

Textur- und Mikrostrukturentwicklung bei der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von MgO

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Phys. Ruben Hühne

geboren am 06.05.1970 in Frauenstein

Dresden 2001

Eingereicht am: 03.08.2001

Tag der Verteidigung: 03.12.2001

Gutachter: Prof. Dr. W. Skrotzki
Prof. Dr. L. Schultz
Prof. Dr. H.C. Freyhardt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ionenstrahlunterstütztes Schichtwachstum	5
2.1	<i>Grundlagen des Schichtwachstums</i>	5
2.1.1	Heterogene Keimbildung und Wachstumsmoden	6
2.1.2	Struktur- und Texturausbildung in dünnen Schichten	7
2.1.3	Besonderheiten des Wachstums mittels Laserdeposition	12
2.2	<i>Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen</i>	12
2.2.1	Bremmung und Ionenreichweite	14
2.2.2	Channeling	16
2.2.3	Schädigungsprozesse durch den Ionenstrahl	16
2.3	<i>Modellvorstellungen zum IBAD-Prozeß</i>	18
2.3.1	Einfluß des Ionenstrahls auf die Keimbildung	19
2.3.2	Ionenstrahlunterstütztes Wachstum	19
2.4	<i>Texturentwicklung beim IBAD-Prozeß in ausgewählten Materialsystemen</i>	22
3	Versuchsaufbau und Charakterisierungsmethoden	25
3.1	<i>Aufbau der IBALD-Anlage</i>	25
3.2	<i>Hochenergetische Elektronenbeugung (RHEED)</i>	28
3.3	<i>Röntgenbeugung</i>	31
3.4	<i>Schichtdickenmessung</i>	32
3.5	<i>Mikrostrukturuntersuchungen</i>	34
4	Grundcharakteristika von MgO	35
4.1	<i>Wachstumseigenschaften von MgO</i>	35
4.2	<i>Ionenbeschuß von MgO</i>	37
4.3	<i>Ablationsprozeß von MgO</i>	37
4.4	<i>Wachstum von MgO mittels Laserdeposition</i>	39
4.4.1	Wachstum auf amorphen Substraten	39
4.4.2	Homoepitaktisches Wachstum auf {001} MgO-Flächen	41
5	Ergebnisse der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von MgO	43
5.1	<i>Wachstum auf amorphem Substrat</i>	43

5.1.1	Einfluß der Substrattemperatur	44
5.1.2	Einfluß der Ionenstrahlparameter	47
5.1.3	Einfluß der Ablationsparameter	52
5.1.4	Substratabhängigkeit	54
5.1.5	Mikrostrukturcharakterisierung	55
5.1.6	Zusammenstellung der Ergebnisse	56
5.2	<i>Untersuchungen an MgO-Einkristallen</i>	57
5.2.1	Sputteruntersuchungen	57
5.2.2	Ionenstrahlunterstütztes Wachstum	63
5.3	<i>Simulation von Strahlenschäden während des Ionenbeschusses</i>	65
6	Wachstum auf IBALD-Schichten	69
6.1	<i>Wachstum auf würfelorientierten MgO-Keimschichten</i>	69
6.2	<i>Wachstum auf dicken MgO-Schichten</i>	73
7	Diskussion und Ausblick	77
7.1	<i>Keimbildung</i>	77
7.2	<i>Wachstum</i>	79
7.3	<i>Verallgemeinerung der Ergebnisse: das Vergleichssystem TiN</i>	81
7.4	<i>Ausblick</i>	83
8	Zusammenfassung	85
9	Literaturverzeichnis	87
10	Eigene Veröffentlichungen	95

1 Einleitung

Seit den letzten Jahrzehnten werden in immer größerem Umfang Verfahren eingesetzt, die Ionenstrahltechniken anwenden. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, gezielt Oberflächeneigenschaften zu verbessern oder Schichteigenschaften zu modifizieren. Das Anwendungsgebiet reicht dabei von der Oberflächenvergütung (hinsichtlich ihrer Härte oder Korrosionsbeständigkeit) über die gezielte Dotierung von Halbleitern bis hin zu Ätz- und Strukturierungsprozessen in der Mikroelektronikindustrie. Ein weiteres wichtiges Verfahren ist die ionenstrahlunterstützte Abscheidung (**Ion-Beam Assisted Deposition – IBAD**). Dabei wirkt während des Depositionsprozesses zusätzlich zum Materialstrom einer Verdampfungsquelle ein Ionenstrahl auf die wachsende Schicht ein. Durch dieses Verfahren können eine Vielzahl von Funktionsschichten mit interessanten Eigenschaften hergestellt werden. Dazu gehören die Herstellung von metastabilen Verbindungen (z.B. kubisches Bornitrid), von optischen Schichten mit hoher Dichte und guter Haftung (z.B. ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) oder von Hartstoffschichten zur Oberflächenveredlung (z.B. TiC, TiN) [Hirvonen 1991].

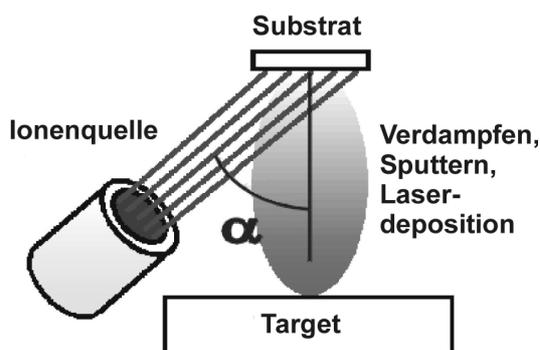


Abbildung 1.1: Prinzipskizze der ionenstrahlunterstützten Deposition

Ein weiteres Anwendungsgebiet dieses Verfahrens ist durch die Möglichkeit einer gezielten Beeinflussung der Schichttextur gegeben. Yu et al. [1985] berichteten im Rahmen ihrer Untersuchungen zur Deposition von Nb-Schichten erstmals davon, daß beim IBAD-Prozeß mit einem unterstützenden Ionenstrahl, der unter einem schrägen Winkel α auf die Schicht trifft, eine biaxiale Textur ausgebildet wird (Abbildung 1.1). Dies eröffnete die Möglichkeit, hochtexturierte Funktionsschichten auf beliebig texturierten oder amorphen Substraten herzustellen. Im Gegensatz zu einer Fasertextur, bei der nur eine kristallographische Richtung (meist parallel zur Substratnormalen) ausgezeichnet ist, wird bei der biaxialen Textur zusätzlich eine zweite kristallographische Richtung in der Filmebene festgelegt (Abbildung 1.2). Im Sprachgebrauch der Dünnschichttechnologie bezeichnet dann *out-of-plane* immer die Richtung parallel zur Substratnormalen, während mit *in-plane* die Richtungen in der Filmebene gemeint sind.

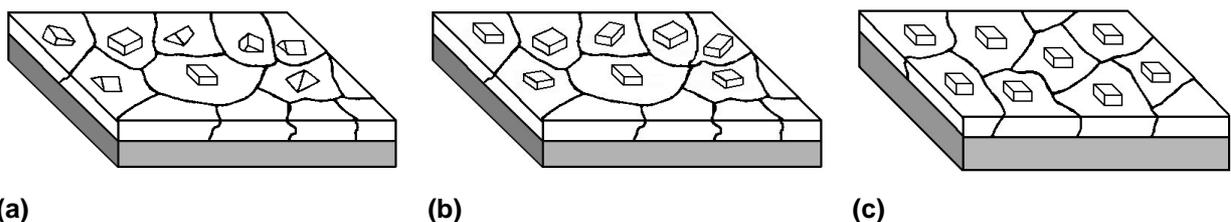


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Texturvarianten: (a) regellos, (b) fasertexturiert, (c) biaxial texturiert

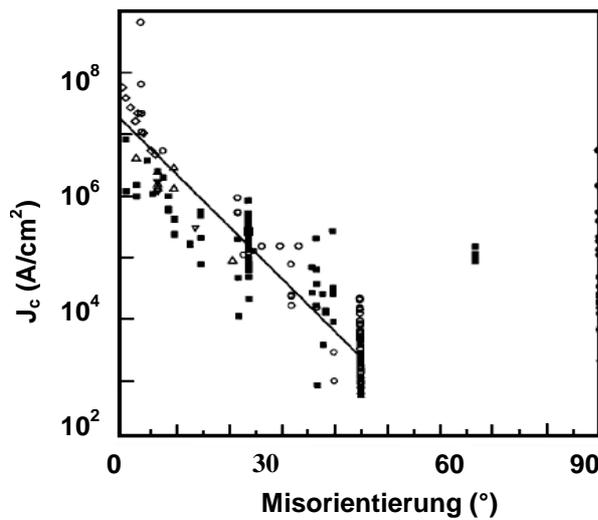


Abbildung 1.3: Abhängigkeit des kritischen Stroms J_c in YBCO bei 4,2 K vom Kornorientierungswinkel [Hilgenkamp et al. 1996]

Um dies umzusetzen, wurden in den letzten 10 Jahren eine Reihe von Verfahren entwickelt. Ein Ansatzpunkt ist die Herstellung eines würfeltexturierten Metallbandes durch Walz- und Glühprozesse (RABiTS – Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates [Goyal et al. 1996]), auf welches anschließend ein Pufferschichtsystem und das YBCO epitaktisch abgeschieden werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Herstellung einer biaxial texturierten Zwischenschicht auf einem beliebig texturierten Metallband. Dies kann entweder durch schräge Deposition (Inclined Substrate Deposition – ISD [Hasegawa et al. 1996]) oder durch den schon erwähnten IBAD-Prozeß geschehen. Dabei ist es von Vorteil, daß das tragende Metallband unabhängig von der Textur hinsichtlich seiner mechanischen und magnetischen Eigenschaften optimiert werden kann. Die für das YBCO geforderte biaxiale Textur wird vielmehr im zweiten Schritt in der Pufferschicht mit den erwähnten Verfahren eingestellt. Anschließend können dann in gleicher Weise wie beim RABiTS-Prozeß weitere Schichten und das YBCO epitaktisch abgeschieden werden.

Im Hinblick auf diese Anwendungen ist in den letzten Jahren eine Reihe von Oxiden bezüglich ihrer Eignung als texturierbare Pufferschichten untersucht worden. Erstmals wurden im Rahmen des YBCO-Bandleiters IBAD-Schichten aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) von Iijima et al. [1991] hergestellt. In den Folgejahren wurden von mehreren Gruppen umfangreiche Untersuchungen zur Texturwicklung und -optimierung an diesem Material durchgeführt; dies wird in Kapitel 2.4 ausführlicher diskutiert werden. Dabei wurden im YSZ

Ein Einsatzgebiet für diese biaxial texturierten Schichten liegt in der Präparation von Pufferschichten für die Anwendung des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Dieser Supraleiter ist auf Grund seiner intrinsischen Eigenschaften für den Einsatz hochstromtragender Kabel bei 77 K in hohen Magnetfeldern geeignet. Um solch ein Kabel zu realisieren muß eine YBCO-Schicht auf einem flexiblen Metallband abgeschieden werden. Eine der Hauptschwierigkeiten ist jedoch damit verbunden, daß Großwinkelkorn-grenzen in der YBCO-Schicht den kritischen Strom drastisch reduzieren (Abbildung 1.3) [Dimos et al. 1990]. Aus diesem Grund muß das Auftreten solcher Korn-grenzen im Schichtwachstumsprozeß ver-mieden werden.

mit Hilfe des IBAD-Prozesses *in-plane* Halbwertsbreiten von unter 10° erreicht. Die besten darauf abgeschiedenen YBCO-Schichten wiesen auf kurzen Proben eine kritische Stromdichte von bis zu $2,3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ auf [Betz 1998]. Auf einem 1 m langen Band wurden inzwischen ca. $1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ [Willis et al. 2000] und auf einem 2 m langen Band mehr als $0,6 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ [Dzick 2001] erreicht. Die grundlegende Charakteristik dieses Materials liegt darin, daß die *in-plane* Textur über einen Ausleseprozeß während des Wachstums verbessert wird. Um scharfe Texturen und damit hohe Stromdichten im YBCO zu erreichen, müssen Schichtdicken bis zu ca. $1 \mu\text{m}$ mit diesem Verfahren abgeschieden werden. Dadurch wird dieser Prozeß zeit- und kostenaufwendig. Andere Oxide, wie z.B. CeO_2 [Ressler et al. 1994, Xiong und Winkler 2000], Pr_6O_{11} [Betz 1998], $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ [Wiesmann 1998] können ebenfalls biaxial texturiert werden. Sie unterliegen aber im Wachstum ähnlichen Ausleseprozessen wie das YSZ. Außerdem wurden im Vergleich zum YSZ oft größere *in-plane* Halbwertsbreiten gefunden, so daß dadurch keine grundsätzliche Verbesserung erreicht wurde. In aktuellen Untersuchungen verwenden Iijima et al. [2001b] $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ im IBAD-Prozeß und erzielen damit homogene Schichten auf 15 m langen Hastelloy-Bändern mit einer *in-plane* Halbwertsbreite von ca. 10° . Der Hauptvorteil von $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ besteht darin, daß die *in-plane* Wachstumsauslese durch den Ionenstrahl im Vergleich zum YSZ in etwa doppelt so schnell abläuft [Iijima et al. 2001a].

Demgegenüber berichteten Wang et al. [1997] bei ihren Untersuchungen an Magnesiumoxid (MgO) von einer scharfen *in-plane* Textur schon in dünnsten Schichten. Mittels ionenstrahlunterstütztem Elektronenstrahlverdampfen wurde bei einem Argon-Ionenbeschuß mit einer Energie von 700 eV unter einem Winkel von 45° eine gute Würfeltextur mit 7° *in-plane* Halbwertsbreite in einer nur 10 nm dicken Schicht erreicht. Daraus wurde geschlußfolgert, daß der Ionenstrahl die Textur in diesem System schon unmittelbar in der Keimbildungsphase beeinflussen muß. Inzwischen wurden mit Hilfe dieses Prozesses biaxial texturierte YBCO-Schichten auf kleinen Modellsubstraten mit einer kritischen Stromdichte j_c von über $3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ abgeschieden [Groves et al. 2000]. Allerdings erwies sich dieser Prozeß auf Grund der geringen Schichtdicken als sehr sensitiv gegenüber Oberflächenrauigkeiten des Substrates.

Zielstellung dieser Arbeit war es, biaxial texturierte MgO -Schichten mit Hilfe der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition (IBALD – **I**on-**B**eam **A**ssisted **P**ulsed **L**aser **D**eposition) herzustellen. Der Schwerpunkt liegt vor allem auf der detaillierten Untersuchung des Textur- und Strukturbildungsmechanismus. Im folgenden werden zunächst die aktuellen Vorstellungen zur Texturentwicklung während des Schichtwachstums ohne und mit Ionenstrahlunterstützung vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird auf die grundlegenden Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen eingegangen. Der Schichtherstellungsprozeß wie auch die wichtigsten Charakterisierungsmethoden werden in Kapitel 3 vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die hochenergetische Elektronenbeugung (RHEED) eingegangen, die sich für die Untersuchung der Texturierungsprozesse als ein wichtiges Hilfsmittel erwies. Anschließend werden die wichtigsten Charakteristika des Magnesiumoxids zusammengefaßt, die für das Verständnis des Abscheidungsprozesses von Bedeutung sind. Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Ergebnissen des ionenstrahlunterstützten Wachstums von MgO auf amorphen Substraten. Außerdem werden Untersuchungen an MgO -Einkristallen präsentiert, die den Struktur- und Texturbildungsmechanismus näher beleuchten sollen. Nach einem Überblick über das Wachstum ohne Ionenstrahlunterstützung auf

schon texturierten IBALD-Schichten, soll abschließend das Szenario der Mikrostruktur- und Texturbildung während der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition zusammenfassend diskutiert und die Verbindung zu anderen Materialsystemen hergestellt werden.

2 Ionenstrahlunterstütztes Schichtwachstum

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen des Ionenstrahlunterstützten Schichtwachstums dargestellt werden. Da es sich dabei um einen hochkomplexen Prozeß handelt, werden zunächst die Grundlagen zum Wachstum und zur Texturausbildung bei der Schichtabscheidung ohne Ionenstrahlunterstützung zusammengefaßt. Nach einer Einführung in die Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen werden theoretische Modelle beschrieben, die eine Erklärung für Teilaspekte des IBAD-Prozesses liefern. Abschließend werden ausgewählte Materialsysteme vorgestellt, in denen die Ionenstrahlunterstützte Deposition eingehender untersucht und entsprechende phänomenologische Modelle zur Textur- und Strukturausbildung in diesen Schichten aufgestellt wurden.

2.1 Grundlagen des Schichtwachstums

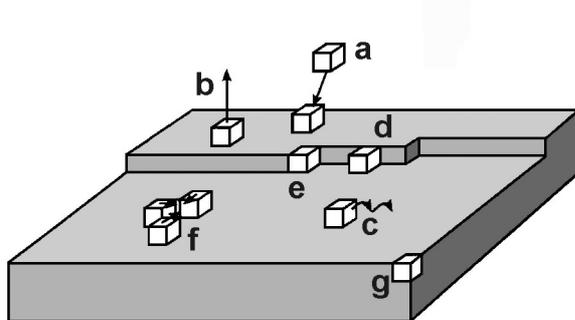


Abbildung 2.1: Grundprozesse beim Wachstum dünner Schichten

Werden Atome oder Moleküle aus einer Verdampfungsquelle auf einer Oberfläche deponiert, müssen mehrere grundlegende Prozesse betrachtet werden (Abbildung 2.1). Zunächst können die entsprechenden Teilchen beim Auftreffen auf die Oberfläche einen Teil ihrer Energie an das Substrat abgeben und dadurch gebunden werden (Adsorption - (a)). Auf der Oberfläche können diese Atome oder Moleküle nun eine Vielzahl von äquivalenten Positionen einnehmen und unter Aufwand einer Aktivierungsenergie E_a zum nächsten Platz diffundieren (c). Der Weg, den sie dabei zurücklegen, ist abhängig von der Diffusionskonstanten D , die wiederum mit der Temperatur skaliert. Während des Diffusionsprozesses kann das Teilchen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit die Oberfläche wieder verlassen (Desorption - (b)). Die Desorptionsrate steigt dabei sowohl mit der Substrattemperatur als auch mit der Dichte der adsorbierten Teilchen. Neben der Desorption gibt es weitere Prozesse, die die Diffusion eines Atoms oder Moleküls an der Oberfläche stoppen können und damit das Schichtwachstum beeinflussen. Zum einen können sie an Stufen (d), Kinken (e) oder Ecken (g) des Substrates oder eines schon deponierten Filmes angelagert und damit fester gebunden werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit der Agglomeration von mehreren Teilchen zu einer Insel (f). Letzterer Prozeß wird als Keimbildung bezeichnet und soll im folgenden näher beleuchtet werden. Dabei wird sich auf den heterogenen Fall beschränkt, bei dem das Substrat und die Schicht aus unterschiedlichem Material bestehen.

Werden Atome oder Moleküle aus einer Verdampfungsquelle auf einer Oberfläche deponiert, müssen mehrere grundlegende Prozesse betrachtet werden (Abbildung 2.1). Zunächst können die entsprechenden Teilchen beim Auftreffen auf die Oberfläche einen Teil ihrer Energie an das Substrat abgeben und dadurch gebunden werden (Adsorption - (a)). Auf der Oberfläche können diese Atome oder Moleküle nun eine Vielzahl von äquivalenten Positionen einnehmen und unter Aufwand einer Aktivierungsenergie E_a zum nächsten

2.1.1 Heterogene Keimbildung und Wachstumsmoden

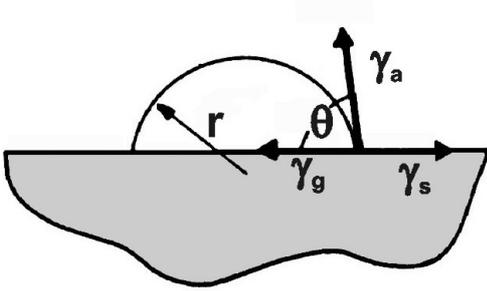


Abbildung 2.2: *Oberflächenspannungen für die Berechnung der kritischen Keimgröße eines sphärischen Keimes*

Bilden mehrere Atome oder Moleküle einen Keim auf einem Substrat, kommt es durch die Bindungen, die sie untereinander eingehen, zu einer Änderung der Freien Enthalpie ΔG des Systems. Diese kann mit einer Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu = \mu_v - \mu_f$ beim Phasenübergang zwischen gasförmigem und kondensiertem Zustand der Adatome wie auch durch den Energiegewinn oder -verlust bei der Bildung neuer Oberflächen A_i mit spezifischen Oberflächenenergien γ_i und Grenzflächen A_g mit einer spezifischen Grenzflächenenergie γ_g beschrieben werden. Diese

Bilanz läßt sich somit darstellen als

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum_i \gamma_i A_i + (\gamma_g - \gamma_s) A_g \quad (2.1)$$

wobei γ_s die spezifische Oberflächenenergie des Substrates ist. Unter der Annahme eines Adsorbates mit isotroper Grenzflächenenergie γ_a bildet sich ein sphärischer Keim mit einem Kontaktwinkel θ , der wiederum der Bedingung

$$\gamma_a \cos \theta = \gamma_s - \gamma_g \quad (2.2)$$

genügt (Abbildung 2.2). Auf der Grundlage dieses Zusammenhanges läßt sich die notwendige Änderung der freien Enthalpie ΔG_c über die Beziehung

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\Omega^2 \gamma_a^3}{3(\Delta\mu)^2} \cdot \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} \quad (2.3)$$

ermitteln, wobei Ω das Atomvolumen bezeichnet. Diese Änderung ist notwendig, um einen thermodynamisch stabilen Keim mit dem kritischen Keimradius r_c zu erzeugen und stellt somit eine Potentialbarriere dar, die bei der heterogenen Keimbildung überwunden werden muß. Durch eine äquivalente Betrachtung läßt sich auch für den anisotropen Fall die Größe eines kritischen Keims berechnen, auf der Oberfläche bilden sich in diesem Fall Parallelepipede aus [Givargizov 1991].

Hat ein Keim die kritische Größe erreicht, kann er durch Anlagerung neuer Adatome bis hin zur Koaleszenz mit anderen Keimen wachsen. In diesem Zusammenhang wird zwischen verschiedene Wachstumsmoden unterschieden (Abbildung 2.3) [Bauer 1958]:

- *Lagenwachstum (Frank-van-der-Merwe-Wachstum)*: Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat ist gleich oder größer als zwischen den Adsorbatatomen untereinander, daraus ergibt sich als Bedingung für diese Wachstumsmode:

$$\gamma_s \geq \gamma_a + \gamma_g \quad (2.4)$$

- *Inselwachstum (Vollmer-Weber-Wachstum)*: In diesem Fall sind die Verhältnisse genau umgekehrt zum Lagenwachstum, es bilden sich von Anfang an bevorzugt Inseln. Die Bedingung für diese Wachstumsmode lautet:

$$\gamma_s < \gamma_a + \gamma_g \quad (2.5)$$

- *Stranski-Krastanov-Wachstum*: Bei dieser Mode wachsen zunächst eine oder mehrere geschlossene Lagen auf dem Substrat auf, danach erfolgt ein Übergang zu dreidimensionalen Inseln, da das Kräftegleichgewicht durch zusätzliche elastische Verzerrungsenergie verschoben wird.

Sowohl die kritische Keimgröße als auch die vorgestellten Wachstumsmoden sind neben dem Verhältnis der Grenzflächenenergien zueinander von der Übersättigung der Gasphase abhängig. Eine hohe Übersättigung verändert das chemische Potential der Gasphase und führt so zu kleineren kritischen Keimen. Auf diese Art und Weise kann es zu einer Verbesserung des Lagenwachstums kommen. Zusätzlich spielen Defekte und Topographieeigenschaften der Substratoberfläche eine wichtige Rolle im Keimbildungsprozeß.

2.1.2 Struktur- und Texturausbildung in dünnen Schichten

Die Struktur und Textur von dünnen Schichten ist von vielen Faktoren abhängig. Der Einfluß der Kombination von Substrat- und Schichtmaterial wurde bei den Wachstumsmoden schon diskutiert. Daneben spielen die Substrattemperatur und die Kinetik des gewählten Depositionsverfahrens eine entscheidende Rolle. Beispielsweise treten bei der Schichtabscheidung mittels Sputtern oder Laserdeposition Atome oder Ionen mit Energien oberhalb 50 eV auf, so daß hier schon ein fließender Übergang zu ionenstrahlunterstützten Verfahren zu verzeichnen ist. Im folgenden sollen aktuelle Vorstellungen zur Textur- und Mikrostrukturentwicklung während des Schichtwachstums zusammenfassend dargestellt werden. Dabei werden nach Thompson und Carel [1995] verschiedene charakteristische Phasen unterschieden:

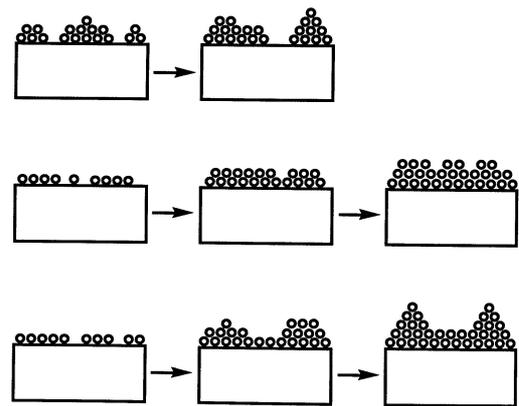


Abbildung 2.3:
Wachstumsmoden nach Bauer [1958]
(a) Inselwachstum
(b) Lagenwachstum
(c) Stranski-Krastanov-Wachstum

▪ *Keimbildung*

Der Prozeß der heterogenen Keimbildung wurde im vorangehenden Kapitel schon im Detail diskutiert. Entscheidend für die Struktur ist dabei die Größe der kritischen Keime. Eine hohe Übersättigung in der Dampfphase (d.h. hohes $\Delta\mu$) führt zu einem kleineren kritischen Radius der Keime und erhöht auf diese Weise die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung und damit die Keimdichte. Die Keimbildungstextur ist dagegen vor allem von den Ober- und Grenzflächenenergien abhängig. Ist die spezifische Oberflächenenergie γ_s des Substrates isotrop (wie im Fall einer amorphen Unterlage), so ist auch die spezifische Grenzflächenenergie γ_g gegen Drehung um die Substratnormale isotrop. Bei senkrechter Deposition weisen die Keime deshalb keine Vorzugsrichtung in der Substratebene auf. Ist weiterhin die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht gering (wie im Fall des Inselwachstums), bilden die Keime sogenannte Gleichgewichtsformen auf der Oberfläche aus, um ihre Oberflächenenergie zu minimieren. Für diese gilt die Bedingung:

$$\sum_i \gamma_i A_i = \min \quad \text{bei } V = \text{const.} \quad (2.6)$$

Wichtig ist dabei, daß die Diffusionsprozesse entsprechend schnell sein müssen, um diesen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Ein weiteres Problem liegt darin, daß die spezifischen Oberflächenenergien zum einen experimentell nur schwer zugänglich sind, zum anderen sehr stark von Faktoren wie Verunreinigungen oder Hintergrundgasen im Depositionsprozeß abhängen [Givargizov 1991]. Eine Möglichkeit, die Oberflächenenergien abzuschätzen, wurde von Zhao et al. [1997] unter Verwendung der Anzahl offener Bindungen pro Atom auf den Flächen angegeben. Für kubisch flächenzentrierte Metalle wie Kupfer ergibt sich daraus:

$$\gamma_{100} > \gamma_{110} > \gamma_{111} \quad (2.7)$$

Dagegen gilt für die NaCl-Struktur:

$$\gamma_{100} < \gamma_{110} < \gamma_{111} \quad (2.8)$$

Aus dieser Beziehung kann geschlußfolgert werden, daß in zweiten Fall Keime mit {100}-Oberflächen energetisch bevorzugt werden. In diese allgemeinen Betrachtungen können noch weitere Charakteristika der Oberflächen einbezogen werden. Unter anderem stellen {100}- und {110}-Oberflächen der NaCl-Struktur im Gegensatz zu {111} ladungsneutrale Flächen dar und sollten deshalb bevorzugt werden. Berechnungen der elektronischen Struktur für das MgO bestätigen die diskutierte Abhängigkeit. Dabei wurde für eine {100}-Oberfläche eine Oberflächenenergie von $2,64 \text{ Jm}^{-2}$ ermittelt, für eine O- bzw. Mg-belegte {111}-Oberfläche dagegen ein Wert von $12,80$ bzw. $13,02 \text{ Jm}^{-2}$ gefunden [Gibson et al. 1992].

▪ *Koaleszenz*

Wenn einzelne Keime durch Anlagerung neuer Adatome wachsen, kommt es schließlich zur Berührung vorher isolierter Körner, zur Koaleszenz. Tritt dieser Fall ein, werden bisher freie

zugrunde, allerdings wird die Signifikanz einzelner Teilprozesse auf die gesamte Texturentwicklung kontrovers diskutiert. Die wichtigsten Vorstellungen sollen im folgenden kurz skizziert werden:

(a) *Schnellste Wachstumsrichtung [van der Drift 1967, Thijssen 1995, Carter 2000a]*

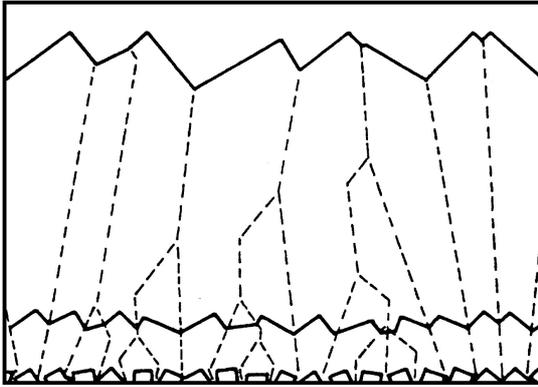


Abbildung 2.5: Simulation einer Wachstumsauslese bei unbeschränkter Oberflächendiffusion [van der Drift 1967]

Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, daß Keime auf der Substratoberfläche die gleiche Form aufweisen, regellos orientiert sind und die Facetten an der Oberfläche die gleiche Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zu ihrer Flächennormale aufweisen. Diese Bedingungen sind unter anderem erfüllt, wenn die Oberflächendiffusion groß genug ist, so daß sich Gleichgewichtsflächen ausbilden. Andererseits wird diskutiert, daß die deponierten Atome auf ihren Ausgangsflächen bleiben und allein dort zum Wachstum beitragen (dies trifft auf Zone 1 des Strukturzonendiagrammes zu), da ansonsten zusätzliche Effekte in die Betrachtung einbezogen werden müßten [Carter 2000a].

Während des Wachstums setzen sich nun diejenigen Körner durch, deren schnellste Wachstumsrichtung annähernd parallel zur Substratnormale liegt. Diese überwachsen alle anderen Körner. Ein Beispiel einer zweidimensionalen Simulation ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Dabei wird deutlich, daß dieser Prozeß zum einem durch eine zunehmende Rauigkeit charakterisiert wird, zum anderen auch eine wachsende Korngröße zu beobachten ist. In einer aktuellen Untersuchung konnte im Rahmen der beschriebenen Vorgehensweise zusätzlich der Einfluß einer Wachstumsanisotropie wie auch verschiedener Oberflächentopographien auf die Texturentwicklung modelliert werden [Rodriguez-Navarro 2001].

(b) *Minimierung der Oberflächenenergie*

Treibende Kraft der Texturentwicklung ist in diesem Ansatz die Tendenz des Systems, seine Oberflächenenergie zu minimieren. Dagegen werden die Energie der Korngrenzen im Inneren des Filmes, wie auch die im Film enthaltenen Spannungen vernachlässigt. Dieses Modell beschreibt vor allem eine Situation, in der die Oberflächendiffusion groß genug ist, eine Volumendiffusion dagegen vernachlässigt werden kann. Dies entspricht dem Fall der Zone T und der Zone 2 des Strukturzonenmodells. Ausgehend von einer regellosen Textur konnten in numerischen Simulationen mit Hilfe dieses Ansatzes die experimentell beobachteten Vorzugsrichtungen bei der Deposition von TiN wiedergegeben werden [Knuyt et al. 1995, 1996].

Eine ähnliche Situation wurde von Smith [1997] betrachtet. Dabei wurden in einer Monte-Carlo-Simulation unterschiedliche Oberflächenbindungsenergien für verschieden orientierte Körner verwendet. Atome können auf einer Oberfläche mit kleiner Bindungsenergie leichter diffundieren als auf anderen Flächen. Dadurch werden die Atome bevorzugt an Flächen mit hoher Bindungsenergie angelagert, wodurch diese Körner die Textur dominieren.

(c) Minimierung der Gesamtenergie [Pelleg et al. 1991, McKenzie und Bilek 1999]

In diesem Ansatz werden neben der Oberflächenenergie S_{hkl} auch die inneren Spannungen der einzelnen Körner berücksichtigt. Dies spielt insbesondere eine Rolle, wenn die deponierten Teilchen eine höhere kinetische Energie aufweisen (z.B. Sputtern, Laserdeposition). Grundlage ist die elastische Anisotropie aller kristallinen Materialien, die zu einer Richtungsabhängigkeit der elastischen Verzerrungsenergie U_{hkl} führt. Körner, die einen niedrigeren Spannungszustand haben, werden während des Wachstums bevorzugt, da dadurch die Gesamtenergie des Systems minimiert werden kann. Eine einfache Betrachtung führt für den Fall der NaCl-Struktur zu folgender Orientierungsabhängigkeit der elastischen Verzerrungsenergie:

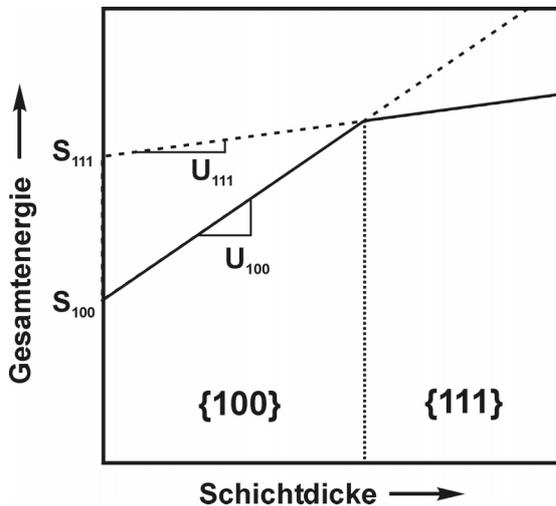


Abbildung 2.6: Änderung der Vorzugsorientierung in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei gegebenen Oberflächenenergien S_{hkl} und Verzerrungsenergien U_{hkl} in TiN [nach Oh und Je 1993]

$$U_{111} < U_{110} < U_{100} \quad (2.9)$$

[Zhao et al. 1997]. Entscheidend für die Vorzugsorientierung der Schichten ist nun die resultierende Gesamtenergie:

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} \quad (2.10)$$

Mit Hilfe dieses Modells ist es möglich, spannungsinduzierte Texturänderungen bei wachsender Schichtdicke zu beschreiben. In Abbildung 2.6 sind die Verhältnisse dargestellt, wie sie im TiN zu finden sind. In dünnen Schichten wird die Gesamtenergie von der Oberflächenenergie S_{hkl} bestimmt. Dabei wird die $\langle 100 \rangle$ -Orientierung energetisch bevorzugt. Mit wachsender Schichtdicke nimmt nun die Verzerrungsenergie zu, während die Oberflächenenergien in etwa konstant bleiben. Da aber die Verzerrungsenergie für $\langle 111 \rangle$ -orientierte Körner kleiner ist, existiert eine kritische Dicke, bei der eine Texturänderung zu einer energetisch günstigeren Struktur führt. Dies wurde auch experimentell beobachtet [Oh und Je 1993, Zhao et al. 1997].

▪ nach Abschluß der Deposition

Filme werden oft bei höheren Temperaturen hergestellt. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, daß es auch nach der Deposition in Abhängigkeit von Spannungen, Korngrenzenbeweglichkeiten oder Diffusionseigenschaften zu Erholungs- und sogar Rekristallisationsprozessen kommen kann, die teilweise mit drastischen Struktur- und Texturänderungen verbunden sind. Diese Prozesse sollen jedoch in diesem Rahmen nicht weiter diskutiert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß viele Faktoren während der Deposition Einfluß auf die Struktur und die Textur nehmen können. Oft kommt es zur Überlagerungen von Einzeleffekten. Weiterhin können unterschiedliche Mechanismen zu ähnlichen Ergebnissen führen, so

daß ihr Beitrag nur schwer abgeschätzt werden kann. Detaillierte *in-situ* Untersuchungen während der Deposition sind deshalb hilfreich, die ablaufenden Prozesse näher zu charakterisieren.

2.1.3 Besonderheiten des Wachstums mittels Laserdeposition

Im Rahmen dieser Arbeit wird die gepulste Laserdeposition (PLD) verwendet, deren Besonderheiten an dieser Stelle kurz zusammengefaßt werden sollen. Bei diesem Verfahren wird ein hochenergetischer, gepulster Laserstrahl (meist eines Excimerlasers) mit einem optischen System auf das zu verdampfende Target abgebildet. Wird dabei eine materialspezifische Energiedichte auf der Targetoberfläche überschritten, schmilzt diese innerhalb der kurzen Pulsdauer (20 – 50 ns) auf und verdampft. Da der Energieeintrag meist wesentlich höher ist, als er für das thermische Verdampfen des Materials benötigt wird, entsteht über der Oberfläche ein Plasma, das normal zur Targetoberfläche wegbeschleunigt wird.

Aus diesen Teilprozessen ergeben sich einige grundlegende Charakteristika für die Laserdeposition, die bei der Diskussion der Mikrostruktur- und Texturentwicklung berücksichtigt werden müssen [Metev 1994]. Zum einen handelt es sich um einen diskontinuierlichen Abscheideprozeß, der weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht stattfindet. So werden während des Laserpulses hohe Übersättigungen in der Gasphase erreicht, die zu einer kleineren kritischen Keimgröße führen. Darauf folgen zeitliche Abschnitte, in denen kein Materialeintrag erfolgt. Allgemein kommt es durch das schlagartige Verdampfen in den meisten Fällen zu einem stöchiometrischen Übertrag zwischen Target und Substrat, was insbesondere bei komplexeren Verbindungen von Vorteil ist. In Abhängigkeit vom Material und von der Beschaffenheit der Targetoberfläche wird eine Tröpfchenbildung beobachtet, bei der Teile der aufgeschmolzenen Oberfläche bis zu Mikrometergröße auf das Substrat auftreffen. Eine weitere Besonderheit betrifft die Kinetik des Prozesses. Durch die Plasmabildung während der Ablation entstehen Atome, Moleküle und Ionen mit einer typischen Energieverteilung bis weit oberhalb 100 eV, die bei niedrigen Drücken kaum abgebremst werden. Diese können zur Produktion von Gitterbaufehlern im Oberflächenbereich der Schicht führen und so das Wachstum beeinflussen. Für den Fall der Ablation von MgO wird dies in Kapitel 4.3 noch näher besprochen.

2.2 Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen

Bei der ionenstrahlunterstützten Deposition fällt parallel zum Abscheideprozeß ein Ionenstrahl unter einem definierten Winkel auf das Substrat. Dadurch treten neben den schon diskutierten Prozessen zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den deponierten Schichtatomen auf, die einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des wachsenden Films haben. Da es sich dabei um ein äußerst komplexes System handelt, sollen zunächst die grundlegenden Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen dargestellt werden. Anschließend soll näher darauf eingegangen werden, wie der Ionenstrahl die Textur- und Mikrostrukturentwicklung während des Wachstums beeinflusst. Allgemein kann das Problem der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen an diese Stelle nur in begrenztem Rahmen angeschnitten werden. Aus diesem Grund

soll lediglich eine qualitative Diskussion der einzelnen Effekte erfolgen. Außerdem wird sich im folgenden auf den niederenergetischen Bereich der Ionen beschränkt, der für die ionenstrahlunterstützte Deposition interessant ist. Für eine darüber hinausgehende analytische Behandlung soll auf die einschlägige Literatur verwiesen werden, vor allem auf Nastasi et al. [1996], der auch die Grundlage für die folgenden Ausführungen ist.

Für die theoretische Beschreibung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen wird oftmals die vereinfachende Annahme eines amorphen Festkörpers verwendet. In dieser Näherung kann die Vielzahl der auftretenden Prozesse mit statistischen Methoden quantitativ gut erfaßt werden. Jedoch werden spezielle kristalline Effekte (z.B. das Channeling) nicht beschrieben. Der Einfachheit halber werden die Wechselwirkungen als eine Folge von Einzelstoßprozessen zwischen bewegten Ionen und ruhenden Festkörperatomen betrachtet und können mit Hilfe der klassischen Stoßtheorie beschrieben werden. Dabei finden nur reine Zweierstöße Beachtung, elektronische Effekte (Anregung, Ionisation) werden vernachlässigt. Die Annahme von Zweierstoßprozessen ist für niedrige Energien unterhalb 1 keV nicht immer gegeben. Für eine genauere analytische Betrachtung muß in diesem Fall auf molekulardynamische Simulationen zurückgegriffen werden, in der auch komplexere Stoßprozesse betrachtet werden.

Um die Stoßprozesse mathematisch beschreiben zu können, müssen die dafür notwendigen interatomaren Potentiale bekannt sein. Der einfachste Ansatz ist, die Wechselwirkung zwischen den Atomkernen von Ion und Festkörperatom mit Hilfe eines Coulombpotentials $V_c(r)$ darzustellen:

$$V_c(r) = -\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}\right) \quad (2.11)$$

(Z_1, Z_2 Kernladungszahlen des Ions und des Festkörperatoms). Dabei wird allerdings die Elektronenhülle vernachlässigt. Diese hat jedoch vielfach einen entscheidenden Einfluß, da die negative Ladung der Elektronen die positive Kernladung in einem bestimmten Abstand r von Ort des Kernes abschirmt. Um dies quantitativ zu beschreiben, werden abgeschirmte Coulombpotentiale $V_{sc}(r)$ eingeführt:

$$V_{sc}(r) = -\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}\right) \chi(r) \quad (2.12)$$

Da es sich bei der Elektronenhülle um ein komplexes quantenmechanisches Vielteilchensystem handelt, wird versucht, die Abschirmfunktion $\chi(r)$ mit Hilfe von Näherungen analytisch zu beschreiben. Dazu kommen in der Literatur sowohl einfache statistische Modelle (z.B. Thomas-Fermi Modell), als auch komplexerer Beschreibungen zum Einsatz, die zusätzlich die Schalenstruktur der Elektronen wiedergeben.

2.2.1 Bremsung und Ionenreichweite

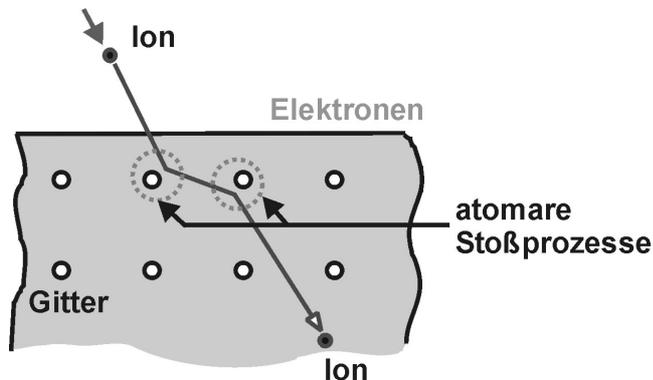


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen

Trifft ein Ion mit einer definierten kinetischen Energie, Ladung und Richtung auf einen Festkörper, findet eine Serie von Stößen mit Atomen und Elektronen des Targetmaterials statt (Abbildung 2.7). Aufgrund dieser Wechselwirkungen kommt es zu einem Energieverlust $B = dE/dx$ des Ions (auch als Bremsung bezeichnet), der von der Masse und der Energie des Ions, aber auch von den Eigenschaften des Targetmaterials abhängt. Dieser Energieverlust ist der grundlegende Mechanismus für alle weiteren Prozesse, die im folgenden betrachtet werden. Bei der Bremsung der Ionen kann

in guter Näherung zwischen unabhängigen Beiträgen von (weitgehend elastischen) Kernstößen und von (hauptsächlich inelastischen) Elektronenstößen unterschieden werden. Für den Gesamtenergieverlust folgt daraus:

$$B = B_n + B_e \quad (2.13)$$

(B_n ... nukleare Bremsung, B_e ... elektronische Bremsung). Die beiden Beiträge haben charakteristische Eigenschaften, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

- *Nukleare Bremsung B_n*

Bei diesem Beitrag werden vor allem elastische Stöße zwischen den ruhenden Atomen im Festkörper als Ganzes und dem bewegten Ion betrachtet. Dabei kommt es sowohl zu einem Energie- als auch zu einem Impulsübertrag. Auf Grund ähnlicher Massen der beiden Stoßpartner erfolgt neben einem diskreten Geschwindigkeitsverlust auch eine signifikante Winkelablenkung des Ions in diesem Prozeß. Ist der Energieübertrag größer als eine Schwellenenergie, kann das Festkörperatom seinen Platz verlassen und es kommt zur Produktion von stabilen Gitterdefekten (siehe 2.2.3). Der nukleare Bremsprozeß dominiert insbesondere bei niedrigen Ionenenergien und schweren Ionen.

- *Elektronische Bremsung B_e*

In diesem Fall werden Prozesse betrachtet, in denen Energie vom Ion nur auf die Elektronenhülle des Targetatoms oder auf das freie Elektronengas des Festkörpers übertragen wird. Dabei können die Elektronen angeregt oder aus der Hülle herausgeschlagen werden. Dadurch erfolgt ein wesentlich geringerer Energieverlust als bei der nuklearen Bremsung. Außerdem ist durch die geringe Masse des Elektrons die Winkelablenkung des Ions weitgehend vernachlässigbar und es werden kaum Gitterbaufehler erzeugt. Bei hohen Ionenenergien kommt

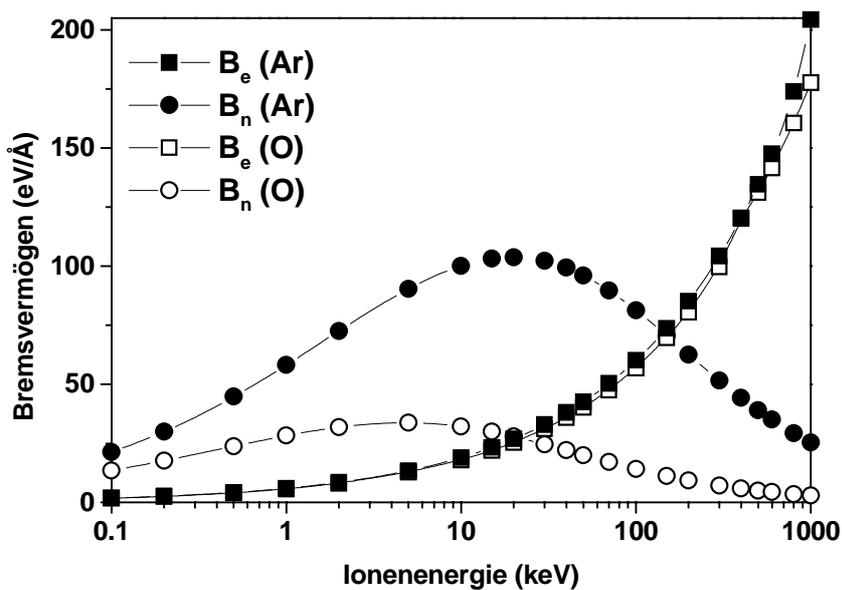


Abbildung 2.8:
Bremsung von Ar und O-Ionen in MgO (Resultat einer Simulationsrechnung aus [Biersack 1987a])

es jedoch zu Ionisationseffekten, da das Ion Elektronen an den Festkörper verlieren kann, gleichzeitig aber bei hoher Geschwindigkeit auch viele Elektronen des Festkörpers von dem Ion mitgerissen werden. Allgemein ist der elektronische Bremsvorgang insbesondere bei hohen Ionenenergien wirksam.

Am Beispiel einer Simulationsrechnung zum Ionenbeschuß von MgO (eine nähere Beschreibung des Simulationsverfahrens erfolgt in Kapitel 5.3) wird deutlich, in welchen Energiebereichen die einzelnen Bremsvorgänge wirksam werden (Abbildung 2.8). Bei den, in dieser Arbeit für die ionenstrahlunterstützte Deposition verwendeten Energien (d.h. $0,1 \leq E \leq 1$ keV), spielt der elektronische Anteil nur eine untergeordnete Rolle. Der entscheidende Beitrag kommt stattdessen von der Bremsung durch Kernstöße, die wie bereits erwähnt vor allem mit Schädigungsprozessen im Festkörper verbunden sind.

Nach einer entsprechenden Anzahl von Stößen sind die einfallenden Ionen soweit abgebremst worden, daß sie zur Ruhe kommen. Im Detail bedeutet dies, daß das Ion nicht mehr in der Lage ist, ein Atom von seinem Gitterplatz zu entfernen (d.h. bei einer Energie von 10 - 30 eV), Diffusionsprozesse sind aber weiterhin

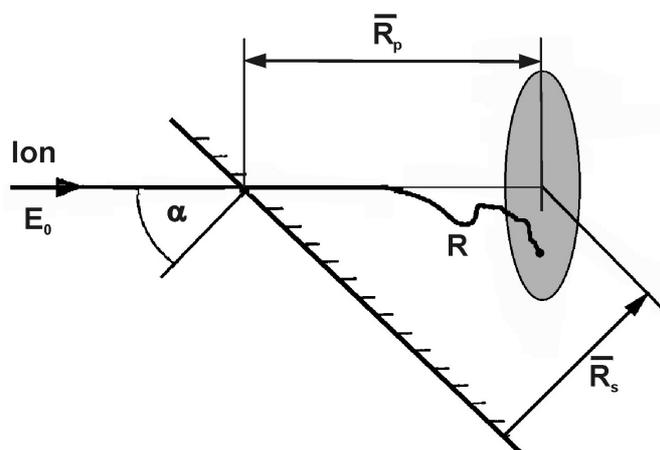


Abbildung 2.9: Reichweitenverteilung der Ionen

möglich. Der dabei im Festkörper zurückgelegte Weg wird als Ionenreichweite R bezeichnet. In der Praxis ist oft nur die sogenannte projizierte Reichweite R_p interessant. Sie beschreibt, in welcher Tiefe relativ zum Eintrittspunkt das Ion zur Ruhe gekommen ist. Da es sich um einen weitgehend stochastischen Prozeß handelt, kommt es zu einer typischen Reichweitenverteilung, die in Abbildung 2.9 schematisch angedeutet ist.

An ihren Ruheorten müssen die Ionen ins Gitter eingebaut werden und erzeugen dementsprechend Gitterfehler. Diese führen wiederum zu Spannungen im Material, die nur über Diffusionsprozesse abgebaut werden können.

2.2.2 Channeling

Treffen Ionen auf einkristalline Bereiche eines Festkörpers, so ist es möglich, daß sie entlang niedrigindizierter Gitterrichtungen (z.B. $\langle 110 \rangle$) in den Kristall eindringen und dabei kaum durch Kernstöße abgebremst werden (Abbildung 2.10). Dieser Fall wird als Channeling bezeichnet und führt dazu, daß Ionen im Gegensatz zum ungeordneten Fall ein mehrfaches an Reichweite erreichen können. Dazu muß das Ion möglichst parallel zu der Channelrichtung auftreffen. Der Öffnungswinkel Ψ_c beschreibt dabei die Winkelabweichung der Ionentrajektorie in Bezug auf die Achse dieses Kanals, bei der ein Channeling noch möglich ist. Für den Fall hochenergetischer Ionen kann dieser kritische Winkel unter Beachtung der Kernladungszahlen Z_1 und Z_2 des Ions und des Targetatoms und dem Abstand d benachbarter Atome entlang der Channelrichtung berechnet werden [Gemmell 1974]. Dabei wird eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erreicht. Für niederenergetische Ionen werden durch diese Betrachtung jedoch sehr große Winkel ermittelt, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Außerdem gibt es nur wenige experimentelle Daten für diesen Energiebereich, so daß auf molekulardynamische Simulationen zurückgegriffen werden muß (siehe Kapitel 5.2).

Channeling ist auf nahezu perfekt einkristalline Probenbereiche beschränkt. Gitterbaufehler, wie Fremdatome oder Korngrenzen führen zu Streuprozessen und verursachen ein Verlassen der Channelrichtung (Dechanneling, Abbildung 2.11a). Amorphe Schichten verhindern ebenfalls das Channeling (Abbildung 2.11b). Verläßt ein Ion durch Streuprozesse die Channelrichtung, verhält es sich im weiteren Verlauf wie jedes beliebige andere Ion. Trotz all dieser Einschränkungen spielt das Channeling eine entscheidende Rolle, da damit auftretende Anisotropien in Schädigungsprozessen erklärt werden können.

2.2.3 Schädigungsprozesse durch den Ionenstrahl

In Kapitel 2.2.1 wurde dargelegt, daß einfallende Ionen bei niedrigen Energien hauptsächlich durch Stöße mit den Targetatomen abgebremst werden. Ist der Energietransfer bei diesem Stoßprozeß groß genug, kann sich das Atom von seinem Gitterplatz bewegen und danach, je nach Größe der übertragenen Energie, selbst weitere Stoßprozesse durchlaufen. Dadurch bildet

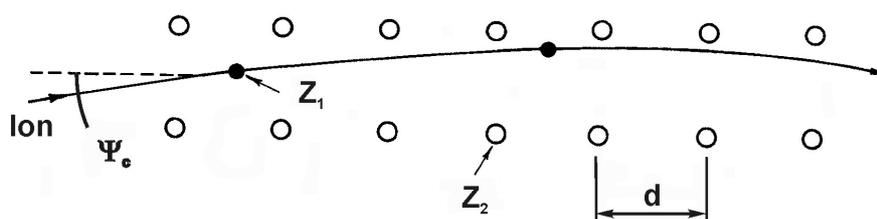


Abbildung 2.10:
Channeling von Ionen

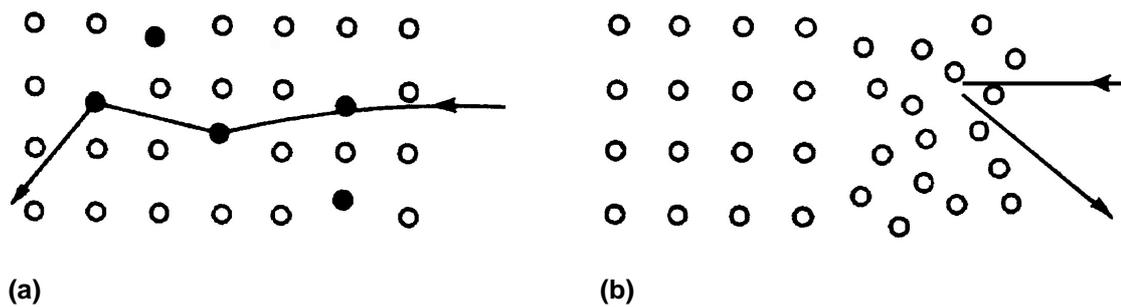


Abbildung 2.11:

Dechannelingeffekte verursacht durch: (a) Fremdatome, (b) amorphe Schicht

sich eine Stoßkaskade aus, wie sie in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt ist. In der Literatur unterscheidet man in Abhängigkeit von der eingebrachten Energie drei Fälle:

- *Einzelstoßregime*: Hier kommt es nur zu einzelnen, unabhängigen Stößen zwischen dem Ion und den Gitteratomen. Nach wenigen Stößen stoppt das Ion, es entwickelt sich keine räumlich ausgedehnte Kaskade
- *Lineare Kaskade*: Es finden nur Stöße zwischen energiereichen, sich bewegenden Teilchen (Ion oder aus seinem Platz herausgeschlagenes Gitteratom) und ruhenden Gitteratomen statt. Dies ist der Standardfall.
- *Wärmepuls („thermal spike“)*: Hierbei handelt es sich um eine sehr dichte Kaskade. Die Stöße zwischen energiereichen Teilchen untereinander können nicht mehr vernachlässigt werden. Der Wärmepuls tritt insbesondere bei schweren und hochenergetischen Ionen auf und ist mathematisch schwierig zu behandeln

Die Stoßprozesse führen zur Produktion von zahlreichen Gitterdefekten, wie Leerstellen, Zwischengitteratomen oder ungeordneten Bereichen. Für die Verlagerung eines Atoms von seinem Gitterplatz und damit für die Erzeugung eines Gitterfehlers ist mindestens eine Schwellenenergie E_d notwendig. Diese dient dazu, sowohl die Gitterbindungsenergie des Atoms aufzubringen, als auch die Potentialschwelle zu benachbarten Atomen zu überwinden und das Atom auf einem Zwischengitterplatz zu platzieren, von dem aus keine spontane Rekombination möglich ist. Die Schwellenenergie liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 20 – 80 eV. Sie ist jedoch auf Grund der Anisotropie der Kristallstruktur richtungsabhängig. Beispielsweise wurde für Cu eine Schwellenenergie von ca. 20 eV in $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ -Richtung

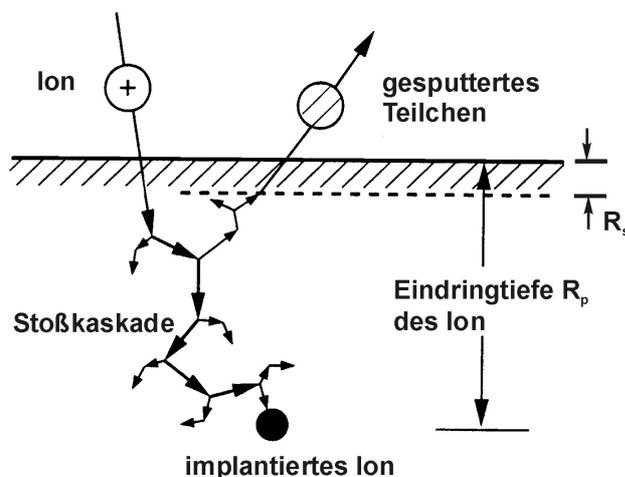


Abbildung 2.12:

Schädigungsprozesse durch Ionen

Die Stoßprozesse führen zur Produktion von zahlreichen Gitterdefekten, wie Leerstellen, Zwischengitteratomen oder ungeordneten Bereichen. Für die Verlagerung eines Atoms von seinem Gitterplatz und damit für die Erzeugung eines Gitterfehlers ist mindestens eine Schwellenenergie E_d notwendig. Diese dient dazu, sowohl die Gitterbindungsenergie des Atoms aufzubringen, als auch die Potentialschwelle zu benachbarten Atomen zu überwinden und das Atom auf einem Zwischengitterplatz zu platzieren, von dem aus keine spontane Rekombination möglich ist. Die Schwellenenergie liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 20 – 80 eV. Sie ist jedoch auf Grund der Anisotropie der Kristallstruktur richtungsabhängig. Beispielsweise wurde für Cu eine Schwellenenergie von ca. 20 eV in $\langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ -Richtung

gefunden, währenddessen für die $\langle 111 \rangle$ -Richtung 76 eV ermittelt wurden [Nastasi et al. 1996].

Durch die beschriebenen Stoßprozesse können oberflächennahe Atome auch ganz aus dem Festkörper herausgeschlagen werden. Dies wird als Zerstäubung oder Sputtern bezeichnet. Detaillierte Untersuchungen haben gezeigt, daß die gesputterten Teilchen hauptsächlich aus der obersten Monolage durch sekundäre Stoßprozesse (d.h. von Atomen, die durch das einfallende Ion aus ihrem Gitterplatz herausgestoßen wurden) herausgeschlagen werden. Quantitativ wird der Prozeß durch die Sputterausbeute

$$Y = \frac{n_s}{n_i} \quad (2.14)$$

charakterisiert, wobei n_s und n_i die Anzahl der herausgeschlagenen und der einfallenden Teilchen ist. Die Ausbeute liegt typischerweise zwischen 0,5 und 20 und ist abhängig von der Atommasse des Ions und des Targetmaterials, von der Ionenenergie und von der Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials. Weiterhin wird eine typische Abhängigkeit vom Ioneneinfallswinkel beobachtet. Ausgehend vom Einfall in Normalenrichtung des Substrates steigt die Sputterausbeute zunächst bis zu einem maximalen Winkel bei ca. $60 - 70^\circ$ an, um dann schnell wieder abzufallen. Bei Mehrkomponentensystemen ist die Sputterausbeute einer Komponente oftmals größer als die der anderen. Dadurch kann es zum bevorzugten Sputtern einer Komponente kommen, wobei die andere Komponente in der Oberflächenschicht angereichert wird. Hauptursachen für diesen Effekt sind sowohl Unterschiede in der Atommasse als auch in der Oberflächenbindungsenergie. Für eine aktuelle quantitative Diskussion der angesprochenen Sputtereffekte soll abschließend auf Smentkowski [2000] verwiesen werden.

Neben den bisher erwähnten Schädigungsprozessen können weitere strukturelle Änderungen durch den Ionenstrahl hervorgerufen werden. Einige Beispiele sind:

- *Ionenmischen:* Bei Einwirkung des Ionenstrahls auf eine Schichtstruktur aus unterschiedlichen Einzelschichten kommt es innerhalb einer Stoßkaskade zu einer Verlagerung von Atomen einer Schicht in eine andere.
- *Phasenumwandlungen:* Im Gitter eingebaute Ionen erzeugen Spannungen und können dazu führen, daß das Gitter in eine thermodynamisch günstigere Struktur übergeht
- *Erzeugung von Verbindungen:* Nutzt man als Ionenstrahl ein reaktives Medium (Stickstoff, Sauerstoff...), können die Ionen mit dem Targetmaterial Verbindungen eingehen (z.B. TiN).

2.3 Modellvorstellungen zum IBAD-Prozeß

Während der ionenstrahlunterstützten Deposition werden die grundlegenden Wachstumsprozesse, die in Kapitel 2.1 beschrieben wurden, auf Grund der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen modifiziert. Dabei handelt es sich um ein komplexes Szenario, das stark materialspezifisch

ist. Deshalb ist es schwierig, die ablaufenden Prozesse im Detail theoretisch zu beschreiben und zu modellieren. Im folgenden werden einige grundlegende Ergebnisse der letzten Jahre zusammengestellt, die die Beeinflussung des Schichtwachstums und dabei insbesondere der Mikrostruktur- und Texturentwicklung durch den Ionenstrahl aufzeigen.

2.3.1 Einfluß des Ionenstrahls auf die Keimbildung

Der Ionenstrahl hat einen entscheidenden Einfluß auf die ersten Phasen des Schichtwachstums, d.h. auf die Keimbildung und die anschließende Koaleszenz. Im folgenden sollen die wichtigsten Effekte kurz aufgeführt werden [Greene et al. 1989, Carter 1999]:

- Schädigungsprozesse durch die einfallenden Ionen können zu Defekten an der Substratoberfläche führen, die wiederum als bevorzugte Adsorptionsplätze für die deponierten Atome dienen. Dies führt insbesondere zu einer Erhöhung der Inseldichte auf Einkristallflächen.
- Einfallende Ionen können zur Dissoziation von Clustern mehrerer Atome oder von kleinen Inseln führen. Dies erhöht die Adatomdichte und fördert die Bildung größerer Inseln. Weiterhin kann es zur Rotation und Ausrichtung kleiner Inseln durch den Ionenstrahl kommen.
- Durch den Ionenstrahl können Atome oder Moleküle wieder abgesputtert werden. Am meisten sind dabei einzelne Adatome betroffen, da sie nur relativ schwach an das Substrat gebunden sind. Dadurch verringert sich die Adatomdichte und damit die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung.
- Allgemein wird durch den Energieeintrag über die Ionen die Oberflächendiffusion von adsorbierten Atomen und Molekülen erhöht. Außerdem können durch Schädigungsprozesse Leerstellen erzeugt werden, die die Wachstumskinetik der Keime stark beeinflussen können.
- Es kommt zu Durchmischungseffekten zwischen deponierten Atomen und dem Substratmaterial.

All diese Effekte sind nur schwierig voneinander zu trennen und stark abhängig von der verwendeten Materialkombination, wie auch vom Depositionsverfahren. Dies macht eine theoretische Beschreibung des Gesamtprozesses schwierig. Eine ausführliche Diskussion aktueller Ansätze wird von Carter [1999] gegeben. Einige der angesprochenen Mechanismen sind orientierungsabhängig (insbesondere die Sputterrate) und können deshalb Ursache einer orientierten Keimbildung sein. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit noch eingehender diskutiert werden.

2.3.2 Ionenstrahlunterstütztes Wachstum

Nach der Koaleszenz der Keime und der Bildung einer geschlossenen Schicht spielen sich die Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen, wie sie in Kapitel 2.2 diskutiert wurden, fast ausschließlich in der wachsenden Schicht ab. Dies gilt im besonderen für die Schädigungsprozesse. Außerdem wird durch die Ionen Energie in die wachsende Schicht eingetragen. Ähnlich wie bei der

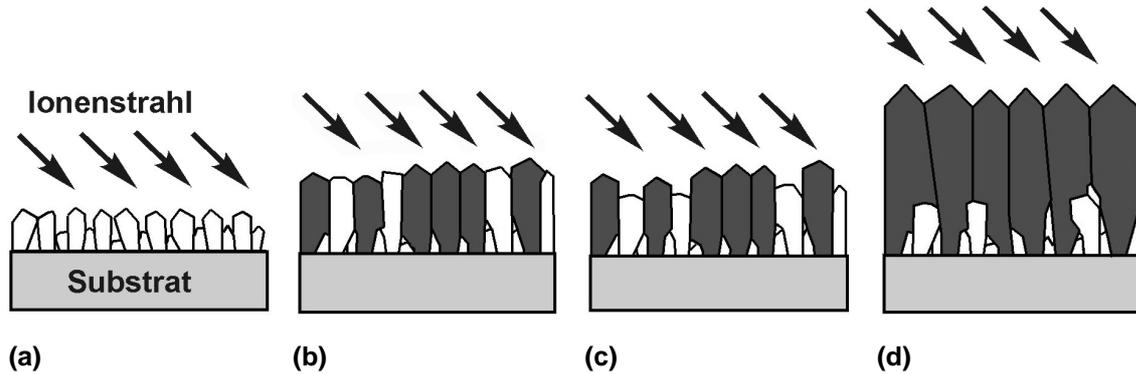


Abbildung 2.13: Texturauslese beim YSZ während des ionenstrahlunterstützten Wachstums nach Sonnenberg et al. [1993]: (a) polykristalline Keimbildung; (b) Körner mit $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen wachsen am schnellsten und überwachsen anders orientierte Körner; (c) Körner mit $\langle 111 \rangle$ -Richtung zum Ionenstrahl (grau markiert) werden im weiteren Wachstum bevorzugt; (d) biaxial orientierte Körner dominieren die Struktur

Verwendung eines höherenergetischen Depositionsverfahrens kommt es zu einer Verdichtung der Struktur bei niedrigen Temperaturen (entspricht der Zone T des Strukturzonendiagramms). Daneben wird eine Änderung des Spannungszustandes beobachtet. Sind bei der niedrigerenergetischen Abscheidung oft Zugspannungen in den Filmen vorhanden, erfolgt mit wachsender Ionenenergie ein Übergang zu Druckspannungen [Möller 1995].

Neben diesen allgemeinen Effekten kann bei der Ionenstrahlunterstützung mit einem Einfallswinkel $\alpha > 0^\circ$ bezüglich der Substratnormalen die Ausbildung einer biaxialen Textur beobachtet werden. Zur Erklärung dieses Prozesses wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Wachstumsmodellen entwickelt, die im folgenden kurz besprochen werden. Wie in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt wird dabei zunächst die Ausbildung der *out-of-plane* Orientierung beobachtet. Im weiteren Verlauf wird eine fortschreitende *in-plane* Texturierung über eine Wachstumsauslese erzielt. Als Quelle für diesen Auslesemechanismus werden verschiedene Ansätze diskutiert:

- *Anisotrope Sputterrate*

Bradley et al. [1986] stellten auf der Basis der Experimente von Yu et al. [1985] an Nb ein Modell auf, in dem sie eine Orientierungsabhängigkeit der Sputterrate berücksichtigten. Diese wird auf Channelingeffekte zurückgeführt. Fällt der Ionenstrahl dabei parallel zu einer Channelrichtung ein, wird die Energie des Ions nicht im Oberflächenbereich deponiert, sondern in tieferen Schichten des Filmes. Damit geht einher, daß die Sputterrate des entsprechenden Kornes niedriger ist als für anders orientierte Körner. Dem entspricht eine höhere effektive Wachstumsrate, so daß diese Körner einen Höhenvorteil gewinnen und andere Körner überwachsen.

- *Anisotrope Ionenschädigung*

Dieses Modell wurde zuerst von van Wyk und Smith [1980] und von Dobrev [1982] für Ionen im keV-Bereich aufgestellt. Dabei wird eine Richtungsabhängigkeit der Gitterschäden als Textu-

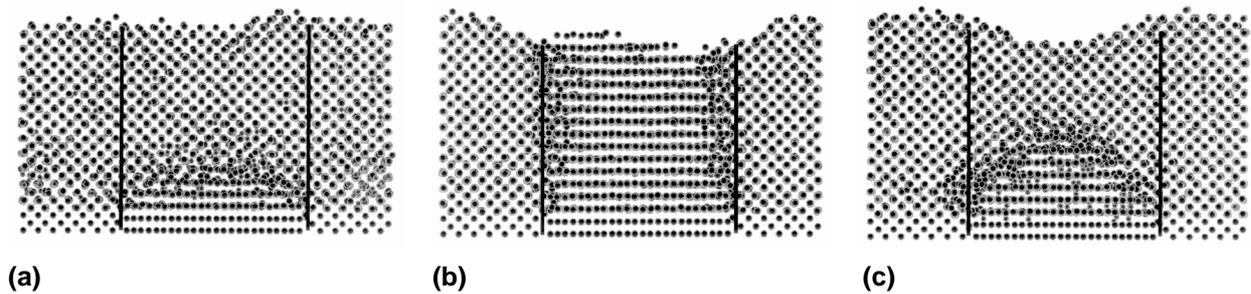


Abbildung 2.14: Molekulardynamische Simulation des IBAD-Wachstums von Al bei Ne-Ionenbeschuss unter Berücksichtigung von: (a) Ioneninduzierter Schädigung; (b) Ioneninduziertem Sputtern; (c) Ioneninduzierter Schädigung und Sputtering [Dong und Srolovitz 1999]

rierungseffekt verantwortlich gemacht. In Körnern, deren Channelrichtung parallel zum Ionenstrahl liegen, werden weniger Gitterschäden produziert als in anderen. Dadurch kommt es zu einer Differenz der Dichte der Freien Energie zwischen benachbarten Körnern, die eine treibende Kraft für eine Korngrenzenwanderung analog zur Rekristallisation darstellt. Eine detaillierte analytische Studie zu diesem Modell wurde von Carter [2000b] veröffentlicht, der das Modell von Knuyt et al. [1995] auf den IBAD-Prozess erweitert hat.

Dong und Srolovitz [1999] haben mittels molekulardynamischer Simulationen die Auswirkungen einer anisotropen Sputterraten und einer anisotropen Schädigung auf die Textur- und Strukturausbildung eingehender untersucht (Abbildung 2.14). Die Ergebnisse zeigen, dass die Texturauslese über eine Ioneninduzierte Anisotropie der Sputterraten ein langsamer Prozess ist, der sich erst in großen Schichtdicken auswirkt. Er ist verbunden mit der Zunahme der Rauigkeit. Eine wesentlich schnellere Texturänderung ist dagegen bei der Auslese durch Ionenstrahlinduzierte Schädigungsprozesse zu beobachten. Dieser Prozess setzt bewegliche Korngrenzen voraus, kann jedoch die experimentell beobachtete Zunahme der Rauigkeit nicht erklären. Realistischer ist dagegen ein Modell, in dem beide Effekte miteinander kombiniert werden. In der Realität ist es schwierig, beide Faktoren voneinander zu trennen. Grundlegender Ausgangspunkt ist für beide Modellvorstellungen eine Anisotropie in den Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen durch Channelingeffekte.

Ressler et al. [1997a+b] stellen ein Alternativmodell für die biaxiale Texturierung bei niedrigen Ionenenergien (unterhalb 300 eV) auf, das auf einer Ionenstrahlinduzierten Schädigung der Oberflächenschicht beruht. Channelingeffekte werden dagegen auf Grund der geringen Ionenenergie ausgeschlossen. Vielmehr soll es in Oberflächenbereichen zur Akkumulation von Defekten durch den Ionenstrahl kommen, die zur Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen führt und damit eine Orientierungsänderung verursacht. Auf diese Art und Weise ändert sich schrittweise die Wachstumsrichtung, wobei Körner bevorzugt werden, die sog. „schädigungstolerante“ Oberflächen besitzen.

2.4 Texturentwicklung beim IBAD-Prozeß in ausgewählten Materialsystemen

Abschließend sollen nun noch ausgewählte Materialsysteme kurz vorgestellt werden, in denen in den vergangenen Jahren die Texturentwicklung während des IBAD-Prozesses detailliert untersucht worden ist.

▪ IBAD von Nb

Yu et al. [1985] hatten bei ihren Untersuchungen an Nb erstmals festgestellt, daß bei zusätzlichem schrägen Ionenbeschuß eine *in-plane* Texturierung erfolgt. Ji und Was [1999] beobachteten bei ihren Experimenten (Deposition durch Verdampfen von Nb mit zusätzlicher Unterstützung durch 1 keV Ar-Ionen unter einem Einfallswinkel $\alpha = 50^\circ$) eine schnelle Verbesserung der *in-plane* Textur innerhalb der ersten 200 nm. Dafür wird eine anisotrope Sputterrate verantwortlich gemacht, die auf Channelingeffekte zurückzuführen ist. Dadurch werden Körner mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt und überwachsen schließlich anders orientierte Körner. Dies stimmt mit der beobachteten Zunahme der Rauigkeit überein. Oberhalb einer Schichtdicke von 200 nm verbessert sich bei weiterer Deposition die *in-plane* Ausrichtung nur noch langsam, da fast alle fehlorientierten Körner überwachsen wurden.

▪ IBAD von YSZ

Im Rahmen der Pufferschichtentwicklung für Hochtemperatursupraleiter stand vor allem die biaxiale Texturierung von Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) im Mittelpunkt. Erstmals war es Iijima et al. [1991] gelungen, mit Hilfe von ionenstrahlunterstütztem Sputtern eine Würfeltextur im YSZ einzustellen. Darauf aufbauend wurde der Prozeß von mehreren Gruppen unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Depositionsverfahren eingehender untersucht. Allen gemeinsam ist, daß die besten *in-plane* Texturen bei einem Ioneneinfallswinkel von 55° relativ zur Substratnormalen beobachtet werden und sich dabei eine $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl einstellt. Im folgenden werden kurz ausgewählte Ergebnisse zusammengefaßt:

♦ *Ionenstrahlunterstütztes Sputtern*

Dzick [2000] berichtet bei einem niedrigem I/A-Verhältnis und einer Ionenenergie von 300 eV von der Existenz einer spannungsinduzierten $\langle 011 \rangle$ -Fasertextur in der Keimphase. Je nach Ausrichtung der $\langle 011 \rangle$ -orientierten Körner in dieser Keimschicht induziert der unterstützende Ionenstrahl die Bildung epitaktischer $\langle 001 \rangle$ -orientierter Körner oder führt zum Weiterwachsen der $\langle 011 \rangle$ -Körner. Die so neu gebildeten epitaktischen $\langle 001 \rangle$ -Körner weisen schon zu Beginn eine Vorzugsrichtung in der Ebene auf. Durch eine anisotrope Ätzrate werden Körner mit einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt, so daß diese alle anders orientierten Körner (d.h. sowohl fehlorientierte $\langle 001 \rangle$ -Körner, als auch bisher überlebende $\langle 011 \rangle$ -Körner) überwachsen können. Mit wachsender Schichtdicke kommt es auf diese Art und Weise zu einer Verbesserung der *in-plane* Textur.

Bei einem höheren I/A-Verhältnis und gleicher Ionenenergie beobachten Iijima et al. [1998] eine regellose Keimbildung. Innerhalb der ersten 100 nm erfolgt allerdings eine gute

Ausrichtung der $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen. Die *in-plane* Halbwertsbreite der Würfeltextur wird dagegen mit weiterem Wachstum nur langsam kleiner. Unter den von ihnen gewählten experimentellen Bedingungen wurde keine anisotrope Ätzrate beobachtet. Aus diesem Grund wird für die *in-plane* Auslese während des Wachstums ein Mechanismus der anisotropen Oberflächenschädigung diskutiert, wie er von Ressler et al. [1997a] für niedrige Ionenenergien vorgeschlagen wird.

♦ *Ionenstrahlunterstützte Laserdeposition [Betz, 1998]*

In diesen Experimenten wurde bei einer Ionenenergie von 300 eV zunächst eine polykristalline Keimbildung beobachtet, aus der sich in der ersten Wachstumsphase eine $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur herausbildet. Parallel dazu kommt es immer wieder zur erneuten Keimbildung. In der zweiten Wachstumsphase ist eine kolumnare Struktur zu beobachten, die von Körnern mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen bestimmt wird. Mit wachsender Schichtdicke kommt es zu einer Verbesserung der *in-plane* Ausrichtung. Als Ursache für diese *in-plane* Texturierung werden Channelingeffekte diskutiert, durch die die kinetische Energie der Ionen in unterschiedliche Tiefe deponiert wird. Dadurch werden, abhängig von der Orientierung, die obersten atomaren Lagen erwärmt und können so zu einer Minimierung der gesamten Oberflächenenergie führen. Im Gegensatz dazu spielt eine anisotrope Sputterausbeute auf Grund der geringen experimentell gemessenen Absputterraten von ca. 5% nur eine untergeordnete Rolle.

In allen Fällen wird deutlich, daß es sich um eine Wachstumsauslese handelt, d.h. mit wachsender Schichtdicke strebt die *in-plane* Halbwertsbreite der Würfeltextur einem Minimum zu.

▪ **IBAD von TiN**

Titannitrid ist ein interessantes Vergleichssystem, weil es, wie auch MgO, in der NaCl-Struktur kristallisiert. Biaxial texturierte TiN-Schichten wurden mit Hilfe von ionenstrahlunterstütztem Elektronenstrahlverdampfen hergestellt. Dazu wurde ein 2 keV Stickstoff-Ionenstrahl unter einem Winkel von 55° relativ zur Substratnormalen verwendet [Gerlach et al. 1996]. Mit Hilfe von Synchrotronmessungen wurde in 50 nm dicken Schichten eine Würfeltextur mit ca. 15° FWHM beobachtet, deren $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl liegt. Beim weiteren Wachstum wurde ein Texturübergang gefunden, bei dem die $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl und die $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen ist [Zeitler et al. 1997]. Als Ursache für die Änderung der Orientierung parallel zur Substratnormalen wird eine Minimierung der Gesamtenergie diskutiert, wie sie in Kapitel 2.1.2 vorgestellt wurde. In dünnen Schichten wird die Vorzugsorientierung dabei von der Minimierung der Oberflächenenergie bestimmt. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die gespeicherte Verzerrungsenergie zu, bis es zum Texturwechsel kommt. Die *in-plane* Texturierung wird dagegen mit Channelingeffekten erklärt, ohne daß näher auf die Mechanismen eingegangen wird [Rauschenbach und Gerlach 2000].

3 Versuchsaufbau und Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Textur- und Mikrostrukturentwicklung in MgO-Schichten bei der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition (IBALD) untersucht werden. Im folgenden wird die dazu genutzte Depositionsanlage vorgestellt. Anschließend werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben, wobei insbesondere auf die hochenergetische Elektronenbeugung eingegangen wird.

3.1 Aufbau der IBALD-Anlage

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in zwei Depositionskammern gewonnen, die beide eine Depositionsgeometrie aufwiesen, wie sie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist. Der Hauptunterschied bestand darin, daß bei Kammer 1 der Einfallswinkel α des Ionenstrahls auf 55° festgelegt war, während er in Kammer 2 in einem Bereich zwischen 35 und 75° geändert werden konnte, ohne daß alle anderen Depositionsparameter geändert werden müssen. Dies ging jedoch mit einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Ionenquelle und Substrat einher, was vor allem eine Verringerung der Ionenstromdichte j zur Folge hatte.

Im folgenden sollen nun anhand von Abbildung 3.2 die wichtigsten Elemente der Depositionsanlage vorgestellt und dabei die standardmäßig verwendeten Parameter aufgeführt werden:

- ♦ Die Anlage weist durch einen Turbomolekularpumpstand (a) einen Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar auf. Durch eine geregelte Gaszufuhr über die Ionenquelle wurde während der ionenstrahlunterstützten Deposition ein Arbeitsdruck von $5 - 8 \cdot 10^{-4}$ mbar verwendet, was einem Fluß von jeweils 5 sccm Argon und Sauerstoff entspricht.
- ♦ Für die Deposition wurde ein Excimer-Laser mit einer KrF-Gasfüllung ($\lambda = 248$ nm) verwendet. Der Laserstrahl wurde mit einer Blende im Querschnitt verkleinert und durch ein

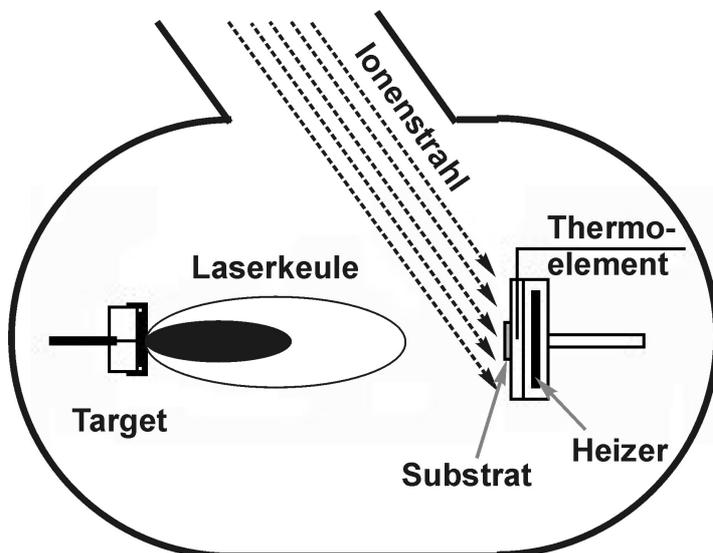


Abbildung 3.1:
Depositionsgeometrie der ionenstrahlunterstützten PLD

optisches System (c) auf einem aufgerauhten MgO-Einkristalltarget (b) abgebildet. Auf der Oberfläche wurde dabei eine Energiedichte von $2 - 4 \text{ J/cm}^2$ erreicht. Standardmäßig wurde mit einer Pulsfrequenz von 5 Hz bei einer Pulsdauer von ca. 30 ns gearbeitet, wobei Pulsfrequenzen bis zu 50 Hz möglich waren. Zur gleichmäßigen Abtragung wurde das Target mit Hilfe des Targethalters um zwei verschiedene Achsen bewegt.

- ◆ Das Substrat mit der Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$ wurde mit Leitsilber auf die Substratplatte aufgeklebt und direkt gegenüber dem Target in einem Abstand von ca. 6 cm angeordnet. Mit Hilfe eines speziellen Widerstandsheizers (d) konnte es bis auf eine Temperatur von 700°C gebracht werden. Die Temperaturmessung erfolgte dabei mit einem Thermoelement direkt in der Substratplatte. Über einen Manipulator war das Substrat dreh- und positionierbar, was insbesondere für die *in-situ* RHEED-Untersuchungen notwendig war.

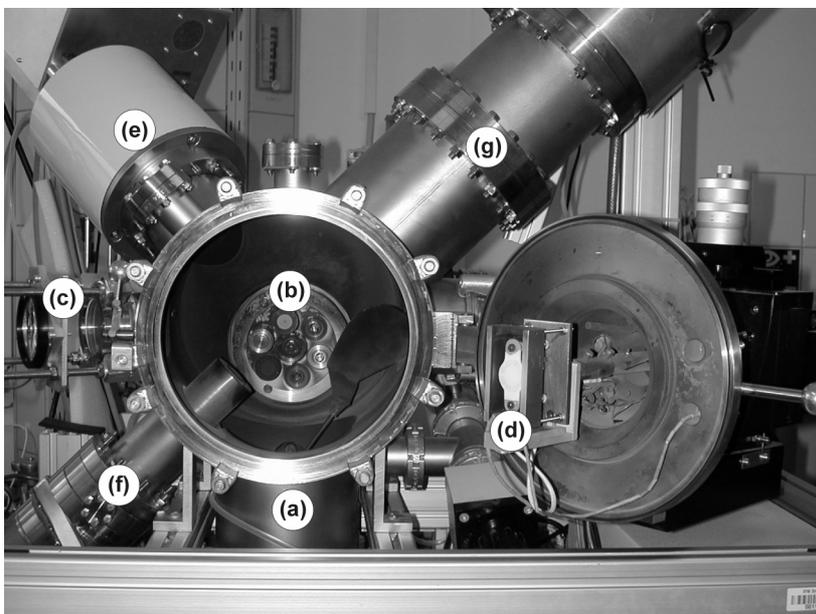


Abbildung 3.2:
Aufbau von Depositionskammer I

- ◆ Der unterstützende Ionenstrahl wurde von einer Plasmastrahlungsquelle mit Hochfrequenzanregung (e) erzeugt, die mit einem Gemisch aus Argon und Sauerstoff betrieben wurde. Der Ionenstrahl wird dabei über eine Eingitteroptik ausgekoppelt. Dadurch war es nicht möglich, die Parameter unabhängig voneinander einzustellen. Die Energie konnte zwischen 200 und 1000 eV variiert werden, wobei oberhalb 400 eV eine Strahldivergenz von unter 5° FWHM (Full Width of Half Maximum) beobachtet wurde. Gleichzeitig wurden Ionenstromdichten zwischen 40 und $90 \mu\text{A/cm}^2$ erreicht.
- ◆ Als *in-situ* Meßmethode stand an der Kammer eine RHEED-Quelle (f) mit dazugehörigem RHEED-Schirm (g) zur Verfügung. Dabei war die Ebene, die von Elektronenstrahl und Substratnormalen aufgespannt wird, um 90° versetzt gegenüber der Ebene angeordnet, die von Ionenstrahl und Substratnormalen aufgespannt wird. Nähere Details zu dieser Charakterisierungsmethode werden in Kapitel 3.2 dargestellt.

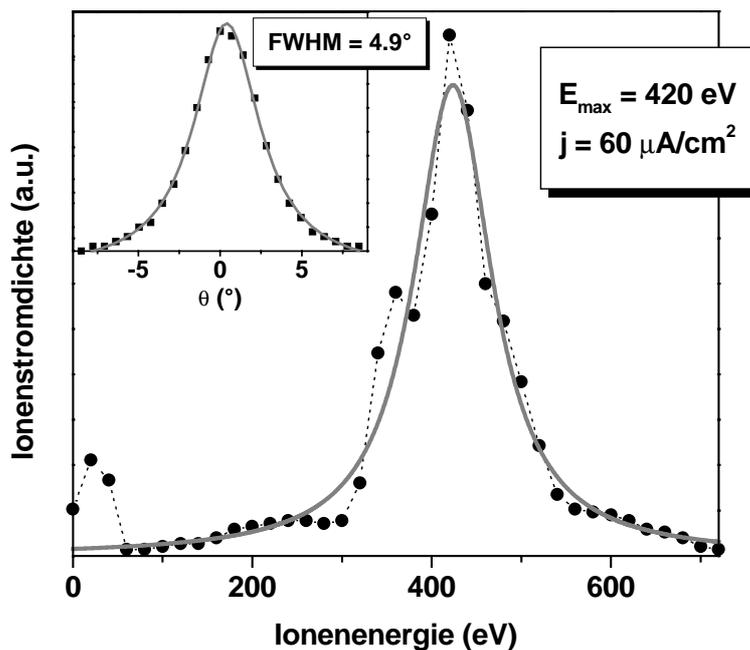


Abbildung 3.3:
 Ionenenergie und dazu gehörige
 Strahldivergenz (kleines Bild)
 für typische Depositionsbe-
 dingungen

Einige der Depositionsparameter konnten nicht *in-situ* während der Messung bestimmt werden. Vielmehr mußten dafür Meßanordnungen an Stelle des Substrathalters eingebaut werden, um die entsprechenden Werte zu bestimmen. Im folgenden soll kurz darauf eingegangen werden:

- ♦ Die Ionenstrahlparameter wurden mit einem Faraday-Becher bestimmt. Dazu wird über ein Blendensystem ein Ionenstrahl mit definiertem Querschnitt erzeugt, der auf eine kegelförmige Elektrode fällt. Zusätzlich wird über eine Suppressionselektrode, die auf -200 V gelegt ist, verhindert, daß Elektronen in den Becher eindringen. Mit Hilfe des Spannungsabfalles über einem hochohmigen Widerstand kann so der Ionenstrom bestimmt werden (für nähere Details siehe [Betz 1998]). Aus dem Beispiel in Abbildung 3.3 wird deutlich, daß der Ionenstrahl eine relativ breite Energieverteilung bei einer kleinen Divergenz aufweist.
- ♦ Die Depositionsrate ist sowohl von der Energiedichte auf dem Target, als auch von der Beschaffenheit der Targetoberfläche abhängig. Eine Energiemessung der Laserpulse erfolgt stets außerhalb der Kammer. Dadurch können Fehler auftreten, die unter anderem in der verminderten Transmission des Lasereintrittsfensters durch darauf deponierte Schichten zu suchen sind. Um diese Fehler zu minimieren wurde in regelmäßigen Intervallen das Fenster gesäubert.
- ♦ Eine direkte Bestimmung der Depositionsrate erfolgte mit Hilfe eines Schwingquarzes. Damit ist zum einen nur eine Messung bei Raumtemperatur möglich, zum anderen weisen die ermittelten Werte einen relativ hohen Fehler auf. Eine exaktere Bestimmung der effektiven Depositionsrate r erfolgt deshalb über die Messung der Schichtdicke (siehe Kapitel 3.3), aus der der Wert für r zurückgerechnet werden konnte.

3.2 Hochenergetische Elektronenbeugung (RHEED)

Eine Texturcharakterisierung, wie sie standardmäßig mit Hilfe der Röntgenbeugung durchgeführt wird, ist bei dünnen Schichten unterhalb 100 nm oft nicht mehr anwendbar. Gleichfalls liefert diese Methode nur integrale Aussagen über die gesamte Schicht, wodurch es sehr schwer möglich ist, Texturentwicklungsprozesse während des Wachstums zu verfolgen. Aus diesem Grund müssen andere Charakterisierungsmethoden zum Einsatz kommen. In den letzten Jahren hat sich insbesondere die hochenergetische Elektronenbeugung (**R**e**f**lection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction - RHEED) als wertvolles Hilfsmittel zur Struktur- und Texturcharakterisierung dünnster Schichten erwiesen. Im folgenden sollen nun einige Grundcharakteristika der Messung und Auswertung mit dieser Methode dargestellt werden.

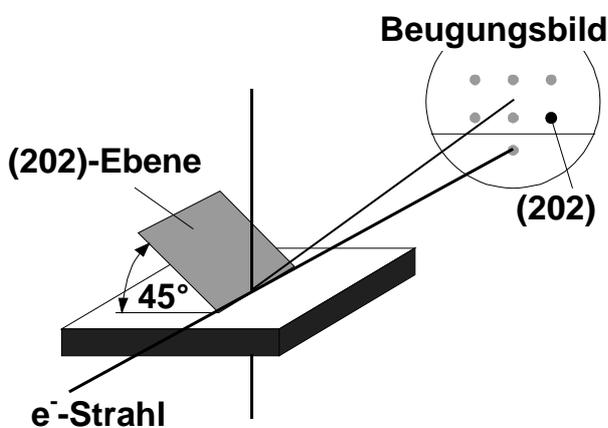


Abbildung 3.4: Prinzipskizze der RHEED-Charakterisierung

In Abbildung 3.4 ist der Grundaufbau der Beugungsanordnung skizziert. Ein Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 10 und 40 kV wird unter einem sehr flachen Winkel $\theta_0 < 5^\circ$ auf die Probenoberfläche fokussiert. Dieser Strahl wird in den Oberflächenbereichen der Schicht gebeugt, die entsprechenden Reflexe können auf der gegenüberliegenden Seite mit Hilfe eines Fluoreszenzschirmes sichtbar gemacht werden. Die Reflexe werden anschließend mit einer CCD-Kamera aufgenommen und für die Auswertung abgespeichert. Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Bestec ee30 RHEED-System zum Einsatz.

Typischerweise wurde ein 25 kV-Elektronenstrahl mit einem Strom von 50 – 100 μA unter einem Winkel θ_0 von $0,5 - 2^\circ$ verwendet. Die verwendete CCD-Kamera arbeitete mit einer Aufnahme Frequenz von 20 Hz. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, wurden jeweils 8 Bilder aufaddiert und das resultierende Bild anschließend abgespeichert.

Durch die soeben beschriebene Geometrie dringen die Elektronen bei der verwendeten Energie nur wenige Nanometer tief in das Material ein [Lagally 1985]. Dadurch steht mit RHEED ein oberflächensensitives Verfahren zur Verfügung. Grundsätzlich unterscheidet man in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit zwei Beugungsfälle, die mit Hilfe der Ewaldkonstruktion veranschaulicht werden können:

- ◆ *Beugung an glatten Oberflächen: RHEED-Reflexe*

An ideal glatten, zweidimensionalen Oberflächen findet die Beugung praktisch nur in der obersten Monolage statt. Das reziproke Gitter entartet deshalb zu einer Anordnung von Linien, die senkrecht zur Substratoberfläche stehen. In Abbildung 3.5a ist die Ewaldkonstruktion für den Fall einer hochsymmetrischen Richtung gegeben, die Reflexe sind dabei auf konzentrischen Lauekreisen angeordnet (Abbildung 3.5b). Ein Beispiel ist in Abbildung 3.5c dargestellt, das die

Beugung an der $\{001\}$ -Oberfläche eines MgO-Einkristalles zeigt, wobei der Elektronenstrahl annähernd parallel zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung einfällt.

♦ *Beugung an rauhen Oberflächen: Transmissionsreflexe*

Der andere Extremfall tritt dann auf, wenn der Elektronenstrahl kleine Inseln oder andere Rauigkeiten auf der Oberfläche durchstrahlt. Dabei entstehen Beugungsbilder, die mit denen im Transmissionselektronenmikroskop zu vergleichen sind. Auf Grund der geringen Größe dieser Objekte stellen sie im reziproken Raum keine Punkte, sondern kleine Kugeln (für den Fall räumlich isotroper Inseln oder Rauigkeiten) mit nicht zu vernachlässigender Ausdehnung dar. Die Schnittfläche der Ewaldkugel mit diesen Gitterkugeln entspricht dann der Intensität der Reflexe. In Abbildung 3.6 ist wieder ein entsprechendes Beispiel dargestellt.

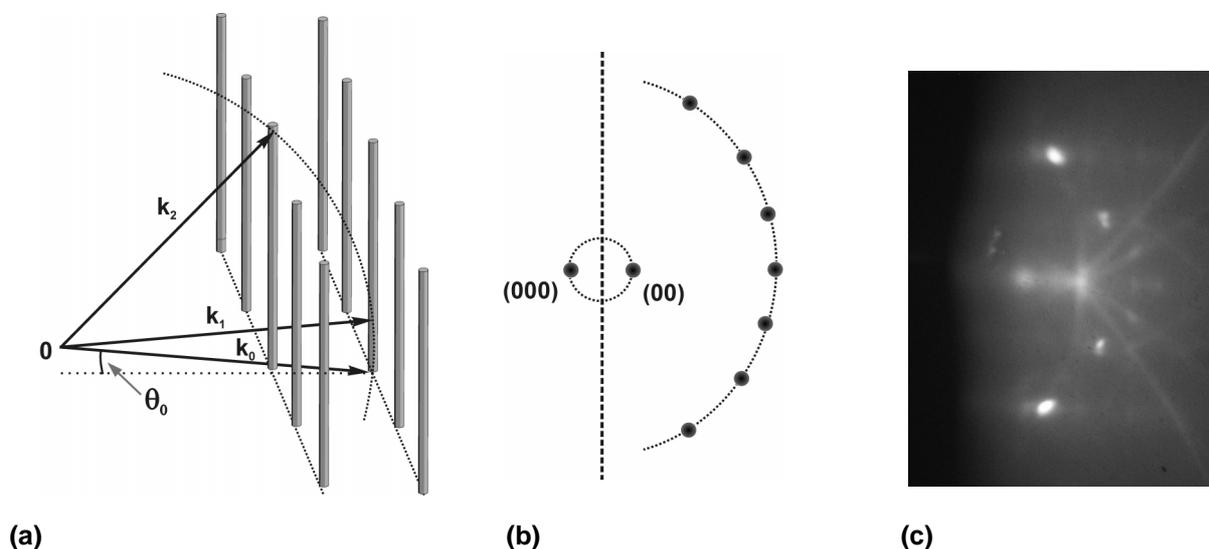


Abbildung 3.5: *Beugungsbedingungen für RHEED an einer glatten Einkristalloberfläche: (a) Ewaldkonstruktion; (b) schematische Darstellung des Beugungsbildes auf dem Fluoreszenzschirm; (c) RHEED-Aufnahme einer $\{001\}$ MgO-Einkristalloberfläche in eine $\langle 100 \rangle$ -Richtung*

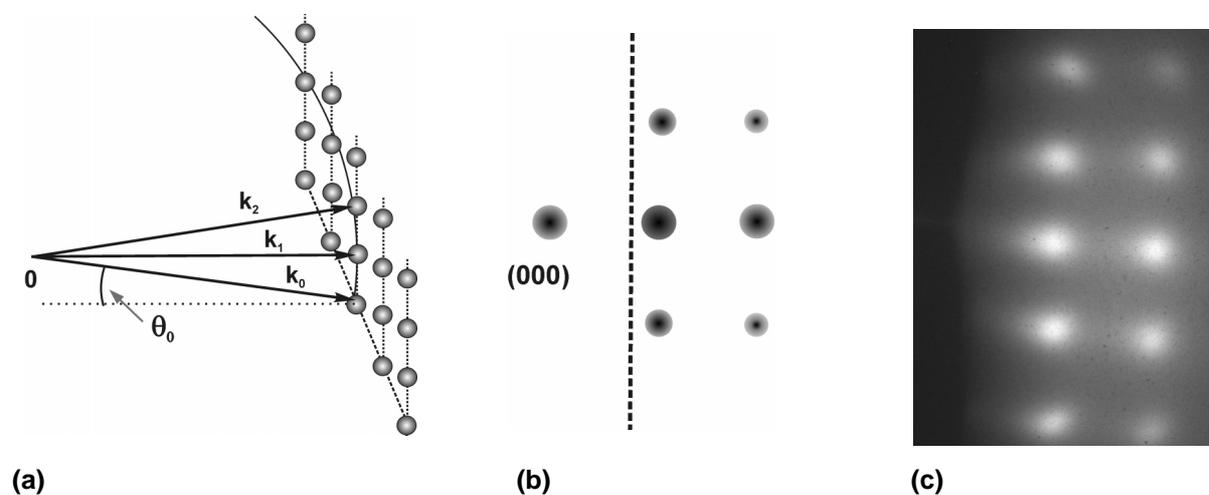


Abbildung 3.6: *Beugungsbedingungen für Transmissionsbeugung an einer rauhen Oberfläche: (a) Ewaldkonstruktion; (b) schematische Darstellung des Beugungsbildes auf dem Fluoreszenzschirm; (c) RHEED-Aufnahme eines $\{001\}$ MgO-Filmes in eine $\langle 100 \rangle$ -Richtung*

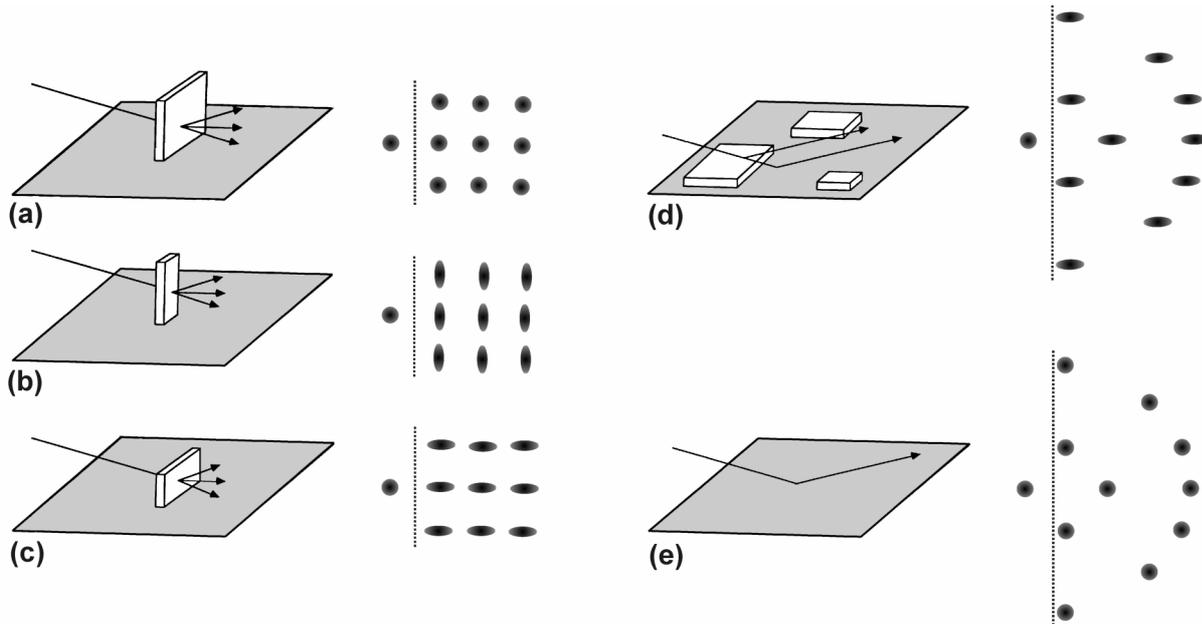


Abbildung 3.7: Veränderung der Reflexe entsprechend der Oberflächenstruktur [Lagally et al. 1988]

Die beiden diskutierten Beugungsbedingungen stellen Idealfälle dar. In der Realität werden oft weder ideale Oberflächen beobachtet, noch sind isotrope Inseln oder Rauigkeiten prägend für die Oberflächenstruktur. Die Realstruktur spiegelt sich vielmehr in Form und Intensität der RHEED-Reflexe wieder. Dies soll zunächst anhand der Abbildung 3.7 näher diskutiert werden [Lagally et al. 1988]. Ausgehend vom Fall der Beugung an rauen Oberflächen (a), führt die Veränderung der Inselmorphologie zu einer ellipsoiden Entartung der Gitterkugeln und damit zu einer elliptischen Verschmierung der Reflexe (b, c). Bei immer flacher werdenden, ausgedehnten Objekten (c) führt dies schließlich zu den sogenannten „streaks“, zu Linien, die senkrecht zur Schattenkante auftreten. Ist schließlich auf der Oberfläche nur noch ein System von atomaren Stufen zu beobachten, verändern sich die Streaks in der Art und Weise, daß elliptisch verschmierte Reflexe zu beobachten sind, die nun auf den Lauekreisen angeordnet sind (d). Bei glatten Oberflächen sind dann die schon besprochenen RHEED-Reflexe sichtbar (e).

Ausgehend von diesen qualitativen Betrachtungen wird deutlich, daß RHEED-Beugungsbilder von polykristallinen Schichten eine Reihe von Informationen über die Struktur und Textur der Oberfläche enthalten. Erst in den letzten Jahren wurden einige Ansätze vorgestellt, diese Informationen auch quantitativ auszuwerten [Andrieu und Frécharde 1996, Betz et al. 1997, Litvinov et al. 1999, Brewer 2000]. Im folgenden sollen anhand der RHEED-Aufnahme einer biaxial texturierten MgO-Schicht (Abbildung 3.8) die einzelnen Einflußfaktoren diskutiert werden, eine quantitative Beschreibung würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen:

- die Reflexbreite parallel zur Schattenkante ist umgekehrt proportional zu Korngröße L
- die Reflexbreite senkrecht zur Schattenkante ist umgekehrt proportional zur effektiven Eindringtiefe der Elektronen h und damit ein Maß für die Oberflächenrauigkeit der Schicht

- die Reflexbreite tangential an einen Großkreis um den durchgehenden Strahl (0 0 0) ist direkt proportional zur *out-of-plane* Orientierungsverteilung $\Delta\omega_x$ um die Einfallrichtung des Elektronenstrahles
- die relativen Intensitäten I_{rel} der Reflexe sind umgekehrt proportional zur *in-plane* Orientierungsverteilung $\Delta\varphi$; mit Hilfe eines Algorithmus, wie er bei Betz et al. [1997] beschrieben ist, kann dieser Wert aus der Intensitätsverteilung der äußeren Reflexe bei Drehung um die Substratnormale ermittelt werden, allerdings ist zu beachten, daß eine zusätzliche Korngrößenabhängigkeit bei Korngrößen unter 30 nm besteht [Brewer et al. 2001a].

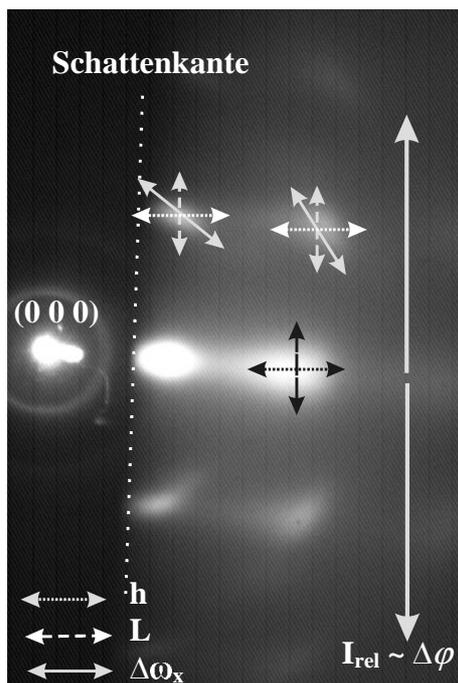


Abbildung 3.8: Charakteristische Abhängigkeiten der RHEED-Reflexe von: Korngröße L , Eindringtiefe der Elektronen h , *out-of-plane* Orientierungsverteilung $\Delta\omega_x$ und *in-plane* Orientierungsverteilung $\Delta\varphi$ [nach Brewer 2000]

Aus der Abbildung ist auch ersichtlich, daß sich einzelne Einflüsse überlagern, so daß eine quantitative Auswertung der Reflexe hinreichend kompliziert ist. Zusätzlich sind dabei noch innere Spannungen und Aufladungseffekte zu berücksichtigen. Letztere entstehen durch die nicht leitfähige Oxidschicht und verschmieren die Reflexe zusätzlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die RHEED-Aufnahmen vor allem hinsichtlich ihrer Reflexpositionen ausgewertet. Dazu stand ein Computerprogramm zur Verfügung, das auf der kinematischen Elektronenbeugungstheorie beruht [Fähler 1998]. Dabei wird ein Strukturvorschlag eingegeben, anhand dessen für eine gegebene Orientierung die Reflexe berechnet werden können. Durch Anpassen der einzelnen freien Parameter kann nun das berechnete mit dem gemessenen Pattern in Übereinstimmung gebracht werden (für ein Beispiel siehe Abbildung 5.4a). Mit Hilfe dieses Programmes ist es möglich, in erster Näherung die Reflexpositionen gut wiederzugeben, Reflexintensitäten können dagegen nicht ausgewertet werden. Anhand der oben dargestellten Abhängigkeiten sind jedoch qualitative Aussagen zur Texturentwicklung möglich. Dazu wird unter anderem die Reflexveränderung entlang bestimmter Linien oder Großkreise in den RHEED-Aufnahmen beobachtet. Ein Beispiel für die Änderung der *out-of-plane* Orientierung mit wachsender Schichtdicke findet sich in Abbildung 5.8.

3.3 Röntgenbeugung

Nach Abschluß der Deposition wurden die Schichten mit Standardröntgenmethoden charakterisiert. Dazu können über die bekannte Bragg-Beziehung

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

bei bekannter Wellenlänge λ der verwendeten monochromatischen Röntgenstrahlung und mit Hilfe des Winkels 2θ zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl für einen beobachteten Reflex die entsprechenden Netzebenenabstände d ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Röntgenbeugungsmethoden angewendet:

- *θ - 2θ -Scan*

Mit Hilfe eines Standard-Pulverdiffraktometers (Co- K_{α} -Strahlung) in Bragg-Brentano-Geometrie wurden die Vorzugsorientierungen parallel zur Substratnormalen bestimmt. Damit ist es möglich, die Gitterabstände in Normalenrichtung genau zu bestimmen. Für die Diskussion der Ergebnisse ist zu beachten, daß die Intensität der einzelnen Reflexe von den Struktur- und Formfaktoren des Kristallgitters abhängig ist. Zum einen treten einige Reflexe auf Grund der Auslöschungsregeln nicht auf (z.B. (100)-Reflex beim MgO). Zum anderen beträgt die Beugungsintensität einer (111)-Ebene im MgO-Kristall nur 5 % der Intensität einer (200)-Ebene. Dies muß bei der Interpretation von Peakhöhen berücksichtigt werden.

- *Vierkreisdiffraktometer*

Mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden Texturmessungen durchgeführt und anschließend die Ergebnisse in einer stereographischen Projektion als Polfiguren dargestellt und ausgewertet. Als Standardverfahren wurde die Messung in Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Um bessere Reflexintensitäten zu erhalten, wurde meist mit einer Co-Röhre ohne Monochromator gearbeitet. Allerdings traten dadurch zusätzliche Reflexe des Si-Einkristallsubstrat in der Polfigur auf, die nachträglich korrigiert wurden. Eine Verbesserung der Intensität wurde durch die Messung von Polfiguren unter streifendem Einfall erreicht [Jolly et al. 1996]. Dazu wurde in Abhängigkeit von der Reflexposition ein Einfallswinkel zwischen 3° und 5° verwendet. Für dieses Verfahren ist eine exakte Justage notwendig, da kleine Verkippungen zwischen der Oberflächennormalen der Schicht und der φ -Achse zu großen Intensitätsschwankungen auf einem φ -Kreis führen können.

Allgemein konnten aussagekräftige Texturinformationen nur für dickere Schichten gewonnen werden. Im Resultat der *in-situ* RHEED-Untersuchungen wurde deutlich, daß während des Wachstums in Schichtdicken unterhalb 200 nm starke Texturänderungsprozesse stattfinden. Diese können von einer globalen Meßmethode, wie der Röntgenbeugung, nicht erfaßt werden, da in diesem Fall die Texturinformation über große Volumenbereiche gemittelt wird.

3.4 Schichtdickenmessung

Wie in Kapitel 3.1 schon diskutiert wurde, ist die Messung der Depositionsrate mit Hilfe eines Schwingquartzes mit großen Fehlern behaftet. Eine genauere Bestimmung ist über die Ermittlung der Schichtdicke möglich, aus der dann eine effektive Depositionsrate r rückgerechnet werden kann. Für die Schichtdickenbestimmung kamen zwei Methoden zum Einsatz:

- *Schichtdickenmessung an einer Stufe*

Bei dieser Methode wird während der Deposition ein Teil der Probe abgedeckt und damit nicht beschichtet. Anschließend wird die so entstandene Stufe mit einem α -stepper ausgemessen. Die Funktionsweise ist dabei ähnlich der eines Atomkraftmikroskops (siehe Kapitel 3.5). Mit dieser Vorgehensweise kann zusätzlich die Homogenität der Schichtdicke entlang der Stufe kontrolliert werden. Nachteilig ist, daß dieses Verfahren speziell präparierte Proben benötigt und es dadurch zur Kollision mit der RHEED-Charakterisierung kommt.

- *Schichtdickenbestimmung am Ellipsometer*

In diesem Verfahren wird die Messung optischer Konstanten für die Ermittlung der Schichtdicke ausgenutzt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Das einfallende Licht wird zunächst mit einem Polarisator linear polarisiert und trifft auf die Probenoberfläche. Durch Brechungs-, Absorptions- und Reflexionsprozesse wird dieses Licht in seinem Polarisationszustand geändert. Dies kann mit einem rotierenden Analysator in Abhängigkeit von der Wellenlänge detektiert und aufgezeichnet werden. Für eine höhere Genauigkeit kann diese Messung unter mehreren Einfallswinkeln durchgeführt werden.

Aus den so gemessenen Spektren können mit Hilfe eines umfangreichen mathematischen Formalismus sowohl die optische Konstanten als auch die Schichtdicke ermittelt werden [Azzam und Bashara 1987]. In der Praxis erfolgt die Auswertung über die Simulation der Spektren. Dazu wird ein Schichtpaket konstruiert, das aus übereinanderliegenden Multilagern mit glatten Grenzflächen besteht. In den einzelnen Lagen können sowohl die Schichtdicke als auch verschiedene optische Konstanten als freie Parameter fungieren. Diese werden so durch eine Fitprozedur angepaßt, daß die Differenz zwischen gemessenen und simulierten Spektren minimal wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gute Ergebnisse mit folgendem Schichtaufbau erzielt: Si-Substrat / SiO_2 / Si_3N_4 / MgO / Oberflächenrauigkeit (entspricht Schicht mit 50 % MgO und 50 % Luft). Als optische Konstanten der Substratbestandteile wurden die Literaturwerte der einzelnen Materialien verwendet. Für die MgO-Schicht wurden sowohl die Literaturwerte als auch ein numerisches Modell mit freien optischen Konstanten gewählt. Beide Modelle führten (unter Verwendung einer Oberflächenrauigkeit) fast immer zu guten Ergebnissen, wobei die Schichtdicken um ca. 5% variieren. Vergleiche mit Ergebnissen aus der Messung an einer Stufe bestätigten die

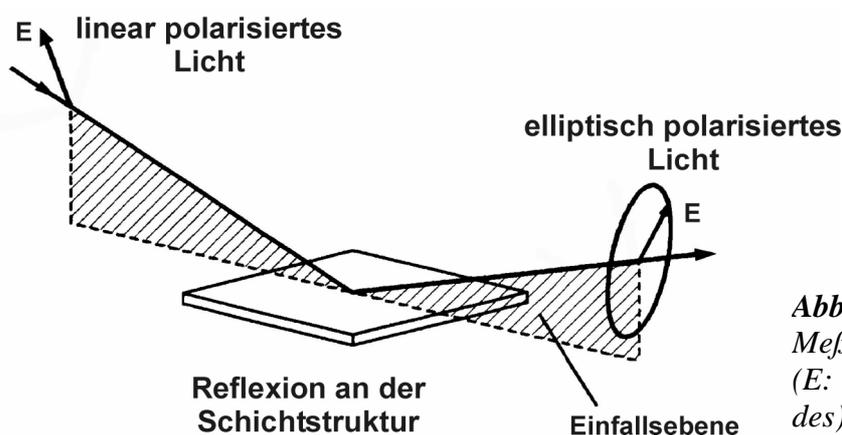


Abbildung 3.9:
Meßprinzip eines Ellipsometers
(E: Vektor des elektrischen Feldes)

so ermittelten Schichtdicken. Die Genauigkeit dieser Methode ist außerdem dadurch begrenzt, daß durch die Größe des Beleuchtungsflecks über einen großen Teil der Probenoberfläche gemittelt wird. Aus diesem Grund können durch vorhandene Schichtinhomogenitäten zusätzliche Fehler auftreten.

3.5 Mikrostrukturuntersuchungen

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden mehrere Standardmethoden verwendet, die im folgenden kurz angesprochen werden:

- *Atomkraftmikroskopie (AFM)*

Beim AFM wird ein Probenbereich mit Hilfe einer feinen Spitze abgerastert und die Oberflächentopographie hinsichtlich der Rauigkeiten und Korngrößen erfaßt. Die Messungen wurden an einem Nanoscope[®] III der Fa. Digital Instruments fast ausschließlich im sog. „*tapping mode*“ durchgeführt. Der Cantilever und die Spitze schwingen dabei mit ihrer charakteristischen Resonanzfrequenz. Kommt die Spitze in die Nähe der Oberfläche, wird durch die wirkenden Kräfte diese Frequenz geändert. Diese Änderung liefert das eigentliche Meßsignal, das aufgezeichnet und ausgewertet wird. Dieser Scanmodus hat sich im Gegensatz zum oft verwendeten „*contact mode*“ (hier dienen die Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche direkt als Meßsignal) als weniger empfindlich gegenüber Adsorbatschichten auf der MgO-Oberfläche erwiesen. Als Rauigkeitswert für die Oberfläche wird im folgenden immer der rms-Wert angegeben, der wie folgt definiert ist:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (3.2)$$

wobei Z_i die gemessenen Höhenwerte, \bar{Z} deren Mittelwert und N die Anzahl der Meßpunkte im Meßgebiet ist.

- *Rasterelektronenmikroskopie (REM)*

Im REM sind sowohl Oberflächen als auch Bruchflächen von ausgewählten Schichten hinsichtlich ihrer Struktur untersucht worden. Dafür stand ein DSM 962 der Fa. Carl Zeiss zur Verfügung. Um Aufladungen zu vermeiden, wurden die Proben mit einer ca. 2 nm dicken Goldschicht bedampft. Oberflächenaufnahmen zeigten homogene Schichten mit geringen Kontrastunterschieden. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Tröpfchenbildung bei der Laserdeposition von MgO nur eine untergeordnete Rolle spielt (vgl. Abbildung 6.6a). Aufnahmen von Bruchkanten lieferten vor allem zusätzliche Informationen zum Wachstumsmodus im Depositionsprozeß.

4 Grundcharakteristika von MgO

In Rahmen dieses Kapitels sollen die Eigenschaften des Magnesiumoxides zusammengestellt werden, die für das Verständnis der Teilprozesse bei der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition wichtig sind. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Wachstum von MgO-Dünnschichten ohne Ionenstrahlunterstützung präsentiert, die Grundlage für die folgenden IBALD-Experimente sind.

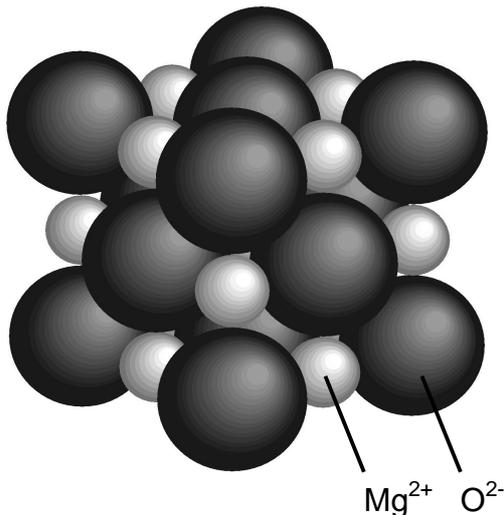


Abbildung 4.1:
Kristallstruktur von MgO

1000°C mit $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ bestimmt [Landolt-Börnstein 1975]. Ein weiteres Charakteristikum ist sein hygroskopisches Verhalten, so daß Einkristalle oder deponierte Schichten immer unter Feuchtigkeitsabschluß gelagert werden müssen.

MgO weist im Einzelmolekül eine Bindungsenergie von ca. 10 eV bei einer Bindungslänge von 0,176 nm auf, so daß sich bei der Verdampfung schon in der Gasphase Moleküle aus den Einzelelementen bilden [Yadavalli et al. 1990]. In der festen Phase kristallisiert MgO in der NaCl-Struktur (Abbildung 4.1) mit einer Gitterkonstanten a_0 von 0,421 nm (bei 25°C). Die Struktur besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern für die Magnesium- und die Sauerstoffionen, die gegeneinander um $a_0/2$ in $\langle 100 \rangle$ -Richtung verschoben sind. Die Bindungen haben einen stark ionischen Charakter, was sich auch in der Schmelztemperatur von ca. 2800°C widerspiegelt. Die Dichte eines MgO-Kristalls beträgt 3,576 g/cm³, der thermische Ausdehnungskoeffizient wurde im Bereich von 20 bis

4.1 Wachstumseigenschaften von MgO

Schon lange ist bekannt, daß MgO bei der Abscheidung aus der Gasphase in Würfeln mit $\{100\}$ -Flächen kristallisiert [Moodie und Warble 1971]. Außerdem wurde gezeigt, daß MgO mittels eines CVD-Verfahrens homoepitaktisch auf $\{001\}$ MgO-Flächen wächst [Booth et al. 1975]. Yadavalli et al. [1990] gelang es mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE), schon bei einer Temperatur von 140 K ein homoepitaktisches Wachstum auf diesen Flächen zu erreichen. Zur Begründung dieser Beobachtungen wurden Parallelen zu Alkalihalogeniden herangezogen, die die gleiche Kristallstruktur aufweisen. Für diese Materialien wurde eine gute Beweglichkeit von Molekülen auf den ladungsneutralen $\{100\}$ -Flächen wie auch entlang von $\langle 100 \rangle$ -Stufen beobachtet. Diese führt dazu, daß die Moleküle zu Kanten in den genannten Stufen diffundieren und dort eingebaut werden (Abbildung 4.2a) [Yang und Flynn 1989]. Di Chiara et al. [1996] ermittelten in ihren Untersuchungen am MgO eine Bindungsenergie von $< 0,7$ eV auf den $\{100\}$ -Flächen und an den $\langle 100 \rangle$ -Stufen. Demgegenüber werden die Moleküle an den Kanten mit über

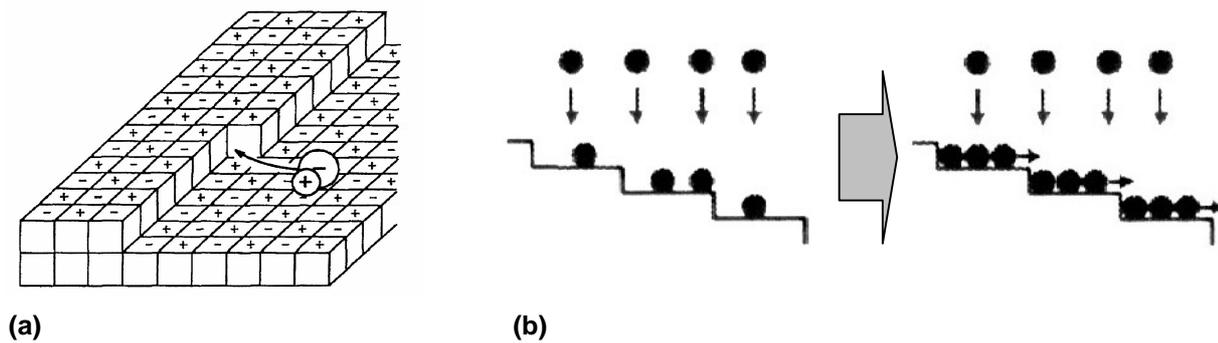


Abbildung 4.2: Homoepitaktisches Wachstum beim MgO: (a) Anlagerung eines Moleküls an eine Stufe; (b) step-flow Mechanismus

10 eV sehr stark gebunden. Chambers et al. [1994] beobachten in ihren MBE-Untersuchungen zum homoepitaktischen Wachstum von MgO mit steigender Temperatur einen Wechsel des Wachstumsmodus. Während bei 450°C ein Inselwachstum gefunden wurde, wird bei 750°C ein *step-flow* Mechanismus beobachtet, der zu sehr glatten Oberflächen führt. Im letzteren Fall diffundieren die Moleküle so lange auf der Oberfläche, bis sie an energetisch günstige Plätze gelangen (z.B. Kinken in Stufen), an denen sie fest eingebunden werden (Abbildung 4.2b). Deshalb ist es möglich, durch Deposition bei diesen Temperaturen die Qualität von MgO-Einkristallspaltflächen weiter zu verbessern. Aktuelle molekulardynamische Simulationen finden eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Wachstumsmodus [Kubo et al. 1997]. Während bei 300 K die Ausbildung von Inseln beobachtet wird, dominiert bei 1000 K das Lagenwachstum. Als Ursache wird die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für die Oberflächendiffusion eines MgO-Moleküls auf einer MgO {001}-Fläche angegeben. Dadurch können die Moleküle im Fall hoher Temperaturen zu energetisch günstigeren Plätzen wandern, was zu dem schon beschriebenen *step-flow* Mechanismus führt.

Neben dem homoepitaktischen Wachstum wurde auch die Texturentwicklung bei der Deposition auf amorphen Substraten intensiv untersucht. Aboelfotoh et al. [1977] deponierten MgO mittels Elektronenstrahlverdampfen auf amorphen Glassubstraten. Die RHEED-Pattern zeigten dabei im Temperaturbereich zwischen 25°C und 200°C eine regellose Keimbildung. Im Verlauf des Schichtwachstums entwickelte sich daraus eine leicht von der Substratnormale weggekippte $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur. Mit dem gleichen Depositionsverfahren hergestellte MgO-Schichten auf amorphem SiO₂ wurden von Lee et al. [1999] mittels Transmissionselektronenmikroskopie eingehender untersucht. Im Keimbildungsstadium wurden von ihnen sehr kleine Körner gefunden (6 nm bei 25°C, 17 nm bei 300°C), deren $\langle 111 \rangle$ -Richtungen mit einer großen Streubreite parallel zur Substratnormalen orientiert sind. Lediglich bei 300°C wurde zusätzlich eine schwache $\langle 100 \rangle$ -Ausrichtung der Körner beobachtet. Bei einer Schichtdicke zwischen 40 und 70 nm erfolgte eine abrupte Änderung der Korngröße, parallel dazu wurde eine bessere Ausrichtung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung bezüglich der Substratnormalen gefunden. Bauer [1998] berichtet beim Elektronenstrahlverdampfen mit hohen Depositionsraten gleichfalls von einer $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur im gesamten Temperaturbereich zwischen 25°C und 700°C. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen wurde bei der metallorganischen CVD auf geschmolzenem Quarz eine $\langle 100 \rangle$ -Textur bei Temperaturen oberhalb 600°C gefunden [Kwak et al. 1989].

4.2 Ionenbeschuß von MgO

In Verbindungen mit ionischem Charakter wie dem MgO sind, im Gegensatz zu Metallen, langreichweitige Couloumbkräfte in die Betrachtung der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen einzubeziehen. Diese resultieren aus dem Fakt, daß die Ladung der Atomrümpfe nicht mehr komplett durch die Elektronen abgeschirmt ist. Aus diesem Grund muß das einfache Modell unabhängiger nuklearer Stöße durch zusätzliche Terme ergänzt werden. Gerade bei niedrigen Ionenenergien sollte dadurch sowohl die nukleare Bremsung wie auch die Produktion von Gitterschäden deutlich erhöht werden. Allerdings konnte dies bisher beim Beschuß von ionischen Kristallen mit Edelgasionen nicht nachgewiesen werden. Als mögliche Ursache wird diskutiert, daß Edelgasionen bei niedrigen Energien sehr schnell neutralisiert werden [Biersack 1987b].

In Kapitel 2.2.3 wurden die durch die Ionen produzierten Gitterschäden diskutiert. Diese sind stark von den Bindungsverhältnissen in den einzelnen Materialien abhängig. So liegt die Schwellenenergie für die Erzeugung eines Gitterfehlers im MgO-Kristall bei ca. 55 eV, wobei sie bei den niedrigen Ionenenergien meist Resultat von Kernstößen sind [Perez und Thevenard 1987]. Allerdings behält MgO unter Ionenbeschuß seine kristalline Struktur bei, eine Amorphisierung, wie bei anderen Oxiden beobachtet, wurde nicht gefunden [Betz und Wehner 1983]. Gleichzeitig ist Magnesiumoxid unempfindlich gegenüber Schädigungen durch Elektronen. Diese sind erst bei Energien von mehreren hundert keV in der Lage, Gitterfehler zu erzeugen [Webb et al. 1993]. Wie schon in Kapitel 2.2.3 diskutiert wurde, ist die Sputterausbeute Y beim Ionenbeschuß von der Oberflächenbindungsenergie abhängig. Für MgO wird eine Bindungsenergie von ca. 13 eV für ein einzelnes Mg oder O-Atom in der {100}-Fläche angegeben, die Bindungsenergie eines MgO-Moleküls beträgt dagegen nur ca. 8 eV [Kelly 1987]. Allgemein wird eine wesentlich geringere Sputterausbeute als für reines Magnesium beobachtet, experimentell wurde $Y = 0,5 \dots 2$ für den Beschuß von MgO mit Ar-Ionen < 6 keV ermittelt. Außerdem wurde kein bevorzugtes Sputtern einer der beiden Elemente und damit keine Stöchiometrieänderung an der Oberfläche gefunden [Betz und Wehner 1984, Smentkowski 2000].

4.3 Ablationsprozeß von MgO

Entscheidenden Einfluß auf die Wachstumsprozesse bei der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition hat die Kinetik des Depositionsverfahrens (siehe Kapitel 2.1.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei ein MgO-Einkristalltarget mit einem KrF-Laser ($\lambda = 248$ nm) ablatiert. Die Absorption eines perfekten MgO-Einkristalls im sichtbaren wie im ultravioletten Bereich ist sehr gering. Deshalb müssen Gitterstörungen vorhanden sein, die eine Absorption der Energie ermöglichen und zur Ablation des Materials führen. Im MgO spielen insbesondere die F-Zentren (Sauerstoffleerstelle mit zwei Elektronen) und die F^+ -Zentren (Sauerstoffleerstelle mit einem Elektron) eine entscheidende Rolle (Abbildung 4.3). Diese zeigen eine starke Absorption bei der verwendeten Wellenlänge von 248 nm [Rosenblatt et al. 1989].

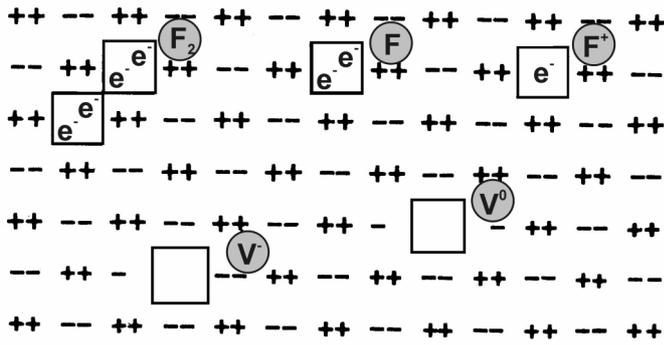


Abbildung 4.3: schematische Darstellung der Gitterfehler im MgO-Kristallgitter

Aus dieser Betrachtung wird deutlich, daß die Ablationsrate von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig ist. Die untere Ablationsschwelle wurde für polierte MgO-Einkristalltargets mit ca. 2 J/cm² bestimmt [Webb et al. 1993], während sie bei gesinterten MgO-Targets bei 0,7 J/cm² liegt [Lichtenwainer et al. 1993]. Die für die eigenen Versuche verwendeten Einkristalltargets wurden vor Verwendung aufgeraut, um gleich von Beginn an genügend Defekte und damit eine konstante Ablationscharakteristik zu erhalten.

In dem vom Target wegbeschleunigten Laserplasma sind neben neutralen Atomen, Molekülen und Molekülclustern sowohl positive als auch negative Ionen nachzuweisen [Webb et al. 1993]. Die Energieverteilung der positiven Ionen wurde für eine Energiedichte auf dem Target von 2 – 4 J/cm² und einen Druck von 10⁻⁵ mbar mit einem Maximum zwischen 50 und 100 eV bestimmt. Dabei treten jedoch viele Ionen unterschiedlicher Masse mit einer signifikant höheren Energie auf. In Abbildung 4.4 ist als Beispiel die Intensität von Ionen mit einer Energie von 150 eV bei einer Energiedichte von 3,3 J/cm² dargestellt.

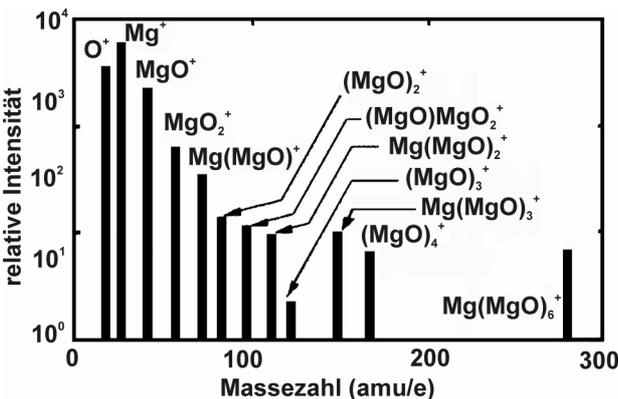


Abbildung 4.4: Verteilung positiver Ionen mit einer Energie von 150 eV bei der Ablation von MgO mit einer Energiedichte von 3,3 J/cm² [Webb et al. 1993]

Die Ablation von MgO mit einem KrF-Laser wurde von Webb et al. [1993] eingehender untersucht. Sie beobachteten, daß durch die ständigen Wärmezyklen beim Laserbeschuß Versetzungen in großer Zahl entstehen. Diese sind wiederum Quellen für die Bildung der schon angesprochenen F-Zentren. Mit Hilfe dieser Gitterfehler kann die UV-Strahlung des Lasers absorbiert werden, so daß die Oberfläche aufschmilzt und verdampft.

Die Energieverteilung ist allgemein stark druckabhängig. So ist es durch einen höheren Kammerdruck möglich, die Ionen abzubremesen. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Druckbereich von 6*10⁻⁴ mbar ist jedoch im Vergleich zu den vorgestellten Literaturwerten nur eine moderate Verschiebung der Energieverteilung zu niedrigeren Energien zu erwarten. Die in vielen Systemen für die Laserdeposition typischen Tröpfchen spielten in der Deposition von MgO-Schichten nur eine untergeordnete Rolle (vgl. Abbildung 6.6a).

4.4 Wachstum von MgO mittels Laserdeposition

Im letzten Teil dieses Kapitels sollen die Ergebnisse zum Wachstum laserdeponierter MgO-Schichten ohne Ionenstrahlunterstützung dargestellt werden. Sie bilden die Grundlage für die Untersuchungen zur Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von MgO, die im folgenden Kapitel präsentiert werden. Für eine ausführlichere Darstellung und Diskussion der Ergebnisse soll dabei auf Beyer [2000] verwiesen werden.

4.4.1 Wachstum auf amorphen Substraten

Bei der Deposition von Magnesiumoxid auf amorphem Siliziumnitrid (Si_3N_4) ist in den Schichten eine Temperaturabhängigkeit der Vorzugsorientierung zu beobachten. Wie aus Abbildung 4.5a ersichtlich ist, wachsen die Schichten unterhalb von 200°C mit einer $\langle 110 \rangle$ -Orientierung parallel zur Substratnormalen auf. Der breite Peak in den Röntgendiffraktogrammen weist dabei auf eine nanokristalline oder stark verspannte Struktur hin. Mit steigender Temperatur ändert sich die Vorzugsorientierung von der $\langle 110 \rangle$ zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Zusätzlich ist ein (111) -Peak zu sehen, der mit steigender Temperatur intensitätsstärker wird. Texturmessungen ergaben für alle untersuchten Proben Fasertexturen, wie sie exemplarisch in Abbildung 4.5b dargestellt sind. Eine Veränderung der Depositionsrate führte zu keiner qualitativen Änderung der beschriebenen Temperaturabhängigkeit. Es wird lediglich eine leichte Verschiebung der Temperaturbereiche beobachtet, in denen die einzelnen Vorzugsorientierungen stabil sind. Lediglich im Fall höherer Gasdrücke wird bei Raumtemperatur die $\langle 110 \rangle$ -Orientierung von der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung abgelöst. Für die Deposition auf amorphem SiO_2 wurde eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie für das Si_3N_4 gefunden.

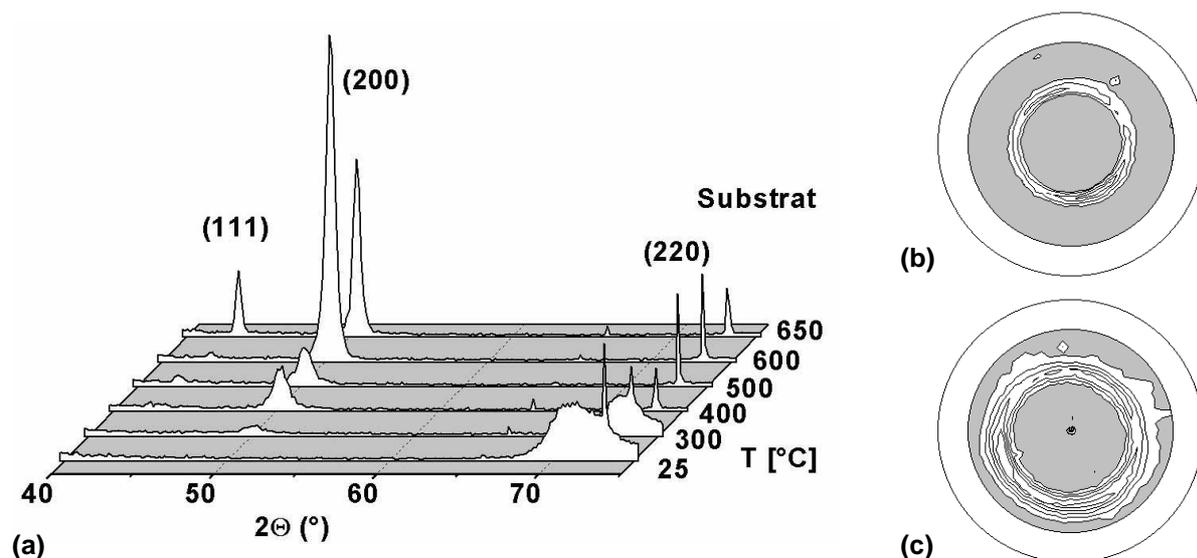


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Vorzugsorientierung von laserdeponierten MgO-Schichten ($r = 2,5 \text{ \AA/s}$): Röntgendiffraktogramme in θ - 2θ -Geometrie (a); (200) -Polfiguren einer MgO-Schicht, deponiert bei 25°C (b) und 650°C (c)

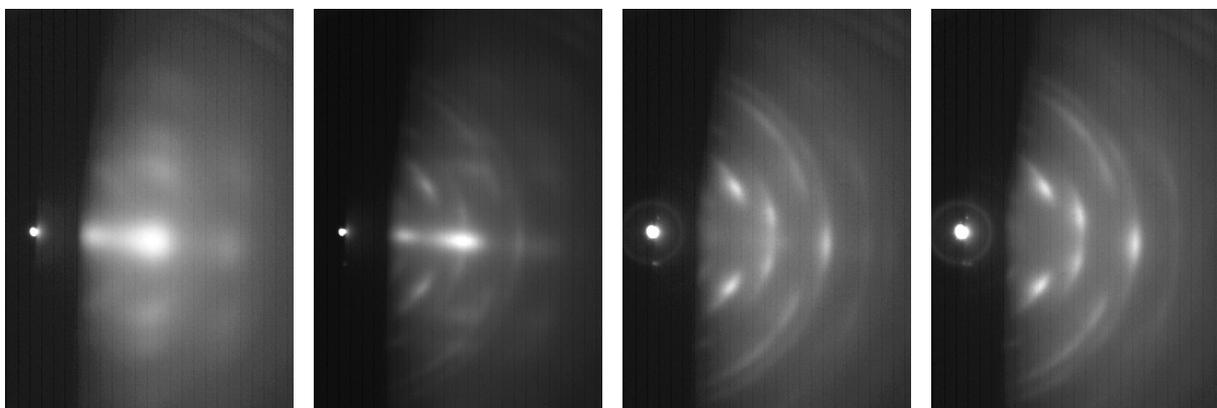
Die Textur- und Strukturentwicklung bei der Laserdeposition von MgO wurde eingehender mit RHEED und mit dem AFM untersucht. Dabei lassen sich zwei typische Temperaturbereiche unterscheiden:

- $T < 250^\circ\text{C}$

In der Keimbildungsphase zeigen die RHEED-Aufnahmen ein diffuses Bild, was auf eine amorphe oder nanokristalline Struktur hinweist. Mit wachsender Schichtdicke werden aber immer deutlicher Reflexe sichtbar, die einer $\langle 110 \rangle$ -Fasertextur zugeordnet werden konnten. Dies legt den Schluß nahe, daß die Textur bei niedrigen Temperaturen durch eine Wachstumsauslese entsteht.

- $T > 250^\circ\text{C}$

In diesem Bereich ist ein völlig anderes Bild zu beobachten. In der Keimbildung zeigt das RHEED-Pattern eine $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur, wobei die Reflexe unscharf sind. Dies weist wiederum auf eine kleine Korngröße oder auf einen hohen Anteil von eingebauten Gitterfehlern hin (Abbildung 4.6a). Mit wachsender Schichtdicke findet ein Texturwechsel statt. Dabei wird ab einer Schichtdicke von 20 nm die Oberflächentextur immer mehr von einer neuen Texturkomponente bestimmt (Abbildung 4.6b+c). Dabei handelt es sich um eine verkippte $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur, wobei die $\langle 111 \rangle$ -Richtung um $5\text{-}10^\circ$ gegenüber der Substratnormalen geneigt ist. Eine ähnliche Textur wurde in den Untersuchungen von Aboelfotoh et al. [1977] gefunden. Bei einer Schichtdicke von 100 nm ist im Oberflächenbereich keine $\langle 100 \rangle$ -Fasertexturkomponente mehr zu beobachten (Abbildung 4.6d). Bei weiterer Deposition wird der Übergang zu einer $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur ohne Verkipfung beobachtet. Allgemein werden mit steigender Temperatur die RHEED-Reflexe schärfer, was auf eine perfektere Struktur hinweist. Dies kann mit einer Beschleunigung der Diffusionsprozesse mit wachsender Temperatur erklärt werden, wie sie von Kubo et al. [1997] gefunden wurde. Gleichzeitig geht die Transformation von der $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur hin zur $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur schneller vonstatten. Diese Beobachtung stimmt mit der Temperaturabhängigkeit überein, die anhand der Röntgendiffraktogramme dargestellt wurde. Mögliche Ursache für diese Texturänderung mit wachsender Schichtdicke ist eine Minimierung der Gesamtenergie, wie sie



4.6: RHEED-Pattern einer wachsenden PLD-Schicht ($T = 500^\circ\text{C}$, $r = 1,5 \text{ \AA/s}$) bei einer Dicke von: (a) 5 nm, (b) 30 nm, (c) 60 nm, (d) 120 nm

auch beim TiN diskutiert wird ([Oh und Je 1993], vgl. Kapitel 2.1.3). Während in der Keimbildungsphase die $\langle 100 \rangle$ -Orientierung aufgrund der geringeren Oberflächenenergie bevorzugt wird, wird der Einfluß der Verzerrungsenergie mit wachsender Schichtdicke immer größer, so daß ein Texturübergang zur $\langle 111 \rangle$ -Orientierung stattfindet.

Die AFM-Aufnahmen einer Probenserie, die bei 500°C deponiert wurde, zeigen mit wachsender Schichtdicke sowohl eine zunehmende Rauigkeit (vgl. Abbildung 5.13) als auch eine wachsende Korngröße. Zusätzlich untersuchte Bruchkanten im REM zeigen im oberen Teil der Schicht eine deutlich kolumnare Struktur. Diese Fakten weisen zusätzlich auf eine Texturausbildung durch eine Wachstumsauslese hin.

4.4.2 Homoepitaktisches Wachstum auf $\{001\}$ MgO-Flächen

Neben dem Wachstum auf amorphen Substraten wurden die Bedingungen für ein homoepitaktisches Wachstum mit Hilfe der Laserdeposition eingehender untersucht [Beyer 2000]. Bei der verwendeten Depositionsrate r zwischen 2 und $2,5 \text{ \AA/s}$ wurde oberhalb 250°C ein homoepitaktisches Wachstum auf $\{001\}$ -Flächen eines MgO-Einkristalls beobachtet. Die gefundene Peakverschiebung des (200)-Reflexes zu größeren Gitterparametern wird mit wachsender Temperatur kleiner und ist bei einer Depositionstemperatur von 600°C ganz verschwunden (Abbildung 4.7). Diese Peakverschiebung bei niedrigeren Temperaturen weist auf den Einbau von Gitterfehlern und damit auf Spannungen in den Schichten hin. Unterhalb von 250°C konnte für das Anfangsstadium der Deposition ebenfalls die homoepitaktische Übernahme der $\langle 100 \rangle$ -Orientierung durch *in-situ* RHEED-Beobachtungen nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur findet jedoch ab einer Schichtdicke von 100 – 200 nm eine Texturänderung statt, die zur Ausbil-

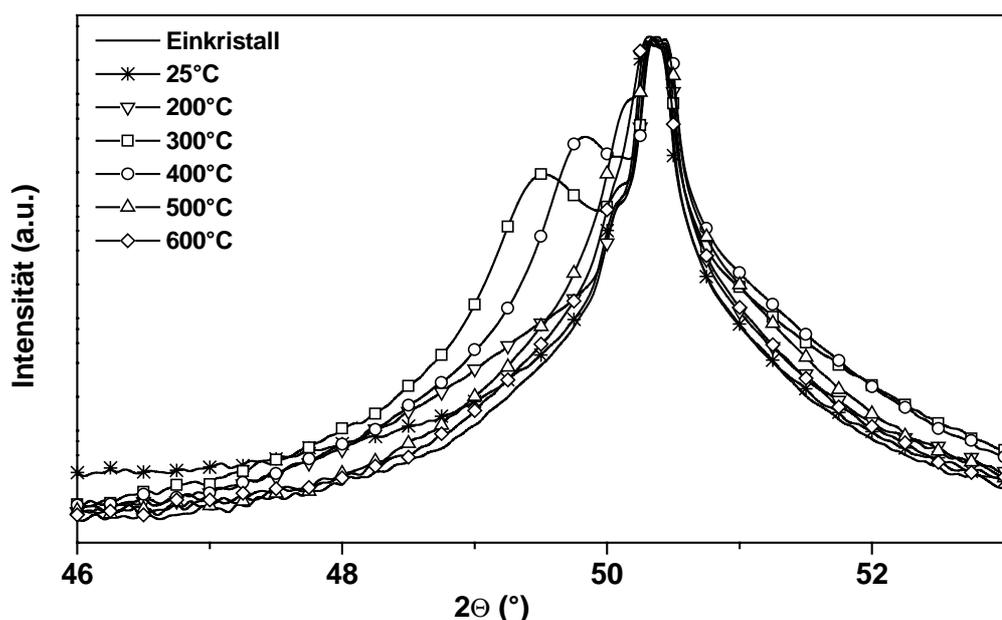


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des (200)-Peaks von MgO-Filmen, die auf $\{001\}$ -MgO-Einkristallflächen deponiert wurden ($r = 2,5 \text{ \AA/s}$)

ung einer $\langle 110 \rangle$ -Fasertextur führt, wie sie in diesem Temperaturbereich auch bei der Deposition auf amorphen Substraten gefunden wurde. Als Ursache wird ein spannungsinduzierter Texturwechsel angenommen. Mit sinkender Depositionsrate wird eine Verbesserung des homoepitaktischen Wachstums auch bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Dies weist darauf hin, daß Diffusionsprozesse an der Oberfläche eine entscheidende Rolle im Wachstumsprozeß spielen. Eine Verbesserung der Struktur kann zusätzlich durch ein nachträgliches Ausheilen von Gitterschäden bei höheren Temperaturen erreicht werden, wobei die beobachtete Peakverschiebung nur teilweise abgebaut werden kann.

RHEED- und AFM-Untersuchungen zeigen, daß sich mit wachsender Temperatur die Oberflächenstruktur ändert (Abbildung 4.8). Werden bei der Deposition bei 300°C mit RHEED deutliche Transmissionsreflexe beobachtet, ähnelt das Beugungsbild bei 600°C mehr dem Beugungsbild einer Einkristallfläche. Gleichzeitig weist die Oberflächentopographie bei verschiedenen Temperaturen deutliche Unterschiede auf. Ist bei 300°C noch eine deutliche Kornstruktur mit einer rms-Rauhigkeit von 1,3 nm sichtbar, werden bei 600°C sehr glatte Oberflächen (rms: 0,9 nm; Ausgangsfläche MgO-Einkristall: rms = 0,2 nm) beobachtet. Daraus kann auf einen Übergang von einem Inselwachstum zu einem *step-flow* kontrollierten Lagenwachstum analog zur Molekularstrahlepitaxie geschlossen werden [Chambers et al. 1994, Kubo et al. 1997]. Die Ursache für diesen Übergang ist in einer temperaturabhängigen Oberflächendiffusion zu suchen.

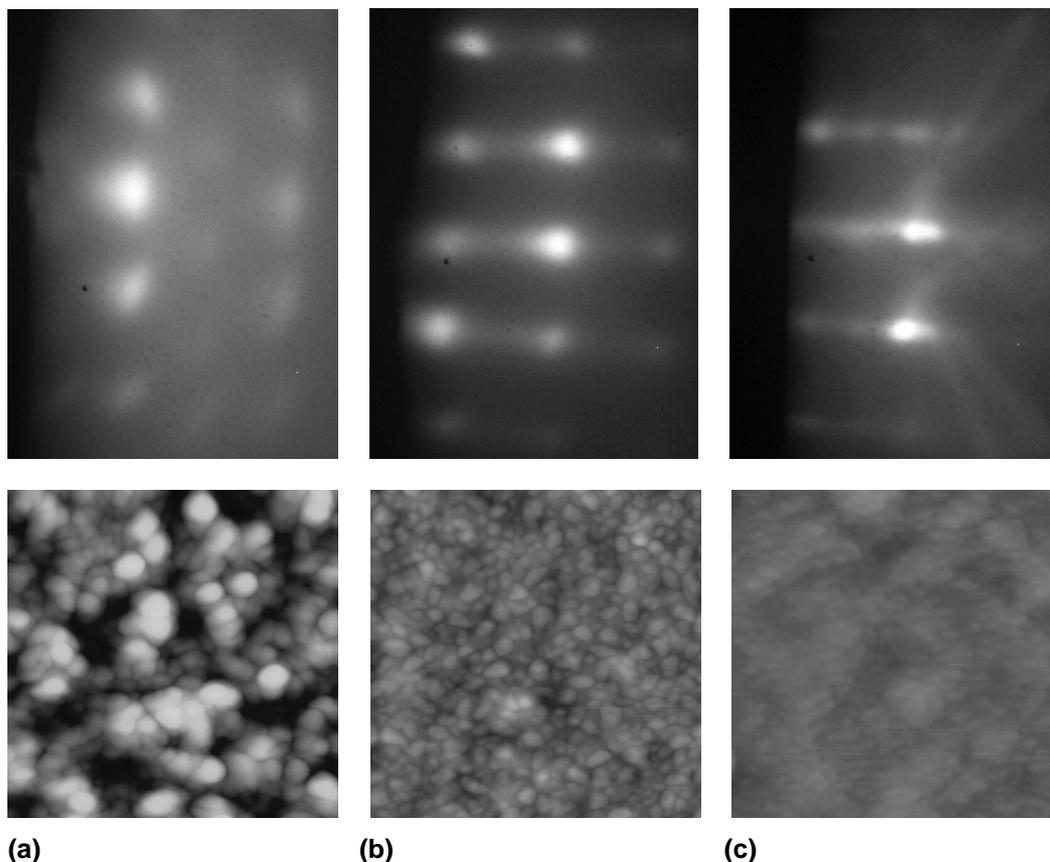


Abbildung 4.8: RHEED-Beugungsbilder (entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung) und AFM-Aufnahmen ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$, 50 nm Höhenauflösung) der Oberfläche von 750 nm dicken MgO-Filmen auf $\{001\}$ MgO-Einkristallflächen, abgeschieden bei einer Depositionstemperatur von: (a) 25°C; (b) 300°C; (c) 600°C

5 Ergebnisse der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von MgO

Die Struktur- und Texturentwicklung bei der ionenstrahlunterstützten Deposition wird von vielen Parametern beeinflusst. Diese können, wie für die Ionenquelle in Kapitel 3.1 beschrieben, zusätzlich voneinander abhängig sein. Um den Einfluß der einzelnen Parameter auf den Wachstumsprozeß besser charakterisieren zu können, wurde bei der Untersuchung meist nur einer von ihnen variiert. Eine zusätzliche Schwierigkeit besteht darin, daß die Texturbeschreibung auf Basis der RHEED-Aufnahmen mangels quantitativ auswertbarer Parameter oft nur qualitativ erfolgen kann. Im folgenden wird zunächst der Wachstumsprozeß bei der ionenstrahlunterstützten Deposition auf amorphen Substraten dargestellt. Anschließend werden ausgewählte Modellexperimente an MgO-Einkristallen diskutiert, die vor allem die Rolle des Ionenstrahls während der Deposition näher beleuchten sollen. Abgerundet werden die Betrachtungen durch die Simulation von Schädigungsprozessen, die durch die Ionen verursacht werden.

5.1 Wachstum auf amorphem Substrat

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der ionenstrahlunterstützten Abscheidung von MgO-Schichten auf amorphem Si_3N_4 . Während der Deposition erfolgte eine detaillierte *in-situ* RHEED-Charakterisierung. Als Substrat wurden $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Teilstücke eines einkristallinen Siliziumwafers verwendet, auf denen eine ca. 40 nm dicke Si_3N_4 -Schicht aufgebracht war. Die Oberfläche wies eine rms-Rauhigkeit von 0,2 nm auf. Sowohl mit Röntgenbeugung, als auch durch RHEED-Aufnahmen wurde die amorphe Struktur der Si_3N_4 -Schicht bestätigt.

Bei der Darstellung der Ergebnisse wird im folgenden zwischen zwei charakteristischen Bereichen unterschieden. Im Bereich der Keimbildung und Koaleszenz unterhalb einer Dicke von 10 nm wurde die gewünschte Würfelorientierung beobachtet. Im Gegensatz dazu wird die anschließende Wachstumsphase von einer Texturänderung bestimmt. Diese führt zu stabilen Endorientierungen, die mit wachsender Schichtdicke erhalten bleiben. Die gefundenen Texturkomponenten sind in Abbildung 5.1 sowohl schematisch als auch anhand einer indizierten RHEED-Aufnahme veranschaulicht. Die Ausrichtung der MgO-Kristallstruktur kann wie folgt beschrieben werden:

- Komponente **A**: $\langle 110 \rangle \parallel$ Substratnormale und $\langle 100 \rangle \parallel$ Ionenstrahl (Abbildung 5.1a)
- Komponente **B**: $\langle 111 \rangle \parallel$ Substratnormale und $\langle 100 \rangle \parallel$ Ionenstrahl (Abbildung 5.1b)
- Würfellage: $\langle 100 \rangle \parallel$ Substratnormale und $\langle 110 \rangle \parallel$ Ionenstrahl (Abbildung 5.1c)

Entsprechend dem bei der Deposition verwendeten Ioneneinfallswinkel α können Abweichungen bis zu 10° von den angegebenen Orientierungen auftreten, da die Winkel zwischen einzelnen Richtungen in der kubischen Kristallstruktur des MgO fest vorgegeben sind. Außerdem weisen diese Komponenten typische Intensitätsverteilungen um ihre Maxima auf, wie sie für die RHEED-Aufnahmen in Kapitel 3.2 schon diskutiert wurden.

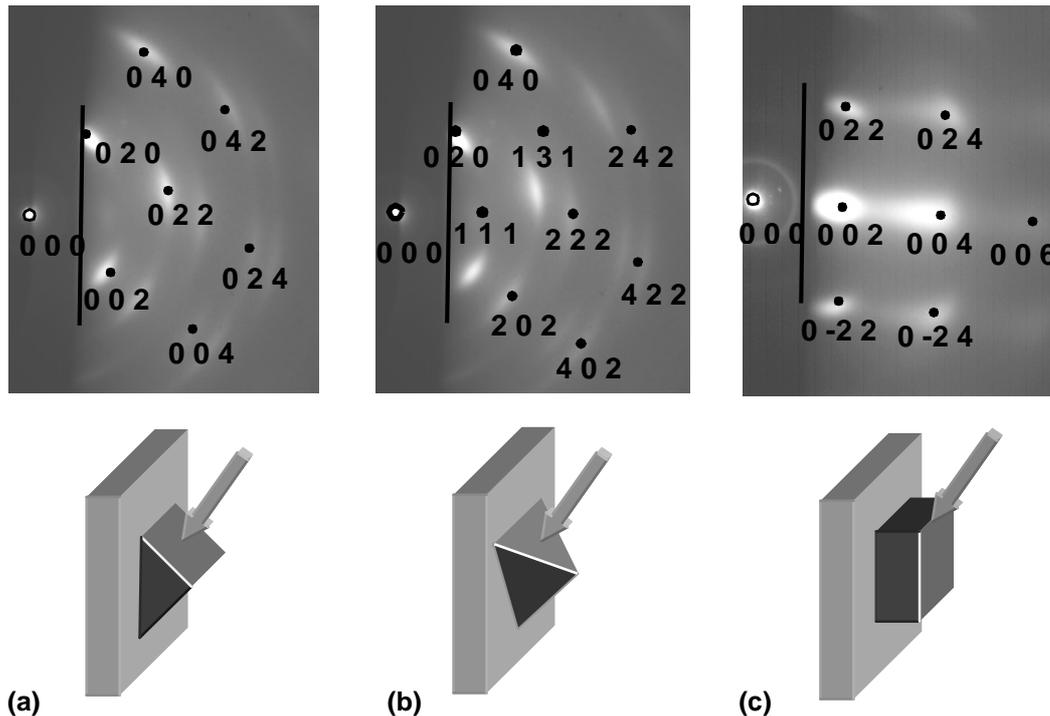


Abbildung 5.1: Haupttexturkomponenten in IBALD-MgO Filmen: (a) Komponente **A**, (b) Komponente **B**, (c) Würfellage; oben: indizierte RHEED-Aufnahme; unten: schematische Darstellung einer entsprechend orientierten kubischen Gitterzelle auf dem Substrat mit markierter Einfallsrichtung des Ionenstrahls

5.1.1 Einfluß der Substrattemperatur

In der Keimbildungsphase wurden biaxiale Texturen schon unterhalb einer Schichtdicke von 5 nm im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 25°C und 700°C beobachtet. In Abhängigkeit von der Temperatur traten jedoch unterschiedliche Orientierungen auf (Abbildung 5.2). Analog zu den Ergebnissen der Deposition ohne Ionenstrahlunterstützung kann zwischen zwei charakteristischen Bereichen unterschieden werden (vgl. Kapitel 4.4.1).

- $T < 250^{\circ}\text{C}$

In diesem Temperaturbereich wurde, im Gegensatz zu den Ergebnissen beim Ionenstrahlunterstützten Elektronenstrahlverdampfen [Wang et al. 1997], keine würfelorientierte Keimbildung beobachtet. Bei Raumtemperatur entstand vielmehr in einer Schichtdicke von wenigen Nanometern die Texturkomponente **B** (Abbildung 5.2a). Wird die Depositionstemperatur auf 200°C erhöht, wurde zusätzlich zu dieser Orientierung die Texturkomponente **A** gefunden. Bei den Komponenten gemeinsam ist die Ausrichtung der $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl. Im Vergleich zu den Experimenten ohne Ionenstrahlunterstützung, bei denen in diesem Schichtdickenbereich ein amorphes Wachstum beobachtet wurde, führt die Erhöhung der Diffusion durch den Energieeintrag der Ionen dazu, daß schon bei diesen Temperaturen eine kristalline Keimbildung stattfindet. Dabei werden Keime mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt. Mit wachsender Schichtdicke werden im IBALD-Prozeß lediglich schärfere RHEED-Reflexe der beiden Komponenten beobachtet, ihre Orientierung bleibt jedoch stabil. Dies kann

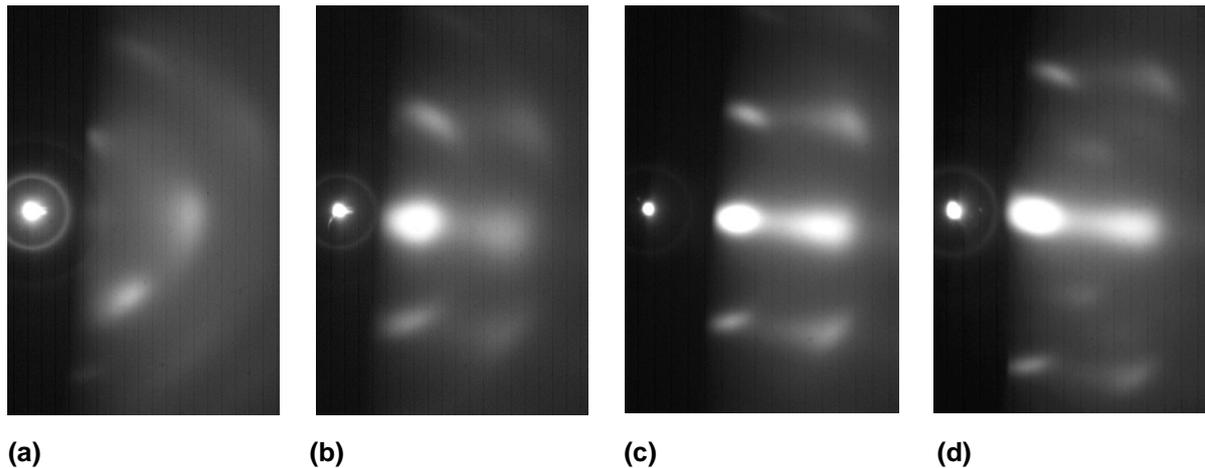


Abbildung 5.2: RHEED-Aufnahmen einer 5 nm dicken MgO-Keimschicht deponiert mit IBALD ($E = 800 \text{ eV}$, $\alpha = 55^\circ$) bei einer Temperatur von: (a) 25°C ; (b) 300°C ; (c) 500°C , Blick entlang $\langle 100 \rangle$ -Richtung; (d) 500°C , Blick entlang $\langle 110 \rangle$ -Richtung

mit einer wachsenden Korngröße und einer perfekteren Kristallstruktur begründet werden. Röntgenpolfiguren, die an dickeren Schichten gemessen wurden, zeigen eine *in-plane* FWHM von ca. 25° .

- $T > 250^\circ\text{C}$

Oberhalb einer definierten Schwellentemperatur wird die Würfellage in der Keimbildungsphase beobachtet. In einem Übergangsbereich deuten die halbkreisförmig verschmierten RHEED-Außenreflexe noch auf eine große Streuung der *out-of-plane* Orientierung hin (Abbildung 5.2b). Wird die Depositionstemperatur weiter erhöht, werden schärfere Reflexe beobachtet (Abbildung 5.2c+d). Diese Temperaturabhängigkeit kann auf thermisch aktivierte Diffusionsprozesse zurückgeführt werden, wie sie von Kubo et al. [1997] für das MgO diskutiert wurden. Mit ihrer Hilfe kann die Gitterstruktur bei höheren Temperaturen während des Wachstums Erholungsprozesse durchlaufen, die zu einer perfekteren Kristallstruktur mit größeren Körnern und damit zu schärferen RHEED-Reflexen führen. Detailliertere Untersuchungen der Keimbildung bei Temperaturen oberhalb von 400°C zeigen vor Ausbildung der Würfellage streakartige Reflexe, die unter Zugrundelegung der normalen MgO-Struktur nicht zugeordnet werden konnten (Abbildung 5.3). Möglicherweise handelt es sich dabei um Si-O-N oder Mg-Si-O-Verbindungen. Diese können auf Grund der kinetischen Energie der deponierten Atome und der Ionen durch Mischungsprozesse in der Grenzfläche entstehen. In diesem Punkt unterscheidet sich der IBALD-Keimbildungsprozeß gegenüber den Ergebnissen des (niederenergetischen) ionenstrahlunterstützten Elektronenstrahlverdampfens. Dort wird bei den ersten Nanometern eine regellose Textur beobachtet. Daraus entsteht die Würfellage, die bis zu einer Schichtdicke von 10 nm sowohl in ihrer *out-of-plane* als auch in ihrer *in-plane* Orientierung schärfer wird [Brewer et al. 2001b].

Die RHEED-Aufnahmen einer würfeltexturierten Keimschicht mit scharfen Reflexen wurden einer quantitativen Analyse unterzogen. Mit Hilfe der in Kapitel 3.2 angesprochenen Auswerte-

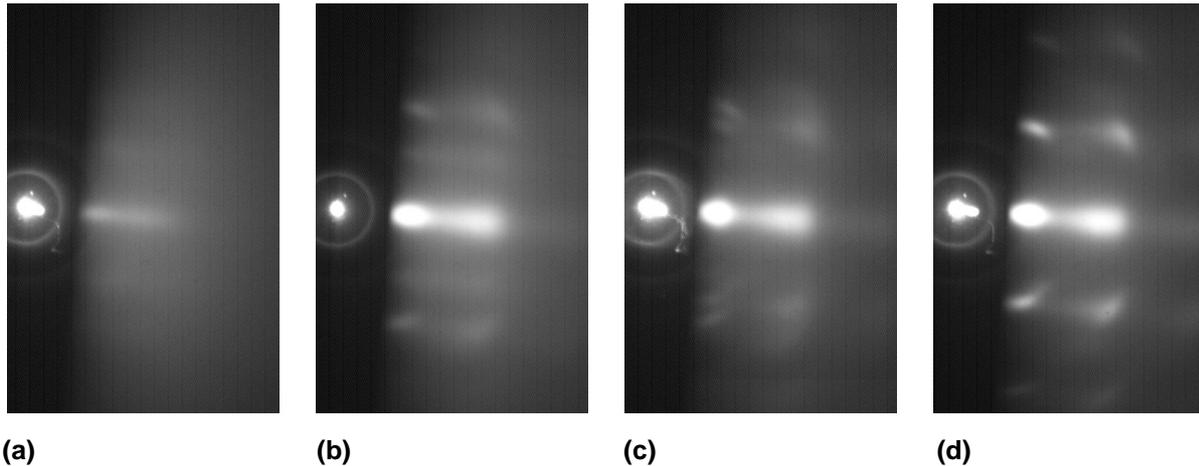


Abbildung 5.3: RHEED-Aufnahmen während der Keimbildung einer IBALD-MgO Schicht ($T = 600^\circ\text{C}$, $E = 800 \text{ eV}$, $\alpha = 45^\circ$) bei einer Schichtdicke von: (a) 1,6 nm; (b) 2,2 nm; (c) 3 nm; (d) 4 nm

software wurden aus den Reflexpositionen die Gitterparameter bestimmt. Die Filme zeigen dabei eine leicht vergrößerte Gitterkonstante (Abbildung 5.4a). Bei einer Temperatur von 500°C lag diese Gitterdehnung in der Größenordnung von 2 - 4% im Vergleich zu dem Literaturwert. Zusätzlich wurde eine Analyse der *in-plane* Orientierungsverteilung durchgeführt. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, ist die relative Intensität der Außenreflexe im Vergleich zu den zentralen (00 l)-Reflexen umgekehrt proportional zur *in-plane* Verteilung. Dies heißt, daß eine schärfere *in-plane* Orientierungsverteilung zu intensitätsstärkeren Außenreflexen führt, wobei gleichzeitig die Reflexintensität bei Drehung um die Substratnormale schneller abklingt. Im entgegengesetzten Grenzfall einer $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur würde sich die Intensität der Reflexe bei dieser Drehung nicht ändern. Um eine quantitative Analyse durchzuführen, wurde die deponierte IBALD-Schicht mit dem Winkel φ um die Substratnormale gedreht und in regelmäßigen Abständen das RHEED-Beugungsbild aufgenommen. Zur Auswertung wurde durch den (022) und den (0-22)-Reflex ein Schnitt gelegt, wie er in Abbildung 5.4b dargestellt ist. Entlang dieser Linie wurde die integrale Intensität der Reflexe bestimmt und auf die des zentralen (002)-Reflexes normiert. Das Ergebnis für den (022)-Reflex ist in Abbildung 5.4c dargestellt. Die so ermittelte FWHM von 21° stellt jedoch nur eine obere Abschätzung für die *in-plane* Verteilung dar. Wie in Kapitel 3.2 ausgeführt wurde, haben sowohl die Korngröße als auch die *out-of-plane* Orientierungsverteilung einen entscheidenden Einfluß auf die Intensität der ausgewerteten Reflexe, sie führen zu einer zusätzlichen Verbreiterung der φ -Verteilung [Betz et al. 1997, Brewer 2000]. Aus diesem Grund liegt der wahre Wert für die *in-plane* Verteilung bei einer FWHM $< 21^\circ$. Eine Möglichkeit, diesen Wert genauer zu bestimmen, besteht in der Messung unter streifendem Einfall mit Hilfe einer intensitätsstarken Röntgenquelle (Grazing Incidence Diffractometry – GID). Untersuchungen an Proben, die mit ionenstrahlunterstütztem Elektronenstrahlverdampfen hergestellt wurden, ergaben eine FWHM von 10° [Groves et al. 2001b].

Die Grenze zwischen den oben beschriebenen Temperaturbereichen ist zusätzlich von den anderen Depositionsparametern abhängig. Bei einem Ioneneinfallswinkel von $\alpha = 45^\circ$ wird die Ausbildung einer Würfellage in der Keimbildung schon bei einer Temperatur von 200°C beo-

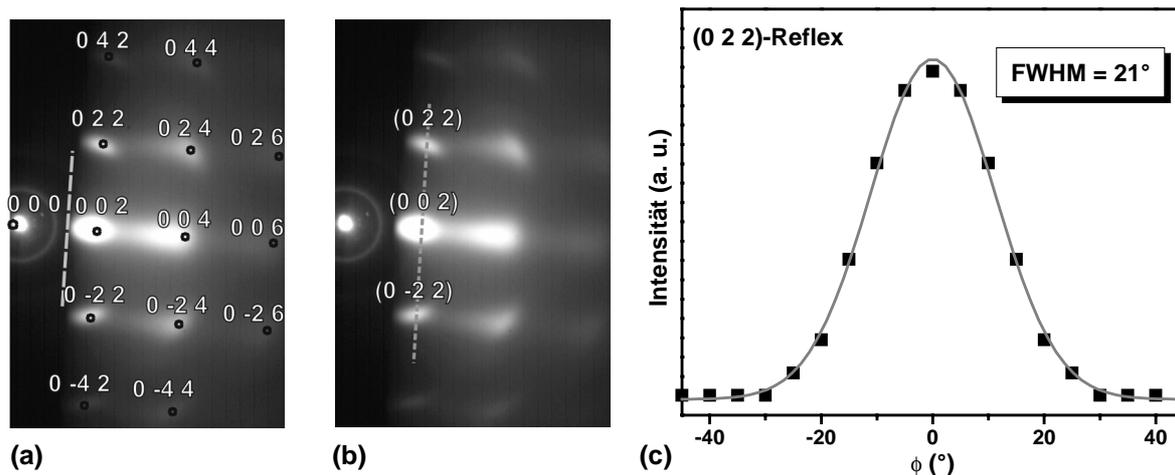


Abbildung 5.4: Analyse der RHEED-Aufnahmen einer würfeltexturierten IBALD-MgO Keimschicht ($T = 500^\circ\text{C}$, $E = 800\text{ eV}$, $r = 1,5\text{ \AA/s}$) mit einer Schichtdicke von 7 nm : (a) indizierte RHEED-Aufnahme (Blick in $\langle 100 \rangle$ -Richtung) für eine Gitterkonstante $a = 4,40\text{ \AA}$ bei $T = 500^\circ\text{C}$, (b) Schnitt durch die Reflexe für die in-plane Analyse, (c) Intensität des (022)-Reflexes in Abhängigkeit vom in-plane Winkel φ

bachtet. Dagegen verschiebt sich die Grenze bei anderen Einfallswinkeln zu höheren Temperaturen. Da bei $\alpha = 45^\circ$ der Ionenstrahl parallel zu einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegt, ist dieses Verhalten ein Hinweis darauf, daß das Channeling und damit verbundene Prozesse der Ionenstrahlschädigung eine wichtige Rolle im Keimbildungsprozeß spielen. Dies wird in Kapitel 5.2 ausführlicher diskutiert. Zunächst soll jedoch der Einfluß der anderen Depositionsparameter auf die Keimbildung und das Wachstum dargestellt werden. Die dabei beobachtete Texturänderung von der Würfeltextur zu anderen Texturkomponenten ist hauptsächlich von den Ionenstrahlparametern abhängig. Allgemein wird sich im folgenden auf den Stabilitätsbereich der Würfellage bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C beschränkt. Als Schwerpunkt für die Untersuchungen wurde eine Depositionstemperatur von 500°C gewählt, bei der scharfe RHEED-Reflexe auf eine gut ausgebildete Würfeltextur hinweisen.

5.1.2 Einfluß der Ionenstrahlparameter

In Kapitel 3.1 wurde ausgeführt, daß auf Grund der Bauart der Ionenquelle die einzelnen Parameter voneinander abhängig sind. Außerdem ist keine *in-situ* Bestimmung dieser Parameter während des Depositionsprozesses möglich. Die angegebenen Werte sind deshalb Näherungswerte, die in einer von der eigentlichen Deposition unabhängigen Ionenstrahlcharakterisierung gewonnen wurden. Neben dem Ioneneinfallswinkel α wird im folgenden der Einfluß der Ionenenergie E und der Ionenstromdichte j diskutiert. Dabei wird zunächst der Einfluß auf die Keimbildungsprozesse dargestellt, ehe anschließend die Auswirkungen der Parameter auf den weiteren Wachstumsprozeß charakterisiert werden.

▪ Keimbildung

Der Einfluß des Ioneneinfallswinkels α auf die Texturausbildung wurde im vorhergehenden Abschnitt kurz angesprochen. Bei $\alpha = 45^\circ$ wurde eine scharfe Würfeltextur ab einer Depositions-

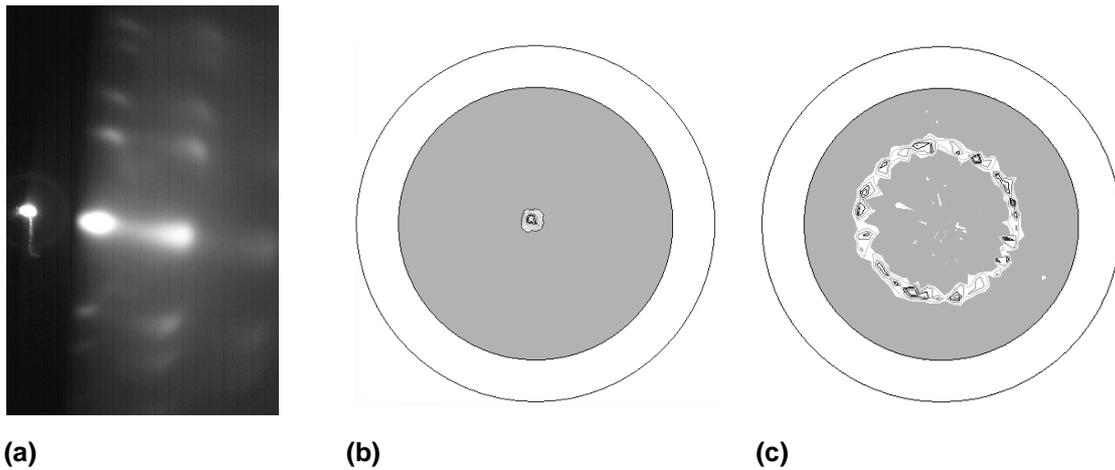


Abbildung 5.5: Charakterisierung einer 100 nm dicken MgO-Schicht, hergestellt mit IBALD bei einem Ioneneinfallswinkel $\alpha = 65^\circ$ ($T = 500^\circ\text{C}$, $E = 400 \text{ eV}$): (a) RHEED-Aufnahme; (b) (200)-Polfigur; (c) (220)-Polfigur

temperatur von 200°C gefunden. Wird ein kleinerer Winkel verwendet (d.h. $\alpha = 35^\circ$), tritt bei Ionenenergie von 800 eV ebenfalls eine deutliche Würfellage auf. Im Gegensatz dazu weisen die RHEED-Reflexe bei niedrigen Ionenenergien auf eine unscharfe Würfeltextur hin. Bei Erhöhung des Ioneneinfallswinkels auf $\alpha = 55^\circ$ wurden in vielen Fällen scharfe Würfellagen beobachtet. Lediglich unter Verwendung niedriger Ionenenergien traten Reflexe einer weiteren Orientierung auf. Allgemein ist eine verstärkte Temperaturabhängigkeit zu verzeichnen, erst oberhalb von 400°C wurden deutliche Würfelstrukturen mit einer kleinen Streuung um die *out-of-plane* Richtung gefunden. Setzt man den Ioneneinfallswinkel auf $\alpha = 65^\circ$, sind in den RHEED-Aufnahmen zusätzlich zur Würfellage weitere Reflexe zu beobachten. Bei niedrigen Ionenenergien bleibt dieses Bild bis zu einer Schichtdicke von 100 nm erhalten (Abbildung 5.5a). Dieser Fakt macht es möglich, mit Hilfe von Röntgertexturmessungen zu klären, ob es sich in diesem Fall um eine $\langle 001 \rangle$ -Fasertextur oder um zwei unabhängige Würfelorientierungen handelt, die um 45° um die Substratnormale verdreht sind. Die gemessenen Polfiguren (Abbildungen 5.5b+c) zeigen eine gute Ausrichtung der $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen. Bezüglich der *in-plane* Textur kann auf Grund der geringen Intensitätsunterschiede keine eindeutige Aussage getroffen werden. Jedoch deutet das Bild auf eine Fasertextur bzw. auf eine Vielzahl um die Substratnormale verdrehter Würfelorientierungen hin. Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß der ideale Ioneneinfallswinkel für die Ausbildung einer Würfeltextur bei $\alpha = 45^\circ$ liegt. Der Zusammenhang mit einer Channelrichtung in der MgO-Struktur wurde schon angesprochen und wird in Kapitel 5.2 noch eingehender diskutiert werden. Bei Abweichungen von $\pm 10^\circ$ von diesem idealen Winkel wird noch die Ausbildung einer scharfen Würfellage beobachtet, allerdings ist der Parameterbereich erheblich eingeschränkt. Dies erlaubt den Rückschluß, daß die für die Texturierung verantwortlichen Prozesse eine Abweichung von der Ioneneinfallrichtung in dieser Größenordnung tolerieren.

Es ist schon angeklungen, daß die Ionenenergie E im untersuchten Bereich zwischen 400 und 800 eV bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 45^\circ$ nur einen geringen Einfluß auf die Textur während der Keimbildung hat. Werden andere Ioneneinfallswinkel genutzt, ändert sich dieses Bild. Vor

allen bei niedriger Ionenenergie wird die Würfellage diffuser, größere Schwankungen in der *out-of-plane* Ausrichtung werden beobachtet. Zusätzlich können während des Keimbildungsstadiums andere Orientierungen entstehen. Ein allgemeiner Trend ist, daß mit höherer Ionenenergie der Schichtdickenbereich kleiner wird, in dem die Würfellage stabil bleibt. Dies kann mit der Konkurrenz von zunehmendem Energieeintrag und gleichzeitig zunehmenden Schädigungsprozessen durch den einfallenden Ionenstrahl begründet werden. In Kapitel 5.3 wird ausführlicher auf diese Fragen eingegangen.

Eine Veränderung der Ionenstromdichte j bewirkt eine Änderung des Verhältnisses zwischen unterstützenden Ionen (I) und deponierten MgO-Molekülen (A). Gute Würfelstrukturen wurden bei einem I/A -Verhältnis von 0,4 gefunden (für das Ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfen wurde der optimale Wert mit 0,7 angegeben [Groves et al. 2001a]). Im Falle einer Absenkung der Ionenstromdichte (d.h. einem kleineren I/A) werden neben der Würfellage zusätzliche regellos texturierte Anteile in den RHEED-Aufnahmen sichtbar. Die verringerte Anzahl der Ionen und der damit geringere Energieeintrag reicht nicht mehr aus, die deponierten Atome und Moleküle vollständig umzuordnen und so die Schicht zu texturieren. Auf Grund der technischen Daten der Ionenquelle war der Wert für die Ionenstromdichte j bei hoher Ionenenergie nach oben begrenzt. Um das I/A -Verhältnis zu erhöhen, muß deshalb die Depositionsrate abgesenkt werden, wie es in Kapitel 5.1.3 eingehender diskutiert wird.

▪ *Wachstum*

Nach Abschluß von Keimbildung und Koaleszenz wurden bei der Ionenstrahlunterstützten Deposition von MgO Texturänderungsprozesse in Schichtdicken $d > 5$ nm beobachtet. Diese hängen entscheidend von den Ionenstrahlparametern ab. Dabei traten zwei Übergangsmode auf, die nicht klar voneinander getrennt werden können. Vielmehr wird in Abhängigkeit von den einzelnen Depositionsparametern ein fließender Übergang zwischen beiden Prozessen beobachtet.

Prozeß I: Mit wachsender Schichtdicke ist in diesem Fall eine kontinuierliche Änderung der intensitätsstärksten Reflexpositionen zu beobachten (Abbildung 5.6). Dies entspricht einer kontinuierlichen Orientierungsänderung von der Würfellage hin zur Texturkomponente A , d.h. die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Körner rotiert von der Substratnormalen zur Einfallrichtung des Ionenstrahls. Nach Ausbildung der Würfellage startet dieser Prozeß mit einer Zunahme der *out-of-plane* Verteilung der Körner, was durch eine Verbreiterung der Reflexe tangential an einen Großkreis um den durchgehenden Strahl zu beobachten ist (vgl. Kapitel 3.2). Dabei wurde keine Korrelation mit der Richtung des einfallenden Ionenstrahls gefunden, d.h. die Zunahme der Halbwertsbreite erfolgt isotrop um die Substratnormale. Im Gegensatz zum Prozeß **II** kommt es zu keiner komplett regellosen Orientierungsverteilung. Vielmehr setzt mit wachsender Schichtdicke ein langsamer Orientierungsdrift ein, der zu der stabilen Komponente A führt. Anschließend erfolgt wieder eine Schärfung der *out-of-plane* Verteilung.

Der Prozeß **I** ist charakteristisch für Ioneneinfallswinkel $\alpha \geq 55^\circ$, für hohe Ionenenergien (d.h. vor allem bei $E = 800$ eV) und große Ionenstromdichten j . Dies sind Parameter, bei denen sowohl der Energieeintrag durch die Ionen als auch die durch die Ionen verursachten Schädigungs-

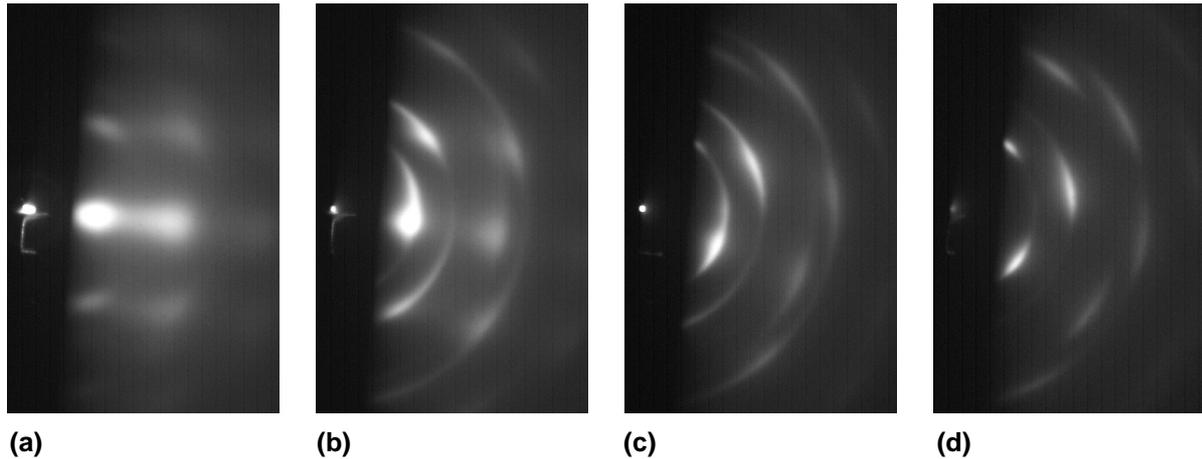


Abbildung 5.6: Texturentwicklung während des Wachstums von IBALD-MgO nach Prozeß I ($T = 500^\circ\text{C}$, $\alpha = 55^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$); RHEED-Aufnahmen der Oberfläche bei einer Schichtdicke von: (a) 3 nm; (b) 15 nm; (c) 45 nm; (d) 90 nm

gungsprozesse signifikant sind. Auf Grund des hohen Ioneneinfallswinkels sind vor allem die oberflächennahen Gitterbereiche betroffen. Dadurch werden Umordnungsvorgänge in der Kristallstruktur wahrscheinlich, die zu der beobachteten Texturänderung führen. Ein möglicher Mechanismus ist die Akkumulation von Gitterfehlern zu Kleinwinkelkorngrenzen, wie er von Ressler et al. [1997b] vorgeschlagen wurde. Dadurch können immer neue Subkörner gebildet werden, deren $\langle 100 \rangle$ -Richtung während des Wachstums immer mehr in Richtung des Ionenstrahls wandert. Um den genauen Prozeß zu klären, sind detaillierte TEM-Studien notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Prozeß II: Im Unterschied zum soeben diskutierten Fall wird bei einem Ioneneinfallswinkel $\alpha \leq 45^\circ$ die Würfellage komplett von einer regellosen Textur abgelöst (Abbildung 5.7). Dabei nimmt zunächst, analog zu Prozeß I, die *out-of-plane* Verteilung immer weiter zu. Aus der so entstandenen regellosen Textur entwickeln sich im Anschluß mit wachsender Schichtdicke bevorzugte Orientierungen. Werden dabei hohe Ionenenergien verwendet, bildet sich die Textur-

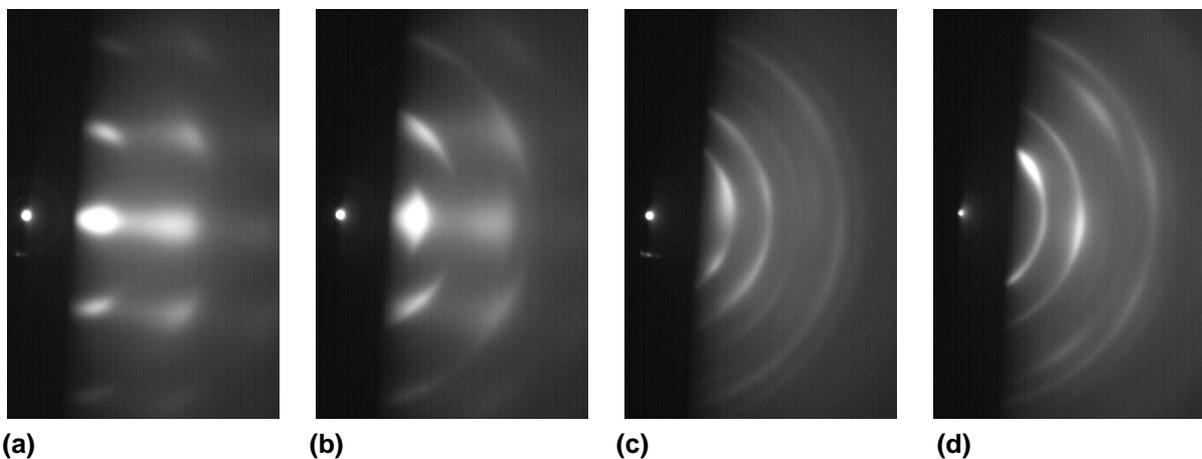


Abbildung 5.7: Texturentwicklung während des Wachstums von IBALD-MgO nach Prozeß II ($T = 500^\circ\text{C}$, $\alpha = 45^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$); RHEED-Aufnahmen der Oberfläche bei einer Schichtdicke von: (a) 3 nm; (b) 5 nm; (c) 10 nm; (d) 90 nm

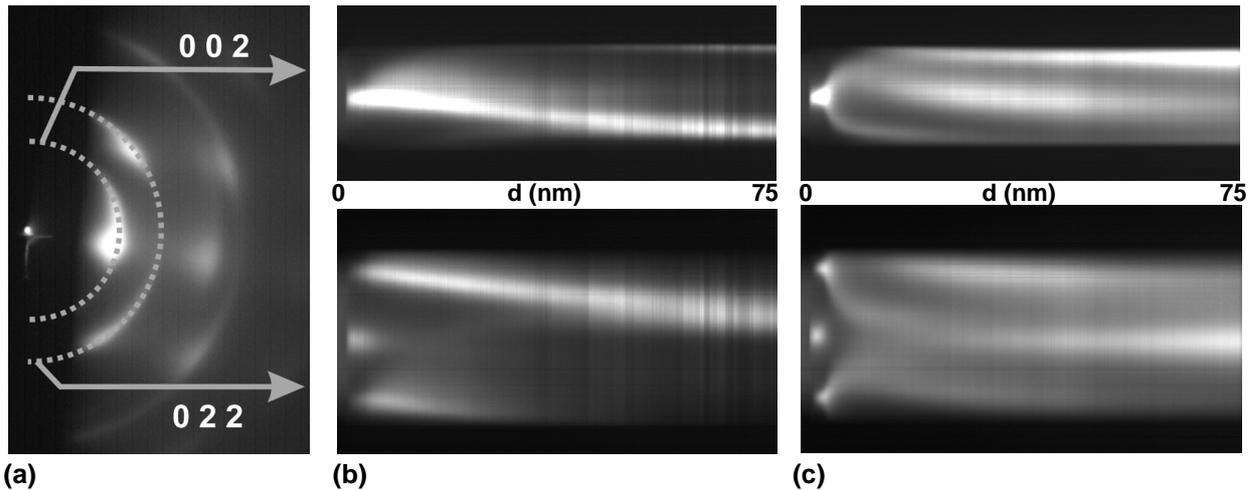


Abbildung 5.8: Texturentwicklung während der Deposition von IBALD-MgO, Reflexpositionen entlang von Großkreisen vom Start der Deposition bis zu einer Schichtdicke $d = 75$ nm: (a) Lage der Reflexe, (b) Prozeß **I** (Bilderserie in Abb. 5.6), (c) Prozeß **II** (Bilderserie in Abb. 5.7)

komponente **A** und/oder **B** heraus. Dies kann über eine Wachstumsauslese begründet werden, die Körner mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt. Mechanismen, die diese Auslese hervorrufen können, wie eine anisotrope Sputterraten oder anisotrope Ionenstrahlschäden, werden in Kapitel 5.2 näher diskutiert. Der Vergleich zwischen Abbildung 5.6d und 5.7d macht deutlich, dass dieser Ausleseprozeß nur langsam abläuft. Im Vergleich zu Prozeß **I** ist bei Schichtdicken von 100 nm noch ein großer Anteil von regellos orientierten Körnern zu beobachten. Im Gegensatz zu dem gerade beschriebenen Szenario entwickeln sich bei niedriger Ionenenergie und niedriger Ionenstromdichte Fasertexturen. Hier tragen die Ionen zwar Energie in die Schicht ein, diese reicht allerdings nicht aus, biaxiale Texturen einzustellen.

Die Unterschiede zwischen den beiden beschriebenen Prozessen werden deutlicher, wenn man die Änderung der Reflexe mit wachsender Schichtdicke entlang ausgezeichneter Linien beobachtet. In Abbildung 5.8 wurden dazu die Reflexintensitäten entlang zweier Lauekreise im Zeitverlauf der Deposition aufgetragen. Bei beiden Prozessen entsteht die Würfellage in der Keimbildung. Mit wachsender Schichtdicke sind jedoch die Unterschiede in den Reflexverläufen sichtbar. Während in Abbildung 5.8b (Prozeß **I**) eine kontinuierliche Verschiebung der Reflexe zu beobachten ist, wurde bei Prozeß **II** (Abbildung 5.8c) zunächst eine weitgehend homogene Verteilung auf dem entsprechenden Lauekreis gefunden, aus der sich mit wachsender Schichtdicke wieder einzelne Reflexe herausbilden.

Oberhalb einer Schichtdicke von 200 nm sind kaum noch Veränderungen in den RHEED-Aufnahmen sichtbar, die eingestellte Textur (d.h. die Texturkomponente **A** oder **B**) wird beibehalten. Mittels Röntgentexturmessungen ist es möglich, die globale Textur der Schicht zu ermitteln. In Abbildung 5.9 ist dafür ein Beispiel dargestellt. In den meisten Fällen wurden biaxiale Texturen mit einer *in-plane* Halbwertsbreite zwischen 20° und 30° beobachtet.

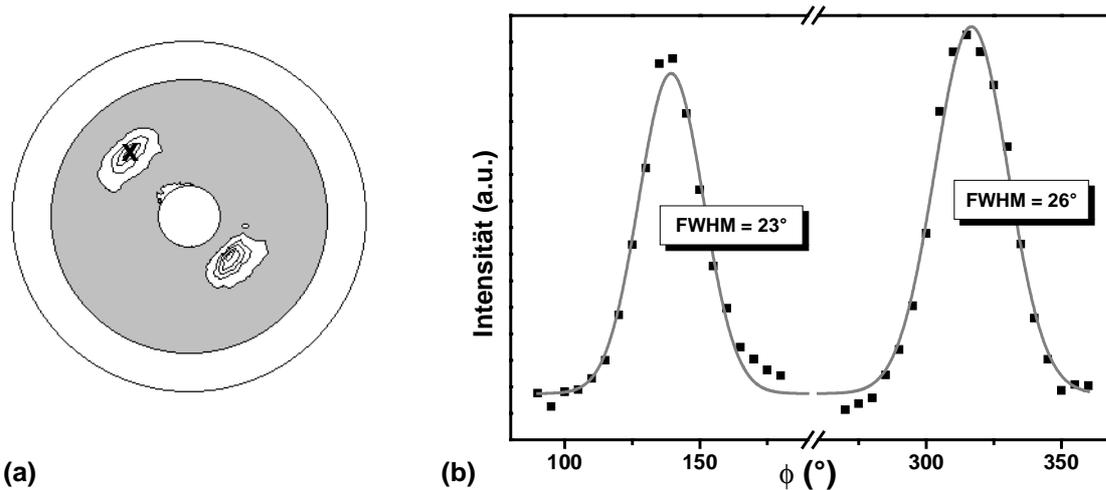


Abbildung 5.9: Texturmessung an einer 750 nm dicken IBALD-MgO Schicht ($\alpha = 55^\circ$, $E = 400$ eV, $T = 400^\circ\text{C}$): (a) (200)-Polfigur, gemessen unter streifendem Einfall (Projektion der Richtung des Ionenstrahls: \mathbf{x}), (b) ϕ -Scans durch die (200)-Reflexe der Polfigur zur Bestimmung der in-plane FWHM

5.1.3 Einfluß der Ablationsparameter

Die besonderen Charakteristika der Laserablation sind in Kapitel 2.1.3 schon angesprochen worden. Im folgenden soll nun geklärt werden, welchen Einfluß eine Änderung der Ablationsparameter auf die Texturentwicklung hat. Dabei können unterschiedliche Vorgehensweisen benutzt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Energie eines einzelnen Laserpulses zu ändern, ohne die Blendengeometrie zu modifizieren. Dies führt zu einer konstanten Größe des Laserspots auf der Targetoberfläche. Dagegen ändern sich die Energiedichte auf dem Target und damit die Eigenschaften des Laserplasmas. Messungen mit Hilfe des Schwingquartzes ergaben im untersuchten Bereich allerdings eine lineare Skalierung der Depositionsrate mit der Energie des Laserpulses.

Mit Hilfe dieser Vorgehensweise wurde die Größe des Resputterings im verwendeten IBALD-Prozeß abgeschätzt. Trifft neben dem Teilchenstrom des Depositionsprozesses ein unterstützender Ionenstrahl auf die wachsende Schicht, können schon adsorbierte oder in die Oberfläche eingebaute Atome und Moleküle wieder zerstäubt werden. Resultat dieses Resputterings ist eine reduzierte effektive Depositionsrate. Zur quantitativen Erfassung dieses Prozesses wurden Schichten unter den gleichen Ablationsbedingungen ($T = 400^\circ\text{C}$) jeweils mit und ohne Ionenstrahlunterstützung ($\alpha = 55^\circ$, $E = 800$ eV, $j = 75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) deponiert. Die abgeschiedenen Schichtdicken wurden ausgemessen und miteinander verglichen. In Abbildung 5.10 ist die relative Dicke der IBALD-Schicht (bezogen auf die Dicke der entsprechenden PLD-Schicht) über der Depositionsrate ohne Ionenstrahlunterstützung aufgetragen. Aus dem Kurvenverlauf wird deutlich, daß mit sinkender Depositionsrate ein wachsender Anteil deponierter Atome und Moleküle wieder abgesputtert wird. Mit den verwendeten Parametern wird eine untere Grenze bei ca. 1 Å/s beobachtet. In diesem Fall wird im IBALD-Prozeß effektiv keine Schicht deponiert. Statt dessen werden alle Atome und Moleküle nach Auftreffen auf das Substrat wieder vom Ionenstrahl abgetragen. Dieser Grenzwert entspricht in etwa einem I/A -Verhältnis von 0,9. Im

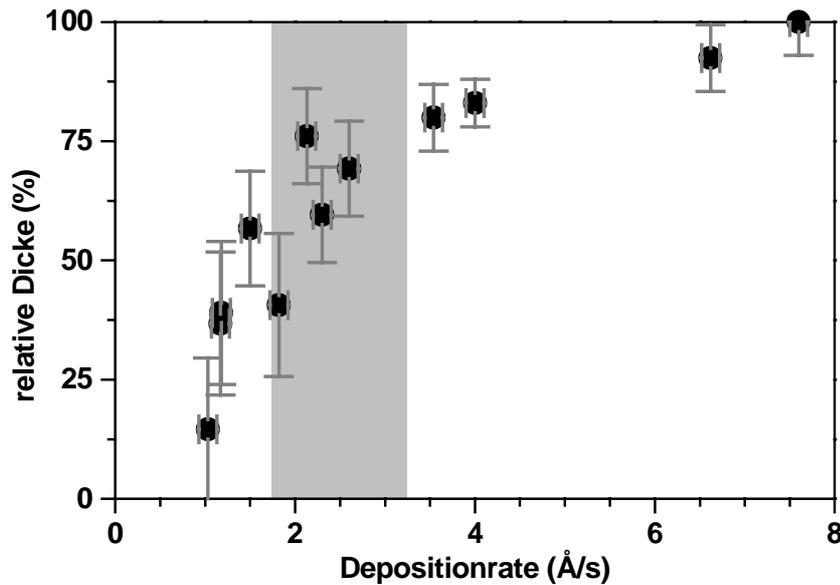


Abbildung 5.10: Quantifizierung von Resputteringprozessen: relative Dicke der IBALD-MgO Schicht (bezogen auf die Schichtdicke ohne Ionenstrahlunterstützung) in Abhängigkeit von der Depositionsrate bei reiner PLD ($T = 400^\circ\text{C}$, $\alpha = 55^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$, $j = 75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$); der Bereich, in dem in der Keimbildung eine scharfe Würfellage beobachtet wird, ist grau unterlegt

Bereich, in dem in der Keimbildungsphase die Würfellage auftritt, werden (50 ± 20) % der ohne Ionenstrahlunterstützung deponierten Moleküle wieder abgetragen. Für das Ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfen liegt die Größe des Resputterings mit 30 – 40 % in einer vergleichbaren Höhe [Groves et al. 2001a]. Aus diesem Ergebnis wird deutlich, daß Sputterprozesse für die Textur- und Strukturentwicklung während der Deposition nicht zu vernachlässigen sind.

Durch die soeben beschriebene Vorgehensweise (d.h. Änderung der Depositionsrate über die Änderung der Energie der Laserpulse) wird das Verhältnis zwischen unterstützenden Ionen und deponierten Molekülen (I/A -Verhältnis) verschoben. Wie in Kapitel 5.1.2 schon beschrieben, werden bei $E = 800 \text{ eV}$ in der Keimbildung scharfe Würfelstrukturen bei $I/A \approx 0,4$ gefunden. Bei einer hohen Depositionsrate und einem daraus resultierenden kleineren I/A -Verhältnis werden, wie im Zusammenhang mit dem Einfluß der Ionenstromdichte j diskutiert, nur undeutliche Würfellagen beobachtet. Für $E = 800 \text{ eV}$ liegt dieser untere Grenzwert für eine gute Würfelstruktur bei $I/A \approx 0,25$. Im entgegengesetzten Fall (d.h. bei großem I/A -Verhältnis) tritt keine Würfellage mehr auf, vielmehr entsteht sofort das Beugungsbild einer regellosen Textur, aus der sich dann die Komponente A mit wachsender Schichtdicke entwickelt. Ursache ist der dominierende Einfluß von Resputteringprozessen, der wiederum zu einer sehr geringen effektiven Depositionsrate führt. Zusätzlich können verstärkt Mischprozesse an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat eine Rolle spielen.

Eine weitere Möglichkeit, die Ablationsparameter zu modifizieren, besteht in der gleichzeitigen Änderung der Blendengröße (die die Größe des Laserspots auf der Targetoberfläche bestimmt) und der Pulsfrequenz des Lasers. Damit ist es möglich, die Energiedichte auf dem Target annähernd konstant zu halten. Gleichzeitig kann durch eine Erhöhung der Pulsfrequenz

der Teilchenstrom kontinuierlicher gestaltet werden, ohne die Depositionsrate zu ändern. Allerdings wird der nutzbare Bereich durch die technischen Parameter des Lasers begrenzt (d.h. auf die maximale Pulsfrequenz von 50 Hz). Innerhalb dieses Spielraumes wurde keine Verbesserung der Stabilität der Würfellage erreicht. Eine signifikante Verringerung der kinetischen Energie der ablatierten Teilchen ist vor allem über eine Erhöhung des Hintergrundgasdruckes möglich. Allerdings kollidiert dies mit dem Einsatz der Ionenquelle und war deshalb nicht durchführbar.

5.1.4 Substratabhängigkeit

Bisher wurden ausschließlich Ergebnisse der Ionenstrahlunterstützten Deposition von MgO präsentiert, bei denen als Substrat eine amorphe Si_3N_4 -Schicht auf einem einkristallinen Silizium verwendet wurde. Für diese Materialkombination wurden die Depositionsparameter optimiert, um eine gute Würfeltextur zu erhalten. Zusätzlich sind andere Substrate hinsichtlich ihrer Verwendung für den IBALD-Prozess getestet worden. Dabei wurden sowohl auf amorphem SiO_2 (thermisch oxidiertes Silizium-Einkristall, Oxiddicke: $0,6 \mu\text{m}$) als auch auf Suprasil-Glas würfelorientierte Keimschichten beobachtet (Abbildung 5.11). Leichte Qualitätsunterschiede, die in den RHEED-Aufnahmen sichtbar sind, können Zeichen einer nicht erfolgten Parameteroptimierung für diese Substratmaterialien sein. Nach Abschluß der Keimbildung findet mit wachsender Schichtdicke eine Texturänderung analog zu dem schon beschriebenen Ablauf auf Si_3N_4 statt. Allen bisher beschriebenen Substraten ist gemeinsam, daß sie glatte und amorphe Strukturen an der Oberfläche aufweisen. Der negative Einfluß von Oberflächenrauigkeiten auf die *in-plane* Ausrichtung wurde schon für das Ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfen aufgezeigt [Groves et al. 2001c]. Die amorphe Struktur des Substrates ist vor allem durch eine isotrope Oberflächenenergie gekennzeichnet, so daß es zu keiner bevorzugten *in-plane* Ausrichtung der Keime auf Grund der Gitterstruktur des Substrates kommt. Diese Eigenschaft scheint eine wichtige Voraussetzung für die Bildung der Würfellage im MgO während des IBALD-Prozesses zu sein. Dies wird dadurch bestätigt, daß im Gegensatz zu amorphen Unterlagen auf polierten polykristallinen Metallsubstraten (Hastelloy) keine Würfellage beobachtet wurde.

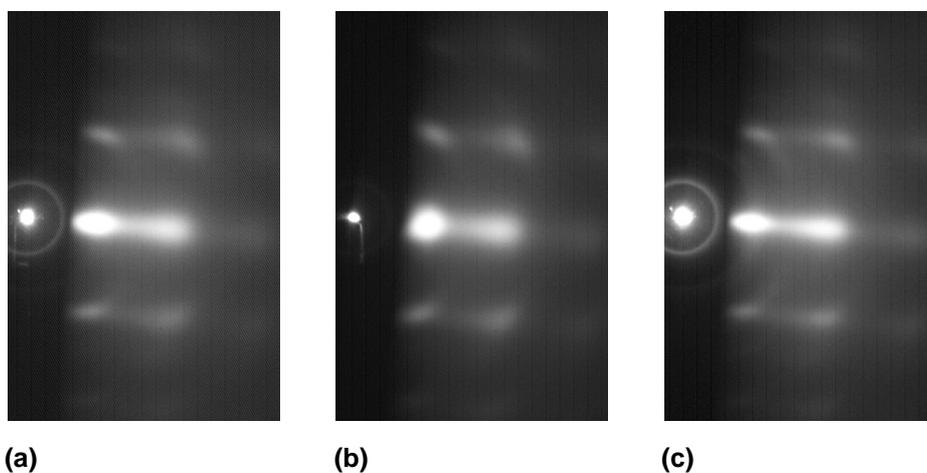


Abbildung 5.11: RHEED-Aufnahmen einer 5 nm dicken würfelorientierten IBALD-MgO Schicht auf verschiedenen amorphen Substraten ($\alpha = 45^\circ$, $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 400 \text{ eV}$): (a) Si_3N_4 , (b) SiO_2 , (c) Suprasil

Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit deutlich, daß sowohl Verunreinigungen des Si_3N_4 -Substrates, als auch des MgO-Targets die Keimbildung und damit den Existenzbereich der Würfellage stark beeinflussen können. Um diese Einflüsse zu minimieren, wurde zum einen die Targetoberfläche unmittelbar vor jeder Deposition freigeschossen. Zum anderen wurde das Substrat vor der Deposition zusätzlich ca. 30 s mit dem Ionenstrahl gereinigt. Mit Hilfe von RHEED-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß diese Vorbehandlung keinen Einfluß auf die amorphe Struktur des Si_3N_4 hatte.

5.1.5 Mikrostrukturcharakterisierung

Neben der *in-situ* Texturcharakterisierung durch die Elektronenstrahlbeugung wurde die Oberflächenstruktur detaillierter mit Hilfe der Atomkraftmikroskopie untersucht. Bei Schichtdicken unterhalb von 10 nm war die Topographie nur schwer zu bestimmen, da Rauschprozesse während der Messung in der Größenordnung der Höhendifferenzen auf der Oberfläche lagen. Aus diesem Grund kann die Keimgröße der MgO-Schicht lediglich mit 10 – 30 nm bei einer Schichtdicke von 5 nm abgeschätzt werden. Mit wachsender Dicke nimmt die Größe der Oberflächenstrukturen zu (Abbildung 5.12). Dabei ist eine Wachstumsauslese zu beobachten, in der einzelne Körner benachbarte Bereiche überwachsen. Bruchkantenaufnahmen im Rasterelektronenmikroskop zeigen oft eine feinkristalline Struktur. Lediglich im oberen Schichtbereich sind kolumnare Strukturen zu finden. Ein Vergleich mit den AFM-Aufnahmen legt den Schluß nahe, daß es sich bei den beobachteten Oberflächenstrukturen um einzelne Körner handelt.

Die Auswertung der AFM-Aufnahmen ergibt zudem eine zunehmende Rauigkeit mit wachsender Schichtdicke (Abbildung 5.13). Dabei übersteigt der rms-Wert der IBALD-Schichten den entsprechenden Wert für Schichten, die ohne Ionenstrahlunterstützung abgeschieden wurden, um das Doppelte. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß anisotrope Sputterraten im Texturausbildungsprozeß eine entscheidende Rolle spielen. Wie in den Simulationsrechnungen von Dong und Srolovitz [1999] nachgewiesen wurde, ist dieser Prozeß mit einer Zunahme der Rauigkeit verbunden (vgl. Kapitel 2.3.2). Ein Korn, dessen Orientierung im Vergleich zu benachbarten Bereichen zu einer kleineren Sputterraten führt, erhält mit wachsender Schichtdicke einen Höhenvorteil. Dadurch wird es möglich, angrenzende Körner zu überwachsen.

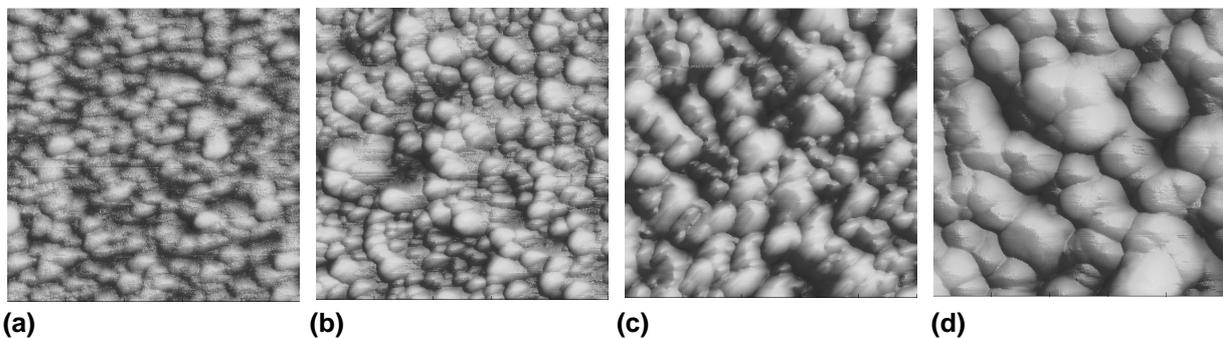


Abbildung 5.12: Oberflächentopographie von IBALD-MgO Schichten im AFM ($T = 400^\circ\text{C}$, $\alpha = 55^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$, $j = 75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $r = 1.5 \text{ \AA}/\text{s}$) bei einer Dicke von: (a) 10 nm, (b) 25 nm, (c) 100 nm, (d) 200 nm (Scanbereich jeweils $1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

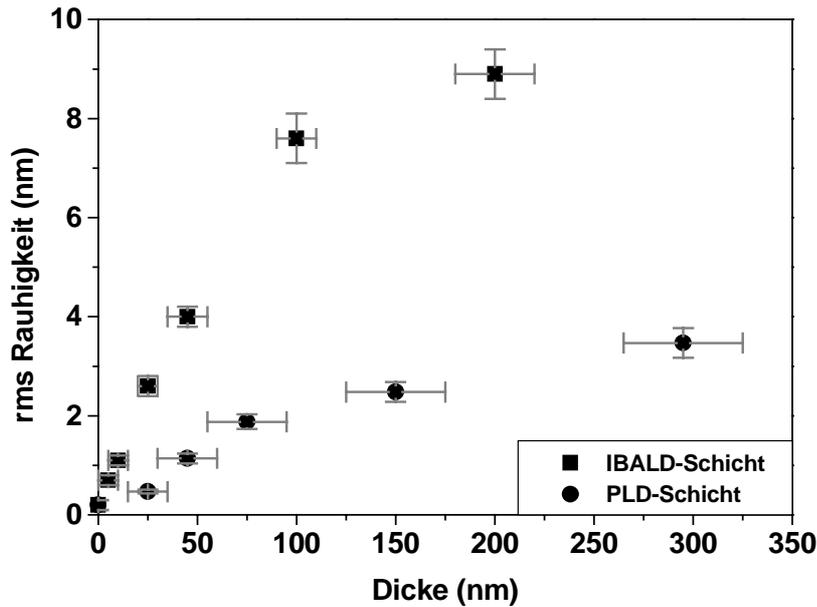


Abbildung 5.13: Entwicklung der rms-Rauigkeit mit wachsender Schichtdicke bei PLD-MgO Schichten ($T = 500^\circ\text{C}$, [Beyer 2000]) und IBALD-MgO Schichten ($T = 400^\circ\text{C}$, $\alpha = 55^\circ$, $E = 800\text{ eV}$, $j = 75\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

5.1.6 Zusammenstellung der Ergebnisse

Im Rahmen dieses Kapitels wurde gezeigt, daß die Verwendung eines unterstützenden Ionenstrahls bei der Laserdeposition von MgO zu einer orientierten Keimbildung führt. Im Gegensatz zum ionenstrahlunterstützten Elektronenstrahlverdampfen [Wang et al. 1997] bildet sich eine Würfellage in Schichtdicken $d < 5\text{ nm}$ erst oberhalb einer Depositionstemperatur von ca. 250°C aus. Die Halbwertsbreite der *in-plane* Orientierungsverteilung wurde mit $< 21^\circ$ bestimmt (Groves et al. [2001b]: 10°). Der größte Stabilitätsbereich der Würfeltextur gegenüber der Veränderung der anderen Depositionsparameter wurde bei einem Ioneneinfallswinkel $\alpha = 45^\circ$ beobachtet. Abweichungen von bis zu 10° von diesem „idealen“ Einfallswinkel schränken den Parameterbereich zwar ein, es findet aber in vielen Fällen immer noch eine würfelorientierte Keimbildung statt. Wird der Depositionsprozess über die Schichtdicke von 5 nm hinaus mit Ionenstrahlunterstützung durchgeführt, kommt es zu einer Texturänderung, die zu anderen Texturkomponenten führt. Leider waren für diesen Bereich keine Vergleichsdaten für das ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfen verfügbar. Es wird lediglich von einer Zunahme der *in-plane* Verteilung nach Überschreiten der optimalen Dicke berichtet [Groves et al. 2001a]. In Abhängigkeit von den Depositionsparametern wurden beim IBALD zwei unterschiedliche Übergangsszenarien beobachtet, die nicht scharf voneinander getrennt werden können. Zum einen wurde eine kontinuierliche Drehung hin zu den stabilen Endorientierungen gefunden. Dabei müssen ständig neue Subkörner gebildet werden, die in ihrer Orientierung langsam driften. Im zweiten Prozeß kommt es zu einer weitgehend regellosen Textur, aus der in Abhängigkeit von den Ionenstrahlparametern durch einen Ausleseprozeß neue Vorzugsorientierungen entstehen. Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigten mit wachsender Schichtdicke sowohl eine zunehmende Rauigkeit als auch eine zunehmende Korngröße.

Die zentrale Frage bei dem beschriebenen Szenario der Texturentwicklung im MgO ist, welche Mechanismen und treibenden Kräfte sowohl hinter der orientierten Keimbildung als auch hinter der anschließenden Texturänderung während des Wachstums stehen. Um dies zu klären, wurden eine Reihe von Untersuchungen mit MgO-Einkristallen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

5.2 Untersuchungen an MgO-Einkristallen

Der Vergleich zwischen den aus der Deposition mit und ohne Ionenstrahlunterstützung resultierenden Schichtdicken hat gezeigt, daß Resputteringprozesse während des Wachstums nicht zu vernachlässigen sind (vgl. Abbildung 5.10). Durch eine Anisotropie der Sputterrate können in diesem Fall Texturkomponenten in der Keimbildung und im Wachstum bevorzugt werden. Um dies zu prüfen, wurden Sputterexperimente an verschiedenen orientierten MgO-Einkristallen durchgeführt. Die Ergebnisse werden anschließend mit aktuellen molekulardynamischen Simulationen verglichen. Mit den Resultaten wird der Einfluß der Anisotropie auf die *in-plane* Texturierung während der Keimbildung als auch auf die Texturänderungsprozesse in der sich anschließenden Wachstumsphase diskutiert. In einer zweiten Versuchsreihe wurden MgO-Schichten mit Hilfe der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition auf {001} MgO-Einkristalloberflächen abgeschieden. In diesem Fall wird, im Gegensatz zu den amorphen Schichten, die gewünschte Orientierung schon vom Substrat vorgegeben. Durch diese Vorgehensweise kann geklärt werden, ob die Ionenstrahlunterstützung auch unter diesen Voraussetzungen zu der beschriebenen Texturänderung führt.

5.2.1 Sputteruntersuchungen

Trotz intensiver Suche war es nicht möglich, in der Literatur detaillierte Angaben zur Richtungsabhängigkeit der Sputterrate von MgO in dem verwendeten Energiebereich zu finden. Um eine mögliche Anisotropie unter den experimentell verwendeten Parametern zu bestimmen, wurden verschieden orientierte MgO-Einkristalloberflächen anstelle des Substrates in die Kammer eingebaut. Vorher wurden die entsprechenden Einkristalle mit Hilfe von Röntgenmethoden charakterisiert, um definierte Orientierungsbeziehungen einstellen zu können. Dadurch konnten die Proben unter einem festgelegten *in-plane* Winkel β bezüglich des Ionenstrahls eingebaut werden, wie es in Abbildung 5.14 exemplarisch für einen {001} Einkristall dargestellt ist. Anschließend wurde ein Teil der Substratoberfläche mit Fotolack abgedeckt und so vor dem Abspattern geschützt. Für die Untersuchungen wurde analog zu den Depositionsbedingungen ein Gasmisch aus Argon und Sauerstoff benutzt, wobei ein Kammerdruck von $6 \cdot 10^{-4}$ mbar und eine Ionenenergie $E = 800$ eV eingestellt wurde. Nach einer Sputterdauer von 20 Minuten wurde der Fotolack wieder von der Oberfläche entfernt und die entstandene Stufe mit dem α -stepper ausgemessen. Aus der so ermittelten Stufenhöhe wurde die Sputterrate bestimmt.

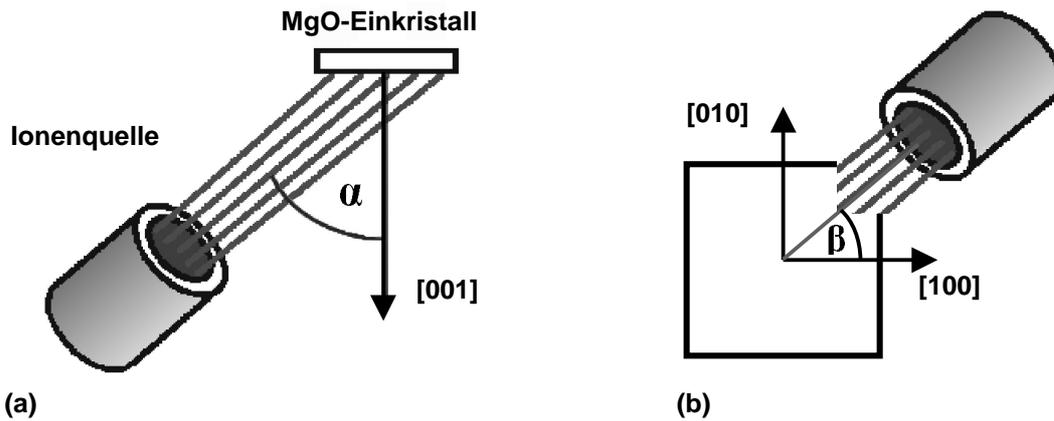


Abbildung 5.14: Geometrie der Sputterexperimente mit Definition des Ioneneinfallswinkels α (a) und des in-plane Winkels β (b) für den Fall eines $\{001\}$ MgO-Einkristalls

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Sputterrate von der Orientierung bei einem konstanten Ioneneinfallswinkel $\alpha = 55^\circ$ untersucht. Dazu wurden MgO-Einkristalle mit polierten $\{001\}$ -, $\{011\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächen verwendet. Durch eine Variation des *in-plane* Winkels β wurden verschiedene Richtungen parallel zum Ionenstrahl eingestellt und nach der oben beschriebenen Methode die jeweilige Sputterrate ermittelt. Entsprechend ihrer Orientierung bezüglich des Ionenstrahls sind diese Sputterraten in das stereographische Standarddreieck für die kubische Kristallsymmetrie eingetragen worden. Die dabei verwendeten Meßpunkte können Abbildung 5.15a entnommen werden. An einigen dieser Punkte wurde die Sputterrate mehrmals bestimmt, um eine bessere Genauigkeit zu erhalten. Aus den diskreten Werten wurde anschließend eine kontinuierliche Verteilung berechnet, wie sie in Abbildung 5.15b dargestellt ist. Dabei wird deutlich, daß das Minimum der Sputterrate an dem Punkt zu finden ist, an dem der Ionenstrahl parallel zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung liegt. Die Sputterrate von $0,45 \text{ \AA/s}$ entspricht in diesem Fall einer Sputterausbeute von $Y = 1,1$. Demgegenüber befindet sich das Maximum parallel zu einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Sputterrate ist mit ca. 1 \AA/s ($Y = 2,3$) in etwa doppelt so hoch.

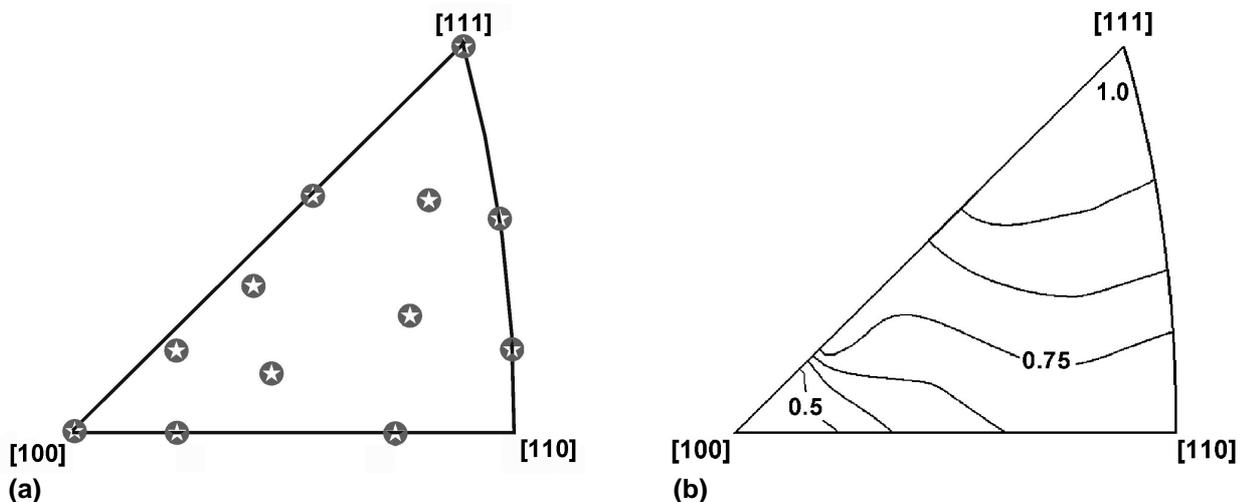


Abbildung 5.15: Richtungsabhängigkeit der Sputterrate von MgO bei einem Einfallswinkel α von 55° ($E = 800 \text{ eV}$, $j = 75 \text{ \mu A/cm}^2$): (a) Lage der Meßpunkte im stereographischen Standarddreieck; (b) berechnete kontinuierliche Verteilung der Sputterrate (in \AA/s)

Der Wert für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist zwischen diesen beiden Extremen angeordnet. Ausgewählte Parallelmessungen, die mit einem Ioneneinfallswinkel $\alpha = 45^\circ$ durchgeführt wurden, ergeben ein äquivalentes Bild. Aus diesen Zahlenwerten wird deutlich, daß bei Zugrundelegen einer typischen Depositionsrate r zwischen 1,5 und 2,5 $\text{\AA}/\text{s}$, je nach Orientierung zwischen 20 und 70 % der deponierten Atome wieder abgesputtert werden. Dieser Fakt stimmt mit den Untersuchungen zum Resputtering in Kapitel 5.1.3 überein. Ursachen und Auswirkungen dieser starken Anisotropie in der Sputterrate von MgO werden im folgenden noch eingehender diskutiert.

In Kapitel 5.1.2 wurde gezeigt, daß bei einem Ioneneinfallswinkel von $\alpha = 45^\circ$ die besten Voraussetzungen für die Bildung der Würfellage in der Keimbildungsphase gegeben sind. Um die Ursachen für dieses Verhalten näher zu analysieren, wurde der Einfluß des Ioneneinfallswinkels α auf die *in-plane* Sputterrate untersucht. Dazu wurden ausschließlich $\{001\}$ MgO-Einkristalle verwendet, die bezüglich des Ionenstrahls mit einem *in-plane* Winkel $\beta = 0^\circ$ und $\beta = 45^\circ$ orientiert waren. In diesem Fall liegt bei $\alpha = 45^\circ$ und $\beta = 0^\circ$ eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl, während $\alpha = 55^\circ$ und $\beta = 45^\circ$ einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung entsprechen. Aus den Ergebnissen in Abbildung 5.16 wird deutlich, daß die *in-plane* Sputterrate eine große Anisotropie aufweist. Der größte Unterschied zwischen den beiden untersuchten *in-plane* Orientierungen wird bei einem Winkel $\alpha = 45^\circ$ beobachtet. Unter Verwendung eines anderen Einfallswinkels bleibt die Anisotropie zwar bestehen, jedoch ist das Verhältnis der beiden *in-plane* Sputterraten zueinander kleiner. Im Stadium der Keimbildung (in dem die $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen thermodynamisch bevorzugt wird) ergibt sich für Atome und Moleküle auf Körnern, die eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung zum Ionenstrahl aufweisen, eine geringere Wahrscheinlichkeit, wieder abgesputtert zu werden. Dieser Mechanismus ermöglicht eine orientierte Keimbildung in diesem System.

Die Ergebnisse der vorgestellten Sputterexperimente stimmen qualitativ gut mit aktuellen molekulardynamischen Simulationen von Dong et al. [2001] überein. Dabei wurde der Ar-Ionenbeschuß (mit einer Energie zwischen 400 und 800 eV) von MgO-Einkristallen untersucht, die mit einer $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormale orientiert sind. Bei einem Einfallswin-

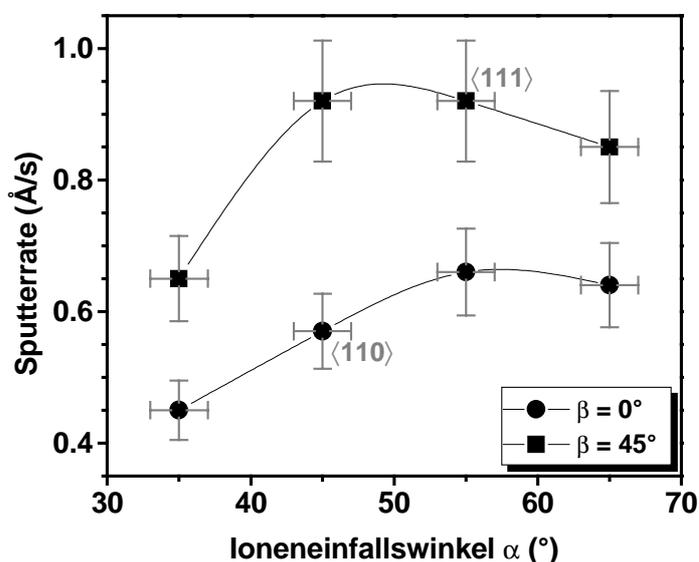


Abbildung 5.16:

Abhängigkeit der Sputterrate vom Ioneneinfallswinkel α für verschiedene *in-plane* Orientierungen β gemessen an $\{001\}$ MgO-Einkristallen ($E = 800$ eV, $j = 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$); Meßpunkte, an denen der Ionenstrahl parallel zur $\langle 110 \rangle$ - oder $\langle 111 \rangle$ -Richtung einfällt, des Kristalls wurden zusätzlich markiert

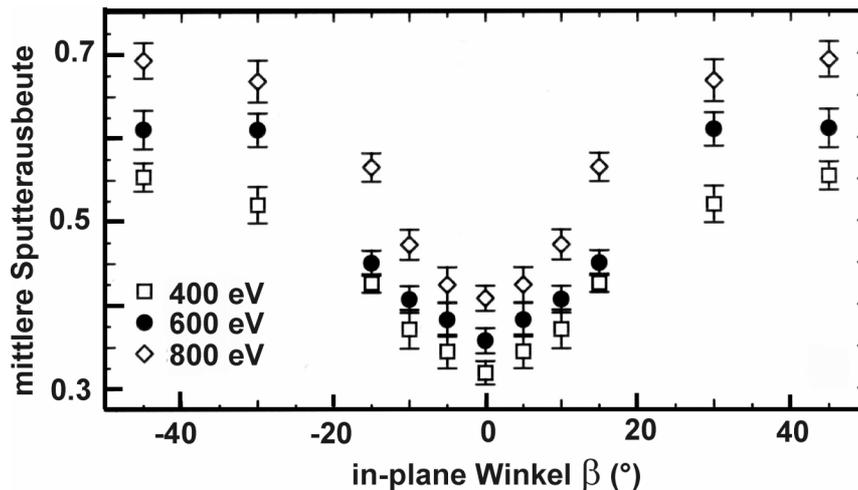


Abbildung 5.17: Molekulardynamische Simulation der Sputterausbeute beim Beschuss von $\{001\}$ MgO-Oberflächen mit Ar-Ionen unter einem Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$: Abhängigkeit der mittleren Sputterausbeute ($Y_m = (Y_{Mg} + Y_O)/2$) von der in-plane Orientierung β bei verschiedenen Ionenenergien [Dong et al. 2001]

kel $\alpha = 45^\circ$ weist die simulierte Sputterausbeute eine starke Anisotropie in der *in-plane* Richtung auf, wie sie auch experimentell beobachtet wurde (Abbildung 5.17). Während das Verhältnis $Y_{\beta=0^\circ}/Y_{\beta=45^\circ} = 0,6$ in Experiment und Simulation übereinstimmt, unterscheiden sich die absoluten Werte um den Faktor 3. Eine mögliche Ursache liegt in der Oberflächenstruktur des verwendeten Kristalls. Während in der Simulation die gesputterten Teilchen aus einer perfekten Oberfläche herausgelöst werden müssen, sind in der Realität vielfältige Defekte (z.B. Stufen, Versetzungen) vorhanden. Diese verringern die Bindungsenergie der Atome und Moleküle in der Oberfläche und führen so zu einer höheren Sputterausbeute. Wie im Experiment wird auch in der Simulation der kleinste Wert für den Fall $\beta = 0^\circ$, d.h. für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl gefunden. Um diese Richtung wird ein breites Minimum von $\pm 8^\circ$ beobachtet, bei der sich die Sputterausbeute nur um 5 % verändert. Dieses breite Minimum ist der begrenzende Faktor für die erreichbare minimale Halbwertsbreite der *in-plane* Orientierung einer IBA-MgO-Schicht.

Wird neben dem *in-plane* Winkel β zusätzlich der Ioneneinfallswinkel α variiert, ergibt sich eine Abhängigkeit der Sputterausbeute, wie sie exemplarisch in Abbildung 5.18 dargestellt ist. Anhand der Darstellung wird deutlich, daß bei einem Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$ die Unterschiede in der Sputterausbeute verschiedener *in-plane* Orientierungen am größten sind. Dieser Effekt wurde durch eigene Sputterexperimente bestätigt (vgl. Abbildung 5.16). Das Maximum in der Sputterausbeute, wie es in den Simulationen bei einem Winkel von $\beta = 0^\circ$ und $\alpha > 60^\circ$ zu finden ist, wurde dagegen in den experimentellen Untersuchungen nicht beobachtet. Mögliche Ursache ist die begrenzte Größe des MgO-Kristalls, der für die Simulationen verwendet wurde ($10 \times 10 \times 7$ MgO-Einheitszellen). Diese Beschränkung kommt vor allem bei großen Einfallswinkeln zum tragen. Neben den schon beschriebenen Ergebnissen stellten Dong et al. [2001] fest, daß die Sputterausbeute parallel zu einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung am geringsten ist. Auf Grund dieses Gradienten zwischen der $\langle 110 \rangle$ und der $\langle 100 \rangle$ -Richtung wird von ihnen diskutiert, daß Körner im Verlaufe des Wachstums bestrebt sind, die Richtung mit der geringsten Sputterrate parallel zum Ionen-

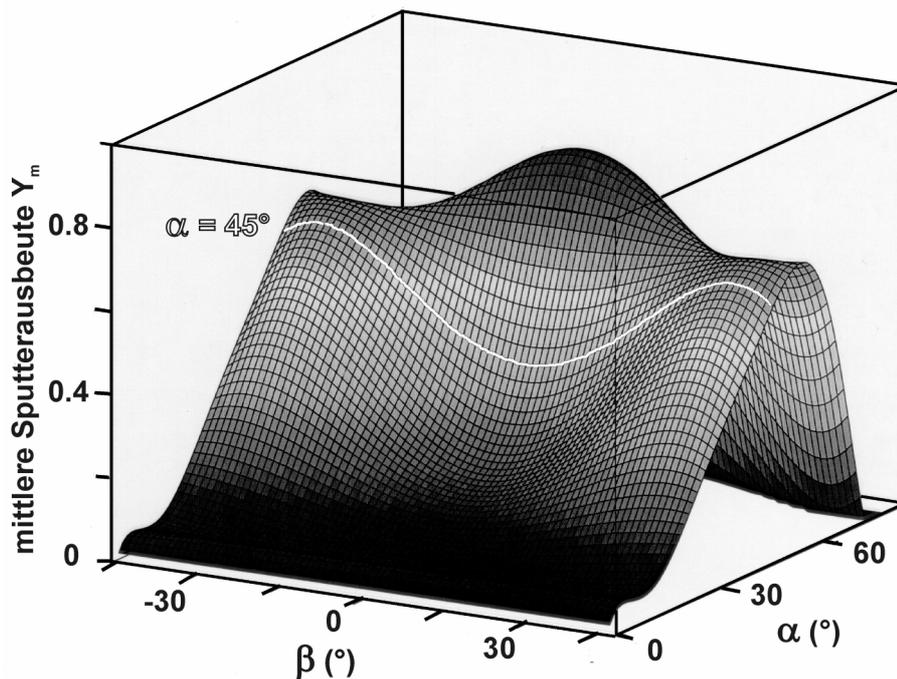


Abbildung 5.18: Molekulardynamische Simulation der Sputterausbeute beim Beschuß von $\{001\}$ MgO-Oberflächen mit Ar-Ionen ($E = 600$ eV): Abhängigkeit der mittleren Sputterausbeute (Fit für $Y_m = (Y_{Mg} + Y_O)/2$) von der in-plane Orientierung β und dem Ioneneinfallswinkel α [Dong et al. 2001], Verlauf für $\alpha = 45^\circ$ ist weiß markiert (vgl. Abbildung 5.17)

strahl einzustellen. Streuungen der *out-of-plane* Orientierung können dazu führen, daß Körner mit einem kleineren Winkel zwischen dem Ionenstrahl und der $\langle 100 \rangle$ -Richtung weniger geschädigt werden als andere und auf diese Art und Weise den Wachstumsprozeß dominieren. Die dadurch begründete Wachstumsauslese deckt sich mit den Ergebnissen der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition, die in Kapitel 5.1.2 dargestellt wurden.

Als mögliche Ursache für die beobachtete Anisotropie der Sputterrate kommen Channelingeffekte in Betracht. Eine einfache geometrische Betrachtung der MgO-Struktur zeigt, daß sowohl senkrecht der $\{001\}$ -, als auch der $\{011\}$ -Ebene offene Richtungen vorhanden sind, die als Kanäle dienen können. Dagegen ist senkrecht zur $\{111\}$ -Ebene eine dichte Struktur zu beobachten (Abbildung 5.19). Für den Fall der $\langle 110 \rangle$ -Richtung wurde das Channeling näher von Dong et al. [2001] untersucht. In der molekulardynamischen Simulation, die in Abbildung 5.20 dargestellt ist, zeigen sie, daß in dem betrachteten Energiebereich grundsätzlich ein Channeling möglich ist. Wird das Ion mit einer Energie von 600 eV parallel zu einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung eingeschossen, so channelt es etwa 7 $\{110\}$ -Lagen tief, ehe es abgebremst wird. Die Energie des Ions wird damit in einer größeren Tiefe abgegeben, so daß es zu einem geringen Sputtereffekt an der Oberfläche kommt. Dagegen werden bei einer Abweichung von 20° gegenüber dieser Richtung schon in den obersten Lagen Schädigungsprozesse durch die Ionen beobachtet. In diesem Fall wird die Energie der Ionen im unmittelbaren Oberflächenbereich des Kristalls deponiert, wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt, daß Atome oder Moleküle aus der obersten Lage herausgeschlagen werden. Als dritter Fall wurde eine Winkelabweichung von 5° zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung

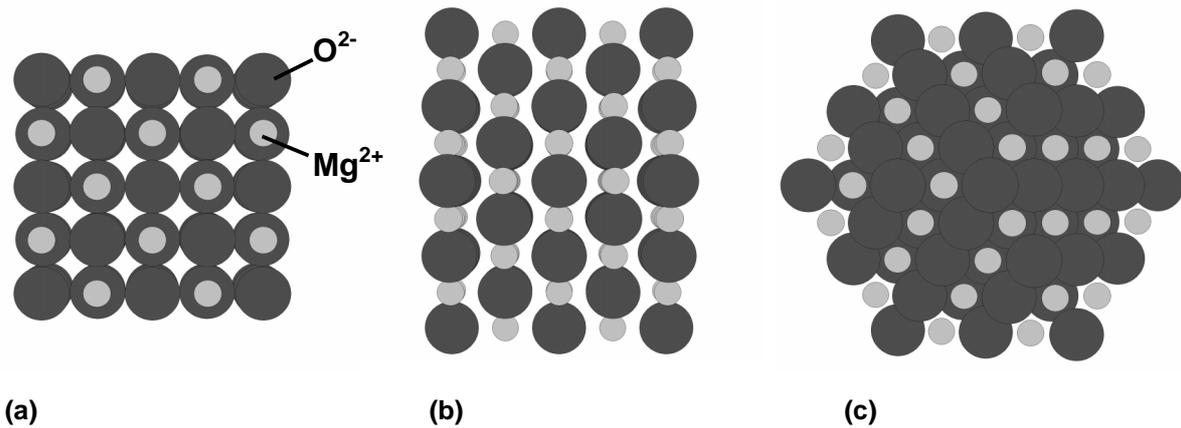


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung verschiedener Flächen im MgO-Gitter zur Bestimmung offener Channelrichtungen (Ionenradien wurden zur besseren Erkennbarkeit bei festgehaltenem Gitterparameter leicht verkleinert), Blick auf: (a) $\{001\}$ -Oberfläche, (b) $\{011\}$ -Oberfläche, (c) $\{111\}$ -Oberfläche

betrachtet. Dabei dringt das Ion immer noch mehrere Gitterebenen tief in das MgO ein, ehe es abgebremst wird. Dieses Verhalten ähnelt mehr dem Fall der direkten Channelrichtung. Durch diese Ergebnisse wird das breite Minimum in der *in-plane* Sputterrate begründet, die auf den großen Öffnungswinkel für das Channeling zurückzuführen ist.

Wie in Kapitel 2.2.3 ausgeführt wurde, ist die Sputterrate zusätzlich von der Bindungsenergie der einzelnen Oberflächenatome abhängig. So sind Atome in $\{001\}$ -Flächen stärker gebunden als in $\{111\}$ -Flächen. Letztere weisen außerdem keine Ladungsneutralität auf, da sie abwechselnd aus kompletten Mg- und O-Schichten bestehen. Dabei kann es durch Rekonstruktion zu einer energetisch günstigeren Anordnung der Atome auf der Oberfläche kommen [Gibson et al. 1992]. Diese Einflußfaktoren müssen neben dem gerade betrachteten Channeling in die Diskussion der anisotropen Sputterrate einbezogen werden. Weiterhin wurde schon angeschnitten, daß Defekte in der Realstruktur die genannten Prozesse beeinflussen können (z.B. durch Dechanneling vgl. Kapitel 2.2.2).

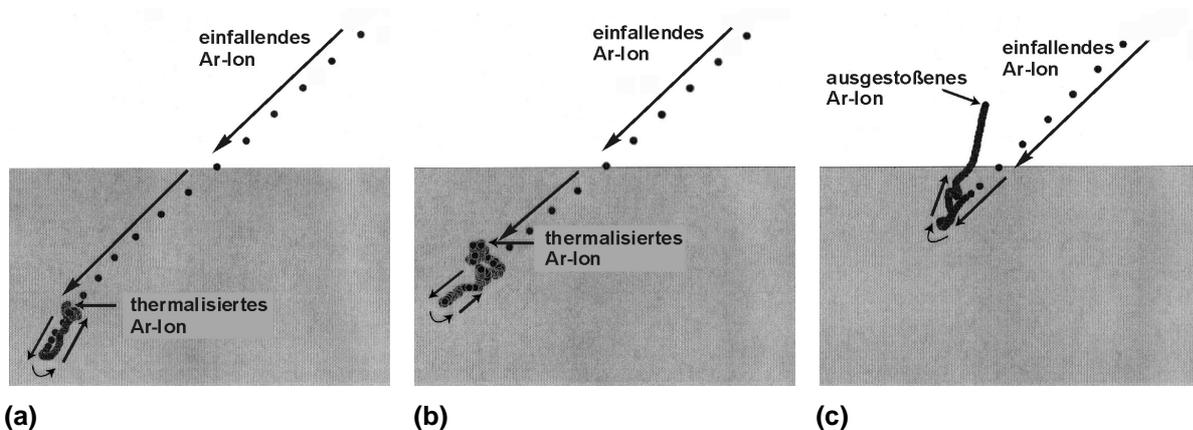


Abbildung 5.20: Molekulardynamische Simulation zum Channeling eines 600 eV Ar-Ions in $\{001\}$ MgO unter einem Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$ und einem *in-plane* Winkel β von: (a) 0° , (b) 5° , (c) 20° [Dong et al. 2001]

Durch die vorgestellten Ergebnisse der Sputterexperimente an Einkristallen konnte gezeigt werden, daß MgO eine stark anisotrope Sputterrate aufweist. Als Hauptursachen müssen sowohl Channelingeffekte als auch Unterschiede in der Oberflächenbindungsenergie betrachtet werden. Die anisotrope Sputterrate hat einen entscheidenden Einfluß auf die Texturentwicklung in den Schichten während der Ionenstrahlunterstützten Deposition. Unter anderem wird eine orientierte Keimbildung verursacht. Bei Temperaturen unterhalb 250°C werden Körner mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt, da diese die geringste Sputterrate und damit auch die geringste Schädigung aufweisen. Im Gegensatz dazu ist oberhalb dieser Schwellentemperatur die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen energetisch begünstigt. Der unterstützende Ionenstrahl führt in diesem Fall zu einer *in-plane* Texturierung, wobei in der Keimbildung Körner mit einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt werden. Mit wachsender Schichtdicke kommt es zu der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Texturänderung. Als treibende Kraft kann wiederum die anisotrope Sputterrate angesehen werden. Körner, die mit ihrer $\langle 100 \rangle$ -Richtung einen kleineren Winkel bezüglich des Ionenstrahls einschließen, weisen eine geringere Sputterrate auf und werden so im Wachstum bevorzugt. Um den genauen Ablauf dieses Prozesses zu verstehen, wurden in der Folge Untersuchungen zum Ionenstrahlunterstützten Wachstum auf $\{001\}$ MgO-Einkristallen durchgeführt.

5.2.2 Ionenstrahlunterstütztes Wachstum

In Kapitel 4.4.2 wurden die Ergebnisse zum Wachstum von MgO auf $\{001\}$ MgO-Einkristallflächen dargestellt. Unter anderem konnte gezeigt werden, daß oberhalb 300°C ein homoepitaktisches Wachstum mittels Laserdeposition möglich ist [Beyer 2000]. Auf Grundlage dieser Eigenschaft soll im folgenden das Ionenstrahlunterstützte Wachstum eingehender untersucht werden. Dabei ist die zentrale Frage, ob und wie ein zusätzlich auftreffender Ionenstrahl das Epitaxieverhalten von MgO modifiziert. Aus diesem Grund wurden MgO-Schichten mit IBALD bei einer Temperatur von 500°C unter Verwendung eines Einfallswinkels $\alpha = 45^\circ$ und unterschiedlicher Ionenenergien E auf $\{001\}$ MgO-Einkristallflächen abgeschieden. Die Entwicklung der Oberflächentextur wurde während des Wachstums wiederum mit RHEED verfolgt. Für die Abscheidung wurde das Substrat bezüglich des Ionenstrahls in der Art und Weise orientiert, daß die Ionen parallel zu einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung des Einkristalls einfallen (d.h. $\beta = 0^\circ$). Diese Ausrichtung entspricht dem Minimum der *in-plane* Sputterrate für den Fall einer feststehenden $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde eine deutliche Abhängigkeit der Texturentwicklung von der Ionenenergie beobachtet. Um diesen Einfluß besser charakterisieren zu können, wurden die Reflexpositionen im RHEED-Beugungsbild entlang eines Großkreises um den durchgehenden Strahl aufgenommen und über der Schichtdicke dargestellt (Abbildung 5.21). Die dabei sichtbaren Intensitätsschwankungen haben ihre Ursache in lokalen Aufladungen der Probe, durch die der Elektronenstrahl abgelenkt wird.

Wird für die Deposition eine Ionenenergie $E = 400$ eV verwendet, kann in Analogie zu den Experimenten ohne Ionenstrahlunterstützung ein homoepitaktisches Wachstum beobachtet werden (Abbildung 5.21a). Die dabei auftretenden streakartigen Reflexe lassen den Schluß zu, daß ein homogenes Schichtwachstum mit geringen Rauigkeiten vorliegt. Durch den Energieeintrag

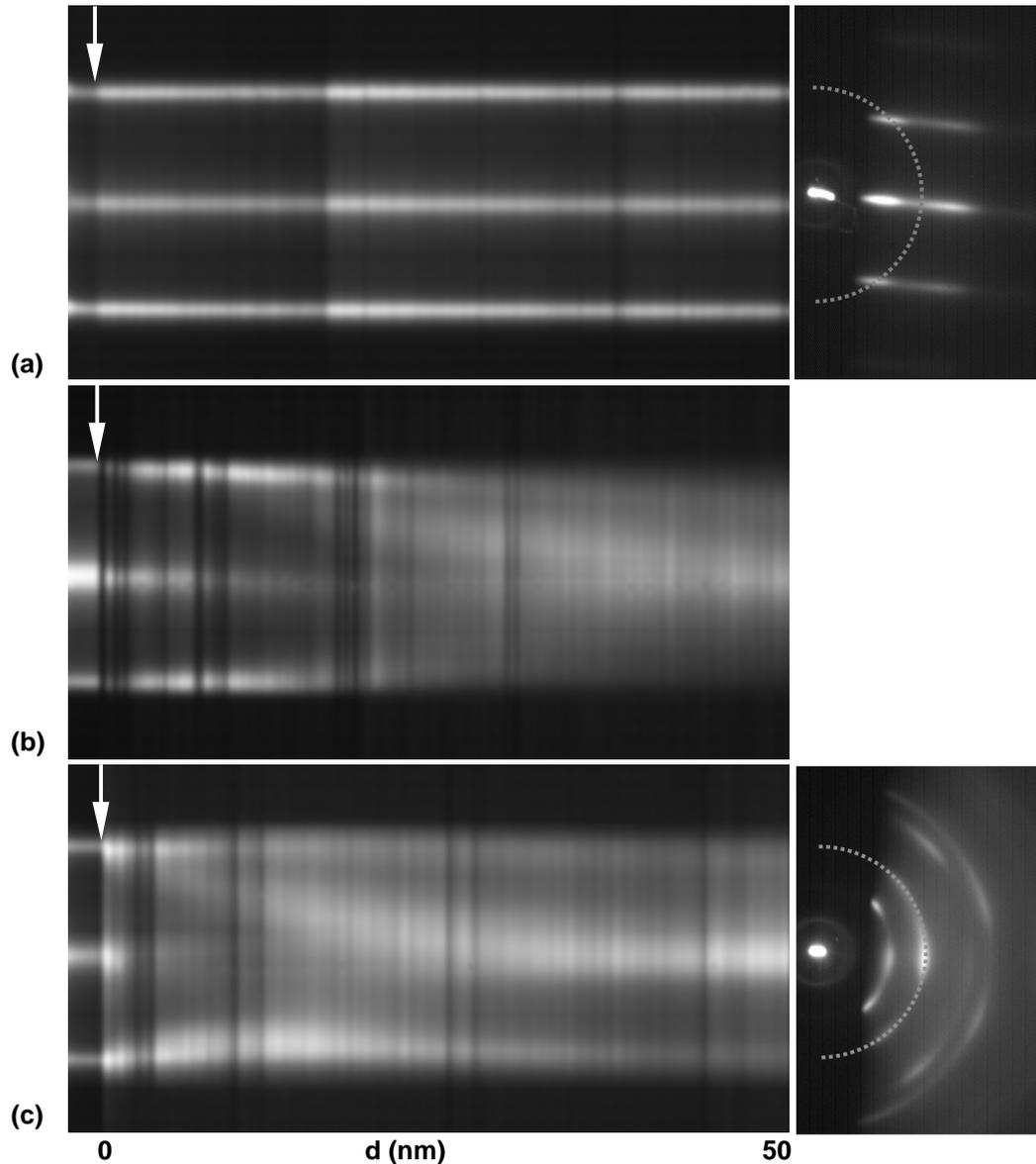


Abbildung 5.21: Deposition von MgO mittels IBALD auf {001} MgO-Einkristalle ($T = 500^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 45^{\circ}$, $j = 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$): Reflexverläufe entlang der im rechten Bild eingetragenen Großkreise vom Beginn der Deposition (weißer Pfeil) bis zu einer Schichtdicke d von ca. 50 nm bei einer Ionenenergie E von: (a) 400 eV, (b) 600 eV, (c) 800 eV

über den Ionenstrahl wird zum einen eine verstärkte Diffusion der Adatome und -moleküle ermöglicht. Gleichzeitig werden Relaxationsprozesse wahrscheinlich, in denen Gitterfehler abgebaut werden können, die durch die einfallenden Ionen verursacht wurden. Werden im Gegensatz dazu höhere Ionenenergien verwendet, ist eine Texturänderung zu beobachten, wie sie schon für den Fall des amorphen Substrates beschrieben wurden (Abbildung 5.21b+c). Beim IBALD-Wachstum mit einer Ionenenergie $E = 600 \text{ eV}$ wird zunächst innerhalb der ersten 10 nm ein homoepitaktisches Wachstum gefunden, ehe anschließend ein Texturwandel zu verzeichnen ist. Dagegen wird bei einer Energie von 800 eV die Homoepitaxie schon innerhalb der ersten Nanometer zerstört und ein Texturübergang eingeleitet, wie er in Kapitel 5.1.2 ausführlich beschrieben wurde.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Ionenstrahlunterstützung neben dem Energieeintrag noch andere Auswirkungen auf die strukturelle Entwicklung der wachsenden Schicht hat. Die zentrale Rolle für das beobachtete Verhalten können die durch die Ionen hervorgerufenen Gitterschäden spielen. Bei niedrigen Energien sind davon nur kleine, lokal begrenzte Bereiche vor allem nahe der Oberfläche betroffen. Auf Grund der Depositionstemperatur und durch den zusätzlichen Energieeintrag über die Ionen können diese Defekte jedoch durch thermisch aktivierte Diffusionsprozesse leicht relaxieren. Mit wachsender Energie steigt allerdings die laterale Ausdehnung der durch die Ionen angeregten Stoßkaskaden. Dies kann zu einer verstärkten Akkumulation von Spannungen und Gitterdefekten führen. Im Laufe des Wachstums kommt es schließlich zum Verlust der Strukturinformation des Substrates. Anschließend spielen die gleichen Einflußfaktoren eine Rolle, die für die Texturwicklung beim IBALD-Wachstum auf amorphen Substraten verantwortlich sind. Deshalb werden die gleichen Ergebnisse beobachtet, d.h. Texturkomponenten mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl. Um diese Schädigungsprozesse näher zu quantifizieren, soll im folgenden Kapitel die Größe der betroffenen Bereiche mit Hilfe eines Simulationsprogrammes abgeschätzt werden.

5.3 Simulation von Strahlenschäden während des Ionenbeschusses

In Kapitel 2.2 wurden die grundlegenden Wechselwirkungen zwischen den einfallenden Ionen und dem Festkörper beschrieben. Der Einfluß einzelner Teilprozesse wie des Channelings und des Resputterings auf die Struktur- und Texturwicklung während der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von MgO wurde in den vergangenen Kapiteln diskutiert. Die Erzeugung von Gitterdefekten (z.B. von Frenkelpaaren) und der Einbau der abgebremsten Ionen in der wachsenden Schicht wurde bisher nur am Rande betrachtet. Die Akkumulation dieser Fehler kann zu Spannungen führen und damit Quelle für die beobachteten Texturänderungsprozesse sein. Um die Ausdehnung der von den Strahlenschäden betroffenen Bereiche abzuschätzen, wurden Computersimulationen durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert.

Für die Abschätzung wurde das Softwarepaket SRIM-2000 (Stopping and Range of Ions in Matter) verwendet [Ziegler und Biersack 2000]. In diesem Programm werden die Ion-Festkörper-Wechselwirkungen quantenmechanisch beschrieben, wobei abgeschirmte Couloumpotentiale verwendet und zusätzlich die Überlappungen der Elektronenhüllen beachtet werden. Eine detailliertere Beschreibung des Programmpaketes und der ihm zugrundeliegenden Modelle kann Ziegler et al. [1985] entnommen werden. Bei Verwendung dieser Software ist jedoch eine wichtige Einschränkung zu beachten. Der Simulation wird in diesem Programmpaket eine amorphe Struktur der Festkörper zugrunde gelegt. Damit kann unter anderem die auf dem Substrat aufgebraute Si_3N_4 -Schicht gut beschrieben werden. Im Gegensatz dazu werden kristalline Effekte im deponierten MgO-Film (z.B. Channeling) nicht wiedergegeben. Aus diesem Grund handelt es sich bei den folgenden Ergebnissen um eine Maximalabschätzung. Für eine exaktere Betrachtung müssen molekulardynamische Simulationen durchgeführt werden, wie sie anhand der Ergebnisse von Dong et al. [2001] schon im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden. Für eine

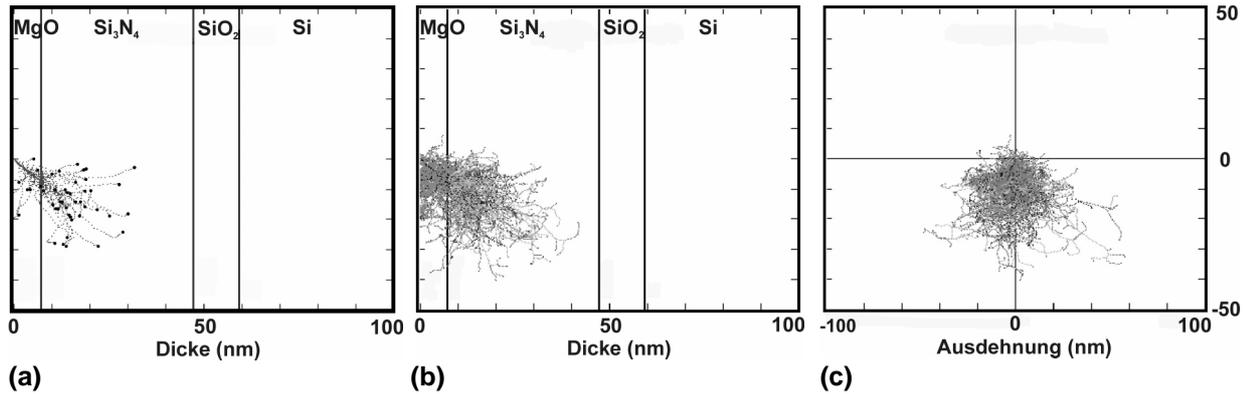


Abbildung 5.22: Simulation des Einfalls von 50 Ar-Ionen ($E = 800 \text{ eV}$) auf eine 7,5 nm dicke MgO-Schicht unter einem Winkel $\alpha = 45^\circ$ mit Hilfe des Programmpaketes SRIM-2000: (a) Trajektorien der Ionen mit Ruhepunkt der Ar-Atome (schwarze Punkte), (b) longitudinale Ausdehnung der Stoßkaskade, (c) laterale Ausdehnung der Stoßkaskade

qualitative Diskussion im Rahmen dieser Arbeit liefern die SRIM-Simulationen jedoch wichtige Erkenntnisse.

Dem Programm wurde ein Schichtaufbau vorgegeben, wie er mit Hilfe der Messungen am Ellipsometer gefunden wurde. Auf einem Silizium-Substrat wurde zunächst eine 12 nm dicke SiO₂-Schicht und eine 40 nm dicke Si₃N₄-Schicht modelliert. Anschließend wurden MgO-Schichten unterschiedlicher Dicke aufgebracht und ein Beschuß mit Ar-Ionen unterschiedlicher Energie simuliert. In Abbildung 5.22 sind die Resultate der Simulation anhand eines Beispiels für den Ioneneinfallswinkel $\alpha = 45^\circ$ dargestellt. Als erstes Ergebnis kann festgehalten werden, daß sich die Stoßkaskade und die daraus resultierenden Gitterschäden fast ausschließlich auf die MgO-Schicht und das darunter liegende Si₃N₄ beschränken. Alle weiteren Substratbestandteile spielen für die Prozesse unterhalb 1 keV keine Rolle. Die Ausdehnung des Bereiches, in dem das Gitter von der Stoßkaskade betroffen ist, wie auch die ermittelten Ionenreichweiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei handelt es sich um eine statistische Auswertung des Einfalls vieler Ionen, eine einzelne Stoßkaskade nimmt nur einen Bruchteil innerhalb dieses Bereiches ein (vgl. Abbildung 2.9). Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß mit steigender Ionenenergie immer größere Gitterbereiche und damit mehr Atome in die Stoßprozesse einbezogen werden. Die aus der Simulation ermittelte Sputterausbeute Y bewegt sich je nach verwendeten Bindungsenergien zwischen 0,4 und 0,75 und ist damit kleiner als experimentell ermittelt. Als Ursache kommt die der Simulation zugrunde liegende amorphe Struktur des MgO in Frage. Diese gibt die Eigenschaften des kristallinen MgO nur ungenügend wieder. Ein Vergleich zu den molekulardynamischen Simulationen zeigt, daß die Ionen zu tief in die Schicht eindringen. Dadurch finden weniger Stöße im Oberflächenbereich statt, so daß die Energie der Ionen über einen größeren Schichtdickenbereich verteilt wird. Da allerdings das Sputtering fast ausschließlich Atome in der oberste Monolage betrifft, hat diese Energieverteilung ein unmittelbares Absinken der Sputterausbeute zur Folge.

Bei näherer Betrachtung wird deutlich, daß in der Keimbildungsphase (MgO-Dicke $< 5 \text{ nm}$) die unterstützenden Ionen vor allem im Si₃N₄ zur Ruhe kommen. Dies trifft um so mehr auf den

<i>Ionenenergie</i>	800 eV	400 eV	100 eV
laterale Ausdehnung der Stoßkaskade (nm)	~50	~30	~20
longitudinale Ausdehnung der Stoßkaskade (nm)	~30	~20	~8
Ionenreichweite (nm)	15 ± 7	10 ± 5	5 ± 2

Table 1: Ergebnisse der Simulation von Stoßkaskaden und Ionenreichweiten beim Ar-Ionenbeschuß von MgO-Schichten auf Si₃N₄ mit Hilfe des Programmpaketes SRIM-2000

Fall zu, in dem die Ionen entlang von Channelingrichtungen in die MgO-Inseln eindringen können. Die Energieabgabe an die Gitteratome führt dabei zu einer Erhöhung der Diffusion und unterstützt damit das Schichtwachstum und das Ausheilen von Gitterfehlern. In anders orientierten Inseln werden dagegen schon von Beginn an Gitterdefekte in der Nähe der Oberfläche erzeugt. Mit wachsender Schichtdicke findet der Hauptteil der Stoßprozesse im MgO statt. Dabei werden Gitterschäden auch in „gut“ orientierten Körnern erzeugt, was wiederum ein Dechanneling verursachen kann. Die daraus resultierenden Spannungen können der Ausgangspunkt für die beobachteten Texturänderungen sein.

Mit Hilfe dieser Simulationsergebnisse kann die Texturentwicklung von IBALD-MgO Schichten auf {001} MgO-Einkristallen, wie sie in Kapitel 5.2.2 dargestellt wurde, besser verstanden werden. Werden niedrige Ionenenergien benutzt, sind die Prozesse der Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen lokal begrenzt. Durch die geringere Ausdehnung der betroffenen Bereiche geht bei einer Ionenenergie von $E \leq 400$ eV die Orientierungsinformation der Einkristalloberfläche nicht verloren. Vielmehr ist das Material durch den Energieeintrag über die Ionen und die thermische Anregung bei den verwendeten Depositionstemperaturen immer wieder in der Lage, Gitterdefekte abzubauen. Darin liegt auch die Begründung für die beobachtete Verbesserung des epitaktischen Wachstums. Mit steigender Ionenenergie werden demgegenüber größere Bereiche in Mitleidenschaft gezogen. Durch die Akkumulation der Gitterfehler kommt es schließlich zum Verlust der Strukturinformation. Im Resultat verhält sich die wachsende Schicht ähnlich dem auf amorphen Substraten deponierten IBALD-MgO, so daß ein äquivalenter Texturänderungsprozeß beobachtet wird.

6 Wachstum auf IBALD-Schichten

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, daß die gewünschte Würfellage nur in der Keimbildungsphase stabil ist. Wird oberhalb einer Schichtdicke von 5-10 nm weiter mit Ionenstrahlunterstützung deponiert, kommt es zu einer Texturänderung. Dabei entstehen Komponenten, die eine $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl aufweisen. Ursache für dieses Verhalten ist eine Anisotropie der Schädigungsprozesse, die durch die unterstützenden Ionen hervorgerufen werden. Für die Anwendung im Bereich der supraleitenden Bänder werden jedoch Pufferschichten gefordert, die weitere Eigenschaften aufweisen müssen. Neben der Bereitstellung der biaxialen Textur dienen sie als Diffusionsbarrieren für Elemente wie Ni oder Cr aus den Metallsubstraten, die die Supraleitung im YBCO empfindlich stören können [Narumi et al. 1990]. Da die Deposition und anschließende Sauerstoffbeladung der YBCO-Schicht bei Temperaturen oberhalb 500°C stattfindet, muß zusätzlich die Diffusion von Sauerstoff zum Metallsubstrat unterbunden werden. Auf diese Art und Weise gelingt es, die Bildung einer Oxidschicht an der Grenzfläche zu verhindern, die zum Abplatzen des gesamten Filmes führen kann. Um die genannten Diffusionseigenschaften zu gewährleisten, sind hinreichend dicke Pufferschichten zwischen dem Substrat und dem Supraleiter notwendig. Für den hier betrachteten Fall des biaxial texturierten MgO bedeutet dies, daß die dünnen Keimschichten epitaktisch bis zu der notwendigen Dicke weiterwachsen müssen. Damit wird zusätzlich dafür gesorgt, daß kein Silizium aus der amorphen Si_3N_4 -Schicht ins YBCO gelangt, das auf Grund seiner hohen Reaktivität ebenfalls negative Auswirkungen auf den Supraleiter hat [Phillips 1996]. Um die geforderten Dicken zu erreichen, wurde sowohl die Homoepitaxie von MgO als auch die Heteroepitaxie von anderen Oxiden hinsichtlich ihrer Eignung für diesen Prozeß untersucht.

In einem zweiten Teil des Kapitels werden Ergebnisse präsentiert, die bei der Deposition ohne Ionenstrahlunterstützung auf dickeren IBALD-Schichten gewonnen wurden. Durch diese Verfahrensweise war es möglich, die mittels RHEED beobachtete Oberflächentextur auf dickere Schichten zu übertragen und so eine Charakterisierung mit Röntgenmethoden durchzuführen. Ergänzende mikrostrukturelle Untersuchungen lassen zusätzlich Rückschlüsse auf die im Wachstum aktiven Mechanismen zu.

6.1 Wachstum auf würfelorientierten MgO-Keimschichten

Um die im vorhergehenden Abschnitt angesprochenen Diffusionsbarrieren herzustellen ohne die Strukturinformation zu verlieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Möglichkeiten untersucht, die würfelorientierte Keimbildungstextur des MgO auf dickere Schichten zu übertragen. Im folgenden werden die einzelnen Ergebnisse kurz vorgestellt und diskutiert.

▪ *Homoepitaktisches Wachstum von MgO*

In Kapitel 4.4.2 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zum homoepitaktischen Wachstum auf $\{001\}$ MgO-Einkristallflächen zusammengefaßt. Dabei konnte gezeigt werden, daß unter den standardmäßig verwendeten Ablationsbedingungen des IBALD-Prozesses eine

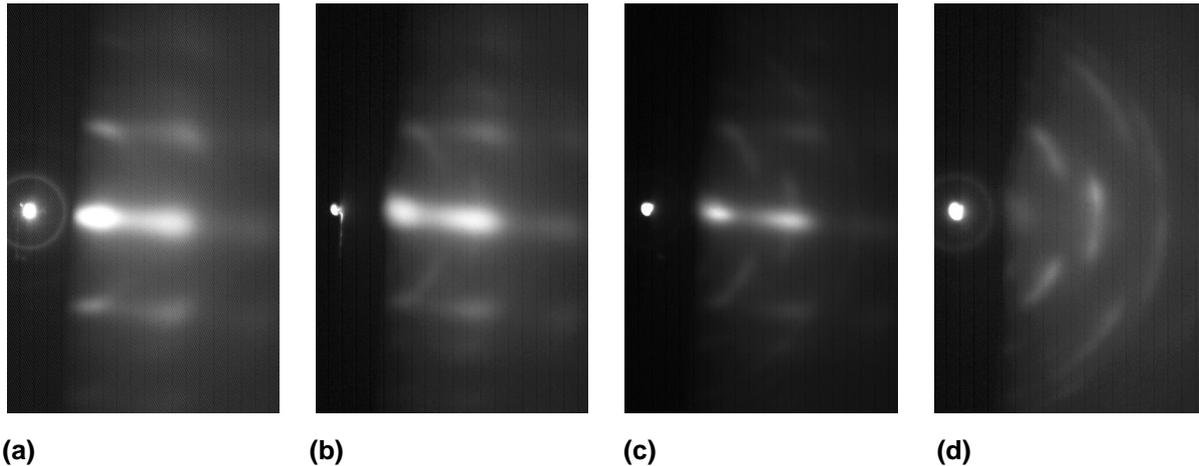


Abbildung 6.1: Texturentwicklung bei der PLD-Abscheidung von MgO auf würfelorientierten IBALD-Keimschichten: (a) 8 nm dicke IBALD MgO-Schicht ($T = 500^\circ\text{C}$, $\alpha = 45^\circ$, $E = 400 \text{ eV}$, $r = 1,5 \text{ \AA/s}$); anschließende Deposition ohne Ionenstrahlunterstützung ($T = 500^\circ\text{C}$, $r = 2 \text{ \AA/s}$, $p = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$) bis zu einer Schichtdicke von: (b) 15 nm, (c) 30 nm, (d) 80 nm

Homoepitaxie bei Temperaturen oberhalb 250°C zu beobachten ist. Mit wachsender Temperatur wird ein Übergang von einem ausgeprägten Inselwachstum zu einem *step-flow* kontrollierten Prozeß gefunden. Dies führt zu glatteren Schichten mit einer perfekteren kristallinen Struktur. Aus diesem Grund wurden für die folgenden Versuche Temperaturen zwischen 500°C und 600°C ausgewählt, bei denen gute Bedingungen für ein homoepitaktisches Wachstum auf den würfelorientierten Keimschichten gewährleistet sein sollten.

Aus den RHEED-Aufnahmen in Abbildung 6.1 wird jedoch deutlich, daß bei der Deposition unter einem Hintergrundgasdruck von $6 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ mit wachsender Schichtdicke ein Texturwechsel stattfindet. Nach Abschalten des Ionenstrahls beginnen die würfelorientierten Keime zunächst homoepitaktisch weiterzuwachsen. Gleichzeitig werden in den RHEED-Aufnahmen aber neue Reflexe beobachtet, die mit wachsender Schichtdicke an Intensität zunehmen und schließlich die Oberflächentextur dominieren. In Schichten mit Dicken oberhalb 60 nm sind im Oberflächenbereich keine Reflexe der Würfellage mehr zu erkennen. Eine Analyse der neu entstandenen Reflexpositionen zeigt, daß es sich um eine Fasertextur handelt. Sie gleicht derjenigen, die bei der Abscheidung ohne Ionenstrahlunterstützung auf amorphen Substraten gefunden wurde (vgl. dazu Abbildung 4.6c+d). Die systematische Ablösung der einen Texturkomponente durch die andere deutet darauf hin, daß einerseits das homoepitaktische Wachstum der Würfellage behindert oder gestört und statt dessen die Ausbildung einer Fasertextur unterstützt wird. Diese Beobachtung kann auf verschiedene Art und Weise erklärt werden. Eine mögliche Ursache ist der Fakt, daß keine geschlossene biaxial texturierte Keimschicht vorhanden ist. Zwischen würfelorientierten Einzelkörnern können sich beispielsweise noch amorphes Si_3N_4 oder MgO-Bereiche mit einer regellosen Textur befinden, die aber auf Grund der geringen Reflexintensität im Hintergrundrauschen des RHEED-Pattern verschwinden. Unter anderem zeigen aktuelle TEM-Untersuchungen für das ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfen selbst in gut orientierten Proben Bereiche mit schlecht ausgerichteten Körnern [Groves et al. 2001a+c, Kung et al. 2001]. Wird der Ionenstrahl abgeschaltet, können sich in diesen Bereichen

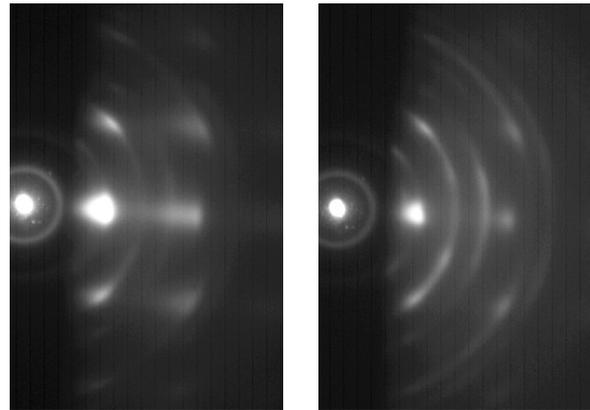
bevorzugt Fasertexturen entwickeln und über eine Wachstumsauslese schließlich die Oberflächentextur dominieren. Ein gleiches Szenario ist denkbar, wenn der Anteil an Defekten und Korngrenzen in der würfeltexturierten Keimschicht groß ist und an diesen Stellen neue Keime gebildet werden.

Als zweites Szenario muß für die beobachtete Texturänderung ein spannungsinduzierter Texturwechsel in Betracht gezogen werden, wie er schon für den Fall der PLD-Schichten diskutiert wurde (vgl. Kapitel 4.4.1). Die im Laserplasma vorhandenen Ionen mit Energien oberhalb von 50 eV können zu Gitterschäden in der schon deponierten Schicht führen und durch so eingebrachte Spannungen einen Texturwechsel auslösen. Um diese Effekte zu beeinflussen, wurde nach Deposition der IBALD-Keimschicht der Hintergrundgasdruck durch zusätzliches Argon erhöht. Die Teilchen im Laserplasma werden in der Folge durch Stöße mit den Gasatomen abgebremst und so thermalisiert [Belouet 1996]. Die Untersuchungen ergaben, daß selbst bei einem Ar-Hintergrunddruck von 2 mbar keine Verbesserung der Homoepitaxie festgestellt werden konnte (Abbildung 6.2). Es wurden lediglich schärfere RHEED-Reflexe beobachtet, die auf eine vergrößerte Eindringtiefe der Elektronen in Folge einer verbesserten kristallinen Struktur zurückzuführen sind. Zusammenfassend ist festzustellen, daß ein homoepitaktischer Übertrag der Würfeltextur von der IBALD-Keimschicht auf eine darauf mit PLD deponierte MgO-Schicht im Gegensatz zur Deposition mittels Elektronenstrahlverdampfen [Wang et al. 1997, Groves et al. 2000] nicht gelungen ist. Als Hauptursache des unterschiedlichen Verhaltens wird dabei der Unterschied in der Kinetik des jeweiligen Depositionsverfahrens angesehen. Ein direkter Vergleich ist jedoch erst durch eine Serie von *in-plane* TEM-Aufnahmen möglich, mit der die Größe und Geschlossenheit gut orientierter Bereiche in der Keimschicht aufgeklärt werden kann [Groves et al. 2001a].

Um diese Effekte zu beeinflussen, wurde nach Deposition der IBALD-Keimschicht der Hintergrundgasdruck durch zusätzliches Argon erhöht. Die Teilchen im Laserplasma werden in der Folge durch Stöße mit den Gasatomen abgebremst und so thermalisiert [Belouet 1996]. Die Untersuchungen ergaben, daß selbst bei einem Ar-Hintergrunddruck von 2 mbar keine Verbesserung der Homoepitaxie festgestellt werden konnte (Abbildung 6.2). Es wurden lediglich schärfere RHEED-Reflexe beobachtet, die auf eine vergrößerte Eindringtiefe der Elektronen in Folge einer verbesserten kristallinen Struktur zurückzuführen sind. Zusammenfassend ist festzustellen, daß ein homoepitaktischer Übertrag der Würfeltextur von der IBALD-Keimschicht auf eine darauf mit PLD deponierte MgO-Schicht im Gegensatz zur Deposition mittels Elektronenstrahlverdampfen [Wang et al. 1997, Groves et al. 2000] nicht gelungen ist. Als Hauptursache des unterschiedlichen Verhaltens wird dabei der Unterschied in der Kinetik des jeweiligen Depositionsverfahrens angesehen. Ein direkter Vergleich ist jedoch erst durch eine Serie von *in-plane* TEM-Aufnahmen möglich, mit der die Größe und Geschlossenheit gut orientierter Bereiche in der Keimschicht aufgeklärt werden kann [Groves et al. 2001a].

▪ *Heteroepitaktische Abscheidung anderer Oxide*

Eine weitere Möglichkeit, die Würfelorientierung auf dickere Schichten zu übertragen, besteht in der heteroepitaktischen Abscheidung anderer Oxide auf der Keimschicht. Eine Hauptschwierigkeit besteht darin, Materialien mit einer geringen Gitterfehlpassung zu finden. Ist diese zu groß, wird kein epitaktisches Wachstum beobachtet oder es werden Spannungen in der Schicht aufgebaut, die wiederum einen Texturwechsel induzieren können. In den vergangenen Jahren wurde jedoch eine Reihe von Oxiden hinsichtlich einer Eignung als Pufferschichtmaterial zwischen MgO und YBCO untersucht. In der Literatur wurde dabei über ein erfolgreiches epitaktisches Wachstum von SrTiO₃ [Cheung et al. 1992, Boffa et al. 1996], CeO₂ [Yamagiwa et



(a)

(b)

Abbildung 6.2: Texturentwicklung bei der PLD-Abscheidung ($T = 500^\circ\text{C}$, $r = 0,7 \text{ \AA/s}$) von MgO auf einer 5 nm dicken würfelorientierten IBALD MgO-Keimschicht ($T = 500^\circ\text{C}$, $\alpha = 45^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$) bei einem Ar-Hintergrunddruck von 2 mbar: RHEED-Aufnahme bei einer Schichtdicke von (a) 18 nm und (b) 45 nm

al. 2000] und Y_2O_3 [Hasegawa et al. 2000] auf {001} MgO-Einkristallen berichtet. Im Rahmen der Arbeit wurden Versuche mit diesen Oxiden durchgeführt, die aber zu keinem Erfolg führten. *In-situ* RHEED-Beobachtungen zeigen, daß es mit wachsender Schichtdicke zu fasertexturierten oder amorphen Strukturen kommt. Dabei können die gleichen Ursachen, die für das Versagen der Homoepitaxie von MgO auf den IBALD-Keimschichten verantwortlich sind, angeführt werden. Weiterhin wären im Vorfeld weiterer Versuche detaillierte Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum der entsprechenden Oxide auf {001} MgO-Einkristallen unter Verwendung der Laserdeposition wünschenswert.

▪ *Heteroepitaktische Abscheidung von YBCO*

Abschließend wurde die unmittelbare Deposition von YBCO auf die würfeltexturierte MgO-Keimschicht getestet. MgO wurde in der Vergangenheit häufig als Substrat für YBCO verwendet, da es auf Grund seiner geringen Dielektrizitätskonstanten für Anwendungen in der Mikrowellentechnik besonders geeignet ist [Bourdillon und Bourdillon 1994]. Der Misfit zwischen den Strukturen von MgO und YBCO ist mit ca. 9 % jedoch recht hoch. Aus diesem Grund wird im Keimbildungsstadium von YBCO auf diesem Substrat meist ein Inselwachstum beobachtet [Streiffer et al. 1991, Wu et al. 1996], wobei es im weiteren Wachstum zu einer Kornvergrößerung kommt [Ortiz et al. 1999]. Dabei können gut orientierte YBCO-Körner anders orientierte Bereiche überwachsen. Allerdings werden bei der PLD-Abscheidung auf MgO-Einkristallen neben der MgO[100]||YBCO[100]-Orientierung sowohl Körner mit einer um 45° verdrehten Struktur MgO[110]||YBCO[100], wie auch mit kleineren *in-plane* Verdrehungen gefunden (siehe beispielsweise [Gervais und Keller 1995]).

Die Abscheidung von YBCO auf die würfelorientierten Keimschichten erfolgte mit Hilfe der Laserdeposition bei einer Temperatur von 700°C unter einem Sauerstoffdruck von 0,3 mbar [Fernández 1999]. Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion zeigen deutlich, daß das YBCO mit der c-Achse parallel zur Substratnormalen aufwächst (Abbildung 6.3a). Eine Texturmessung an der gleichen YBCO-Schicht zeigt eine *in-plane* Texturierung mit einer Halbwertsbreite von ca. 40° (Abbildung 6.3b). Dabei weisen die einzelnen Peaks eine inhomogene Verteilung auf, die aus der Überlagerung mehrerer um die c-Achse verdrehter Texturkomponenten resultieren kann. Als Ursache kommen mehrere Faktoren in Frage. Zum einen kann sie die *in-plane* Verteilung der würfelorientierten Körner in der IBALD MgO-Keimschicht widerspiegeln. Daraus würde eine schlechte *in-plane* Ausrichtung während der ionenstrahlunterstützten Deposition resultieren. Andererseits können, wie schon weiter oben beschrieben, auf Grund der hohen Gitterfehlpassung zwischen MgO und YBCO verschiedene Orientierungsbeziehungen zwischen den [100]-Richtungen der beiden Materialien auftreten. Außerdem erfolgte keine Optimierung der Depositionsbedingungen des YBCO für den Fall einer MgO-Schicht auf einem Si-Substrat.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß es im Zusammenhang mit der epitaktischen Deposition auf MgO-Keimschichten noch viele offenen Fragen gibt. Um die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen, ist insbesondere eine detaillierte Charakterisierung der IBALD-Keimschicht notwendig.

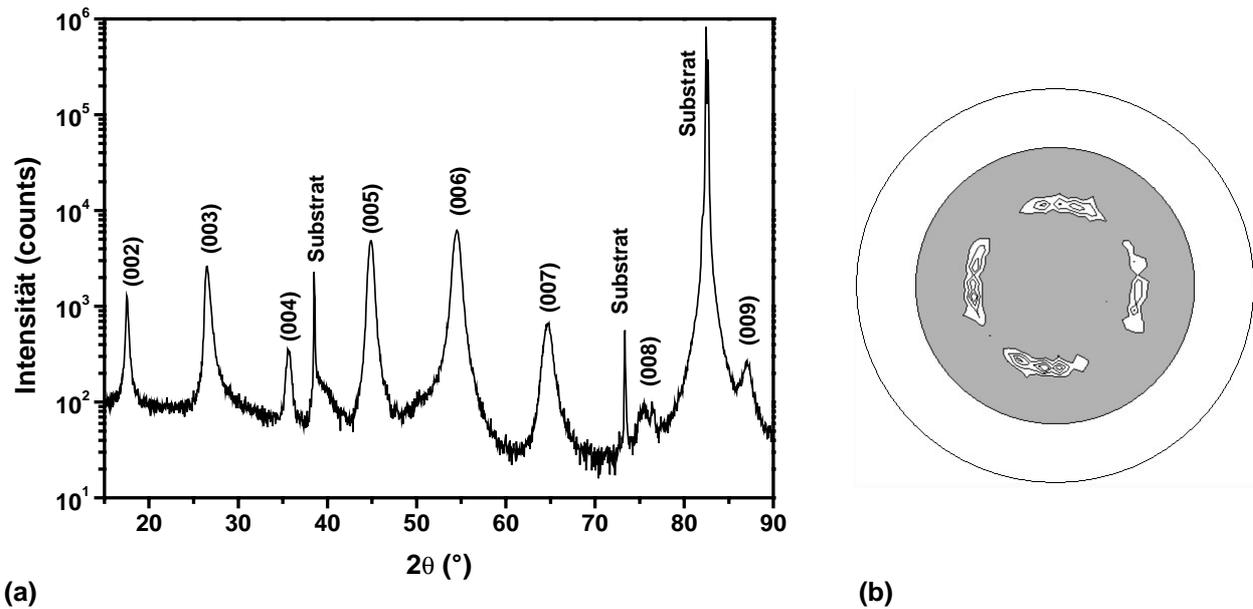


Abbildung 6.3: Deposition von YBCO ($T = 700^\circ\text{C}$, $r \approx 5 \text{ \AA/s}$, $d = 200 \text{ nm}$) auf eine würfeltexturierte IBALD MgO-Keimschicht ($T = 500^\circ\text{C}$, $r = 1,5 \text{ \AA/s}$, $\alpha = 45^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$): (a) Röntgendiffraktogramm der Schicht mit (00 l)-Reflexen des YBCO, (b) (103)-Polfigur des YBCO

6.2 Wachstum auf dicken MgO-Schichten

Neben der epitaktischen Abscheidung auf würfeltexturierten Keimschichten wurde das Wachstum von MgO mittels Laserdeposition auf dickeren IBALD-Schichten untersucht. In Kapitel 5.1 wurde gezeigt, daß es mit wachsender Schichtdicke zu einem Texturwechsel bei der ionenstrahlunterstützten Deposition von MgO kommt. Im Resultat dieser Texturänderung werden Texturkomponenten bevorzugt, die eine $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl aufweisen (vgl. Komponenten **A** und **B** in Abbildung 5.1). Um diese mittels RHEED analysierten Texturen näher charakterisieren zu können, wurde bei einer Schichtdicke oberhalb von 50 nm der Ionenstrahl abgeschaltet und weiter ohne Ionenstrahlunterstützung deponiert. Mit Hilfe von *in-situ* RHEED-Untersuchungen wurde parallel dazu verfolgt, ob mit wachsender Schichtdicke die beobachteten Komponenten in der Oberflächentextur erhalten bleiben. Nach Abscheidung einer hinreichend dicken Schicht (in der Regel ca. 500 nm) schloß sich eine Texturcharakterisierung mit Hilfe von Röntgenmethoden an. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit den Daten aus der RHEED-Analyse verglichen und können weitere Rückschlüsse auf das Wachstumsverhalten von MgO liefern.

Detailliertere Untersuchungen zu dem beschriebenen Wachstumsprozeß auf dickeren IBALD MgO-Schichten wurden für die ionenstrahlunterstützte Deposition bei einem Ioneneinfallswinkel $\alpha = 55^\circ$ und einer Ionenenergie $E \geq 600 \text{ eV}$ durchgeführt. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, wird in diesem Fall ein kontinuierlicher Texturübergang von der Würfellage zu den Texturkomponenten **A** und **B** beobachtet (Prozeß **I**, vgl. Abbildung 5.6). Bei Ionenstromdichten $j \geq 60 \mu\text{A/cm}^2$ und Schichtdicken $d \geq 100 \text{ nm}$ können gleichzeitig die Texturkomponente **A** als auch die Komponente **B** vorhanden sein (vgl. indizierte RHEED-Aufnahme in Abbildung 5.1a+b). Wird auf

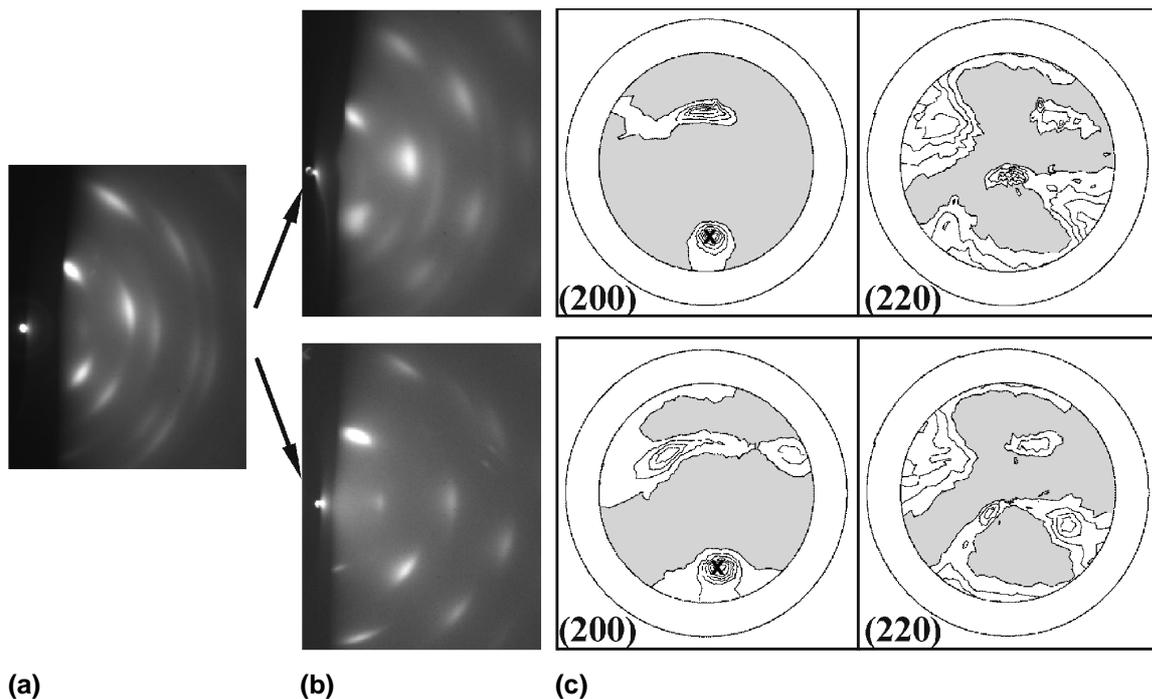


Abbildung 6.4: Texturentwicklung beim Wachstum von MgO mittels PLD auf einer dicken IBALD MgO-Schicht: (a) RHEED-Aufnahme einer 100 nm dicken IBALD MgO-Schicht ($T = 500^\circ\text{C}$, $\alpha = 55^\circ$, $E = 800 \text{ eV}$, $r = 2 \text{ \AA/s}$); (b) RHEED-Aufnahme nach der anschließenden Deposition von 500 nm MgO ohne Ionenstrahlunterstützung bei $T = 400^\circ\text{C}$ (oben) und $T = 600^\circ\text{C}$ (unten); (c) Polfiguren der Röntgentexturmessungen (Projektion der Richtung des Ionenstrahls: \mathbf{x})

eine so präparierte Probe ohne Ionenstrahlunterstützung weiter MgO deponiert, kann eine Temperaturabhängigkeit der weiteren Texturentwicklung beobachtet werden. Entsprechend den gewählten Depositionsparametern wird eine der beiden Komponenten bevorzugt, d.h. in einer Wachstumsauslese setzt sich eine Komponente auf Kosten der anderen durch (Abbildung 6.4). Wird dabei eine Temperatur zwischen 300 und 500°C gewählt, tritt mit wachsender Schichtdicke die Komponente **A** in den Vordergrund, wobei immer noch Anteile der anderen Komponente sichtbar sind. Im Wachstum werden also Körner bevorzugt, deren $\langle 011 \rangle$ -Richtung weitgehend parallel zur Substratnormalen ausgerichtet ist. Im Gegensatz dazu wird die Textur bei Temperaturen von 600°C mit wachsender Schichtdicke von der Texturkomponente **B** dominiert, d.h. von Körnern mit einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen. Die Ausrichtung der $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bleibt in beiden Fällen unverändert erhalten. Die Resultate der RHEED-Untersuchungen werden durch die Röntgentexturmessungen bestätigt (Abbildung 6.4c), wobei zu beachten ist, daß auf Grund der integralen Messung über die gesamte Schichtdicke im Gegensatz zum RHEED keine scharfen Reflexe beobachtet werden. Als Ursache für diese Temperaturabhängigkeit kommt wiederum eine Minimierung der Gesamtenergie in der Schicht in Frage, wie sie schon bei der Deposition ohne Ionenstrahlunterstützung auf amorphen Substraten diskutiert wurde (vgl. Kapitel 4.4.1). In beiden Fällen wird bei hohen Temperaturen eine Ausrichtung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen beobachtet.

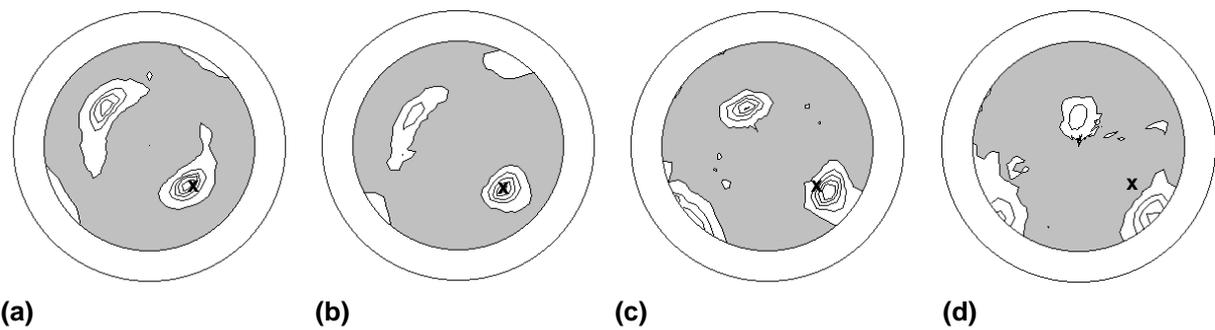
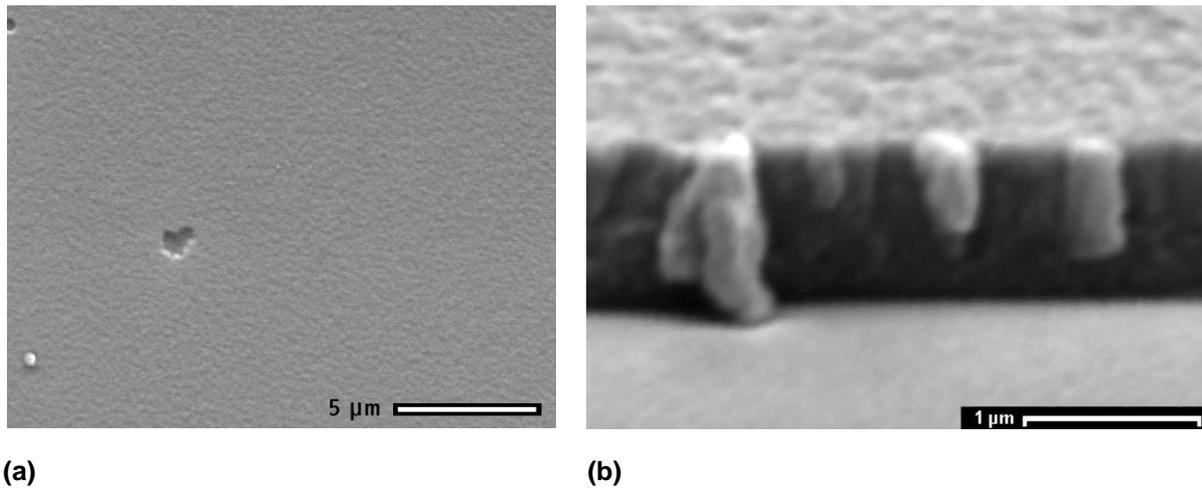


Abbildung 6.5: (200) -Röntgenpolfiguren von MgO-Filmen mit IBALD-Schichtdicken ($\alpha = 55^\circ$, $T = 400^\circ\text{C}$, $E = 800\text{ eV}$) von: (a) 200 nm, (b) 120 nm, (c) 90 nm, (d) 60 nm nach anschließender Deposition von jeweils 500 nm MgO mittels PLD ($T = 400^\circ\text{C}$, $r = 2,5\text{ \AA/s}$) (Projektion der Richtung des Ionenstrahls: **x**)

Neben der Temperaturabhängigkeit wurde der Einfluß der Depositionsrate auf die Textur der IBALD-Schicht näher beleuchtet. Dazu wurde, wie schon in Kapitel 5.1.3 beschrieben, die Energie des einzelnen Laserpulses bei konstanter Spotgröße auf der Targetoberfläche verändert. Da mit sinkender Energie und damit geringerer Depositionsrate das Resputtering einen größeren Einfluß gewinnt, werden während des IBALD-Prozesses in gleichen Zeiten effektiv dünnere Schichten abgeschieden. Bei gleicher Pulszahl ist damit am Ende des IBALD-Schrittes der beschriebene Texturänderungsprozeß (Prozeß *I* in Kapitel 5.1.2) bei niedrigen Depositionsraten noch nicht komplett abgeschlossen. Wird auf diese Schichten im Anschluß weiter ohne Ionenstrahlunterstützung deponiert, bleibt die eingestellte Oberflächentextur weitgehend erhalten. In Abbildung 6.5 sind die aus dieser Vorgehensweise resultierenden Texturen anhand der Röntgenpolfiguren dargestellt. Je dünner die IBALD-Schicht ist, desto größer ist die Abweichung zwischen der $\langle 100 \rangle$ -Richtung und der Einfallsrichtung des Ionenstrahls. Die Polfiguren spiegeln damit einen Teil des kontinuierlichen Übergangs in der Oberflächentextur wieder, wie er in der RHEED-Charakterisierung für den IBALD-Schritt beobachtet wurde.

Abschließende Mikrostrukturuntersuchungen an den deponierten Filmen zeigen im REM ebene und gleichmäßige Oberflächen mit einer sehr geringen Droplettdichte (Abbildung 6.6a). Anhand von Bruchflächen ist eine kolumnare Wachstumsstruktur im oberen Teil der MgO-Schicht zu erkennen, d.h. in dem Bereich, der ohne Ionenstrahlunterstützung abgeschieden wurde (Abbildung 6.6b). Daraus kann geschlossen werden, daß eine neue Keimbildung in diesem Prozeßschritt nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr wachsen die schon in der darunter liegenden IBALD-Schicht ausgebildeten Orientierungen weiter. Während des Schichtwachstums kommt es lediglich zu einem Ausleseprozeß, in dem einige Körner von anderen überwachsen werden. Insgesamt decken sich diese Ergebnisse mit den Resultaten der RHEED-Analyse, bei der gleichfalls keine neuen Texturkomponenten beobachtet wurden. Vielmehr bleiben die gebildeten Orientierungen bestehen und verändern nur ihr Intensitätsverhältnis zueinander.



(a)

(b)

Abbildung 6.6: Mikrostrukturcharakterisierung einer MgO-Schicht ($d = 600 \text{ nm}$, $r = 2,5 \text{ \AA/s}$) deponiert mit PLD auf einer ca. 150 nm dicken IBALD MgO-Schicht ($\alpha = 55^\circ$, $T = 400^\circ\text{C}$, $E = 600 \text{ eV}$, $r = 2 \text{ \AA/s}$) mittels REM: (a) Aufnahme der Oberflächenstruktur; (b) Aufnahme einer Bruchkante

7 Diskussion und Ausblick

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Untersuchungen zur Textur- und Mikrostrukturentwicklung bei der Ionenstrahlunterstützten Deposition von MgO zusammenfassend diskutiert und anschließend ein Ausblick auf offene Fragestellungen gegeben werden. Parallel dazu werden die gewonnenen Ergebnisse mit denen anderer Gruppen verglichen. Jedoch dürfen die wichtigen Unterschiede der verwendeten Depositionsverfahren nicht aus dem Auge verloren werden. Sowohl Wang et al. [1997], als auch die darauf aufbauenden Arbeiten von Groves et al. [2000, 2001a-c], Kung et al. [2001] und Brewer et al. [2000, 2001a+b]) verwenden das Ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfen, um würfelorientierte MgO-Keimschichten herzustellen. Dabei handelt es sich um ein kontinuierliches und niederenergetisches Depositionsverfahren. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit mit PLD ein hochgradig diskontinuierliches und hochenergetisches Verfahren verwendet (vgl. Kapitel 4.3), das mit einer kontinuierlich arbeitenden Ionenquelle kombiniert ist. Ein wichtiger Vorteil der Laserdeposition ist in diesem Zusammenhang, daß durch eine Variation der Ablationsparameter wie auch des Hintergrundgasdruckes die Möglichkeit besteht, die kinetische Energie der abzuschleudenden Teilchen in einem weiten Bereich einzustellen. Außerdem kann durch eine Veränderung der Pulsfolge der Materialstrom und damit auch die lokale Depositionsrate in ihrem zeitlichen Verlauf modifiziert werden. Damit stehen gegenüber anderen Depositionsverfahren zusätzliche Parameter zur Verfügung, mit denen sowohl die Keimbildung als auch das Wachstum beeinflusst werden kann. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die Beschränkungen dieses Parameterraumes auf Grund der technischen Daten des verwendeten Lasers wie auch der Ionenquelle deutlich. Im Vergleich der beiden Verfahren herrschen im Fall des Elektronenstrahlverdampfens während der Deposition zu allen Zeiten annähernd gleiche Bedingungen. Dagegen spielen beim IBALD Nichtgleichgewichtsprozesse eine wichtige Rolle. Vor allem wechseln sich Phasen mit einem hohen Materialstrom vom Target mit solchen ab, in denen der Ionenstrahl auf die Schicht einwirkt, ohne daß Material deponiert wird. Entsprechend dieser Charakteristika ergeben sich Unterschiede in den Wachstumsprozessen, so daß die Ergebnisse der beiden Depositionsverfahren nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind.

Im folgenden sollen wiederum die beiden Hauptstadien der Schichtdeposition, Keimbildung und Wachstum, getrennt diskutiert werden. Anschließend werden diese Ergebnisse verallgemeinert und dazu ein kurzer Vergleich zu aktuellen Untersuchungen der Ionenstrahlunterstützten Deposition von TiN gezogen werden. Am Schluß des Kapitels werden offene Fragen zu dem Prozeß in einem Ausblick zusammengestellt.

7.1 Keimbildung

Es wurde gezeigt, daß bei der Laserdeposition von MgO unter Verwendung eines unterstützenden Ionenstrahls eine orientierte Keimbildung stattfindet. Dabei lassen sich zwei charakteristische Temperaturbereiche unterscheiden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Wang et al. [1997] wird in der Keimbildungsphase unterhalb einer Temperatur von ca. 250°C keine Würfelage beobachtet. Vielmehr richtet sich die $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen aus,

während sich die $\langle 100 \rangle$ -Richtung in etwa parallel zum Ionenstrahl einstellt. Bei der Deposition ohne Ionenstrahlunterstützung wurde in diesem Temperaturbereich innerhalb der ersten Nanometer eine amorphe Struktur beobachtet. Als Ursache für dieses Verhalten kann die hohe lokale Depositionsrates während des Laserpulses im Zusammenspiel mit der kinetischen Energie der Teilchen und der geringen Diffusivität bei den verwendeten Temperaturen angesehen werden. Die Energie, die beim IBALD zusätzlich durch die Ionen eingebracht wird, führt zu einer Erhöhung der Beweglichkeit der deponierten Atome und Moleküle und gleichzeitig zu einer Ausrichtung der Körner. Mit der $\langle 100 \rangle$ -Richtung wird diejenige Richtung parallel zum Ionenstrahl eingestellt, die die geringste Sputterrate aufweist. Die Ausrichtung der $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen kann dagegen aus einer Minimierung der Gesamtenergie resultieren, wie sie von Oh und Je [1993] für das TiN diskutiert wurde (vgl. Kapitel 2.1.2c). Mit dieser Argumentation könnte auch die, bei höheren Temperaturen zusätzlich entstehende, Texturkomponente mit einer $\langle 011 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen erklärt werden. In diesem Fall werden durch die Ionen eingefügte Schädigungen und daraus resultierende Spannungen schneller durch Diffusionsprozesse abgebaut. Dies führt wiederum dazu, daß der Einfluß der Verzerrungsenergie gegenüber der Oberflächenenergie kleiner wird, so daß bei festgehaltener $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl eine $\langle 011 \rangle$ -Orientierung gegenüber der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung parallel zur Substratnormale energetisch bevorzugt wäre.

Oberhalb der angesprochenen Depositionstemperatur von 250°C wird eine würfelorientierte Keimbildung beobachtet. An dieser Stelle soll noch einmal festgehalten werden, daß diese Übergangstemperatur von den anderen Depositionsparametern abhängig ist und sich insbesondere bei Ioneneinfallswinkeln $\alpha \neq 45^\circ$ zu höheren Werten verschiebt. Die würfelorientierten Keime sind dadurch charakterisiert, daß neben der Ausrichtung der $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen sich die $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl einstellt. Im Rahmen der *in-situ* RHEED-Untersuchungen zum Wachstum ohne Ionenstrahlunterstützung wurde gezeigt, daß in diesem Temperaturbereich die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen thermodynamisch bevorzugt ist. Der im IBALD-Prozeß zusätzlich auftreffende Ionenstrahl führt durch den Energieeintrag über die Ionen und der damit verbundenen erhöhten Diffusionswahrscheinlichkeit der Atome und Moleküle zu einer perfekteren Kristallstruktur in der wachsenden Schicht. Unmittelbar damit verbunden ist eine schärfere Ausrichtung der *out-of-plane* Orientierung. Gleichzeitig wird eine *in-plane* Texturierung durch den Ionenstrahl beobachtet. Im Gegensatz zu Brewer et al. [2001b] tritt jedoch zu Beginn der Keimbildungsphase keine regellose Orientierungsverteilung auf. Vielmehr tauchen die Reflexe der Würfellage sofort aus dem amorphen Untergrund auf. Bei höheren Temperaturen wird lediglich eine Zwischenphase gefunden, die auf Durchmischungseffekte an der Grenzfläche zum Substrat zurückgeführt wird.

Die in der Keimbildung parallel zum Ionenstrahl liegende $\langle 110 \rangle$ -Richtung entspricht der Richtung mit der niedrigsten Sputterrate unter der Randbedingung, daß die $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen festgelegt ist. Dies wurde sowohl durch die Sputterexperimente an MgO-Einkristallen, als auch durch die vorgestellten molekulardynamischen Simulationen von Dong et al. [2001] bestätigt. Die gefundene Anisotropie kann vor allem auf Channelingeffekte zurückgeführt werden. Am für die Bildung der Würfellage optimalen Einfallswinkel der Ionen von $\alpha = 45^\circ$ wurden die größten Unterschiede in der *in-plane* Sputterrate gefunden. Im Gegen-

satz dazu kommt es bei einem Winkel von $\alpha = 65^\circ$ zwar noch zur Verbesserung der *out-of-plane* Ausrichtung, jedoch wird keine *in-plane* Texturierung beobachtet. Mit Abweichungen von $\pm 10^\circ$ vom optimalen Winkel wurden dagegen noch gute Ergebnisse erzielt. Dies gilt insbesondere für den Fall $\alpha = 55^\circ$. Der Bereich, in dem die Würfellage gefunden wurde, verschiebt sich lediglich zu höheren Temperaturen. Die schon angesprochenen molekulardynamischen Simulationen von Dong et al. [2001] bestätigten die Annahme, daß bei den verwendeten Ionenenergien entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung ein Channeling von Ar-Ionen möglich ist. Die Winkelabweichung von dieser „idealen“ Richtung, bei der immer noch ein Channeling wahrscheinlich ist, wird von ihnen mit $\pm 8^\circ$ angegeben. Dies erklärt das breite Minimum in der Sputterrate, das um die $\langle 110 \rangle$ -Richtung beobachtet wurde. Diese charakteristischen Eigenschaften führen einerseits zu der beobachteten Toleranz gegenüber Abweichungen des Ioneneinfallswinkels und ermöglichen somit die Bildung der Würfeltextur auch bei einem Winkel $\alpha = 55^\circ$. Gleichzeitig wird aber eine untere Grenze für die erreichbare *in-plane* Halbwertsbreite der Würfellage in der Schicht vorgegeben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die orientierte Keimbildung in MgO-Schichten vor allem in der Anisotropie der von den Ionen hervorgerufenen Schädigungsprozesse begründet ist. Entstehende Körner mit einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl werden auf Grund des Channelings der Ionen entlang dieser Richtung weniger gestört als anders orientierte Keime. Dadurch erreichen sie schnell ihre kritische Größe, bei der sie unter Energiegewinn weiter wachsen können. Demgegenüber werden anders orientierte Keime durch den Ionenstrahl in ihrer Entstehung behindert, werden mit höherer Wahrscheinlichkeit wieder zerschlagen oder können als Gesamtes so rotieren, daß sich eine Channelrichtung parallel zum Ionenstrahl befindet (vgl. Kapitel 2.3.1). Im Resultat dieser Prozesse kommt es zu einer Dominanz würfelorientierter Körner in der Keimschicht.

7.2 Wachstum

Wird die Ionenstrahlunterstützung während des weiteren Wachstums beibehalten, ist mit zunehmender Schichtdicke eine Texturänderung zu beobachten. Dabei wird die würfelorientierte MgO-Keimschicht von Texturkomponenten abgelöst, deren $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl ausgerichtet ist. Der konkrete Ablauf des Texturwandels hängt entscheidend von den verwendeten Ionenstrahlparametern ab. In Kapitel 5.1.2 wurde grundsätzlich zwischen zwei Prozessen unterschieden. Beiden gemeinsam ist, daß am Beginn der Transformation in der Oberflächenschicht eine Vergrößerung der *out-of-plane* Orientierungsverteilung der Körner zu beobachten ist. Als Auslöser kommen dafür durch die Ionen induzierte Schädigungsprozesse in Frage. Mit Hilfe einer einfachen Simulation wurde in Kapitel 5.3 gezeigt, daß mit wachsender Dicke in der MgO-Schicht verstärkt Gitterdefekte durch die einfallenden Ionen erzeugt werden. Diese Gitterfehler können durch thermisch oder kinetisch aktivierte Diffusionsprozesse akkumulieren und so Defektstrukturen wie z.B. ein Subkorngefüge ausbilden. Dies ist außerdem mit einer zunehmenden inneren Spannung in der Schicht verbunden, die zusätzlich als treibende Kraft für eine Texturänderung in Frage kommt. Spannungen durch eingebaute Ar-Atome sind dagegen auf Grund der verwendeten Depositionstemperatur von bis zu 600°C wenig wahrscheinlich, sie können aber nicht ausgeschlossen werden. Ein weiterer Hinweis, daß Schädi-

gungsprozesse durch die Ionen für den Verlust der Orientierungsinformationen verantwortlich sind, ergibt sich aus den Ergebnissen der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition auf {001} MgO-Einkristallflächen. In diesem Fall wurde für Ionenenergien oberhalb 400 eV eine Zerstörung der Homoepitaxie beobachtet. Da mit wachsender Ionenenergie die Größe der von den Schädigungsprozessen betroffenen Bereiche zunimmt, sind ab einem Schwellenwert die Erholungsprozesse nicht mehr in der Lage, eingebrachte Gitterdefekte während des Schichtwachstums abzubauen. Im Resultat finden neu deponierte Teilchen nur eine stark gestörte Oberfläche vor. Im Verlauf der Deposition geht auf diese Art und Weise die Orientierungsinformation des Einkristalls verloren.

Neben den Schädigungsprozessen durch den unterstützenden Ionenstrahl muß auch der Einfluß der kinetischen Energie während der Laserablation in die Betrachtung einbezogen werden. Im Laserplasma werden zusätzliche Ionen mit Energien von mehr als 100 eV beobachtet. Diese sind wiederum in der Lage, Defekte zu erzeugen und so die Wachstumsprozesse vor allem im Oberflächenbereich stark zu beeinflussen. Unter anderem wurde in Kapitel 4.4.1 für den Fall der Laserdeposition ohne Ionenstrahlunterstützung gezeigt, daß die $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung mit wachsender Schichtdicke instabil ist und ein Texturwechsel zu einer $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung beobachtet wird. Als Ursache wurde eine Minimierung der Gesamtenergie nach Oh und Je [1993] diskutiert, die in dickeren Schichten vor allem von der Verzerrungsenergie bestimmt ist. Die beobachtete Instabilität der Würfellage mit wachsender Schichtdicke kann somit als Resultat der Überlagerung von Effekten aus der Wechselwirkung des Ionenstrahls mit der Schicht auf der einen und durch die Besonderheiten der Depositionskinetik bei der Laserablation auf der anderen Seite angesehen werden.

Die Richtung der durch die beschriebenen Prozesse hervorgerufenen Texturänderung wird vor allem von der Anisotropie der aktiven Ionen-Festkörper-Wechselwirkungen bestimmt. Sind die Sputtereffekte groß genug (wie dies bei entsprechend hohen Ionenenergien und –stromdichten der Fall ist) wird die $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl eingestellt. Andernfalls kommt es lediglich zur Ausbildung von Fasertexturen. In Abhängigkeit von den Ionenstrahlparametern kann der konkrete Ablauf der Texturänderung sowohl durch eine kontinuierliche Orientierungsdrehung der Körner an der Oberfläche, als auch über eine zunächst weitgehend regellose Orientierungsverteilung dieser Körner geschehen, aus der anschließend die beschriebenen Texturkomponenten in einer Sputterauslese entstehen. Über den genauen Ablauf des ersten Prozesses kann derzeit nur spekuliert werden. Ein möglicher Mechanismus, in dem systematisch Kleinwinkelkorngrenzen eingebaut werden (in Anlehnung an einen Vorschlag von Ressler et al. [1997b]), wurde schon angesprochen. An dieser Stelle sind umfangreiche TEM-Untersuchungen notwendig.

Parallel zu den Texturmessungen durchgeführte Mikrostrukturuntersuchungen bestätigen das Bild einer Wachstumsauslese mit zunehmender Schichtdicke. Dabei erhalten diejenigen Körner einen Höhenvorteil, die eine geringere Sputterrate im Vergleich zu den umliegenden aufweisen. Die gemessene Richtungsabhängigkeit der Sputterprozesse (Abbildung 5.15) zeigt, welche Orientierungen im Wachstum bevorzugt werden. Insbesondere ist der beobachtete Gradient zwischen den Werten der Sputterrate für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung und die $\langle 100 \rangle$ -Richtung von ent-

scheidender Bedeutung für die Texturentwicklung im MgO. In der Keimbildungsphase weisen die Körner zunächst eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl auf. Im anschließenden Wachstumsstadium wurde durch die RHEED-Untersuchungen eine Zunahme der *out-of-plane* Orientierungsverteilung gefunden. Unter der Vielzahl der nun bereitstehenden Körner haben im Ausleseprozeß diejenigen einen Vorteil, deren $\langle 100 \rangle$ -Richtung einen kleineren Winkel mit dem Ionenstrahl einschließt. Diese können wiederum anders orientierte Körner überwachsen und so die Oberflächentextur dominieren. Zum Abschluß dieses Prozesses nehmen die Körner eine stabile Lage mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl ein. In der Folge kommt es lediglich zu einer Abnahme der *out-of-plane* Verteilung durch eine entsprechende Wachstumsauslese.

Zusammenfassend soll festgehalten werden, daß die Würfellage nur in der Keimbildungsphase stabil ist. Damit unterscheidet sich das MgO grundlegend von der Texturentwicklung anderer Oxide während der Ionenstrahlunterstützten Deposition. Wie in Kapitel 2.4 am Beispiel des YSZ dargestellt wurde, wird in diesen Systemen die Würfellage im Verlauf des Wachstums herausgebildet. Auf Grund der beim MgO beobachteten Texturentwicklung besteht die einzige Möglichkeit, hinreichend dicke würfeltexturierte Pufferschichten zu erhalten, darin, die Keimschichten ohne Ionenstrahlunterstützung epitaktisch weiterwachsen zu lassen. Die bisher durchgeführten Versuche führten bei der Laserdeposition im Gegensatz zum Elektronenstrahlverdampfen [Wang et al. 1997, Groves et al. 2000] zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die in diesem Zusammenhang beobachtete Ablösung der Würfeltextur durch eine $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur kann darauf zurückgeführt werden, daß keine homogene, biaxial texturierte Keimschicht vorhanden ist. Durch neue Keimbildung auf anders orientierten bzw. regellosen Bereichen kann es zu dem beschriebenen Texturwechsel kommen. Ein spannungsinduzierter Übergang durch eingebaute Gitterdefekte kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz dazu kommt es beim YBCO zu einer Übernahme der biaxial ausgerichteten Struktur. Die beobachtete FWHM von ca. 40° deutet allerdings an, daß die Epitaxie von weiteren Faktoren beeinflusst wird und für diesen Fall genauer untersucht werden muß.

7.3 Verallgemeinerung der Ergebnisse: das Vergleichssystem TiN

In der bisherigen Diskussion wurde gezeigt, daß strukturelle Eigenschaften des MgO einen entscheidenden Einfluß auf die beobachtete Texturentwicklung haben. Insbesondere bestimmen sie die würfelorientierte Keimbildung bei der Ionenstrahlunterstützten Deposition, die das MgO bisher einzigartig gegenüber anderen im Rahmen eines IBAD-Prozesses untersuchten Oxiden macht. Der Stellenwert der Struktur legt nun die Annahme nahe, daß auch in anderen Systemen mit einem NaCl-Gitter ähnliche Texturierungseffekte zu beobachten sind. Diese Annahme wird insbesondere von den in Kapitel 2.4 angesprochenen Ergebnissen von Zeitler et al. [1997] an TiN unterstützt. In dieser Arbeit wurde unter einem Ioneneinfallswinkel $\alpha = 55^\circ$ die Bildung einer Würfellage in dünnen Schichten beobachtet. Mit wachsender Schichtdicke wird diese von einer Textur mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl und einer $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen abgelöst.

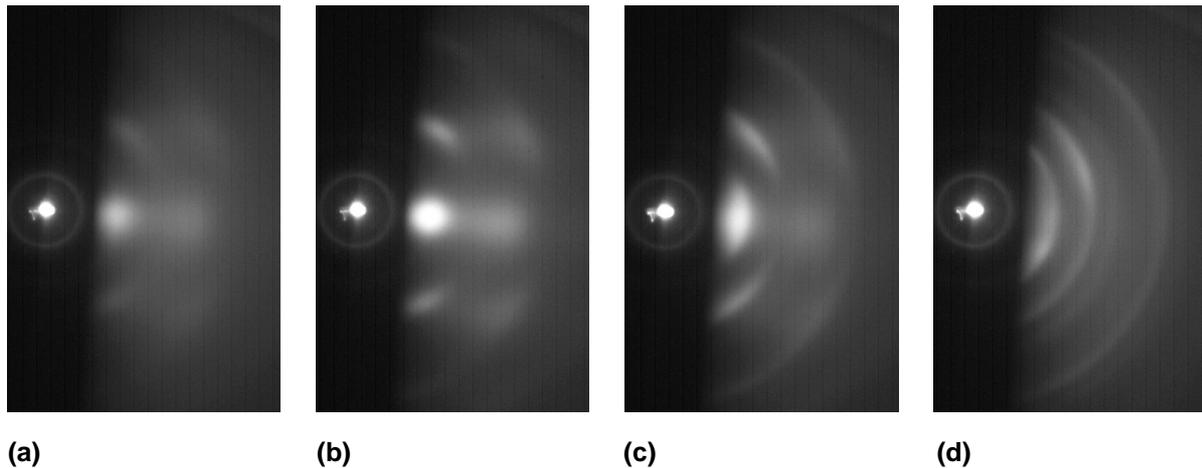


Abbildung 7.1: Texturentwicklung bei der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von TiN ($T = 500^\circ\text{C}$, $\alpha = 45^\circ$, $E \approx 500 \text{ eV}$, $r = 1 \text{ \AA/s}$); RHEED-Aufnahmen bei einer Dicke von: (a) 2 nm, (b) 4 nm, (c) 6 nm, (d) 12 nm

Um dies genauer zu untersuchen, wurden TiN-Schichten in der vorgestellten Depositions-anordnung hergestellt. TiN besitzt die NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $4,24 \text{ \AA}$. Ein wichtiger Unterschied gegenüber MgO besteht jedoch in den Bindungsverhältnissen. Diese haben keinen ionischen Charakter, sondern ähneln mehr den Verhältnissen in intermetallischen Verbindungen [Evans 1976]. Die TiN-Schichten wurden mit Hilfe der ionenstrahlunterstützten Laserdeposition auf amorphen Si/Si₃N₄-Substraten abgeschieden. Dazu wurde ein reaktiver IBAD-Prozeß verwendet. Dies bedeutet, daß die gewünschte Verbindung erst während des Schichtwachstums gebildet wird, wobei eines der notwendigen Elemente im Ionenstrahl bereitgestellt wird. Aus diesem Grund wurde zur Speisung der Ionenquelle ein Ar-N₂-Gemisch verwendet, der Ioneneinfallswinkel α betrug 45° . Zur Ablation kam ein reines Ti-Target zum Einsatz. Die Herstellungsprozedur verlief analog zu der beim MgO beschriebenen Verfahrensweise. Die Entwicklung der Textur wurde wiederum *in-situ* mit RHEED beobachtet.

Im Resultat der Experimente konnte gezeigt werden, daß auch im TiN eine orientierte Keimbildung stattfindet. Bei Raumtemperatur und Ionenenergien von ca. 800 eV wurde, wie bei der Verwendung von MgO, die Ausbildung der Texturkomponenten **A** und **B** beobachtet. Oberhalb 300°C entsteht analog zum IBALD-MgO eine Würfeltextrur, die allerdings schon in dünnsten Schichten eine große *out-of-plane* Verteilung aufweist (Abbildung 7.1a+b). Parallel zum Ionenstrahl ist wiederum eine $\langle 110 \rangle$ -Richtung zu finden. Im Verlauf des weiteren Wachstums ist auch hier der schon beim MgO beschriebene Texturänderungsprozeß zu beobachten (Abbildung 7.1 c+d). Dies führt zu einer regellosen Orientierungsverteilung oder zu einer Fasertextur. An dieser Stelle ist es wichtig festzuhalten, daß der gesamte Prozeß weder hinsichtlich der Depositionsrate, der Ionenstromdichte etc. für das TiN optimiert wurde. Die wenigen Experimente zeigen jedoch, daß dieses Material in dünnsten Schichten ein ähnliches Verhalten aufweist wie das MgO. Im Rahmen der Suche nach elektrisch leitfähigen Pufferschichten für den YBCO-Bandleiter (um die elektrische Stabilität bei sehr hohen Strömen zu gewährleisten [Aytug et al. 1999]) ist TiN somit ein möglicher Kandidat für einen IBAD-Prozeß. Außerdem geben die Ergebnisse Anlaß zur

Hoffnung, daß auch andere Materialien mit NaCl-Struktur durch einen Ionenstrahl in der Keimbildungsphase texturierbar sind. Dazu gehören unter anderem Oxide wie das CaO, BaO oder NiO, aber auch eine Reihe weiterer Nitride (z.B. CrN, VN), Sulfide (z.B. MgS, CaS) und Carbide (z.B. TiC, ZrC, TaC).

7.4 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus der Textur- und Mikrostrukturentwicklung bei der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition von MgO gewonnen werden. Dabei wurde der Einfluß der für die Texturausbildung relevanten Parameter aufgezeigt. Gleichzeitig tauchten aber neue Fragestellungen auf, die der weiteren Klärung bedürfen. Dies betrifft vor allem die folgenden Problemkreise:

- *Wachstum von MgO mit Laserdeposition ohne Ionenstrahlunterstützung*

Durch die RHEED-Untersuchungen beim PLD-Wachstum wurde deutlich, daß die $\langle 001 \rangle$ -Vorzugsorientierung mit wachsender Schichtdicke instabil ist. Dabei ist zu klären, was diese Texturänderung verursacht. Mittels Spannungsmessungen an den Schichten könnte abgeschätzt werden, ob der diskutierte spannungsinduzierte Übergang relevant ist und ob er mittels geeigneter Verfahrensweisen verhindert werden kann. Eine offene Frage bleibt weiterhin, wie sich dieser Texturübergang in der Texturentwicklung beim IBALD-Prozeß widerspiegelt.

- *Einfluß der Kinetik des Depositionsverfahrens auf die Textur- und Mikrostrukturentwicklung*

In Kapitel 5.1.3 wurde dargelegt, daß eine Beeinflussung der kinetischen Eigenschaften des Laserplasmas bei konstant gehaltener Depositionsrate und Ionenstromdichte nur in einem engen Rahmen möglich war. Hier sind neue experimentelle Ideen wünschenswert, mit denen ein kontinuierlicher Übergang von den kinetischen Eigenschaften niedrigerenergetischer Verfahren (z.B. Elektronstrahlverdampfen) zu hochenergetischen Verfahren (z.B. Laserdeposition) möglich ist. Mit ihrer Hilfe könnte der Einfluß der kinetischen Energie der Teilchen auf den Wachstumsprozeß besser charakterisiert werden. Im Rahmen der epitaktischen Abscheidung von Oxiden auf der würfeltexturierten Keimschicht kann außerdem getestet werden, ob durch die Verwendung der *off-axis* Laserdeposition eine Verbesserung zu erreichen ist [Holzapfel et al. 1992].

- *Einfluß der diskontinuierlichen Abscheidung bei der Laserdeposition*

Durch die Verwendung der gepulsten Laserdeposition als Abscheideverfahren müssen im Schichtwachstumsprozeß zwei zeitliche Phasen unterschieden werden. Zum einen gibt es Zeiten, in denen ein hoher Materialstrom auf das Substrat trifft. Dagegen stehen längere Abschnitte, in denen allein der Ionenstrahl auf die Probe einwirkt. Die zentrale Frage ist, ob und wie sich das Wachstum ändert, wenn der Ionenstrahl in einer der beiden Phasen ausge-

blendet wird. Dies kann experimentell durch einen schnellen Shutter realisiert werden, der mit dem Laserpuls getriggert wird.

- *Detaillierte Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie*

Auf diesem Gebiet sind mehrere Vorgehensweisen denkbar. Zum einen könnte mit Hilfe einer Probenserie von MgO-Keimschichten auf speziell vorpräparierten Si₃N₄-Fenstern der unmittelbare Einfluß der verschiedenen Depositionsparameter auf Korngröße, *in-plane* Orientierung und Bedeckungsgrad durch *in-plane* TEM-Aufnahmen untersucht werden [vgl. z.B. Groves et al. 2001a+c, Kung et al. 2001]. Außerdem besteht durch eine gezielte Querschnittspräparation die Möglichkeit, den Übergangsprozeß während des ionenstrahlunterstützten Wachstums besser zu verstehen. Unter anderem könnte geklärt werden, ob ein Mechanismus, wie er für die kontinuierliche Orientierungsdrehung diskutiert wurde, zu beobachten ist.

- *Quantifizierung der Textur in dünnsten Schichten*

In Kapitel 3.2 wurde auf die Schwierigkeiten bei der quantitativen Auswertung der RHEED-Aufnahmen hingewiesen. Um die Möglichkeiten dieses oberflächensensitiven Verfahrens besser zu nutzen, ist die quantitative Analyse der Beugungsaufnahmen zu verbessern. Neben der Bestimmung und der Subtraktion des Untergrundes betrifft dies insbesondere den Einfluß von Korngröße, *out-of-plane* Orientierungsverteilung und innerer Spannungen auf die Intensität der Außenreflexe für eine Bestimmung der *in-plane* Ausrichtung. Bestehende Ansätze sind dabei weiterzuentwickeln [Betz et al. 1997, Brewer 2000]. Die Ergebnisse können mit Röntgentexturmessungen unter streifendem Einfall verglichen werden [Groves et al. 2001b]. Mit Hilfe der quantitativen RHEED-Auswertung ist zum einen eine weitere Optimierung der Würfeltextur möglich, zum anderen kann die Elektronenstrahlbeugung auch für eine *in-situ* Prozeßkontrolle eingesetzt werden.

- *Untersuchung anderer Materialien mit NaCl-Struktur*

Experimente zur ionenstrahlunterstützten Deposition von TiN haben Ähnlichkeiten in der Texturentwicklung zum MgO aufgezeigt. Diese Untersuchungen sollten vertieft und eine Optimierung des Prozesses für dieses Material durchgeführt werden. Anhand anderer Systeme ist die postulierte Gemeinsamkeit der Mechanismen zu prüfen.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Textur- und Mikrostrukturentwicklung von MgO bei der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition auf amorphen Substraten untersucht. Das Wachstum der Schichten wurde während der Abscheidung *in-situ* mit Hilfe der hochenergetischen Elektronenbeugung verfolgt. Eine Auswertung der Beugungsaufnahmen ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen zur Texturausbildung während des Wachstums. Nach Abschluß der Deposition erfolgte eine Charakterisierung mit Röntgenmethoden, sowie Mikrostrukturuntersuchungen mit dem AFM und dem REM. Zur Untersuchung aktiver Mechanismen wurden ergänzende Experimente an MgO-Einkristallen durchgeführt.

Bei der Abscheidung von MgO auf amorphen Substraten ohne Ionenstrahlunterstützung können zwei Temperaturbereiche unterschieden werden. Unterhalb von 250°C entwickelt sich mit wachsender Schichtdicke aus einer amorphen Keimschicht eine $\langle 110 \rangle$ -Fasertextur. Oberhalb dieser Temperatur wird unmittelbar im Keimbildungsstadium eine $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur beobachtet. Mit wachsender Schichtdicke kommt es zu einem Texturwechsel, in dessen Ergebnis eine $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur entsteht. Als treibende Kraft für diesen Prozeß werden innere Spannungen angesehen.

Bei Verwendung eines unterstützenden Ionenstrahls findet eine orientierte Keimbildung statt, bei der es zur Ausbildung von biaxialen Texturen in einer Schichtdicke unterhalb von 10 nm kommt. Im Temperaturbereich unterhalb von 250°C werden Texturkomponenten mit einer $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl bevorzugt. Oberhalb dieser Schwellentemperatur wurde bei einem Ioneneinfallswinkel α zwischen 35° und 55° und Ionenenergien E zwischen 400 und 800 eV eine Würfelftextur auf verschiedenen amorphen und glatten Substraten gefunden, deren $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl ausgerichtet ist. Der optimale Ioneneinfallswinkel liegt bei einem Winkel $\alpha = 45^\circ$. In diesem Fall wurden Würfelftexturen mit *in-plane* Halbwertsbreiten von $< 21^\circ$ erreicht, zusätzlich ist die MgO-Gitterkonstante a_0 um 2 - 4% vergrößert. Ursache für die *in-plane* Texturierung ist eine anisotrope Sputterrate, die bei Experimenten an MgO-Einkristallen gefunden wurde. Ein Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen zeigt, daß entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung ein Channeling möglich ist. Wird, wie in diesem Temperaturbereich beobachtet, die $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zur Substratnormalen thermodynamisch bevorzugt, werden Keime mit einer $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl auf Grund dieses Channelingeffektes weniger gestört als anders orientierte Körner und dominieren somit die Oberflächentextur.

Oberhalb einer Schichtdicke von ca. 5 nm wird bei der Ionenstrahlunterstützten Laserdeposition eine Texturänderung beobachtet. Im Resultat dieses Prozesses entstehen Texturkomponenten, die eine $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl aufweisen. Der konkrete Ablauf des Texturwandels hängt entscheidend von den verwendeten Ionenstrahlparametern ab. Die starke Anisotropie der Sputterrate kann wiederum als treibende Kraft für diesen Prozeß verantwortlich gemacht werden. In Experimenten an Einkristallen wurde das Minimum der Sputterrate für eine Ausrichtung der $\langle 100 \rangle$ -Richtung parallel zum Ionenstrahl gefunden. Als Auslöser für diese Texturänderung wird der Einbau von Defekten auf Grund der Ionenstrahlunterstützung angesehen.

hen. Dadurch entstehen Subkörner mit einer breiten *out-of-plane* Orientierungsverteilung, aus denen über eine sputterbedingte Wachstumsauslese Körner mit einem minimalen Winkel zwischen Ionenstrahl und $\langle 100 \rangle$ -Richtung bevorzugt werden. Diese Argumentation wird zusätzlich durch eine beobachtete Zunahme von Korngröße und Rauigkeit gestützt.

Um dickere, würfelorientierte Schichten zu erhalten, wurde versucht, die Keimschicht epitaktisch weiterzuwachsen. Voruntersuchungen an Einkristallen zeigten, daß mit PLD eine Homoepitaxie ab einer Depositionstemperatur von 300°C möglich ist. Allerdings wurde bei der Deposition auf würfelorientierten MgO-Keimschichten ein Texturwandel zu $\langle 111 \rangle$ -Fasertexturen beobachtet. Als Ursache kommen Spannungen auf Grund der Kinetik des Prozesses oder eine schlechter Bedeckungsgrad der würfelorientierten Bereiche in Frage. Die heteroepitaktische Deposition anderer Oxide führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Auf die MgO-Keimschichten direkt deponierte YBCO-Schichten wiesen dagegen biaxiale Texturen mit Halbwertsbreiten von ca. 40° auf.

In Vergleichsexperimenten mit TiN wurde in der Keimbildung ebenfalls eine Würfelorientierung gefunden. Dies weist darauf hin, daß die beobachteten Mechanismen der Texturentwicklung auf andere Substanzen mit NaCl-Struktur verallgemeinert werden können. Um dies zu bestätigen, sind Untersuchungen an weiteren Materialsystemen notwendig.

9 Literaturverzeichnis

- Aboelfotoh, M. O., Park, K. C. und Pliskin, W. A. (1977) „Infrared and high-energy electron diffraction analyses of electron-beam-evaporated MgO films“, *J. Appl. Phys.* **48**, 2910-2917
- Andrieu, S. und Fréchar, P. (1996) „What information can be obtained by RHEED applied on polycrystalline films?“, *Surf. Sci.* **360**, 289-296
- Aytug, T., Wu, J. Z., Cantoni, C., Verebelyi, D. T., Specht, E. D., Paranthaman, M. Norton, D. P., Christen, D. K., Ericson, R. E. und Thomas, C. L. (1999) „Growth and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on conductive SrRuO_3 and LaNiO_3 multilayers for coated conductor applications“, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 760-762
- Azzam, R. M. A. und Bashara, N. M. (1987) „Ellisometry and polarized light“ (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam)
- Bauer, E. (1958) „Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen“, *Z. Kristallogr.* **110**, 372-394
- Bauer, M. (1998) „Herstellung und Charakterisierung von YBCO-Schichten und biaxial texturierten Pufferschichten auf technischen Substraten“, Dissertation TU München
- Belouet, C. (1996) „Thin film growth by the pulsed laser assisted deposition technique“, *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 630-642
- Betz, G. und Wehner G. K. (1983) „Sputtering of multicomponent materials“ in: „Sputtering by particle bombardment II“ hrsg. von R. Behrisch (Topics in Applied Physics, Vol. 52, Springer-Verlag, Berlin), 11-90
- Betz, V., Holzappel, B. und Schultz, L. (1997) „In situ reflection high energy electron bombardment analysis of biaxially oriented yttria-stabilized zirconia thin film growth on amorphous substrates“, *Thin Solid Films* **301**, 28-34
- Betz, V. (1998) „Biaxial orientiertes Schichtwachstum unter Ionenbeschuß“, Dissertation TU Dresden (Shaker Verlag Aachen)
- Beyer, Ch. (2000) „Untersuchungen zum Wachstum von laserdeponierten Magnesiumoxid-Schichten“, Staatsexamensarbeit, TU Dresden
- Biersack, J. P. (1987a) „Tables of ion ranges in insulators“ in: „Ion beam modifications of insulators“ hrsg. von P. Mazzoldi und G. W. Arnold (Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam) 648-740
- Biersack, J. P. (1987b) „Ion ranges and energy deposition in insulators“ in: „Ion beam modifications of insulators“ hrsg. von P. Mazzoldi und G. W. Arnold (Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam) 1-56
- Boffa, V., Petrisor, T., Ciontea, L., Gambardella, U. und Barbanera, S. (1996) „Properties of in-situ laser-pulsed deposited YBCO thin films on MgO with SrTiO_3 buffer layer“, *Physica C* **260**, 111-116

- Booth, J. R., Kingery, W. D. und Bowen, H.K. (1975) „Preparation and properties of MgO single crystals“, *J. Cryst. Growth* **29**, 257-261
- Bourdillon, A. und Bourdillon, N. X. T. (1994) „High temperature superconductors: processing und science“ (Academic Press)
- Bradley, R. M., Harper, J. M. E. und Smith, D. A. (1986) „Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition“, *J. Appl. Phys.* **60**, 4160-4164
- Brewer, R. T. (2000) „Development and application of RHEED based biaxial texture analysis for discerning and controlling growth mechanisms of ion beam-assisted deposition of MgO“, Research report, California Institute of Technology, Pasadena, USA
- Brewer, R. T., Hartman, J. W., Groves, J. R., Arendt, P. N., Yashar, P. C. und Atwater, H. A. (2001a) „Rheed in-plane rocking curve analysis of biaxially-textured polycrystalline MgO films on amorphous substrates grown by ion beam-assisted deposition“, *Appl. Surf. Sci.* **175-176**, 691-696
- Brewer, R. T., Arendt, P. N., Groves, J. R. und Atwater, H. A. (2001b) „In situ biaxial texture analysis of MgO films during growth on amorphous substrates by ion beam-assisted deposition“ zur Veröffentlichung in: „Mechanisms of Surface and Microstructure Evolution in Deposited Films and Film Structures“ hrsg. von J. Sanchez Jr., J. G. Amar, R. Murty, G. Gilmer (MRS Proceedings 672)
- Carter, G. (1999) „Island-density and size dynamics in ion-assisted atomic deposition“, *Vacuum* **55**, 235-247
- Carter, G. (2000a) „Preferred orientation in thin film growth – the survival of the fastest model“, *Vacuum* **56**, 87-93
- Carter, G. (2000b) „Influence of thermal spikes on preferred grain orientation in ion-assisted deposition“, *Phys. Rev. B* **62**, 8376-8390
- Chambers, S. A., Tran, T. T. und Hileman, T. A. (1994) „Molecular beam homoepitaxial growth of MgO(001)“, *J. Mater. Res.* **9**, 2944-2952
- Cheung, J. T., Gergis, I., James, M. und DeWames, R. E. (1992) „Reproducible growth of high quality YBa₂Cu₃O_{7-x} film on (100) MgO with a SrTiO₃ buffer layer by pulsed laser deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3180-3182
- Di Chiara, A., Lombardi, F., Miletto Granozio, F., Scotti di Uccio, U., Valentino, M., Tafuri, F., Del Vecchio, A., De Riccardis, M. F. und Tapfer, L. (1996) „Structure and morphology of MgO / YBCO bilayers for biepitaxial junctions“, *Physica C* **273**, 30-40
- Dimos, D., Chaudhari, P. und Mannhart, J. (1990) „Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇ bicrystals“, *Phys. Rev. B* **41**, 4038-4049
- Dobrev, D. (1982) „Ion-beam-induced texture formation in vacuum-condensed thin metal films“, *Thin Solid Films* **92**, 41-53
- Dong, L. und Srolovitz, D. J. (1999) „Mechanism of texture development in ion-beam-assisted deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 584-586

- Dong, L., Zepeda-Ruiz, L. A. und Srolovitz, D. J. (2001) „Sputtering and in-plane texture control during the deposition of MgO“, *J. Appl. Phys.* **89**, 4105-4112
- Dzick, J. (2000) „Mechanismen der ionenstrahlunterstützten Texturbildung in Yttrium-stabilisierten Zirkondioxid-Filmen“, Dissertation, Universität Göttingen (Shaker Verlag Aachen)
- Dzick, J. (2001) private Mitteilung
- Evans, R. C. (1976) „Einführung in die Kristallchemie“ (Walter de Gruyter, Berlin und New York)
- Fähler, S. (1998) „Der Einfluß der kinetischen Energie der Ionen auf das Wachstum laserdeponierter metallischer Schichten und Schichtpakete“, Dissertation, Universität Göttingen (Shaker Verlag Aachen)
- Fernández L. (1999) „Abscheidung und Charakterisierung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Schichten auf biaxial texturierten Metallbändern“, Studienarbeit, TU-Dresden
- Gemmell, D. S. (1974) „Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals“, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 129-227
- Gerlach, J. W., Preckwinkel, U., Wengenmair, H., Kraus, T. und Rauschenbach, B. (1996) „Biaxial alignment of TiN films prepared by ion beam assisted deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2360-2362
- Gervais, A. und Keller, D. (1995) „Nucleation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on MgO substrates by pulsed laser deposition“, *Physica C* **246**, 29-36
- Gibson, A., Haydock, R. und LaFemina, J. P. (1992) „Electronic structure and relative stability of the MgO (001) and (111) surface“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2361-2366
- Gilmore, C. M. und Sprague, J. A. (1991) „Molecular-dynamics simulation of the energetic deposition of Ag thin films“, *Phys. Rev. B* **44**, 8950-8957
- Givargizov, E. I. (1991) „Oriented crystallization on amorphous substrates“ (Plenum Press, New York und London)
- Goyal, A., Norton, D. P., Budai, J. D., Paranthaman, M., Specht, E. D., Kroeger, D. M., Christen, D. K., He, Q., Saffian, B., List, F. A., Lee, D. F., Martin, P. M., Klabunde, C. E., Hartfield, E. und Sikka, V. K. (1996) „High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals“, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1795-1797
- Greene, J. E., Barnett, S.A., Sundgren, J.-E. und Rockett, A. (1989) „Low-energy ion/surface interactions during film growth from the vapor phase“ in: „Ion beam assisted film growth“ hrsg. von T. Itoh (Elsevier Science, Amsterdam), 101-152
- Groves, J. R., Arendt, P. N., Jia, Q. X., Foltyn, S. R., DePaula, R. F., Dowden, P. C., Kinder, L. R., Fan, Y. und Peterson, E. J. (2000) „High critical-current density PLD YBCO deposited on highly textured IBAD MgO buffer layers“ in: „Perovskite oxides for electronic, energy conversion, and energy efficiency applications“ hrsg. von W. Wongng, T.

- Holesinger, G. Riley und R. Guo (Ceramic Transactions, Vol 104, Am. Ceramic Soc., Westerville) 219-226
- Groves, J. R., Arendt, P. N., Kung, H., Foltyn, S. R., DePaula, R. F., Emmert, L. A. und Storer, J. G. (2001a) „Texture development in IBAD MgO films as a function of deposition thickness and rate“, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 2822-2825
- Groves, J. R., Yashar, P. C., Arendt, P. N., DePaula, R. F., Peterson, E. J. und Fitzsimmons, M. R. (2001b) „Ultra-thin bi-axially textured IBAD MgO template layers resolved by grazing incidence X-ray diffraction“, *Physica C* **355**, 293-298
- Groves, J. R., Arendt, P. N., Foltyn, S. R., Jia, Q., Holesinger, T. G., Kung, H., DePaula, R. F., Dowden, P. C., Peterson, E. J., Stan, L. und Emmert, L. A. (2001c) „Development of the IBAD MgO process for HTS coated conductors“, International Workshop on Superconductivity, Honolulu/USA, Abstract book, 43-46
- Hasegawa, K., Yoshida, N., Fujino, K., Mukai, H., Hayashi, K., Sato, K., Honjo, S., Sato, Y., Ohkuma, T., Ishij, H., Iwata, Y. und Hara, T. (1996) „In-plane aligned YBCO thin film tape fabricated by pulsed laser deposition“ in: Proc. of 9th Int. Symp. on Superconductivity
- Hasegawa, M., Yoshida, Y., Iwata, M., Ishizawa, K., Takai, Y. und Hirabayashi, I. (2000) „Effects of Y₂O₃ layer on the growth of YBa₂Cu₃O_{7-y} thin film by metal organic chemical vapor deposition“, *Physica C* **336**, 295-299
- Hilgenkamp, H., Mannhart, J. und Mayer, B. (1996) „Implications of d_{x²-y²} symmetry and faceting for the transport properties of grain boundaries in high-T_c superconductors“, *Phys. Rev. B* **53**, 14586-14593
- Hirvonen, J. K. (1991) „Ion beam assisted thin film deposition“, *Mat. Sci. Reports* **6**, 215-274
- Holzapfel, B., Roas, B., Schultz, L., Bauer, P. und Saemann-Ischenko (1992) „Off-axis laser deposition of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3178-3180
- Iijima, Y., Tanabe, N., Ikeno, Y. und Kohno, O. (1991) „Biaxially aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film tapes“, *Physica C* **185**, 1959-1960
- Iijima, Y., Hosaka, M., Tanabe, N., Sadakata, N., Saitoh, T., Kohno, O. und Takeda, K. (1998) „Growth structure of yttria-stabilized-zirconia films during off-normal ion-beam-assisted deposition“, *J. Mater. Res.* **13**, 3106-3113
- Iijima, Y., Kakimoto, K. und Takeda, K. (2001a) „Ion beam assisted growth of fluorite type oxide template films for biaxially textured HTSC coated conductors“, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 3457-3460
- Iijima, Y., Kakimoto, K., Takeda, K. und Saitoh, T. (2001b) „Long length IBAD process of fluorite type oxides for Y-123 coated conductors“, 2001 International Workshop on Superconductivity, Honolulu, Hawaii/USA, Abstract Book, 47-50
- Ji, H. und Was, G. S. (1999) „Mechanism of in-plane texture development by ion-beam-assisted deposition“, *J. Mater. Res.* **14** 2524-2532

- Jolly, L., Bolle, B., Valot, C., Laruelle, C. und Heizmann, J. J. (1996) „X-ray pole figure keeping a constant thickness of measurement“ in: „Textures of materials“ (Proceedings of ICOTOM-11) hrsg. von Z. Liang, L. Zuo und Y. Chu (International Academic Publishers, Beijing) 116-121
- Kelly, R. (1987) „The sputtering of insulators“ in: „Ion beam modifications of insulators“ hrsg. von P. Mazzoldi und G. W. Arnold (Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam) 57-113
- Knuyt, G., Quaeys, C., D’Haen, J. und Stals, L. M. (1995) „A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth“, *Thin Solid Films* **258**, 159-169
- Knuyt, G., Quaeys, C., D’Haen, J. und Stals, L. M. (1996) „A model for thin film texture evolution driven by surface energy effects“, *Phys. Stat. Sol. (b)* **195**, 179-193
- Kubo, M., Oumi, Y., Miura, R., Fahmi, A., Stirling, A., Miyamoto, A., Kawasaki, M., Yoshimoto, M. und Koinuma, H. (1997) „Layer-by-layer homoepitaxial growth process of MgO(001) as investigated by molecular dynamics, density functional theory, and computer graphics“, *J. Chem. Phys.* **107**, 4416-4422
- Kung, H., Foltyn, S. R., Arendt, P. N., Groves, J. R., Holesinger, T. G., Jia, Q. X. und Maley, M. P. (2001) „Microstructural characterization of YBCO thick film coated conductors on IBAD-YSZ and MgO template layers“, International Workshop on Superconductivity, Honolulu/USA, Abstract book, 241-243
- Kwak, B. S., Boyd, E. P., Zhang, K., Erbil, A. und Wilkins, B. (1989) „Metalorganic chemical vapor deposition of [100] textured MgO thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2542-2544
- Lagally, M. G. (1985) „Diffraction techniques“, *Methods of Exp. Phys.* **22**, 237-298
- Lagally, M. G., Savage, D. E. und Tringides, M. C. (1988) „Diffraction from disordered surfaces: an overview“ in: „Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces“ hrsg. von P. K. Larsen und P. J. Dobson (NATO ASI Series B: Physics Vol. 188, Plenum Press New York and London), 139-174
- Landolt-Börnstein Neue Serie (1975), Gruppe III, Band 7b1, hrsg. von K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege (Springer-Verlag Berlin) 26-30
- Lee, J. S., Ryu, B. G., Kwon, H. J., Jeong, Y. W. und Kim, H. H. (1999) „Texture and cross-sectional microstructure of MgO films grown on silicon dioxide by electron-beam evaporation“, *Thin Solid Films* **354**, 82-86
- Lichtenwainer, D. J., Auciello, O., Dat, R. und Kingon, A. I. (1993) „Investigation of the ablated flux characteristics during pulsed laser ablation deposition of multicomponent oxides“, *J. Appl. Phys.* **74**, 7497-7505
- Litvinov, D., O’Donnell, T. und Clarke, R. (1999) „In situ thin-film texture determination“, *J. Appl. Phys.* **85**, 2151-2156
- McKenzie, D. R. und Bilek, M. M. M. (1999) „Electron diffraction from polycrystalline materials showing stress induced preferred orientation“, *J. Appl. Phys.* **86**, 230-236

- Metev, S. (1994) „Process characteristics and film properties in pulsed laser deposition“ in: „Pulsed laser deposition of thin films“ hrsg. von D. B. Chrisey und G. K. Hubler (John Wiley & Sons, Inc., New York) 255-264
- Möller, W. (1995) „Grundlagen des ionenunterstützten Schichtwachstums“ in: „Vakuumbeschichtung 1: Plasmaphysik – Plasmadiagnostik – Analytik“ hrsg. von H. Frey (VDI Verlag, Düsseldorf) 233-286
- Moodie, A. F. und Warble, C. E. (1971) „Electron microscopic investigations of MgO morphology and surfaces“, *J. Cryst. Growth* **10**, 26-38
- Movchan, B. A. und Demichishin, A. V. (1969) „Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium oxide“, *Phys. Met. Metalogr.* (Translation) **28**, 83
- Narumi, E., Song, L. W., Yang, F., Patel, S., Kao, Y. H. und Shaw, D. T. (1990) „Superconducting YBa₂Cu₃O_{6.8} films on metallic substrates using in situ laser deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2684-2686
- Nastasi, M., Mayer, J. W. und Hirvonen, J. K. (1996) „Ion-solid interactions: fundamentals and applications“, Cambridge solid state science series (Cambridge University Press)
- Oh, U. C. und Je, J. H. (1993) „Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films“, *J. Appl. Phys.* **74**, 1692-1696
- Ortiz, M., Repetto, E. A. und Si, H. (1999) „A continuum model of kinetic roughening and coarsening in thin films“, *J. Mech. Phys. Solids* **47**, 697-730
- Pelleg, J., Zevin, L. Z., Lungo, S. und Croitoru, N. (1991) „Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates“, *Thin Solid Films* **197**, 117-128
- Perez, A. und Thevenard, P. (1987) „Defect creation in ion bombarded inorganic insulators“ in: „Ion beam modifications of insulators“ hrsg. von P. Mazzoldi und G. W. Arnold (Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam) 156-194
- Phillips, J. M. (1996) „Substrate selection for high-temperature superconducting thin films“, *J. Appl. Phys.* **79**, 1829-1848
- Rauschenbach, B. und Gerlach, J. W. (2000) „Texture development in titanium nitride films grown by low-energy ion assisted deposition“, *Cryst. Res. Technol.* **35**, 675-688
- Ressler, K. G., Sonnenberg, N. und Cima, M. J. (1994) „Ion beam-assisted deposition of biaxially aligned CeO₂ and ZrO₂ thin films on amorphous substrates“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316**, 953-958
- Ressler, K. G., Sonnenberg, N. und Cima, M. J. (1997a) „Mechanism of biaxial alignment of oxide thin films during ion-beam-assisted deposition“, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2637-2648
- Ressler, K. G., Sonnenberg, N. und Cima, M. J. (1997b) „The relation between ion damage anisotropy and IBAD YSZ biaxial alignment“, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**, 1432-1435

- Rodriguez-Navarro, A. B. (2001) „Model of texture development in polycrystalline films growing on amorphous substrates with different topographies“, *Thin Solid Films* **389**, 288-295
- Rosenblatt, G. H., Rowe, M. W., Williams Jr., G. P., Williams, R. T. und Chen, Y. (1989) „Luminescence of F and F⁺ centers in magnesium oxide“, *Phys. Rev. B* **39**, 10309-10318
- Smentkowski (2000) „Trends in sputtering“, *Progr. Surf. Sci.* **64**, 1-58
- Smith, R. W. und Srolovitz, D. J. (1996) „Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study“, *J. Appl. Phys.* **79**, 1448-1457
- Smith, R. W. (1997) „A kinetic Monte Carlo simulation of fiber texture formation during thin-film deposition“, *J. Appl. Phys.* **81** 1196-1203
- Sonnenberg, N., Longo, A. S., Cima, M. J., Chang, B. P., Ressler, K. G., McIntyre, P. C. und Liu, Y. P. (1993) „Preparation of biaxially aligned cubic zirconia films on pyrex glass substrates using ion-beam assisted deposition“, *J. Appl. Phys.* **74**, 1027-1034
- Streiffer, S. K., Lairson, B. M., Eom, C. B., Clemens, B. M., Bravman, J. C. und Geballe, T. H. (1991) „Microstructure of ultrathin films of YBa₂Cu₃O_{7-δ} on MgO“, *Phys. Rev. B* **43**, 13007-13018
- Thijssen, J. M. (1995) „Simulations of polycrystalline growth in 2+1 dimensions“, *Phys. Rev. B* **51**, 1985-1988
- Thompson, C. V. und Carel, R. (1995) „Texture development in polycrystalline thin films“, *Mat. Sci. Eng. B* **32**, 211-219
- Thompson, C. V. (1999) „On the grain size and coalescence stress resulting from nucleation and growth processes during formation of polycrystalline thin films“, *J. Mater. Res.* **14**, 3164-3168
- Thornton, J. A. (1977) „High rate thick film growth“, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239-260
- van der Drift, A. (1967) „Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers“, *Philips Res. Reports* **22**, 267-288
- van Wyk G. N. und Smith H. J. (1980) „Crystalline reorientation due to ion bombardement“, *Nucl. Instr. Meth.* **170**, 443-439
- Wang, C. P., Do, K. B., Beasley, M. R., Geballe, T. H. und Hammond, R. H. (1997) „Deposition of in-plane textured MgO on amorphous Si₃N₄ substrates by ion-beam-assisted deposition and comparisons with ion-beam-assisted deposited yttria-stabilized-zirconia“, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2955-2957
- Webb, R. L., Jensen, L. C., Langford, S. C. und Dickinson, J. T. (1993) „Interactions of wide band-gap single crystals with 248 nm excimer laser radiation. I. MgO“, *J. Appl. Phys.* **74**, 2323-2337
- Wiesmann, J. (1998) „Wachstum von biaxial texturierten YSZ-Dünnschichten mittels ionenstrahl-unterstützter Deposition“, Dissertation, Universität Göttingen (Shaker Verlag Aachen)

- Willis, J. O., Arendt, P. N., Foltyn, S. R., Jia, Q. X., Groves, J. R., DePaula, R. F., Dowden, P. C., Peterson, E. J., Holesinger, T. G., Coulter, J. Y., Ma, M., Maley, M. P. und Peterson, D. E. (2000) „Advances in YBCO-coated conductor technology“, *Physica C* **335**, 73-77
- Wu, K. H., Wang, R. C., Chen, S. P., Lin, H. C., Juang, J. Y., Uen, T. M. und Y. S. Gou (1996) „Preparation of large area and investigation of initial film growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by scanning pulsed laser deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 421-423
- Xiong, X. und Winkler, D. (2000) „Rapid deposition of biaxially-textured CeO_2 buffer layers on polycrystalline nickel alloy for superconducting tapes by ion assisted pulsed laser deposition“, *Physica C* **336**, 70-74
- Yadavalli, S., Yang, M.H. und Flynn, C.P. (1990) „Low-temperature growth of MgO by molecular-beam epitaxy“, *Phys. Rev. B* **41**, 7961-7963
- Yamagiwa, K., Hiei, H., Takahashi, Y., Kim, S. B., Matsumoto, K., Ikuta, H., Mizutani, U. und Hirabayashi, I. (2000) „Preparation of bi-axially aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film on CeO_2 -buffered MgO by chemical solution deposition“, *Physica C* **334**, 301-305
- Yang, M. H. und Flynn, C. P. (1989) „Growth of alkali halides from molecular beams: global growth characteristics“, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2476-2479
- Yu, L.S., Harper, J. M. E., Cuomo, J. J. und Smith, D. A. (1985) „Alignment of thin films by glancing angle ion bombardment during deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 932-933
- Zeitler, M., Gerlach, J. W., Kraus, T. und Rauschenbach, B. (1997) „Evolution of texture at growth of titanium nitride films prepared by photon and ion beam assisted deposition“, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1254-1256
- Zhao, J. P., Wang, X., Chen, Z. Y., Tang, S. Q., Shi, T. S. und Liu, X. H. (1997) „Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition“, *J. Phys. D: Appl. Phys* **30**, 5-12
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P. und Littmark, U. (1985) „The stopping and range of ions in solids“, Pergamon Press, New York
- Ziegler, J. F. und Biersack, J. P. (2000) „Stopping and range of ions in matter“, Software SRIM-2000.39, IBM-Research (<http://www.SRIM.org>)

10 Eigene Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- Hühne, R., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Biaxially aligned MgO buffer layers by ion-beam assisted pulsed laser deposition“, in: Proc. of 12th International Conference on Textures of Materials, hrsg. von J. A. Szpunar (NRC Research Press Ottawa, 1999) 1321-1326
- Hühne, R., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Laser deposition of biaxially aligned MgO buffer layers“, in: „Applied Superconductivity 1999“ hrsg. von X. Obradors, F. Sandiumenge und J. Fontcuberta (Institute of Physics Conference Series No. 167, IoP Physics Publishing, Bristol, 2000) 339-342
- Hühne, R., Beyer, Ch., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Growth of biaxial textured MgO-layers by ion-beam assisted pulsed laser deposition“, *Crystal Research and Technology* **35** (2000) 419-425
- Hühne, R., Beyer, Ch., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Formation and destruction of cube texture in MgO films using ion-beam assisted pulsed laser deposition“, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 1035-1039
- Hühne, R., Beyer, Ch., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Formation of biaxially textured MgO buffer layers using ion-beam assisted pulsed laser deposition“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **659** (2001) II3.3.1-6
- Hühne, R., Beyer, Ch., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Development of texture and microstructure in MgO buffer layers using ion-beam assisted pulsed laser deposition“, *Advances in Solid State Physics* **41** (2001) 239-249
- Hühne, R., Beyer, Ch., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Mechanism of texture formation in MgO buffer layers using ion-beam assisted laser deposition“, 2001 International Workshop on Superconductivity, Honolulu/USA, Abstract book (2001) 99-101
- Hühne, R., Fähler, S., Holzapfel, B., Oertel, C.-G., Schultz, L. und Skrotzki, W.: „Mechanism of texture formation in MgO buffer layers using ion-beam assisted laser deposition“, akzeptiert zur Veröffentlichung in *Physica C* (2002)

Danksagung

An erster Stelle gebührt der Dank meiner Frau Dorothea, die mich durch die Höhen und Tiefen der Promotionszeit liebevoll begleitet hat. Es hat einfach gut getan, nach Hause zu kommen und alle Freude und allen Frust mit ihr zu teilen!

Ein besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Werner Skrotzki für die interessante Themenstellung, seine Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Bernhard Holzapfel (IFW) für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, die vielfältigen Anregungen und Impulse und die experimentellen Möglichkeiten, die er mir in seiner Arbeitsgruppe geboten hat. Ihm danke ich auch für die kritische Durchsicht dieses Manuskriptes.

Prof. Dr. Ludwig Schultz (IFW) danke ich für die fachliche Unterstützung und die Übernahme eines Gutachtens. Gleichfalls bedanke ich mich bei Prof. Dr. Herbert C. Freyhardt (Universität Göttingen) für die Übernahme eines weiteren Gutachtens für diese Arbeit.

Ein weiteres Dankeschön geht an Dr. Sebastian Fähler (IFW), dem ich durch seine experimentellen Ideen und deren praktische Umsetzung viel zu verdanken habe. Auch wenn ich die Kammer in meiner Promotionszeit nicht voll automatisiert habe, ohne die mit seiner Hilfe realisierte *in-situ* RHEED-Charakterisierung und den neu konzipierten Heizer wäre so manches Ergebnis dieser Arbeit nicht entstanden.

Herrn Christoph Beyer danke ich für die Präparation einiger Schichten in seiner Zeit als studentische Hilfskraft. Bei der Betreuung seiner Studienarbeit zum PLD-Wachstum von MgO konnte ich selber noch manches dazulernen und einige Ergebnisse sind auch in diese Arbeit eingeflossen. Und so ganz nebenbei hat er auch meinen kulturellen (Theater-)Horizont erweitert.

Herr Dr. Volker Betz und Frau Dr. Silke Liesert haben mir gerade in der Anfangszeit der Promotion den Einstieg in das Thema leichter gemacht, dafür an der Stelle noch einmal ein Dankeschön.

Den Herren Dr. Carl-Georg Oertel, Dr. Kurt Richter, Roland Tamm (IKFP) und Norman Reger (IFW) danke ich für die Unterstützung bei den Texturmessungen.

Herr Dr. Bodo Wolf (IKFP) und Frau Dr. Ulrike Wolff (IFW) haben mich in die Tiefen der AFM-Messungen eingeführt und sind trotz abgebrochener Spitzen nie an mir verzweifelt.

Frau Laura Fernandez (IFW) danke ich für die bereitwillige Präparation der YBCO-Schichten und Frau Ulrike Fiedler (IFW) für die vielen kleinen Hilfen im Laboralltag. Außerdem möchte ich den noch nicht genannten Mitgliedern und Ehemaligen der IFW-Arbeitsgruppe, Dr. Alexander Attenberger, Jens Hänisch, Kerstin Häse, Frank Schindler, Ulrich Hannemann, Stuart Wimbush, Dr. Bernd de Boer, Dr. Volker Neu und Dr. Heike Konrad, für alle Diskussionen und

das gute Arbeitsklima danken. Die Zeit bei euch hat mir Spaß gemacht und ich habe ein Gefühl dafür bekommen, was es heißt, in einem Team zu arbeiten.

Außerdem danke ich der Werkstatt um Herrn Lang (IFW) für die Fertigung meines neuen Probenhalters und meines neuen Heizers, der Mannschaft des Reinraums im IFW für die zahlreichen Schichtdickenmessungen und der REM-Crew des Instituts für Physikalische Metallkunde um Herrn Dr. Tirschler und Frau Siemroth für die Möglichkeit der Messungen an ihrem Gerät.

Nicht vergessen möchte ich, allen Mitgliedern des Graduiertenkollegs „Struktur- und Korrelationseffekte in Festkörpern“ zu danken, die mich auch fachlich in der Promotionszeit begleitet haben.

Ebenso möchte ich allen meinen Freunden und meiner Familie danken, die mich in den vergangenen Jahren auf vielfältige Art und Weise begleitet haben. Ich weiß nicht, ob ihr jemals richtig verstanden habt, was ich eigentlich gemacht habe und dennoch habt ihr immer wieder an meiner Seite gestanden und mich unterstützt.

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Kristallographie und Festkörperphysik der TU Dresden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Metallische Werkstoffe des IFW Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Werner Skrotzki angefertigt.

Dresden, den 03.08.2001

Ruben Hühne

HSSS AdminTools (c) 2001, last visited: Tue Jan 15 13:54:20 GMT+01:00 2002