED-Messsystem sich in einem kalibrierten Zustand befindet. Die Messung kann genutzt werden, um die Depositionsrates von STO, bei den gewählten Parametern, zu bestimmen. Die Depositionsrates für STO entspricht

$$15 \text{ Pulse} = 1 \text{ Einheitszelle} = 0,3905 \text{ nm}$$

Das so gewonnene Verständnis für das Wachstum der STO-Schicht ist für die Realisierung von freitragenden YBCO-Membranen sehr wichtig. Das STO soll während des Transfers das YBCO schützen. Eine genaue Kontrolle der Schichtdicke des STOs ist deswegen essentiell.

Kapitel 6

Optimierung des YBCO Wachstums auf unterschiedlichen Substratmaterialien

Für die Herstellung freitragender YBCO Membranen ist es essentiell, die Herstellung von YBCO Schichten in einer PLD-Anlage genau zu beherrschen. Das Aufwachsen des YBCOs auf einer Opferschicht bedeutete für das Physikalische Institut das Betreten von Neuland. Die zu erwartende Komplexität bei der Wechselwirkung von Substrat, Opferschicht und YBCO legte nahe, zuvor das Aufwachsen des YBCOs auf Standardsubstraten zu optimieren. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Wachstum von YBCO auf den Substraten LSAT, MgO und STO optimiert. Die Eigenschaften der Substratmaterialien findet sich in Kapitel 3. Das dabei erlangte Wissen wurde in den späteren Kapiteln für das Wachstum der YBCO Schichten auf den Opferschichten angewendet. Außerdem wurden die optimierten YBCO Proben auf den Standardsubstraten Kollegen als Ausgangspunkt für weitere wissenschaftliche Arbeiten zur Verfügung gestellt.

Zuerst wird das Aufwachsen von YBCO auf LSAT-Substraten beschrieben. Danach auf MgO-Substraten und STO-Substraten. Wobei hier auch das Aufwachsen auf Bikristallen beschrieben wird. Zum Schluss wird das Einkapseln der YBCO-Schicht in STO- und LAO-Schichten gezeigt. Es wird dargestellt wie diesen Herausforderungen begegnet wurde und mit welchen Parametern ein optimiertes Wachstum von YBCO in der verwendeten PLD-Anlage möglich ist.

6.1 Wachstum von YBCO auf LSAT Substraten

LSAT ist ein sehr gut geeignetes Substratmaterial für das Wachstum von guten YBCO Filmen. Mit seiner Gitterfehlpassung von 0,39% hat es eine nahezu perfekte Gitterübereinstimmung mit YBCO und ein YBCO-Wachstum mit reduzierter Defektbildung ist möglich [78]. Im Rahmen einer Zulassungsarbeit erfolgte die Optimierung der YBCO-Schichten auf LSAT-Substraten [79]. Die wesentlichen Erkenntnisse werden im Folgenden dargestellt.

Die PLD-Parameter Substrattemperatur T_S , der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$ und die Laserenergiedichte ϵ wurden variiert. Die hergestellten Proben wurden auf ihre kristallinen und elektrischen Eigenschaften vermessen. Dabei wurden aus den XRD-Messungen die c -Achse des YBCOs und $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des (005) YBCO-Peaks bestimmt. Die Sprungtemperatur T_c wurde induktiv gemessen.

¹ Aufgrund einer defekten XRD-Röhre war eine XRD-Messung der Probe LSAT-20-19-Au nicht möglich

Tabelle 6.1: Chronologische Übersicht der Proben für die Optimierung des YBCO-Wachstums auf LSAT-Substraten. Die linke Hälfte zeigt die Herstellungsparameter, mit der Substrattemperatur T_S , dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$, sowie der Energiedichte des Depositionslasers am Target ϵ_L . Die rechte Hälfte zeigt die Analyseergebnisse. Aus den XRD-Messungen wurde die c-Achse der YBCO-Schicht ermittelt und $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des (005) YBCO Peaks. Die Bestimmung der Sprungtemperatur ergibt einen oberen und unteren Temperaturwert T_c und die Übergangsbreite ΔT_c

Probe	T_S (°C)	$p(O_2)$ (mbar)	ϵ_L (J/cm ²)	c (Å)	$\Delta\omega$ (005) (°)	T_c (K)	ΔT_c (K)
LSAT-Yb-20-4	741*	0,2	2,14	11,7	0,059	84,4 - 81,7	2,7
LSAT-Yb-Au-20-5	779*	0,2	2,09	11,66	0,089	82,9 - 67,6	15,3
LSAT-Yb-Au-20-6	818*	0,316	2,09	11,66	0,269	88,5 - 87,8	0,7
LSAT-Yb-Au-20-7	903*	0,495	2,09	11,68	0,079	84,5 - 84,3	0,2
LSAT-Yb-Au-20-8	817*	0,204	2,09	11,67	0,06	83,2 - 81,9	1,3
LSAT-Yb-Au-20-9	810*	0,495	2,09	11,67	0,083	89,1 - 89,5	0,4
LSAT-Yb-Au-20-10	823*	0,495	2,09	11,67	0,076	89,4 - 88,7	0,7
LSAT-Yb-Au-20-11	835*	0,496	2,09	11,65	0,073	89,1 - 88,8	0,3
LSAT-Yb-Au-20-12	771*	0,202	2,09	11,68	0,065	87,4 - 86,4	1,0
LSAT-Yb-Au-20-13	848*	0,495	2,04	11,68	0,062	88,8 - 87,7	1,1
LSAT-Yb-Au-20-14	785*	0,498	2,04	11,66	0,169	88,5 - 87,8	0,7
LSAT-Yb-20-15	820*	0,495	2,09	11,66	0,083	89,9 - 88,2	1,7
LSAT-Yb-20-16	785*	0,494	2,09	11,66	0,073	87,6 - 87,1	0,5
LSAT-Yb-20-17	815*	0,495	2,04	11,67	0,079	89,2 - 88,7	0,5
LSAT-Yb-20-18	940*	0,495	2,04	11,67	0,055	89,8 - 88,8	1,0
LSAT-Yb-Au-20-19 ¹	842*	0,494	2,04			88,2 - 87,6	0,6
LSAT-Yb-Au-20-20	906*	0,494	2,04	11,68	0,084	89,0 - 88,0	1,0

Tabelle 6.1 zeigt die Probenübersicht. Die Proben wurden über einen weiten Substrattemperaturbereich von 741 – 940 °C hergestellt. Alle Proben sind kristallin aufgewachsen und zeigen einen Übergang in den supraleitenden Zustand. Die sehr guten Werte von T_c und $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des (005) YBCO Peaks zeigen qualitativ hochwertiges YBCO Wachstum. Die grafische Darstellung von $\Delta\omega$ des YBCO (005) Peaks in Abhängigkeit der Substrattemperatur (vgl. Abbildung 6.1 (a)) zeigt, dass die kristalline Qualität unabhängig von der Substrattemperatur ist.² Über den gesamten Substrattemperaturwertebereich weisen die Proben einen Wert $\Delta\omega < 0,1^\circ$ für die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks auf.

²Die Probe LSAT-20-6-Au (in orange) und LSAT-Yb-Au-20-14 (in rosa) können aus der Betrachtung ausgeschlossen werden. Bei beiden Proben ist der (005) YBCO Peak stark durch die Gold-Schutzschicht überlagert und eine direkte Messung des YBCO (005) Peaks war daher nicht möglich.

6.1 Wachstum von YBCO auf LSAT Substraten

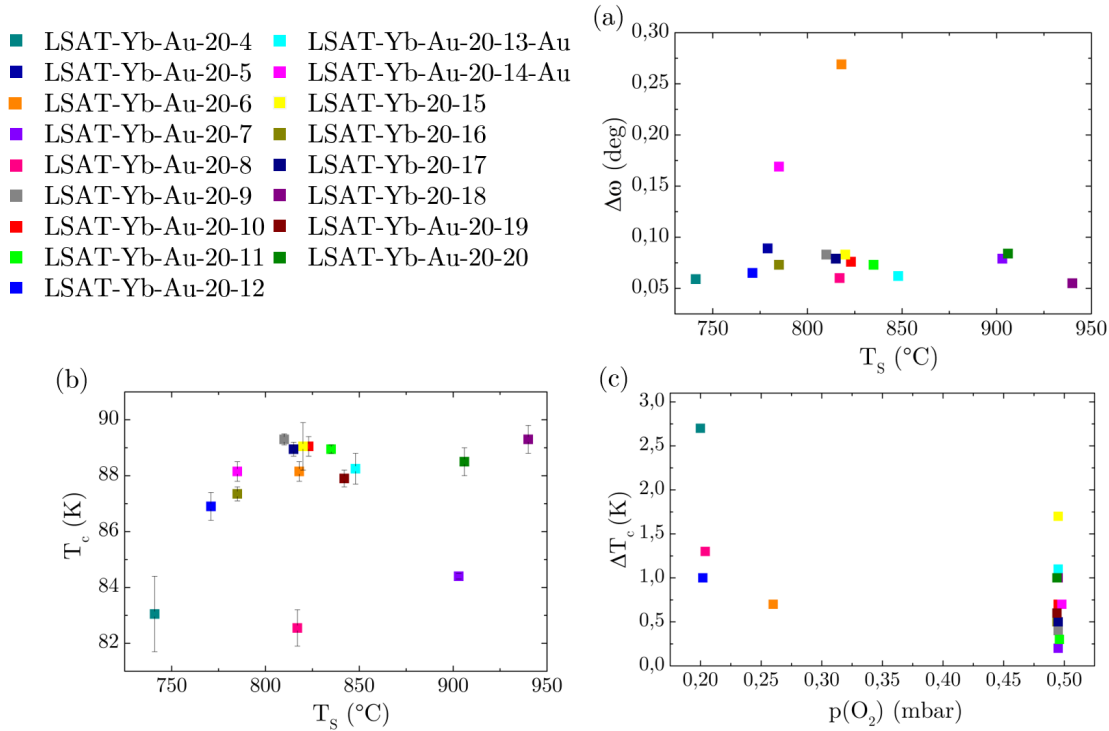


Abbildung 6.1: (a) $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks in Abhängigkeit der Substrattemperatur. (b) Die Sprungtemperatur T_c , mit eingezeichneter Übergangsbreite ΔT_c , in Abhängigkeit der Substrattemperatur. (d) Die Übergangsbreite der Sprungtemperatur ΔT_c in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Abbildung 6.1 (b) zeigt den Zusammenhang zwischen der Substrattemperatur und der Sprungtemperatur der Proben³. Durch die Balken eingezeichnet ist die Übergangsbreite der Sprungtemperatur ΔT_c . Die niedrigste Sprungtemperatur weist die Probe LSAT-Yb-20-4 mit $T_c = 81,7$ K auf. Ab einer Substrattemperatur von 770 °C weisen die Proben ein $T_c > 87$ K auf. Die Übergangsbreiten werden schmaler mit ≈ 1 K und verdeutlichen das homogene Schichtwachstum der YBCO Schichten auf dem LSAT-Substrat. Die verringerte Übergangsbreite ist jedoch nicht nur der Effekt der Substrattemperatur, sondern ein Zusammenspiel der Substrattemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks. Abbildung 6.1 (c) zeigt den Zusammenhang zwischen der Übergangsbreite ΔT_c und dem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$. Es zeigte sich, dass reproduzierbar $\Delta T_c < 1$ K erreicht werden kann, wenn der Sauerstoffpartialdruck während des Wachstums auf $p(\text{O}_2) = 0,5$ mbar geregelt ist⁴.

³Herausgenommen von der Betrachtung wurden die Proben LSAT-Yb-Au-20-5 LSAT-Yb-Au-20-8 und LSAT-Yb-Au-20-7. Die Eigenschaften waren trotz gleicher Parameter nicht reproduzierbar. Höchstwahrscheinlich aufgrund der nicht optimalen Positionierung der Plasmakeule zum Substrat

⁴Die Proben LSAT-Yb-Au-20-13, LSAT-Yb-20-15, LSAT-Yb-20-18 und LSAT-Yb-Au-20-20 besitzen kein $\delta\omega < 1$ K. Die Ursache dafür kann vielfältig sein. Beispielsweise durch Faktoren wie Plasmakeulenpositionierung, Alterung des Ablationslasergases, Aufkleben des Substrates auf den Substrathalter

Das Wachstum von qualitativ hochwertigen YBCO-Schichten auf LSAT-Substraten ist möglich. Die Proben erfüllen die definierten Anforderungen an qualitativ hochwertiges YBCO (vgl. Tabelle 2.1). Mit einer Kombination von einer Substrattemperatur $T_s \approx 800^\circ\text{C}$ und einem Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2) = 0,5\text{ mbar}$ wurden Proben reproduzierbar mit $T_c > 88\text{ K}$ und $\text{FWHM}(005) < 0,09^\circ$ hergestellt.

Diese Proben wurden von Kollegen in verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten verwendet. So wurden mehrere Proben mit einem fokussierten Helium-Ionen-Strahl lokal Defekte für ein Pinningarray strukturiert und in Wien vermessen [80, 81]. Das Verhalten von Helium-Ionen-Strahl geschriebenen Josephsons-Kontakten wurde analysiert. Die Wechselwirkung des Helium-Ionen-Strahls mit der YBCO-Kristallstruktur wurde durch TEM-Lamellen in Zaragoza⁵ untersucht.

6.2 Wachstum von YBCO auf MgO Substraten

Die Güte eines Mikrowellenresonators, also wie lange die Energie in dem System gespeichert werden kann, wird durch den Qualitätsfaktor beschrieben [82]. In Materialien mit einer hohen dielektrischen Permittivität kommt es zu einem schnelleren dielektrischen Verlust. Das führt zu einer Verringerung des Qualitätsfaktors. STO besitzt eine hohe dielektrische Permittivität von $\epsilon_{\text{STO}} \approx 10^4$. Diese führt zu hohen Streukapazitäten und kann zu hysteretischem Verhalten in den IVC-Messungen der YBCO Korngrenzen SQUIDS führen [83] und zu verringerten Qualitätsfaktoren der Mikrowellenresonatoren.

Eine gute Alternative ist deshalb das Wachstum von YBCO auf MgO. MgO Substrate sind vergleichbar billig und auch als Bikristall erhältlich. Mit seinem niedrigen $\epsilon_{\text{MgO}} \approx 10$ ist es ein vielversprechendes Substrat für Mikrowellenanwendungen. Im Gegensatz zu LSAT besitzt MgO eine große Gitterfehlpassung von 8,52% zu YBCO. Das Wachstum von hochwertigem YBCO auf diesem Substrat ist deswegen sehr aufwendig.

Das Wachstum des YBCOs auf MgO wurde zuerst auf einkristallinem MgO optimiert und die gefundenen Parameter für das Wachstum auf Bikristallen angewendet. Die beschichteten Bikristalle wurden im Anschluss zu Korngrenzen-SQUIDS weiter verarbeitet⁶ und zur Vermessung magnetischer Nanopartikel genutzt [84].

YBCO auf MgO-Einkristallen

Die hergestellten und dabei genutzten Parameter sind in Tabelle 6.2 gelistet. Die Proben sind alle monokristallin aufgewachsen und zeigen einen Übergang in den supraleitenden Zustand. Es zeigt sich jedoch, dass das YBCO im Vergleich zu den LSAT-Proben mit einer niedrigeren Qualität auf dem MgO aufwächst.

Abbildung 6.2 (a) zeigt den Einfluss der Substrattemperatur auf $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des (005) YBCO Peaks. Die steigende Substrattemperatur hat einen positiven Einfluss auf die Kristallqualität. Ab einem Temperaturbereich von 750°C zeigt sich gutes Kristallwachstum mit $\Delta\omega < 0,2^\circ$.

⁵Hergestellt und Analysiert durch Dr C. Magen, Mitglied in der Gruppe von J.M.De Teresa, Universität Zaragoza

⁶M. Hack im Rahmen seines Disserationsprojekt an der Universität Tübingen

6.2 Wachstum von YBCO auf MgO Substraten

Tabelle 6.2: Übersicht der Proben für die Optimierung des YBCO-Wachstum auf MgO-Substraten. Die linke Hälfte zeigt die Herstellungsparameter, mit der Substrattemperatur T_S , dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$, sowie der Energiedichte des Depositionslasers am Target ϵ_L . Die rechte Hälfte zeigt die Analyseergebnisse. Aus den XRD-Messungen wurde die c -Achse der YBCO-Schicht ermittelt und $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks. Die Bestimmung der Sprungtemperatur ergibt einen oberen und unteren Temperaturwert T_c und die Übergangsbreite ΔT_c

Probe	T_S (°C)	$p(O_2)$ (mbar)	ϵ_L (J/cm ²)	c -Achse (Å)	$\Delta\omega$ (005) (°)	T_c (K)	ΔT_c (K)
MgO-Yb-Au-20-1	649*	0,205	2,09	11,79	1,97	83,2 - 80,5	2,7
MgO-Yb-Au-20-2	652*	0,205	2,09	11,8	0,99	85,3 - 82,9	2,4
MgO-Yb-Au-20-3	693*	0,205	2,09		0,70	85,6 - 83,5	2,1
MgO-Yb-22-1	808	0,273	1,78	11,71	0,27	74,4 - 87,5	13,1
MgO-Yb-22-2	787	0,275	1,86	11,71	0,22	86 - 83,0	3,2
MgO-Yb-22-3	765	0,274	1,86	11,71	0,25	86,5 - 77,5	9
MgO-Yb-22-4	801	0,273	1,82	11,69	0,12	86,2 - 84,4	1,8
Bi-MgO-Yb-Au-21-1	764*	0,259	2,04	11,69	0,39	84,1 - 87,2	3,1
Bi-MgO-Yb-Au-21-2	738*	0,572	2,04	11,7	0,41	86,9	
Bi-MgO-Yb-Au-21-3	775*	0,5	2,04	11,68	0,21	88,1 - 85,8	2,3
Bi-MgO-Yb-Au-22-1	801	0,275	1,82	11,69	0,17	88,6 - 85,3	3,3
Bi-MgO-Yb-Au-23-1	790	0,275	1,82	11,69	0,20	88,2 - 84,7	3,5

Die Probe MgO-Yb-22-4 zeigt den niedrigsten Wert mit $\Delta\omega = 0,12^\circ$ und wurde bei $T_s = 801^\circ\text{C}$ gewachsen. Durch die kristalline Abweichung von MgO, ist der Effekt der Substrattemperatur auf das YBCO-Wachstum größer als bei den Substraten STO und LSAT. So zeigt sich ein positiver Effekt auf die Reproduzierbarkeit der Proben durch die verbesserte Temperaturkontrolle ab dem Jahr 2022.

Abbildung 6.2 (b) zeigt den Einfluss der Substrattemperatur auf die Sprungtemperatur und deren Übergangsbreite. Alle Filme sind supraleitend und haben im Mittel ein $T_c = 84\text{K}$. Ein direkter Einfluss der Substrattemperatur auf die Übergangsbreite ΔT_c ist jedoch nicht sichtbar. Für die Proben MgO-Yb-22-1 (schwarz) und MgO-Yb-22-3 (grün) ist die Übergangsbreite sehr groß. Bei Probe MgO-Yb-22-1 ist die Ursache unklar. Bei der Probe MgO-Yb-22-3 war die Substrattemperatur mit $T_s = 765^\circ\text{C}$ zu niedrig für gutes homogenes Wachstum. Abbildung 6.2 (c) zeigt den Einfluss der Energiedichte auf $\Delta\omega$. Für die Optimierung des YBCOs auf dem MgO Substrat wurde auch die Energiedichte am Target variiert und als wichtiger Parameter herausgearbeitet. Die Kombination aus zu niedriger Substrattemperatur und zu hoher Ablationslaser-Energiedichte führt zu inhomogenem Kristallwachstum (vgl. Proben MgO-Yb-Au-20-1, MgO-Yb-Au-20-2 und MgO-Yb-Au-20-3). Mit reduzierter Laserenergie $\epsilon \approx 1,82\text{J/cm}^2$ und angepasster Substrattemperatur $T_s \approx 800^\circ\text{C}$ wurde ein homogenes Kristallwachstum erzielt.

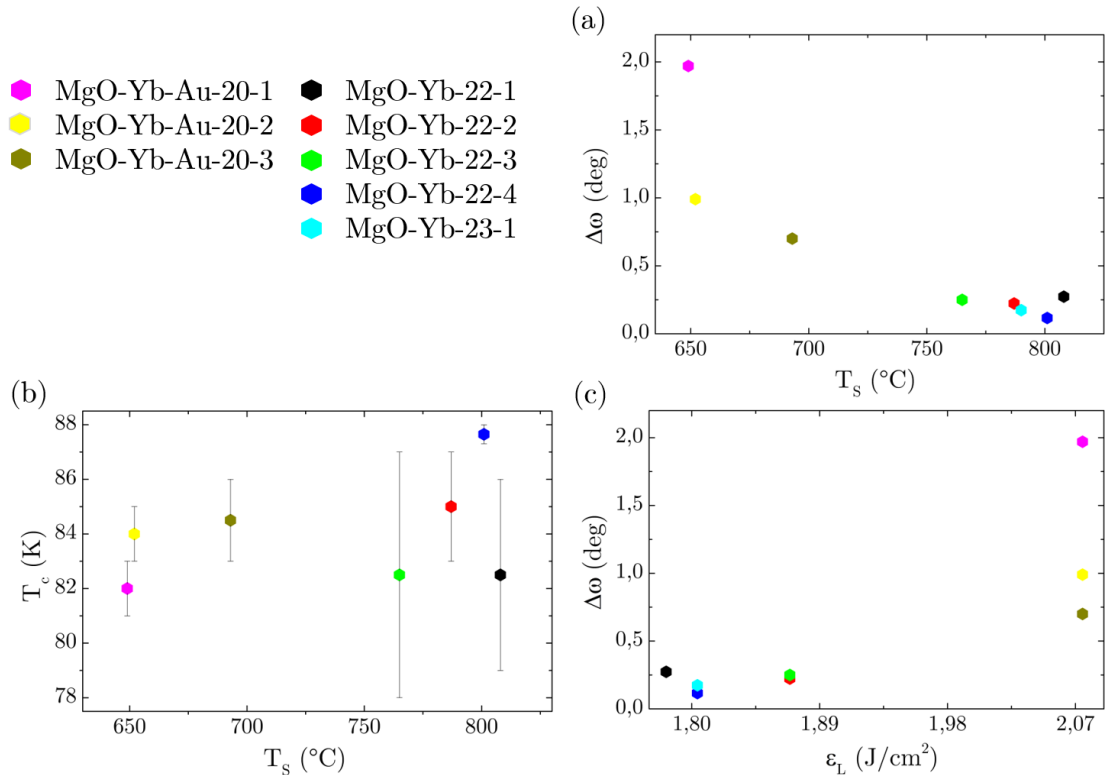


Abbildung 6.2: Auswertung der gewachsenen MgO-YBCO Proben. (a) $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_S . (b) Die Sprungtemperatur T_c , mit eingezeichneter Übergangsbreite ΔT_c , in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_S , sowie (c) der Einfluss der Laserenergiedichte ϵ_L auf $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks

Wachstum auf Bikristallen

Es wurden fünf MgO-Bikristalle mit YBCO beschichtet. Die dabei genutzten Parameter für die Herstellung und die Analyse finden sich in Tabelle 6.2.

Die finale Optimierung des Wachstums auf Bikristallen erfolgte mit den Proben Bi-MgO-Yb-Au-22-1 und Bi-MgO-Yb-Au-23-1. Diese werden in diesem Unterkapitel diskutiert. Anhand dieser beiden Proben wird die Herausforderung des YBCO Wachstums auf MgO gezeigt.

Ausgehend von der Charakterisierung wurden für die Herstellung der Probe Bi-MgO-Yb-Au-22-1 die Parameter der Probe MgO-Yb-22-4 angewendet. Die Charakterisierung zeigt auch gute Werte für $\Delta\omega = 0,17^{\circ}$ und die Sprungtemperatur $T_s = 88,6\text{ K}$. Mittels Φ -Scans des YBCO (103) Peaks wird die in-plane Orientierung des gewachsenen YBCOs untersucht. Die Analyse des Phi-Scans (vgl. Abbildung 6.3 (a)) zeigt zusätzliche Peaks, die um 45° versetzt sind. Das bedeutet, dass Teile der YBCO-Schicht mit einer in-plane 45° -Drehung aufgewachsen sind.

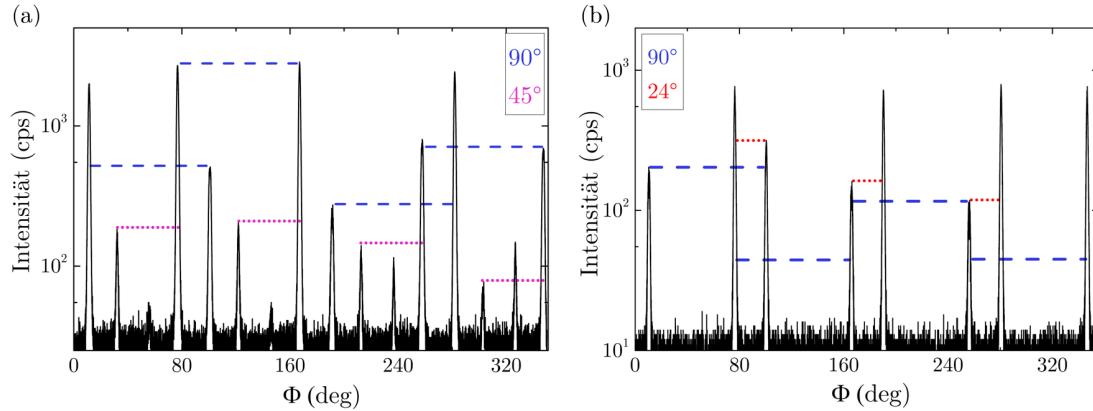


Abbildung 6.3: Φ -Scans des (103) YBCO Peaks der Probe (a) Bi-MgO-Yb-Au-22-1 und (b) der Probe Bi-MgO-Yb-Au-23-1

Das Wachstum ohne zusätzliche Verdrehungen der YBCO-Schicht auf MgO-Substraten wurde für Substrattemperaturen $T_s < 790^\circ\text{C}$ gezeigt. Diese Beobachtung wird bestätigt durch [83].

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 6.3 (b) die Φ -Scan Messung des (103) Peaks der Probe Bi-MgO-Yb-Au-23-1 mit einer niedrigeren Substrattemperatur von $T_s = 790^\circ\text{C}$. Es sind nur die Peaks erkennbar, welche die in-plane epitaktische Orientierung des YBCOs bestätigt. Zusätzlich ausgerichtete Wachstumsrichtungen sind nicht sichtbar. Die Peaks sind bei $0^\circ \pm \Theta$, $90^\circ \pm \Theta$, $180^\circ \pm \Theta$ und $270^\circ \pm \Theta$ sichtbar und zeigen dadurch die vierfache Symmetrie der Kristallstruktur und die Rotation der Kristallachsen um $\pm\Theta$ über die Korngrenze. Das YBCO ist epitaktisch und in-plane orientiert gewachsen mit YBCO[100]/MgO[100].

Mit der Probe Bi-MgO-Yb-Au-23-1 wurde erfolgreich eine YBCO Schicht auf einem MgO Bikristall gewachsen. Diese Probe wird nun für die Messung von magnetischen Nanopartikeln verwendet.

6.3 Wachstum von YBCO auf STO-Substraten

STO ist ein Standardsubstrat für das Wachstum von YBCO. Die genutzten wasserlöslichen Materialien SAO und SCAO sind bezüglich der Gitterstruktur angepasst. Das STO wird in der weiteren Arbeit als Schutzschicht für die wasserlösliche Schicht genutzt. Das YBCO wird auf die SAO-STO-Schicht aufgebracht. Das kontrollierte Wachstum von YBCO Schichten auf STO Schichten ist für diese Arbeit von großer Wichtigkeit. Das Wachstum auf den STO Substraten erfolgte, nachdem Erfahrung mit LSAT und MgO Substraten gewonnen wurde. Deswegen war keine langwierige Optimierung nötig und es konnte auf den Erfahrungsschatz zurückgegriffen werden. Zuerst wird das Wachstum auf STO Einkristallen dargestellt. Die daraus gewonnene Erfahrung fand Anwendung in der Beschichtung auf einem STO Bikristall. In Tabelle 6.3 finden sich die gewachsenen Proben mit den genutzten Parametern und die erfolgte Analyse.

Tabelle 6.3: Übersicht der Proben für die Optimierung des YBCO-Wachstums auf STO-Substraten. Die linke Hälfte zeigt die Herstellungsparameter, mit der Substrattemperatur T_S , dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$, sowie der Energiedichte des DepositionsLasers am Target ϵ_L . Die rechte Hälfte zeigt die Analyseergebnisse. Aus den XRD-Messungen wurde die c -Achse der YBCO-Schicht ermittelt und $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks. Die Bestimmung der Sprungtemperatur ergibt einen oberen und unteren Temperaturwert T_c und die Übergangsbreite ΔT_c

Probe	T_S (°C)	$p(O_2)$ (mbar)	ϵ_L (J/cm ²)	c -Achse (Å)	$\Delta\omega$ (°)	T_c (K)	ΔT_c (K)
STO-Yb-22-1 ⁷	779	0,273	1,86	11,7	0,227		
STO-Yb-22-2	775	0,273	1,86	11,69	0,149	91,2 - 89,3	1,9
STO-Yb-22-3	797	0,273	1,86	11,68	0,142	89,5 - 87,2	2,3
Bi-STO -YBCO-Au-22-1	775	0,273	1,86	11,68	0,197	87,9- 76,3	11,6

YBCO auf STO-Einkristallen

Durch das gewonnene Wissen über das YBCO Wachstum auf LSAT und MgO wurde für STO ein Substrattemperaturbereich von $T_s = 778 - 797^\circ\text{C}$ getestet. Der Sauerstoffpartialdruck und die Laserenergie wurden dabei wie für MgO Substrate gewählt.

Für die Optimierung des YBCO Wachstums auf STO-Substraten wurden drei Proben hergestellt. Die Probe STO-Yb-22-1 zeigt einen sehr großen Wert von $\Delta\omega$. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden. Die Probe STO-Yb-22-2 weist ein sehr gutes T_c auf. Aus diesem Grund wurden diese Parameter für das Wachstum auf Bikristallen und den SCAO-Proben verwendet.

YBCO auf STO-Bikristallen

Die gewonnenen Parameter von STO-Yb-22-2 wurden angewendet, um einen STO Bikristall zu beschichten. Diese Probe Bi-STO-Yb-Au-22-1 findet Anwendung für Korngrenzen SQUIDS zur Vermessung von magnetischen Nanopartikeln⁸. Eine induktive T_c -Messung ergab ein $T_c = 87,9\text{K}$. Abbildung 6.4 zeigt die Charakterisierung der Kristallstruktur der Probe Bi-STO-Yb-Au-22-1 mit dem XRD. Die Probe ist epitaktisch orientiert mit klar erkennbaren Peaks gewachsen (vgl. Abbildung 6.4 (a)). Die Rocking-Kurve des (005) YBCO Peaks ergibt $\Delta\omega = 0,197^\circ$ (vgl. Abbildung 6.4 (b)). Der Φ -Scan des (103) YBCO-Peaks zeigt keine 45° in-plane rotierten Bereiche (vgl. Abbildung 6.4 (c)).

⁷Eine Messung von T_s der Probe STO-Yb-22-1 war wegen eines defekten Messsetups nicht möglich

⁸M. Hack im Rahmen seines Disserationsprojekt an der Universität Tübingen

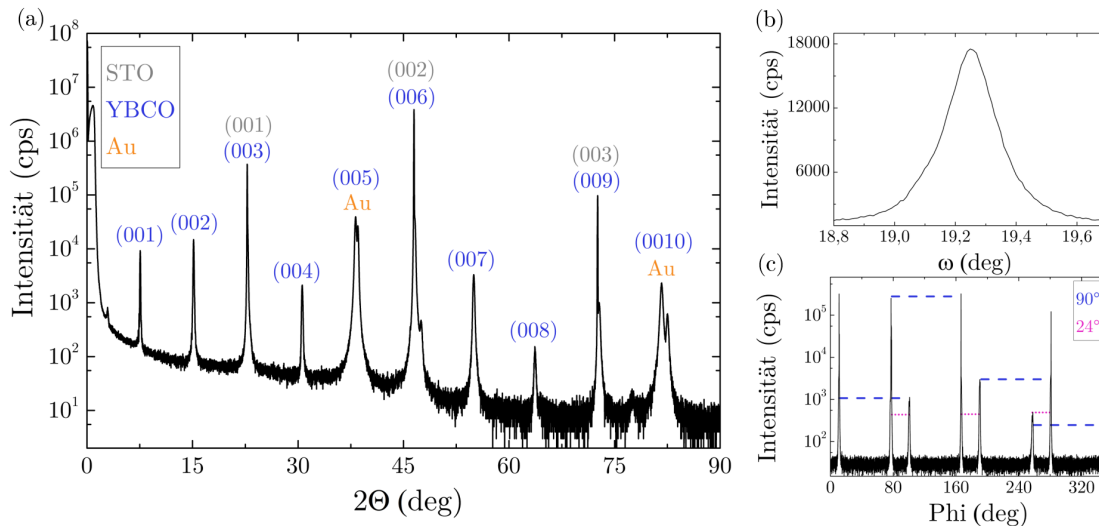


Abbildung 6.4: (a) 2 θ -Scan, (b) Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks, sowie (c) Φ -Scan des (103) YBCO Peaks der Probe Bi-STO-Yb-Au-22-1

6.4 Das Einkapseln der YBCO-Schicht in Schutzschichten

Während der Arbeit an freitragenden YBCO-Membranen wurde festgestellt, dass ein Einkapseln der YBCO-Schicht in eine Schutzschicht nötig ist. Die Schutzschicht soll das YBCO während des Auflösens der Opferschicht in wässriger Lösung vor einem Degradieren schützen. Es darf zu keinem Ablösen, dem sogenannten „Dewetting“ der Schutzschicht kommen. Ist die Opferschicht aufgelöst, soll die Schutzschicht die YBCO-Schicht während des Transfers schützen und stabilisieren. Dafür muss die Schutzschicht die YBCO-Schicht vollständig und dicht bedecken. Das führt jedoch zu der Herausforderung, dass das Beladen der YBCO-Schicht bei dem Tempersschritt mit Sauerstoff erschwert wird. Aus diesem Grund wurde das Einkapseln von YBCO mit STO- und LAO-Schichten getestet und die gefundenen Parameter verwendet.

6.4.1 Wachstum von STO-YBCO-STO Sandwich-Schichten

Die genutzten Wachstumsparameter für die YBCO-STO Schicht auf dem STO-Substrat finden sich in Tabelle 6.4. Die Energiedichte des Ablationslasers wurde auf 1,804 J/cm² reduziert. Das Wachstum erfolgte nach der Installation des Laserleistungsmessgerät und somit war eine Messung der Laserenergiedichte möglich. Außerdem wurde diese Entscheidung aus der Beobachtung beim Wachstum der MgO Proben motiviert. Das Wachstum bei einer niedrigeren Laserenergie zeigte niedrigere Werte von $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks. Die Wahl der Substrattemperatur des STOs wurde durch die Charakterisierung des STO-Wachstums motiviert (vgl. Kapitel 5). Für die YBCO Schicht wurde die Substrattemperatur der Probe STO-Yb-22-2 von $T_S = 775$ °C gewählt, da diese Probe optimale Charakterisierungswerte aufweist.

Tabelle 6.4: Übersicht der Wachstumsparameter und der Analyse der Probe STO-YBCO-STO-22-1. Die linke Hälfte zeigt die Herstellungsparameter, mit der Substrattemperatur T_S , dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$, sowie der Energiedichte des Depositionslasers am Target ϵ_L und die Schichtdicke D . Die rechte Hälfte zeigt die Analyseergebnisse. Aus den XRD-Messungen wurde die c -Achse der YBCO-Schicht ermittelt, $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks. Die Bestimmung der Sprungtemperatur ergibt einen oberen und unteren Temperaturwert T_c und die Übergangsbreite ΔT_c

Schicht	T_S (°C)	$p(O_2)$ (mbar)	ϵ_L (J/cm ²)	d (nm)	c -Achse (Å)	$\Delta\omega$ (°)	T_c (K)	ΔT_c (K)
YBCO	775	0,274	1,82	54	11,69	0,095	88,0 - 84,6	3,4
STO	690	0,095	1,82	10				

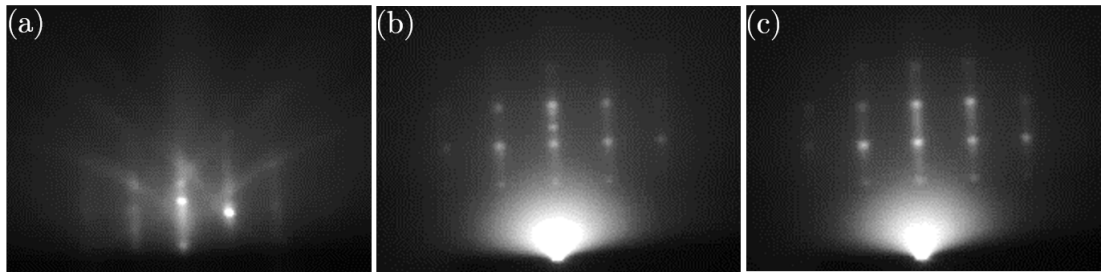


Abbildung 6.5: RHEED-Beugungsbild während der Deposition der Probe STO-YBCO-STO-22-1. (a) die STO-Substrat Oberfläche unmittelbar vor der Deposition (b) nach der Deposition von 54 nm YBCO (c) nach der Ablation von 10 nm STO.

Abbildung 6.5 zeigt die RHEED-Beugungsbilder während der Deposition der YBCO-STO Schicht auf dem STO-Substrat. Klar sichtbar ist das epitaktische Wachstum der Schichten. Das verstärkte Auftreten der 2D-Muster nach der Deposition der STO-Schicht zeigt, dass das STO dicht gewachsen ist.

Die Charakterisierung der Kristallstruktur mittels XRD-Messungen ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Die YBCO Schicht ist epitaktisch und monokristallin gewachsen. Die YBCO Peaks sind klar und deutlich mit hoher Intensität darstellbar. Der niedrige Wert von $\Delta\omega = 0,095^\circ$ zeigt, dass der YBCO-Film mit sehr guter Qualität gewachsen ist (vgl. Abbildung 6.6 (b)). Abbildung 6.6 (c) zeigt die induktive Messung der Sprungtemperatur. Die Übergangsbreite beträgt $\Delta T_c = 3$ K. Im Vergleich zu den STO-YBCO Proben ist dieser Wert höher. Das zeigt die erhöhte Schwierigkeit des homogenen Beladens der YBCO-Schicht mit Sauerstoff, wenn die YBCO-Schicht von einer STO-Schutzschicht bedeckt ist. Die gefundenen Parameter wurden später jedoch erfolgreich angewendet um eingekapseltes YBCO auf SCAO-Opferschichten aufzuwachsen.

6.4 Das Einkapseln der YBCO-Schicht in Schutzschichten

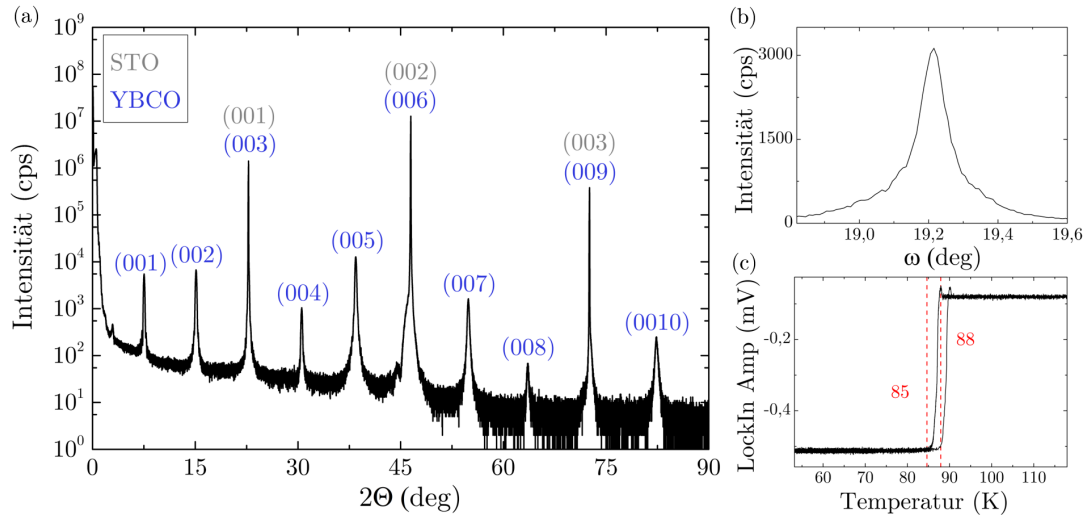


Abbildung 6.6: Charakterisierung der Probe STO-YBCO-STO-22-1. (a) 2θ-Scan und (b) Rocking-Kurve des YBCO (005)-Peaks, sowie (c) die induktive T_c -Messung.

6.4.2 Wachstum von STO-LAO-YBCO-LAO Sandwich-Schichten

Ein weiterer Versuch für das Einkapseln der YBCO-Schicht ist das Einkapseln in LAO. Dieses Vorgehen wurde von der Hwang Gruppe genutzt um freitragende YBCO-Membranen zu realisieren [30]. Zur Realisierung dieser Sandwichstruktur wurde zuerst der PLD-Prozess für das Wachstum von LAO auf einem STO-Substrat getestet.

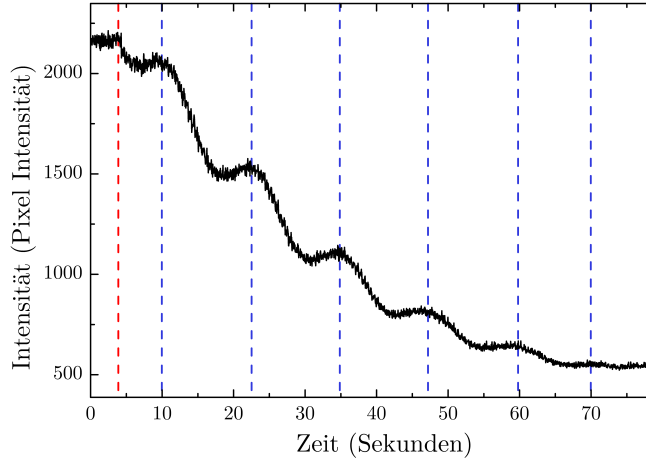


Abbildung 6.7: Intensität-Zeit-Messung während des Aufwachsens von 120 Pulsen LAO auf einem STO-Substrat. In rot markiert ist der Beginn der Ablation, in blau die Intensitäts-Maxima.

Mit gemessenen RHEED-Oszillationen wurde die Depositionsrate bestimmt (vgl. Abbildung 6.7):

$$24 \text{ Pulse} = 1 \text{ Einheitszelle} = 3,821 \text{ \AA}$$

In Tabelle 6.5 sind die genutzten Parameter für das Wachstum, sowie die Charakterisierung der YBCO-Schicht aufgelistet. Abbildung 6.8 zeigt die Charakterisierung der Probe STO-LAO-YBCO-LAO-23-1.

Tabelle 6.5: Übersicht der Wachstumsparameter und der Analyse der Probe STO-LAO-YBCO-LAO-23-1. Die linke Hälfte zeigt die Herstellungsparameter, mit der Substrattemperatur T_S , dem Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$, sowie der Energiedichte des Depositionslasers am Target ϵ_L und die Schichtdicke d . Die rechte Hälfte zeigt die Analyseergebnisse. Aus den XRD-Messungen wurde die c -Achse der YBCO-Schicht ermittelt und $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks. Die Bestimmung der Sprungtemperatur ergibt einen oberen und unteren Temperaturwert T_c und die Übergangsbreite ΔT_c

Schicht	T_S (°C)	$p(O_2)$ (mbar)	ϵ_L (J/cm ²)	d (nm)	c -Achse (Å)	$\Delta\omega$ (°)	T_c (K)	ΔT_c (K)
LAO	680	0,075	1,82	10				
YBCO	780	0,27	1,82	80	11,66	0,75	82 - 89	7
LAO	680	0,075	1,82	10				

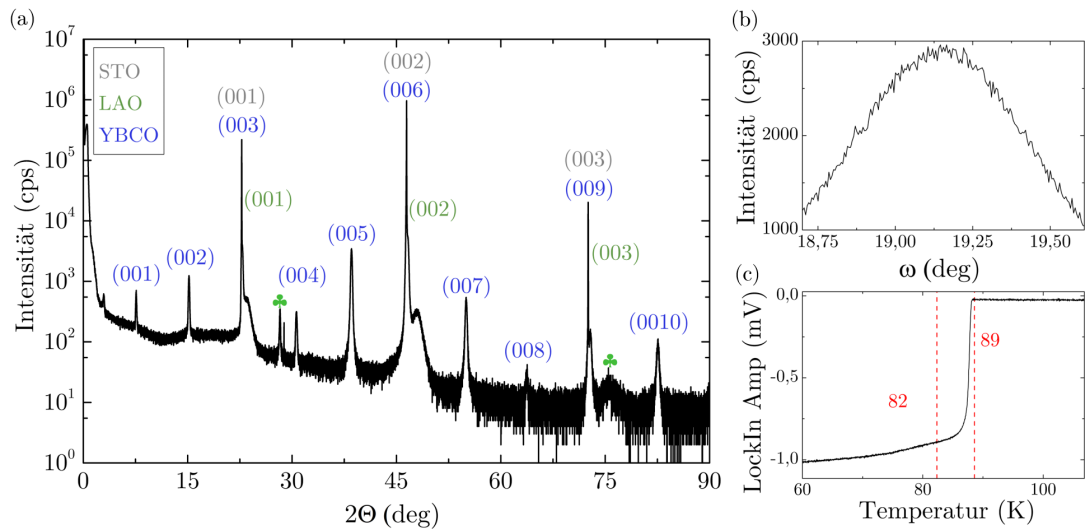


Abbildung 6.8: Charakterisierung der Probe STO-LAO-YBCO-LAO-23-1. (a) 2θ -Scan und (b) ω -Scan, sowie (c) T_c -Messung

Die 2θ -Messung (vgl. Abbildung 6.8 (a)) zeigt das epitaktische und monokristalline Wachstum der Schichten. Die Analyse der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks ergibt ein $\Delta\omega = 0,75^\circ$. Es wurde induktiv ein hohes $T_c = 89 \text{ K}$ gemessen und ein $\Delta T_c = 7 \text{ K}$ (vgl.

6.4 Das Einkapseln der YBCO-Schicht in Schutzschichten

Abbildung 6.8 (c))⁹. Die hohen Werte der FWHM und der Übergangsbreite $\Delta T_c = 7 \text{ K}$ zeigen jedoch, dass das YBCO-Wachstum nicht optimal erfolgte. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das Beladen der YBCO-Schicht mit Sauerstoff durch die LAO-Schicht erschwert war.

⁹Eine Anwendung des Kriteriums für $T_{c,\min}$ war nicht möglich, da die Temperatur-Hysterese einen Bereich von 10 K verursachte

Kapitel 7

Herstellung und Auflösung von SAO Dünnschichten

Die Herstellung eines transferierbaren YBCO-Dünnschicht und dessen Integration auf einem Silizium-Wafer erfordert das kontrollierte Aufwachsen mehrerer aufeinanderfolgenden Schichten. Die erste aufzubringende Schicht ist die wasserlösliche Opferschicht. Diese Opferschicht muss so optimiert sein, dass sie zwei Anforderungen erfüllt. Zum einen muss sie als Grundlage für gutes epitaktisches YBCO Wachstum geeignet sein. Also eine geringe Oberflächenrauigkeit und geringe Defektdichte besitzen. Außerdem muss sie vollständig auflösbar sein, um einen guten Transfer der YBCO-Membran zu ermöglichen.

Dieses Kapitel umfasst die Herstellung und das Auflösen der wasserlöslichen SAO Opferschicht. Zuerst wird die Auswahl der genutzten SAO-Targets diskutiert. Die Herstellung der SAO Filme umfasst die Optimierung einer Reihe von Prozessparameter. Die Substrattemperatur hat sich als kritischer Parameter für das Aufbringen von SAO-Dünnschichten herausgestellt. Deshalb wird ausführlich auf die Optimierung der Substrattemperatur eingegangen. Es werden im Anschluss die Auflösungs- und Transferversuche beschrieben und analysiert. Am Ende erfolgt eine Diskussion der Qualität der gewachsenen SAO-Dünnschichten.

7.1 Auswahl des SAO-Targets

Für die Qualität der hergestellten Dünnschichten ist das Target wichtig. Die Qualität des Targets hat direkten Einfluss auf die Qualität der Dünnschichten. Dabei ist es wichtig, dass das Target die korrekte Stöchiometrie, eine große Reinheit und möglichst hohe Dichte besitzt. Eine niedrige Dichte führt bei der Ablation zum Ablösen größerer Materialverbände, welche zu einem inhomogenen Schichtwachstum und hoher Rauigkeit der Oberfläche führt. Durch seine hygroskopischen Eigenschaften muss das Target vor dem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Hierfür wurde ein Edelstahl-Exsikkator hergestellt, in dem das Target unter Stickstoffatmosphäre gelagert wird. Bei der Suche nach geeigneten Herstellern für SAO-Targets wurde festgestellt, dass nur wenige Hersteller dieses Material anbieten. Die Gruppen von H. Hwang und J. Driscoll¹ stellen ihre gesinterten SAO-Targets selbst her.

¹University of Cambridge

Das erste genutzte Target² ist ein polykristallines Target mit einer angegebenen Reinheit von 99,99%. Das Target besitzt einen Durchmesser von 2,54 cm und eine Dicke von 6,35 mm. Beim Polieren des Targets mit Schmirgelpapier³ wurde festgestellt, dass der Abrieb des SAO-Targets auffällig groß ausfällt im Vergleich zu anderen gesinterten Targets. Abbildung 7.1 zeigt den Vergleich des YBCO-Targets mit dem SAO-Target nach der Politur mit einer Körnung von 800.

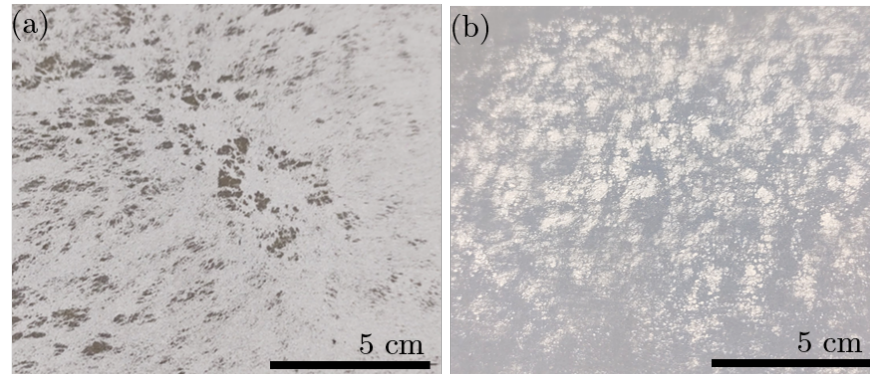


Abbildung 7.1: Vergleich des (a) YBCO-Targets mit (b) SAO-Target nach der Politur mit Schmirgelpapier der Körnung 800

Mit diesem Target wurden die Proben der Serie 1 hergestellt. Wie in Abschnitt 7.3 gezeigt, wurde hierbei eine zu niedrige Substrattemperatur gewählt. Diese Proben sind polykristallin gewachsen. Aus der Sorge heraus, durch die Wahl eines mangelhaften Targets von vornherein kein monokristallines und glattes SAO wachsen zu können, wurde nach einem alternativen Target gesucht. Ab der Serie 2, wurde ein Target von einem neuen Anbieter⁴ genutzt. Das Target hat eine Größe von 10 x 8 mm² und eine Dicke von 2 cm und besteht aus mehreren Kristallkörnern. Die Reinheit ist vom Hersteller mit 99,99 + % angegeben. Durch die Wahl dieses nahezu kristallinen Targets wurde sichergestellt, dass die Stöchiometrie präzise definiert ist. Ein Vergleich zweier gewachsener Proben mit diesen beiden Targets zeigt auch die Vorteile des polykristallinen Targets. Abbildung 7.2 zeigt AFM-Messungen der Proben SAO-20-1 (a) und SAO-21-3 (b). Beide Proben bestehen aus einer SAO-Schicht mit einer STO-Schutzschicht. Zu sehen sind die großen Ausfällungen auf der Oberfläche der Probe SAO-20-1. Die RMS beträgt 2,97 nm und die maximale Höhe ist 43 nm. Im Vergleich dazu, zeigt die AFM-Messung der Probe SAO-21-3 weniger und niedrigere Ausfällungen. Die RMS beträgt 2,77 nm und die maximale Höhe ist 32 nm.

²hergestellt und verkauft durch die Firma Precision Elements in England

³Hersteller Starcke Siliciumcarbid

⁴Hersteller SurfaceNet GmbH

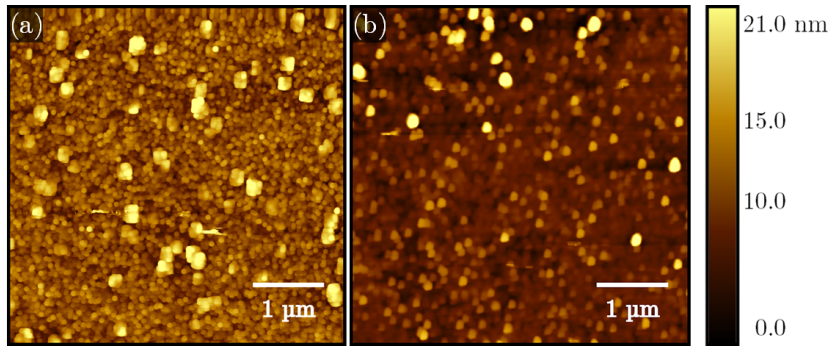


Abbildung 7.2: AFM-Messungen der (a) Probe St-Sa-St-20-1, welche mit dem gesinterten Target und (b) Probe St-Sa-St-21-3, welche mit dem kristallinen Target hergestellt wurden. Beide Messung wurden über ein 5 µm großes Scanfeld durchgeführt.

7.2 Charakterisierung der Prozessparameter

In diesem Abschnitt wird aufgezeigt, wie die hergestellten SAO-Schichten analysiert wurden. So konnte während der Deposition in-situ, mittels RHEED-Messungen, zeitgleich mit dem Aufwachsen schon Aussagen über die kristallinen Eigenschaften der Proben getroffen werden. Eine ex-situ Charakterisierung mittels XRD-Messungen bestätigt diese Beobachtungen. Dieses Vorgehen wird nun an zwei Proben, einer amorphen und einer monokristallin gewachsenen, demonstriert.

Im zweiten Abschnitt wird auf die Bestimmung der Depositionsrate des SAOs und die damit verbundene Herausforderung eingegangen.

7.2.1 In-situ Charakterisierung mittels RHEED und ex-situ mittels XRD

Es werden zwei Proben beschrieben, um zu zeigen, wie mithilfe der in-situ Charakterisierung mittels RHEED die kristallinen Eigenschaften der SAO-Schicht bewertet werden können. Die Probe St-Sa-St-21-5 wird als Beispiel für das amorphe Wachstum der SAO-Schicht verwendet. Die Probe St-Sa-St-21-9 als Beispiel für monokristallines Wachstum. Die genutzten PLD-Parameter sind in Tabelle 7.1 gezeigt.

Tabelle 7.1: Prozessparameter für die Deposition der Probe St-Sa-St-21-5 und St-Sa-St-21-9

Probe	T_S (°C)	d_{SAO} (nm)	d_{STO} (nm)	ϵ_L (J/cm ²)	$p(O_2)$ (mbar)	Monokristallin
St-Sa-St-21-5	558	5	6	2,04	$1,9 \cdot 10^{-4}$	nein
St-Sa-St-21-9	823	121	15	2,24	$10 \cdot 10^{-4}$	ja

Abbildung 7.3 zeigt die in-situ Charakterisierung mittels RHEED und die ex-situ Charakterisierung mittels XRD. Abbildung 7.3 (a) zeigt das STO-Substrat bei einem Ausheizen der Substratoberfläche bei 850 °C. Gut erkennbar ist das RHEED-Beugungsbild.

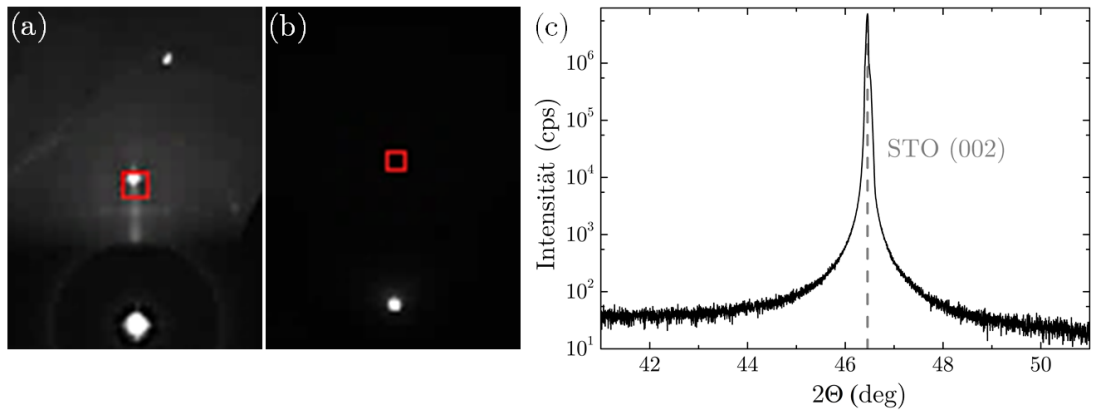


Abbildung 7.3: Probe St-Sa-St-21-5 (a) RHEED-Beugungsbild der STO-Substratoberfläche bei 850 °C und (b) nach der Deposition von 6 nm SAO und 5 nm STO. (c) 2 θ -XRD-Messung des STO (002) Peaks

Der erste gebeugte Reflex ist mit einer roten Markierung versehen. Diese Markierung dient der kSA-Software zur Intensitätsmessung der Beugungsreflexe. Nach der Deposition von 6 nm SAO ist kein Signal des RHEED-Beugungsbildes mehr sichtbar (vgl. Abbildung 7.3 (b)). Die Beobachtung, dass kein Beugungsbild mehr sichtbar ist, zeigt, dass die Oberfläche nicht mehr kristallin, sondern amorph beschichtet ist. Diese Beobachtung wurde im Anschluss mit einer XRD-Messung bestätigt (vgl. Abbildung 7.3 (c)). In der XRD-Messung ist nur das STO-Substrat messbar. Der SAO (008) Peak bei 45,742° ist nicht sichtbar. Im Vergleich dazu, wird bei der Deposition der Probe St-Sa-St-21-9 monokristallines Wachstum der SAO-STO-Schicht mittels RHEED und XRD gezeigt. Abbildung 7.4 (a) zeigt auch hier wieder das charakteristische RHEED-Beugungsbild der STO-Oberfläche beim Ausheizen mit 850 °C.

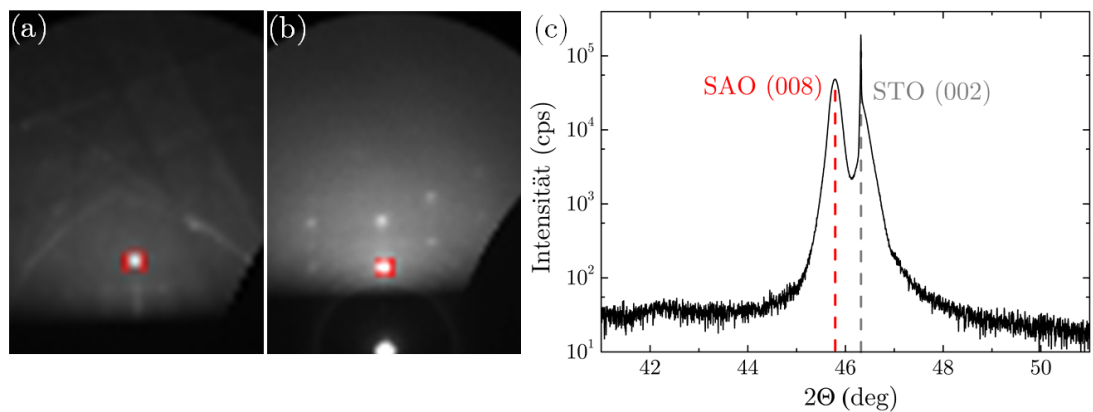


Abbildung 7.4: Probe St-Sa-St-21-9 (a) RHEED-Beugungsbild der STO-Substratoberfläche bei 850 °C und (b) nach der Deposition von 121 nm SAO und 15 nm STO. (c) 2 θ -XRD-Messung des STO (002) und SAO (008) Peaks

Der erste gebeugte Reflex ist durch die kSA-Software mittels einer roten Markierung für die Intensitätsmessung gekennzeichnet. Im Vergleich zu Probe SAO-21-4 ist das RHEED-Beugungsbild nach der Deposition der SAO-Schicht von 121 nm sichtbar. Das Beugungsbild zeigt 3D monokristallines Wachstum. Dadurch, dass kein geschlossenes Schicht-für-Schicht-Wachstum erfolgt ist, konnte keine RHEED-Oszillationen gemessen werden. Das monokristalline Wachstum wird durch die XRD-Messung bestätigt. In Abbildung 7.4 (c) sind klar getrennt der SAO (008) Peak und der STO (002) Peak darstellbar.

7.2.2 Bestimmung der SAO-Schichtdicke

Für den Transfer der YBCO-Membran ist ein vollständiges Auflösen der Opferschicht nötig. Für das vollständige Auflösen der SAO-Schicht ist eine Mindestdicke von 20 nm nötig⁵. Für das Aufwachsen einer bestimmten Schichtdicke ist es nötig, die Depositionsrate zu ermitteln. Sie ist definiert durch die Anzahl der Pulse pro aufgewachsener Einheitszelle. Hierfür ist die Bestimmung der aufgetragenen Schichtdicke wichtig.

Es gibt drei Möglichkeiten, um die Schichtdicke zu ermitteln. Durch das Nutzen eines Klemmhalters⁶, sind Teile des Substrats während der Deposition bedeckt. Die so entstehende Stufe kann im Anschluss mit einem AFM vermessen werden. Diese Methode hat den Nachteil, dass die thermische Ankopplung bei einem Klemmhalter schwankend sein kann. Dieser Einfluss auf die Substrattemperatur kann eine weitere Fehlerquelle sein und wird deswegen in Tübingen nicht genutzt.

Sind die Prozessparameter so optimiert, dass das Wachstum in geschlossenen Schichten, Schicht-für-Schicht, erfolgt, können RHEED-Oszillationen gemessen werden. Durch das Abzählen der Rheed-Oszillationen ist die Depositionsrate bestimmbar. Diese Methode wird von der Gruppe des MPI Stuttgarts genutzt. Während dieser Arbeit konnten keine RHEED-Oszillationen bei der Deposition von SAO gemessen werden. Weshalb auch diese Methode nicht genutzt werden kann.

Stattdessen wurden Versuche unternommen, Photolithographisch eine Stufe in die SAO-STO-Schicht zu ätzen und mittels AFM die Dicke zu ermitteln. Für die Bestimmung wurde die Probe St-Sa-St-21-14 gewählt. Obwohl auch hier keine RHEED-Oszillationen messbar waren, war das RHEED-Beugungsbild während der Deposition von 4000 Pulsen von SAO stabil und scharf sichtbar. Vor dem Aufspinnen des Photolacks wurde diese Probe in Aceton gereinigt. Optisch wurde direkt eine Veränderung der Probe beobachtet. Die Oberflächenverfärbung hatte sich von transparent zu rötlich inhomogen geändert. Eine anschließende XRD-Messung bestätigte die kristalline Veränderung. Abbildung 7.5 zeigt den Vergleich der 2Θ -Messungen direkt nach der Herstellung der Probe (in schwarz) und nach dem Acetonbad (in türkis). Die XRD-Messung zeigt, dass der SAO (008) Peak, bei $45,74^\circ$, stark an Intensität verloren hat. Trotz der oberen STO-Schutzschicht hat das Acetonbad zu einem Auflösen der SAO-Schicht geführt. Aceton hat hygroskopische Eigenschaften und dadurch ist ausreichend Wasser gebunden, welches das SAO zersetzen kann. Die Schutzschicht hat nicht ausgereicht, um das SAO vor dem Aceton zu schützen.

⁵Private Mitteilung von Dr. V. Harbola, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart

⁶genutzt von der Gruppe von Driscoll, Cambridge

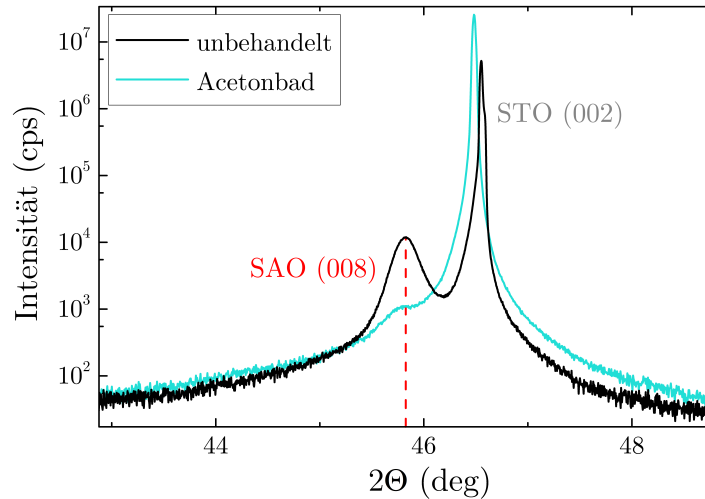


Abbildung 7.5: XRD-Messung der Probe St-Sa-St-21-14 nach der Herstellung (in schwarz) und nach dem Acetonbad (türkis)

Was auf eine raue Oberfläche und dadurch unzureichenden Schutz des STOs schließen lässt. Als Konsequenz für diese Beobachtung wurden die Proben nicht mehr in Kontakt mit Aceton gebracht.

Ein weiterer Versuch zur Schichtdickenbestimmung wurde mit der Probe St-Sa-St-22-2 unternommen. Diese besteht aus einer SAO-Schicht, die mit einer 20 nm dicken Goldschicht bedeckt ist. Diese Probe wurde gewählt, da Gold eine gute Wahl zum großflächigen dichten Bedecken ist. Diesmal sollte das Gold mit TechniEtch selektiv entfernt werden und das so strukturierte Gold als Maske zum Ätzen des SAOs in deionisiertem Wasser, genutzt werden. Durch Unterätzen führte diese Methode jedoch zu keiner scharfen Kante und es konnte keine scharfe Stufe und somit Schichtdicke gemessen werden.

Nach diesen Erfahrungen wurde beschlossen, die eigenen Versuche zur Dickenbestimmung einzustellen. Eine Angstrom-genaue Dickenbestimmung des SAOs ist für die Realisierung freitragender YBCO-Membranen nicht von kritischer Wichtigkeit. Die SAO-Schicht dient als Opferschicht und als Substrat für das Wachstum von YBCO. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Depositionsrate des MPI Stuttgarts genutzt, um die Dicke der SAO-Schicht abzuschätzen. Die so abgeschätzten Dicken stimmen auch mit den beobachteten Auflöseseiten der SAO-Schicht überein. Eine SAO-Schicht > 100 nm löst sich in deionisiertem Wasser innerhalb eines Tages auf⁷. Die abgeschätzte Dicke ergibt eine Schichtdicke von 120 nm und stimmt somit mit dieser Beobachtung überein.

Die in dieser Arbeit genutzte Abschätzung für die Depositionsrate ist

$$1 \text{ Puls} = 0,3 \text{ \AA}$$

⁷Private Mitteilung von Dr. V. Harbola, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart

7.3 Variation der Substrattemperatur

Während der Herstellung der SAO-Proben stellte sich die Substrattemperatur als kritischer Parameter für das kristalline Aufwachsen der SAO-Schichten heraus. In diesem Abschnitt wird zuerst eine allgemeine Übersicht aller gewachsener Proben und die daraus gewonnen Erkenntnisse aufgezeigt. Im Anschluss wird eine Temperaturreihe aufgezeigt und diskutiert.

7.3.1 Übersicht aller gewachsener Proben

In dieser Arbeit wurden insgesamt 32 SAO-Proben in Tübingen hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung erfolgte in Serien. Nach der Charakterisierung einer Serie wurden die gewonnenen Erkenntnisse in der nächsten Serie angewendet. Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über alle hergestellten Proben.

Tabelle 7.2: Übersicht der in Tübingen hergestellten STO-SAO-STO-Proben

Serie	Probenname	Art des genutzten Targets
Serie 1	St-Sa-St-20-1, St-Sa-St-20-2 St-Sa-St-20-3	gesintert
Serie 2	St-Sa-St-21-1, St-Sa-St-21-2 St-Sa-St-21-3, St-Sa-St-21-4 St-Sa-St-21-5, St-Sa-St-21-6 St-Sa-St-Yb-21-1	kristallin
Serie 3	St-Sa-St-21-7, St-Sa-St-21-8 St-Sa-St-21-9, St-Sa-St-Yb-21-2	kristallin
Serie 4	St-Sa-St-21-10, St-Sa-St-21-11 St-Sa-St-21-12, St-Sa-St-Yb-21-13 St-Sa-St-21-14, St-Sa-St-21-15	kristallin
Serie 5	St-Sa-St-21-16, St-Sa-St-21-17 St-Sa-St-21-18	kristallin
Serie 6	St-Sa-St-Yb-21-3, St-Sa-St-Yb-21-4	kristallin
Serie 7	St-Sa-St-21-19, St-Sa-St-21-20 St-Sa-St-21-21, St-Sa-St-21-22	kristallin
Serie 8	St-Sa-St-22-1, St-Sa-St-22-2 St-Sa-St-22-3	kristallin

Abbildung 7.6 zeigt alle Proben der insgesamt 8 Serien. Für die Übersicht wurde $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des SAO (008) Peaks als Qualitätskriterium gewählt. Ein Wert von $\Delta\omega < 0,2^\circ$ zeigt, dass die Kristallebenen parallel ausgerichtet sind. Proben, welche amorph aufgewachsen sind und bei denen kein SAO in den XRD-Messungen darstellbar waren, wurde ein default-Wert von $\Delta\omega = -0,5^\circ$ zugewiesen.

baren Proben. In Serie 7 wurde die Substrattemperaturoptimierung im Bereich zwischen 744–767 °C wiederholt. Bei diesen Proben wurde die Vordeposition aller Targets vor den Depositionen vorgenommen, sodass während der Depositionen der einzelnen Schichten die Substratblende nicht geschlossen werden musste. Das hatte zur Folge, dass die Substrattemperatur kontrollierter war und es wurde ein $\Delta\omega = 0,049^\circ$ (Probe St-Sa-St-21-19) und eine RMS von 0,73 nm (Probe St-Sa-St-21-22) erzielt. Bei der Serie 8 war ein monokristallines Wachstum der SAO-Schicht nicht mehr möglich. Der technische Defekt des Heizlasers Limo führte dazu, dass die nötige Substrattemperatur nicht mehr erreichbar war.

7.3.2 Temperaturreihe

Die Substrattemperatur T_s stellte sich als kritischer Parameter für das monokristalline Wachstum des SAOs heraus. Aus diesem Grund wurden sieben Proben, mit steigender Substrattemperatur, in einem Bereich von $T_s = 689 - 823^\circ\text{C}$ gewachsen. Die restlichen Parameter wurden konstant gehalten und sind in Tabelle 7.3 gelistet.

Tabelle 7.3: Prozessparameter für die Deposition der SAO Schicht der Temperaturreihe

d_{SAO} (nm)	d_{STO} (nm)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(\text{O}_2)$ (mbar)
121	10	2,14	5	$9,8 \cdot 10^{-5}$

Abbildung 7.7 zeigt die Auswertung der Temperaturreihe. Die XRD-Messungen zeigen die Entwicklung der SAO-Peaks in Abhängigkeit der Substrattemperatur. In der 2Θ -Messung ist der SAO-Peak ab einer Temperatur von 714 °C sichtbar (vgl. Abbildung 7.7 (b)). In der ω -Messung ist der SAO (008) Peak jedoch erst ab $T_s > 750^\circ\text{C}$ darstellbar (vgl. Abbildung 7.7 (c)). Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Rockingkurve zu und $\Delta\omega$ wird kleiner. Das bedeutet, die SAO-Kristallschichten wachsen mit zunehmender Temperatur vermehrt parallel orientiert auf.

Abbildung 7.7 (d) zeigt die ermittelten Werte der c -Achse in Abhängigkeit der genutzten Substrattemperatur. Die Substrattemperatur von 689 °C führte zu amorphem Wachstum, weshalb die Probe in dieser Grafik nicht dargestellt ist. Eine Substrattemperatur im Bereich von 763 – 823 °C führt zu einer c -Achse nahe dem Literaturwert von 3,961 Å. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird der Substrattemperaturbereich $T_s = 763 - 823^\circ\text{C}$ als der ermittelte Wertebereich für das Wachstum monokristalliner SAO-Schichten, in der PLD-Anlage der Universität Tübingen, mit guter Qualität angenommen.

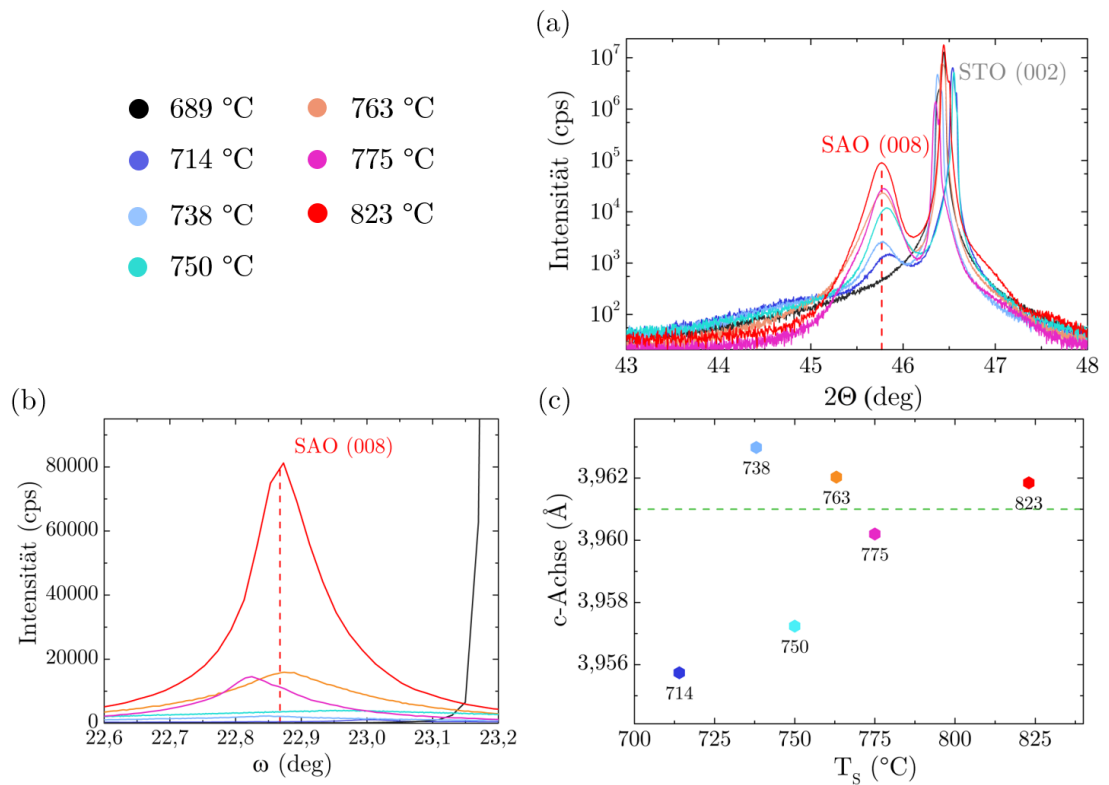


Abbildung 7.7: (a) Farbliche Zuweisung der Temperaturreihe. XRD-Messungen der (b) zeigt die Überlagerung der 2θ -Scans des SAO (008) Peaks, (c) zeigt die Entwicklung der Rocking-Kurven des SAO (008) Peaks. (d) Darstellung der ermittelten c -Achse in Abhängigkeit der Substrattemperatur

7.4 Einfluss der PLD-Parameter und des Targets auf die SAO-STO-Oberflächenbeschaffenheit

Die hergestellten SAO-STO-Schichten sollen im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Substrat für das Wachstum der YBCO-Schicht dienen. Das Wachstum des YBCOs wird durch Oberflächendefekte beeinflusst. Aus diesem Grund beeinflusst die Oberflächenqualität der SAO-STO-Schicht direkt die Qualität des YBCOs. Die optimale Oberflächenbeschaffenheit wäre atomar glattes Wachstum. Das heißt das Aufwachsen abgeschlossener Einheitszellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 32 Proben hergestellt mit dem Ziel, die Parameterkombination zu finden, die ein solches Schicht-für-Schicht-Wachstum ermöglicht. Eine systematische Optimierung erfolgt in der idealen Durchführung durch das Variieren eines einzelnen Prozessparameters im festgelegten Parameterraum und das sukzessive Durchgehen aller Kombinationen. Es wird angenommen, dass das SAO-Wachstum von fünf Parametern beeinflusst wird. Die Substrattemperatur T_s , die Energiedichte am Target

7.4 Einfluss auf die SAO-STO-Oberflächenbeschaffenheit

ϵ_L , der Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, der Target-Substrat-Abstand ΔZ_{S-T} und die Dicke der SAO-Schicht d_{SAO} . Die drei Bewertungsparameter sind die Rauigkeit RMS, $\Delta\omega$ des SAO (008) Peaks und die c -Achse der SAO-Schicht. Das ergibt eine Anzahl von 125 Kombinationsmöglichkeiten⁸ von Prozessparameter und Bewertungsparameter. Wobei hier der Parameterraum der einzelnen Parameter noch nicht berücksichtigt wurde. Für die Herstellung der SAO-Schichten konnte auf kein Wissen zurückgegriffen werden. Ein Abschätzen der Parameter aus der Literatur war nicht möglich, da ein Vergleich der PLD-Anlagen nicht möglich ist. So erfolgt die Herstellung der SAO-Schichten in der Hwang-Gruppe bei $T_S = 700^\circ\text{C}$ und im MPI Stuttgart bei $T_S = 900^\circ\text{C}$. Hinzukommt, dass für eine systematische Prozessoptimierung eine genaue Kontrolle der Prozessparameter nötig ist. Das PLD-System befand sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht im optimierten Zustand, deswegen sind die Werte von T_S und ϵ_L nicht ausreichend belastbar. Das PLD-System ermöglicht es auch nicht, den Gasfluss und die Pumpleistung ausreichend zu variieren. Nach der Literatur benötigt SAO einen sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 10^{-5} mbar. Dieser Bereich ist jedoch mit der PLD-Anlage nicht möglich.

Aus diesen Gründen konnte keine systematische Optimierung der SAO-Schicht erfolgen. Stattdessen wurde nach der Analyse einer Probe bei der Herstellung der folgenden Probe Anpassungen mehrerer Parameter vorgenommen. Dabei wurde schon während der Deposition mittels RHEED untersucht, wie die Schicht aufwächst. Bei keiner gewachsenen Probe konnte Schicht-für-Schicht-Wachstum gezeigt werden. Auch das Wechselspiel des Schichtsystems erschwert die Optimierung. Es war zu diesem Zeitpunkt nicht klar, ob die Qualität des SAOs durch die STO-Schicht verbessert werden könnte. Und welche Bedingungen für das YBCO schlussendlich ausreichend gut wären.

Die Untersuchung der hergestellten Proben auf die Oberflächenbeschaffenheit führte zu keinen optimierten PLD-Parametern. In Tabelle 7.4 ist eine Auswahl von Proben aus verschiedenen Abschnitten der Arbeit dargestellt. Es ist keine Abhängigkeit ersichtlich. Wächst eine Schicht mit Defekten auf, so führt ein weiteres Aufwachsen zu einer immer rauer werdenden Schicht. Auffallend ist, dass in den dargestellten Proben die Schichtdicke keine Auswirkung auf die RMS zu haben scheint. Aus diesem Grund wurde beschlossen, dass die Rauigkeit möglicherweise nicht nur durch die PLD-Parameter verursacht wird.

⁸Anzahl der Prozessparameter $P = 5$, Anzahl der Bewertungsparameter $B = 3$, daraus folgt die Anzahl der Kombinationen P^B

Tabelle 7.4: Übersicht der genutzten PLD-Parameter und der gemessenen RMS. Die Proben St-Sa-St-21-3 und St-Sa-St-21-21 zeigen kein monokristallines Wachstum des SAOs

Probe	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	$p(\text{O}_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d_{SAO} (nm)	c -Achse SAO (nm)	Scanfeld (μm)	RMS (nm)
St-Sa-St-21-3	622*	2,04	$3,4 \cdot 10^{-7}$	57,9	3	-	2,0	2,78
St-Sa-St-21-19	787*	2,09	$1,9 \cdot 10^{-4}$	57,9	304	0,396	5,0	3,21
St-Sa-St-21-20	781*	2,09	$1,0 \cdot 10^{-4}$	45,9	27	0,396	1,8	1,49
St-Sa-St-21-21	781*	2,09	$1,9 \cdot 10^{-4}$	46,0	27	-	1,8	1,72
St-Sa-St-21-22	744*	1,99	$7,1 \cdot 10^{-2}$	57,6	27	0,398	1,8	0,73
St-Sa-St-22-1	750*	2,34	$1,9 \cdot 10^{-4}$	47,0	30	0,308	2,0	6,95

7.4.1 Einfluss des Targets auf die Rauigkeit

Wie aus den bisherigen Analysen ersichtlich, ist kein direkter Einfluss der Parameter auf die Rauigkeit feststellbar. Die genutzten Parameter sind vergleichbar zu den genutzten Parametern in der Literatur. Ein Unterschied liegt jedoch in der Art des genutzten Targets. Abbildung 7.8 zeigt den optischen Vergleich des kristallinen und des gesinterten Targets nach Ablation.

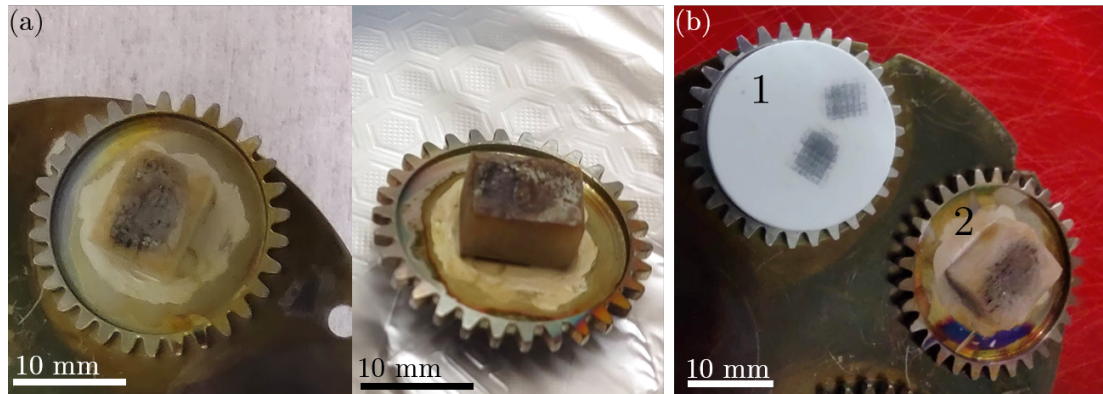


Abbildung 7.8: Aufnahmen der SAO-Targets. (a) zeigt die Vorder- und Seitenansicht des kristallinen SAO-Targets nach Nutzung. (b) zeigt das gesinterte Target (1) und das kristalline Target (2) nach der Ablation von zweimal 500 Pulsen auf die frisch polierte Oberfläche

7.5 Auflösung der SAO-Schichten und Transfer der freitragenden Membranen auf einen Si-Wafer

Deutlich zu erkennen sind die großen Verbrennungsspuren auf dem kristallinen Target (vgl. Abbildung 7.8 (a)). Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 7.8 (b) den Vergleich zwischen dem gesinterten Target (mit 1 markiert) und dem genutzten kristallinen Target (mit 2 markiert). Beide Targets wurden vor der Ablation frisch poliert. Auf dem gesinterten Target ist scharf umrissen das Rastermuster des Ablationslasers zu sehen. Die verursachten Explosionen fanden an der Probenoberfläche statt. Im Vergleich dazu zeigt das kristalline Target eine verbrannte und zerfurchte Oberfläche.

Eine Erklärung wäre, dass das kristalline Target für den genutzten Ablationslaser transparent erscheint. Somit erfolgt die Absorption der Laserenergie nicht an der Targetoberfläche, sondern im Targetvolumen. Der Energieeintrag und das Ablatieren kann deswegen nicht kontrolliert an der Targetoberfläche erfolgen. Die teilweise Ablation an der Oberfläche und die Ablation im Targetvolumen führt zu einer gestörten Stöchiometrie in der resultierenden Plasma-Keule. Die Beobachtung der Plasma-Keule zeigte auch ein unerwartet gedrungenes Aussehen der Plasma-Keule. Dies würde auch erklären, warum die Optimierungsversuche keine Hinweise auf den Einfluss der PLD-Parameter erbrachten.

7.5 Auflösung der SAO-Schichten und Transfer der freitragenden Membranen auf einen Si-Wafer

Die kristallin gewachsenen SAO-STO Proben wurden nach der Charakterisierung mit 20 nm Gold in der ESV-Anlage bedampft. Dieser Schritt wurde unternommen, da zum einen die SAO-STO Schichten transparent sind und so eine optische Beurteilung des Transfers einfacher möglich ist. Außerdem bestand zu diesem Zeitpunkt der Arbeit der Plan, dass die YBCO-Oberfläche mit einer Au-Schicht, zum Schutz und zur späteren elektrischen Kontaktierung, beschichtet sein sollte. Aus diesem Grund war es von Interesse zu untersuchen, wie die Au-Schicht mit den genutzten Stempelmaterialien interagiert.

7.5.1 Übersicht der verwendeten Stempelmaterialien

Crystalbond 509-3

Crystalbond 509-3⁹ ist ein Kleber, der zur temporären Befestigung von Kristallen zur Politur genutzt wird. In diesem Sinne ist Crystalbond kein Stempelmaterial. Soll aber als Adhäsionsschicht das Aufbringen einer Probe auf ein Trägermaterial ermöglichen. Der feste Kleber schmilzt in einem Temperaturbereich von 75 – 120 °C und die Probe kann damit auf einen Träger befestigt werden. Nach Erkalten ist der Kleber starr. Ein Auflösen ist mit Isopropanol möglich.

Polydimethylsiloxan (PDMS)

PDMS ist ein Polymer auf Siliciumbasis und findet in vielen Bereichen Anwendung als Stempelmaterial. Das verwendete PDMS besteht aus einem Silikonelastomer (SYL-

⁹des Herstellers Aremco

GARD 184)¹⁰ und einem Stabilisator (AB111155). Bei Raumtemperatur werden beide Komponenten vermischt und in einem Exsikkator Luftpneinschlüsse mit einer Membranpumpe abgepumpt. Die 1 mm dicken ausgehärteten PDMS-Stücke wurden zur Verfügung gestellt¹¹. Die Probe wird dann in das ausgehärtete PDMS angedrückt.

Polymethylmethacrylat (PMMA)

PMMA ist flüssiges Plexiglas und ein Standardlack für die Elektronenstrahlolithographie. Das PMMA wird kontrolliert und reproduzierbar mit dem Spincoater aufgesponnen. Das hier genutzte PMMA besteht aus einer Mischung von 20% PMMA und 80% Anisole als Lösungsmittel¹². Das PMMA wird auf die Probenoberfläche mittels einer Pipette aufgetragen und mit 2500 rpm für 30 s aufgesponnen. Das Aushärten des PMMA erfolgt im Anschluss auf einer Heizplatte bei 90 °C, 10 min lang.

Adhäsionsfolie

Die Adhäsionsfolie¹³ wird zum temporären Aufbringen von Proben während des Vereinzelns mit der Wafersäge verwendet. Die Probe wird auf die Adhäsionsfolie angepresst und haftet auf ihr.

7.5.2 Auflöse- und Transferversuche

Crystalbond und Glasträger

Der Glasträger wurde auf einer Heizplatte auf 90 °C erhitzt. Das Crystalbond wurde auf den erhitzten Glasträger gepresst, bis ein Zerschmelzen beobachtet wurde. Um eine gleichmäßig dicke Adhäsionsschicht zu erzielen, wurde das Crystalbond gleichmäßig über den Glasträger verstrichen. Die Probe wurde mit der Goldseite voran an den flüssigen Crystalbondfilm gepresst. Die Heizplatte wurde abgeschaltet und die Probe langsam abgekühlt. Abbildung 7.9 zeigt den Aufbau des Auflösungsversuchs. Die Probe wurde mit dem Glasträger nach oben in eine KOH-Lösung mit einem pH-Wert von 12 gelegt. Bei der geschätzten Schichtdicke des SAOs von 121 nm wäre ein Auflösen der SAO-Schicht innerhalb von 24 h zu erwarten gewesen. Ein Auflösen der Schicht und Ablösen der STO-Au-Membran war aber nicht zu beobachten. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das Aufbringen der Crystalbondschicht zu ungleichmäßig und zu dick erfolgte. Ein Überlappen der Probenkante ist nicht auszuschließen. Was bedeutet, dass die KOH-Lösung nicht in Kontakt mit der SAO-Schicht kommen konnte. Nach dem nicht erfolgten Auflösungsversuch wurde die Probe in Isopropanol gelegt. Die Probe konnte jedoch nicht gelöst werden. Crystalbond ist geeignet um große Objekte zu kleben. Das kontrollierte Aufbringen auf einen Glasträger und das Aufkleben einer Probe, ohne die Kanten zu

¹⁰des Herstellers DOWSIL

¹¹Katharina Gabor

¹²Rezeptur nach Angaben der Driscoll-Gruppe Cambridge

¹³Elegrip Tape des Herstellers Denka

7.5 Auflösung der SAO-Schichten und Transfer der freitragenden Membranen auf einen Si-Wafer

überdecken, ist jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund wurde Crystalbond nicht weiter verwendet.

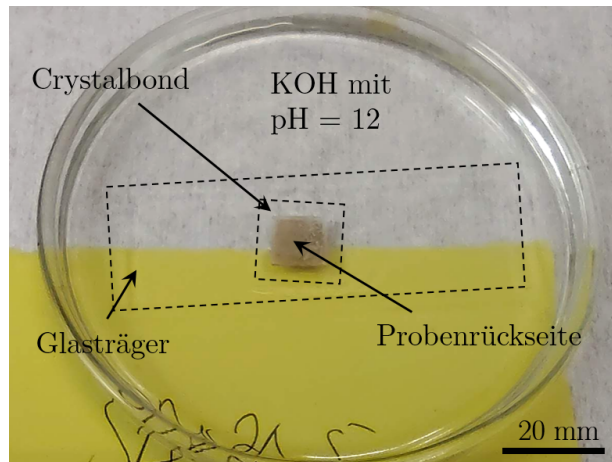


Abbildung 7.9: Auflösungs-Konfiguration. Die Probe liegt kopfüber in der KOH-Lösung und ist mit Crystalbond auf einen Glasträger geklebt. Der Glasträger und der Bereich des Crystalbonds sind nachträglich markiert.

PDMS und PMMA+PDMS

Zuerst wurde getestet, ob PDMS direkt als Stempelmaterial genutzt werden kann. Hierfür wurde auf ein ausgehärtetes PDMS Stück eine YBCO-Probe händisch angepresst.

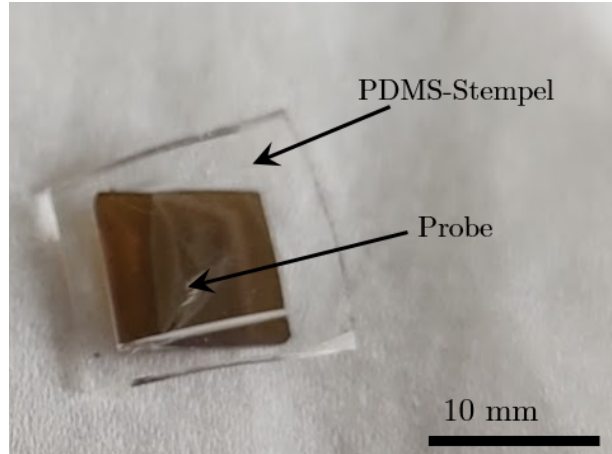


Abbildung 7.10: Versuch eine Probe auf einen PDMS-Stempel anzubringen

Wie in Abbildung 7.10 sichtbar, ist die Adhäsion zwischen der Probenoberfläche und dem PDMS nicht ausreichend. Die Probe haftet nicht ausreichend genug, als dass sie in wässrige Lösung gegeben werden könnte, ohne Kontakt zu dem Stempelmaterial zu verlieren.

Wird die Probe mit PMMA beschichtet und dann auf das PDMS händisch gepresst, so haftet die Probe. Das PMMA soll nach erfolgtem Transfer der Probe auf den Silizium-Wafer, mit Aceton entfernt werden. Somit befände sich die transferierte Schicht ohne Stempelmaterial auf dem neuen Substrat. Abbildung 7.11 zeigt das erfolgreiche Ablösen einer STO-Au-Schicht, welche mit PMMA an einen PDMS-Stempel angebracht ist. Bereiche des Dünnschicht befinden sich noch auf dem STO-Substrat. Es ist nicht sicher, warum das Auflösen der SAO-Schicht hier nicht erfolgte. Möglich ist, dass die STO-Au-Schicht sich nach dem Ablösen wieder an das STO-Substrat gehaftet hat. Oder es zu keinem Auflösen der SAO-Schicht kommen konnte, da entweder Defekte in der SAO-Kristallstruktur es unlöslich gemacht haben oder sich PMMA-Reste an der Außenkante der Probe befanden und die KOH-Lösung somit nicht in Kontakt mit der SAO-Schicht kommen konnte.

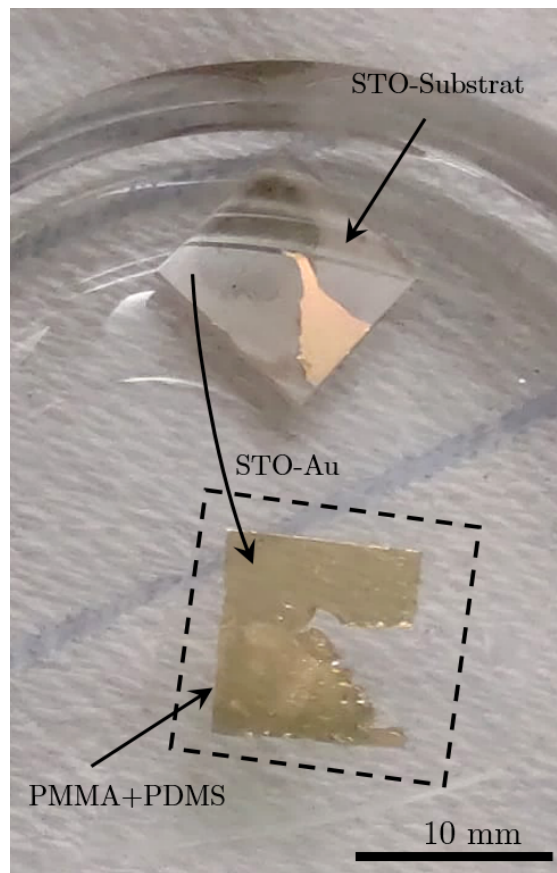


Abbildung 7.11: freitragende STO-Au Membran mit PMMA+PDMS als Stempelmaterial in KOH-Lösung

Abbildung 7.12 (a) zeigt die Probe freitragend in der KOH-Lösung und 7.12 (b) zeigt eine Mikroskopaufnahme der STO-Au-Membran auf dem PDMS-Stempel. Die Membran, bestehend aus 10 nm STO und 20 nm Gold, ist jedoch nicht mehr vollständig. Die Membran ist zerrissen und die einzelnen Überreste haften an dem PMMA-PDMS-Stempel.

7.5 Auflösung der SAO-Schichten und Transfer der freitragenden Membranen auf einen Si-Wafer

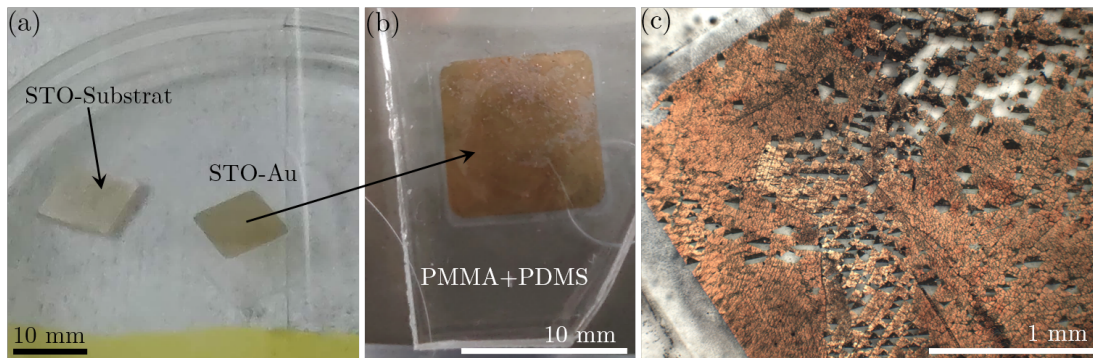


Abbildung 7.12: (a) freitragende STO-Au Membran in KOH-Lösung, welche mit PMMA+PDMS stabilisiert ist. (b) die abgelöste und auf den PDMS-Stempel transferierte STO-Au-Membran. (c) Optisches Mikroskopbild der STO-Au-Membran auf dem PDMS-Stempel

Im Vergleich zu den Transferversuchen mit Crystalbond, wurden zwei Proben erfolgreich von ihrem Substrat abgelöst und auf den PMMA-PDMS-Stempel transferiert. Das heißt, die Flanken der Probe waren freiliegend und die KOH-Lösung konnte die SAO-Schicht auflösen. Die Membran wurde durch das PMMA und PDMS genug stabilisiert, dass die STO-Au-Membran keine Falten aufweist. Ein Transfer auf den PDMS-Stempel war erfolgreich. Jedoch ist das Ablösen der Membran von dem PDMS-Stempel ohne die Zerstörung der Membran nicht möglich. Aus diesem Grund wird davon abgesehen, PDMS in Zukunft als Stempelmaterial zu nutzen.

PMMA

Als nächster Schritt wurde untersucht, ob PMMA als Stempelmaterial ausreichend ist. Der Vorteil hierbei wäre, dass das PMMA nach dem Transfer mit Aceton vollständig entfernt werden könnte. Im Gegensatz zum mechanischen Ablösen des PDMS, wäre dies ein Ablösen mit weniger mechanischem Stress auf die transferierte Probe.

Wie beschrieben wurde das PMMA auf die Probe aufgesponnen und ausgehärtet. Da die STO-Au-Schicht nicht durch den Kontakt mit Wasser degradiert, wurde eine Probe in DI-Wasser geätzt und eine in KOH-Lösung. Bei der Probe in KOH-Lösung wurde kein Ablösen der STO-Au-Schicht beobachtet. Die Probe in DI-Wasser zeigte ein vollständiges Auflösen der SAO-Schicht und die STO-Au-Membran war freitragend. Das neue Substrat, ein Si-Waferstück wurde in das DI-Wasser gelegt und so positioniert, dass es direkt unter der freitragenden STO-Au-Membran lag. Da DI-Wasser genutzt wurde, konnte der Deckel der Petri-Schale entfernt werden und das Wasser verdunsten. Durch das Eintrocknen kam es zu einem Anschmiegen der STO-Au-Membran auf dem Si-Wafer. Diese „Eintrocknungs-Methode“ hat den Vorteil, dass die Membran nicht durch Fixieren mechanischen Stress erfährt. Ein kontrolliertes Positionieren der Membran ist jedoch nur begrenzt möglich.

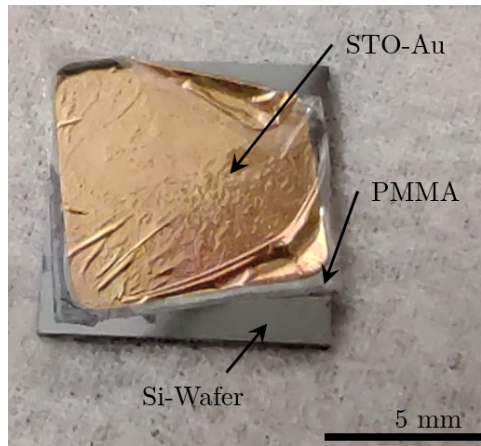


Abbildung 7.13: Transferierte STO-Au Membran auf einen Si-Wafer mit PMMA als Stempelmaterial

Wie in Abbildung 7.13 zu sehen, ist die STO-Au-Membran vollständig transferiert und zeigt keine Risse. Durch die fehlende Stabilisierung eines Stempelmaterials kam es jedoch zu einem Faltenwurf und Überlappen der Membrankanten.

Der Transfer der $10 \times 10 \text{ mm}^2$ STO-Au-Membran zeigt, dass PMMA eine ausreichende Schutzwirkung für die Membran leistet. Ein kontrolliertes Aufbringen der Membran ist jedoch nicht möglich.

PMMA + Adhäsionsfolie

Nach der Publikation der Driscoll-Gruppe [66] ist die Nutzung von PMMA als Adhäsionschicht, die sich rückstandslos entfernen lässt, und einem Rahmen aus einer PET-Folie, eine gute Methode für den Transfer von Membranen. Für diesen Versuch wurde PMMA auf die Probe aufgesponnen und ausgehärtet. Die PET-Folie derart geschnitten, dass nur die Ränder mit der Probe in Kontakt sind. Das Aufbringen des Rahmens stellte sich als problematisch heraus, da die Haftung zwischen PMMA und der PET-Folie nicht ausreichend war. Und die Folie bei Kontakt mit der KOH-Lösung ablöste. Zur spontanen Improvisation wurde deswegen schnell ein Stück Adhäsionsfolie genommen. Das Zuschneiden der Folie erfolgte auf die Eile nicht symmetrisch. Ein Aufbringen der Adhäsionsfolie auf die Probe war jedoch erfolgreich. Abbildung 7.14 (a) zeigt die freitragende STO-Au-Membran nach dem vollständigen Ablösen von dem STO-Substrat. Durch die unsymmetrisch geschnittene Rahmenöffnung der Adhäsionsfolie, kam es jedoch zu Verspannungen innerhalb der Membran. Diese zeigen sich durch einen Faltenwurf.

Wie auch in dem vorherigen Versuch wurde ein Si-Waferstück unter die freitragende Membran positioniert. Durch das Eintrocknen der KOH-Lösung erfolgte das Aufbringen der STO-Au-Membran auf das Si-Waferstück. Abbildung 7.14 (b) zeigt die transferierte STO-Au-Membran mit der Adhäsionsfolie. Im Anschluss wurde das PMMA und die Adhäsionsfolie entfernt. Hierfür wurde die Probe in ein Acetonbad gegeben und die Adhäsionsfolie abgezogen.

7.5 Auflösung der SAO-Schichten und Transfer der freitragenden Membranen auf einen Si-Wafer

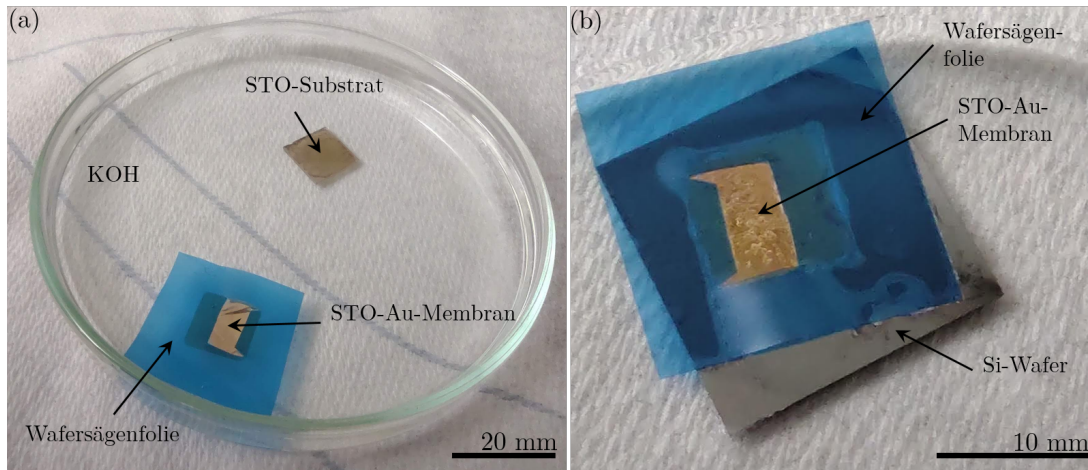


Abbildung 7.14: (a) die vom STO-Substrat abgelöste, freitragende STO-Au-Membrane. (b) die auf ein Si-Wafer transferierte Probe, fixiert mit PMMA und Adhäsionsfolie als Stempelmateriale

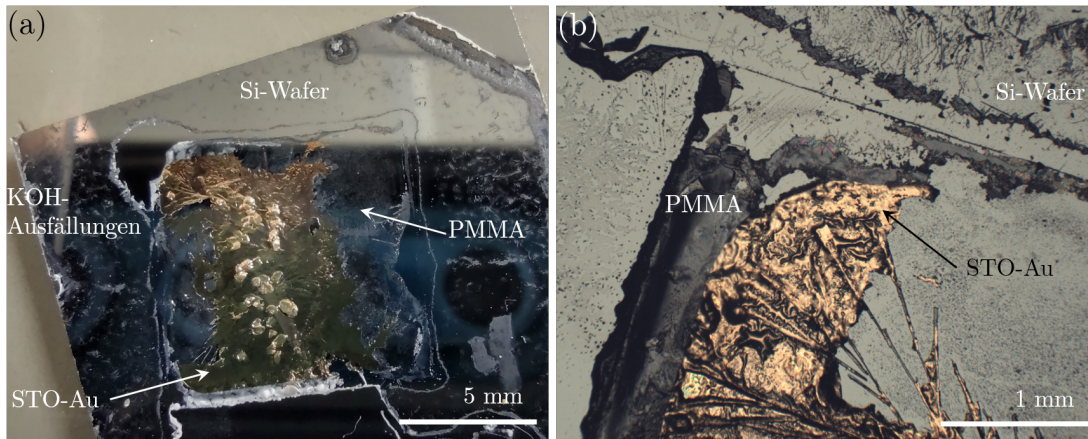


Abbildung 7.15: Die Probe St-Sa-St-21-11 nach dem Ablösen des Wafertapes. (a) zeigt ein Kamerabild und (b) eine Mikroskopaufnahme der auf einen Si-Wafer transferierten STO-Au-Membran

In Abbildung 7.15 (a) sind die kristallinen Ausfällungen durch das eingetrocknete KOH sichtbar. Die „Eintrocknungs-Methode“ kann also bei Nutzung der KOH-Lösung nicht genutzt werden. Die durch den Rahmen induzierten Falten sind als Blasenbildung sichtbar. An den Ecken ist keine STO-Au-Schicht sichtbar, da hier die Haftung auf den Wafern, beim Ablösen der Adhäsionsfolie, nicht ausreichend war. Abbildung 7.15 (b) zeigt ein Mikroskopbild der Ecke der auf einen Si-Wafer transferierten Membran. Deutlich sichtbar sind die Falten der Membran.

Durch diese Probe konnte gezeigt werden, dass die Kombination von PMMA-Adhäsionsfolie Stabilität und ein einfacheres Handhaben der freitragenden Membran ermöglicht.

Im Gegensatz zu PMMA+PDMS ist ein Ablösen des Stempelmaterials möglich. Jedoch ist es wichtig, dass die Rahmenstruktur der Adhäsionsfolie symmetrisch und genau geschnitten ist. Da die Adhäsionsfolie sich bei dem Kontakt mit Aceton stark zusammen zieht, kam es zu einem Abreißen der STO-Au-Membran. Hier wäre eine Acetonbeständigere Adhäsionsfolie die bessere Wahl.

7.6 Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die SAO-Schichten kristallin aufgewachsen und auch aufgelöst werden können. Die Oberflächenbeschaffenheit der SAO-STO-Schichten sind jedoch nicht optimiert. Die Vermutung liegt nahe, dass das an der Art des genutzten Targets liegt. Die Annahme, dass das kristalline Target durch die hohe Dichte zu gutem und glatten Wachstum führt, konnte nicht bestätigt werden. Die großflächigen und tiefen Brandflecken auf dem kristallinen SAO-Target zeigen, dass die Ablation nicht vollständig an der Targetoberfläche stattfindet. Durch dieses unregelmäßige Verdampfen von Konglomeraten kommt es zu keinem gleichmäßigen Aufwachsen des SAOs. Da die Einheitszelle von SAO aus 264 Atomen besteht, ist das Schichtwachstum hier sehr herausfordernd. Eine Störung des Wachstums durch unregelmäßiges Verdampfen führt zu keinem gleichmäßigen Schicht-für-Schicht-Wachstum. Aus diesem Grund muss für die optimierte Herstellung von SAO-Schichten ein gesintertes Target genutzt werden.

Außerdem wurden verschiedene Versuche des Auflösens und Transfers gezeigt. Großflächige STO-Au-Membranen im Millimeterbereich wurden von ihren Substraten abgelöst und auf ein neues Substrat transferiert.

Eine exakte Bestimmung der Ätzrate der SAO-Schichten war nicht möglich. Da es sich um kein Ätzen in die Tiefe, sondern ein laterales Ätzen handelt, können keine Profilmessungen vorgenommen werden. Teilweise wurde auch kein Ablösen der Membran beobachtet. Das Ätzen der Schichten erfolgte in einem Zeitraum zwischen einem und mehreren Tagen. Das Auflösen mit DI-Wasser erfolgte dabei schneller und mit höherer Wahrscheinlichkeit als bei der Nutzung von KOH-Lösung.

Der Versuch Crystalbond zu nutzen war nicht erfolgreich. Durch seine zähe Konsistenz ist es schwierig eine homogene und dünne Schicht auf dem Glasträger zu erzielen. Dadurch werden die Seitenränder der Probe bedeckt und die SAO-Schicht kann nicht aufgelöst werden. PDMS als Stempelmaterial hat den Vorteil, dass auch dünne Schichten stabilisiert werden. Ein Ablösen der auf das PDMS transferierten Schicht ist jedoch ohne das Zerstören der Schicht nicht möglich. PMMA ist vielversprechend in seinem Aufbringen und als auflösbare Zwischenschicht zwischen der Probe und einem stabilisierenden Stempelmaterial. Die Methode der Driscoll-Gruppe mit der Nutzung von PMMA und einem Rahmen ist vielversprechend, jedoch ist hier die Symmetrie des Rahmens wichtig. Ein Eintrocknen lassen der Membran auf ihrem neuen Substrat ermöglicht das Transferieren von riesigen 10x10 mm² Membranen, ohne diese zu zerreißen. Ein Nachteil hierbei ist das Auftreten von kristallinen Ausfällungen der KOH-Lösung. Nutzung von DI-Wasser hätte hier den Vorteil, dass es rückstandslos verdampft.

Kapitel 8

Wachstum und Transfer von YBCO Dünnschichten auf SAO Opferschichten

Dieses Kapitel behandelt das Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten, das Auflösen der Opferschicht und den Transfer der freitragenden YBCO Membranen. Das erste Unterkapitel beschreibt die Fabrikation von STO-SAO-STO-YBCO Schichten. Hierbei wird zuerst auf das in-situ Wachstum der STO-SAO-YBCO Schichten in der PLD-Anlage der Universität Tübingen eingegangen. Danach wird das Aufwachsen der YBCO-Schichten in der PLD-Anlage der Universität Tübingen auf STO-SAO-STO Proben des MPIs Stuttgart beschrieben. Im zweiten Unterkapitel wird über das Ätzen des SAOs und den Transfer der freitragenden YBCO Membranen berichtet. Am Ende erfolgt die Diskussion der gewonnenen Ergebnisse aus Wachstum und Transfer.

8.1 Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten

Zur Herstellung von freitragenden YBCO Membranen wurde das Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten durchgeführt. In diesem Abschnitt werden zuerst die drei Tübinger in-situ Proben beschrieben. Danach wird das YBCO Wachstum auf zwei SAO-STO Proben des MPI Stuttgarts vorgestellt. Für jede hergestellte Probe werden zur Übersicht die Wachstumsparameter und die Charakterisierung tabellarisch aufgelistet. Die Wachstumsparameter sind die eingestellte Laserenergie des Depositionslasers E_L , die Energiedichte am Target ϵ_L , die genutzte Pulsfrequenz f , die Substrattemperatur T_S , die Schichtdicke D , sowie der Sauerstoffpartialdruck $p(O_2)$ und der Abstand zwischen Target und Substrat ΔZ_{S-T} .

8.1.1 In-situ Wachstum von SAO-STO-YBCO Schichten in Tübingen

Für die Herstellung wurden $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (100) orientierte und polierte STO-Substrate verwendet¹. Die PLD-Anlage befand sich zu diesem Zeitpunkt im nicht optimierten Zustand. Tabelle 8.1 zeigt die hergestellten Proben und die dazu genutzten PLD-Parameter². In Tabelle 8.2 sind die Werte der Charakterisierung gezeigt.

¹Hersteller CrysTec

²Die Probe St-Sa-St-Yb-21-1 wird nicht berücksichtigt. Die SAO-Schicht ist nicht monokristallin aufgewachsen

Tabelle 8.1: PLD-Parameter für das in-situ Wachstum der SAO-STO-YBCO-Schichten am Physikalischen Institut in Tübingen

Probe	Schicht	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(O_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d (nm)
St-Sa-St-Yb-21-2	SAO	824*	2,14	1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	46,9	121
	STO	763*	2,04	2	0,113	62,1	10
	YBCO	787*	2,04	2	0,9	62,5	35
St-Sa-St-Yb-21-3	SAO	754*	2,14	5	$2,1 \cdot 10^{-4}$	44,8	48
	STO	769*	2,04	2	0,066	61,9	10
	YBCO	787*	2,04	2	0,77	61,9	30
St-Sa-St-Yb-21-4	SAO	769*	2,14	5	$2,0 \cdot 10^{-4}$	45	30
	STO	769*	2,09	2	0,066	62	10
	YBCO	775*	2,09	2	0,489	57	35

Tabelle 8.2: Charakterisierung der in-situ gewachsenen SAO-STO-YBCO-Schichten am Physikalischen Institut in Tübingen

Probe	c -Achse	$\Delta\omega$	c -Achse	$\Delta\omega$	T_c (K)
	SAO (Å)	SAO(008)(°)	YBCO (Å)	YBCO(005) (°)	
St-Sa-St-Yb-21-2	3,95	0,119	11,65	1,74	23
St-Sa-St-Yb-21-3	3,96	0,064	11,59	1,27	18
St-Sa-St-Yb-21-4	3,95	0,059	11,56	1,75	33

Herstellung der Probe St-Sa-St-Yb-21-2

Mit dieser Probe wurde der erste Versuch unternommen, eine STO-SAO-STO-YBCO-Schicht zu wachsen. Die PLD-Parameter wurden basierend auf der gewonnenen Erkenntnisse zum monokristallinen SAO-Wachstum und nach [30] gewählt. Die Schichtdicke des YBCOs wurde entsprechend der Anforderungen an die spätere Bestrahlung mit dem fokussierten Helium-Ionen-Strahl-Mikroskop gewählt. Abbildung 8.1 zeigt die Messungen zur Charakterisierung der Probe. Der 2θ -XRD-Scan (vgl. Abbildung 8.1 (a)) zeigt die Peaks von SAO (in rot) und YBCO (in blau) auf dem STO-Substrat (in grau). Die Peaks sind klar voneinander getrennt sichtbar, die Schichten sind monokristallin und epitaktisch orientiert gewachsen. Der ermittelte Wert für die c -Achse des SAOs mit 3,95 Å, ist nahe am Literaturwert von 3,961 Å. Die Rocking-Kurve des SAO (008) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,119^\circ$. Im Vergleich zu den SAO-STO-Schichten aus Kapitel 8 ist dieser Wert erhöht. Durch das Aufbringen einer weiteren Schicht musste die Substratblende während der Herstellung kurzzeitig geschlossen werden. Dadurch ändert sich die Umgebungstemperatur der Substratoberfläche. Diese Auswirkung auf T_S kann zu veränderten Wachstumsbedingungen der SAO Schicht geführt haben. Die YBCO Schicht ist monokristallin auf der SAO-STO Schicht aufgewachsen.

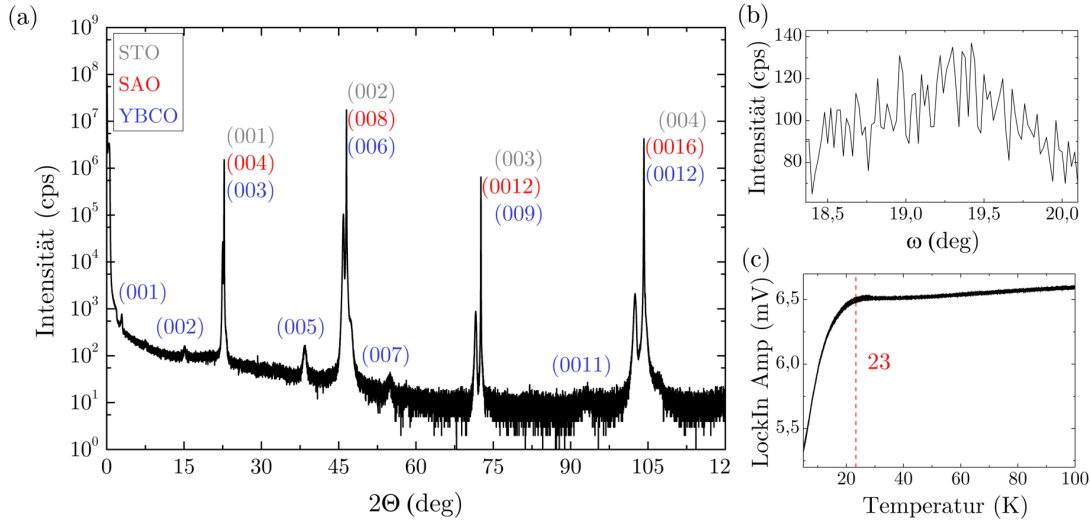


Abbildung 8.1: Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-21-2 (a) 2Θ -Scan, (b) Rocking-Kurve des YBCO (005)-Peaks und (c) induktive T_c -Messung

In XRD-Messungen konnte kristallines YBCO gezeigt werden. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks ist in Abbildung 8.1 (b) zu sehen. Das heißt, das YBCO ist parallel ausgerichtet gewachsen. Außerdem konnte ein T_c gemessen werden (vgl. Abbildung 8.1 (c)). Die c -Achse des YBCOs ist jedoch mit $11,65 \text{ \AA}$ weit entfernt von dem Literaturwert von $11,68 \text{ \AA}$. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 1,74^\circ$. Das YBCO ist nicht qualitativ hochwertig aufgewachsen. Das YBCO wurde bei einem sehr hohen Sauerstoffpartialdruck von $0,9 \text{ mbar}$ aufgewachsen. Dadurch sollte eigentlich sichergestellt werden, dass das YBCO schon beim Aufwachsen mit ausreichend Sauerstoff versetzt werden kann, um ein hohes T_c zu erreichen. Die induktive Bestimmung von T_c zeigt einen Übergang in den supraleitenden Zustand bei $T_c = 23 \text{ K}$. Jedoch erfüllt diese Probe nicht die geforderten kristallinen Eigenschaften.

Herstellung der Probe St-Sa-St-Yb-21-3

Mit der Probe St-Sa-St-Yb-21-3 wurde der zweite Versuch durchgeführt, YBCO auf einer SAO-STO Schicht zu wachsen. Im Vergleich zur Probe St-Sa-St-Yb-21-2 wurden eine niedrigere Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdruck gewählt. Die Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-21-2 hatte keine zufriedenstellende Werte ergeben. Aus diesem Grund wurde vor dem Wachstum der Probe St-Sa-St-Yb-21-3 der SAO-STO-Prozess weiter optimiert (vgl. Kapitel 7 Serien 3-5). Als Konsequenz wurde beim Wachstum der Probe St-Sa-St-Yb-21-3 die Substratblende während der Depositionen nicht mehr geschlossen. Die neu gewonnenen Erkenntnisse zum Wachstum der STO-Schicht wurden auch in der neuen Parameterwahl berücksichtigt. Die Schichtdicken wurden reduziert, nach einem Hinweis, dass dies einen positiven Effekt auf die Rauigkeit haben

könnte³.

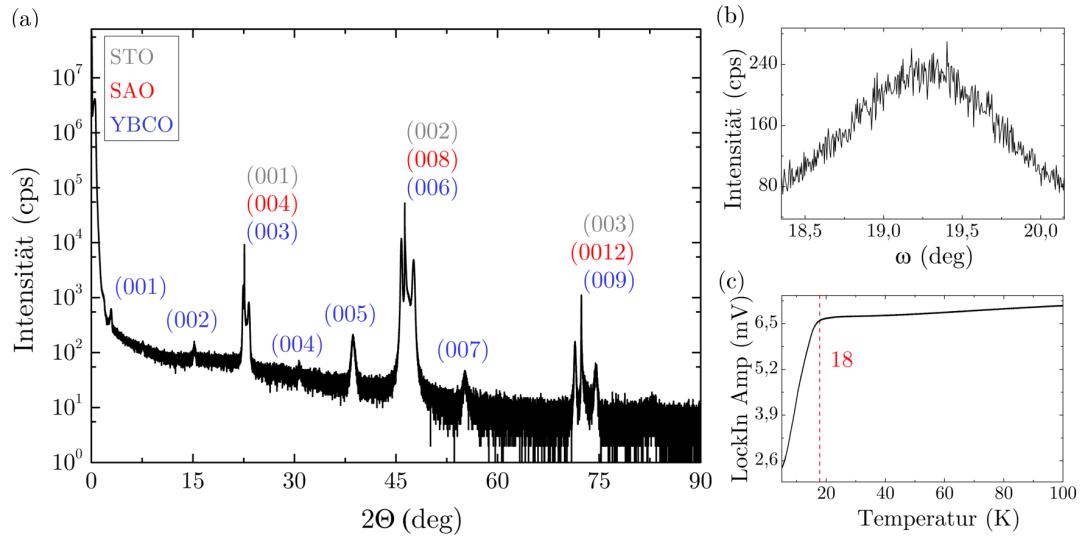


Abbildung 8.2: Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-21-3. (a) 2 Θ -Scan, (b) Rocking-Kurve des YBCO (005)-Peaks und (c) die induktive T_c -Messung

Abbildung 8.2 zeigt die Messungen zur Charakterisierung der Probe. Die vorgenommenen Anpassungen zeigen die erwarteten Verbesserungen. Der 2 Θ -Scan (vgl. Abbildung 8.2 (a)) zeigt die Peaks der drei Materialien gut voneinander aufgelöst. Im Vergleich zur Probe St-Sa-St-Yb-21-2, sind die YBCO-Peaks prägnanter und haben an Intensität zugenommen. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 1,27^\circ$ und zeigt eine höhere Intensität von 240 cps (vgl. Abbildung 8.2 (b)). Die Bestimmung der c -Achse mit 11,59 Å des YBCOs zeigt eine Verschlechterung, welche sich auch in der gemessenen Sprungtemperatur von $T_c = 18$ K zeigt (vgl. Abbildung 8.2 (c)). Bei dieser Probe wurde jedoch eine sehr dünne YBCO Schicht aufgewachsen. Eine Erklärung ist, dass bei dieser sehr dünnen Schicht von 30 nm YBCO, Defekte in der Kristallstruktur der darunterliegenden SAO-STO Schicht, größere Auswirkungen haben und nicht kompensiert werden können.

Herstellung der Probe St-Sa-St-Yb-21-4

Für die dritte Probe St-Sa-St-Yb-21-4, wurden weitere Anpassungen beim Wachstum der SAO und YBCO Schicht vorgenommen. Da bei der Probe St-Sa-St-Yb-21-3 ein positiver Effekt der reduzierten SAO-Schichtdicke auf die Qualität des YBCOs beobachtet wurde, wurde diese weiter reduziert auf 30 nm. Das YBCO wurde dicker mit 35 nm aufgewachsen. Der Abstand ΔZ_{S-T} sowie der Sauerstoffpartialdruck wurden, im Vergleich zu den vorherigen Proben, verändert. So wurde das YBCO-Target 5 mm näher an das Substrat verfahren und der Sauerstoffpartialdruck auf 0,489 mbar reduziert. Diese Parameter

³Private Mitteilung, Dr. M. Turad, LISA⁺, Universität Tübingen

hatten sich beim Wachstum von YBCO auf LSAT-Substraten bewährt und wurden in diesem Durchlauf verwendet. Abbildung 8.3 zeigt die Messungen zur Charakterisierung der Probe.

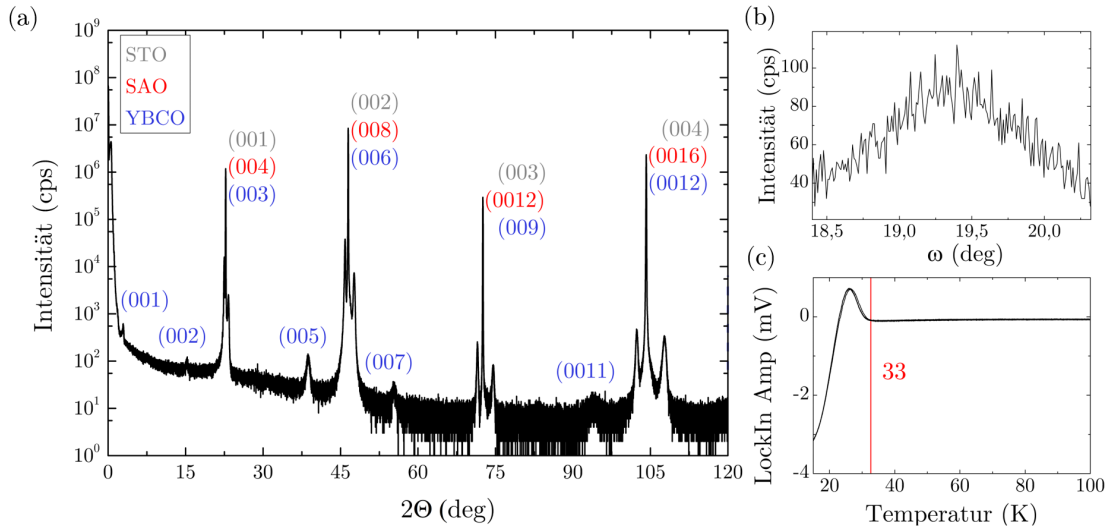


Abbildung 8.3: Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-21-4. (a) 2θ-Scan, (b) Rocking-Kurve des YBCO (005)-Peaks und (c) die induktive T_c -Messung

Die 2θ-Messung (vgl. Abbildung 8.3 (a)) zeigt das monokristalline, epitaktisch orientierte Wachstum der Schichten auf dem STO-Substrat. Die ermittelte c -Achse des SAOs entspricht nicht mehr dem Literaturwert. Die Rocking-Kurve des SAO (008) Peaks ist jedoch sehr klein mit $\Delta\omega = 0,059^\circ$. Die ermittelte c -Achse des YBCOs ist sehr weit vom Literaturwert mit $11,56 \text{ \AA}$ entfernt. Die geringe kristalline Qualität des YBCOs zeigt sich auch in der reduzierten Intensität der YBCO Peaks in der 2θ und ω -Messung (vgl. Abbildung 8.3 (b)). Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks ist stark verbreitert mit $\Delta\omega = 1,75^\circ$. Die Probe zeigt einen Übergang in den supraleitenden Zustand bei $T_c = 33 \text{ K}$ (vgl. Abbildung 8.3 (c)).

8.1.2 Das Aufwachsen von YBCO Schichten auf im MPI Stuttgart hergestellten SAO-STO-Proben

Durch den defekten Heizlaser kam es zu monatelangen Ausfällen der PLD-Anlage und es konnten keine PLD-Prozesse gefahren werden. Während dieser Ausfallzeit wurde eine Kollaboration mit der Gruppe von Professor Mannhart des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung (MPI Stuttgart), aufgebaut. Der Mitarbeiter Dr. Varun Harbola ist ein ehemaliges Mitglied der Gruppe von Professor Hwang und ein Experte für das Wachstum von SAO-Schichten [48, 85–87]. Um den anlagebedingten Zeitverlust zu kompensieren, wurde begonnen in Tübingen YBCO-Schichten auf die SAO-STO-Proben des MPIs⁴ aufzuwachsen.

⁴Hergestellt von Y.-J. Wang und Dr. V. Harbola am MPI für Festkörperforschung, Stuttgart

Das Aufwachsen der YBCO-Schichten auf den SAO-STO-Proben erfolgte mit dem optimierten PLD-System (vgl. Kapitel 5). Als Vorarbeit wurde eine Optimierung für das Wachstum von YBCO auf STO-Substraten vorgenommen (vgl. Kapitel 6, Probe STO-YBCO-22-2). Die daraus ermittelten Parameter wurden für das Aufwachsen der YBCO-Schicht in Tübingen auf den SAO-STO Proben des MPIs Stuttgart genutzt. Im Vergleich zu den in-situ hergestellten Tübingen Proben, sind die SAO-STO Proben des MPIs Stuttgart kleiner. Der SAO-STO Prozess des MPI ist für $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (100) orientierte und polierte STO-Substrate⁵ optimiert. Nach dem Aufwachsen des YBCOs wurde jeweils eine 10 nm dicke Au-Schicht aufgedampft. Das Gold soll als Schutz während des Transfers der YBCO-Membran dienen. Gold ist außerdem ein geeignetes Material, um die YBCO Schicht elektrisch zu kontaktieren.

Beschreibung der SAO-STO-Proben des MPIs Stuttgart und Vergleich mit den SAO-STO-Proben des Physikalischen Instituts Tübingen

Die Qualität der in Tübingen in-situ hergestellten STO-SAO-STO-YBCO-Proben entsprach nicht den angestrebten Kriterien. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt, führte das Aufwachsen der YBCO-Schicht auf den SAO-STO-Proben des MPIs Stuttgart zu qualitativ hochwertigen YBCO-Schichten. Die Qualität der SAO-STO-Schicht ist ein kritischer Faktor für die Qualität der YBCO-Schicht. Es ist deswegen von Interesse den Unterschied in der Herstellung und in den Eigenschaften der Tübinger und Stuttgarter SAO-STO-Proben zu beschreiben⁶.

Es ist anzumerken, dass die PLD-Parameter nicht geeicht sind. Somit ist ein absoluter Vergleich von PLD-Anlagen, bedingt durch ihre unterschiedlichen Konfigurationen und Messgrößenbestimmungen, nicht aussagekräftig⁷. In Tabelle 8.3 sind die genutzten Parameter der PLD-Anlage in Tübingen und am MPI Stuttgart gezeigt.

Tabelle 8.3: Gegenüberstellung der Prozessparameter der PLD-Anlagen in Tübingen und am MPI Stuttgart

Prozessparameter	Tübingen	MPI Stuttgart
Gasfluss (sccm)	0,5	0,35
Prozessdruck (mbar)	10^{-4}	10^{-5}
Substrattemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	780*	850
Ablationslaserenergie (mJ)	125	840
Laserfrequenz (Hz)	2	1
Ablationsfläche auf dem Target (cm)	0,046	0,052
Laserenergie-dichte am Target (J/cm^2)	$\approx 1,4 - 1,7$	1,6

⁵Hersteller CrysTec

⁶Die genannten Werte wurden bei einem Besuch am MPI Stuttgart im Mai 2022 zum Erlernen des SAO-Prozesses mündlich überliefert

⁷So wird beispielsweise die T_S für das Wachstum von SAO-Schichten in der Literatur mit $T_S = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [29] oder $T_S = 8500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [87] angegeben

8.1 Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten

Der genutzte Gasfluss ist vergleichbar, der daraus resultierende Sauerstoffpartialdruck ist in Stuttgart um eine Größenordnung niedriger. Das liegt daran, dass das Stuttgarter Setup durch zwei Turbopumpen eine höhere Pumpkraft besitzt. Die Pumpkraft der Turbopumpen kann durch einen variablen Blendenbetrieb eingestellt werden und somit der Sauerstoffpartialdruck gezielt eingestellt werden. Der niedrigste einstellbare Sauerstoffpartialdruck der Tübinger Anlage ist auf 0,5 mbar beschränkt. Das Stuttgarter Setup nutzt kein indirektes Aufheizen des Substrats mit einem Substrathalter. Die Substrate liegen frei auf einem Substrathalter auf und werden direkt durch einen CO₂-Laser⁸ erhitzt. Die Temperaturbestimmung erfolgt mit einem Pyrometer, welches die Rückseite des Substrats vermisst. Die Kalibrierung des Pyrometers erfolgte mit dem Aufschmelzen von Al₂O₃ [88]. Die Stuttgarter Temperaturbestimmung ist somit genau bestimmt und ein Wärmeverlust durch ein Substrathalter hat keinen Einfluss. Ein Vergleich der Substrattemperaturen ist nicht zielführend, da die Temperatur mit dem Vorderseitenpyrometer ermittelt wurde. Der Ablationslaser der Tübinger Anlage ist limitierter in seiner Energie und im Laserstrahldurchmesser. Im Vergleich dazu, besitzt der Ablationslaser der Stuttgarter Anlage eine vielfach größere Laserenergie und Durchmesser. In beiden Setups werden die inhomogenen Randprofile des Laserstrahls mit einer Aperturblende abgeschnitten und ein homogenes Strahlenprofil erzielt. Die Ablationsfläche pro Puls auf dem Target ist im Tübinger Setup kleiner. Es kann angenommen werden, dass im Stuttgarter Setup durch die größere Ablationsfläche pro Puls mehr Targetmaterial ablatiert wird. Durch die Nutzung der doppelten Laserfrequenz im Tübinger Setup sollte die Ablationsrate jedoch vergleichbar sein. Die Laserenergiedichte des Tübinger Setups ist nach der Abschätzung vergleichbar mit der des MPI Setups. Wie aber in 5 beschrieben, handelt es sich dabei um eine Maximalwert-Abschätzung.

Nach dem Vergleich der genutzten PLD-Setups werden nun zwei Proben verglichen. Die in-situ in Tübingen hergestellte Probe St-Sa-St-21-20 und die Stuttgarter Probe LVH-004-c. In Abbildung 8.5 sind vergleichend die XRD-Messungen der Rocking-Kurve des SAO (008) Peaks (vgl. Abbildung 8.5 (a)) und der 2 Θ -Messung des SAO (008) Peaks (vgl. Abbildung 8.5 (b)) gezeigt. Die AFM-Messungen zur Bestimmung der RMS sind in Abbildung 8.4 gezeigt. Die daraus gewonnen Messwerte sind in Tabelle 8.4 gelistet. Beide Proben bestehen aus vergleichbar dicken SAO-Schichten⁹. Die Bestimmung der *c*-Achse ergibt für beide Proben Werte nahe dem Literaturwert von $a_{\text{SAO}} = 0,3961$.

Tabelle 8.4: Vergleich der Charakterisierung der Stuttgarter Probe LVH-004-c und der Tübinger Probe St-Sa-St-21-20

Probe	d_{SAO} (nm)	d_{STO} (nm)	<i>c</i> -Achse SAO (nm)	$\Delta\omega$ SAO(008)(°)	RMS (nm)
LVH-004-c	25	4	0,3967	0,12	0,6
St-Sa-St-21-20	27	7	0,3962	0,06	1,5

⁸Wellenlänge 9,27 μm

⁹Die SAO-Schichtdicke der Tübinger Probe wurde nach 7.2.2 abgeschätzt

Der Vergleich der Rocking-Kurve des SAO (008) Peaks zeigt, dass die Tübinger Probe ein kleinerer Wert von $\Delta\omega = 0,06^\circ$ im Vergleich zur Stuttgarter Probe mit $\Delta\omega = 0,12^\circ$ besitzt (vgl. Abbildung 8.4 (a)). Die 2Θ -Messungen zeigen ähnliche Messkurven (vgl. Abbildung 8.4 (b)).

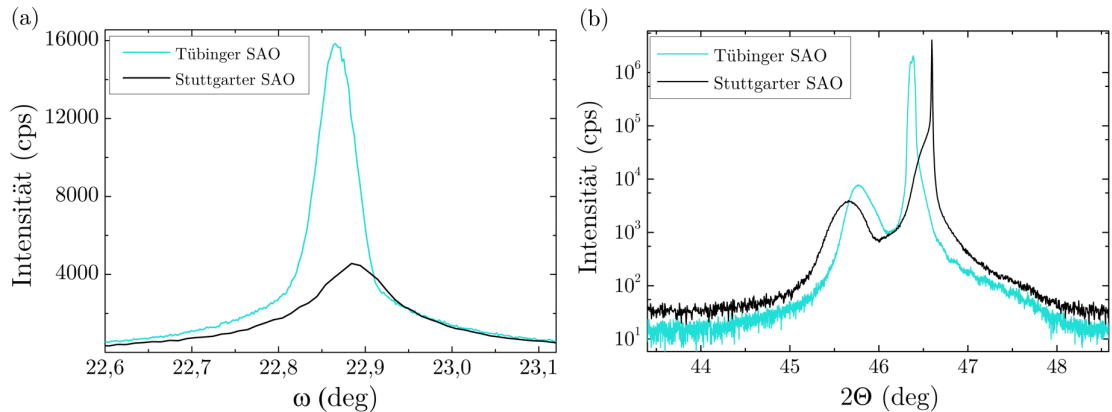


Abbildung 8.4: Vergleich der XRD-Messungen von SAO-STO-Proben hergestellt in Tübingen und Stuttgart (a) die Rocking-Kurve des SAO (008) Peaks und (b) die 2Θ -Messung des SAO (008) Peaks

Die Ursache für das verbesserte Wachstum der YBCO-Schicht auf den Stuttgarter SAO-STO-Proben liegt in der Oberflächenbeschaffenheit der Stuttgarter Proben begründet. Abbildung 8.5 zeigt die AFM-Messungen der Probenoberflächen. Die Stuttgarter Probe besitzt eine ungefilterte RMS von $RMS = 0,6 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 8.4 (a)). Die Tübinger Probe eine doppelt so große ungefilterte RMS mit $RMS = 1,5 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 8.4 (b)). Der große Unterschied bei der Herstellung beider Proben liegt in der Art des verwendeten Targets. Das MPI Stuttgart nutzt ein gesintertes Target¹⁰. Wie in 7.4 diskutiert, liegt die Vermutung nahe, dass die Interaktion des Ablationslasers mit dem kristallinen Target zu defizitären SAO-Wachstumsbedingungen führte.

Stabilität der SAO-STO Proben des MPI bei Transport nach Tübingen

Im Gegensatz zu den in-situ hergestellten Proben, ist das Aufwachsen in örtlich getrennten PLD-Anlagen mit Mehraufwand und Risiken verbunden. Besonders in diesem Fall, da die SAO Schicht wasserlöslich ist und sich schon bei Kontakt mit atmosphärischer Luftfeuchtigkeit zu zersetzen beginnt. Es bestand keine Erfahrung, wie sich der Transport von Stuttgart nach Tübingen auf die SAO-Schicht auswirken würde. Neben dem Einpacken in eine stickstoffgefüllte Verpackung, ist die Schutzwirkung der STO-Schicht essentiell. Aus diesem Grund wurde beschlossen mit zwei Chargen an Proben mit unterschiedlicher STO-Dicke zu starten. Die Proben und die dazugehörigen Schichtdicken sind in Tabelle 8.5 gelistet.

Abbildung 8.6 zeigt eine optische Mikroskopaufnahme der Oberfläche von Probe LVH-

¹⁰Hersteller Toshima Manufacturing, Japan

8.1 Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten

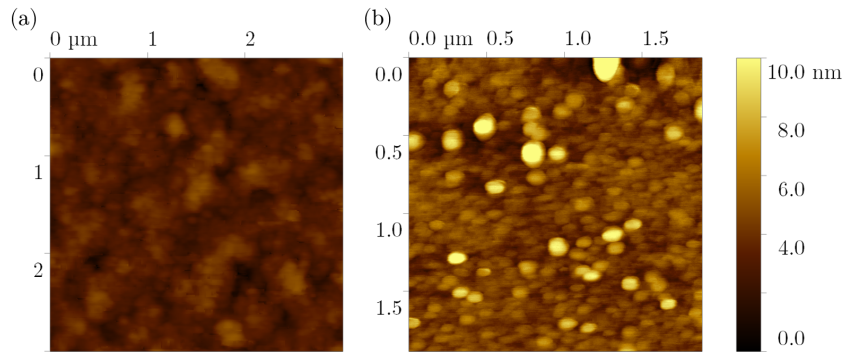


Abbildung 8.5: AFM-Messungen (a) der Stuttgarter Probe LVH-004-c über einen Scanfeld-Bereich von $2,5\ \mu\text{m}$ und (b) der Tübinger Probe St-Sa-St-21-20 über einen Scanfeld-Bereich von $2,0\ \mu\text{m}$

Tabelle 8.5: Auflistung der SAO-STO Proben des MPI Stuttgarts

Dicke SAO (nm)	Dicke STO (nm)	Probenname
25	2	LVH-003-h, LVH-003-i, LVH-004-a
25	4	LVH-004-b, LVH-004-c, LVH-004-d



Abbildung 8.6: Optisches Mikroskop Aufnahme eines $130 \times 100\ \mu\text{m}$ Ausschnitts der Probenoberfläche der Probe LVH-003-h

003-h. Die Oberfläche ist porös und inhomogen. Daraus wurde ersichtlich, dass eine STO-Schutzschicht von $2\ \text{nm}$ nicht ausreichen ist, um die darunterliegende SAO-Schicht zu schützen. XRD-Messungen belegen diese Beobachtung. Eine Untersuchung der anderen zwei Proben mit der gleichen STO-Schichtdicke zeigten gleiche Ergebnisse. Die inhomogene Probenoberfläche ist nicht geeignet zum Aufwachsen von YBCO. Aus diesem Grund wurden diese drei Proben nicht zum weiteren Aufwachsen genutzt.

Die Proben LVH-004-b, LVH-004-c und LVH-004-d zeigen weder im optischen Mikroskop noch in XRD-Messungen eine Veränderung ihrer Kristallstruktur und werden für die Beschichtung mit YBCO verwendet.

Zersetzung der Probe LVH-004-d durch Kontakt mit Aceton

Um auszuschließen, dass der Transport eine Verschmutzung der Probenoberfläche verursacht haben könnte, sollte vor dem Einschleusen in die PLD-Anlage, eine Reinigung vorgenommen werden. Nach Absprache ¹¹ wurde die Probenoberfläche mit einem acetontränktem Reinrauntuch gereinigt. Abbildung 8.7 zeigt die zeitliche Abfolge von optischen Mikroskopaufnahmen, nach dem Kontakt der Probenoberfläche mit dem Aceton. Es zeigt sich, dass die 4 nm dicke STO-Schutzschicht nicht ausreichend Schutz bietet.

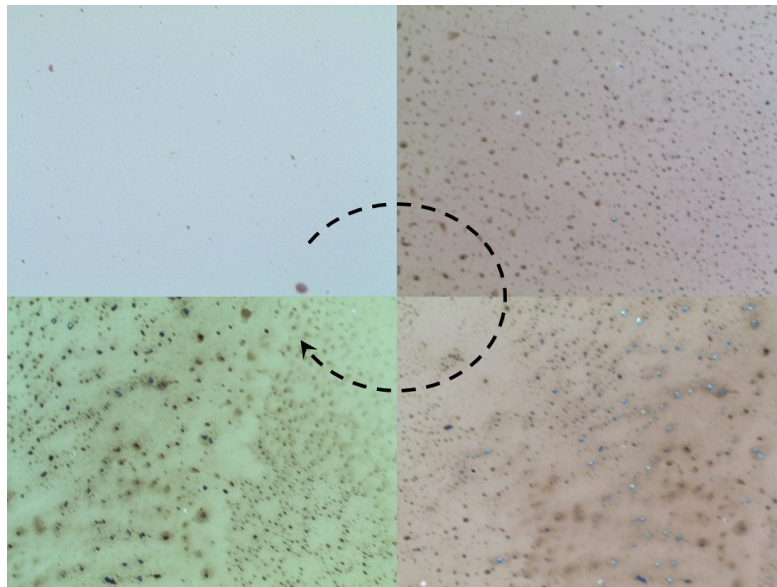


Abbildung 8.7: Optisches Mikroskop Aufnahme der Probenoberfläche der Probe LVH-004-d. Im Uhrzeigersinn gezeigt ist zuerst die Oberfläche vor dem Kontakt mit dem Acetontuch und die folgende Zersetzung der Probe

Durch Löcher in der STO-Oberfläche kann das Aceton in die Schichten eindringen und führt zu einem sofortigen Auflösen des SAOs. Als Konsequenz wurde von da ab die Reinigung der Oberfläche nur mittels Abblasen per Stickstoffpistole durchgeführt. Auf die Proben LVH-004-b und LVH-004-c wurde eine YBCO-Au-Schicht aufgewachsen. In Tabelle 8.6 sind die genutzten PLD-Parameter zur Herstellung der Schichten am MPI Stuttgart und am Physikalischen Institut gelistet. In Tabelle 8.7 sind die Werte der Charakterisierung gezeigt.

¹¹Dr. V. Harbola, MPI Stuttgart für Festkörperforschung

8.1 Wachstum von YBCO auf SAO-STO Schichten

Tabelle 8.6: PLD-Parameter für das ex-situ Wachstum der STO-SAO-STO-Schichten am MPI Stuttgart und das Wachstum der YBCO-Au-Schichten am Physikalischen Institut Tübingen. Die SAO-STO-Schichten wurden mit den gleichen Parametern und Dicke aufgewachsen. Die Au-Schicht wurde mit ESV aufgedampft.

Probe	Schicht	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(O_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d (nm)
MPI	SAO	900	1,6	1	$1,15 \cdot 10^{-5}$	50	25
	STO	900	0,8	1	$1,15 \cdot 10^{-5}$	50	4
St-Sa-St-Yb-Au-22-1	YBCO	788	1,73	2	0,271	59,6	35
	Au						10
St-Sa-St-Yb-Au-22-2	YBCO	775	1,86	2	0,271	59,6	35
	Au						10

Tabelle 8.7: Charakterisierung der ex-situ gewachsenen YBCO-Au-Schichten am Physikalischen Institut auf den am MPI Stuttgart hergestellten STO-SAO-STO-Schichten. Die Bestimmung von $\Delta\omega$ erfolgt für SAO anhand der Rocking-Kurve des (008) Peaks und für YBCO anhand des (005) Peaks

Probe	c-Achse	$\Delta\omega$	c-Achse	$\Delta\omega$	T_c	ΔT_c
	SAO (Å)	(°)	YBCO (Å)	(°)	(K)	(K)
St-Sa-St-Yb-Au-22-1	3,971	-	11,68	1,26	86	1
St-Sa-St-Yb-Au-22-2	3,967	0,12	11,68	1,35	88	3

Herstellung der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1

Diese Probe besteht aus der SAO-STO Probe des MPIs mit der Bezeichnung LVH-004-b. In Tübingen wurde auf diese Probe eine YBCO-Au-Schicht aufgewachsen. Während des Wachstums wurden RHEED-Beugungsbilder aufgenommen. RHEED-Oszillationen waren nicht messbar. Abbildung 8.8 (a) zeigt die SAO-STO-Oberfläche. Das RHEED-Beugungsbild ist scharf definiert sichtbar. Die kristalline Eigenschaft der Probenoberfläche wurde durch den Transport nicht beeinträchtigt. Das RHEED-Beugungsbild bleibt während des Aufwachsens der YBCO-Schicht klar sichtbar. Abbildung 8.8 (b) zeigt das RHEED-Beugungsbild nach dem Aufwachsen von 35 nm YBCO. Das Beugungsbild zeigt das zu erwartende 2D-3D gemischte Wachstum. Die Schichten sind zueinander epitaktisch ausgerichtet. In Abbildung 8.9 sind die Messungen zur Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1 gezeigt. Die 2θ -Messung (vgl. Abbildung 8.9 (a)) zeigt das monokristalline und epitaktisch orientierte Wachstum der 4 Schichten. Die YBCO Peaks sind mit einer hohen Intensität sichtbar. Die ermittelte c -Achse des YBCOs entspricht dem Literaturwert. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 1,26^\circ$. Abbildung 8.9 (c) zeigt die induktive Messung der Sprungtemperatur.

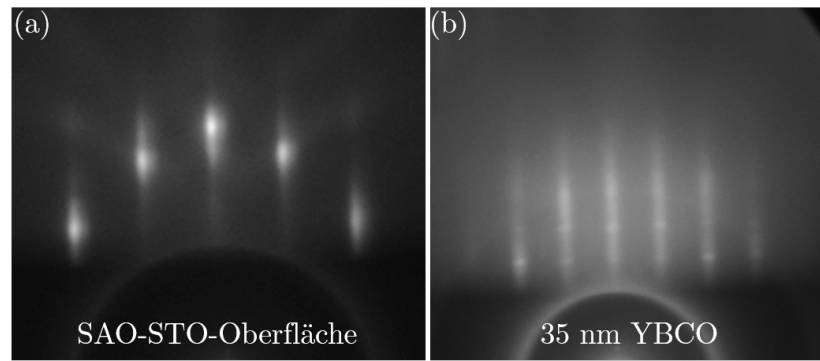


Abbildung 8.8: RHEED-Beugungsbilder der Deposition der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1 (a) die SAO-STO-Oberfläche vor der Deposition (b) nach der Deposition von 35 nm YBCO

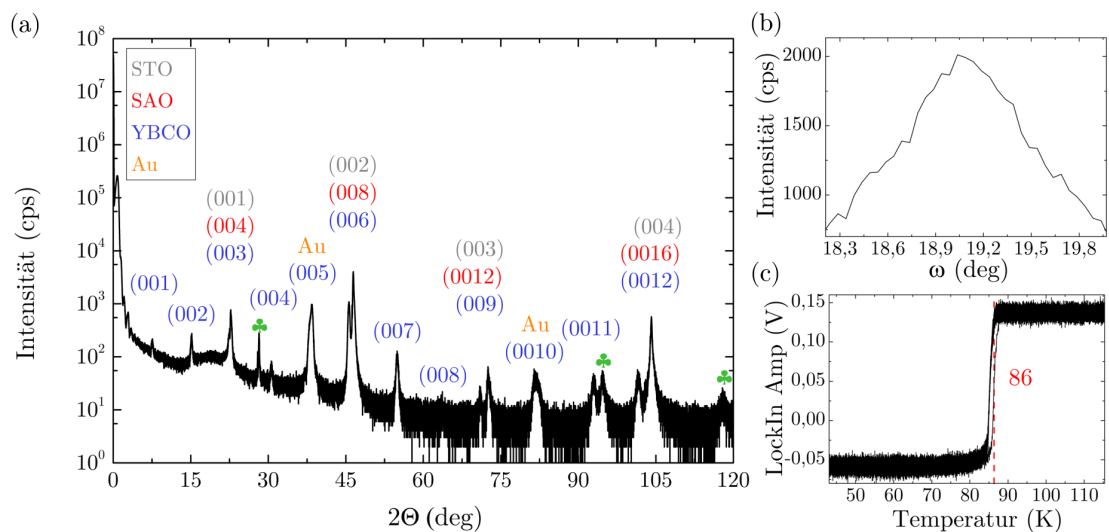


Abbildung 8.9: Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1. (a) 2 θ -XRD-Messung (b) die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks und (c) die induktive T_c -Messung

Die YBCO-Schicht ist im Vergleich zu den in-situ-Proben sehr deutlich verbessert gewachsen. Die Charakterisierung zeigt einen qualitativ guten YBCO-Film. Die Sprungtemperatur mit 86 K ist vergleichbar mit dem Wachstum von YBCO auf einem frisch polierten STO-Substrat. Die schmale Übergangsbreite von $\Delta T_c = 1$ K weist auf ein homogenes Wachstum der YBCO-Schicht hin. Die Probe erfüllt somit, bis auf $\Delta\omega$ die gestellten Anforderungen an qualitativ hochwertiges YBCO (vgl. Tabelle 2.1).

Herstellung der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-2

Für diese Probe wurde die SAO-STO Probe LVH-004-c verwendet. Im Vergleich zu St-Sa-St-Yb-Au-22-1 wurde bei dieser Probe eine höhere Energiedichte von $1,87 \text{ J/cm}^2$ für das Aufwachsen der YBCO-Schicht genutzt. Die RHEED-Beugungsbilder (vgl. Abbildung 8.10) zeigen die intakte SAO-STO-Oberfläche vor dem Aufwachsen der YBCO Schicht (vgl. Abbildung 8.10 (a)). Die 35 nm dicke YBCO-Schicht ist epitaktisch orientiert aufgewachsen (vgl. Abbildung 8.10 (b)).

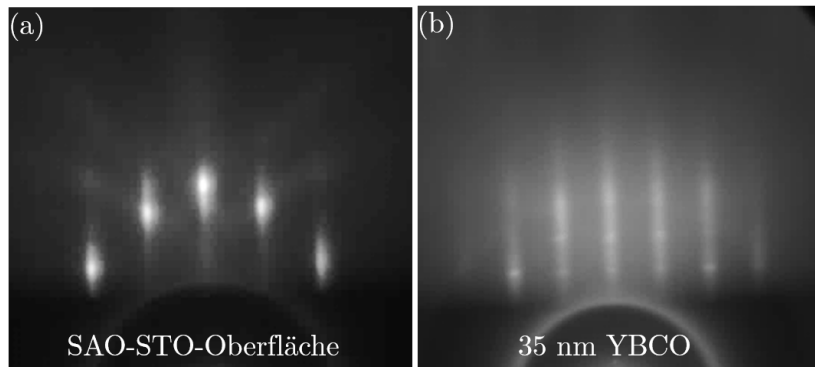


Abbildung 8.10: RHEED-Beugungsbilder der Deposition der Probe SAO22-2 (a) die SAO-STO-Oberfläche vor der Deposition (b) nach der Deposition von 35 nm YBCO

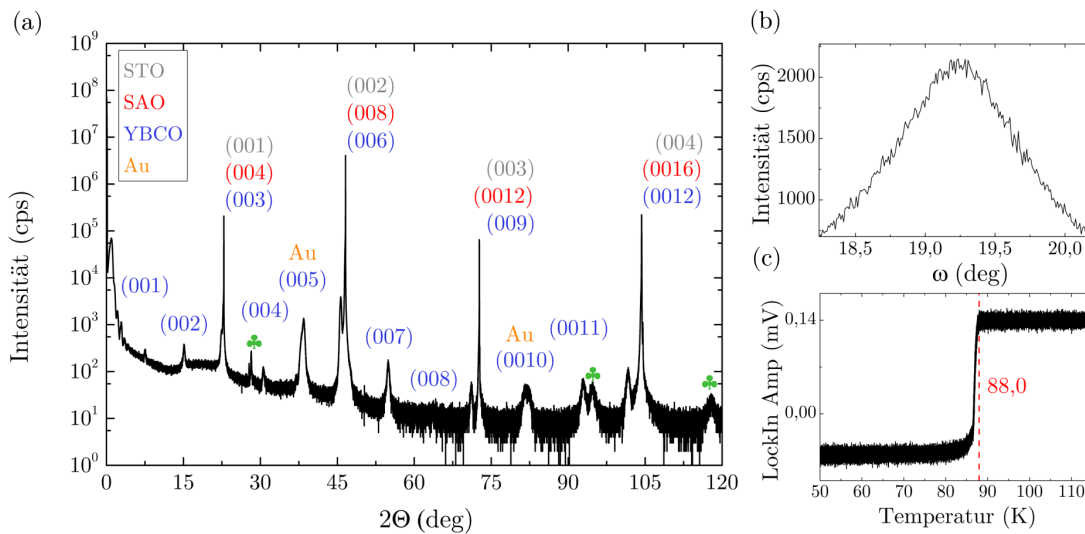


Abbildung 8.11: Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-2. (a) 2θ-XRD-Messung (b) die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks und (c) die induktive T_c -Messung

Abbildung 8.11 zeigt die Messungen zur Charakterisierung der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-2. Die 2θ-Messung (vgl. Abbildung 8.11 (a)) zeigt das monokristalline und epitaktisch

orientierte Wachstum der Schichten. Die Intensität und das Aussehen der einzelnen Peaks ist vergleichbar mit denen der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 1,35^\circ$ (vgl. Abbildung 8.11 (b)). Die Rocking-Kurve ist im Vergleich zu der Rocking-Kurve der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1 verbreitert. Die Messung der Sprungtemperatur mit $T_c = 88,0\text{ K}$ (vgl. Abbildung 8.11 (c)) und ein $\Delta T_c = 3\text{ K}$ zeigt eine hohe Qualität der YBCO Schicht.

8.2 Auflösen des SAOs und Transfer der YBCO Membranen

Für das Auflösen und den Transfer der YBCO Membranen wurde die Technik des MPI Stuttgarts angewendet. Hierzu wurde PMMA¹² mit einer Drehgeschwindigkeit von 2500 rpm in 30 s aufgesponnen. Das PMMA wird bei 90 °C für 10 min auf einer Heizplatte ausgehärtet. Die Probe wird mit doppelseitigem Klebeband auf einen Glasträger befestigt. Damit das PMMA an den Seitenkanten der Probe ein Ätzen der SAO-Schicht nicht behindert, werden die Seitenkanten mit einer Pinzette von dem PMMA, durch Kratzen, befreit. Die Probe auf dem Glasträger wird in ein Reagenzglas positioniert und die KOH-Lösung in das Reagenzglas dazu gegeben. Nach dem erfolgten Auflösen der SAO-Schicht durch die KOH-Lösung ist die YBCO-Au-PMMA-Membran freitragend. Mit einer Pinzette wird ein Siliziumwafer unter die freitragende Membran positioniert und diese mit dem Siliziumwafer aufgenommen. Der Siliziumwafer mit der transferierten Membran wird für 1 min auf eine Heizplatte mit 100 °C gelegt. Dadurch verdampft die restliche wässrige KOH-Lösung und die Membran schmiegt sich an den Siliziumwafer an.

Für die Proben St-Sa-St-Yb-21-2, St-Sa-St-Yb-21-3 und St-Sa-St-Yb-21-4 wurde kein Auflösen der SAO-Schicht in der KOH-Lösung beobachtet. Somit war kein Transfer der YBCO-Membranen möglich.

Transfer der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1

Die Probe wurde wie beschrieben vorbereitet. In Abbildung 8.12 ist der Vorgang des YBCO Transfers gezeigt. Nach zwei Tagen Ätzzeit des SAOs in der KOH-Lösung, zeigt sich ein beginnendes Ablösen der STO-YBCO-Au-Schicht (vgl. Abbildung 8.12 (a)). Nach einem weiteren Tag Verweildauer in der KOH-Lösung wurde beobachtet, dass sich die STO-YBCO-Au-Schicht in der Mitte vollständig abgehoben hatte. Die Membran war jedoch nicht komplett von dem Substrat gelöst. Die Bereiche an den Außenkanten befanden sich noch in Kontakt mit dem Substrat. Vermutlich waren diese noch mit PMMA-Resten bedeckt. Mit der Pinzette wurde leicht manipulierend an den Außenbereichen die Membran angeschoben. Die Membran löste sich, zerbrach aber in zwei Teilstücke. Die losgelösten Membranen wurden mit einem darunter liegenden Siliziumwafer aufgenommen. Eine Pinzette wurde dabei zum Fixieren der Membranen genutzt (vgl. Abbildung 8.12 (b)).

¹²20 wt%PMMA in 80wt% Anisole

8.2 Auflösen des SAOs und Transfer der YBCO Membranen

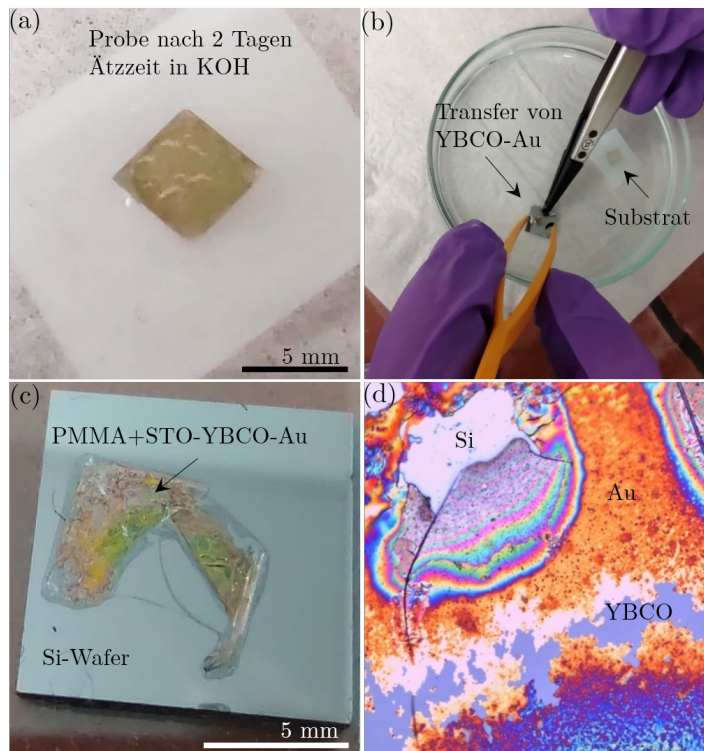


Abbildung 8.12: Auflösen und Transfer der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1. (a) Die Probe nach 2 Tagen in der KOH-Lösung (b) der Transfer der aufschwimmenden Membran auf den Silizium-Wafer (c) die transferierte Probe auf dem Silizium-Wafer mit der PMMA-Schicht (d) optisches Mikroskopbild der Probenoberfläche nach Entfernen der PMMA-Schicht mit Aceton

Nach dem Transfer wurde die überschüssige KOH-Lösung mittels Ausheizen auf der Heizplatte entfernt. Abbildung 8.12 (c) zeigt die transferierten Membranen auf dem Siliziumwafer. Die PMMA-Schicht befindet sich noch auf der transferierten Membran. Nach Vorbild des MPI Stuttgarts, erfolgte im Anschluss das Entfernen des PMMA in einem Aceton-Ultraschallbad. Die Haftung zwischen den Membranen und dem Siliziumwafer war so gut, dass die Membranen auf dem Siliziumwafer haften blieben. Das Entfernen der PMMA-Schicht führte jedoch zu Rissbildungen in der STO-YBCO-Au Schicht (vgl. Abbildung 8.12 (d)). Optisch unterscheidbar sind die verschiedenen Schichten. Es konnte in XRD- und mit T_c -Messungen jedoch kein intaktes YBCO nachgewiesen werden.

Transfer der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-2

Das Ziel war es, diese Probe ohne Zerreißen auf einen Siliziumwafer zu transferieren. Aus diesem Grund sollte das Auflösen der SAO-Schicht und das Ablösen der STO-YBCO-Au-Schicht von dem Substrat, ohne mechanisches Einwirken erfolgen. Deswegen wurde die Probe bis zum vollständigen Ablösen der Membran in der KOH-Lösung belassen.

Abbildung 8.13 zeigt die zeitliche Abfolge des Ablösens. Wie auch bei Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-1 zeigt sich das erste Ablösen der Membran vom Substrat nach zwei Tagen (vgl. Abbildung 8.13 (a)). Nach zehn Tagen Ätzzeit in der KOH-Lösung ist die Membran abgelöst von dem Substrat (vgl. Abbildung 8.13 (b)). Auffallend ist, dass sich die Farbe der Membran verändert hat. Die freitragende Membran ((vgl. Abbildung 8.13 (c) in rot markiert) konnte dann auf einen Siliziumwafer transferiert werden (vgl. Abbildung 8.14).

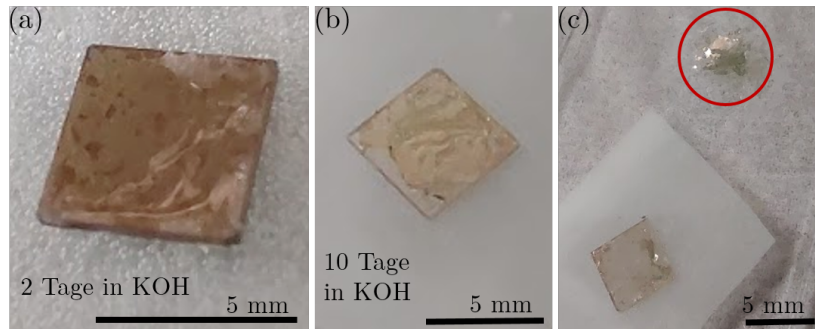


Abbildung 8.13: Die Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-2 während des Auflösens der SAO-Schicht und dem Ablösen der Membran von dem Substrat. (a) zeigt die Probe nach zwei Tagen in der KOH-Lösung. Die rechte Hälfte ist teilweise schon abgelöst. (b) die Probe nach weiteren 8 Tagen in der KOH-Lösung. (c) Nach leichten Anstoßen der Membran mit der Pinzette, hat sich die Membran von dem Substrat abgelöst, in rot markiert

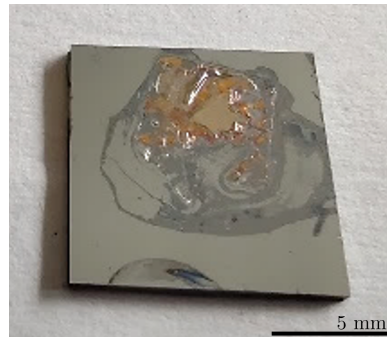


Abbildung 8.14: Bild der transferierten Membran der St-Sa-St-Yb-Au-22-2 Probe auf einen Si-Wafer

Der mittlere Bereich der Probe ist flach und faltenfrei. Die Ränder sind jedoch stark beschädigt. Für die weitere Vermessung der Probe war ein Entfernen der PMMA-Schicht nicht nötig. Weshalb diese auf der Probe belassen wurde. Nach dem Transfer wurde die Probe mittels XRD untersucht. Abbildung 8.15 zeigt die 2θ -Messungen vor (in schwarz) und nach dem Transfer (grau). Die SAO-Peaks (in rot) sind komplett verschwunden, was für das komplette Auflösen der Schicht spricht. Die prägnanten STO-Substrat-Peaks (in

grau) sind verschwunden, da die Probe auf ein neues Substrat transferiert wurde (in lila markiert der (004) Peak des Siliziums). Die prägnanten STO-Substrat-Peaks (in grau) sind nicht mehr darstellbar. In orange sind die Au-Peaks zu erkennen, welches auch optisch sichtbar ist. Die YBCO-Peaks (in blau) sind nicht darstellbar. Bei Betrachtung der Bilder an Tag zwei und Tag zehn in der KOH-Lösung (vgl. Abbildung 8.13 (a) und (b)) fällt auf, dass sich die Farbe der Probe verändert hat. YBCO besitzt eine rötlich-braune Verfärbung, welche nach zwei Tagen in der KOH-Lösung sichtbar ist. Nach weiteren acht Tagen in der KOH-Lösung, hat die Membran eine goldene, transparente Farbe. Die Vermutung liegt nahe, dass die lange Exposition zur wässrigen KOH-Lösung zu einem Auflösen des YBCOs geführt hat.

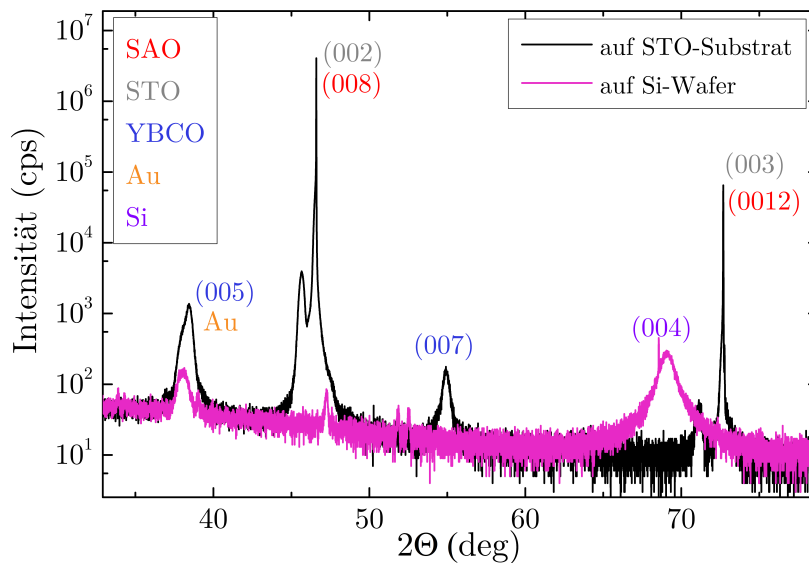


Abbildung 8.15: 2 θ -Messungen vor (schwarz) und nach (grau) dem Transfer der Probe St-Sa-St-Yb-Au-22-2 auf einen Si-Wafer

8.3 Ergebnisse und Diskussion

Das Wachstum mehrerer Schichten ist herausfordernd. In diesem Kapitel wurde das Wachstum von STO-SAO-STO-YBCO-Au Schichten dargestellt. Die Art, wie die darunter liegende Schicht wächst, hat direkten Einfluss auf das Wachstum der darauffolgenden Schicht. YBCO mit seiner geringen Kohärenzlänge ist sensitiv auf Defekte auf atomarer Ebene. Das Wachstum von YBCO bedarf also einer Grundlage, die eine geringe Rauigkeit und Defektdichte besitzt. Der Effekt, den eine nicht-ideale Schicht auf das YBCO-Wachstum hat, ist bei den Proben St-Sa-St-Yb-21-2, St-Sa-St-Yb-21-3 und St-Sa-St-Yb-21-4 sichtbar. Durch das erfolgreiche YBCO-Wachstum auf den MPI-Proben konnte gezeigt werden, dass nicht das YBCO-Wachstum der kritische Punkt ist, sondern die darunter liegende SAO-Schicht. Wie in Kapitel 7 beschrieben, liegt die Ursache an

der Interaktion des Ablationslasers mit dem kristallinen SAO-Target. Alle aufgewachsenen YBCO Proben zeigen einen Übergang in den supraleitenden Zustand. Mit dem Aufwachsen auf den SAO-STO-Proben des MPIs und dem optimierten PLD-System konnten YBCO-Schichten mit ausreichender Qualität aufgewachsen werden. Das Auflösen des SAOs und der Transfer der YBCO-Au-Membranen konnte demonstriert werden.

Der Transfer einer freitragenden, maximal 50 nm dicken Membran, die eine laterale Ausdehnung von 5 mm besitzt, ist herausfordernd. Es wurde beobachtet, dass die Haftung der Membran an dem Substrat zum Zerreißen der Membran führt. Eine längere Veweildauer in der KOH-Lösung führt zu einem Zersetzen der YBCO-Schicht. Um erfolgreich eine YBCO-Membran transferieren zu können, muss deshalb die Ätzzeit des SAOs minimiert werden. Das Auflösen des YBCOs zeigt, dass die Schutzwirkung des darunter liegenden STOs und des darüber befindlichen Golds nicht ausreichend war. Das YBCO muss also beim Transfer verstärkt vor der wässrigen Ätzlösung geschützt werden.

Kapitel 9

Wachstum und Transfer von YBCO Dünnschichten auf SCAO Opferschichten

Die Analyse der STO-SAO-STO-YBCO Proben hat aufgezeigt, wie wichtig die Qualität der Schutzschichten für das YBCO ist (vgl. Kapitel 9). Die Qualität der Oberfläche hat direkte Auswirkungen auf die Qualität der YBCO-Schicht. Außerdem muss die Schutzschicht so sein, dass die YBCO-Schicht während des Ablösens und des Transfers vor dem Ätzmittel (KOH-Lauge oder DI-Wasser) geschützt wird. Dieser Schutz ist nur gegeben, wenn die Schutzschichten das YBCO von beiden Seiten vollständig bedecken.

Eine Lösung für diese beiden Anforderungen ist die Optimierung der Opferschicht-Schutzschicht Materialkombination. Aus diesem Grund wird eine neue Opferschicht verwendet, das Material SCAO (vgl. Kapitel 4). Die Gruppe des MPI Stuttgarts realisiert atomar glattes Wachstum dieser SCAO-Schichten auf STO-Substraten (vgl. Abbildung 9.1).

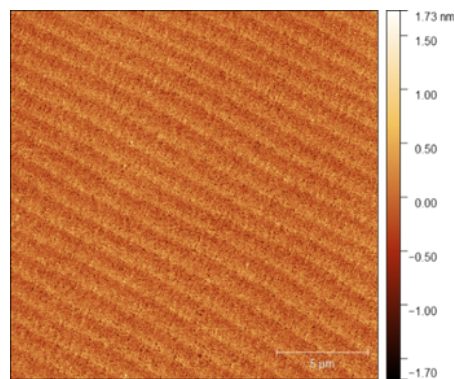


Abbildung 9.1: AFM-Messung einer in Stuttgart hergestellten SCAO-STO Probenoberfläche. Die RMS beträgt einen Wert von 0,32 nm über einen Scanbereich von 20 µm. Zur Verfügung gestellt von Y-J Wu

Dieses Kapitel beschreibt das Wachstum von YBCO-Schichten in Tübingen auf den STO-SCAO-STO-Proben, hergestellt im MPI Stuttgart. Bei dem Ablösen der YBCO-Membran und ihrem Transfer wurde festgestellt, dass die Wechselwirkung der Membranschichten die Qualität der Membran direkt beeinflussen. Um hier die optimale Kombination zum Einkapseln der YBCO-Schicht zu finden, wurden die Materialien STO, Gold und LAO verwendet.

Die Analyse der Materialkombinationen wurde genutzt, um im weiteren Vorgehen Anpassungen bei der Probenherstellung zu machen. Aus diesem Grund erfolgt die Darstellung der Ergebnisse von Wachstum und Transfer chronologisch. Zuletzt wird ein Überblick und eine Diskussion der gewonnenen Ergebnisse gegeben.

9.1 Wachstum von YBCO-STO auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer

Es wurden drei Proben mit der Materialkombination STO-SCAO-STO-YBCO-STO hergestellt und untersucht. Das Augenmerk lag in dem Einkapseln und geschützten Transfer der YBCO-Membran. Das Aufwachsen einer STO-YBCO-STO-Schicht wurde im Vorfeld getestet. Die hier gefundenen Parameter wurden für das Aufwachsen der drei Proben genutzt (vgl. Kapitel 8). Im Vergleich zu den STO-SCAO-STO-YBCO-Proben (vgl. Kapitel 8), wurde die Schichtdicke der STO-Schicht von 4 nm auf 6 nm und 10 nm erhöht. Außerdem wurde eine SCAO-Schicht mit 32 nm statt der 24 nm genutzt. Hierbei sollte untersucht werden, ob eine dickere SCAO-Schicht zu einem schnelleren Auflösen und somit zu einer verkürzten Verweildauer der Probe in der wässrigen Ätzlösung führt. Tabelle 9.1 zeigt die Herstellungsparameter der SCAO-STO-YBCO-STO-Proben. Dabei wurden die YBCO-STO-Schichten in Tübingen auf die in Stuttgart hergestellten SCAO-STO-Proben aufgewachsen. In Tabelle 9.2 sind die dazugehörigen Werte der Charakterisierung gezeigt.

Tabelle 9.1: PLD-Parameter für das in-situ Wachstum der STO-YBCO-STO-Schichten am Physikalischen Institut in Tübingen auf den SCAO-STO-Proben des MPIs Stuttgart. Das verwendete Substrat ist ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großes STO-Substrat mit (100) Orientierung.

Probe	Schicht	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(O_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d (nm)
St-Sc-St-Yb-St-22-1	SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	24
	STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	6
	YBCO	775	1,82	2	0,274	59,7	53
	STO	690	1,82	2	0,095	59,7	10
St-Sc-St-Yb-St-22-2	SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	24
	STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	10
	YBCO	775	1,82	2	0,274	59,7	53
	STO	690	1,82	2	0,095	59,7	10
St-Sc-St-Yb-St-22-3	SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	32
	STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	10
	STO	690	1,82	2	0,095	59,7	1
	YBCO	775	1,82	2	0,274	59,7	60
	STO	690	1,82	2	0,095	59,7	10

Tabelle 9.2: Charakterisierung der in-situ gewachsenen SAO-STO-YBCO-Schichten am Physikalischen Institut in Tübingen

Probe	c -Achse YBCO (\AA)	$\Delta\omega$ YBCO(005) ($^\circ$)	T_c (K)	ΔT_c (K)
St-Sc-St-Yb-St-22-1	11,69	0,73	88	1
St-Sc-St-Yb-St-22-2	11,69	0,77	88	< 1
St-Sc-St-Yb-St-22-3	11,69	0,70	88	< 1

Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-1

Während des Aufwachsens der YBCO-STO-Bilage wurden RHEED-Beugungsbilder aufgenommen. Die Oberfläche der STO-SCAO-STO-Probe ist intakt und ein scharfes RHEED-Beugungsbild ist sichtbar (vgl. Abbildung 9.2 (a)). Die Deposition der YBCO-Schicht erfolgt bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck von 0,274 mbar. Durch die Streuung der Elektronen am Prozessgas ist das RHEED-Signal reduziert. Es sind die Signale des epitaktischen Aufwachsens der YBCO-Schicht erkennbar (vgl. Abbildung 9.2 (b)). Das Aufwachsen der 10 nm dicken STO-Schutzschicht zeigt ein epitaktisches RHEED-Beugungsbild (vgl. Abbildung 9.2 (c)).

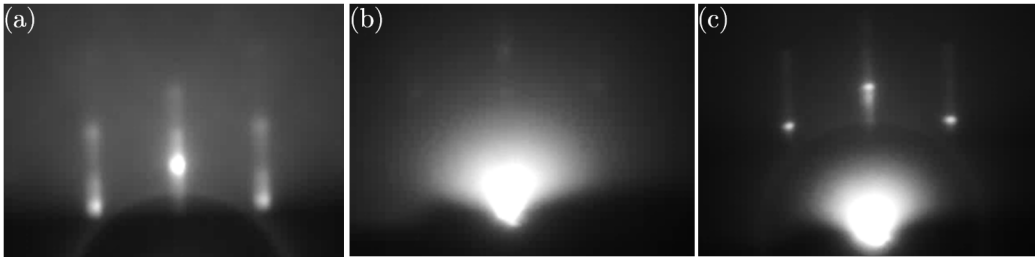


Abbildung 9.2: RHEED-Beugungsbild während des Wachstums der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-1
 (a) STO-SCAO-STO-Oberfläche (b) Nach dem Aufwachsen von 53 nm YBCO (c)
 Nach dem Aufwachsen von 10 nm STO

Die Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-1 ist in Abbildung 9.3 zu sehen. Der 2θ -Scan zeigt monokristallines und epitaktisches Wachstum der einzelnen Schichten (vgl. Abbildung 9.3 (a)). Die c -Achse der YBCO-Schicht wurde mit 11,69 \AA bestimmt und zeigt, dass die Cu-O-Ketten vollständig mit Sauerstoff gefüllt sind. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,73^\circ$. Die induktive T_c -Messung ergibt ein $T_c = 89$ K. Die Übergangsbreite $\Delta T_c = 1$ K belegt das homogene Wachstum der Schicht. Die AFM-Messung zeigt eine homogene Oberfläche mit wenig Ausfällungen. Die Rauigkeit ohne die Ausfällungen beträgt 2,57 nm, mit den Ausfällungen steigt diese auf 3,783 nm (bei einem $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ Bildausschnitt). Das bedeutet, dass die STO-Schutzschicht dicht auf der YBCO-Schicht aufgewachsen ist. Somit sollte die YBCO-Schicht während des Auflösens des SCAOs und dem Transfer geschützt sein.

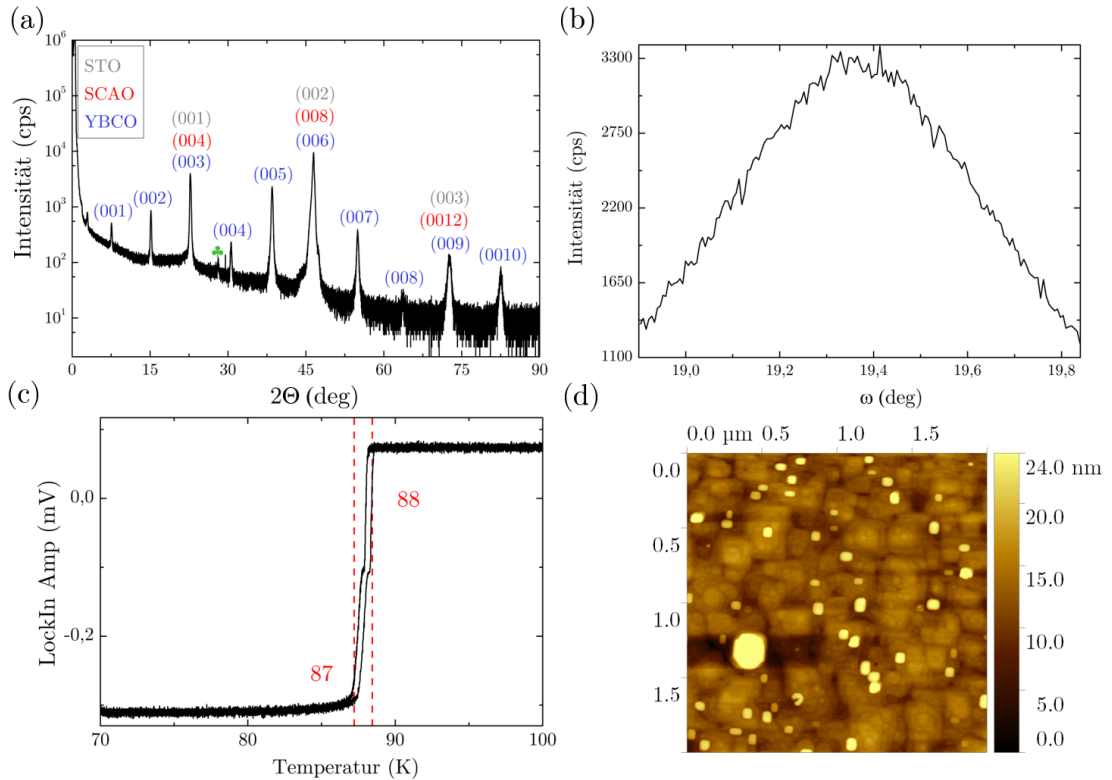


Abbildung 9.3: Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-1 (a) 2θ XRD-Scan und (b) die Rockingkurve des YBCO (005) Peaks (c) T_c -Messung, sowie (d) AFM-Messung der Probenoberfläche über ein $2\mu\text{m}$ großes Scanfeld

Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-2

Im Vergleich zu Probe St-Sc-St-Yb-St-22-1 ist die Dicke der STO-Schicht um 4 nm erhöht. Damit soll getestet werden, ob eine dickere Schutzschicht auf dem SCAO zu einem verbesserten YBCO-Wachstum führt. Abbildung 9.4 zeigt die RHEED-Beugungsbilder während der Herstellung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-2. Die Beugungsreflexe sind im Vergleich zu Probe St-Sc-St-Yb-St-22-1 schärfer sichtbar. Die 10 nm dicke STO-Schutzschicht auf der SCAO-Schicht führt also zu verbesserten Probenoberfläche und somit zu besseren Wachstumsbedingungen für die YBCO-Schicht. Die Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-2 ist in Abbildung 9.5 zu sehen.

Die Analyse der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-2 zeigt in der 2θ -Messung monokristallines und epitaktisches Wachstum der Schichten (vgl. Abbildung 9.5 (a)). Die c -Achse der YBCO-Schicht wurde mit $11,69 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,77^\circ$ (vgl. Abbildung 9.5 (b)). Die induktive T_c -Messung ergibt ein $T_c = 88 \text{ K}$ und ein $\Delta T_c < 1 \text{ K}$ (vgl. Abbildung 9.5 (c)). Die AFM-Messung ergibt eine RMS Rauigkeit von ungefiltert $3,42 \text{ nm}$ und ohne die Ausfällungen von $3,05 \text{ nm}$ (bei einem $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ Bildausschnitt).

9.1 Wachstum von YBCO-STO auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer

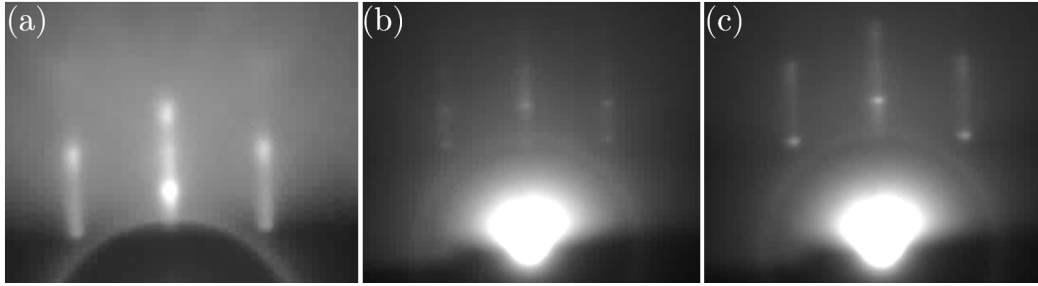


Abbildung 9.4: RHEED-Beugungsbilder während der Herstellung der St-Sc-St-Yb-St-22-2, (a) zeigt die SCAO-STO-Probenoberfläche vor der Deposition. (b) nach dem Aufwachsen von 53 nm YBCO und (c) nach dem Aufwachsen von 10 nm STO

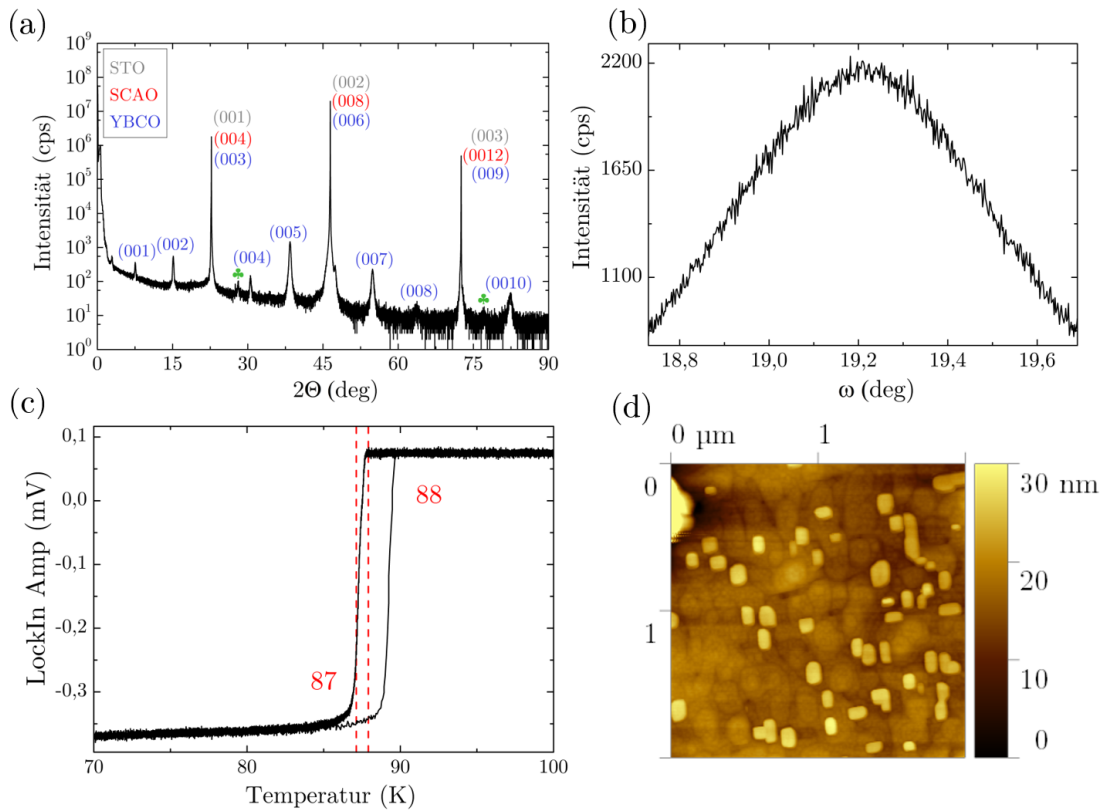


Abbildung 9.5: Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-2. (a) 2θ XRD-Scan und (b) die Rockingkurve des YBCO (005) Peaks (c) T_c -Messung, sowie (d) FM-Messung der Probenoberfläche über ein 2 μm großes Scanfeld

Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3

Die Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3 unterscheidet sich von den anderen Proben in zwei Punkten. Zum einen sind die Schichtdicken der SCAO- und der STO-Schicht erhöht. Außerdem wurde vor dem Aufwachsen der YBCO-STO-Schicht eine 1 nm STO-Schicht auf die STO-SCAO-STO-Probe aufgewachsen. Abbildung 9.6 zeigt die aufgenommenen RHEED-Beugungsbilder während der Herstellung.

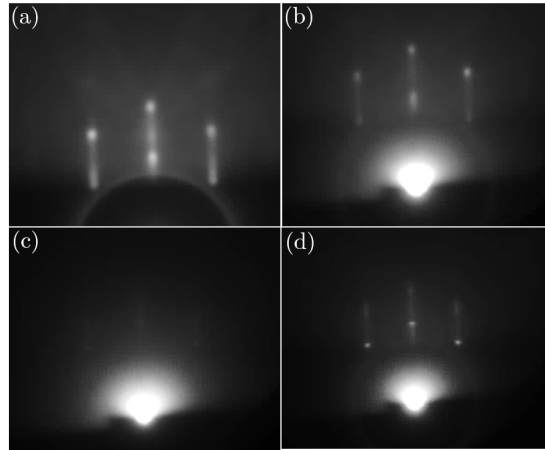


Abbildung 9.6: RHEED Beugungsbilder während der STO-YBCO-STO Deposition der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3. (a) zeigt die SCAO-STO Oberfläche vor dem Aufwachsen der STO-YBCO-STO-Schicht (b) die Oberfläche nach der Deposition von 1 nm STO, (c) nach der Deposition von 53 nm YBCO und (d) die Oberfläche nach dem Einkapseln des YBCOs mit 10 nm STO

Die SCAO-STO-Oberfläche ist scharf zu sehen (vgl. Abbildung 9.6 (a)). Das Aufbringen der 1 nm dicken STO-Schicht führt dazu, dass die RHEED-Peaks stärker und schärfer sichtbar werden (vgl. Abbildung 9.6 (b)). Die Deposition des YBCOs erfolgt bei einem höheren Druck, was eine geringere Signalstärke des RHEEDs verursacht. Trotzdem sind in Abbildung 9.6 (c) das Beugungsbild nach 53 nm YBCO erkennbar, welches dann in Abbildung 9.6 (d) nach dem Einkapseln des YBCOs mit 10 nm STO und niedrigerem Druck, wieder gut sichtbar ist.

In Abbildung 9.7 sind die Messungen zur Charakterisierung der Probe STO-SCAO-STO-YBCO-STO-22-3 gezeigt. Der 2θ -Scan zeigt das monokristalline und epitaktische Wachstum der Schichten (vgl. Abbildung 9.7 (a)). Die ermittelte c -Achse des YBCOs beträgt $11,69 \text{ \AA}$, was für eine vollständige Beladung der CuO-Ketten spricht. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,7^\circ$ (vgl. Abbildung 9.7 (b)). Das ist der bisher niedrigste Wert von $\Delta\omega$ einer YBCO-Schicht auf einer Opferschicht. Die induktive T_c -Messung ergibt ein $T_c = 88 \text{ K}$ mit einer Übergangsbreite von $\Delta T_c < 1 \text{ K}$ (vgl. Abbildung 9.7 (c)). Abbildung 9.7 (d) zeigt die AFM-Messung der Oberfläche. Die Rauigkeit besitzt einen Wert von $1,849 \text{ nm}$ ohne Ausfällungen und mit den Ausfällungen $3,425 \text{ nm}$ (bei einem $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ Bildausschnitt).

9.1 Wachstum von YBCO-STO auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer

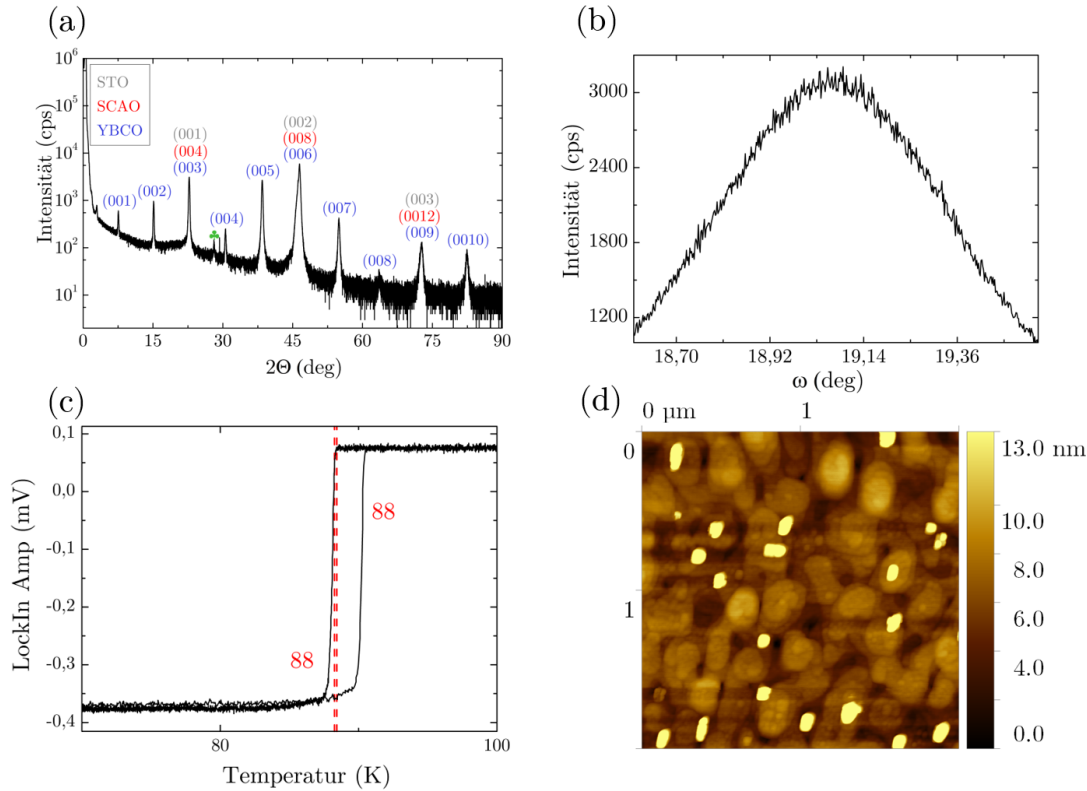


Abbildung 9.7: Charakterisierung der Probe STO-SCAO-STO-YBCO-STO-22-3. (a) 2 θ -Messung und (b) die Rockingkurve des YBCO (005) Peaks (c) T_c -Messung, sowie (d) FM-Messung der Probenoberfläche über ein 2 μm großes Scanfeld

Aus der Charakterisierung folgt, dass das Aufwachsen einer STO-Schicht auf der SCAO-STO-Schicht einen positiven Einfluss auf die Wachstumsbedingungen der YBCO-Schicht hat. Die niedrige Rauigkeit der Probenoberfläche zeigt auch, dass das Einkapseln der YBCO-Schicht in STO erfolgreich war.

9.1.1 Ablösen und Transfer der STO-YBCO-STO-Membranen

Bei dem Transfer der SAO-YBCO-Schichten hatte sich gezeigt, dass die Verweildauer der Probe in der wässrigen Ätzlösung zur Zerstörung des YBCOs führt (vgl. Kapitel 8). Eine Möglichkeit die Ätzdauer zu minimieren, ist die aufzulösende Fläche zu verkleinern. Hierfür wurde am MPI Stuttgart PMMA als Schutzschicht auf die Probe aufgesponnen. Danach erfolgte am MPI Stuttgart das Vereinzeln der Proben mit einer Fadensäge in jeweils vier 2,5x2,5 mm² Einzelstücke (vgl. Abbildung 9.8 (a)). Für das Auflösen der SCAO-Opferschicht und dem Ablösen der STO-YBCO-STO-Membran, wurden die Proben in KOH-Lösung gegeben. Dazu wurden die Proben mit doppelseitigem Klebeband auf einem Glasträger befestigt. Der Glasträger wurde dann in eine Petrischale mit Deckel gelegt und die pH-12 KOH-Lösung hinzugefügt.

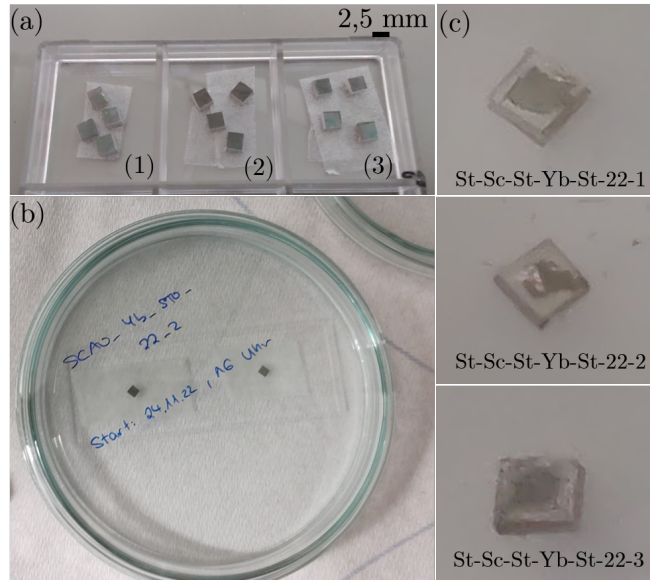


Abbildung 9.8: Transfer der STO-YBCO-STO-Membranen. (a) die vereinzelt Proben (b) Aufbau zum Auflösen und Transfer der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-2 (c) die Proben während des Auflösens der SCAO-Opferschicht in KOH-Lösung

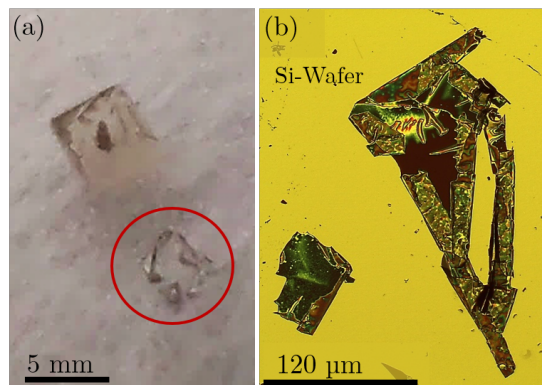


Abbildung 9.9: (a) Ablösen und (b) Transfer der STO-YBCO-STO-Membran der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3 auf einen Silizium-Wafer

Nach einem Tagen Ätzeit wurde das beginnende Ablösen der Membran beobachtet. Ein vollständiges Auflösen der SCAO-Schicht benötigt zwei bis drei Tage. Abbildung 9.8 (c) zeigt die drei Proben nach zwei Tagen Verweildauer in der KOH-Lösung. Gezeigt ist jeweils ein Probenstücke der jeweiligen Probe. Wie zu sehen, kommt es zu keinem Ablösen der Membran. Vielmehr ist ein Zerbröckeln der dunkleren YBCO-Schicht zu sehen. Abbildung 9.9 (a) zeigt die freitragende Membran der Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3 in der KOH-Lösung. Auf den Außenkanten des STO-Substrats und in der Mitte sind noch Reste der aufgewachsenen Schicht zu sehen. Die abgelöste Membran schwebt daneben,

in rot markiert. Die Membran wurde dann mit einem Silizium-Wafer aufgenommen (vgl. Abbildung 9.9 (b)). Mit XRD-Messungen konnte kein kristallines YBCO gemessen werden. Bei der transferierten Membran handelt es sich um Reste der zerstörten Membran. Es ist fraglich, ob diese Reste noch kristallines YBCO aufweisen. Eine Weiterverarbeitung der Bruchstücke wurde als nicht zielführend bewertet und deswegen keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.

Diskussion

Mit den Proben der Materialkombination SCAO-STO-YBCO-STO konnte gezeigt werden, dass YBCO mit hoher Qualität gewachsen werden konnte. Die Proben entsprachen in der c -Achse und in T_c den gestellten Anforderungen (vgl. Tabelle 2.1).

Ein Vereinzeln der Probe vor dem Ätzschritt führt zu einer Reduktion der Ätzzeit des SCAOs in der KOH-Lösung. Es stellt sich jedoch heraus, dass es beim Ätzen der Opferschicht zu einem Zersetzen der YBCO-Schicht kommt. Durch das Ablösen des Substrats fällt dessen stabilisierende Wirkung weg. Der interne Stress zwischen der YBCO- und den STO-Schichten führt zu Rissen. Durch diese Risse ist keine Schutzwirkung der STO-Verkapselung mehr gegeben und das YBCO zersetzt sich in der KOH-Lösung.

9.2 Wachstum von YBCO-Au auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer

Die STO-YBCO-STO-Proben hatten gezeigt, dass sehr gutes YBCO auf die SCAO-STO-Schichten aufgewachsen werden kann. Es wurde jedoch beim Ablösen der YBCO-Membran beobachtet, dass die YBCO-Schicht zersetzt wird. Es wurde vermutet, dass interne Verspannungen zwischen den Materialschichten die Ursache sind. Gold wächst polykristallin bei Raumtemperatur auf. Somit wirkt auch kein Stress auf die YBCO-Schicht durch die unterschiedliche Gitterkonstanten. Ein Abkühlen und durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verursachter Stress, entfällt somit. Eine thermische Verspannung in der YBCO-Au-Schicht sollte somit nicht vorliegen. Deswegen wurde im weiteren Vorgehen Gold als neues Schutzschichtmaterial gewählt. Für diesen Ansatz wurde die Probe STO-SCAO-STO-YBCO-Au-23-1 hergestellt und charakterisiert. So konnte beispielsweise schon gezeigt werden, dass mit STO-Au großflächig Membranen transferiert werden können (vgl. Kapitel 7).

9.2.1 Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1

Bei der Probe STO-SCAO-STO-YBCO-STO-22-3 wurde die positive Auswirkung einer in-situ STO-Schicht vor der YBCO-Schicht beobachtet. Deswegen wurde bei der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1 eine 10 nm dicke STO-Schicht in-situ vor der Deposition der YBCO-Schicht aufgewachsen. Die genutzten Parameter für das Aufwachsen der STO-YBCO-Au-Schichten sind in Tabelle 9.3 gezeigt. Wie in Abbildung 9.10 dargestellt, führt das in-situ Aufbringen der STO Schicht zu einem verbesserten RHEED Beugungsbild.

Das Aufwachsen erfolgte Schicht-für-Schicht, es konnten RHEED-Oszillationen gemessen werden.

Tabelle 9.3: PLD-Parameter für das in-situ Wachstum der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1 am Physikalischen Institut in Tübingen auf den SCAO-STO-Proben des MPIs Stuttgart. Das verwendete Substrat ist ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großes STO-Substrat mit (100) Orientierung. Aus den XRD-Messungen wurde die c -Achse und die $\Delta\omega$ der Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks bestimmt. Die Sprungtemperatur T_c wurde mit induktiver Messung bestimmt.

Schicht	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(O_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d (nm)	c -Achse (Å)	T_c (K)	ΔT_c (K)
SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	24			
STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	10			
STO	650	1,82	1	0,095	59,7	10			
YBCO	775	1,82	2	0,274	59,7	60	11,69	85	2
Au						80			

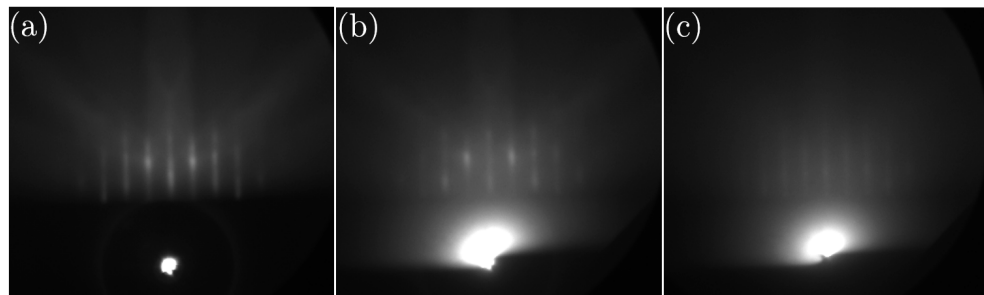


Abbildung 9.10: RHEED Beugungsbild während der Herstellung der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1. (a) zeigt die SCAO-STO Oberfläche vor der Deposition. (b) zeigt die Oberfläche nach der Deposition von 10 nm STO. (c) die Oberfläche nach der Deposition von 60 nm YBCO

Diese Beobachtung spricht auch für die optimierte Parameterwahl mit der niedriger gewählten Substrattemperatur von 650 °C für die Deposition der in-situ STO-Schicht. Das Beugungsbild nach der Deposition der YBCO-Schicht zeigt 2D Wachstum (vgl. Abbildung 9.10 (c)).

Abbildung 9.11 zeigt die Messungen zur Charakterisierung der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1. Der 2θ -Scan zeigt monokristallines und epitaktisch orientiertes Wachstum der Schichten (vgl. Abbildung 9.11 (a)). Die c -Achse wurde mit 11,69 Å bestimmt. Eine ω -Messung des YBCO (005) Peaks war nicht möglich. Durch die dicke Goldschicht von 80 nm ist der YBCO (005) Peak stark überlagert. Eine Bestimmung von $\Delta\omega$ war deshalb nicht möglich. Die induktive Messung der Sprungtemperatur ergibt ein $T_c = 85 \text{ K}$ und ein $\Delta T_c \approx 2 \text{ K}$. Die YBCO-Schicht ist mit sehr guter Qualität gewachsen und entspricht in der c -Achse und T_c den gestellten Anforderungen (vgl. Tabelle 2.1).

9.2 Wachstum von YBCO-Au auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer

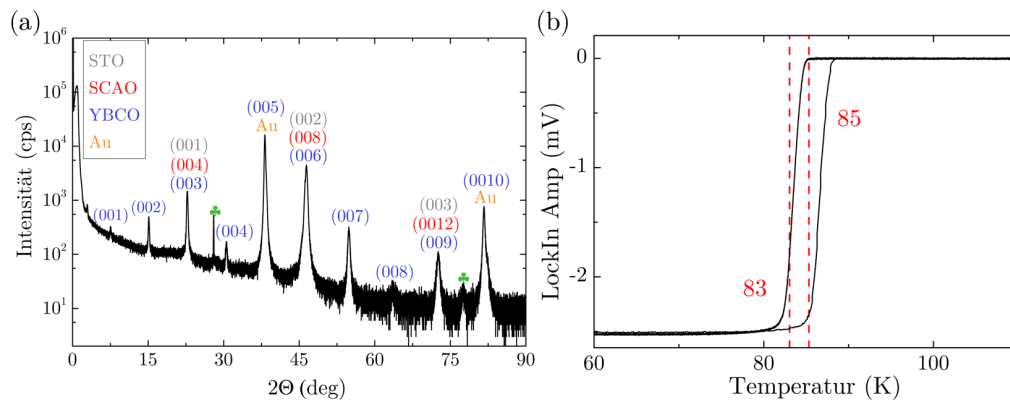


Abbildung 9.11: Messungen zur Charakterisierung der Probe STO-SCAO-STO-YBCO-Au-23-1. (a) 2θ -Scan und (b) induktive Messung von T_c

9.2.2 Ablösen und Transfer der YBCO-Au Membran

Die Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1 wurde am MPI Stuttgart mit PMMA belackt und dann mit dem Fadenschneider in vier Einzelstücke vereinzelt (vgl. Abbildung 9.12 (a) und (b)).

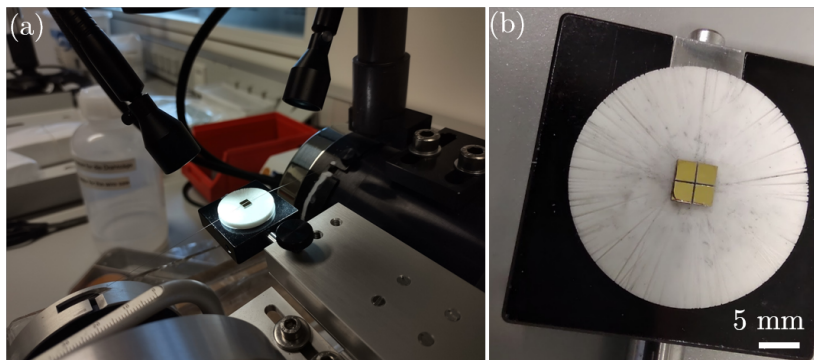


Abbildung 9.12: Vereinzeln der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1 mit dem Fadenschneider

Danach erfolgte das Aufkleben der Einzelstücke mit doppelseitigem Klebeband auf einen Glasträger und das Auflösen der SCAO-Schicht. Eine Einzelstück der Probe wurde mit KOH-Lösung geätzt. Eine anderes Einzelstück der Probe wurde in 40 °C warmem, DI-Wasser geätzt¹ Eine Vergleichsprobe wurde in nicht erwärmtem DI-Wasser geätzt.

Das Ablösen in dem erwärmten DI-Wasser setzte früher ein im Vergleich zu der nicht erwärmten Probe und der Probe in der KOH-Lösung. Abbildung 9.13 (a) zeigt die Probe in dem erwärmten Wasser nach 17 h. Nach drei Tagen zeigte sich anfängliches Ablösen der

¹Informationen von Y.-J. Wu und Dr. V. Harbola (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart). Das erwärmte DI-Wasser führt zu einem schnelleren Ätzen der SCAO-Schicht

KOH-Lösungs-Probe, was jedoch unvollständig blieb. Das nicht erwärmte Wasser führte zu einem Ablösen der SCAO-Schicht nach zwei Tagen (vgl. Abbildung 9.13 (b)). Dabei wurde jedoch das Zerstören des YBCOs beobachtet. Die Probe aus dem erwärmten Wasser Aufbau, konnte nach 28 h auf einen Silizium-Wafer transferiert werden (vgl. Abbildung 9.13 (c)). Beim Ablösen zerbrach die Membran, da sie nicht vollständig von den Substratkanten abgelöst war.

Eine Charakterisierung mit XRD und T_c zeigte jedoch keinen Nachweis von supraleitendem, kristallinem YBCO.

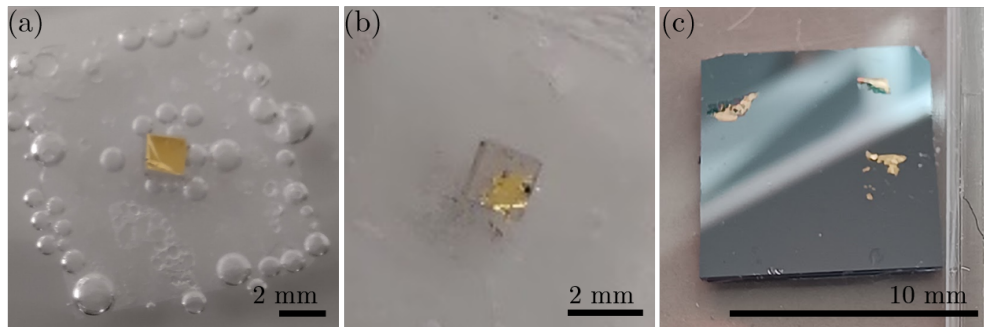


Abbildung 9.13: Auflösen und Transfer eines Einzelstücks der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1

Untersuchung: Einfluss des Ablöses auf die kristallinen Eigenschaften des YBCOs

Die Transferversuche führten zwar zu dem Transfer der freitragenden Membranen. Jedoch konnte bei keiner transferierten Membran kristallines YBCO gezeigt werden. Aus diesem Grund wurde der Auflöse- und Transferprozess an den einzelnen Prozessschritten analysiert. Abbildung 9.14 zeigt die Probe STO-SCAO-STO-YBCO-Au-23-1 in den einzelnen Prozessstadien.

Das Aufbringen des PMMAs und Ausbacken bei 90 °C zeigt keine Veränderung der Probenoberfläche (vgl. Abbildung 9.14 (a)). Während des Auflöses der SCAO-Schicht in Wasser zeigt sich eine Veränderung der Probenoberfläche. Ausgehend von den Probenkanten ist ein Abheben der STO-YBCO-Au-Schicht zu sehen. Die Probenoberfläche ist wellig und es zeigen sich punktförmige Strukturen auf der Oberfläche. Die Membran ist jedoch noch nicht abgelöst von dem Substrat.

Zur Analyse wurde die Probe aus dem Wasser genommen und für eine Messung in das XRD eingebaut. Abbildung 9.15 zeigt den Vergleich der 2θ -Messung vor dem Kontakt mit Wasser (in schwarz) und nach dem Kontakt mit Wasser (in pink)². Es ist zu sehen, dass die Intensität der YBCO-Peaks reduziert ist. Das YBCO hatte Kontakt mit Wasser und ist degradiert. Das heißt die beobachteten Punktstrukturen auf der Oberfläche sind Risse, welche die Schutzwirkung der STO- und Au-Schicht verringern. Nichtsdestotrotz ist das YBCO kristallin. Erst bei dem Ablösen der Membran von dem Substrat kommt

²Die mit dem grünen Kleeblatt markierten Reflexe werden durch den Silizium-Probenhalter verursacht und sind nicht auf den Einfluss des Wassers zurückzuführen

9.2 Wachstum von YBCO-Au auf STO-SCAO-STO-Proben und Transfer

es zu einem Zerreißen der Membran (vgl. Abbildung 9.14 (c)). Das YBCO ist in diesem Zustand nicht mehr kristallin nachweisbar.

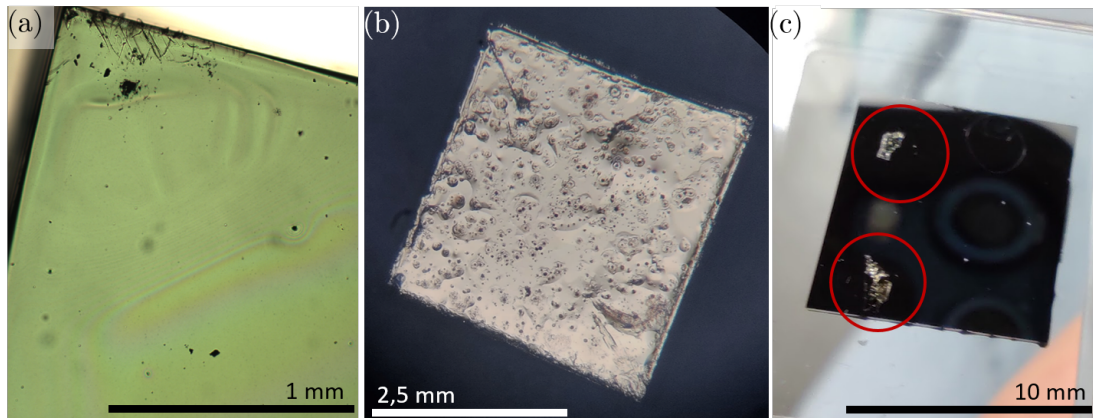


Abbildung 9.14: (a) die Probenoberfläche der Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1 nach dem Aufspinnen des PMMA am MPI Stuttgart und (b) optisches Mikroskopbild nach drei Tagen in deionisiertem Wasser (c) die transferierten Membranstücke auf einem Silizium-Wafer

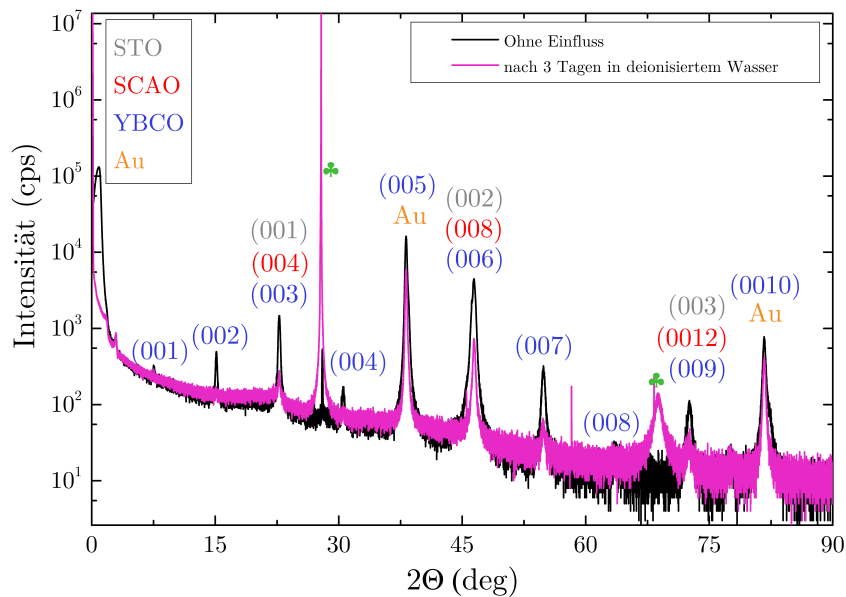


Abbildung 9.15: Vergleich der 2θ -Messung der Probe STO-SCAO-STO-YBCO-Au-23-1 vor (in schwarz) und nach drei Tagen kontakt mit Wasser (in rot)

Diskussion

Das Aufwachsen der YBCO-Au-Schicht auf der STO-SCAO-STO-Schicht war erfolgreich. Das YBCO zeigt gute Charakteristika. Das Auflösen der SCAO-Schicht wurde mit drei verschiedenen Methoden getestet. Dabei zeigte sich, dass die Nutzung von DI-Wasser zu einem schnelleren Auflösen der SCAO-Schicht führte. Wird das DI-Wasser auf 40 °C erwärmt, so wird ein um Faktor drei schnelleres Ätzen als mit der KOH-Lösung erzielt. Es wurde eine Probe in zerrissenem Zustand auf einen Silizium-Wafer transferiert. Die transferierten Membranreste sind zu klein für aussagekräftige XRD-Messungen. Es konnte kein kristallines YBCO nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung des Transferprozesses wurden XRD-Messungen vor, während und nach dem Transfer vorgenommen. Die Messungen ergaben, dass die YBCO-Schicht während des Auflösens der SCAO-Schicht in Wasser noch ausreichend geschützt und kristallin ist. Erst bei dem Ablösen der Membran von dem Substrat kommt es zu dem Zersetzen der YBCO-Schicht. Durch das Ablösen kommt es zu Rissen in den Schutzschichten und das YBCO ist nicht mehr von dem Wasser geschützt. Optisch zeigt sich dieser Vorgang durch ein „Zerbröckeln“ des YBCOs in der Ätzlösung.

Die YBCO-Membran kann den Transferschritt nur kristallin überstehen, wenn die Membran während des Transfers ausreichend geschützt ist. Mit STO als Schutzmaterial ist dies jedoch nicht möglich. Durch die Verspannung zwischen der STO und YBCO-Schicht kommt es zu einem Zersetzen der YBCO-Schicht, wenn die fixierende Wirkung des Substrats wegfällt.

9.3 Wachstum von YBCO-Au auf STO-SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer

Es wurde bei STO-YBCO-STO und STO-YBCO-Au Proben ein Zerreißen der YBCO-Membran während des AblöSENS von dem STO-Substrat beobachtet. In [30] wird LAO als Schutzmaterial für die YBCO-Schicht genutzt. Das wird mit einer besseren Gitteranpassung von YBCO zu LAO begründet. Die berechneten Gitterfehlanpassungen zwischen STO-YBCO ergeben $M_{\text{STO,YBCO}} = 1,33\%$ und LAO-YBCO $M_{\text{LAO,YBCO}} = 0,84\%$.

Nach [89] reduziert die optimierte Gitterfehlanpassung die Grenzflächenspannung zwischen den Membran-Schichten. Dadurch wird die Rissbildung in dieser Sandwich-Membran während des AblöSENS und Transfers reduziert. Aus diesem Grund wurde beschlossen, LAO als unteres Schutzschichtmaterial zu verwenden. Die vorangegangenen Versuche hatten gezeigt, dass die Verwendung von Gold als obere Schutzschicht das Ablösen von großflächigen Membranen ermöglichte. Außerdem wäre eine obere Au-Schicht praktikabel. Zur elektrischen Kontaktierung der auf den Si-Wafer transferierten YBCO-Membran muss eine Au-Schicht aufgedampft werden. Dieser Prozessschritt wäre somit nicht mehr nötig. Aus diesem Grund wurde mit dieser Probe die Herstellung und der Transfer einer STO-LAO-YBCO-Au-Membran getestet.

9.3.1 Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1

Tabelle 9.4 zeigt die genutzten Parameter zur Herstellung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 und die Charakterisierung.

Tabelle 9.4: PLD-Parameter für das in-situ Wachstum der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 am Physikalischen Institut in Tübingen auf den SCAO-STO-LAO-Proben des MPIs Stuttgart. Das verwendete Substrat ist ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großes STO-Substrat mit (100) Orientierung. Die Parameter für das LAO-Wachstum sind nicht bekannt.

Schicht	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(O_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d (nm)	c -Achse (Å)	T_c (K)	ΔT_c (K)
SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	24			
STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	1			
LAO						10			
YBCO	782	1,82	2	0,272	59,7	60	11,69	87	5
Au						50			

Ausgehend von [30] wurde beschlossen, dass die Schutzschicht des SCAOs eine dünne 1 nm Schicht STO bleibt. So soll die Gitterfehlpassung zwischen SCAO und LAO überbrückt und verbessert werden.

Die Herstellung der SCAO-STO-LAO Schicht erfolgte durch das MPI Stuttgart, in Tübingen wurde in-situ die YBCO-Au-Schicht aufgewachsen.

Abbildung 9.16 zeigt die RHEED-Beugungsbilder während der Herstellung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1.

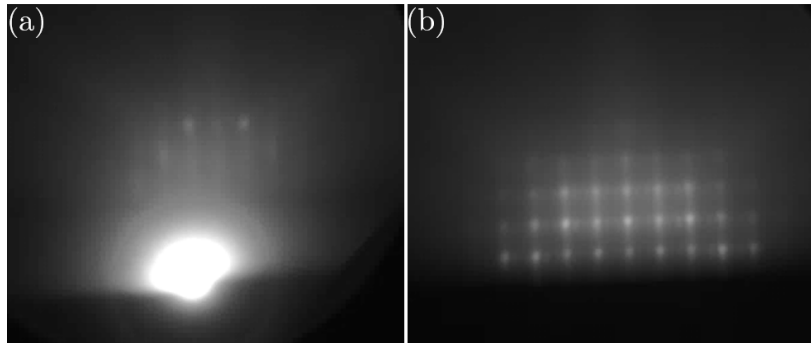


Abbildung 9.16: RHEED-Beugungsbilder während der Herstellung der Probe STO-SCAO-St-Sc-La-Yb-Au-23-1. (a) zeigt die Probenoberfläche vor dem Aufwachsen und (b) nach dem Aufwachsen von 60 nm YBCO

Die LAO-Schicht zeigt ein scharfes RHEED-Beugungsbild (vgl. Abbildung 9.16 (a)). Die YBCO-Schicht wächst epitaktisch orientiert auf der LAO-Schicht auf. Jedoch zeigt das RHEED-Beugungsbild 3D-Wachstum (vgl. Abbildung 9.16 (b)). Im Vergleich zu Probe St-Sc-St-Yb-Au-23-1, wurde die Schichtdicke des Golds auf 50 nm reduziert. Damit soll

eine geringere Überlagerung der XRD-Peaks, bei noch eine vollständige Bedeckung der YBCO-Oberfläche erzielt werden.

Die Charakterisierung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 ist in Abbildung 9.17 gezeigt. Der 2θ -Scan zeigt das monokristalline und epitaktisch orientierte Wachstum der Schichten (vgl. Abbildung 9.17 (a)). Die c -Achse des YBCOs wurde mit $11,69 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,92^\circ$. Dieser Wert ist jedoch nicht aussagekräftig, da der (005) Peak durch die Goldschicht überlagert ist (vgl. Abbildung 9.17 (b)). Die kritische Sprungtemperatur wurde mit 87 K bestimmt. Die große Übergangsbreite von $\Delta T_c = 10 \text{ K}$ zeigt jedoch, dass die YBCO Schicht nicht optimal homogen aufgewachsen ist (vgl. Abbildung 9.17 (c)).

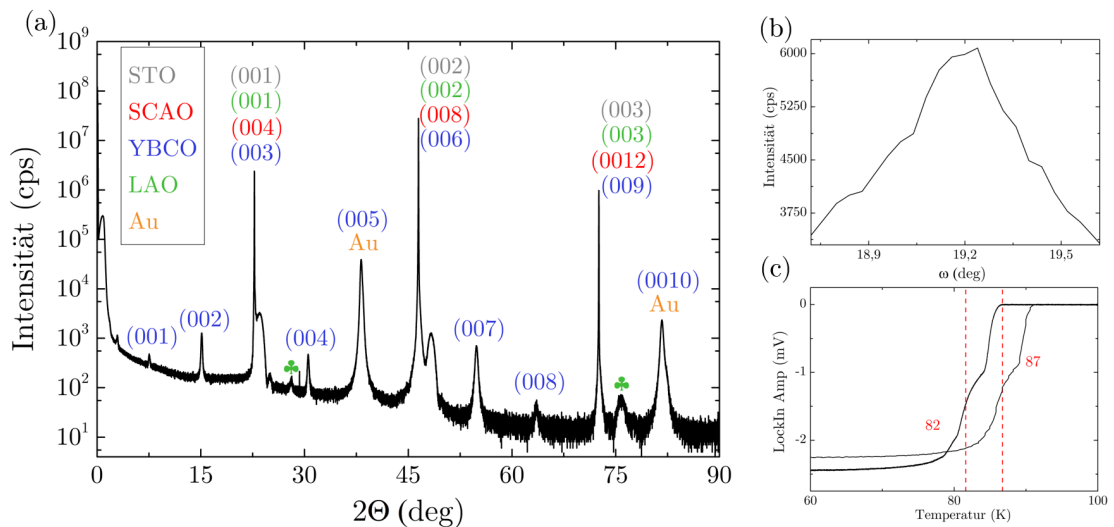


Abbildung 9.17: XRD-Messung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1. (a) zeigt den 2θ -Scan und (b) die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks. (c) Induktive T_c -Messung der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1. Die Erhebung während des Übergangs ist auf eine defekte Lötstelle zurückzuführen.

9.3.2 Ablösen und Transfer der STO-LAO-YBCO-Au Membran

Die Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 wurde am MPI Stuttgart mit PMMA belackt und in vier Probenstücke vereinzelt. Das Ablösen und der Transfer ist in Abbildung 9.18 zu sehen. Die Probenstücke wurden in 40° C DI-Wasser gelegt. Nach 12 h wurde das Ablösen der Membran von den Seitenkanten des Substrats beobachtet (vgl. Abbildung 9.18 (a)). Nach 30 h Ätzzzeit war die Membran freitragend und konnte mit einem Silizium-Wafer aufgenommen werden (vgl. Abbildung 9.18 (b)). Abbildung 9.18 (c) zeigt ein optisches Mikroskopiebild der transferierten Membran auf dem Si-Wafer.

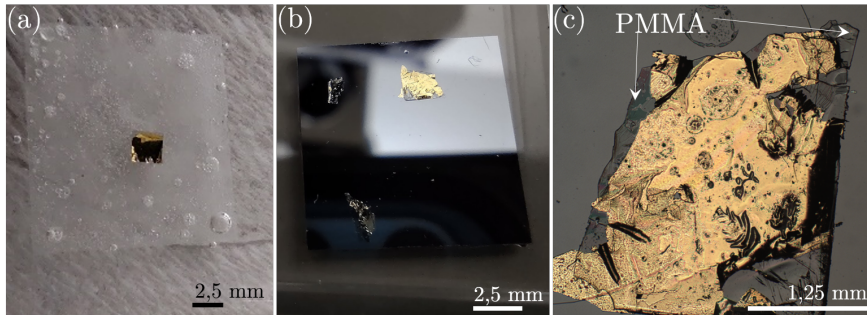


Abbildung 9.18: Auflösen und Transfer auf einen Si-Wafer einer Membran der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1

Diskussion

Im Vergleich zu den bis dato erfolgten Transferversuchen von YBCO-Membranen ist der Transfer der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 ohne Zerreißen und Zerbröckeln der Membran gelungen. Die transferierte Fläche ist um ein Vielfaches größer als in allen vorherigen Versuchen. In der Membran sind jedoch Falten zu erkennen. Das genutzte PMMA (markiert durch Pfeile in Abbildung 9.18 (c)) ist faltig und scheint nicht stressfrei. Dadurch hatte die Membran während des Transfers nicht ausreichend Stabilität. Die Materialkombination LAO-YBCO-Au ist eine Verbesserung gegenüber der Kombination STO-YBCO. Eine Charakterisierung der Probe mit XRD und induktiver T_c -Messung zeigten jedoch kein kristallines YBCO.

9.4 Wachstum von YBCO-LAO auf SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer

Aus den bisherigen Ergebnissen wurde ersichtlich, dass notwendige Anforderungen erfüllt sein müssen, um den erfolgreichen Transfer von kristallinem YBCO auf einen Si-Wafer zu realisieren. Das YBCO muss während des Transfers durch eine Schutzschicht von beiden Seiten vor dem DI-Wasser geschützt werden. Die Einkapselung des YBCOs in diese Schutzschicht muss so aufgebaut werden, dass die daraus resultierende freitragende Membran keine Risse bildet. Ausgehend von der Literatur [30] muss deswegen zum einen auf eine gute Gitterfehlpassung zwischen dem YBCO und dem Schutzschichtmaterial geachtet werden. Außerdem muss das Einkapseln des YBCOs symmetrisch aufgebaut werden, sodass der Einfluss der Sandwich-Schichten homogen auf das YBCO wirken.

Aus den bisherigen Erfahrungen wurde beschlossen, dass das YBCO in LAO-Schichten eingekapselt werden muss. Es wurden dafür die Proben STO-SCAO-STO-LAO-YBCO-LAO-23-1 und STO-SCAO-STO-LAO-YBCO-LAO-23-2 hergestellt

9.4.1 Herstellung und Charakterisierung der LAO-YBCO-LAO-Proben

In Tabelle 9.5 sind die genutzten Parameter zur Herstellung der YBCO-LAO-Schichten in Tübingen auf den STO-SCAO-STO-LAO-Schichten des MPIs Stuttgart und in Tabelle 9.2 sind die dazugehörigen Werte der Charakterisierung gezeigt.

Tabelle 9.5: PLD-Parameter für das in-situ Wachstum der YBCO-LAO-Schichten am Physikalischen Institut in Tübingen auf den SCAO-STO-LAO-Proben des MPIs Stuttgart. Das verwendete Substrat ist ein $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großes STO-Substrat mit (100) Orientierung.

Probe	Schicht	T_S (°C)	ϵ_L (J/cm ²)	f (Hz)	$p(O_2)$ (mbar)	ΔZ_{S-T} (mm)	d (nm)
St-Sc-St-La-Yb-La-23-1	SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	24
	STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	1
	LAO						10
	YBCO	800	1,82	2	0,272	58,7	75
	LAO	680	1,82	2	0,075	59,8	10
St-Sc-St-La-Yb-La-23-2	SCAO	850	1,6	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	32
	STO	900	0,8	1	$1 \cdot 10^{-5}$	50	1
	LAO						10
	YBCO	800	1,82	2	0,272	58,7	75
	LAO	800	1,82	2	0,272	58,7	10

Tabelle 9.6: Charakterisierung der in-situ gewachsenen YBCO-LAO-Schichten am Physikalischen Institut in Tübingen

Probe	c -Achse YBCO (Å)	$\Delta\omega$ YBCO (005) (°)	T_c (K)	ΔT_c (K)
St-Sc-St-La-Yb-La-23-1	11,69	0,27	87	2
St-Sc-St-La-Yb-La-23-2	11,68	0,35	87	1

Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1

Die Schichtdicke des YBCOs wurde auf 75 nm erhöht. Die dickere Schicht soll für mehr Signal in der XRD-Messung führen und für eine größere Stabilität während des Transfers sorgen. Abbildung 9.19 zeigt die RHEED-Beugungsbilder während des Wachstums der YBCO-LAO-Schicht. Die Oberfläche zeigt scharfe RHEED-Beugungsmuster (vgl. Abbildung 9.19 (a)). Das Aufwachsen der 75 nm YBCO-Schicht erzeugt ein 3D Beugungsbild (vgl. Abbildung 9.19 (b)).

9.4 Wachstum von YBCO-LAO auf SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer

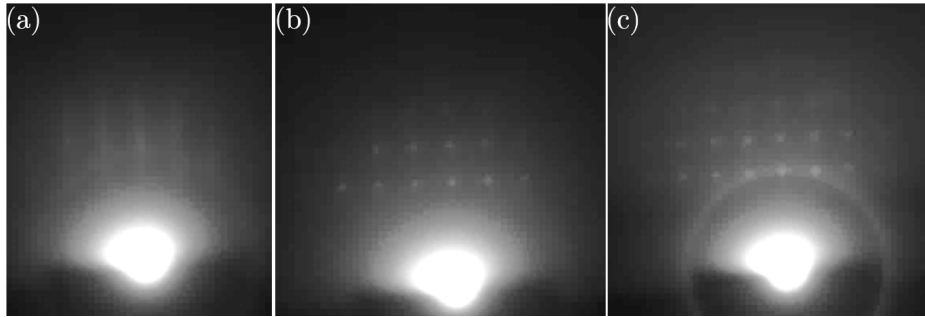


Abbildung 9.19: RHEED-Beugungsbilder während des Wachstums der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 . (a) die Probenoberfläche vor der Deposition. (b) nach dem Aufwachsen von 75 nm YBCO und (c) nach dem Aufwachsen von 10 nm LAO

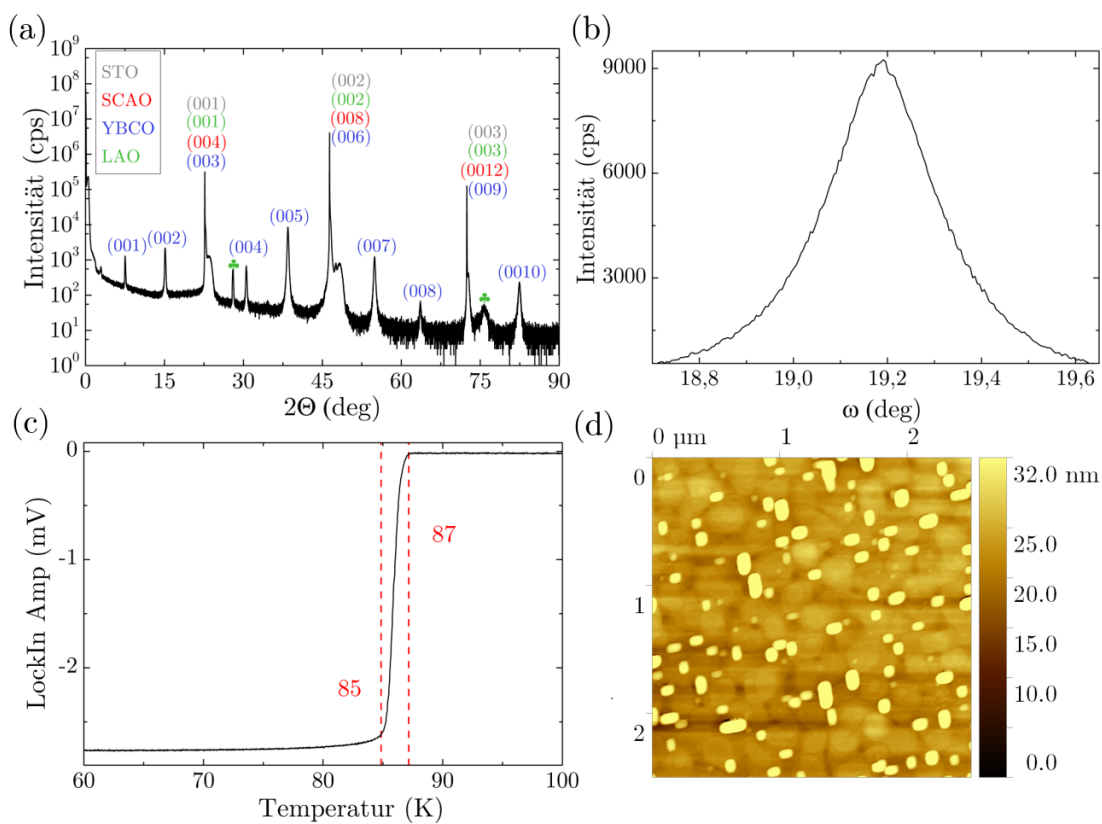


Abbildung 9.20: XRD Messungen der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1. (a) 2Θ -Messung und (b) die Rocking-Kurve des (005) YBCO Peaks. (c) induktive T_c -Messung und (d) AFM-Messung der Probenoberfläche über ein $2,5\ \mu\text{m}$ großes Scanfeld

Die 10 nm LAO-Schicht wächst epitaktisch auf der YBCO-Oberfläche auf (vgl. Abbildung 9.19 (c)). Abbildung 9.20 zeigt die Messungen zur Charakterisierung der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1. Die 2Θ -Messung zeigt monokristallines und epitaktisch orientiertes

Aufwachsen aller Schichten (vgl. Abbildung 9.20 (a)). Die c -Achse des YBCOs wurde mit $11,69 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,27^\circ$ (vgl. Abbildung 9.20 (b)). Das ist der niedrigste erreichte Wert einer YBCO-Schicht auf einer Opferschicht in dieser Arbeit. Die induktive T_c -Messung ergibt eine Sprungtemperatur von 87 K und die Übergangsbreite von 2 K zeigt ein homogenes Filmwachstum (vgl. Abbildung 9.20 (c))³. Die AFM-Messung ergibt eine RMS von ungefiltert auf $4,89 \text{ nm}$ und gefiltert von $2,64 \text{ nm}$ (bei einem $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ Bildausschnitt) (vgl. Abbildung 9.20 (d)). Das Wachstum der LAO-YBCO-LAO Schicht wurde mit sehr guten YBCO-Qualitäten realisiert. Die AFM-Messung zeigt, dass das LAO eine gute Schutzschicht bildet. Die Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 erfüllt alle Anforderungen an qualitativ hochwertigem YBCO (vgl. Tabelle 2.1).

Herstellung und Charakterisierung der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2

Im Vergleich zu Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 wurde bei der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 das LAO mit den gleichen PLD-Parametern wie das YBCO aufgewachsen. In [30] steht dazu, dass so sichergestellt wird, dass die YBCO-Schicht thermisch stabil ist. Es erscheint logisch, dass die YBCO- und LAO-Schicht so die gleichen Temperaturänderungen sehen und so weniger Stress innerhalb des Materialsystems aufgebaut wird. Die RHEED-Beugungsbilder (vgl. Abbildung 9.21) zeigen das epitaktisch orientierte Aufwachsen der einzelnen Schichten. Die YBCO- und LAO-Schicht zeigen beide ein Beugungsbild mit 3D-Wachstum (vgl. Abbildung 9.21 (b) und (c))

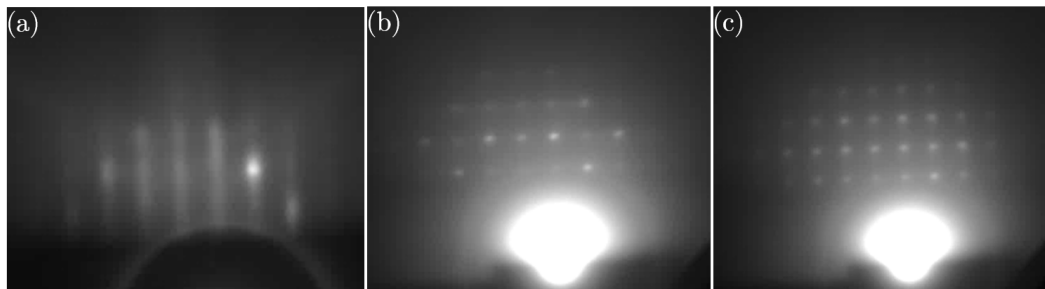


Abbildung 9.21: RHEED-Beugungsbilder während der Deposition der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2. (a) die Probenoberfläche vor dem Aufwachsen (b) nach dem Aufwachsen von 75 nm YBCO und (c) nach dem Aufwachsen der 10 nm LAO-Schicht

Die Messungen zur Charakterisierung sind in Abbildung 9.22 gezeigt. Die 2θ -Messung zeigt das monokristalline und epitaktisch orientierte Wachstum der Schichten (vgl. Abbildung 9.22 (a)). Die c -Achse des YBCOs wurde mit $11,68 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,35^\circ$ (vgl. Abbildung 9.22 (b)). Die induktive T_c -Messung ergibt ein $T_c = 87 \text{ K}$, mit einer geringen Übergangsbreite von 1 K (vgl.

³Eine Anwendung des $T_{c,min}$ -Kriteriums war nicht möglich, da die Hysterese bei dieser Messung einen Versatz von 10 K erzeugt

Abbildung 9.22 (c)⁴. Das Wachstum der YBCO-Schicht erfolgte homogen. Die Probe erfüllt, bis auf $\Delta\omega$, die geforderten Kriterien für qualitativ hochwertiges YBCO.

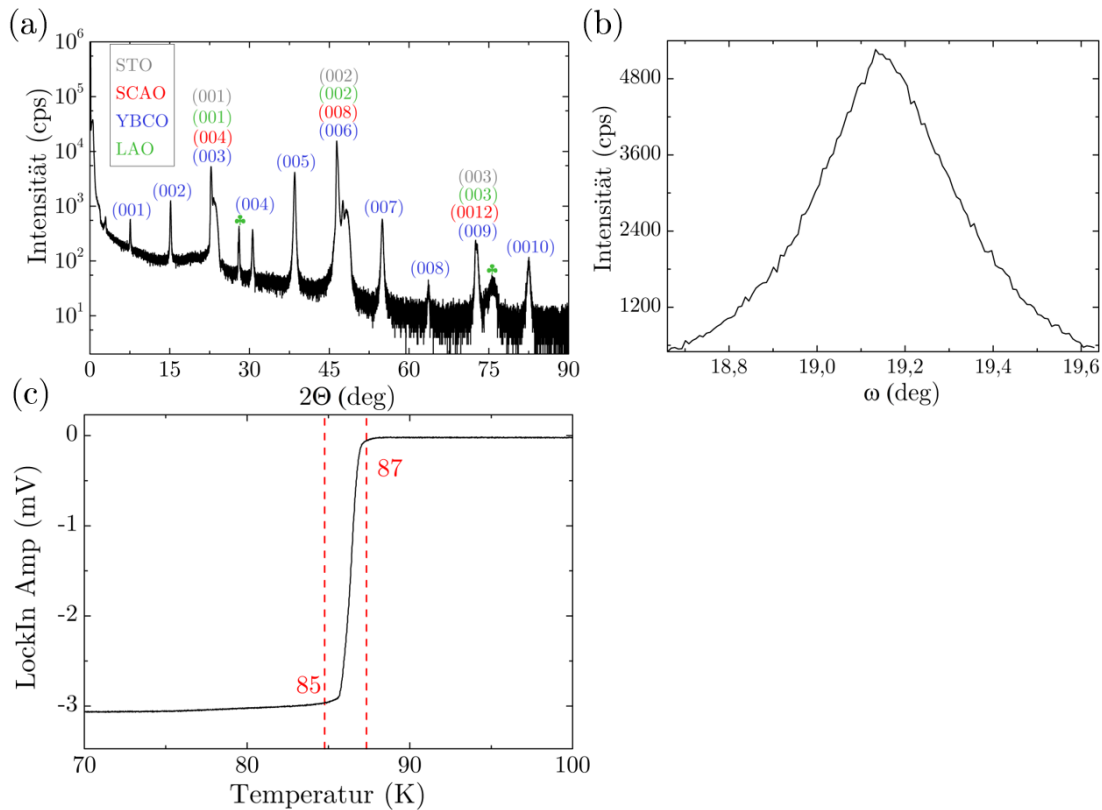


Abbildung 9.22: XRD Messungen der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2. (a) 2θ -Messung und (b) die Rocking-Kurve des (005) YBCO Peaks. (c) induktive T_c -Messung

9.4.2 Ablösen und Transfer der LAO-YBCO-LAO Membranen

Eine kurze Ätzzeit bedeutet weniger Verweildauer des YBCOs in der wässrigen Lösung. Deswegen wurden Anpassungen vorgenommen, um die Ätzzeit zu reduzieren. Als Ätzflüssigkeit wird das 40 °C erwärmte DI-Wasser genutzt. Außerdem wurden die Proben in noch kleinere, $1 \times 1 \text{ mm}^2$, Probenstücke vereinzelt (vgl. Abbildung 9.23). Die transferierte Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 zeigte Faltenbildungen in der PMMA-Schicht. Aus diesem Grund wurde für den Transfer der LAO-YBCO-LAO-Membranen das PMMA aus den vorangegangenen Transferversuchen der STO-Au-Schichten verwendet⁵. Die mit diesem PMMA transferierten Membranen waren großflächiger und stressfreier als die Membranen mit dem Stuttgarter PMMA. Die Ursache liegt darin, dass die Stuttgarter PMMA-

⁴Eine Anwendung des $T_{c,min}$ -Kriteriums war nicht möglich, da die Hysterese bei dieser Messung einen Versatz von 10 K erzeugt

⁵Beschrieben in Kapitel 7.5.1

Schicht um ein Vielfaches dünner ist als die Tübinger PMMA-Schicht. Die Stuttgarter PMMA-Schicht ist 40 nm dick⁶. Die Dicke des in Tübingen verwendeten PMMA wurde mit 1,9 µm bestimmt. Dadurch wird die Membran während des Ablösens und des Transfers stärker stabilisiert. Ein späteres Auflösen der PMMA-Schicht nach dem Transfer auf das neue Substrat benötigt mehr Ätzzeit.

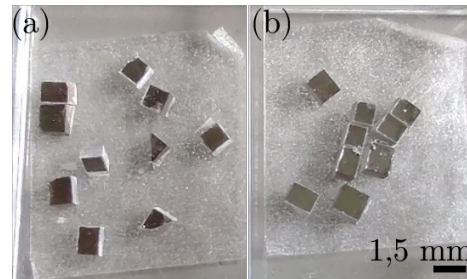


Abbildung 9.23: Die vereinzelten Probenstücke der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 und St-Sc-St-La-Yb-La-23-2

Transfer der STO-LAO-YBCO-LAO-Membranen der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1

Es wurden zwei Membranen der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 auf einen Silizium-Wafer transferiert. Beide Membranen sind während des Transfers nicht zerbrochen und das YBCO ist optisch sichtbar. Die erste erfolgreich transferierte Membran ist in Abbildung 9.24 zu sehen. Die PMMA-Schicht ist relaxiert und zeigt keine Faltenbildung (vgl. Abbildung 9.24 (a)). Die YBCO-Schicht ist mit ihrer dunklen Färbung gut zu sehen. Die Membran zeigt jedoch Risse, welche sich mäandrierend über die Probenoberfläche ziehen. Ausgehend vom Probenrand ziehen sich diese Risse in die Probenmitte (vgl. Abbildung 9.24 (b)).

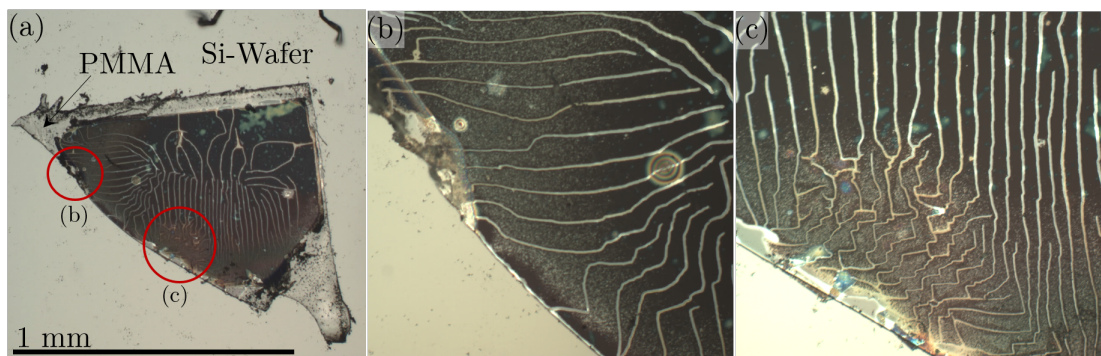


Abbildung 9.24: erster Transfer einer STO-LAO-YBCO-LAO-Membran auf Silizium der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1. Die PMMA-Schicht befindet sich auf der Probe.

⁶Private Mitteilung von Dr. V. Harbola, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart

Dabei unterscheidet sich die Musterung von der Position innerhalb der Probe und ist in der Mitte der Probe engmaschiger (vgl. Abbildung 9.24 (c)). Die zweite transferierte Membran ist in Abbildung 9.25 zu sehen. Auch hier ist die PMMA-Schicht relaxiert und die Membran ist faltenfrei (vgl. Abbildung 9.25 (a)). Wie auch bei der ersten transferierten Membran sind die mäanderartigen Risse sichtbar. In den optischen Mikroskopaufnahmen ist die dunkle Verfärbung der YBCO-Schicht sichtbar. Es zeigt sich jedoch, dass es entlang der Risse zu einer Zersetzung des YBCOs kommt (vgl. Abbildung 9.25 (b)). Durch die dunklere YBCO-Schicht ist die helle Oberfläche des Si-Wafers sichtbar. Bei beiden transferierten Membranen konnte kein kristallines YBCO durch XRD-Messungen und induktive T_c -Messungen gemessen werden.

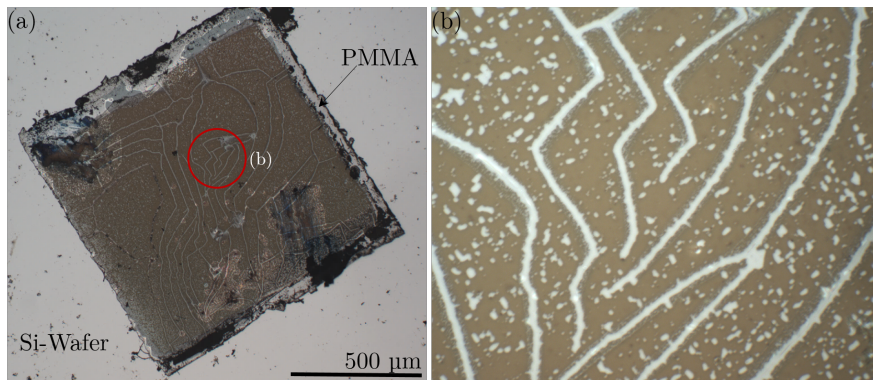


Abbildung 9.25: zweiter Transfer einer STO-LAO-YBCO-LAO-Membran auf Silizium der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1

Transfer der STO-LAO-YBCO-LAO-Membranen der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2

Abbildung 9.26 zeigt die erste transferierte STO-LAO-YBCO-LAO-Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2. Trotz der verringerten Probengröße und Erwärmen des DI-Wassers, benötigte das Ablösen der Membran von seinem Substrat, zwei Tage. Die YBCO-Schicht ist stark angegriffen und zersetzt (vgl. Abbildung 9.26). Es sind mäanderartige Risse ausgehend von den Außenkanten zur Probenmitte erkennbar (vgl. Abbildung 9.26 (b) und (c)). Die Schutzwirkung der LAO-Schichten war nicht ausreichend um die YBCO-Schicht zu schützen.

Abbildung 9.27 zeigt den zweiten Transfer einer STO-LAO-YBCO-LAO-Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 nach einer Ätzdauer von einem Tag in erwärmtem DI-Wasser. Optisch ist die dunkle Färbung des YBCOs sichtbar. Bei einer höheren Vergrößerung sind Risse zu erkennen (vgl. Abbildung 9.27 (b)). Diese Risse sind auch in der YBCO-Schicht auf dem PDMS-Stempel der Hwang Gruppe zu sehen (vgl. [30]). Die PMMA-Schicht wurde mit Sauerstoffplasma entfernt⁷. Das Entfernen des PMMA-Stempels führte zu keiner Zerstörung der transferierten Membran. Die Probenoberfläche ist intakt (vgl. Abbildung 9.27 (c)).

⁷20 Minuten Ätzzeit

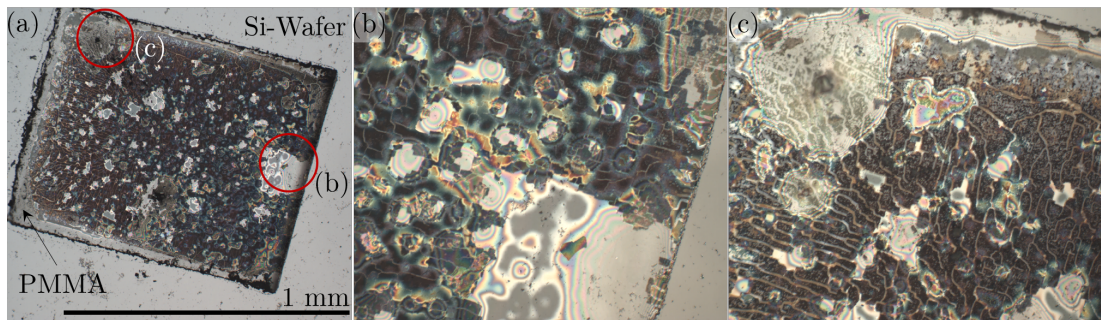


Abbildung 9.26: Optische Mikroskopaufnahmen des ersten Transfers einer Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2. Die Probe wurde zwei Tage in DI-Wasser geätzt. Es zeigt sich ein starkes Zersetzen der YBCO-Schicht

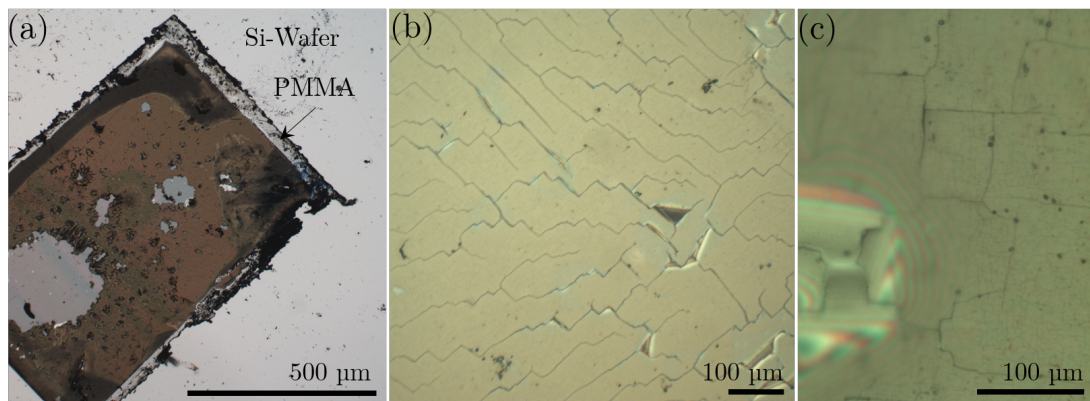


Abbildung 9.27: Optische Mikroskopaufnahmen des zweiten Transfers einer STO-LAO-YBCO-LAO-Membran auf einen Si-Wafer der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2

Die 2θ -Messung der transferierten Membran zeigt intaktes, monokristallines YBCO (vgl. Abbildung 9.28 (a)). Wegen der kleinen Probengröße sind die Peaks in der Intensität stark verringert. Es sind alle YBCO-Peaks klar erkennbar. Statt der prägnanten STO-Substrat-Peaks ist der (400) Si-Substrat-Peak dazu gekommen. Abbildung 9.28 (b) zeigt den Vergleich der 2θ -Messung der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 vor und nach dem Transfer. Die Form und Positionierung der Peaks hat sich durch den Transfer nicht verändert. Die c -Achse wurde mit $11,69 \text{ \AA}$ bestimmt und ist somit erhalten geblieben. Die Rocking-Kurve des YBCO (005) Peaks besitzt ein $\Delta\omega = 0,69^\circ$ (vgl. Abbildung 9.29 (a)). Die Bestimmung von T_c erfolgte nach dem Ablösen der PMMA-Schicht. Es ist nicht auszuschließen, dass durch diesen Prozessschritt die YBCO-Schicht in Mitleidenschaft gezogen wurde. Die induktive Messung ergibt ein $T_c \approx 66 \text{ K}$. Also eine Verschlechterung um 20 K im Vergleich des T_c vor dem Transfer.

9.4 Wachstum von YBCO-LAO auf SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer

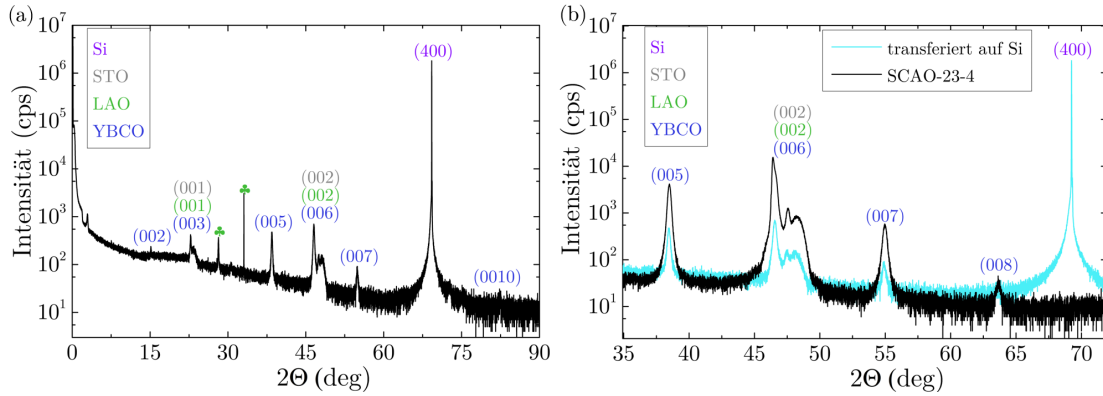


Abbildung 9.28: XRD-Messungen der zweiten transferierten YBCO-Sandwich-Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 auf einen Si-Wafer. (a) 2θ -Messung der YBCO-Sandwich-Membran auf einem Si-Wafer (b) Vergleich der 2θ -Messungen auf dem STO-Substrat und auf dem Si-Wafer

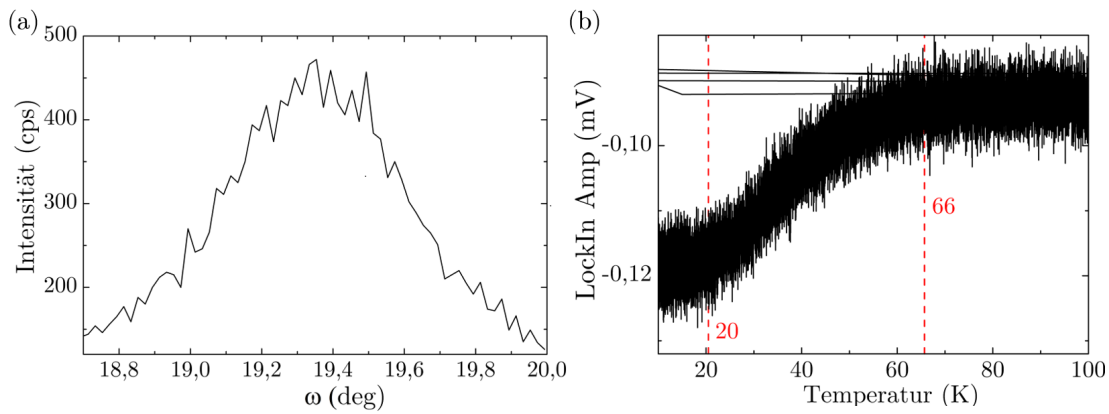


Abbildung 9.29: (a) ω -Messung und (b) induktive T_c -Messung der zweiten transferierten Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 auf einen Si-Wafer

Mit dieser Probe wurde der erste erfolgreiche Transfer einer YBCO-Membran auf Silizium im Rahmen dieser Arbeit demonstriert. Sehr deutlich zeigte sich hierbei, dass das „Stress engineering“ ausschlaggebend ist für den Erhalt der kristallinen Eigenschaften der transferierten Membran.

9.4.3 Testen von Stempelmaterialien

Die erfolgreich transferierte kristalline YBCO-Membran auf einem Siliziumwafer wurde mit einer PMMA-Schicht als Stempelmaterial abgelöst und dann mit einem Siliziumwafer aufgenommen. Diese Methode hat den Vorteil, dass das Ablösen der PMMA-Schicht mit Sauerstoffplasma ohne Zerstörung der YBCO-Membran erfolgen kann. Das Aufnehmen der Membran mit dem Siliziumwafer erfordert jedoch viel Geschick, und eine gute mechanische Stabilität der freitragenden Membran ist nicht gegeben.

Vielmehr wäre ein Transfer erstrebenswert, bei dem die Membran auf ein festes Stempelmaterial transferiert wird. Und im Anschluss von diesem Stempelmaterial auf das neue Substrat kontrolliert transferiert wird. Danach soll das Stempelmaterial ohne Zerstörung der transferierten Membran abgelöst werden.

Es wurden dafür zwei Stempelmaterialien getestet. Eine Adhäsionsfolie⁸ und ein Glassubstrat.

Transfer mit einer Adhäsionsfolie

Die verwendete Adhäsionsfolie besitzt eine Dicke von 1 mm und kann flexibel mit der Schere zerschnitten werden. Die Proben wurden händisch auf die zugeschnittenen Folienstücke gepresst und in 40 °C erwärmtes DI-Wasser platziert. Nach 36 h Ätzzeit der SCAO-Schicht, zeigte sich das Aufschwimmen der freitragenden Membranen (vgl. Abbildung 9.30 (a)). Die Folie führte zu einer Stabilisierung der Membranen beim Ablösen. Die Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 wurde ohne Faltenbildung von seinem Substrat abgelöst (vgl. Abbildung 9.30 (b)). Die Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3 konnte vollständig abgelöst werden (vgl. Abbildung 9.30 (c)). Durch die Folie ist das Handling und Positionierung auf dem Silizium-Wafer stark vereinfacht (vgl. Abbildung 9.30 (d)). Für den zweiten Transferschritt, also den Transfer der Membranen von der Adhäsionsfolie auf den Si-Wafer, wurde die Membranunterseite auf einen Si-Wafer positioniert. In der Theorie sollte die Adhäsion der Adhäsionsfolie durch UV-Belichtung reduziert werden und ein Ablösen der Adhäsionsfolie von der Membran möglich sein. Die Haftung zwischen der Membran und dem Si-Wafer war jedoch nicht ausreichend um einen Transfer der Membran auf den Si-Wafer zu realisieren und sie verblieb auf der Adhäsionsfolie. Deswegen wurde versucht, die Haftung zwischen Folie und der Membran zu verringern. Zwischen der Adhäsionsfolie und der Membranoberfläche befindet sich eine PMMA-Schicht. Der Versuch, die Adhäsionsfolie durch das Auflösen dieser PMMA-Schicht mit Aceton führte jedoch zur Zerstörung der Membran. Die Adhäsionsfolie reagierte durch den Kontakt mit dem Aceton und verzog sich mechanisch (vgl. Abbildung 9.30 (e)).

Das Ablösen von dem Substrat und den Transfer auf die Adhäsionsfolie der 2,5x2,5 mm² Membran der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 ohne ein Zerreißen ist bemerkenswert. Auch die Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 konnte ohne ein Zerreißen von dem Substrat abgelöst werden und auf die Adhäsionsfolie transferiert werden. Die erfolgreich auf Folie transferierten Proben St-Sc-La-Yb-Au-23-1 und St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 wurden im Anschluss

⁸Verwendet als Wafersägenfolie, welche durch UV-Licht in ihrer Adhäsionseigenschaft verändert werden kann

9.4 Wachstum von YBCO-LAO auf SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer

charakterisiert. Mit XRD-Messungen konnten jedoch keine YBCO-Peaks gemessen werden. Eine Vermutung ist, dass die biegsame Folie keine konstante und ausreichende Positionierung im Röntgenstrahl ermöglicht. Beide Proben wurden induktiv auf ihr T_c gemessen.

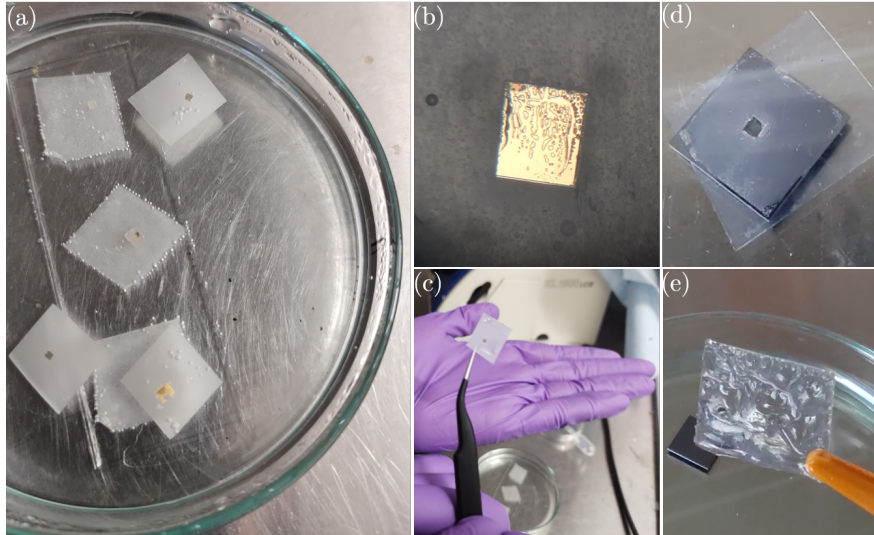


Abbildung 9.30: Transfer von YBCO-Membranen mit Adhäsionsfolie als Stempelmaterial. (a) die freitragenden Membranen (b) die abgelöste Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 (c) Haftung der abgelösten Probe St-Sc-St-Yb-St-22-3 an der Waferfolie (d) Positionierung der Membran St-Sc-St-Yb-St-22-3 auf einem Silizium-Wafer und (e) die Zerstörung der Membran St-Sc-St-Yb-St-22-3 durch den Versuch des Auflöses des PMMA-Stempels mit Aceton

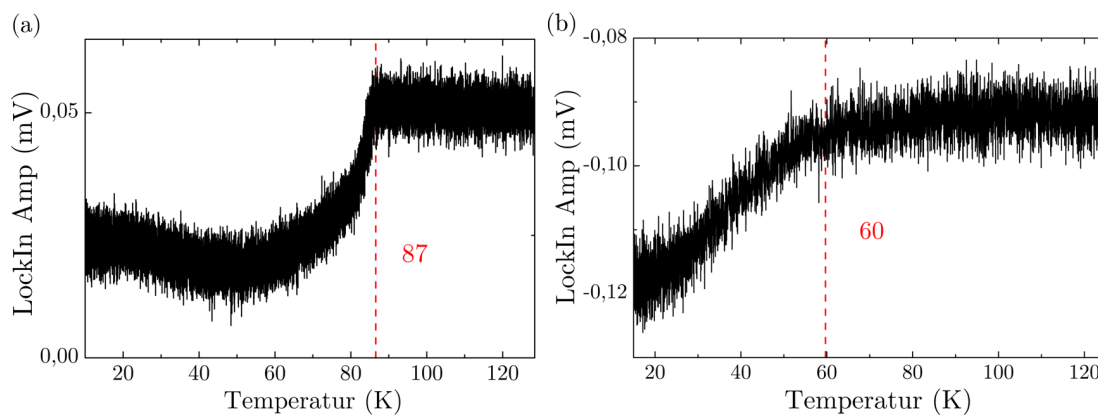


Abbildung 9.31: Induktive T_c -Messungen der Proben (a) St-Sc-La-Yb-Au-23-1 und (b) St-Sc-St-La-Yb-La-23-1

Die Messungen sind in Abbildung 9.31 gezeigt. Die Messungen der auf Folie transferierten Membranen zeigen einen Übergang in den supraleitenden Zustand. Die transferierte

Membran der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 besitzt ein $T_c \approx 87$ K. Die transferierte Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 ein $T_c \approx 60$ K.

Die mechanisch unterstützende Wirkung der Folie beim Transfer ermöglichte das Ablösen und den Transfer von Membranen, die bei den bisherigen Transferversuchen ohne zusätzliches Stempelmaterial zerstört wurden. Die transferierten Proben zeigen supra-leitendes Verhalten. Die kristalline Integrität des YBCOs wurde somit gewahrt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Membran auf der Folie verbleibt und ein weiterer Transfer auf einen Si-Wafer nicht möglich ist.

Transfer mit Glasträger und Photoresist

Für den Transfer großflächiger Membranen ist die Haftung zwischen der Membran und dem Stempelmaterial kritisch. Um eine gute Haftung zwischen Stempel und Membran zu ermöglichen, kann das Abpumpen mit einem Exsikkator⁹ zu einem dichten Anschmiegen führen. Um diese Methode zu testen wurden die Proben St-Sc-St-La-Yb-La-23-1, St-Sc-St-La-Yb-La-23-2, St-Sc-La-Yb-Au-23-1 und St-Sc-St-Yb-St-22-2 genommen. Als Stempelmaterial wurde ein 10x10 mm Glasträger genutzt. Dieser Glasträger ist mit Ti-Au-Schicht bedeckt. Der Gedanke dabei war, dass diese Ti-Au-Schicht als Adhäsionsschicht mit dem PMMA auf der Probenoberfläche zu einer guten Haftung führen soll. Dafür wurden die Proben mit der PMMA-Seite auf die Au-Schicht händisch gepresst und dann in den Exsikkator platziert.

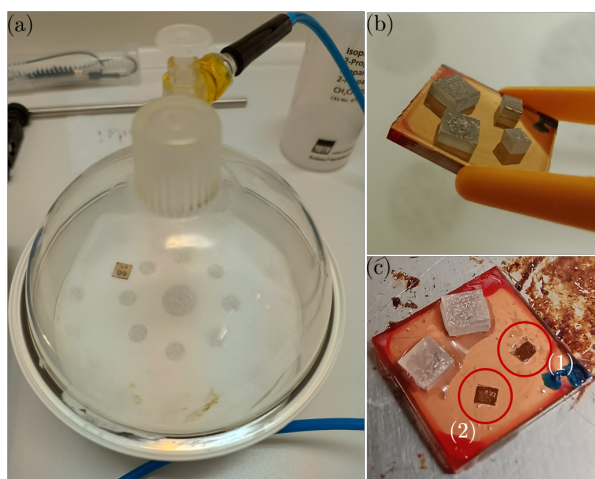


Abbildung 9.32: Transfer mit Glas als Stempelmaterial. (a) Die Proben werden im Exsikkator abgepumpt. (b) Aufgebrachte Proben auf der Glas-Au-Photolack-Oberfläche. (c) das Glas nach dem erfolgreichen Ablösen von zwei Membranen

Nach dem Abpumpen der Proben im Exsikkator (vgl. Abbildung 9.32 (a)) stellte sich jedoch heraus, dass die Haftung nicht ausreichend ist. Deswegen wurde auf die Au-Seite des Glasstücks der Photoresist maP1215¹⁰ aufgesponnen und die Proben händisch an-

⁹Ratschlag von Prof Nini Pryds, DTU Kopenhagen

¹⁰1000 rpm, 40 Sekunden

9.4 Wachstum von YBCO-LAO auf SCAO-STO-LAO-Proben und Transfer

gedrückt. Danach erfolgte ein kurzes Ausheizen des Lacks bei 90 °C für 30 s auf der Heizplatte. Zur verbesserten Haftung wurden die Proben im Anschluss im Exsikkator abgepumpt. Die Proben haften auf dem Glasträger (vgl. Abbildung 9.32 (b)) und lösten sich auch nicht bei Kontakt mit dem Di-Wasser von dem Glasträger ab. Nach 30 h Ätzzzeit zeigte sich das erfolgreiche Ablösen der Proben St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 (vgl. Abbildung 9.32 (c) markiert mit (1)) und St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 (vgl. Abbildung 9.32 (c) markiert mit (2)). Diese Ätzzzeit war nicht ausreichend um ein Auflösen der Opferschicht der Proben St-Sc-La-Yb-Au-23-1 und St-Sc-St-Yb-St-22-2 zu erzielen.

Die Untersuchung mit dem Mikroskop zeigt, dass die transferierte Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 großflächig und ohne Zerstörung auf den Glasträger transferiert wurde (vgl. Abbildung 9.33 (a)).

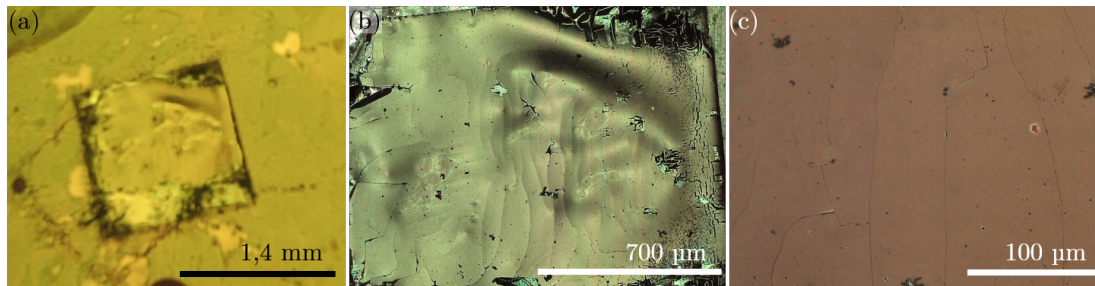


Abbildung 9.33: Die transferierte Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2 auf einen Glasträger in verschiedenen Vergrößerungen

Aufnahmen mit höherer Vergrößerung zeigen die intakte Oberfläche der transferierten Membran (vgl. Abbildung 9.33 (b) und (c)). Mit dieser Transfermethode ist die Unterseite der STO-LAO-YBCO-LAO-Schicht offen liegend. Eine Charakterisierung der auf das Glas transferierten Membran zeigte Gold Peaks. Es wurden aber keine YBCO-Peaks gemessen. Eine Messung des YBCO (005) Peaks wäre durch das Gold überlagert und erschwert. Die induktive T_c -Messung zeigt ein verändertes Signalverhalten bei einem Wert von $T_c \approx 50$ K (vgl. Abbildung 9.34). Somit kann die optische Einschätzung, dass die transferierte YBCO-Membran kristallin ist, nicht durch Messungen eindeutig belegt werden. Das weitere Transferieren der Probe auf einen Si-Wafer war nicht möglich. Während der T_c -Messung löste sich die transferierte Membran von dem Glasträger. Möglich ist, dass durch dieses Ablösen keine aussagekräftige T_c -Messung möglich war.

Die zweite auf Glas transferierte Membran ist ein Einzelstück der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1. Wie in Abbildung 9.35 zu sehen, ist ein Teil der Membran zerstört. In vorausgegangenen Transferversuchen wurden Einzelstücke der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 mit PMMA und PMMA+Adhäsionsfolie transferiert. Nur der Transfer mit der Adhäsionsfolie führte zu einem Transfer ohne Zerstörung. Die Adhäsionsfolie wurde bei Raumtemperatur auf die Probenoberfläche aufgebracht. Es könnte sein, dass das Ausheizen des Photolacks, um die Probe auf den Glasträger aufzukleben, zusätzlichen Stress in die YBCO-Sandwich-Membran verursacht hat.

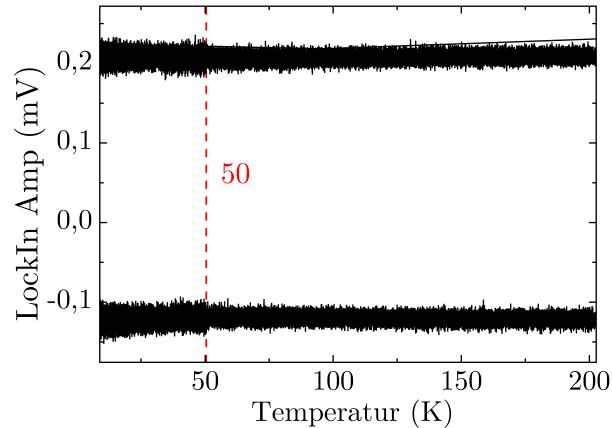


Abbildung 9.34: Induktive T_c -Messung der auf Glas transferierten Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2

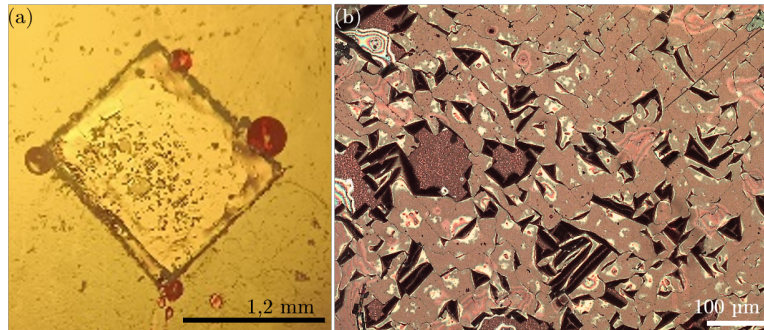


Abbildung 9.35: Optische Mikroskopaufnahmen der transferierten Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 auf einen Glasträger

9.5 Zusammenfassung und Diskussion

SCAO besitzt eine bessere Gitteranpassung an STO ($M_{\text{SCAO,STO}} = 0,06\%$) als SAO ($M_{\text{SAO,STO}} = 1,41\%$). Die vom MPI hergestellten atomar glatten SCAO-STO-Proben ermöglichten ein deutlich verbessertes Wachstum der YBCO-Schichten. Die so hergestellten YBCO-Schichten sind vergleichbar mit YBCO-Schichten auf polierten STO-Substraten. Die YBCO-Schicht muss während des Ätzens der SCAO-Schicht vor Kontakt mit Wasser geschützt werden. Deshalb wurde die YBCO-Schicht in einem Schutzschicht-Sandwich eingeschlossen. Es wurde beobachtet, dass es durch das Ablösen der YBCO-Sandwich-Membran vom STO-Substrat zu Rissbildungen in der YBCO-Sandwich-Membran kommt. Durch die Risse in der Sandwich-Membran ist das YBCO nicht vor dem Wasser geschützt und degradiert. Es wurde gezeigt, dass die Nutzung von LAO statt STO als Schutzschicht zu verringerter Rissbildung führte. Eine weitere Anpassung zum Schutz des YBCOs, war die Verkürzung der Ätzzeit der SCAO-Schicht. Die Nutzung von erwärmtem DI-Wasser und das Vereinzeln der Proben in $1 \times 1 \text{ mm}^2$ Einzelstücke führte zu

einer verkürzten Ätzeit. Außerdem wurde festgestellt, dass das bisher genutzte PMMA-Stempelmaterial des MPIs Faltenbildung zeigte. Aus diesem Grund wurde ein PMMA mit höherem Gewichtsprozentatz benutzt, was eine vielfach dickere Stempel-Schicht mit $1,9\ \mu\text{m}$ ermöglichte (vgl. Abschnitt 7.5.1). Die vorgenommenen Änderungen führten zum Transfer von YBCO-Sandwich-Membranen, die jedoch keinen Übergang in den supraleitenden Zustand zeigten. Erst das Aufwachsen der oberen LAO-Schutzschicht bei gleichen PLD-Parametern wie das YBCO (Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-2) ermöglichte den Transfer der YBCO-Sandwich-Membran auf einen Si-Wafer mit dem Erhalt der kristallinen und supraleitenden Eigenschaften des YBCOs. Das Entfernen des PMMA-Stempels nach dem Transfer der YBCO-Sandwich-Membran auf einen Si-Wafer erfolgte mit Sauerstoffplasma. Ein optischer Vergleich dieser transferierten YBCO-Sandwich-Membran und der transferierten Membran in [30] zeigt im Aussehen der Membran ein ähnliches Ergebnis.

Zusätzlich zur Optimierung der YBCO-Sandwich-Membran wurden die Nutzung von Stempelmaterialien untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Nutzung einer dickeren PMMA-Schicht der Transfer von größeren Membranen auf einen Si-Wafer möglich wurde. Das Aufnehmen der Membran auf den Si-Wafer im Wasser ist jedoch schwer kontrollierbar. Deshalb wurden auf diese PMMA-Schicht weitere Stempelmaterialien aufgebracht und der Transfer auf das Stempelmaterial und den zweiten Transfer auf einen Si-Wafer getestet. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Nutzung von PMMA+Adhäsionsfolie als Stempelmaterial einen Transfer auf den Stempel ohne Zerstörung möglich macht. Diese Folie wurde auf die PMMA-beschichtete Oberfläche der Proben händisch bei Raumtemperatur angedrückt. So konnte eine Membran der Probe St-Sc-La-Yb-Au-23-1 auf den Stempel transferiert werden. Sie besitzt eine Fläche von $2,5\ \text{mm}$ und zeigt einen Übergang in den supraleitenden Zustand bei $T_c = 87\ \text{K}$. Ein zweiter Transfer der Membran auf einen Si-Wafer war jedoch zerstörungsfrei nicht möglich.

Es wurde eine weitere Stempelmaterialkombination bestehend aus einem Glasträger+Photoresist getestet. Dafür wurde Photolack auf den Glasträger aufgesponnen und die Proben mit der PMMA-Oberfläche auf die Photolackschicht gelegt und bei $90\ ^\circ\text{C}$ für $30\ \text{s}$ ausgebacken. Beim Transfer einer YBCO-Sandwich-Membran der Probe St-Sc-St-La-Yb-La-23-1 auf den Glasträger wurden Rissbildungen beobachtet.

Ausgehend von diesen Beobachtungen werden drei mögliche zugrunde liegende Stressmechanismen angenommen und zum besseren Verständnis diskutiert.

Der erste Stressmechanismus ist die Gitterfehlpassung zwischen den aufeinander aufwachsenden Schichten. Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten wächst die Schicht auf der darunterliegenden Schicht verspannt auf. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt diese Verspannungsenergie zu. Ab einer kritischen Schichtdicke führt diese Verspannungsenergie dazu, dass Versetzungen in die Schicht eingebaut werden und die aufwachsende Schicht relaxiert. Die Grenzflächen der Schichten bleiben jedoch verspannt. Während des Ablösens der Membran von dem Substrat entfällt die stabilisierende Wirkung des Substrats. Die Grenzflächenspannung wird frei und führt zu Faltenbildung und Rissen in der Membran. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass durch LAO als Schutzschicht die abgelöste freitragende Membran weniger Rissbildungen aufweist als die Membranen mit STO-Schutzschichten. Das lässt sich erklären durch die reduzierte

Grenzflächenspannung der Grenzfläche von YBCO-LAO mit einer Gitterfehlanpassung von $M_{\text{YBCO,LAO}} = 0,84\%$. Die Grenzfläche von YBCO-STO erfährt eine höhere Grenzflächenspannung aufgrund der größeren Gitterfehlanpassung von $M_{\text{YBCO,STO}} = 1,33\%$. Literaturrecherchen bestätigen diese Annahme. „We found that minimizing lattice mismatch is a critical factor to avoid crack formation in the released membranes and is therefore essential to achieve homogeneous tensile strain states over large areas“ [90]. In [89] wurden BaSnO₃ Membranen von ihrem Substrat abgelöst und auf Si-Wafer transferiert. Es wird gezeigt, dass die Gitterfehlanpassung zwischen der Membran und der genutzten Opferschicht entscheidend über die Qualität der Membran ist. Dafür werden zwei verschiedene Opferschichtmaterialien genutzt. SAO besitzt zu BaSnO₃ eine Gitterfehlanpassung von $M_{\text{SAO,BaSnO}_3} = 4\%$. Es wurde gezeigt, dass das Ablösen der BaSnO₃ Membranen von der SAO-Opferschicht zu gerissenen und faltigen Membranen führt. Durch die Dotierung des SAOs mit Barium zu Ba₃Al₂O₆ wurde die Gitterfehlanpassung von $M_{\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6,\text{BaSnO}_3}$ auf 0,21% reduziert. Die so hergestellten Ba₃Al₂O₆ Membranen konnten großflächig und ohne Rissbildungen transferiert werden. „These results suggest that the effectiveness of the pseudoperovskite transfer process is highly sensitive to the choice of the sacrificial layer, possibly through controlling the internal strain at the interface of the sacrificial layer and film“

Der zweite Stressmechanismus ist die unterschiedliche Kontraktion des Substratmaterials und der Schichten bedingt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der YBCO-Sandwich-Materialien. Die Sandwich-Schichten werden bei dem PLD-Prozess bei hohen Temperaturen von $T_S \approx 800^\circ\text{C}$ aufgewachsen. Danach erfolgt das Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. Das bedeutet, dass die Schichten eine Temperaturdifferenz von $\Delta T \approx 774^\circ\text{C}$ erfahren und sich dabei unterschiedlich stark zusammenziehen. Das Verhältnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ergibt, dass sich das YBCO im Vergleich zu STO um 10% und zu LAO um 15% stärker zusammenzieht. Die YBCO-Schicht steht unter Druckspannung.

Der dritte Stressmechanismus ist das Aufbringen des Stempelmaterials. Die durch unterschiedlich Ausdehnungskoeffizienten induzierte Druckspannungen gelten auch für die aufgetragenen Stempelmaterialien wie das PMMA. Durch das Ausheizen des PMMA erfährt die Probe eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 70^\circ\text{C}$. Das Verhältnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von PMMA [91] und YBCO ergibt, dass sich das PMMA um einen Faktor ≈ 10 stärker zusammenzieht als YBCO.

Auf die YBCO-Sandwich-Membran wirken alle drei Stressmechanismen während des Ablöses und des Transfers auf den Si-Wafer. Die prozentuale Abweichung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von LAO zu STO beträgt 4%. Dadurch ist keine Optimierung der wirkenden Druckspannung möglich. Die Optimierung der Grenzflächenspannung der YBCO-Sandwich-Membran durch eine verbesserte Gitterfehlanpassung der Sandwich-Membran-Materialien versprach mehr Erfolg. Das wurde in den Ergebnissen mit der Nutzung von LAO als Schutzschichtmaterial bestätigt.

Kapitel 10

Schlussdiskussion

Die vorgestellten Herstellungsprozesse ermöglichen die Fabrikation einer freitragenden LAO-YBCO-LAO-Membran und ihren Transfer auf einen Si-Wafer ohne Verlust ihrer kristallinen und supraleitenden Eigenschaften. Hierfür waren die Analysen und die Optimierung der einzelnen Herstellungsschritte nötig. So wurde zuerst das Wachstum von YBCO auf den Substraten LSAT, MgO und STO in der PLD-Anlage des Physikalischen Instituts der Universität Tübingen optimiert. Danach wurden SAO-STO-Au-Schichten hergestellt und der Transfer von freitragenden $10 \times 10 \text{ mm}^2$ STO-Au-Membranen auf Si-Wafer gezeigt. Mit dem daraus gewonnenen Wissen wurde YBCO auf die SAO-STO-Schichten aufgewachsen. Die aufgewachsenen YBCO-Schichten waren kristallin und zeigten einen Übergang in den supraleitenden Zustand. Das induktiv gemessene T_c der Schichten war jedoch $< 85 \text{ K}$ und entsprach somit nicht den zuvor definierten Anforderungen (vgl. Tabelle 2.1). Als Ursache wurde festgestellt, dass mit dem damaligen technischen Stand der Tübinger PLD-Anlage keine verlässliche Kontrolle der Substrattemperatur und Energiedichte am Target möglich war. Deshalb wurden apparative Verbesserungen an der PLD-Anlage vorgenommen. Die verbesserten Wachstumsbedingungen und das Aufwachsen von YBCO auf SAO-STO-Schichten, welche am MPI in Stuttgart hergestellt wurde, führten zu verbessertem YBCO. Das Ablösen und der Transfer dieser STO-YBCO-STO-Membranen auf Si-Wafer führte jedoch zu Rissbildung in den Schichten, wodurch das YBCO in Kontakt mit der wässrigen Lösung kam und zerstört wurde. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür liegt in der Gitterfehlpassung von YBCO zu STO mit $M = 1,33\%$ und der dadurch entstehenden Grenzflächenspannung in den YBCO-STO-Schichten.

Statt des SAOs wurde daraufhin SCAO als neue Opferschicht verwendet. Durch die bessere Kristallanpassung von SCAO zu STO ($M_{\text{SCAO,STO}} = 0,06\%$) wurde eine optimierte Probenoberfläche für das Wachstum der YBCO-Schicht erzielt. Ein reproduzierbares Wachstum von qualitativ hochwertigem YBCO auf der SCAO-STO-Schicht wurde gezeigt. Durch das Einkapseln des YBCOs in LAO, welches bei identischen PLD-Parametern wie das YBCO aufgewachsen wurde, konnte der erfolgreiche Transfer einer supraleitenden LAO-YBCO-LAO-Membran auf einen Si-Wafer gezeigt werden. Neben der Materialanpassung wurde die Ätzzeit der SCAO-Schicht durch das Verkleinern der Probengröße auf $1 \times 1 \text{ mm}^2$ und einem Wechsel des Ätzmittels verringert. Es wurde festgestellt, dass mit auf 40°C erhitztem DI-Wasser ein verlässlicheres und schnelleres Ätzen des SCAOs als mit KOH-Lösung erzielt werden kann.

Das zentrale Problem für den Transfer einer Nanometer dünnen YBCO-Schicht ist das

„Stress and Strain engineering“, welches eine gewaltige Herausforderung darstellt. Diese Probleme hat man nicht von Beginn an sehen können und kristallisierten sich erst mit fortschreitender Arbeit heraus.

Sehr erfolgreich war das Aufwachsen der YBCO-Schichten auf der wasserlöslichen Schicht. Auf das technologisch-mechanische Engineering des Transfers muss bei einer Fortführung der Arbeit das Hauptaugenmerk gerichtet werden. Es wurde festgestellt, dass selbst das Aufbringen eines Stempelmaterials mit einem nötigen Erhitzen der Probe zu zusätzlichem Stress innerhalb der Membran und somit zur Rissbildung führt. Aus diesem Grund wäre ein direkter Transfer der YBCO-Membran auf den Si-Wafer ideal, bei dem die YBCO-Membran zu keinem Zeitpunkt freitragend ist.

Durch das erfolgreiche Einführen von 40 °C DI-Wasser zum Ätzen der Opferschicht eröffnete sich ein neuer Lösungsweg für den schwierigen Transfer. Ein erfolgversprechender Weg ist ein direkter Transfer, der noch auf dem STO-Substrat befindlichen eingekapselten YBCO-Schicht, auf den Si-Wafer. Die SCAO-Schicht wird hierbei geätzt, während sich die eingekapselte YBCO-Schicht schon auf dem Si-Wafer befindet. Diese Anordnung wäre bei der Nutzung von KOH-Lösung nicht möglich gewesen, da der Si-Wafer während des Ätzens der SCAO-Schicht durch die KOH-Lösung geätzt worden wäre [92]. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie ohne einen zweiten Transferschritt von Stempel auf den Si-Wafer auskommt. Dieser zweite Transferschritt ist nach eigener Erfahrung und vorhandener Literatur ein kritischer Schritt und führt häufig zur Rissbildung innerhalb der Membran [61]. Zur Realisierung des direkten Transfers muss die eingekapselte YBCO-Membran mit der Schutzschicht-YBCO-Oberfläche direkt auf die Si-Wafer-Oberfläche befestigt werden. Dazu muss ein extrem dünnes Adhäsionsmittel auf den Si-Wafer aufgebracht werden. Die Positionierung der Probe auf dem Si-Wafer kann mit der erforderlichen Präzision in trockener Umgebung unter einem Mikroskop erfolgen. Danach erfolgt das Ätzen der SCAO-Schicht mit dem erwärmten 40 °C DI-Wasser. Nach dem Ätzen der SCAO-Schicht und dem Entfernen des STO-Substrats kann das freiliegende LAO-YBCO-LAO-Schichtsystem auf dem Silizium-Wafer weiterverarbeitet werden. Parallel zur Fabrikation der Si-Cantilever für YBCO basierte SSM an der IBM Zürich, kann an der Universität Tübingen an der Nanostrukturierung der YBCO-SQUIDS gearbeitet werden. Der erste Schritt hierbei ist die elektrische Kontaktierung der LAO-YBCO-LAO-Schicht. Hierfür wäre zuerst ein Ätzen der 10 nm dicken LAO-Schicht mit Argon-Plasma-Ätzen erforderlich. Im Anschluss wird großflächig eine Au-Schicht auf den Si-Wafer aufgedampft. Danach erfolgt mit Photolithographie und wiederholtem Argon-Ätzen die Feinstrukturierung der elektronischen Kontaktierung der YBCO-LAO-Struktur.

Mit diesem Vorgehen und dem vorgestellten optimierten stressfreieren Aufwachsen der YBCO-Heterostruktur, ist die Integration mm großer YBCO-Membranen auf jedem Substrat möglich. Damit ist der erste Schritt in der Realisierung des YBCO-SQUIDS auf Si-Cantilever mit dem Ziel der hochaufgelösten SQUID-Mikroskopie in bis dahin unerreichbaren Temperatur- und Magnetfeldbereichen, vollbracht.

Literaturverzeichnis

- [1] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, and J. E. Mercereau, “Quantum Interference Effects in Josephson Tunneling,” *Physical Review Letters*, vol. 12, no. 7, pp. 159–160, 1964.
- [2] J. Clarke and A. I. Braginski, eds., *The SQUID Handbook*, vol. 1. Wiley, 2004.
- [3] J. R. Kirtley and J. P. Wikswo, “SCANNING SQUID MICROSCOPY,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 29, no. 1, pp. 117–148, 1999.
- [4] C. Degen, “Microscopy with single spins,” *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 11, pp. 643–644, 2008.
- [5] M.-J. Martínez-Pérez and D. Koelle, “NanoSQUIDs: Basics & recent advances,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 3, no. 2, p. 20175001, 2017.
- [6] D. Vasyukov, Y. Anahory, L. Embon, D. Halbertal, J. Cuppens, L. Neeman, A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, *et al.*, “A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 9, pp. 639–644, 2013.
- [7] Y. Anahory, H. R. Naren, E. O. Lachman, S. B. Sinai, A. Uri, L. Embon, E. Yaakobi, Y. Myasoedov, M. E. Huber, R. Klajn, *et al.*, “SQUID-on-tip with single-electron spin sensitivity for high-field and ultra-low temperature nanomagnetic imaging,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 5, pp. 3174–3182, 2020.
- [8] D. Vasyukov, Y. Anahory, L. Embon, D. Halbertal, J. Cuppens, L. Neeman, A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, *et al.*, “A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 9, pp. 639–644, 2013.
- [9] D. Vasyukov, L. Ceccarelli, M. Wyss, B. Gross, A. Schwarb, A. Mehlin, N. Rossi, G. Tütüncüoğlu, F. Heimbach, R. Zamani, *et al.*, “Imaging stray magnetic field of individual ferromagnetic nanotubes,” *Nano letters*, vol. 18, no. 2, pp. 964–970, 2018.
- [10] A. Finkler, D. Vasyukov, Y. Segev, L. Neeman, Y. Anahory, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, M. E. Huber, J. Martin, A. Yacoby, and E. Zeldov, “Nano-sized SQUID-on-tip for scanning probe microscopy,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 400, no. 5, p. 052004, 2012.

- [11] Y. Anahory, H. R. Naren, E. O. Lachman, S. B. Sinai, A. Uri, L. Embon, E. Yaakobi, Y. Myasoedov, M. E. Huber, R. Klajn, and E. Zeldov, “SQUID-on-tip with single-electron spin sensitivity for high-field and ultra-low temperature nanomagnetic imaging,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 5, pp. 3174–3182, 2020.
- [12] D. Halbertal, J. Cuppens, M. B. Shalom, L. Embon, N. Shadmi, Y. Anahory, H. R. Naren, J. Sarkar, A. Uri, Y. Ronen, Y. Myasoedov, L. S. Levitov, E. Joselevich, A. K. Geim, and E. Zeldov, “Nanoscale thermal imaging of dissipation in quantum systems,” *Nature*, vol. 539, no. 7629, pp. 407–410, 2016.
- [13] A. Uri, S. Grover, Y. Cao, J. A. Crosse, K. Bagani, D. Rodan-Legrain, Y. Myasoedov, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M. Koshino, P. Jarillo-Herrero, and E. Zeldov, “Mapping the twist-angle disorder and Landau levels in magic-angle graphene,” *Nature*, vol. 581, no. 7806, pp. 47–52, 2020.
- [14] A. Aharon-Steinberg, T. Völkl, A. Kaplan, A. K. Pariari, I. Roy, T. Holder, Y. Wolf, A. Y. Meltzer, Y. Myasoedov, M. E. Huber, B. Yan, G. Falkovich, L. S. Levitov, M. Hücker, and E. Zeldov, “Direct observation of vortices in an electron fluid,” *Nature*, vol. 607, no. 7917, pp. 74–80, 2022.
- [15] A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, L. Néeman, D. Vasyukov, E. Zeldov, M. E. Huber, J. Martin, and A. Yacoby, “Self-aligned nanoscale SQUID on a tip,” *Nano letters*, vol. 10, no. 3, pp. 1046–1049, 2010.
- [16] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 949–983, 2003.
- [17] FIBsuperProbes, “Homepage des EU-Projekts FIBsuperProbes.” <https://www.fibsuperprobes.com/>.
- [18] M. Wyss, K. Bagani, D. Jetter, E. Marchiori, A. Vervelaki, B. Gross, J. Ridderbos, S. Gliga, C. Schönenberger, and M. Poggio, “Magnetic, Thermal, and Topographic Imaging with a Nanometer-Scale SQUID-On-Lever Scanning Probe,” *Physical Review Applied*, vol. 17, no. 3, p. 034002, 2022.
- [19] S. F. Pfander, “Niob-nanoSQUIDs für die hochauflösende SQUID-Mikroskopie.” Masterarbeit, Universität Tübingen, 2023.
- [20] F. Sigloch, S. Sangiao, P. Orús, and J. M. de Teresa, “Direct-write of tungsten-carbide nanoSQUIDs based on focused ion beam induced deposition,” *Nanoscale Advances*, vol. 4, no. 21, pp. 4628–4634, 2022.
- [21] R. Wölbling, J. Nagel, T. Schwarz, O. Kieler, T. Weimann, J. Kohlmann, A. B. Zorin, M. Kemmler, R. Kleiner, and D. Koelle, “Nb nano superconducting quantum interference devices with high spin sensitivity for operation in magnetic fields up to 0.5 T,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 19, 2013.

- [22] V. Morosh, J. Linek, B. Müller, M. J. Martínez-Pérez, S. Wolter, T. Weimann, J. Beyer, T. Schurig, O. Kieler, A. B. Zorin, *et al.*, “Transport and Noise Properties of sub-100-nm Planar Nb Josephson Junctions with Metallic Hf-Ti Barriers for nano-SQUID Applications,” *Physical Review Applied*, vol. 14, no. 5, p. 054072, 2020.
- [23] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,” *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 9, pp. 908–910, 1987.
- [24] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, 1986.
- [25] A. Mogro-Campero, “A review of high-temperature superconducting films on silicon,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 3, no. 4, p. 155, 1990.
- [26] R. Wördenweber, “Growth of high-Tc thin films,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 12, no. 6, pp. R86–R102, 1999.
- [27] W. M. Yim and R. J. Paff, “Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 3, pp. 1456–1457, 1974.
- [28] H. Y. Zhai and W. K. Chu, “Effect of interfacial strain on critical temperature of $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 23, pp. 3469–3471, 2000.
- [29] D. Lu, D. J. Baek, S. S. Hong, L. F. Kourkoutis, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Synthesis of freestanding single-crystal perovskite films and heterostructures by etching of sacrificial water-soluble layers,” *Nature Materials*, vol. 15, no. 12, pp. 1255–1260, 2016.
- [30] Z. Chen, B. Y. Wang, B. H. Goodge, D. Lu, S. S. Hong, D. Li, L. F. Kourkoutis, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Freestanding crystalline $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$ heterostructure membranes,” *Physical Review Materials*, vol. 3, no. 6, p. 060801, 2019.
- [31] V. Matias, E. J. Rowley, Y. Coulter, B. Maiorov, T. Holesinger, C. Yung, V. Glyantsev, and B. Moeckly, “YBCO films grown by reactive co-evaporation on simplified IBAD-MgO coated conductor templates,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 23, no. 1, p. 014018, 2009.
- [32] A. Beck, D. Koelle, L. Alff, K.-D. Husemann, and R. Gross, “Very high critical current densities in $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}/\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_x$ superlattices,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 3, no. 1, pp. 1620–1623, 1993.
- [33] R. K. Singh and D. Kumar, “Pulsed laser deposition and characterization of high-Tc $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 22, no. 4, pp. 113–185, 1998.

- [34] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, “Nucleation and growth of thin films,” *Reports on progress in physics*, vol. 47, no. 4, pp. 399 – 459, 1984.
- [35] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, “In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 14, pp. 1888–1890, 1997.
- [36] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, “In-situ monitoring during PLD of $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$ using RHEED at high oxygen pressure,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 9, no. 2, pp. 1547–1550, 1999.
- [37] Digital Instruments, Veeco Metrology Group, Goleta, USA, *Scanning Probe Microscopy Training Notebook*, 2000.
- [38] R. Löffler und M. Turad, *XRD X’Pert PRO MRD PANalytical Bedienungsanleitung*. LISA⁺, Tübingen, Deutschland, 2011.
- [39] A. M. Miller, M. Lemon, M. A. Choffel, S. R. Rich, F. Harvel, and D. C. Johnson, “Extracting information from X-ray diffraction patterns containing Laue oscillations,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 77, no. 4-5, pp. 313–322, 2022.
- [40] M. Meichsner, “Annealing von $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ Dünnschichten.” Bachelorarbeit, Universität Tübingen, 2022.
- [41] Y. Zhao, Y. Jiang, and Y. Fang, “The influence of substrate temperature on ZnO thin films prepared by PLD technique,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 307, no. 2, pp. 278–282, 2007.
- [42] D. R. Harshman and A. P. Mills Jr, “Concerning the nature of high- T_c superconductivity: Survey of experimental properties and implications for interlayer coupling,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 18, p. 10684, 1992.
- [43] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki, and A. P. Paulikas, “Structural and superconducting properties of orthorhombic and tetragonal $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$: The effect of oxygen stoichiometry and ordering on superconductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 10, pp. 5731–5734, 1987.
- [44] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, “Grain boundaries in high- T_c superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 2, p. 485, 2002.
- [45] S. Graser, P. J. Hirschfeld, T. Kopp, R. Gutser, B. M. Andersen, and J. Mannhart, “How grain boundaries limit supercurrents in high-temperature superconductors,” *Nature Physics*, vol. 6, no. 8, pp. 609–614, 2010.
- [46] CrysTec Kristalltechnologie, “Datenblätter zu den Eigenschaften der Substrate.” <http://www.crystec.de/datenblaetter-d.html>.

- [47] R. H. Hammond and R. Bormann, "Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria," *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 162, pp. 703–704, 1989.
- [48] S. S. Hong, M. Gu, M. Verma, V. Harbola, B. Y. Wang, D. Lu, A. Vailionis, Y. Hikita, R. Pentcheva, J. M. Rondinelli, *et al.*, "Extreme tensile strain states in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ membranes," *Science*, vol. 368, no. 6486, pp. 71–76, 2020.
- [49] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, J. L. Garrett, and M. Lee, "Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO_3 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 8, pp. 978–980, 1998.
- [50] W. Lu, P. Yang, W. D. Song, G. M. Chow, and J. S. Chen, "Control of oxygen octahedral rotations and physical properties in SrRuO_3 films," *Physical Review B*, vol. 88, no. 21, p. 214115, 2013.
- [51] A. D. Rata, J. Herrero-Martin, I. V. Maznichenko, F. M. Chiabrera, R. T. Dahm, S. Ostanin, D. Lee, B. Jalan, P. Buczek, I. Mertig, A. Ernst, A. M. Ionescu, K. Dörr, N. Pryds, and D.-S. Park, "Defect-induced magnetism in homoepitaxial SrTiO_3 ," *APL Materials*, vol. 10, no. 9, p. 091108, 2022.
- [52] W. Lu, W. Song, P. Yang, J. Ding, G. M. Chow, and J. Chen, "Strain Engineering of Octahedral Rotations and Physical Properties of SrRuO_3 Films," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, 2015.
- [53] X. Wang, L. X. You, D. K. Liu, C. T. Lin, X. M. Xie, and M. H. Jiang, "Thin-film-like BSCCO single crystals made by mechanical exfoliation," *Physica C: Superconductivity*, vol. 474, pp. 13–17, 2012.
- [54] Y. Zhang, Q. Su, J. Zhu, S. Koirala, S. J. Koester, and X. Wang, "Thickness-dependent thermal conductivity of mechanically exfoliated beta- Ga_2O_3 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 116, no. 20, p. 202101, 2020.
- [55] J.-H. Kim and A. M. Grishin, "Free-standing epitaxial $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{MnO}_3$ membrane on Si for uncooled infrared microbolometer," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 3, p. 033502, 2005.
- [56] C. K. Jeong, S. B. Cho, J. H. Han, D. Y. Park, S. Yang, K.-I. Park, J. Ryu, H. Sohn, Y.-C. Chung, and K. J. Lee, "Flexible highly-effective energy harvester via crystallographic and computational control of nanointerfacial morphotropic piezoelectric thin film," *Nano Research*, vol. 10, pp. 437–455, 2017.
- [57] D. J. Joe, S. Kim, J. H. Park, D. Y. Park, H. E. Lee, T. H. Im, I. Choi, R. S. Ruoff, and K. J. Lee, "Laser-material interactions for flexible applications," *Advanced materials*, vol. 29, no. 26, p. 1606586, 2017.
- [58] L. Tsakalacos and T. Sands, "Epitaxial ferroelectric $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films on stainless steel by excimer laser liftoff," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 2, pp. 227–229, 2000.

- [59] Y. Zhang, C. Ma, X. Lu, and M. Liu, “Recent progress on flexible inorganic single-crystalline functional oxide films for advanced electronics,” *Materials Horizons*, vol. 6, no. 5, pp. 911–930, 2019.
- [60] Y. Li, C. Xiang, F. M. Chiabrera, S. Yun, H. Zhang, D. J. Kelly, R. T. Dahm, C. K. R. Kirchert, T. E. L. Cozannet, F. Trier, D. V. Christensen, T. J. Booth, S. B. Simonsen, S. Kadkhodazadeh, T. S. Jespersen, and N. Pryds, “Stacking and Twisting of Freestanding Complex Oxide Thin Films,” *Advanced Materials*, vol. 34, no. 38, p. 2203187, 2022.
- [61] F. M. Chiabrera, S. Yun, Y. Li, R. T. Dahm, H. Zhang, C. K. R. Kirchert, D. V. Christensen, F. Trier, T. S. Jespersen, and N. Pryds, “Freestanding Perovskite Oxide Films: Synthesis, Challenges, and Properties,” *Annalen der Physik*, vol. 534, no. 9, p. 2200084, 2022.
- [62] R. Xu, J. Huang, E. S. Barnard, S. S. Hong, P. Singh, E. K. Wong, T. Jansen, V. Harbola, J. Xiao, B. Y. Wang, *et al.*, “Strain-induced room-temperature ferroelectricity in SrTiO₃ membranes,” *Nature communications*, vol. 11, no. 1, p. 3141, 2020.
- [63] W. Liu and H. Wang, “Flexible oxide epitaxial thin films for wearable electronics: fabrication, physical properties, and applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 6, no. 2, pp. 385–396, 2020.
- [64] S. H. Chae, W. J. Yu, J. J. Bae, D. L. Duong, D. Perello, H. Y. Jeong, Q. H. Ta, T. H. Ly, Q. A. Vu, M. Yun, *et al.*, “Transferred wrinkled Al₂O₃ for highly stretchable and transparent graphene-carbon nanotube transistors,” *Nature materials*, vol. 12, no. 5, pp. 403–409, 2013.
- [65] D. Ji, S. Cai, T. R. Paudel, H. Sun, C. Zhang, L. Han, Y. Wei, Y. Zang, M. Gu, Y. Zhang, *et al.*, “Freestanding crystalline oxide perovskites down to the monolayer limit,” *Nature*, vol. 570, no. 7759, pp. 87–90, 2019.
- [66] B. Zhang, C. Yun, and J. L. MacManus-Driscoll, “High yield transfer of clean large-area epitaxial oxide thin films,” *Nano-Micro Letters*, vol. 13, pp. 1–14, 2021.
- [67] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, “Graphene transfer: key for applications,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 18, pp. 5527–5537, 2012.
- [68] D. Lu, S. Crossley, R. Xu, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Freestanding oxide ferroelectric tunnel junction memories transferred onto silicon,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 6, pp. 3999–4003, 2019.
- [69] S. R. Bakaul, C. R. Serrao, M. Lee, C. W. Yeung, A. Sarker, S.-L. Hsu, A. K. Yadav, L. Dedon, L. You, A. I. Khan, *et al.*, “Single crystal functional oxides on silicon,” *Nature communications*, vol. 7, no. 1, p. 10547, 2016.

- [70] Y. Qi, J. Kim, T. D. Nguyen, B. Lisko, P. K. Purohit, and M. C. McAlpine, “Enhanced piezoelectricity and stretchability in energy harvesting devices fabricated from buckled PZT ribbons,” *Nano letters*, vol. 11, no. 3, pp. 1331–1336, 2011.
- [71] Z. Jia, C. S. Tang, J. Wu, C. Li, W. Xu, K. Wu, D. Zhou, P. Yang, S. Zeng, Z. Zeng, D. Zhang, A. Ariando, M. B. H. Breese, C. Cai, and X. Yin, “Self-passivated freestanding superconducting oxide film for flexible electronics,” *Applied Physics Reviews*, vol. 10, no. 3, p. 031401, 2023.
- [72] M. F. Yan, R. L. Barns, H. M. O’Bryan, P. K. Gallagher, R. C. Sherwood, and S. Jin, “Water interaction with the superconducting $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ phase,” *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 7, pp. 532–534, 1987.
- [73] R. L. Barns and R. A. Laudise, “Stability of superconducting $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ in the presence of water,” *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 17, pp. 1373–1375, 1987.
- [74] C. Back, “UHV-Cluster-Anlage zur Herstellung von Dünnschichtstrukturen und Transport- und Rauscheigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$ Korngrenzen-SQUIDS.” Doktorarbeit, Universität Tübingen, 2007.
- [75] M. Turad, “ $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$ -Nb-Hybrid-Josephson-Rampenkontakte: Einfluss der $0-\pi$ -Kopplung und geometrischer Parameter auf die Transporteigenschaften.” Doktorarbeit, Universität Tübingen, 2013.
- [76] Optical Layer Systems GmbH, Wien, Österreich, *Beam Delivery System, Description and user’s guide for system - system components*, 2005.
- [77] F. Bernhard, *Handbuch der technischen Temperaturmessung*. Springer-Verlag, 2014.
- [78] S. Tidrow, A. Tauber, W. Wilber, R. Lareau, C. Brandle, G. Berkstresser, A. V. Graitis, D. Potrepka, J. I. Budnick, and J. Wu, “New substrates for HTSC microwave devices,” *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 7, no. 2, pp. 1766–1768, 1997.
- [79] B. Sigloch, “Charakterisierung und Optimierung von epitaktischen Dünnschichten aus dem Hochtemperatur-Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$.” Zulassungsarbeit [State Examination Thesis], Universität Tübingen, 2020.
- [80] B. Aichner, L. Backmeister, M. Karrer, K. Wurster, R. Kleiner, E. Goldobin, D. Koele, and W. Lang, “Angle-dependent Magnetoresistance of an Ordered Bose Glass of Vortices in $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ - Thin Films with a Periodic Pinning Lattice,” *Condensed Matter*, vol. 8, no. 2, p. 32, 2023.
- [81] L. Backmeister, B. Aichner, M. Karrer, K. Wurster, R. Kleiner, E. Goldobin, D. Koele, and W. Lang, “Ordered Bose Glass of Vortices in Superconducting $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ Thin Films with a Periodic Pin Lattice Created by Focused Helium Ion Irradiation,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 19, p. 3491, 2022.

- [82] M. T. Sebastian, M. A. S. Silva, and A. S. B. Sombra, “Measurement of microwave dielectric properties and factors affecting them,” *Microwave materials and applications 2V set*, pp. 1–51, 2017.
- [83] J. Lin, B. Müller, J. Linek, M. Karrer, M. Wenzel, M. J. Martinez-Perez, R. Kleiner, and D. Koelle, “YBa₂Ca₃O₇ nano superconducting quantum interference devices on MgO bicrystal substrates,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 9, pp. 5658–5668, 2020.
- [84] T. Schwarz, R. Wölbing, C. F. Reiche, B. Müller, M.-J. Martínez-Pérez, T. Mühl, B. Büchner, R. Kleiner, and D. Koelle, “Low-noise YBa₂Ca₃O₇ nano-SQUIDs for performing magnetization-reversal measurements on magnetic nanoparticles,” *Physical Review Applied*, vol. 3, no. 4, p. 044011, 2015.
- [85] V. Harbola, S. Crossley, S. S. Hong, D. Lu, Y. A. Birkholzer, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Strain gradient elasticity in SrTiO₃ membranes: bending versus stretching,” *Nano letters*, vol. 21, no. 6, pp. 2470–2475, 2021.
- [86] V. Harbola, R. Xu, S. Crossley, P. Singh, and H. Y. Hwang, “Fracture and fatigue of thin crystalline SrTiO₃ membranes,” *Applied Physics Letters*, vol. 119, no. 5, p. 053102, 2021.
- [87] V. Harbola, Y.-J. Wu, H. Wang, S. Smink, S. C. Parks, P. A. van Aken, and J. Mannhart, “Self-Assembly of Nanocrystalline Structures from Freestanding Oxide Membranes,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 10, p. 2210989, 2023.
- [88] W. Braun, M. Jäger, G. Laskin, P. Ngabonziza, W. Voesch, P. Wittlich, and J. Mannhart, “In situ thermal preparation of oxide surfaces,” *APL Materials*, vol. 8, no. 7, p. 071112, 2020.
- [89] P. Singh, A. Swartz, D. Lu, S. S. Hong, K. Lee, A. F. Marshall, K. Nishio, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Large-area crystalline BaSnO₃ membranes with high electron mobilities,” *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 1, no. 7, pp. 1269–1274, 2019.
- [90] S. S. Hong, M. Gu, M. Verma, V. Harbola, B. Y. Wang, D. Lu, A. Vailionis, Y. Hikita, R. Pentcheva, J. M. Rondinelli, and H. Y. Hwang, “Extreme tensile strain states in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ membranes,” *Science*, vol. 368, no. 6486, pp. 71–76, 2020.
- [91] Kern GmbH, “Datenblatt zu Polymethylmethacrylat.” {<https://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2610&lng=1>}, .
- [92] K. E. Peterson, “Silicon as a mechanical material,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 70, no. 5, pp. 420–457, 1982.